

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1,10-FENANTROLİN İÇEREN ÇOK DIŞLI
LİGANDLARIN SENTEZİ, METAL
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

Yüksek Kimyager Gülnur KESER KARAOĞLAN

FBE Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında Hazırlanan

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 17 Haziran 2005

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (YTÜ)

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN (YTÜ)

Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)

Prof. Dr. Ali İhsan OKUR (İTÜ)

Prof. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN (İÜ)

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ.....	3
2.1 Koordinasyon Bileşikleri	3
2.2 1,10-Fenantrolin Bileşiği	4
2.3 Schiff Bazları	6
2.3.1 Schiff Bazlarının Adlandırılması	7
2.3.2 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	8
2.3.3 Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri	9
2.3.3.1 Geometrik izomerlik	11
2.3.3.2 Tautomerlik (imin-enamin izomerleşmesi).....	11
2.3.4 Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri.....	12
2.3.4.1 Su katılması.....	12
2.3.4.2 Hidrojen katılması.....	12
2.3.4.3 Aminlerin katılması	13
2.3.4.4 Aktif hidrojen bileşiklerinin katılması	14
2.3.5 Önceki Çalışmalar.....	15
2.3.6 Schiff Bazlarının Eldesi	17
2.3.6.1 Aldehit ve ketonların aminlerle reaksiyonundan	17
2.3.6.2 Organometalik bileşikler içeren kondenzasyon reaksiyonundan.....	18
2.3.6.3 Aldehit ve ketonların amonyak ile reaksiyonundan.....	19
2.3.6.4 Aminlerin dehidrojenasyonundan.....	20
2.3.6.5 Karbon azot bileşiklerinin indirgenmesinden	20
2.3.6.6 Fenollerin veya fenol eterlerin nitrillerle reaksiyonundan	21
2.3.6.7 Aktif hidrojen bileşiklerinin nitrozo bileşikleriyle reaksiyonundan	21
2.3.6.8 Metal amidlerin reaksiyonundan.....	22
2.3.6.9 Yükseltgenme reaksiyonlarından.....	22
3. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE CİHAZLAR.....	23
3.1 Kimyasal Maddeler	23
3.2 Kullanılan Cihazlar	23
3.3 Uygulanan Yöntemler	23

3.3.1	Potansiyometrik titrasyon yöntemi ile stabilite sabitlerinin tayini	23
4.	DENEYSEL KISIM.....	25
4.1	Sentezler.....	25
4.1.1	Daha Önce Sentezlenmiş Olan Başlangıç Maddeleri	25
4.1.1.1	5-Nitro-1,10-fenantrolin sentezi	25
4.1.1.2	5 -Nitro-6-amino-1,10-fenantrolin sentezi.....	26
4.1.1.3	5,6-Diamino –1,10- fenantrolin sentezi	27
4.1.1.4	5,6-Bis(salisilidenimino)-1,10-fenantrolin sentezi	28
4.1.2	Yeni Maddelerin Sentezi.....	29
4.1.2.1	2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10] fenantrolin-5- iliminometil)fenil stearat (FS) sentezi	29
4.1.2.2	2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10] fenantrolin-5- iliminometil)fenil stearat (FS) bakır (I) kompleksinin sentezi.....	30
4.1.2.3	2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10] fenantrolin-5- iliminometil)fenil stearat (FS) bakır (II) kompleksinin sentezi	31
4.1.2.4	2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10] fenantrolin-5- iliminometil)fenil stearat (FS) nikel (II) kompleksinin sentezi	32
4.1.2.5	2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10] fenantrolin-5- iliminometil)fenil stearat (FS) kobalt (II) kompleksinin sentezi	33
5.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	34
	KAYNAKLAR	74
	ÖZGEÇMİŞ	77

KISALTMA LİSTESİ

NF	: 5-Nitro-1,10-Fenantrolin
NAF	: 5-Nitro-6-Amino-1,10-Fenantrolin
DAF	: 5,6-Diamino-1,10-Fenantrolin
DMF	: Dimetil Formamid
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
FS	: 2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino) [1,10] fenantrolin-5-iliminometil)fenil stearat
IR	: Kızıl ötesi (Infrared)
L	: Ligand
M	: Metal, molar
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetik Rezonans)
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
UV	: Morötesi (ultraviole)
VIS	: Görünür (Visible)
MS	: Kütle spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 5.1	FS ligandının fotoğrafı.....	34
Şekil 5.2	FS ligandının moleküler yapısı.....	36
Şekil 5.3	FS ligandının LC-MS fragmantasyon türleri.....	39
Şekil 5.4	5-Nitro-1,10-fenantrolinin UV spektrum	42
Şekil 5.5	5-Nitro-1,10-fenantrolinin IR spektrumu	43
Şekil 5.6	5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolinin UV spektrumu.....	44
Şekil 5.7	5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolinin IR spektrumu.....	45
Şekil 5.8	5,6-Diamino-1,10- fenantrolinin UV spektrumu	46
Şekil 5.9	5,6-Diamino-1,10- fenantrolinin IR spektrumu.....	47
Şekil 5.10	5,6-Diamino-1,10- fenantrolinin ¹ H-NMR spektrumu	48
Şekil 5.11	5,6-Bis(salisilidenimino)-1,10-fenantrolinin UV spektrumu	49
Şekil 5.12	5,6-Bis(salisilidenimino)-1,10-fenantrolinin IR spektrumu	50
Şekil 5.13	5,6-Bis(salisilidenimino)-1,10-fenantrolinin ¹ H-NMR spektrumu	51
Şekil 5.14	2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10] fenantrolin-5-iliminometil)fenil stearat (FS)'in UV spektrumu	52
Şekil 5.15	2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10] fenantrolin-5-iliminometil)fenil stearat (FS)'in IR spektrumu	53
Şekil 5.16	2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10] fenantrolin-5-iliminometil)fenil stearat (FS)'in ¹ H-NMR spektrumları (I, II)	54
Şekil 5.17	2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10] fenantrolin-5-iliminometil)fenil stearat (FS)'in MS spektrumu	55
Şekil 5.18	FS-Cu(I) kompleksinin UV spektrumu	56
Şekil 5.19	FS-Cu(I) kompleksinin IR spektrumu	57
Şekil 5.20	FS-Cu(I) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumları (I, II)	58
Şekil 5.21	FS-Cu(II) kompleksinin UV spektrumu	59
Şekil 5.22	FS-Cu(II) kompleksinin IR spektrumu.....	60
Şekil 5.23	FS-Ni(II) kompleksinin UV spektrumu.....	61
Şekil 5.24	FS-Ni(II) kompleksinin IR spektrumu	62
Şekil 5.25	FS-Ni(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumları (I, II, III).....	63
Şekil 5.26	FS-Co(II) kompleksinin UV spektrumu	65
Şekil 5.27	FS-Co(II) kompleksinin IR spektrumu.....	66
Şekil 5.28	FS-Cu(I) kompleksinin DMSO ortamında UV-vis absorpsiyon spektrumu	67
Şekil 5.29	FS ligandı, Cu(II), Co(II), Ni(II) komplekslerinin DMSO Ortamında UV-vis absorpsiyon spektrumu	68
Şekil 5.30	2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino) [1,10] fenantrolin-5-iliminometil)fenil stearat (FS)'in floresans spektrumu	69
Şekil 5.31	FS-Cu(II), Co(II), Ni(II) kompleksinin floresans spektrumu	70
Şekil 5.32	L ligandının dağılım diagramı	71
Şekil 5.33	L-Cu(II) kompleksinin dağılım diagramı	71
Şekil 5.34	L-Co(II) kompleksinin dağılım diagramı	72
Şekil 5.35	L-Ni(II) kompleksinin dağılım diagramı	72

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Schiff bazlarının isimlendirilmesi	8
Çizelge 5.1 25 ⁰ C ve 1.0 M NaNO ₃ iyonik kuvvette LH ₂ ligandı ve komplekslerinin protonasyon ve oluşum sabitleri	73



ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında Doktora Tezi olarak hazırlayıp sunduğum bu çalışmanın başından itibaren bana her türlü yardım ve desteği sağlayıp değerli önerileriyle yol gösteren tez yöneticim, değerli hocam Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya,

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, bilgilerini benimle paylaşan Prof. Dr.Ahmet GÜL'e, Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN'a ve tezimin yazımında yanımda olan sevgili arkadaşlarım Arş.Gör.Gülşah GÜMRÜKÇÜ ve Dr. Kadir TURHAN'a, ayrıca emeği geçen diğer tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman maddi ve manevi desteklerini gördüğüm sevgili annem ve eşime en içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.



ÖZET

Schiff bazları, iyi biyolojik aktivite göstermeleri ve geçiş metalleri ile stabil kompleksler oluşturmaları nedeniyle şelat ajanları olarak kullanıldıkları için büyük bir öneme sahiptirler. o-Diamin ve salisil aldehit türevlerinden Schiff-bazının sentezi bunlardan bazılarının karmaşık biyolojik sistemlerdeki oksijen taşıma özelliği bir çok çalışmaya konu olmuştur. Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pd(II) gibi farklı merkezi metal atomları içeren Schiff baz kompleksleri değişik sterik etkileri, yapıları ve koordinasyon kimyasının anlaşılmasındaki önemli rolleri nedeni ile çok fazla çalışılmıştır.

Çalışmamızda önce, 1,10-fenantrolinin dumanlı nitrik ve sülfürik (oleum) asit ile nitrolanma reaksiyonundan 5-nitro-1,10-fenantrolin (NF) elde edilmiş. Sonra sırası ile 5-nitro-1,10-fenantrolinin hidroksilamin hidroklorürle indirgenmesinden 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolin (NAF), NAF nin hidrazin hidrat ve Pd/aktif karbon katalizörlüğünde indirgenerek 5,6-diamino-1,10-fenantrolin (DAF), DAF ve salisil aldehitin etanollü ortamda kondenzasyon reaksiyonundan 5,6-bis(salisilidenimino)-1,10-fenantrolin sentezlenmiştir. Sonra bu çalışmada, % 58 verimle 2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10]fenantrolin-5-iliminometil)fenil stearat (FS) isimli yeni bir Schiff bazı sentezlenmiştir. Bu Schiff bazı 5,6-bis(salisilidenimino)-1,10-fenantrolin ile stearik asidin reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazı ligandının % 23 verimle Cu(I), % 22 verimle Cu(II), % 20 verimle Ni(II), % 23 verimle Co(II) kompleksleri elde edilmiştir.

Bu çalışmada imin gruplarına ve konjuge karbon atomlarına sahip, sentezlenen Schiff bazı ligandının fluoresans özelliği tespit edilmiştir. Emisyon piki 451 nm olarak bulunmuştur. Daha sonra ligand ve Cu(II), Co(II), Ni(II) kompleksleri potansiyometrik olarak çalışılmıştır. Ligandın protonasyon sabitleri ve tüm oluşum sabitleri TITFIT programı kullanılarak potansiyometrik veriden hesaplanmıştır. Sentezlenen yeni bileşikler FTIR, UV, ¹H-NMR (DMSO), LC-MS ile incelenmiş ve karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fenantrolin, schiff bazı, salisil aldehit, stearik asit, kompleks.

ABSTRACT

Schiff bases have been great importance since they are used as chelateing agents because of stable complexes with transitions metals and have shown good biological activity. Synthesis of Schiff-bases from derivatives o-diamines and salicylaldehydes and oxygen-carrying properties of some of these in complicated biological systems have been subjected many of studies. Schiff base complexes containing different central metal atom such as Cu(II), Ni(II), Co(II) and Pd(II) have been studied in great detail for their varioust steric effect, structure and their important role in the understanding of coordination chemistry.

In our work firstly, 5-nitro-1,10-phenanthroline (NF) was synthesised from the nitrogenation reaction of the 1,10- phenanthroline with fuming nitric acid and sulphuric acid (oleum). Then orderly, from the reduction reaction of 5-nitro-1,10-phenanthroline with hydroxylamine hydrochloride, 5-nitro-6-amino-1,10-phenanthroline (NAF), from the reduction of NAF with hydrazine hydrate and Pd/Activated C catalyst, 5,6-diamino-1,10-phenanthroline (DAF), from condensation reaction of DAF with salicylaldehyde in ethanol, 5,6-bis(salisilideneimino)-1,10- phenanthroline were synthesised. After in this work, a new Schiff base ligand called 2-(6-((E)-1-(2-heptadecylcarbonyloxyphenyl)methylideneamino) [1,10] phenanthrolin-5-yl-iminomethyl)phenyl stearate (FS) with yield % 58 was synthesised. This Schiff base was synthesised from reaction of 5,6-bis(salisilideneimino)-1,10- phenanthroline with stearic acid. After the complexes of the synthesised Schiff base ligand with yield 23% Cu (I), 22% Cu(II), 20% Ni(II) and 23 % Co(II) were obtained.

In this work, we report the fluorescence property of synthesised Schiff base ligand which has got conjugated carbon atoms and imine groups. The emission peak has been founded 451 nm. This ligand and Cu(II), Co(II), Ni(II) complexes of ligand have been studied potantiometrically. Protonation constants of the ligand and over all formation constants have been calculated from potantiometric data using the program TITFIT. Synthesised new components have been investigated and characterized by FT-IR, UV, ¹H-NMR (DMSO), LC-MS.

Key Words: Phenanthroline, schiff base, salicylaldehyde, stearic acid, complex.

1. GİRİŞ

Son yıllarda 1,10-fenantrolin ve sübstitue türevleri sentezlenmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Bu ligantların geçiş metal kompleksleri, fotostabilite ve fotosensör özellikleri nedeniyle fotokimyasal ve elektrokimyasal olarak çok elektronlu sistemlerde uzak mesafe elektron veya enerji transferinde, redoks, fotoredoks ve katalizör başlatıcı olarak kullanılmaktadır (Rillema vd., 1982; Sahai vd., 1988; Sammes vd., 1994; Crossley vd., 1995; Camren vd., 1996;). 1,10-Fenantrolin ligandı ve türevleri analitik ligant olarak kullanıldığı gibi bir çok biyo-organik çalışmalarda kullanılmıştır (Angeloff vd., 2000). Salisilaldehitten elde edilen Schiff baz türevleri polidentat ligantlar ve nötral ve dehidrojenlenmiş formlarda koordinasyon bileşikler olarak çok iyi bilinmektedir (Kaya vd., 2002).

Schiff bazları, en fazla ilaç, patlayıcılar, lastiğin vulkanizasyonu, katalizör ve anti-oksidan madde yapımı olmak üzere pek çok alanda kullanılırlar. Salisilaldehit ve o-diaminlerden türetilen Schiff bazları, koordinasyon kimyasında pek çok çalışmaya konu olmuştur. Bunların, karmaşık biyolojik sistemlerde oksijen bağlama özelliklerinden dolayı oksijen taşınımında oynadıkları rol, özellikle dikkat çekicidir. Co-Salen N,N'-ethylene bis-(salisilideniminato) cobalt (II) bileşiminin ve salenden türetilen bazı bileşiklerin reversibil olarak oksijen tutabildiği kanıtlanmıştır (Avcıata vd., 1988; Can vd., 1988).

Kriptant, podant, kronand gibi moleküllerde polietilen glikol halkalarının oldukça yüksek kompleks oluşturma yatkınlıkları metallerin tanınmasında analitik amaçlarla kullanılmasını mümkün kılmıştır. Schiff bazı ligantlarında görülen fluoresans özelliği ve bu özelliğin kompleksleşme durumunda, metal konsantrasyonuna bağlı olarak düzenli olarak değişiminin saptanması metal tayininde analitik amaçlarla kullanılmasını sağlamaktadır (Mohr vd., 2000; Yang vd., 2003).

Bu çalışmada 1,10-fenatrolin, dumanlı sülfirik asit ve dumanlı nitrik asit ile nitrolanarak 5-nitro-1,10-fenantrolin daha sonra 5-nitro-1,10-fenantrolinin hidroksil amin hidroklorür ve KOH ile reaksiyonundan 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolin, daha sonra 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolini Pd/C ve hidrazin hidrat ile indirgeyip 5,6-diamino-1,10-fenantrolin sentezlemeyi amaçladık (Smith vd., 1947; Amouyal vd., 1990; Bolger vd., 1996; Camren vd., 1996). Daha sonra salisil aldehit ile 5,6-diamino-1,10-fenantrolin'in etanollü ortamda reaksiyonu sonucu 5,6-bis(salisilidenimino)-1,10-fenantrolin sentezlenmesini ve bu maddenin stearik asitle DMF'li ortamda reaksiyonu sonucu 2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metiliden-

amino)[1,10]fenantrolin-5-iliminometil)fenil stearat (FS) maddesinin ilk defa elde edilmesini ve bu maddenin geçiş metal komplekslerinin elde edilerek, FT-IR, UV, ¹H-NMR ve MS spektrumlarının alınıp değerlendirilmesini amaçladık.



2. GENEL BİLGİ

2.1 Koordinasyon Bileşikleri

Geçiş metalleri ile farklı donör gruplara sahip ligandların meydana getirdikleri kompleks bileşiklerin diğer bir adıyla koordinasyon bileşiklerin yapı ve özelliklerinin incelenmesi, bilim ve teknikte gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

Çeşitli tipte ligandların geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleksler ile ilgili ilk bilimsel çalışmalar A. Werner tarafından yapılmış ve koordinasyon kimyasının esas temelleri Wernerin 1910'lu yıllardaki başarılı çalışmaları üzerine kurulmuştur. Bu gün koordinasyon bileşiklerinin ilgili olmadığı bir alan yok gibidir (Bekaroğlu,1972).

Koordinasyon bileşiklerinde metal iyonu elektron veren (elektro donör) bir grup ile bağ oluşturmuş durumdadır. Bir metal iyonu elektron çifti verebilen ligandlar ile bağ yaptığında oluşan bileşiğe koordinasyon bileşiği veya kompleks adı verilir. Metalin iki veya daha fazla donör atoma sahip ligandlar ile reaksiyonu sonucunda bir veya birden çok halkalı bileşikler oluşturur. Bu reaksiyon sonunda oluşan koordinasyon bileşiğine Metal Şelat denir. Hemen hemen bütün metaller kompleks ve/veya şelat oluştururlar.

Komplekslerin kararlılığı metal ve ligandların yapısına bağlıdır. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığını etkileyen metalin yapısı ile ilgili faktörler sırasıyla;

- metal atomunun büyüklüğü
- iyonun yükü
- iyonlaşma gerilimidir

Komplekslerin kararlılığı sadece yük-yarıçap ilişkisine bağlı değildir aynı zamanda kristal alan kararlılık enerjisine bağlıdır. +2 ve +3 yüklü metallerin meydana getirdikleri komplekslerin kararlılığı için şöyle bir sıra belirlenmiştir:

$$d^0 > d^1 > d^2 > d^3 \rightarrow d^4 > d^5 > d^6 > d^7 > d^8 \rightarrow d^{10}$$

Koordinasyon bileşiklerinin endüstrideki önemi giderek artmaktadır. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta, biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha bir çok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yanındaki

çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Metzler ve Snell, 1952; Meffin vd., 1977; Fay ve Howie, 1979; Zishen vd., 1987; Pesavento ve Soldi, 1983).

Koordinasyon bileşikleri analitik kimya alanında da büyük önem taşımaktadır. Bir çok metalin nitel ve nicel tayininde organik ve anorganik ligandların metallerle oluşturdukları kompleksler kullanılmaktadır. Örneğin; etilendiamin tetra asetik asit (EDTA) suyun sertliğinin giderilmesi ve kalsiyum tayin edilmesinde, dimetil glioksim (DMG) nikelin kalitatif ve kantitatif analizlerinde oldukça seçici ve kullanışlıdır (Mortimer, 1985).

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri, önemli bir rol oynamaktadır. Hemoglobin ve klorofil bunun tipik bir örneğidir. Hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmesindeki fonksiyonları hayati önem taşımaktadır. Bu yapılarda metal, pirol halka sistemine bağlanarak kompleks bir yapı oluşturur. Ftalosiyanın, miyoglobin ve vitamin B₁₂ de benzer öneme sahip koordinasyon bileşiklerindendir.

Elektron verici olarak rol oynayan ligandlar ile geçiş metallerinin oluşturduğu komplekslerin reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi ve yapılarının aydınlatılması koordinasyon kimyasının yanında ilaç kimyası, biyokimya, polimer kimyası, boyar maddeler ve tarım gibi birçok alanda da önemli bir yer oluşturmıştır.

Otooksidasyon katalizörleri ve iyon değiştiricilerinin birçoğu metal şelatlarıdır. Koordinasyon bileşikleri, polimerizasyon endüstrisinde de önemli bir yer teşkil etmektedir. Metal alkolatların hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerinin daha iyi kontrol edilmesi için uygun şelatçılarla modifiye edilmesi sonucunda yeni özellikleri olan anorganik polimerlerin sentezi yapılmıştır.

Enzimleri inaktif kılmada, oksijen taşıyıcı olarak, radyoaktif metallerin uzaklaştırılmasında, metal iyonların titrasyonunda, kağıt kromatografisi ile kantitatif tayinlerinde, metallerin saf olarak elde edilmesinde, bitkilerdeki bazı metal eksikliklerinin giderilmesinde, peroksitler ve C vitaminlerinin stabilize edilmesinde ve daha bir çok alanda koordinasyon bileşiklerinden yararlanılmaktadır (Bekaroğlu, 1972).

2.2 1,10-Fenantrolin Bileşiği

1,10-fenantrolin ve türevleri yüksek oksidasyon-redüksiyon potansiyeline sahip olmaları nedeniyle analitik kimyada ve preparatif koordinasyon kimyasında ligand olarak geniş bir

kullanım alanına sahiptirler. Son yıllarda 2,2'-bipiridil, 1,10-fenantrolin ve diğer α -diiminlerin süstitüe türevlerinin sistematik incelemeleri sonucunda çeşitli bileşikler sentezlenmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır (Amouyal,1990) . Makrosiklik bileşiklerle birleştirilmeleri üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Değişik metallerle, bu ligandların redoks, fotoredoks ve katalizör olarak başlatıcı özellik taşımaları bu çalışmanın önemini ortaya koymaktadır (Masood,1993). Aynı zamanda polipiridil metal komplekslerinin geliştirilmesinde özellikle dinükleer Ru(II) ve Os (II) iyonlarıyla verdiği kompleksler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Bu bileşiklerin fotostabilite ve fotosensör özellikleri nedeniyle fotokimyasal ve elektrokimyasal olarak çok elektronlu sistemlerde uzak mesafe elektron veya enerji transferi üzerinde son yıllarda yoğun araştırmalar yapılmaktadır (Bolger,1996).

1,10-fenantrolin ligandı ve türevlerinin metal-şelat özelliklerinden, bioorganik araştırmaların gelişimi için yararlanılmaktadır. DNA ve RNA'nın yapısındaki nükleik asitlerin fosfodiester bağlarını hidroliz edebilecek hidrolitik kimyasal ajanların eldesi için 1,10-fenantrolin'in türevlerinin çinko, kadmiyum, bakır, kobalt ve nikel komplekslerinden faydalanılmıştır. Bu kompleksler özellikle negatif yüklü fosfat ile etkileşmekte ve fosfodiesterdeki P-O bağının hidrolizini kolaylaştırmaktadır (Angeloff, 2000).

1,10-fenatrolin türevi makrosiklik bileşikler kararlı yapıları ve konjuge π elektron sistemleri ile katalitik fonksiyon göstermeye yatkın bileşiklerdir (Masood, 1993). Bu bileşiklerin metal-şelat özellikleri analitik reaktifler olarak ve bio-organik sondaların geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Son zamanlarda 1,10-fenantrolinden türetilen azotiyöeter crown karışımlarının Rh(II), Pt(II), Pd(II), Ni(II), Co(II) gibi metal komplekslerinin sentezleri ve koordinasyon özellikleri yoğun olarak incelenmekte olup, özellikle tiyöeter, tiyöüre grubu içeren bileşiklerin seçimli metal tutma ve elektrokimyasal özellikleri üzerinde durulmaktadır (Devillanova, 1999; Grove, 2001).

1,10-fenantrolin ligandından başlanarak bu molekülün 5,6-diamino-1,10-fenantrolin ve türevlerinin hazırlanması üzerine yapılan çalışmalar sınırlıdır (Camren,1996). Fenantrolin türü bileşiklerden, analitik kimyada özellikle demir iyonlarını tanımada reaktif olarak ve biyo-organik sondaların hazırlanmasında yararlanılmaktadır. Fenantrolin halkasına birçok alt birimin kovalent veya non-kovalent halkalararası bağlanmaları ile yüksek molekül ağırlıklı yapıların sentezlenmesi sonucu elde edilen ürünlerin MRI kontrast tutucu madde

özellikleri gösterdiği kanıtlanmıştır(Hermann,1999). Ayrıca 1,10-fenantrolin-2,9-karboaldehitdioksimin çinko, kadmiyum, bakır, kobalt ve nikel iyonlarıyla oluşturdıkları komplekslerin özellikleri incelenmiştir (Angeloff, 2000).

2.3 Schiff Bazları

İlk kez 1864 de Schiff tarafından primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff Bazları (imin) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve bu ligandların kompleks oluşturma özellikleri epeyce incelenmiştir (Schiff,1869). İçinde C=N grubu bulunan bileşikler olduğundan ligand olarak ilk defa 1831 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmışlardır. Yine aynı grup çeşitli Schiff bazları sentezleyerek bu ligandların bakır komplekslerini elde etmeyi başarmışlardır.

Schiff bazları iyi bir azot donor ligandı (-C=N-) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir, bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai,1970). Schiff bazları $RCH=NR'$ genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R' alkil veya alkil sübstitüentleridir.

Schiff bazları en fazla ilaç, patlayıcılar, lastiğin vulkanizasyonu, katalizör ve anti-oksidan madde yapımı olmak üzere pek çok alanda kullanılırlar. Salisil aldehit ve o-diaminlerden türetilen Schiff bazları, koordinasyon kimyasında pek çok çalışmaya konu olmuştur (Wong, 1999). Bunların karmaşık biyolojik sistemlerde oksijen bağlama özelliklerinden dolayı oksijen taşınımında oynadıkları rol, özellikle dikkat çekicidir. Co-Salen [N,N'-ethylenebis-(salisilideniminato) cobalt(II)] bileşiğinin ve salenden türetilen bazı bileşiklerin reversibl olarak oksijen tutabildiği kanıtlanmıştır (Lu, 2003).

İminler, azometinler, aniller veya Schiff bazları gibi değişik adlarla anılan bileşikleri yapısal olarak $RR'C=NR''$ şeklinde göstermek mümkündür. İmino (C=N) karbon veya azota bağlanan R grupları; alkil, aril sübstitüentleri veya hidrojenle sınırlıdır. Bununla

birlikte R ve R' grupları doymuş siklik bir sistem oluşturabilirler (Layer, 1962).

Amonyaktan elde edilen iminler dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşirler. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı olan substitue iminler meydana gelir. Aromatik aldehitler (benzaldehit gibi) ya da aril aminler (anilin gibi) daha dayanıklı iminleri oluştururlar.

İminler kimyası, aldehit ve ketonlara benzer olmakla birlikte aynı zamanda kendine özgüdür. Bunun ışığında, aldehit ve ketonların kimyası iminler üzerine daha hızlı uygulanabilir ve belki de iminlerin aldehit ve ketonlarla beraber veya onların yerine bir çok reaksiyon mekanizmasını incelemek üzere kullanılabilir (Layer, 1962).

2.3.1 Schiff Bazlarının Adlandırılması

Aldehitlerin primer aminlerle yaptıkları reaksiyonlarla oluşan bileşikler imin olarak tanımlanırlar. İminler ilk defa 1864 yılında Schiff tarafından çalışılmıştır ve iminler Schiff bazı olarak da tanınırlar.

Karbonil grubu C=O nun benzeri olan C=N- bağlantısı için azometin grubu terimi kullanıldığından bu tür bileşikler azometinler olarak da adlandırılmaktadır. İminler genellikle türedikleri aldehit ya da ketonun ismine –imin kelimesinin eklenmesiyle yada –aldimin ve –ketimin son ekleri kullanılmasıyla isimlendirilirler. Örneğin;

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{NCH}_3$; Asetaldehit metilimin yada N-metilasetaldimin

$\text{CH}_3\text{N}=\text{C}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$; N-metilizopropil ketimin

şeklinde adlandırılır.

Anilinden türeyen iminler için genellikle anil ismi kullanılır. Örneğin; $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NPh}$, benzofenon anil olarak adlandırılmaktadır. Bir diğer isimlendirme şekli ise substitue metilidenanilinler olarakdır. Nitekim, özellikle karmaşık yapılı aminlerden türeyen yada aminin sahip olduğu fonksiyonel grup yada grupların istendiği adlandırma, aldehit yada keton kısmı bir substituent gibi alınıp iliden son ekinin kullanılmasıyla yapılır. Örneğin; $\text{PhCH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, N-Benzilidensülfonik asit olarak adlandırılır.

Çizelge 2.1’de Schiff bazlarının farklı adlandırma sistemleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Schiff bazlarının isimlendirilmesi

İsim	Substituent
İmin	$R''=H$
Amin	$R''= \text{alkil(R)} \text{ yada aril (Ar)}$
Aldimin	$R=R \text{ yada Ar; } R'=H$
Ketimin	$R, R'=R \text{ yada Ar}$
Schiff bazı	$R=Ar, R'=H, R''=R, Ar$
Anilin	$R, R'=R, Ar, H; R''=Ar$

2.3.2 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

C=N bağının en karakteristik özelliklerinden birisi metallerle kompleks teşkil etmesidir. Bu bağın bir diğer özelliği de metal iyonlarıyla stabil kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasından dolayıdır. Bu nedenle kararlı kompleksler teşkil edebilmek için molekülde kolaylıkla hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır, öyleki metal atomu ile beş veya altılı şelat halkası meydana getirsin. Metal iyonları karbonil bileşiğinin primer aminlerle kondense olarak yaptığı bileşiklerle etkileşerek reaktantları bir kompleks teşkil edecek şekilde bir araya getirirler.

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla bir çok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment

boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin anti kanser aktivesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill vd., 1982; West ve Pannell, 1989).

2.3.3 Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

Azot atomu üzerinde substitüent bulundurmayan küçük molekül ağırlıklı iminler kolaylıkla polimerize olduklarından çok az bilinmektedirler. Örneğin; formaldimin $\text{CH}_2=\text{NH}$, elde etmek için yapılan tüm reaksiyonlarda beklenen ürünün yerine bir gem-diamin türü olan hekzametilentetramin elde edilir. Azot atomu üzerindeki substitüentler iminlerin kararlılığını oldukça artırmaktadırlar. İminler, kendilerine karşı gelen aminlere göre daha zayıf bazdırlar. Örneğin; p-Klorobenzaldehit anil için $\text{pK}_a = 2.8$ iken anilin için $\text{pK}_a = 4.6$ dır. Bunun nedeni iki etkiye dayandırılabilir:

- a) Amin yapısından imin yapısının oluşumu sırasında, azot atomu sp^3 hibritleşmesinden sp^2 hibritleşmesine dönüşür. Bu dönüşüm bazikliği büyük ölçüde azaltmaktadır.
- b) Anilin azotundaki ortaklanmamış elektron çiftini bulduran orbital, benzen halkasının 2p orbitalleri ile üst üste çakışır, oysa bu durum anilinler için mümkün değildir.

Karbon-azot çifte bağı zayıf bir kromofordur. Ultraviyole bölgede absorpsiyon göstermektedir. Fenil grupları ile olan konjugasyondan dolayı absorpsiyon görünür bölgeye doğru kaymaktadır. Aromatik aldehytlerin ve ketonların anilleri genellikle sarı renklidirler. Bu sistemin infrared titreşimleri $1635\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir.

Bazı iminlerin sıvı kristal oldukları bilinir. Bu tür iminlerin genellikle kendilerinin birbirlerine göre paralel düzenlenmesine izin vererek daha çok veya az yönelmiş gruplar oluşturabilen süstitüe, N-benziliden anilinler olduğu bilinir. Ayrıca bazı iminlerin fototropi ve termotropi özellikleri gösterdiği belirlenmiştir. Bunların çoğu N-salisiliden-anilinlerdir.

İminler tanımak üzere uygulanan UV-visible spektrumları, süstitüentlere göre değişir. Bunun yanında bir çok iminin Raman spektrumu belirlenmiştir. Raman spektrumu

belirlenen N- alkilidenalkilaminler, 1670 cm^{-1} yakınında Raman çizgisi vermiştir. Ayrıca iminlerin aynı bölgede bir Raman çizgisi verdiğini bulunmuş ve bunların karakteristik frekanslarının C=C ve C=O'nin karakteristik frekanslarıyla kıyaslanmış ve C=O grubunun frekansına daha yakın olduğunu bulunmuştur (Layer, 1962).

	<u>$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$</u>
C=C	1600-1650
C=N	1650-1670
C=O	1710-1750

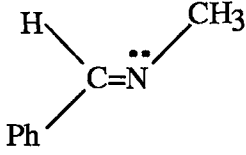
C=N bağ uzunluğu, birçok imin için pekçok ketonun C=O grubunun bağ uzunluğuna karşılık gelen Raman spektrumundan çıkarılmıştır. Ortalama C=O bağ uzunluğu kabul edilen 1.215Å değerine yakın olduğundan iminlerin tam olarak kovalent karakterde olduğu düşünülmüş ve bağ uzunluğu 1.24 Å olarak kabul edilmiştir. Sonuçta (N=) yarıçapının 0.575Å , C= yarıçapı ise 0.665Å dür. Kahovec ayrıca iminlerin $1666-1673\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde Raman frekanslarına sahip olduğunu göstermiştir (Layer, 1962).

$\text{R}_2\text{C}=\text{NH}$ tipi iminlerin IR spektrumu dialkil ketiminlerin C=N bağı için $6.08-6.10\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde absorblarken daha konjuge diaril ketiminler daha yüksek dalga boylarında yaklaşık 6.24cm^{-1} absorplarlar. Eğer aril grupları, halojen gibi süstitüe deaktive edici gruplar ise konjugasyondaki azalma dalga boyunun absorpsiyonunu düşürür. İminin türetilmiş olduğu ketonun absorpsiyonu imininkinden biraz düşüktür. N=H bağı için absorpsiyon 3.09μ dan 3.12μ arasında oluşur. Farklı N-benzilidenanilinler için C=N gerilme frekansları çifte bağ gerilme bölgesi $1613-1631\text{ cm}^{-1}$ de orta şiddete oldukları bulunmuştur (Layer, 1962).

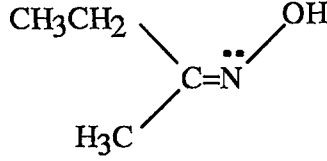
Yapılan bir çalışmada C=N bağının dipol momentinin alifatik aldiminler için 1.4D değerinin ketonlar için 2.5 D değerinden düşük olduğunu bildirmişlerdir. C=N bağının bağ enerjisi 94 kcal . (Pauling), 132 kcal . (Palmer), 135 kcal . (Sykrin) belirlenmiştir (Layer, 1962).

2.3.3.1 Geometrik izomerlik

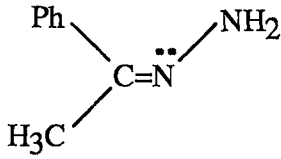
İminler, azot içeren çifte bağlı bileşiklerde olduğu gibi geometriksel izomerliğe sahiptirler. Bu izomerler genellikle çifte bağa komşu gruplarına göre syn- ve anti- (ya da E- ve Z-) olarak ifade edilirler.



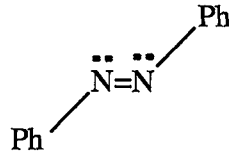
(E)-benzaldehyd metilimin



(Z)-butanon oksim

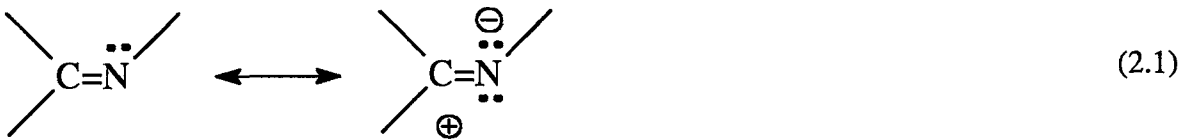


(Z)-asetofenon hidrazon

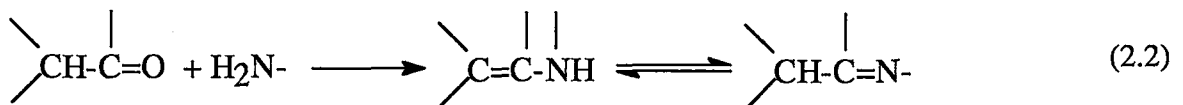


(E)-azobenzen

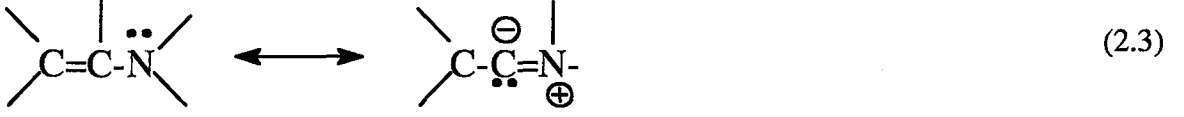
Çifte bağlı karbonlara oranla azometin bağı ($C=N$) etrafında bir dönme gerçekleşebildiğinden stereoizomerler arasındaki değişim kolaylıkla meydana gelebilmektedir. Bu nedenle de iminlerin syn- ve anti- izomerleri ayrı ayrı izole edilememektedir. Bu dönme eğilimi, azot atomunun elektronegativitesinin karbon atomunununkinden daha büyük olması ve bununla polarizasyonla azometinin çifte bağ karakterini azaltması şeklinde yorumlanmaktadır.



2.3.3.2 Tautomerlik (imin-enamin izomerleşmesi)



α -Hidrojenine sahip alifatik aminler ile kondenzasyon iki tautomer iminin elde edilmesini olası kılmaktadır.



2.3.4 Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

2.3.4.3 Su katılması

İminlerin karbonil bileşikleri ve aminlerden sentezinde bütün basamakların tersinir olduğu bilinmektedir. Bu yüzden iminlerin hidroliziyle başlangıç maddelerinin eldesi mümkündür. Anillerin sulu mineral asitleriyle kolayca bozunurken, sulu bazlara karşı kararlı olduklarını bildirilmiştir (Layer, 1962).

N-benzilidenanilin benziliden kısmındaki süstitüentler elektron veren gruplar olduğundan hidrolizi artırırken, elektron çeken grupların hidrolizi azalttığı bulunmuştur (Layer, 1962; Smith, 1965).

2.3.4.2 Hidrojen katılması

İminler katalitik hidrojenlenmeyle veya kimyasal maddelerle indirgenebilirler. Pratik olarak, karbonil bileşiğinin ve aminin redüktif alkilasyonu daha uygun bir yolla daha yüksek verimde ürün oluşturur (Layer, 1962).

İminler gerekirse aminlere de indirgenebilir. Alifatik aldiminler, 50°C de platin katalizörlü bir indirgenme ile %40-65 verimle sekonder aminleri verirler. Alifatik ketiminler platin katalizörleri üzerinde, %83-93 gibi oldukça yüksek verimlerle sekonder amin verirler.

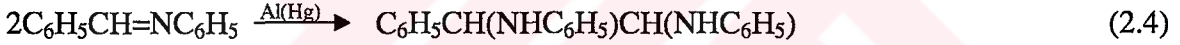
Amonyaktan türetilen iminler ($\text{R}_2\text{C}=\text{NH}$) genelde hidrojenlenme sırasında oluşan aminlerle katılma reaksiyonu verdiklerinden elde edilmek istenen aminin verimi çok düşer, bu yüzden burada yine istenen aminin elde etmenin en iyi yolu redüktif alkilasyondur.

İminleri indirgeyecek pek çok kimyasal indirgen bulunur. Bunlardan aldehit ve ketonları indirgemedede kullanılanların pek çoğu iminlerin indirgenmesinde de kullanılır. Özellikle

asit içeren sulu sistemler imin indirgenmeleri için uygun değildir. Sodyum ve geri soğutucu altında kaynayan alkol iminleri indirger. Sodyum amalgam da etkilidir. Çinko ve asetik asidin de bazik çözeltide sodyum bisülfite gibi etkin bir indirgeyici sistem olduğu bildirilmiştir. LiAlH_4 , NaAlH_4 etkin indirgenlerdir. Sodyum bor hidrürle beraber nitro, kloro, metoksi ve hidroksil grupları da bulunursa imino grupları seçimli olarak indirgenebilir. Dialkil alüminyum da iminleri indirger. Dimetil boranın da 20°C de iminleri çok hızlı bir şekilde indirgediği bulunmuştur. Kloro, nitro, hidroksil, metoksi, karbetoksi ve sülfonamido gibi gruplar indirgenmez. (Layer, 1962)

N-benzilidenanilin, p-tiyokresol ile kaynatarak (geri soğutucuda) amin ve disülfüre indirgenir. İminlerin aminlere elektrolitik indirgenmesi de mümkündür.

Grignard bileşikleri N-benzilidenbütilaminle CoCl_2 bulunduğu ortamda %98 verimle N-benzilidenbütilamin verir. İminler belli şartlar altında ketonları pinokol oluşuma benzer şekilde bimoleküler indirgenme ürünleri verirler. Eter içinde alüminyum amalgamın N-benzilidenanilini, 1,2-dianilino-1,2-difeniletana çevirdiği bulunmuştur (Layer, 1962).



Diaril ketonların bimoleküler indirgenmesinde alışılmış bir indirgen olan magnezyum ve magnezyum iyodür karışımı, iminlerin bimoleküler indirgenmesinde de kullanışlıdır. Bu indirgenme yöntemi N-benzilidenaminlerin indirgenmesinde, N-benzilidenalkil aminlerin indirgenmesine göre hem daha hızlı hem de daha yüksek verimlerle gerçekleşir.

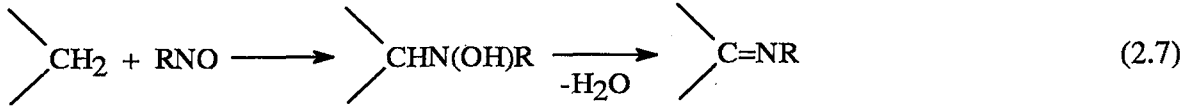
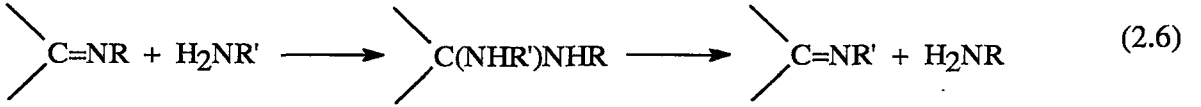
İzopropilmagnezyum korür, MnCl_2 bulunan ortamda N-benzilidenbütilamini, bimoleküler indirgenme ürününü %81 verimle oluşturmak üzere indirger. Bromür(izopropilmagnezyum bromür) % 55 verimle verirken iyodür % 44 verim verir.

2.3.4.3 Aminlerin katılması

İminlere su katıldığı gibi primer ve sekonder aminler de katılabilmelidir, ara ürün kararlı değildir. Sekonder amin katıldığında oluşan ara ürün reaksiyon başlangıç maddelerini vermek üzere geri dönecektir. 1,1-diaminoalkan ara ürünü kararlı değildir ve sekonder aminlerin katılması durumunda reaksiyon gerçekleşmez çünkü II ara ürününün deanimasyonu sadece başlangıç ürünleri verecektir.



Primer aminler söz konusu olduğunda ise, ara ürünün iki yolla diaminasyonu mümkündür ve bu yüzden bir karşılıklı yer değiştirme reaksiyonu gerçekleşir.



Bu yer değiştirme reaksiyonu iminlerin eldesinde kullanılmıştır. Genellikle ilave edilen aminin kaynama noktası reaksiyon sonucu elde edilen aminin kaynama noktasından yüksektir. Buna göre düşük kaynama noktalı amin, reaksiyon ortamından uzaklaştırıldıkça, istenilen reaksiyon ürünü artar (Layer, 1962;Smith, 1965).

2.3.4.4 Aktif hidrojen bileşiklerinin katılması

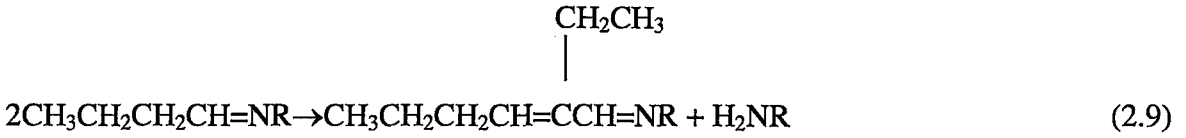
Aktif hidrojen taşıyan çok sayıda bileşik aşağıda görülen şekilde iminlere katılır.



α -hidrojeni içeren alifatik aldehit ve ketonlardan türevlenen iminler, aldol kondensasyon reaksiyonları verebilirler. Örneğin, 100°C' de HCl'li ortamda N-2-propilidenanilin kendisiyle reaksiyona girerek 2,2,4-trimetilhidrokinolin verir.

Benzer şekilde, 150°C' de 3 saat kaynatılan (geri soğutucuda) N-n-bütiliden-n-bütilamin % 65 verimle N-2-hekzen-2-iliden-n-bütilamin verir.

N-bütilidenanilin oda sıcaklığında 24 saatte % 78 verimle N-2-etilhekzen-2-ilidenanilin oluşur.



Diğer aktif hidrojen bileşiklerinin alifatik aminlere katıldığı reaksiyonlar nadiren bilinmektedir. Bunun nedeni ise arzu edilen katılma reaksiyonu yerine aldol kondenzasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesidir (Layer, 1962).

2.3.5 Önceki Çalışmalar

B.T. Thaker ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada; Katekol ve 2,3-dihidroksi naftalinin Cu(II) ve Ni(II) metalleri ile etilendiamin veya propilendiaminle reaksiyonu sonucunda teplate etki ile sentezler gerçekleştirilmiş ve bu ligandların 2-hidroksi-1-naftaldehit ile reaksiyonu sonucunda Schiff bazı kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen bu bileşiklerin yapıları magnetik ve spektral çalışmalarla, molar iletkenlik ile aydınlatılmıştır (Thaker vd., 1986).

Bir diğer çalışmada A. Varshney ve arkadaşları etilendiamin ve 1,2-propandiamin ile benzilin alkoldeki çözeltisinin asidik ortamda reaksiyona girmesi sonucu yeni bir Schiff bazı ligandı sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu ligandların Sn(II) ve Sn(IV) kompleksleri yapılmıştır (Varshney vd., 1986).

F.A. El-Saied 2,6-diaminopridin, karbohidrazid ve 2,6-diamino-4-kloropridinin (1:1) oranında 2-hidroksi-1-naftaldehit, 2,4-dihidroksi benzaldehit ve 2,6-diasetilpridinle katı fazdaki ısısal reaksiyonu sonucunda Schiff bazları sentezlemiş ve bu Schiff bazlarının; elementel analiz, infrared spektrumları (IR) ve diferansiyel termal analiz (DTA) sonuçları ile yapısı aydınlatılmıştır (El-Saied, 1988).

S.A. Amer ve arkadaşları vanadyum(III) ve oksovanadyum(IV) iyonlarının alifatikdiaminlerin 2-hidroksi-1-naftaldehit ile reaksiyonu sonucu Schiff bazları elde etmişler ve komplekslerini sentezlemişlerdir. Vanadyum(III) nin binükleer komplekslerinin bozulmuş oktahedral yapıda olduğu ve oksovanadyum(IV) ün monomerik ve dimerik kompleksler oluşturduğu, ligand köprüler üzerinden polimerik yapılar oluştuğu gözlemlenmiştir (Amer vd., 1988).

V.K. Patel ve arkadaşları 7-Formil-8-hidroksikinolinin çeşitli hidroksi keto türevleri ve etilendiaminle reaksiyonu sonucu Schiff bazlarını ve bu ligandların Cu(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezlemişler daha sonra sentezlenen ligand ve komplekslerin spektral, magnetik ve antifungal çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir (Patel vd., 1989).

B.E. Afilaka ve B.N. Ghose –ONNO- donör atomlarına sahip dört dişli Schiff bazlarını, o-hidroksi-asetofenon ve salisilaldehitin 1,2-diaminoetan, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobutan ve 1,4-diaminobenzen ile kondenzasyonu sonucu 2:1 oranında sentezlemişlerdir (Afilaka ve Ghose, 1990).

M..N. Ayad ve arkadaşları ise 2-amino ve 3-aminopiridin ve türevlerinin salisilaldehit ve o-hidroksinaftaldehit ile kondenzasyonu sonucu oluşan Schiff bazlarını ve daha sonra bu ligandların Cu(II) komplekslerini elde etmişlerdir (Ayad vd., 1991).

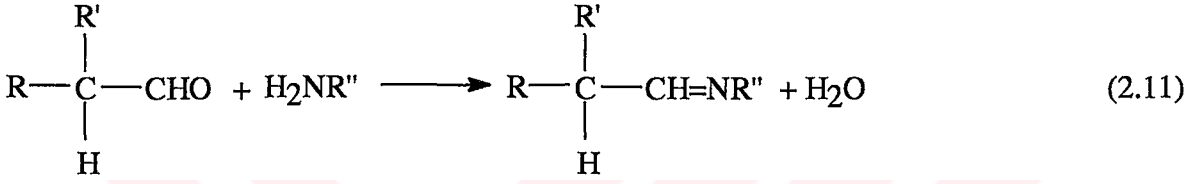
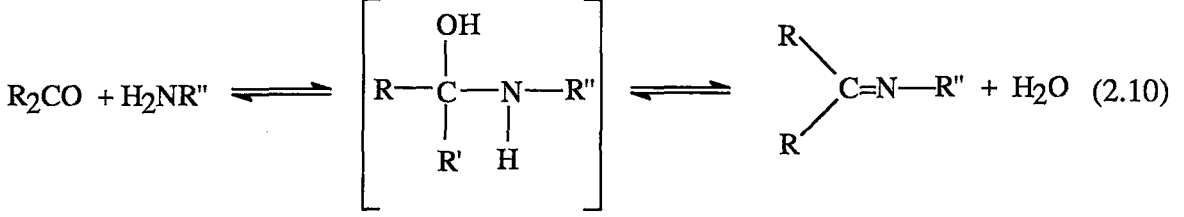
W.Zishen ve arkadaşları L-alanin ve 4-hidroksi salisilaldehitten elde edilen Schiff bazlarının nikel(II), bakır(II), çinko(II) ve kobalt(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Daha sonra sentezlenen bu bileşikler elementel analiz, termal analiz, iletkenlik ölçümü, infrared ve elektronik spektrumları ile yapılarını aydınlatmışlardır. Sentezlenen Schiff bazının üç dişli ligand özelliği gösterdiği ve metal iyonuna fenolik oksijen, azometin grubunun azotu ve karboksilat oksijeni üzerinden bağlandığı sonucu elde edilmiştir (Zishen vd., 1990).

M.Todokoro ve arkadaşları ise 2,6-di-formil-4-metilfenolin bir diamin bileşiği (etilendiamin veya 1,3-propandiamin) ile bir diaminoalkol (1,3-diaminopropan-2-ol veya 1,5-diaminopentan-3-ol) bileşiği ile ayrı ayrı reaksiyonlarını yapıp sonra bu bileşiklerin bakır(II), kurşun(II) ve Cu-Pb komplekslerini elde etmişlerdir (Todokoro vd., 1992).

A.A.Emara ise 3-(o-aminofeniliminometil)-4-hidroksi-6-metil-2-kinolin Schiff bazının salisilaldehit ve asetilaseton ile reaksiyonu sonucunda iki yeni Schiff bazı ve bu Schiff bazlarının Ni(II), Cu(II) ve UO₂(VI) ve Fe(III) komplekslerini sentezlemişlerdir (Emara, 1999).

2.3.6 Schiff Bazlarının Eldesi

2.3.6.1 Aldehit ve ketonların aminlerle reaksiyonundan



Schiff bazlarının eldesinin en yaygın yöntemi aldehit ve ketonların primer aminlerle reaksiyonudur. α -konumunda dallanma gösteren alifatik aldehitler, aminler ile kolaylıkla kondanse olur ve iyi bir verimle iminleri oluştururlar. Tek bir α hidrojenine sahip olan iminler, daha ileri kondenzasyona uğramazlar.

Bu reaksiyon ilk defa 1864 yılında Schiff tarafından bildirildiğinden; iminler Schiff bazı olarak isimlendirilirler. Bunun yanında aniller ve azometinler olarak da tanımlanmaktadırlar. Reaksiyon asit katalizörlüdür ve genellikle karbonil bileşiği ile aminin (geri soğutucuda) reflüks edilmesiyle ve gerekirse azeotrop bir madde ile beraber gerçekleştirilebilir. Yüksek verimlerde Schiff bazlarını hazırlamak için, azeotrop oluşturularak ortamdan çekilir (Layer,1962). Reaksiyon yüksek verimlerde Schiff bazlarını hazırlamak için en iyi yöntemdir. Hatta sterik engelli iminler bile hazırlanabilir (Smith ve March, 2001).

Primer alifatik aldehitler genelde aminlerle polimerik meteryaller verirler (Smith ve March, 2001). Bunun iminin başlangıç olarak aldol kondensasyonu sonucu olduğundan kaynaklandığı belirtilmiştir. Fakat sekonder ve tersiyer aldehitler genellikle yüksek verimlerde kendilerine karşılık gelen iminleri hızlı bir reaksiyonla verirler (Layer, 1962).

Tersiyer alifatik ve aromatik aldehitlerin hemen imin oluşturmalarının sebebi ise aromatik aldehitlerin reaksiyon esnasında oluşan suyu uzaklaştırmaya gerek kalmayacak şekilde reaktif olmasından ileri gelmektedir (Layer, 1962).

Alifatik ketonlar ise primer aminlerle aldehitlerden daha yavaş reaksiyona girerler. Bunun nedeni aldehitlere göre reaksiyon süresinin daha uzun, reaksiyon sıcaklıklarını daha yüksek olmasıdır (Smith ve March, 2001). Asidik katalizler bu reaksiyona yardımcıdır ve reaksiyon karışımından suyun uzaklaştırılması açıkça gereklidir. Bu yöntemle oldukça yüksek verimlerde iminler elde edilebilir (Layer, 1962).

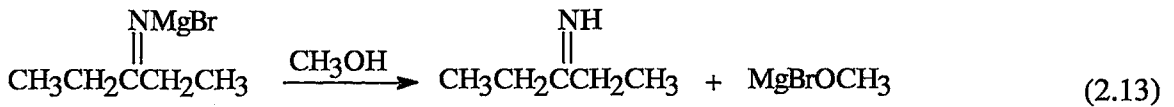
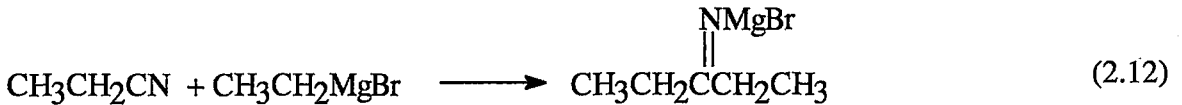
Ketonun yapısını anlamak ne kadar aldol kondensasyon ürünü elde edileceği ve iminin ne kadar hızlı oluşacağı açısından önemlidir. Sterik engelli olmayan ketonlar sterik engelli olan ketonlardan daha hızlı reaksiyona girerler. Örneğin; diizobütil ketonun anilinle reaksiyonu 2-heptanonunkinden daha uzun zaman alır.

Aromatik ketonlar aminlerle alifatik ketonlardan daha yavaş reaksiyona girerler. Burada yüksek sıcaklık gerektiği kadar proton ve Lewis asit katalizleri gereklidir. Asetefenon ve benzefenon anilinhidroklorür veya anilin çinko klorür tuzu eşliğinde reflüks sıcaklığında anilinle reaksiyona girerek iminleri oluşturur. Amonyak da 180°C de 4 saat süresince alüminyum klorür katalizörlüğünde ketonlarla reaksiyon verir.

Reaksiyon esnasında kullanılan amin zayıf amin ise karbonil bileşiği ile yavaş olarak reaksiyona girdiğinden reaksiyon hızını azaltmaktadır (Layer, 1962).

2.3.6.2 Organometalik bileşikler içeren kondenzasyon reaksiyonundan

Alifatik nitrillerin alifatik Grignard reaktifleriyle reaksiyonu sonucu yüksek verimle ketiminler meydana gelmektedir.



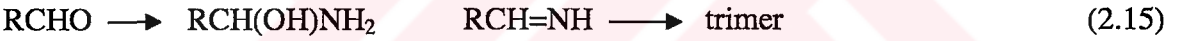
N-Kloro iminlerin kloro gruplarının Grignard reaktifleriyle reaksiyonu sonucu karşılıkları olan iminler meydana gelmektedir.



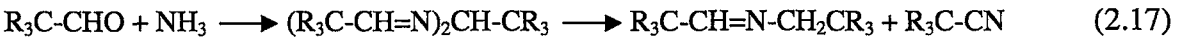
2.3.6.3 Aldehit ve ketonların amonyak ile reaksiyonundan

Amonyakın aldehit ve ketonlara ilavesi genellikle kullanışlı ürünler vermez. Benzer nükleofillerle çalışılan örneklere göre ilk ürünlerin “hemiaminal” veya “aldehit-amonyakları” olması beklenilir fakat bu bileşikler genellikle kararlı değildir. Azot üzerinde hidrojen bulunduran birçok iminler hemen polimerize olurlar (Smith ve March, 2001).

Formaldehit amonyakla reaksiyona girdiğinde siklik hekzametilentetramin bileşiğini verir. Bir çok primer aldehitler ise amonyakla kararsız katılma bileşikleri vermek üzere reaksiyona girerler. $RCH(OH)NH_2$ yapısında ki bu bileşikler hızlıca su kaybedip iminleri oluşturduktan sonra trimerleri ve kompleks amorf ürünleri oluşturmak üzere polimerleşirler (Ansell 1962).



Diğer yandan, sekonder ve tersiyer aldehitler amonyakla reaksiyona girdiğinde hidroamit yapılarını verirler. Sekonder aldehitlerden türetilen hidroamitler termal olarak N-alkilidenalkenilaminlere bozunurken, tersiyer aldehitlerden oluşanlar ise aldiminlere ve nitrillere bozunurlar (Ansell 1962).

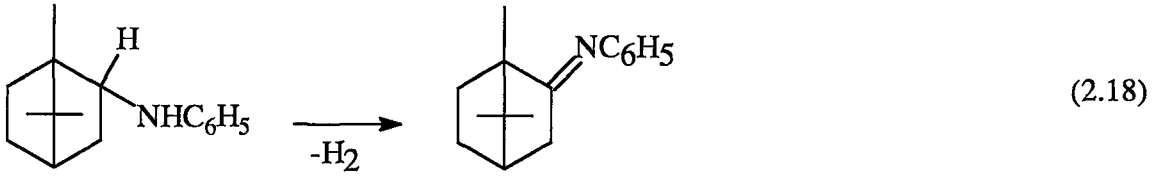


Aromatik ketonlar aminlerle alifatik ketonlardan daha yavaş reaksiyona girerler. Burada yüksek sıcaklık gerektiği kadar proton ve Lewis asit katalizleri gereklidir. Asetefenon ve benzeftenon anilinhidroklorür veya anilin çinko klorür tuzu eşliğinde reflüks sıcaklığında anilinle reaksiyona girerek iminleri oluşturur. Amonyak da 180°C de 4 saat süresince alüminyum klorür katalizöründe ketonlarla reaksiyon verir.

Reaksiyon esnasında kullanılan amin zayıf amin ise karbonil bileşiği ile yavaş olarak reaksiyona girdiğinden reaksiyon hızını azaltmaktadır (Layer, 1962).

2.3.6.4 Aminlerin dehidrojenasyonundan

Aminlerin dehidrojenasyonu ile iminlerin oluşturduğu bildirilmiştir. Buna göre izobornilanilin 220°C de sülfür ile hidrolizinden imin bileşiği elde edilmektedir (Layer, 1962).

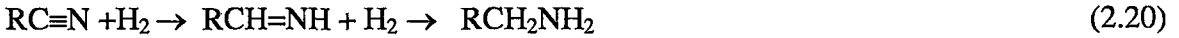


2.3.6.5 Karbon azot bileşiklerinin indirgenmesinden

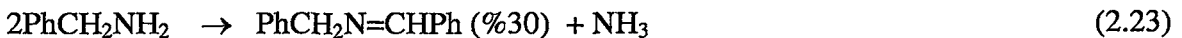
Alifatik ve aromatik ketoksimler basınç altında nikel ile ketiminleri vermek üzere indirgenirler. Asetefenonoksim % 30 verimle imin verir.



Nitriller platin ve nikel katalizörleri üzerinde hidrojene edildiklerinde iminler elde edilir. Fakat reaksiyon daha ileri yöne indirgenip amin oluştuğundan verim oldukça düşüktür.



Lityum alüminyum hidrür tetrahidrofuran içinde aromatik nitrilleri indirgeyerek aminleri ve iminleri verdiği bulunmuştur. Bu yukarıda sözü edilen nitrillerin katalitik hidrojenasyonuna benzerdir.



Nitriller ayrıca kalay klorürle hidrojen klorür içeren etil asetatta iminlere indirgenebilir ve kalay (IV) klorür tuzları şeklinde izole edilebilir.

α nitrositirenler LiAlH_4 le 0°C ın altında %20 lik sodyum potasyum tartaratın sulu çözeltisi ile hidroliz olarak iminleri vererek indirgenebilir (Layer, 1962; Roberts, vd., 1971).



2.3.6.6 Fenollerin veya fenol eterlerin nitrillerle reaksiyonundan

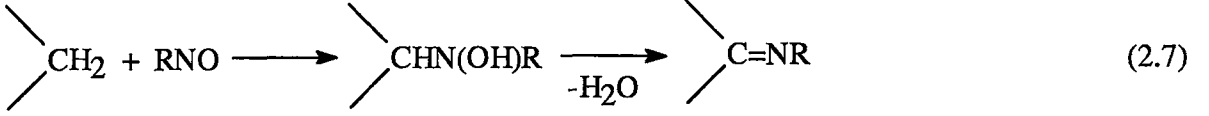
Fenoller ve bunların eterlerinin hidrojen klorür ve çinko klorür katalizörlüğünde alkil veya aril klorürlerle reaksiyona girerek iyi verimle ketiminleri verdiğini bulunmuştur. Meta pozisyonunda grupların olduğu dihidroksi bileşikler veya monoeterler bu reaksiyonu kolayca verirler. Reaksiyon fenol ve nitrili eter içinde çözerek çözeltiyi hidrojen klorürle doyurarak gerçekleştirilmiştir. Daha az reaktif fenollerin reaksiyonunda çinko klorür asit katalizör olarak ilave edilir (Layer, 1962).



2.3.6.7 Aktif hidrojen bileşiklerinin nitrozo bileşikleriyle reaksiyonundan

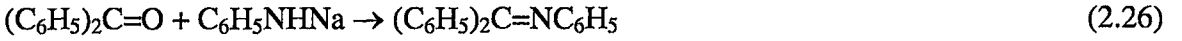
İlk çalışmacılar aktif hidrojen bileşikleri ile nitrozo bileşikleri arasındaki reaksiyonun iminleri verdiğini, sonrakiler ise bu reaksiyon ürünlerinin beklenen iminlerden çok nitronlar olduğunu göstermişlerdir. Daha yakın zamanlarda bazı aktif imin bileşiklerinin nitronlardan daha çok iminleri verdiğini bulunmuştur. Bundan dolayı bu reaksiyonlarda her iki tür ürün elde edilmektedir.

Bu konuyu araştırmak üzere bazı çalışmalar yapılmasına rağmen, bugün bu reaksiyonda nitron veya imin oluşumunun nasıl tercih edildiği bilinmemektedir. Reaksiyonlar şöyle özetlenebilir (Layer, 1962).



2.3.6.8 Metal amidlerin reaksiyonundan

Primer aminlerin bir alkali metal veya kalsiyum tuzları aromatik ketonlarla imin oluşturmak üzere reaksiyon verirler.



Yapılan bir çalışmada 9-aminofloren ve potasyum amidi amonyakla reaksiyona sokarak %50 verimle imin elde edilmiştir. Aynı şekilde benzihidril amin düşük bir verim verirken, benzihidril klorür eklendiğinde verim %78'e yükselir. Sekonder bir aminin alkali metal, kalsiyum magnezyum veya alüminyum metal amidin eter içerisinde dinitrillerle reaksiyon verir.

2.3.6.9 Yükseltgenme reaksiyonlarından

Primer ve sekonder alifatik aminler, hidroperoksid ve peroksidlerle de yükseltgenerek iminleri oluşturmaktadırlar.

Metilidenanilinler yukarıdaki reaksiyonların yanı sıra, aminlerin dehidrojenarasyonundan, fenollerin ve fenol eterlerin nitriller ile olan reaksiyonundan, nitroso bileşiklerinin etkin hidrojen içeren bileşikler ile verdiği reaksiyonlardan da elde edilebilmektedirler.

3. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE CİHAZLAR

3.1 Kimyasal Maddeler

1,10 Fenantrolin monohidrat, H_2SO_4 (oleum, %25 SO_3), dumanlı HNO_3 , DMF, NaCl, stearik asit, CuCl, hidroksiaminhidroklorür, aktif karbon Pd/C (%10 Pd), hidrazin hidrat (%80), salisilaldehit, stearik asit, silikajel tabakalar, kloroform, metil alkol, Merck firmasının, etil alkol, Riedel firmasının saf çözücü ve kimyasal maddeleridir.

3.2 Kullanılan Cihazlar

- 1- FTIR Spektrofotometre: Mattson 1000 FTIR (KBr tekniği ile) (YTÜ)
- 2 - 1H -NMR Spektrofotometre: Brucker AC-200 MHz (Çözücü olarak DMSO- d_6) (TÜBİTAK)
- 3 - Kütle Spektrofotometresi (MS): VG Zap Spect-FAB (TÜBİTAK)
- 4 - UV- Vis Spektrofotometre Philips PU 8700 UV-visible, Küvet 10-10.45 mm, Hellma, 100-QS (YTÜ)
- 5- TLC'de UV-VIS model, 50 Hz UVP (ultraviyole lamba) kullanıldı (YTÜ)
- 6- QM-2000-4 Bench-top continuous Spectrofluorometer
- 7- Elde edilen saf maddelerin erime noktaları "Electrothermal IA 9100" dijital erime noktası cihazında tayin edildi (YTÜ)
- 8- Su Banyosu Heisbad
- 9- Destile Su Cihazı Maxima Ultra- Pure Water
- 10- Analitik Terazı Agust Sauter D- 7470

3.3 Uygulanan Yöntemler

3.3.1 Potansiyometrik titrasyon yöntemi ile stabilite sabitlerinin tayini

M^{n+} ve B^{m-} gibi iki iyon, çözeltide reaksiyona girerek M_mB_n genel formülü ile ifade edilen bir kompleks teşkil eder. Stabilite iki veya daha fazla maddenin dengede bulunduğu

çözeltilerdeki assosiasyon miktarını ifade eder. Verilen şartlar altında assosiasyon ne kadar büyükse, oluşan kompleks o derece sağlamdır (Bekaroğlu,1972).

Stabilite sabitlerini tayin etmek için kinetik veya dengeye dayanan medotlar vardır. İlk defa Bjerrum tarafından uygulanan denge medotları arasında potansiyometrik, polarografik, optik ve spektroskopik metodlar en çok kullanılandır. Stabilite sabiti assosiasyon derecesinin bir ölçümüdür. Büyük stabilite sabitleri, kompleks konsantrasyonunun onu meydana getiren bileşenlerin konsantrasyonlarına oranla daha büyük olduğunu belirtir.

Genellikle metal komplekslerinin stabilitesi, metal iyonunun yükü, merkez iyonunun çapının küçüklüğü ve elektron ilgisi ile birlikte artar. Bunun sonucu, alkali metal iyonları kompleks teşkiline çok az eğilim gösterirler. Buna karşılık eğilimi en fazla olanlar geçiş metallerinin iyonlarıdır (Thöm ve Hancock,1985).

Ligandın tabiatının kompleksin stabilitesi üzerine olan etkisi ligandın bazikliği, ligand başına düşen metal şelat halka sayısı, şelat halkalarının büyüklüğü, sterik etki, rezonans etkileri ve donör atomunun cinsi gibi faktörlere bağlıdır. Ligandın ve ligandın metal iyonlarıyla vermiş olduğu komplekslerin stabilitelerini tayin etmek için potansiyometrik titrasyon metodu uygulanmıştır. 1.0 M NaNO_3 ile iyonik şiddet sabit tutuldu. Tüm titrasyon çözeltileri toplam hacim 25 cm^3 olacak şekilde hazırlandı ve sıcaklık 25°C'de sabit tutuldu. Titrasyon kabındaki çözelti azot atmosferinde magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Tüm titrasyon karışımlarının seyreltme işlemlerinde aynı miktarda etanol kullanıldı. Hazırlanan 25'er mL lik çözeltiler belirli hacimlerde 0.1'er M NaOH ile titre edilip pH ve potansiyel sabit kalana kadar beklendi ve tesbit edilen değerler kaydedildi. Çözeltideki pH değişimleri ölçülerek proton aktivitesi tesbit edildi. Daha sonra deneysel titrasyon değerlerinden yararlanarak ligand ve komplekslerinin stabilite sabitleri potansiyometrik olarak "TITFIT" bilgisayar programı yardımıyla elde edildi.

4. DENEYSEL KISIM

4.1 Sentezler

4.1.1 Daha Önce Sentezlenmiş Olan Başlangıç Maddeleri

4.1.1.1 5-Nitro-1,10-fenantrolin sentezi

30 g (166.6 mmol) 1,10-fenantrolin monohidrat 150 mL oleumda (% 25 SO₃) çözülür ve derişik HNO₃'ün (d=1,42 g/cm³, yaklaşık % 72) 80 mL si karıştırılarak ilave edilir. İlave öyle ayarlanmalıdır ki sıcaklık 170°C nin üstüne çıkmamalıdır. Nitrik asitin ilavesinden sonra 30 dakika daha sürekli karıştırılır. Reaksiyon karışımı dikkatli bir şekilde 2000 g. kırılmış buz üzerine dökülür. Kuvvetli asit çözeltisiyle muamele sonucunda, buz eridikten sonra nötral reaksiyon karışımı elde edilinceye kadar pH-kağıdı ile kontrol edilerek % 30 luk NaOH çözeltisiyle muamele edilir. Aşırı durumda turnusol kağıdının rengi dönünceye kadar yeterli sulandırılmış HNO₃ ilave edilir. 5-Nitro-1,10-fenantrolin çöker. Çökelti buncher hunisi kullanılarak süzülür. Reaksiyonun çözünebilir maddelerini ayırabilmek için ürün soğuk suyla yıkanır. 5- Nitro-1,10-fenantrolin açık sarı kristal yapılı bir bileşiktir. Oda sıcaklığında veya 40 °C kurutulabilir (Amouyal vd., 1990).

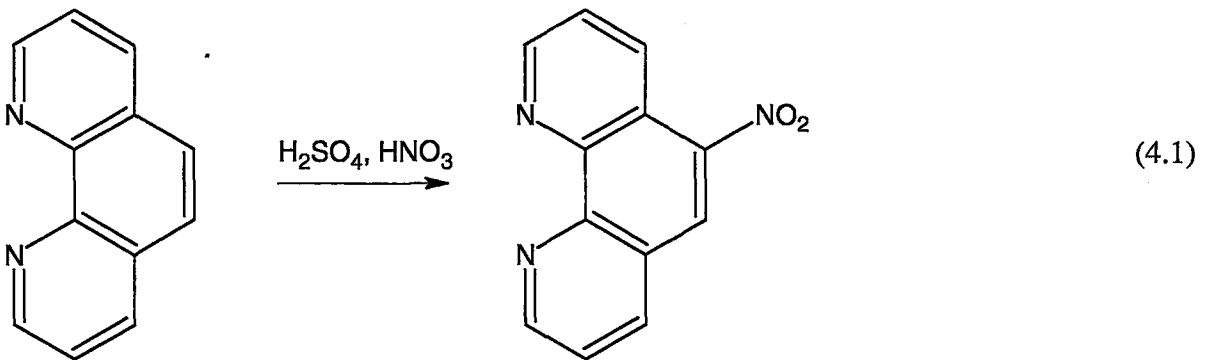
Formül : C₁₂H₇N₃O₂

Erime noktası : 197-198 °C

Verim : %65

UV-vis : λ_{max} = 295.0, 310.0 nm (Şekil 5.4)

IR(KBr) : ν=3080 (Ar-CH), 1625 (C=N), 1523, 1370 (-NO₂) cm⁻¹ (Şekil 5.5)



4.1.1.2 5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolin sentezi

4,0 g (17.8 mmol) 5-nitro-1,10-fenantrolin ve 8,0 g (118.9 mmol) hidroksilamin hidroklorürün 100 mL. etanol içindeki süspansiyonuna 15 dak. reflux yaptırılır. Damlatma hunisi ile 100 mL etanol içinde hazırlanmış 9.0 g (160,4 mmol) KOH' in çözeltisi 45 dak. içinde damla damla ilave edilir. Reaksiyon karışımı 30 dak. daha reflux yaptırılarak soğumaya bırakılır ve 300 mL buz-soğuk su karışımına dökülür. Çökelti süzülür ve soğuk su sonra metanol ve CHCl_3 ile yıkanır ve kurutulur. Ürün etil alkolde ve CHCl_3 'de çözünüyor (Bolger vd., 1996).

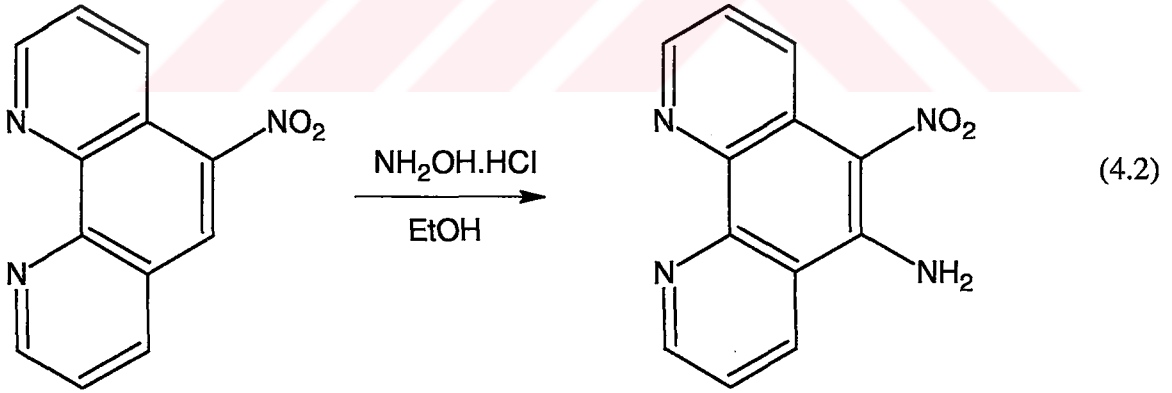
Formül : $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$

Erime Noktası : 300 °C

Verim : % 29

UV-vis : $\lambda_{\text{max}} = 299.0, 406.0 \text{ nm}$ (Şekil 5.6)

IR(KBr) : $\nu=3401, 3285(-\text{NH}_2), 1651(\text{C}=\text{N}-\text{C}), 1598, 1268(-\text{NO}_2) \text{ cm}^{-1}$ (Şekil 5.7)



4.1.1.3 5,6-Diamino –1,10- fenantrolin sentezi

0,2 g (0.83 mmol) 5-Nitro-6-amino –1,10-fenantrolinin ve 0,1 g Pd/C (%10 Pd)'in 200 mL etanol içindeki karışımına reflüx yaptırılırken 1,0 mL (17.2 mmol) hidrazin hidrat damla damla 15 dak. ilave edilir. Reaksiyon karışımı 3-4 saat daha reflux edilir ve sıcakken süzülür. Vakum altında konsantre hale getirildikten sonra sarı renkteki ürün petrol eteri ilavesiyle soğuk filtrat'tan çöktürülür. Çökelti süzülür ve soğuk su sonra metanol ve CHCl_3 ile yıkanır ve kurutulur.

Formül : $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4$

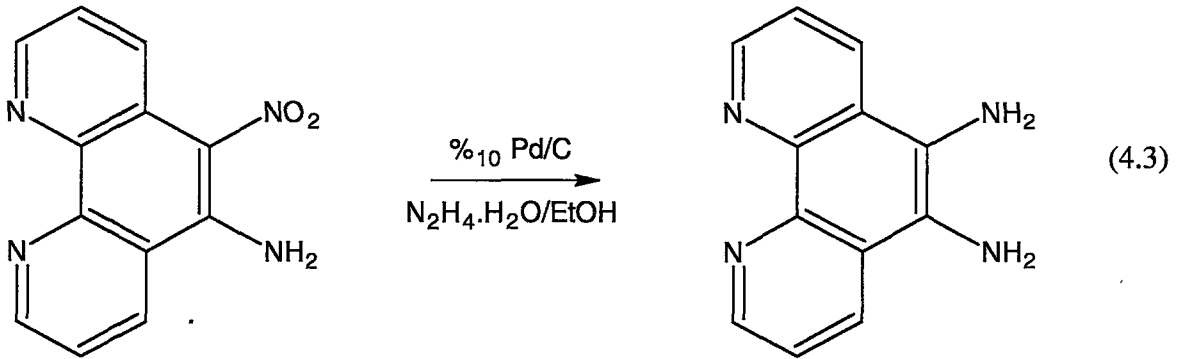
Erime Noktası : 300 °C üzerinde

Verim : % 65

UV-vis : $\lambda_{\text{max}} = 295.0, 360.0, 388.0 \text{ nm.}$ (Şekil 5.8)

IR(KBr) : $\nu=3387, 3285 (-\text{NH}_2), 3050 (\text{Ar-CH}), 1676 (\text{C=N}) \text{ cm}^{-1}$ (Şekil 5.9)

$^1\text{H NMR}$: $\delta= 7.2\text{-}8.6 \text{ (m, 6H, Ar-H)}, 4.6 \text{ (s, NH}_2\text{)}(\text{D}_2\text{O ile kayboldu})$ (Şekil 5.10)



4.1.1.4 5,6-Bis(salisilidenimino)-1,10-fenantrolin sentezi

1 mmol (210 mg) 5,6-diamino-1,10-fenantrolin 10 mL susuz etanolde çözüldü ve 2 mmol (122 mg) salisil aldehit ile muamele edildi. Karışım su banyosunda yarım saat reflüks yapıldı ve sarı portakal rengi bir ürün elde edildi. Ürün süzöldü ve salisil aldehitin fazlası su ile yıkanarak uzaklaştırıldı.

Formül : $C_{26}H_{18}N_4O_2$

Erime Noktası : $360^{\circ}C$ üzerinde

Verim : % 28

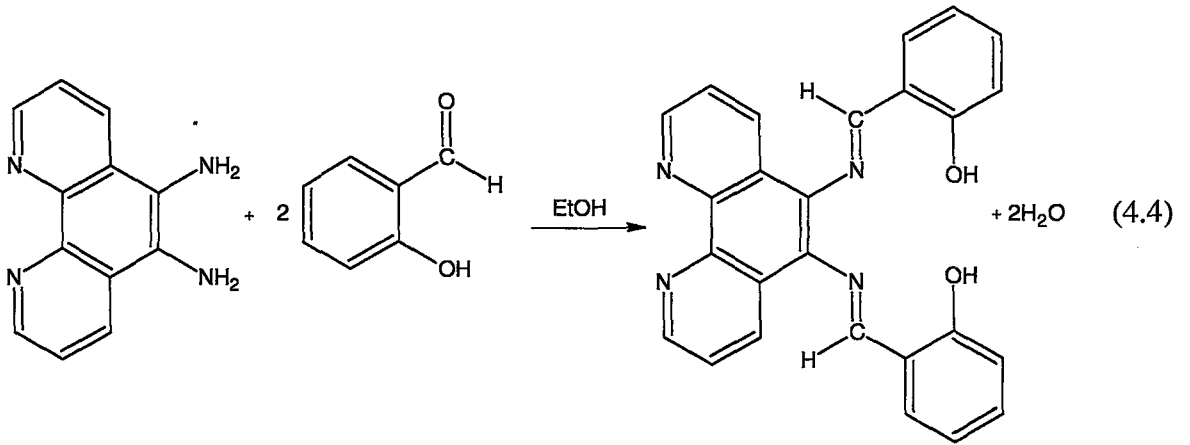
UV (DMSO) : $\lambda_{max} = 330.9$ nm (Şekil 5.11)

IR (KBr) : $\nu = 3055$ (Ar), 1625 (C=N-C), 1574 , 757 (Ar) cm^{-1} (Şekil 5.12)

1H NMR(DMSO) : $\delta=13.81$ (OH)(D_2O ile kayboldu), 9.05 (d, 2H, CH=N), 8.92 (s, 2H, CH=N), $8.21-7.82$ (m, 4H, Ar-H), $7.45-7.06$ (m, 8H, Ar-H) ppm (Şekil 5.13).

Yüzde bileşimi : $C_{26}H_{18}N_4O_2$ (418 g/mol) C, 74.64; H, 4.30; N, 13.39.

Bulunan : C, 74.86; H, 4.1; N, 13.66.



4.1.2 Yeni Maddelerin Sentezi

4.1.2.1 2(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10] fenantrolin-5-iliminometil)fenil stearat (FS) sentezi

0.3 mmol (121.9mg) salisil aldimin ligandı 20 mL DMF'de ısıtılarak çözüldü. 0.6 mmol (166 mg) Stearik asitde 5 mL DMF'de çözüldü. Her iki çözeltide 100 mL'lik balonda karıştırılarak derişik H_2SO_4 ile pH=4'e ayarlandı. Karışım su banyosunda 90 °C de 4-5 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Çözelti karışımı 100 mL 4 M NaCl çözeltisine boşaltıldı. Çözelti dietileter ile 4 defa ekstrakte edildi. Daha sonra eter evaporatörde uzaklaştırıldı. Madde etüvde 40 °C'de kurutuldu. Açık sarı toz bir madde elde edildi.

Formül : $C_{62}H_{86}O_4N_4$

Erime noktası : 350 °C'nin üzerinde

Verim : % 58

Molekül ağırlığı : 951(950.6) g/mol.

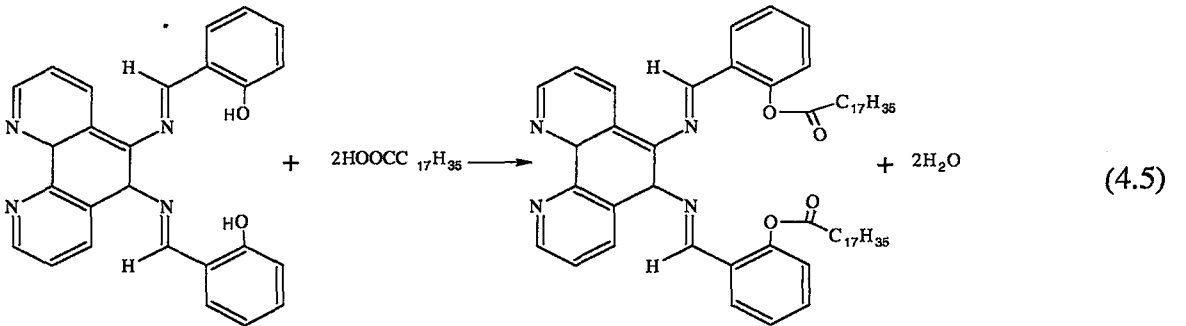
Çözünürlük : DMF, DMSO, Etanol (çok az)

UV (DMSO) : $\lambda_{max} = 278.0, 331.0$ nm (Şekil 5.14).

IR (KBr) : $\nu=3029$ (Ar), 2914-2849 ($-CH_2-$), 1709 ($-C=O$) gerilmesi, (1675) 1651($-N=C-H$), 1625 ($C=N-C$) cm^{-1} (Şekil 5.15).

1H -NMR (DMSO) : $\delta = \sim 0.9$ (t, $-CH_3-$), 1.2 (m, $-CH_2-$), 2.2 (t, $-O=C-CH_2$), 7.2-8.25 (m, Ar-H), 7.5 (m, Ar-H), 8.5 (s, 2H, $CH=N$), 9.3 (s, 2H, $CH=N$) (Şekil 5.16).

Maddenin MS spektrumunda m/z (M^+) 948 g olarak bulundu (Şekil 5.17).



4.1.2.2 2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10] fenantrolin-5-iliminometil)fenil stearat (FS) bakır(I) kompleksinin sentezi

0.021 mmol (20mg) ligand 10 mL DMF'de çözüldü. 0.01 mmol (1mg) CuCl 10 mL DMF'de çözülerek liganda dikkatli bir şekilde ilave edildi. Reaksiyon karışımı 3 saat süreyle soğukta karıştırıldı. Oda sıcaklığında bekletildiğinde yeşil bir çökelti oluştu. Kullanılan çözücünün (DMF) bir miktarı evaporatörde uzaklaştırıldı. Çökelti süzüldü ve kurutuldu.

Formül : $(C_{124}H_{172}N_8O_8Cu)Cl$

Erime Noktası : $350^{\circ}C$ 'nin üzerinde

Verim : % 23

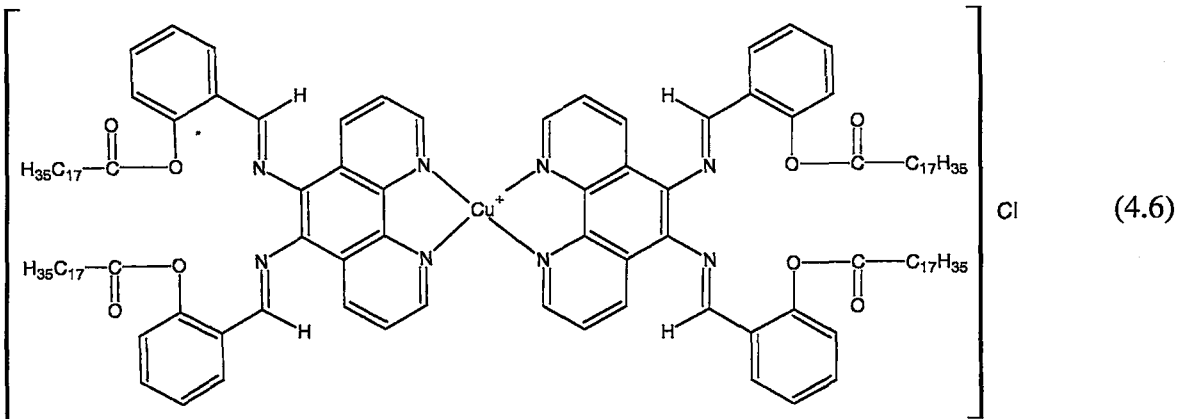
Molekül Ağırlığı : 2001 g/mol

Çözünürlük : DMSO, DMF

UV (DMSO) : $\lambda_{max} = 286.0, 327.0$ nm (Şekil 5.18).

IR(KBr) : $\nu = 2921-2851$ ($-CH_2-$), 1682 ($-C=O$) gerilmesi, 1632 ($C=N-C$), $1676(1651)$ ($N=C-H$), 3060 (Ar) cm^{-1} (Şekil 5.19).

1H -NMR (DMSO) : $\delta = 0.9$ (t, $-CH_3-$), 1.2 (m, $-CH_2-$), 2.5 (t, $O=C-CH_2$), $6.3-8$ (Ar-H), 7.6 (Ar-H), 8.35 (2H,s, $CH=N$), 9.2 (2H,s, $CH=N$) (Şekil 5.20).



4.1.2.3 2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10]fenantrolin-5-iliminometil)fenil stearat (FS) bakır(II) kompleksinin sentezi

0.021 mmol (20 mg) ligand 10 mL DMF de çözüldü. Daha sonra 0.01 mmol (2.1 mg) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 10 mL DMF de çözülerek liganda dikkatlice ilave edildi. Reaksiyon karışımı üç saat süreyle 60°C de geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığında bekletildiğinde yeşil bir çökelti oluştu. Kullanılan çözücünün bir miktarı evaporatörle uzaklaştırıldı. Çökelti süzülme ve kurutuldu.

Formül : $(\text{C}_{124}\text{H}_{172}\text{N}_8\text{O}_8\text{Cu})(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Erime Noktası : 350°C 'nin üzerinde

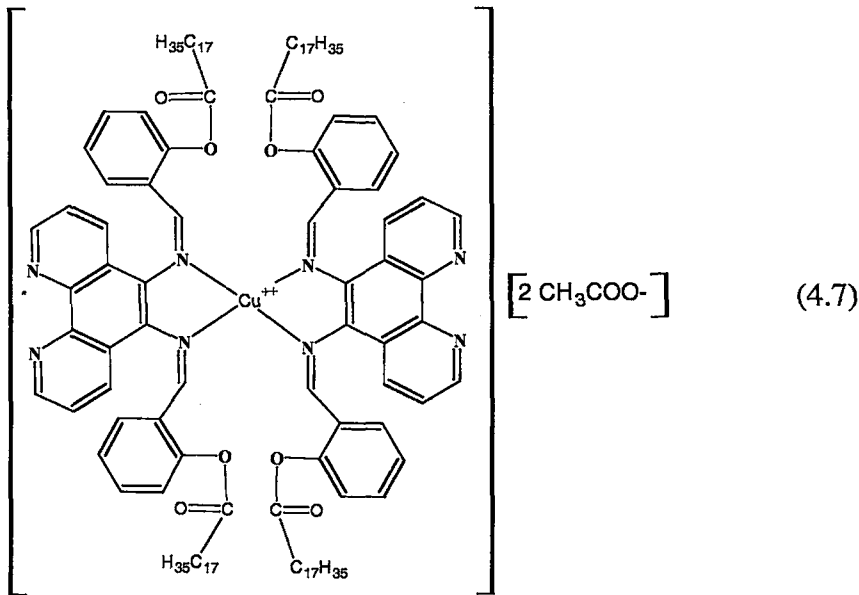
Verim : % 22

Molekül Ağırlığı : 2024.5 g/mol

Çözünürlük : DMSO, DMF

UV (DMSO) : $\lambda_{\text{max}} = 285.0, 331.0 \text{ nm}$ (Şekil 5.21).

IR(KBr) : $\nu = 2922-2852$ ($-\text{CH}_2-$), 1660 ($-\text{C}=\text{O}$) gerilmesi, 1603 ($-\text{C}=\text{N}-\text{C}$), $1675(1651)$ ($-\text{N}=\text{CH}$) cm^{-1} (Şekil 5.22).



4.1.2.4 2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10] fenantrolin-5-iliminometil)fenil stearat (FS) nikel(II) kompleksinin sentezi

0.021 mmol (20 mg) ligand 10 mL DMF de çözüldü. Daha sonra 0.01mmol (2.61 mg) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 10 mL DMF de çözülerek liganda dikkatli bir şekilde ilave edildi. Reaksiyon karışımı üç saat süreyle 60°C de geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığında bekletildiğinde yeşil bir çökelti oluştu. Kullanılan çözücünün bir miktarı evaporatörle uzaklaştırıldı. Çökelti süzüldü ve kurutuldu.

Formül : $(\text{C}_{124}\text{H}_{172}\text{N}_8\text{O}_8\text{Ni})(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Erime Noktası : 350°C 'nin üzerinde

Verim : % 20

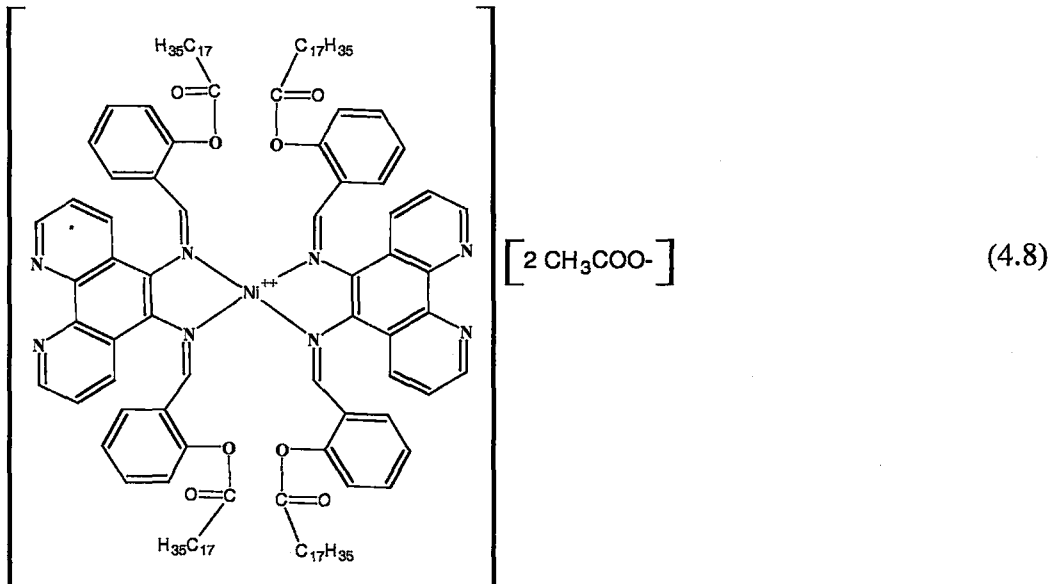
Molekül Ağırlığı : 2079 g/mol

Çözünürlük : DMSO, DMF

UV (DMSO) : $\lambda_{\text{max}} = 286.0, 335.0 \text{ nm}$ (Şekil 5.23)

IR(KBr) : $\nu = 2921\text{-}2851$ ($-\text{CH}_2-$), 1660 ($-\text{C}=\text{O}$) gerilmesi, 1579 ($-\text{C}=\text{N}-\text{C}$), $1675(1651)$ ($-\text{N}=\text{C}-\text{H}$) cm^{-1} (Şekil 5.24)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) : $\delta = \sim 0.9$ (t, $-\text{CH}_3$), 1.2 (m, $-\text{CH}_2$), 2.4 ($\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2$), $6.2\text{-}8$ (Ar-H), 7.2 (m, Ar-H), 8.3 (m, $\text{CH}=\text{N}$), 9.2 (s, $\text{CH}=\text{N}$) (Şekil 5.25).



4.1.2.5 2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10] fenantrolin-5-İliminometil)fenil stearat (FS) kobalt (II) kompleksinin sentezi

0.021 mmol (20 mg) ligand 10 mL DMF de çözüldü. Daha sonra 0.01mmol (2.49 mg) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 10 mL DMF de çözülerek liganda yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon karışımı üç saat süreyle 60 °C de geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığında bekletildiğinde koyu kahverengi bir çökelti oluştu. Kullanılan çözücünün bir miktarı evaporatörle uzaklaştırıldı. Çökelti süzüldü ve kurutuldu.

Formül : $(\text{C}_{124}\text{H}_{176} \text{N}_8\text{O}_{10}\text{Co})(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Erime Noktası : 350 °C'nin üzerinde

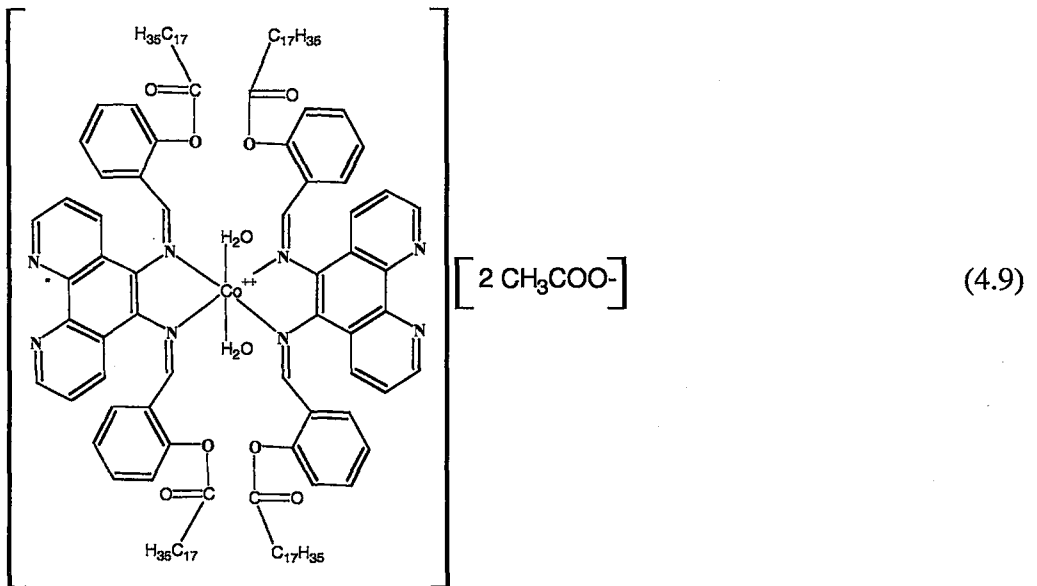
Verim: : % 23

Molekül Ağırlığı : 2115 g/mol

Çözünürlük : DMSO, DMF

UV (DMSO) : $\lambda_{\text{max}} = 289.0, 355.0 \text{ nm}$ (Şekil 5.26)

IR(KBr) : $\nu = 2925\text{-}2853$ ($-\text{CH}_2-$), 1670 ($-\text{C}=\text{O}$) gerilmesi, 1585 ($-\text{C}=\text{N}-\text{C}$), 1675 (1651) ($\text{N}=\text{C}-\text{H}$) cm^{-1} (Şekil 5.27).



5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Deneysel çalışmaya 1,10-fenantrolinin derişik sülfirik asit ve dumanlı nitrik asit ile nitrolama reaksiyonu sonucunda, 5-nitro-1,10-fenantrolin sentezi ile başlanmış, daha sonra, 5-nitro-1,10-fenantrolin KOH'li ortamda, hidroksilamin hidroklorürün etanoldeki çözeltisi ile aminlenmiş 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolin elde edilmiş ve 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolin hidrazin hidrat ve Pd/C ile indirgenerek, 5,6-diamino-1,10-fenantrolin literatürde belirtildiğı gibi sentezlenmiştir. 5,6-diamino-1,10-fenantrolinin ve salisilaldehitin etanollü ortamda kondenzasyon reaksiyonundan bir Schiff bazı olan 5,6-bis(salisilidenimino)-1,10-fenantrolin elde edildi (4.4). Elde edilen bu maddenin, stearik asit ile olan reaksiyonundan yeni bir Schiff bazı ligandı olan 2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10] fenantrolin-5-iliminometil)fenil stearat (FS) sentezlendi. Daha sonra bu ligandın Cu(I), Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen FS ligandı ve metal komplekslerinin sıvı kristal özelliğı polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama (DSC) ile incelendi. Elde edilen sonuçlarda ligand ve komplekslerinin sıvı kristal özelliğinin bulunmadığı gözlemlendi. FS ligandının kristal yapısını gösteren fotoğraf Şekil 5.1'de görölmektedir.



Şekil 5.1 FS ligandının fotoğrafı

¹H-NMR Değerleri

5,6-Diamino-1,10-fenantrolinin ¹H-NMR spektrumunda 7.2-8.6 ppm de 1,10-fenantrolin protonlarına ait multipler halinde, 4.6 ppm'de –NH₂ protonlarına ait singlet halinde pikler gözlenmiştir (Şekil 5.10).

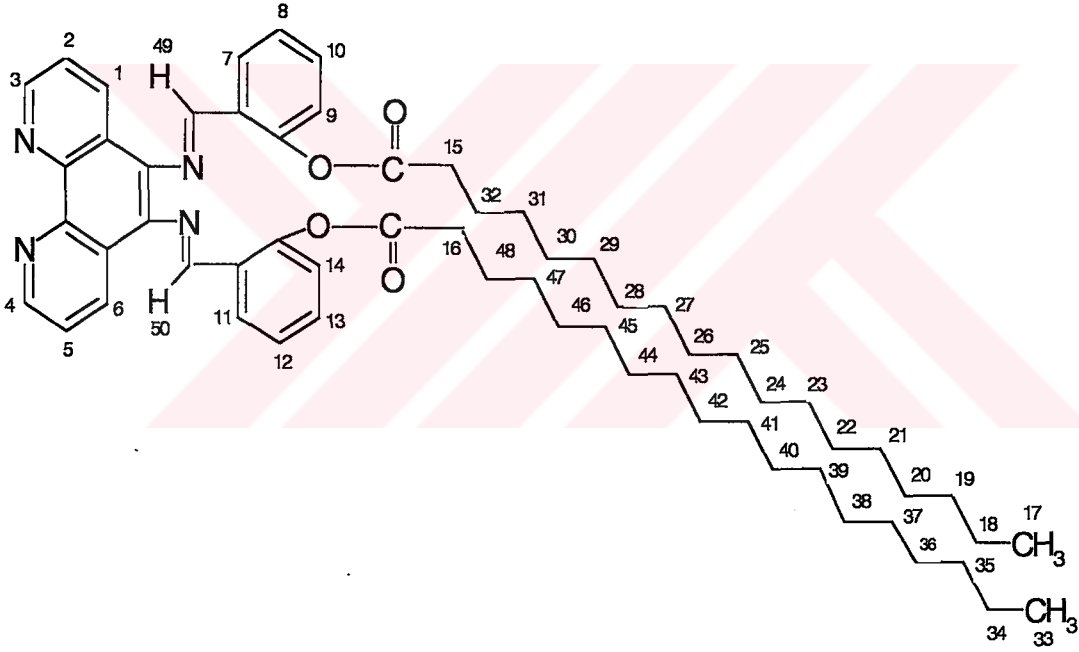
5,6-Bis(salisilidenimino)-1,10-fenantrolin ligandının ¹H-NMR spektrumunda, 4.6 ppm'de –NH₂ protonlarına ait pik kaybolmuş, 13.81 ppm'de –OH grubuna ait bir pik, 9.05 ppm'de 1,10-fenantrolin halkasındaki imine ait dublet halinde 2H lık bir pik, 8.92 ppm'de schiff bazındaki imine ait singlet halinde bir pik, 8.21-7.82 ppm'de 1,10-fenantrolin protonlarına ait multipler halinde, 7.45-7.06 ppm'de fenil protonlarına ait multipler halinde pikler gözlenmiştir (Şekil 5.13).

FS Ligandının ¹H-NMR spektrumunda; 5,6-Bis(salisilidenimino)-1,10-fenantrolin ligandında 13.81 ppm'de görülen –OH grubuna ait pik gözlemlenmemiştir. 0.9 ppm de alifatik zincir ucundaki –CH₃ lere ait bir triplet, 1.2 ppm de alifatik –CH₂ lere ait multipler, 2.2 ppm de –O=C-CH₂ lere ait triplet halinde pikler gözlemlenmiştir. 7.2 ppm de 1,10-fenantrolinin (2,5) konumundaki protonlarına ait multipler halinde, 8.25 ppm de 1,10-fenantrolin (1,6) konumundaki protonlarına ait multipler halinde, 9.3 ppm de 1,10-fenantrolin halkasında yer alan imine (3,4) ait 2H lık, 8.5 ppm de Schiff bazındaki imine ait 2H lık singlet halinde pikler, 7.5 ppm de fenil protonlarına ait multipler halinde pikler ve ayrıca 2.5 ppm de DMSO ya ait, 3.5 ppm de DMSO suyuna ait pikler gözlemlenmiştir. ¹H NMR spektrumu alınmasında molekül içinde elektronegatif atoma bağlı proton olmadığı düşünüldüğünden döteryum ile yer değiştirme işlemi yapılmamıştır. Sonuç olarak –OH grubuna ait piklerin yok olması, alifatik –CH₂ lere ve O=C-CH₂ lere ait piklerin gözlemlenmesi ligandın yapısını desteklemektedir (Şekil 5.16).

FS Ligandının Cu(I) kompleksinin ¹H-NMR spektrumunda ise; 0.9 ppm de alifatik zincir ucundaki –CH₃ lere ait triplet, 1.2 ppm de alifatik –CH₂ lere ait multipler bir pik, 2.5 ppm de –O=C-CH₂ lere ait pik gözlemlenmiştir. 6.3 ppm de fenantrolinin (2,5) konumundaki protonları, 8 ppm de (1,6) konumundaki protonları, 9.2 ppm de fenantrolin halkasında yer alan imine (3,4) ait 2H lık singlet halinde, 8.35 ppm de Schiff bazındaki imine ait 2H lık singlet halinde, 7.6 ppm de fenil protonlarına ait multipler halinde pikler, 2.5 ppm de DMSO'ya, 3.5 ppm de DMSO suyuna ait pikler gözlenmiştir (Şekil 5.20).

FS Ligandının iki değerlikli komplekslerinden Ni(II) kompleksinin NMR spektrumunda ise; yine 0.9 ppm de alifatik zincir ucundaki CH₃ lere ait triplet, 1.2 ppm de alifatik –CH₂ lere ait multiplet halinde, 2.4 ppm de –O=C-CH₂ lere ait, 6.2 ppm de 1,10-fenantrolinin (2,5) konumundaki protonlarına, 8 ppm de 1.6 konumundaki protonları, 9.2 ppm de 1,10-fenantrolin halkasında yer alan (3,4) imine ait singlet, 8.3 ppm de Schiff bazındaki imine ait multiplet halinde absorpsiyon pikleri, 7.2 ppm de fenil protonlarına ait multiplet şeklinde pikler gözlenmiştir (Şekil 5.25).

Sonuç olarak tüm maddelerin ¹H-NMR spektrumlarında alifatik ve aromatik gruplara ait pikler beklenen yerlerinde tespit edilebilmişlerdir.



Şekil 5.2 FS ligandının moleküler yapısı

IR Spektrumu Değerleri

5,6-Diamino-1,10-fenantrolin maddesinin eldesi ile ilgili IR spektrumları Şekil 5.5, Şekil 5.7, Şekil 5.9'da görülmektedir. NF'nin IR spektrumunda 1523 ve 1370 cm^{-1} de gözlenen kuvvetli absorpsiyon piki, $-\text{NO}_2$ grubuna ait gerilme pikidir ve $-\text{NO}_2$ grubunun oluştuğunu göstermektedir. NAF'nin IR spektrumunda $3401-3285\text{ cm}^{-1}$ de görülen pik $-\text{NH}$ gerilmesine aittir ve $-\text{NH}_2$ nin fenantrolin halkasına substitue olduğunu göstermektedir. DAF'nin IR spektrumunda ise $-\text{NO}_2$ ye ait absorpsiyon piki kaybolmakta ve karakteristik $-\text{NH}_2$ piki ortaya çıkmaktadır. IR değerleri literatür değerleri ile benzerlik göstermektedir (Amouyal vd., 1990; Bolger vd., 1996).

5,6-Bis(Salisilidenimino)-1,10-Fenantrolin ligandının IR spektrumunda; $-\text{OH}$ gerilme bantları azometin($-\text{C}=\text{N}$)'in N atomları ile hidrojen köprü bağları oluşmasından dolayı gözlenmemiştir. 3055 cm^{-1} de aromatik $-\text{CH}$ lar, 1625 cm^{-1} de Schiff bazındaki imin ($\text{C}=\text{N}-\text{C}$) gerilme bandı, $1574, 757\text{ cm}^{-1}$ de aromatik $-\text{CH}$ lar görülmektedir (Şekil 5.12).

FS ligandının IR spektrumunda ise 3029 cm^{-1} de aromatik $-\text{CH}$ lar, 1625 cm^{-1} de Schiff bazındaki imin ($-\text{C}=\text{N}-\text{C}$) gerilme bandı, $1675(1651)\text{ cm}^{-1}$ de 1,10-fenantrolinin $-\text{N}=\text{C}$ leri görülmektedir. 1709 cm^{-1} de $-\text{C}=\text{O}$ pikinin görülmesi yapıya karbonil grubunun, $2914-2849\text{ cm}^{-1}$ de alifatik $-\text{CH}$ gerilmesinin görülmesi de $-\text{CH}_2$ gruplarının yapıya bağlandığını göstermektedir (Şekil 5.15).

Bu ligandın Cu(I) kompleksinde ise 3060 da aromatik $-\text{CH}$ lar, 1682 cm^{-1} de $-\text{C}=\text{O}$ piki, 1632 cm^{-1} de Schiff bazındaki imin ($-\text{C}=\text{N}-\text{C}$) gerilme bandı, $2921-2851\text{ cm}^{-1}$ de alifatik $-\text{CH}_2$ gerilmesi görülmektedir. $1676(1651)\text{ cm}^{-1}$ de 1,10-fenantrolinin $-\text{N}=\text{C}-\text{H}$ leri görülmekte ve liganda göre bu grupta az bir kayma gözlenmektedir (Şekil 5.19). Bu durumda bize metalin liganda 1,10-fenantrolinin N atomları üzerinden bağlandığı göstermektedir.

Cu(II) kompleksinde ise $2922-2852\text{ cm}^{-1}$ de alifatik $-\text{CH}$ gerilmesi, 1660 cm^{-1} de $-\text{C}=\text{O}$ piki gözlenmiştir. 1603 cm^{-1} de ise Schiff bazındaki imin ($-\text{C}=\text{N}-\text{C}$) gerilme bandı görülmekte, ligandda 1625 cm^{-1} de görülen bu grup metal kompleksinde daha kısa dalgaboyuna kaymıştır (Şekil 5.22). Bu durumda bize metalin azometinin N atomları ile bağ teşkil ettiğini göstermektedir.

Ni(II) kompleksinde de yine 2921-2851 cm^{-1} de alifatik $-\text{CH}$ gerilmesi, 1660 cm^{-1} de $-\text{C}=\text{O}$, 1579 cm^{-1} de ise Schiff bazındaki imin ($-\text{C}=\text{N}-\text{C}$) gerilme bandı görülmektedir. Ligandda 1625 cm^{-1} de görülen bu grup metal kompleksinde daha kısa dalga boyuna kaymıştır. Bu da bize metalin liganda azometin grubunun N atomlar üzerinden bağlandığını göstermektedir (Şekil 5.24).

Co(II) kompleksinde de 2925-2853 cm^{-1} de alifatik $-\text{CH}$ gerilmesi, 1670 cm^{-1} de $-\text{C}=\text{O}$ piki, 1585 cm^{-1} de Schiff bazındaki imin ($-\text{C}=\text{N}-\text{C}$) gerilme bandı görülmektedir. Ligandda 1625 cm^{-1} de görülen bu grup metal kompleksinde daha kısa dalga boyuna kaymıştır. Bu da bize metalin liganda azometin grubunun N atomları üzerinden bağlandığını göstermektedir (Şekil 5.27).

UV Spektrumu Değerleri

FS ligandı ve FS ligandının Cu(I) kompleksinin uv spektrumu incelendiğinde komplekste absorbansın düştüğü, dalga boyunun ise daha uzun dalgaboyuna kaydığı gözlenmiştir (Şekil 5.28).

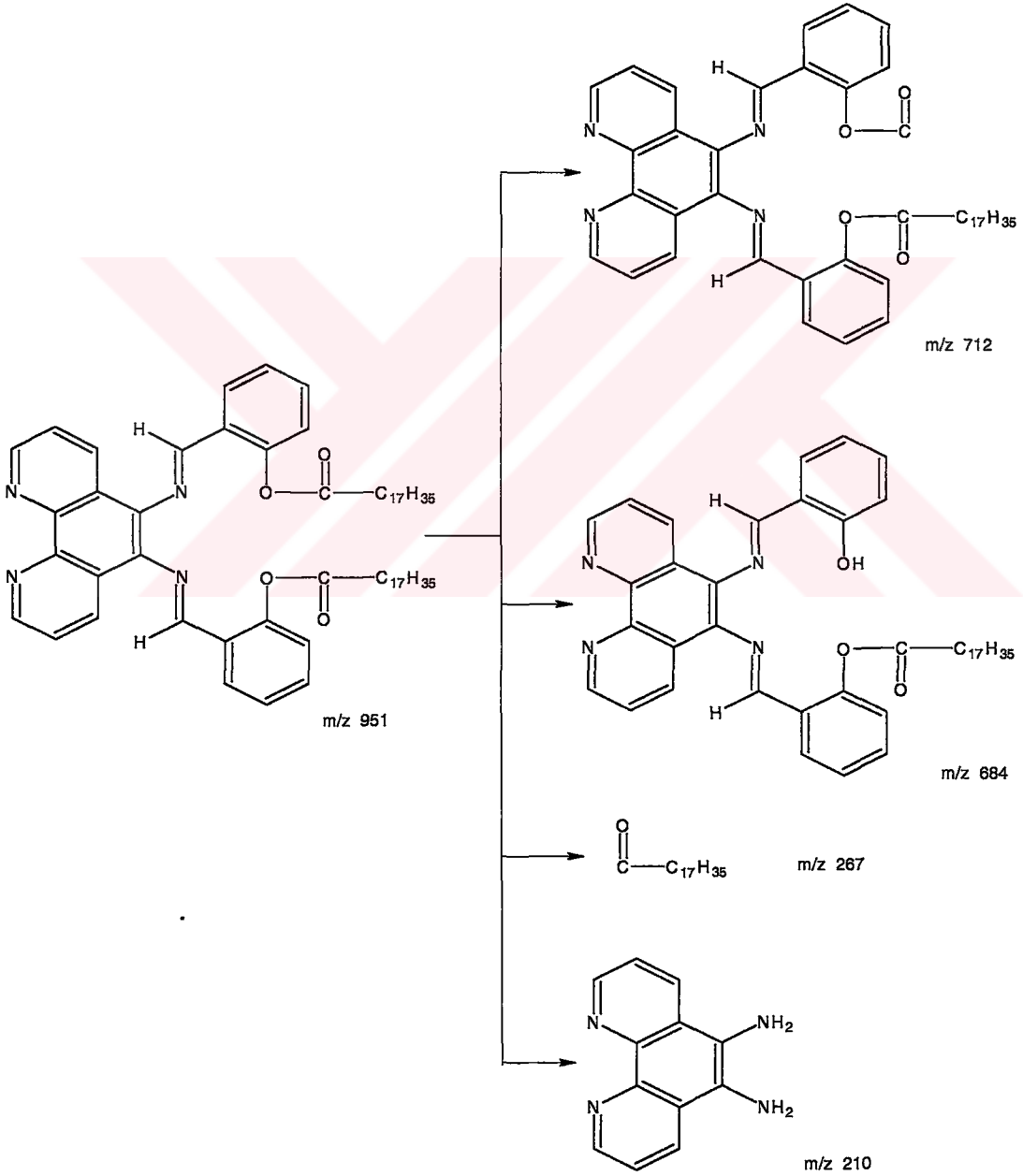
FS ligandı ve Cu(II), Co(II), Ni(II) komplekslerinde de sıra ile absorbansların düştüğü ve λ_{max} lar daha uzun dalgaboyuna kaydığı görülmüştür (Şekil 5.29). UV spektrumunda ligand ve komplekslerde bulunan ($\text{C}=\text{N}$) grubuna ait 360 nm' den aşağı bölgede ($n-\pi^*$) ve ($\pi-\pi^*$) geçişlerine ait kuvvetli bantlar gözlenmektedir. Literatürde belirtildiği gibi 280 nm de görülmesi beklenen $-\text{C}=\text{O}$ grubuna ait $n-\pi^*$ geçişlerinin ligand ve komplekslerimizde 270-290 nm arasında absorpsiyon pikleri halinde ortaya çıktığı görülmüştür.

Komplekslerde yük transfer geçişleri nedeni ile pikler genişlemekte ve batokromik etki ile liganddan ayırt edilmektedir.

MS Spektrumu Değerleri

Ligandın alınan LC\MS (API-ES) analizleri sonucu elde edilen spektrumundan molekülüne ait negatif moleküler iyon piki 948 [$M-3H^1$] olarak belirlendi (Şekil 5.17).

Liganda ait bu negatif moleküler iyon piki ile diğer fragmentasyonlardan gözlenen m/z oranları sırasıyla 210, 267, 684, 712 olarak belirlendi. Elde edilen bu spektrum değerleri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 5.3 FS ligandının LC-MS fragmentasyon türleri

Fluoresans Spektrumu Değerleri

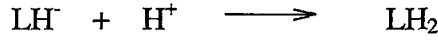
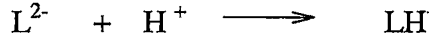
Sentezlenen FS ligandının floresans karakteri, 75 watt ksenon lamba içeren PTI QM-2000-4 Bench-Top model süregen hal (Steady State) spektrofotometre ile incelendi. Eksitasyon ve emisyon slitleri 2 nm olarak ayarlandı, ölçümler için kuvars küvet kullanıldı. Yapılan denemeler sonucu optimum eksitasyon dalga boyunun 382 nm olduğu belirlendi ve maksimum floresans emisyon şiddeti 451 nm’de gözlemlendi. 382 nm’de yapılan uyarma ile ligandın 10^{-3} M, 10^{-4} M, 10^{-5} M DMSO’daki çözeltilerinin floresans grafikleri elde edildi (Şekil 5.30). Bu grafiklerde, ligandın floresans şiddetinin konsantrasyon artışı ile yükseldiği ve bu konsantrasyon artışının floresans emisyonu üzerinde sönmüleme (quenching) etkisi yapmadığı görülmektedir.

10^{-3} M ligand çözeltilerine, 10^{-3} M 100 μ L Cu(I), Cu(II), Ni(II), Co(II) metal çözeltileri ilavesi ile ligandın floresans emisyonunda, kompleks oluşumundan kaynaklanan ve meydana gelen metal kompleksine özgü gerçekleşen farklı miktarlarda sönmülemeler gözlenmektedir (Şekil 5.31). Buna göre en zayıf sönmüleme Cu(I) kompleksinde en güçlü sönmüleme ise Co(II) kompleksinde meydana gelmektedir. Bu sonuçlar, sentezlenen diester ligandının bazı geçiş metallerinin florometrik yöntemle kantitatif tayinleri için kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

Potansiyometrik Tetkikler

Ligandların Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin stabilite ve protonasyon sabiti değerleri potansiyometrik titrasyon metodu kullanılarak, TITFIT bilgisayar programı ile hesaplanmıştır. Bu titrasyon ortamının iyonik şiddetini sabit tutmak için 0.1 M NaNO₃ çözeltisi, titrasyon sırasında pH ölçümleri için kombine cam elektrod kullanılmıştır. pH tetkiklerinde, kalibrasyon işlemleri pH: 4 ve 7 tamponları ile yapılmıştır.

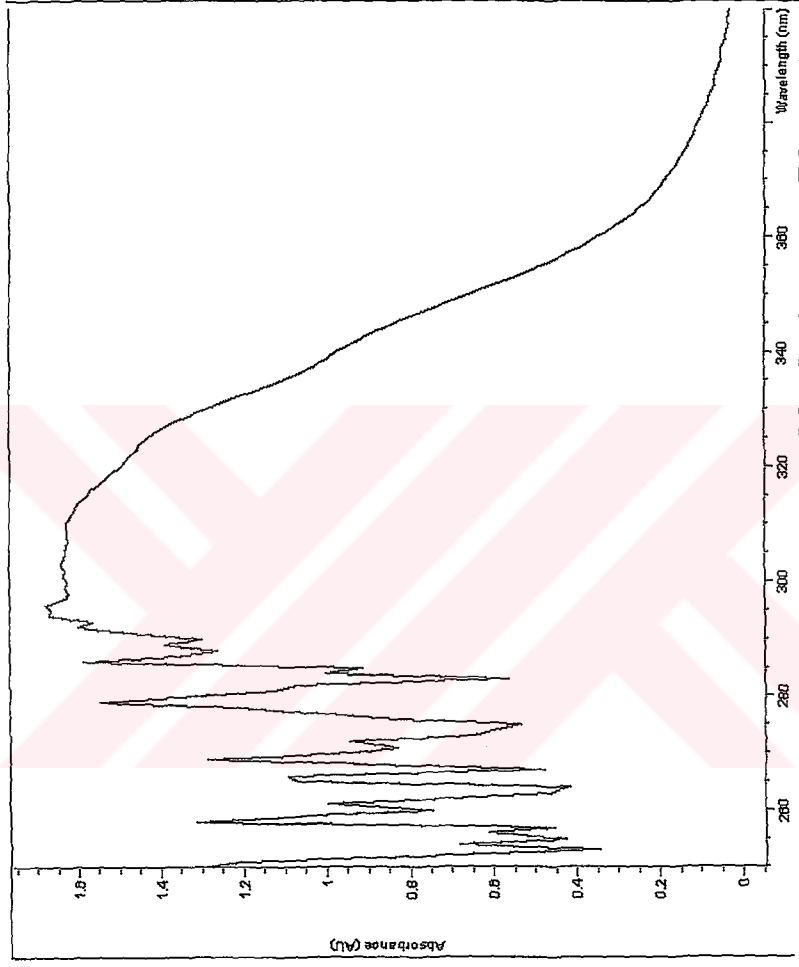
Ligandın protonasyon sabitlerinin değerleri $\log K_1 = 18.6$, $\log K_2 = 11.2$, $\log K_3 = 6.08$ olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.1). Bunlarla ilgili denklemler aşağıdaki gibidir:



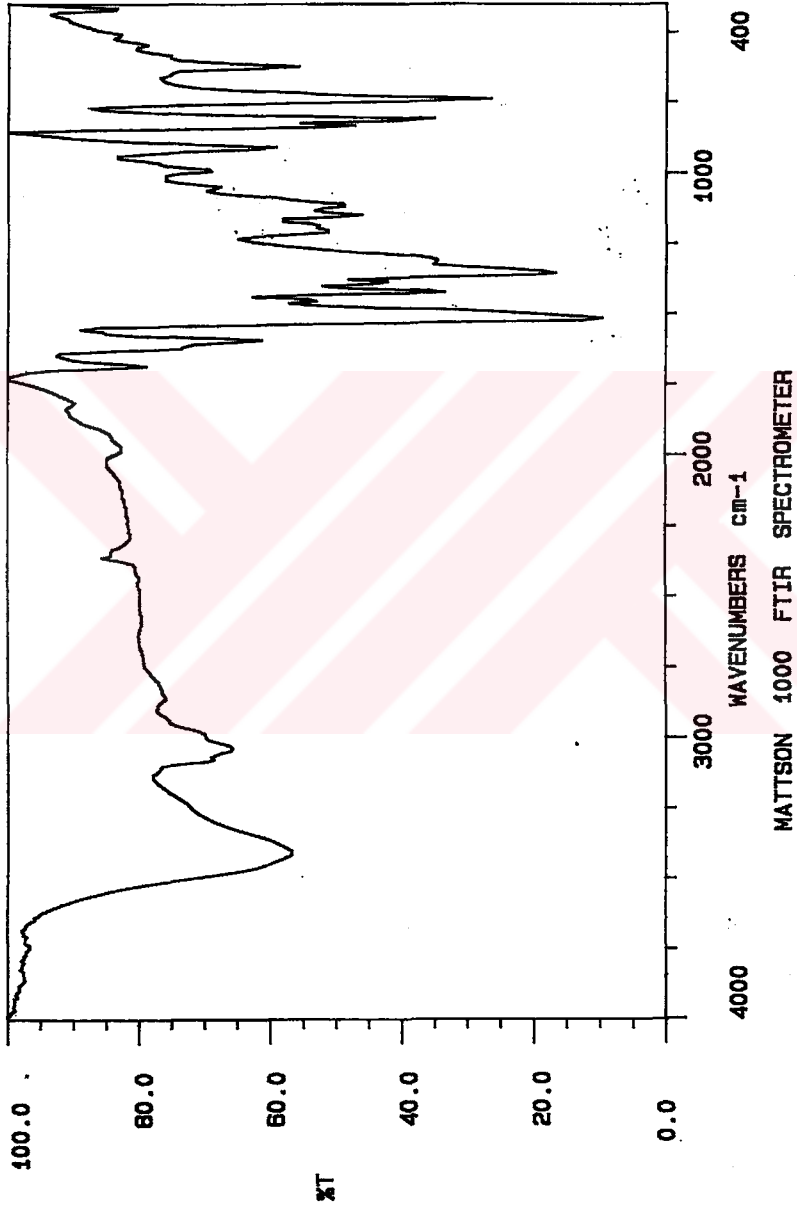
Şekil 5.32’de görüldüğü gibi H_3L^+ ligand türü pH=2-9 arasında oluştu. H_2L ligand türü pH=4-12 aralığında oluşmaktadır. LH^- pH=9’da oluşmaya başladı, L^{2-} ise pH=2-6.5 arasında oluştuğu görüldü.

Şekil 5.33’de verilen diagram Cu(II) iyonları ile LH_2 içeren çözeltide kompleks oluşumunu göstermektedir. Kompleksleşme yaklaşık pH=2’de $CuLH_2^{2+}$ oluşumu başladı ve pH=5’de bir maksimum gösterdi. $CuLH^+$ kompleksi ise yaklaşık pH=3.5’da başladı ve ortalama pH=5.5’da bir maksimum gösterdi. CuL kompleksi ise yaklaşık pH=4’de oluşmaya başladı.

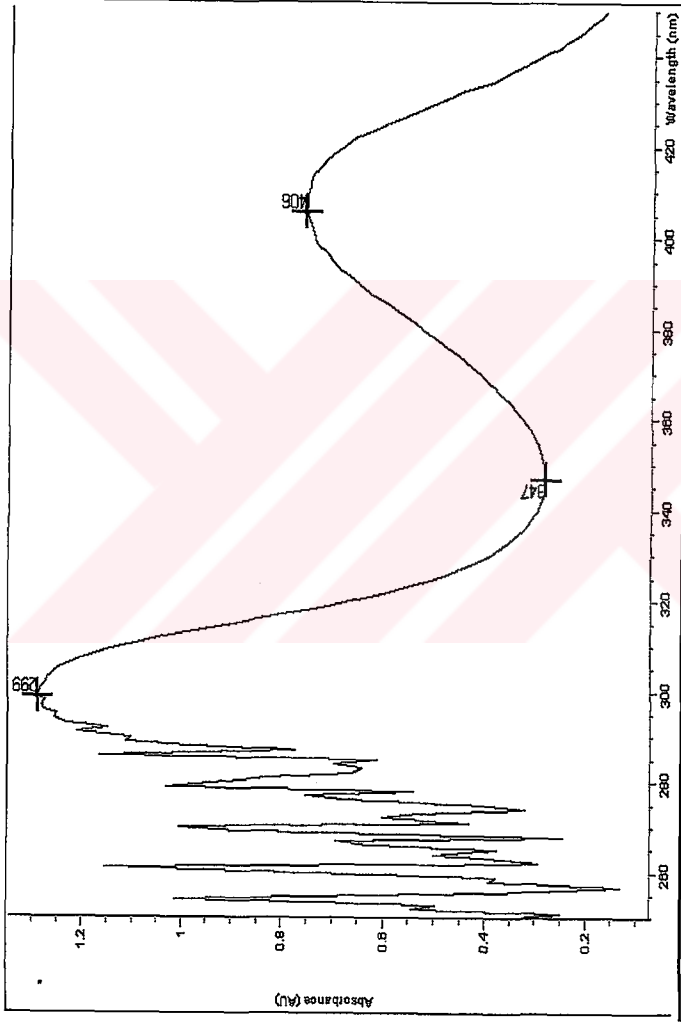
Co(II) ve LH_2 içeren çözeltide kompleks oluşumu Şekil 5.34’de verildi. Kompleksleşme pH=2’de $CoLH_2^{2+}$ oluşumu ile başladı ve yaklaşık pH=4.5’da bir maksimum gösterdi. $CoLH^+$ kompleksi ise pH=3.5’da başlayarak yaklaşık pH=5.5’da bir maksimum gösterdi. CoL kompleksi ise pH=4 civarında başladı. Şekil 5.35’de verilen diagram Ni(II) ve LH_2 içeren çözeltide kompleks oluşumunu göstermektedir. Kompleksleşme, pH=2’de $NiLH_2^{2+}$ oluşumu ile başladı. $NiLH^+$ kompleksi ise pH=4’de başlayarak yaklaşık pH=4.5’da bir maksimum gösterdi. NiL kompleksi ise pH=4’de başladı.



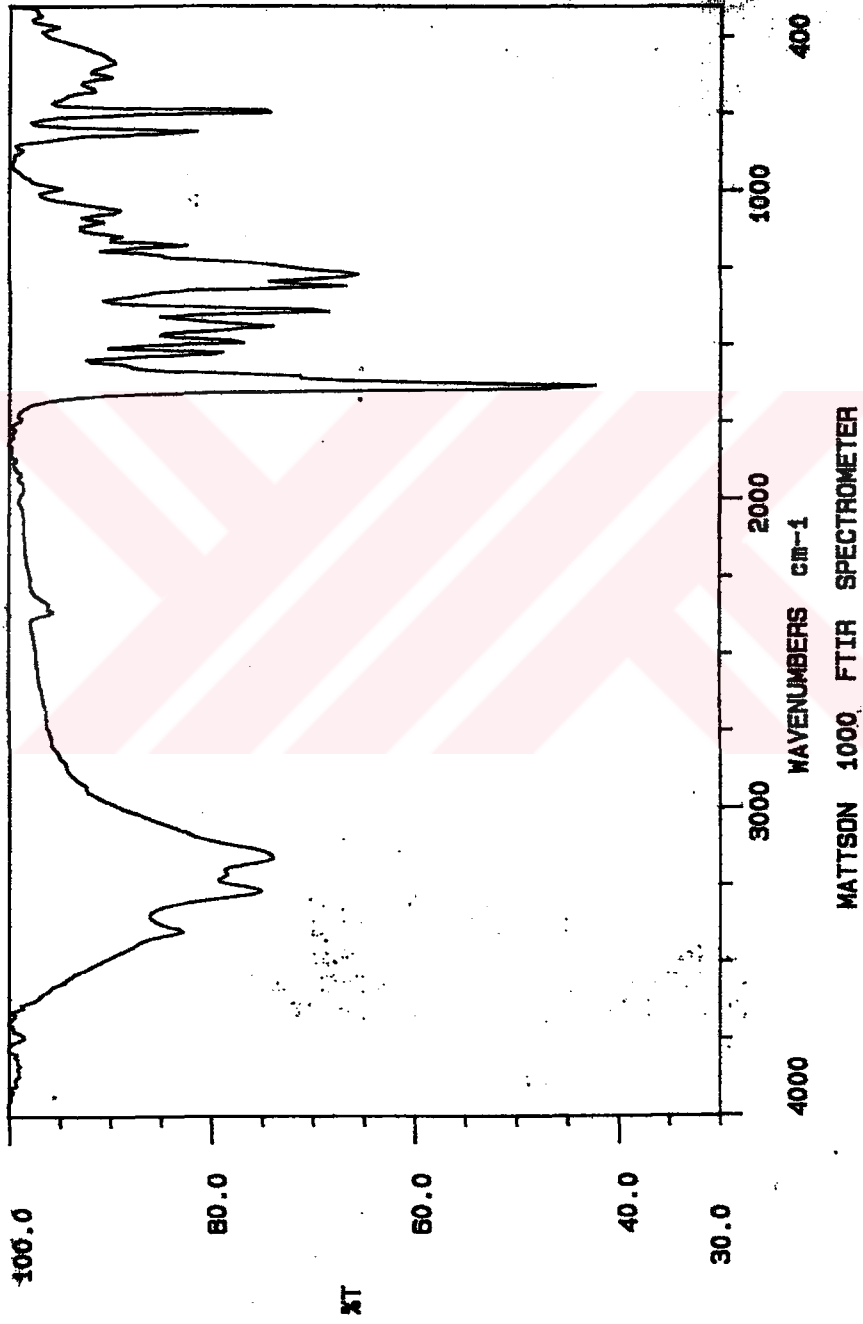
Şekil 5.4 5-Nitro-1,10-fenantrolinin UV Spektrumu (Etanol)



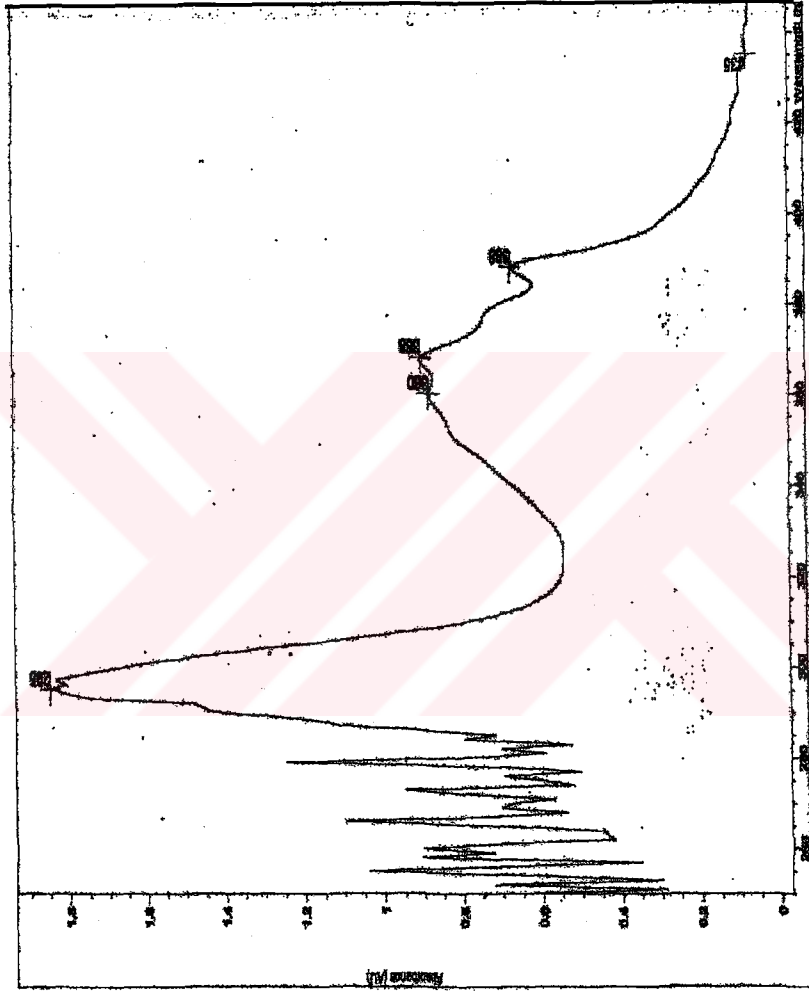
Şekil 5.5 5-Nitro-1,10-fenantrolinin FTIR Spektrumu (KBr)



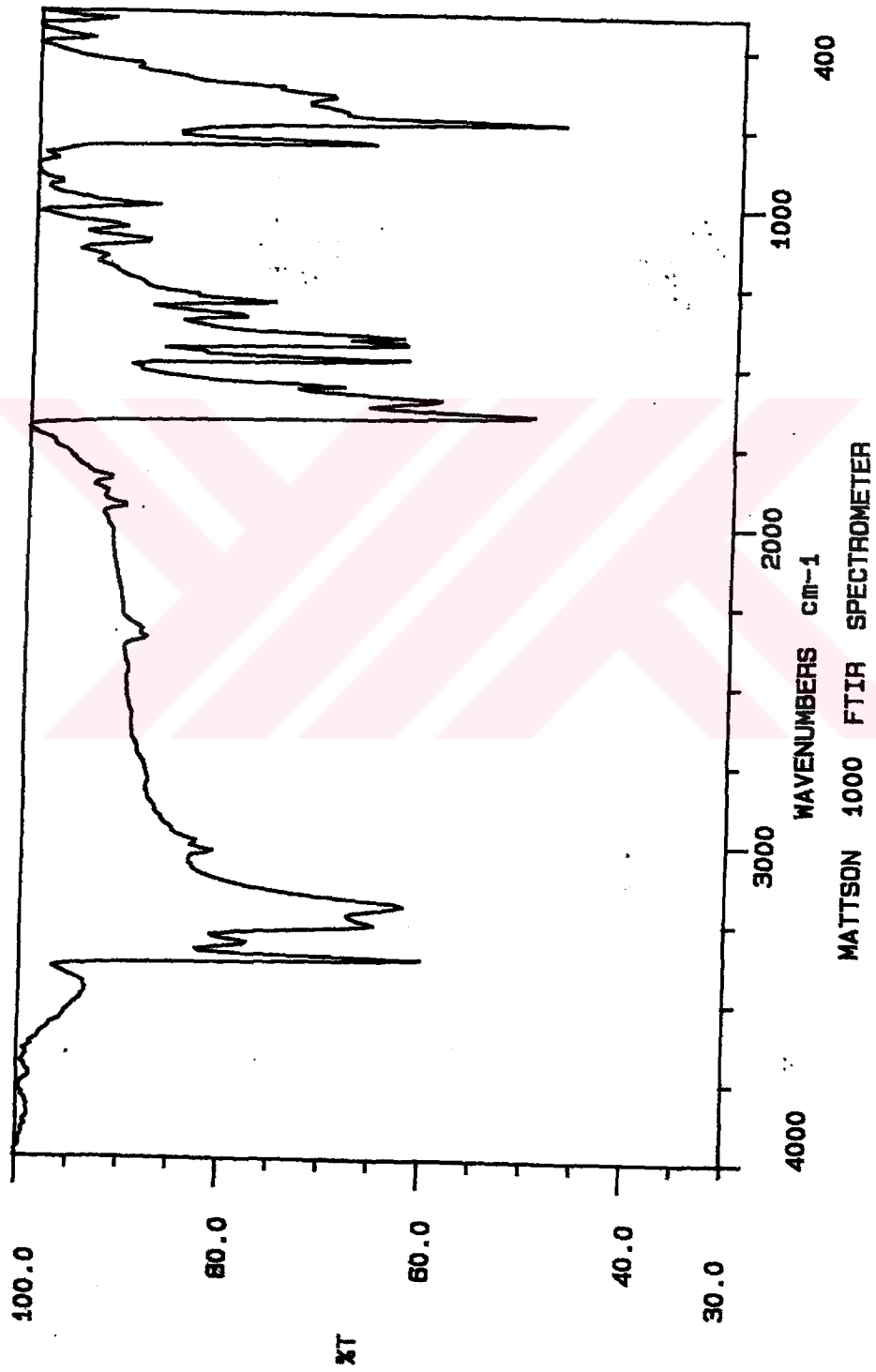
Şekil 5.6 5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolinin UV Spektrumu (Etanol)



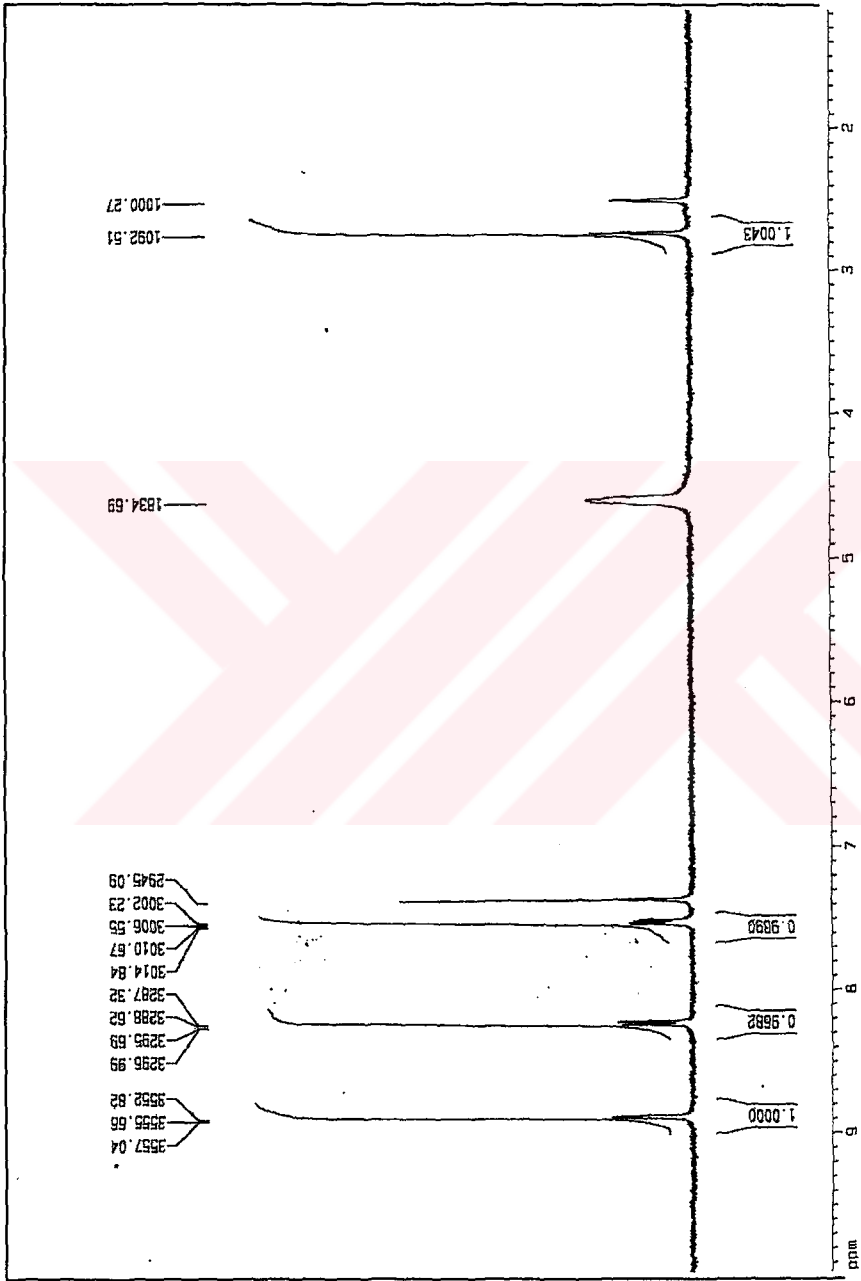
Şekil 5.7 5-Nitro-6-amino-1,10-fenanolin'in FTIR Spektrumu (KBr)



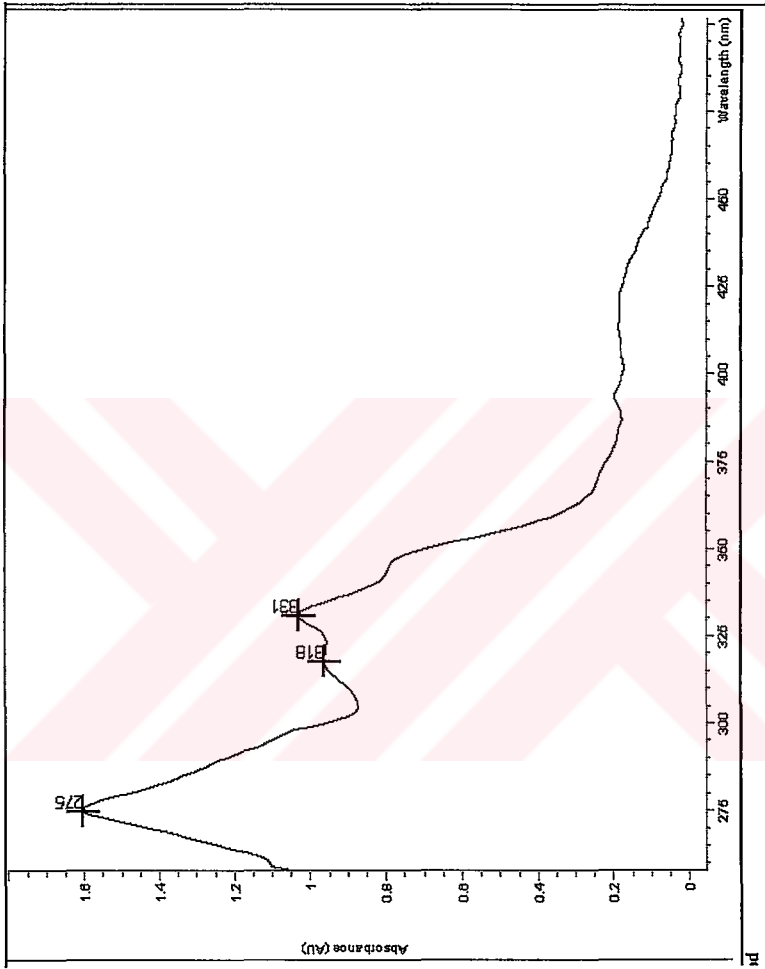
Şekil 5.8 5,6-Diamino-1,10-fenanolün UV Spektrumu (Etanol)



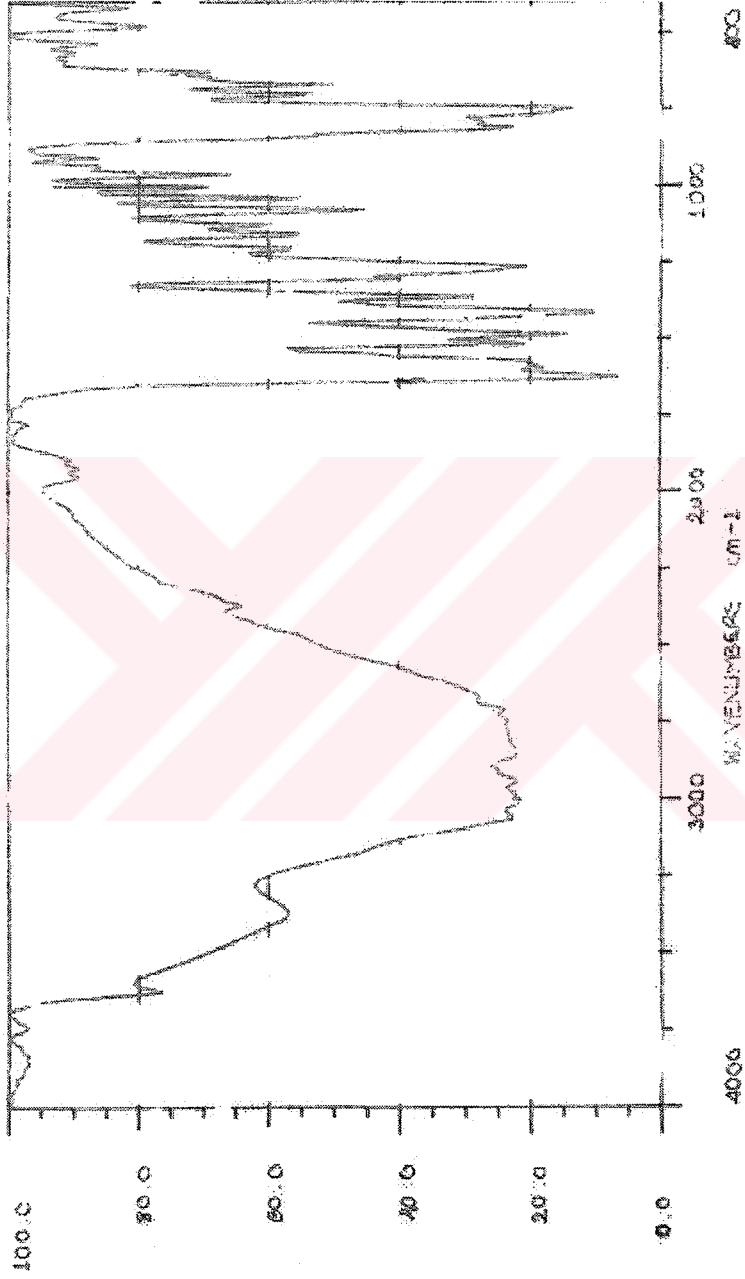
Şekil 5.9 5,6-Diamino-1,10-fenantrolinin IR Spektrumu



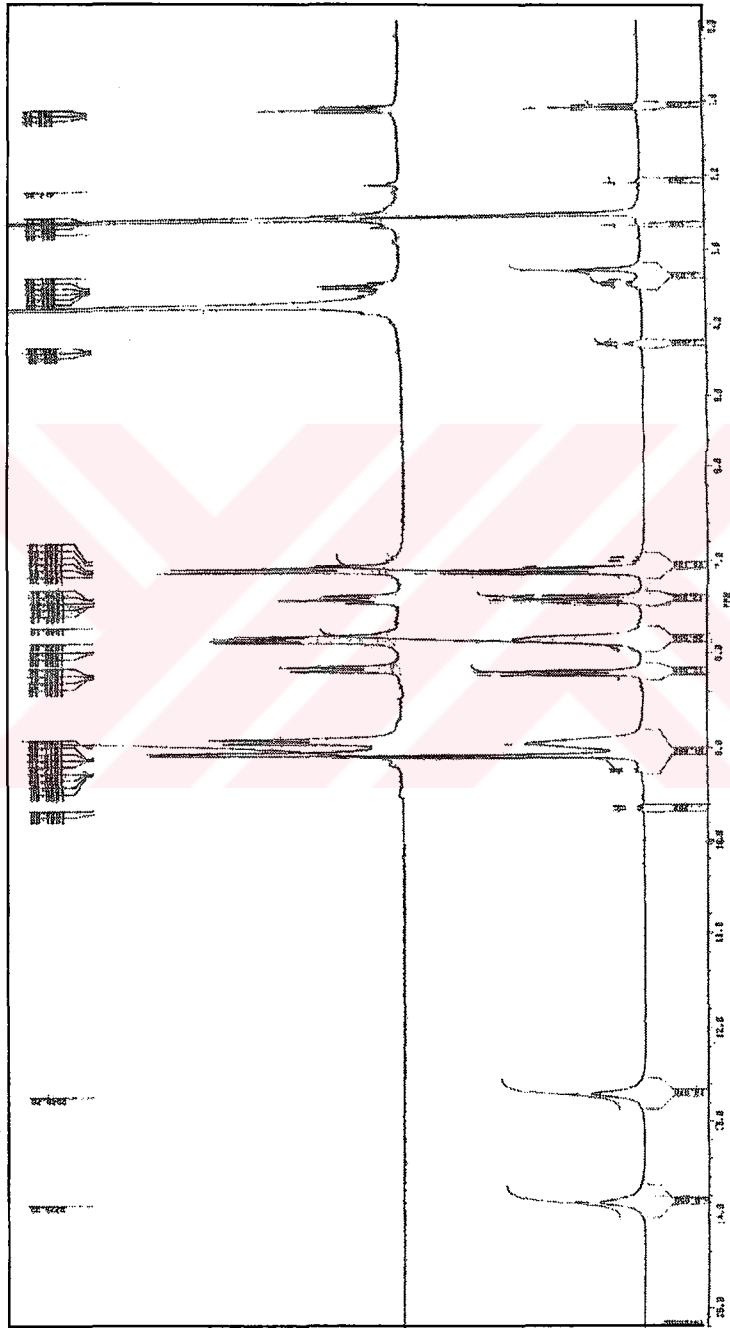
Şekil 5.10 5,6-Diamino-1,10-fenantrolin'in ^1H NMR Spektrumu



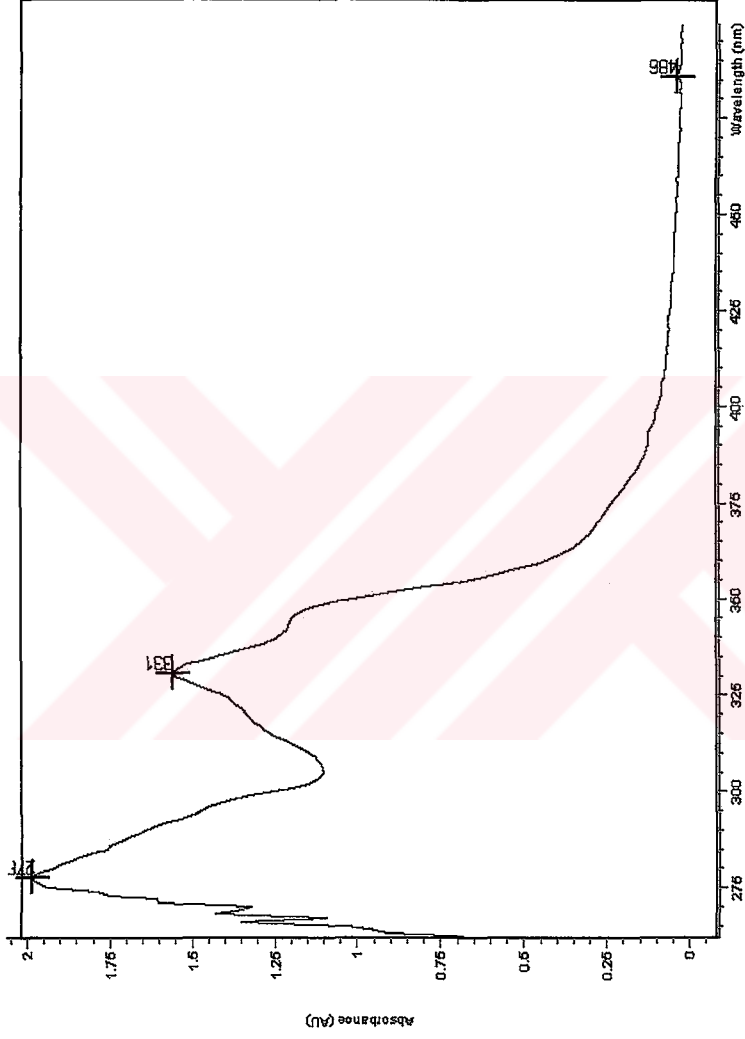
Şekil 5.11 5,6-Bis(salisilidenimino)-1,10-fenantrolin uv Spektrumu



Şekil 5.12 5,6-Bis(5-salicylideneamino)-1,10-phenanthroline IR Spektrumu

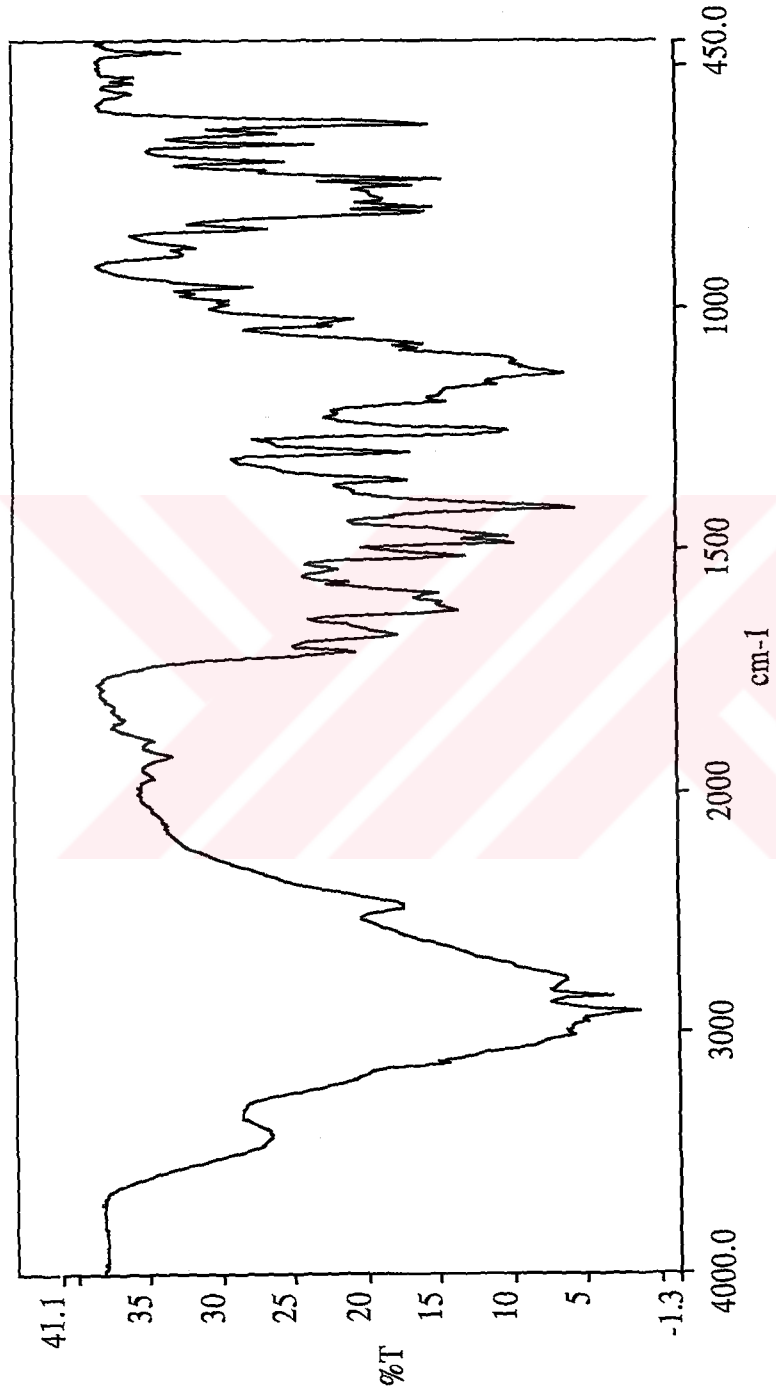


Şekil 5.13 5,6-Bis(salisilidenimino)-1,10-fenantrolin ^1H -NMR spektrumu

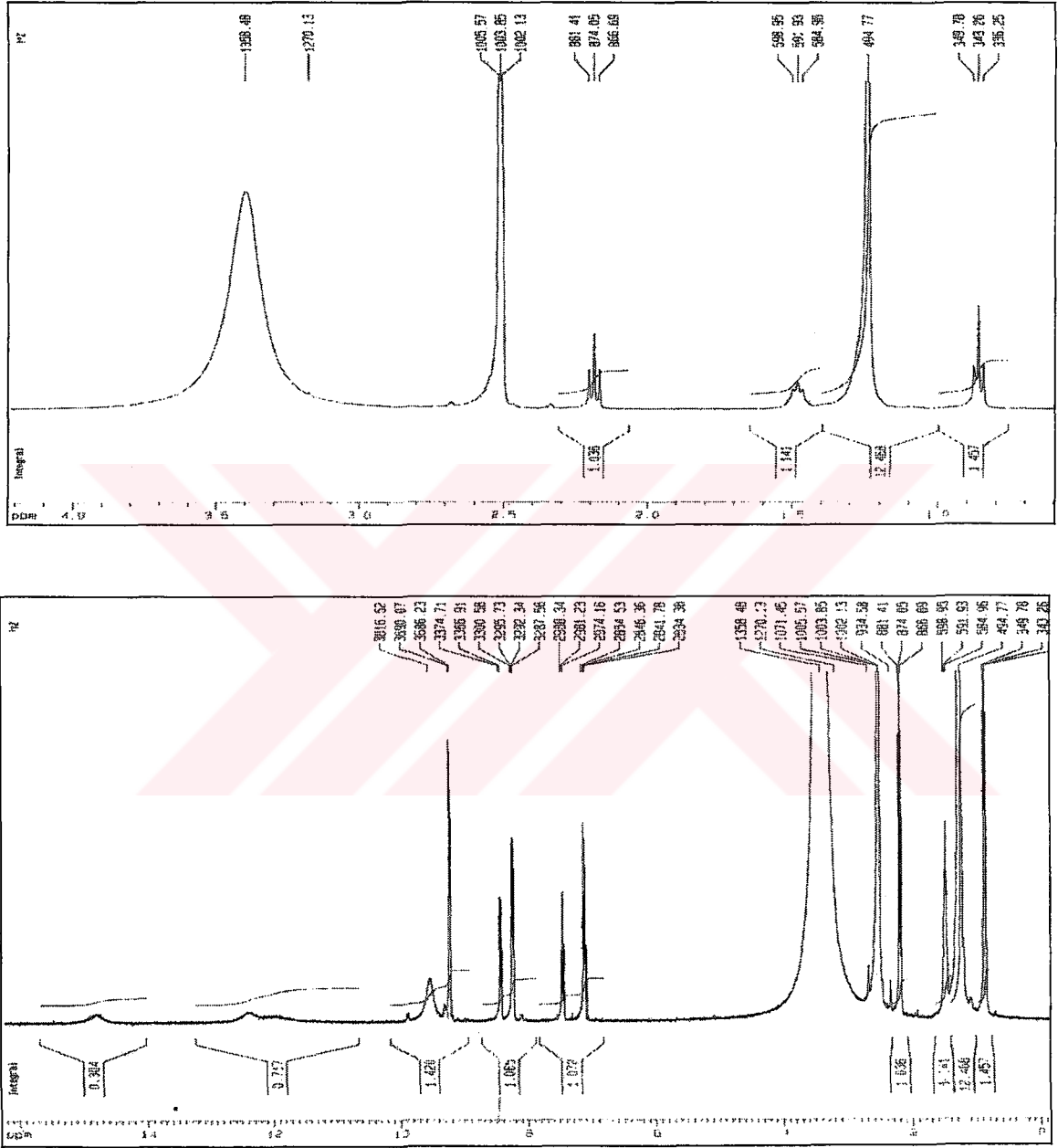


Şekil 5.14 2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10]

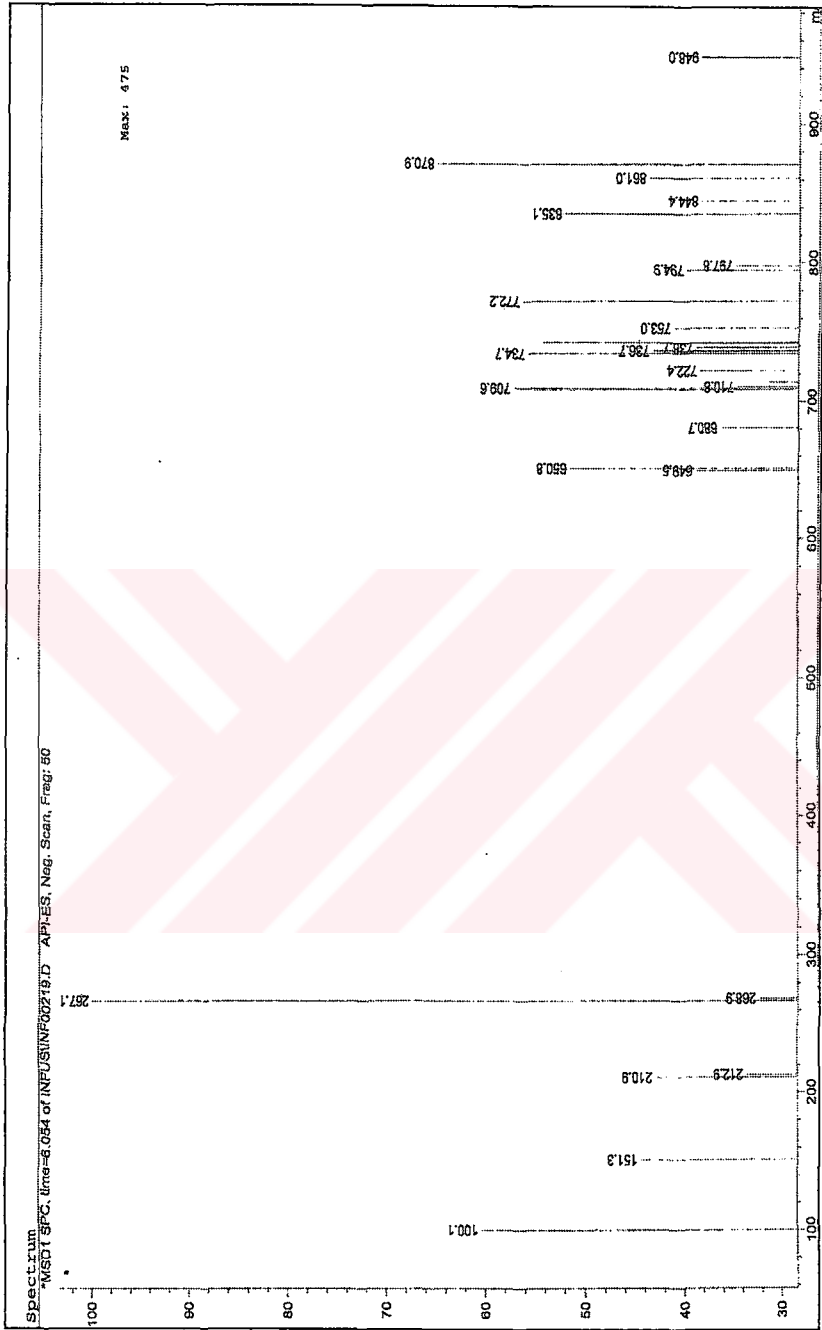
fenantrolin-5-iliminometil)fenil stearat (FS) 'in UV spektrumu



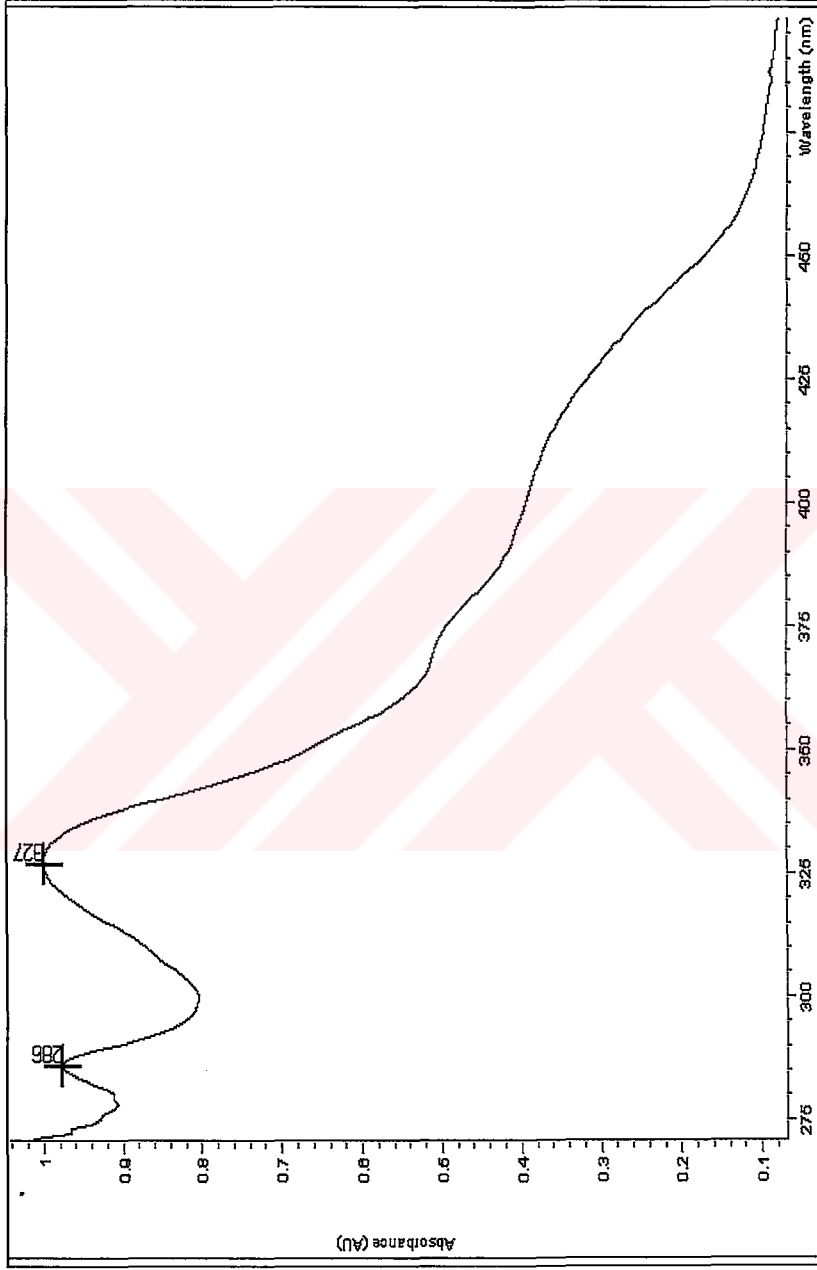
Şekil 5.15 2-(6-(E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10]fenantrolin-5-iliminometil)fenil stearat (FS) 'ın IR Spektrumu



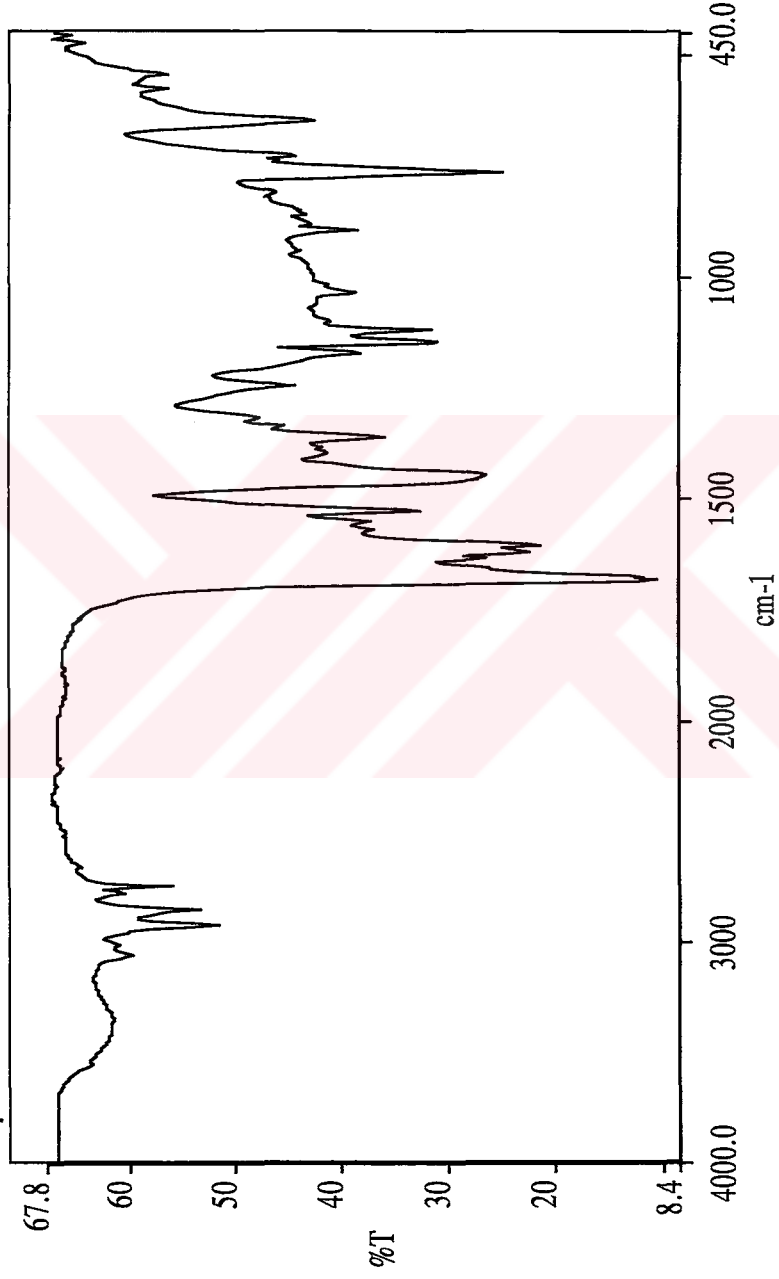
Şekil 5.16 2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10] fenantrolin-5-iliminometil)fenil stearat (FS)'ın ^1H -NMR spektrumları (I, II)



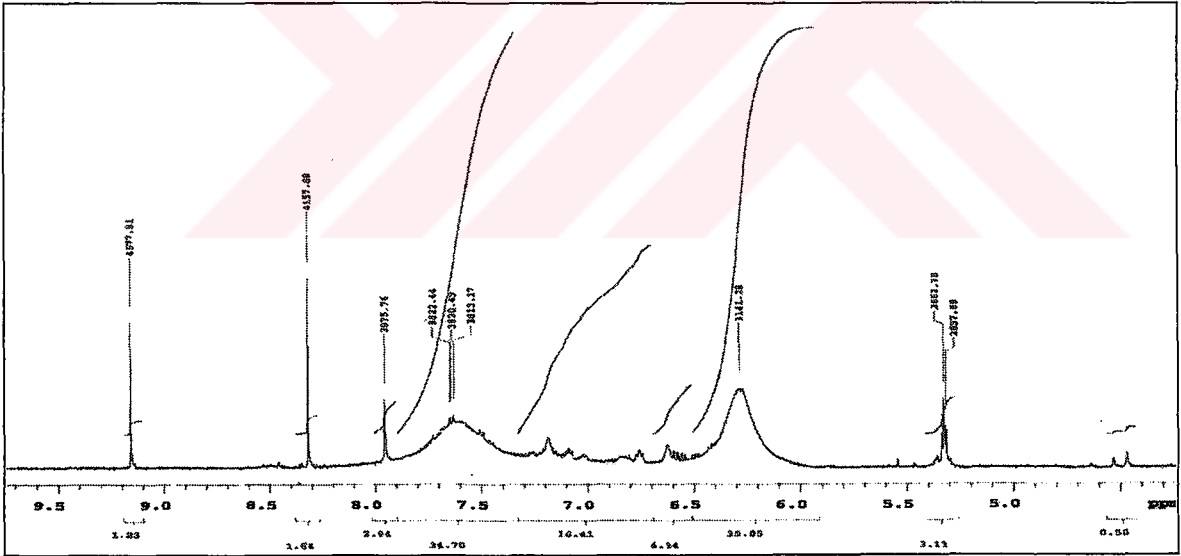
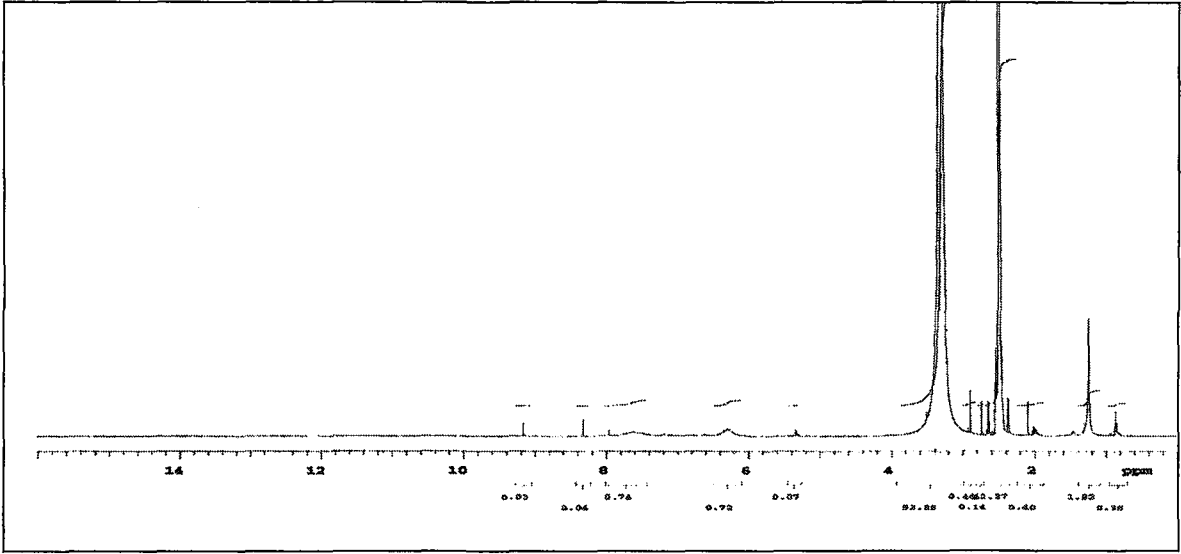
Şekil 5.17 2-(6-(E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamino)[1,10]fenantrolin-5-ilimino-
metil)fenil stearat (FS)'in MS spektrumu



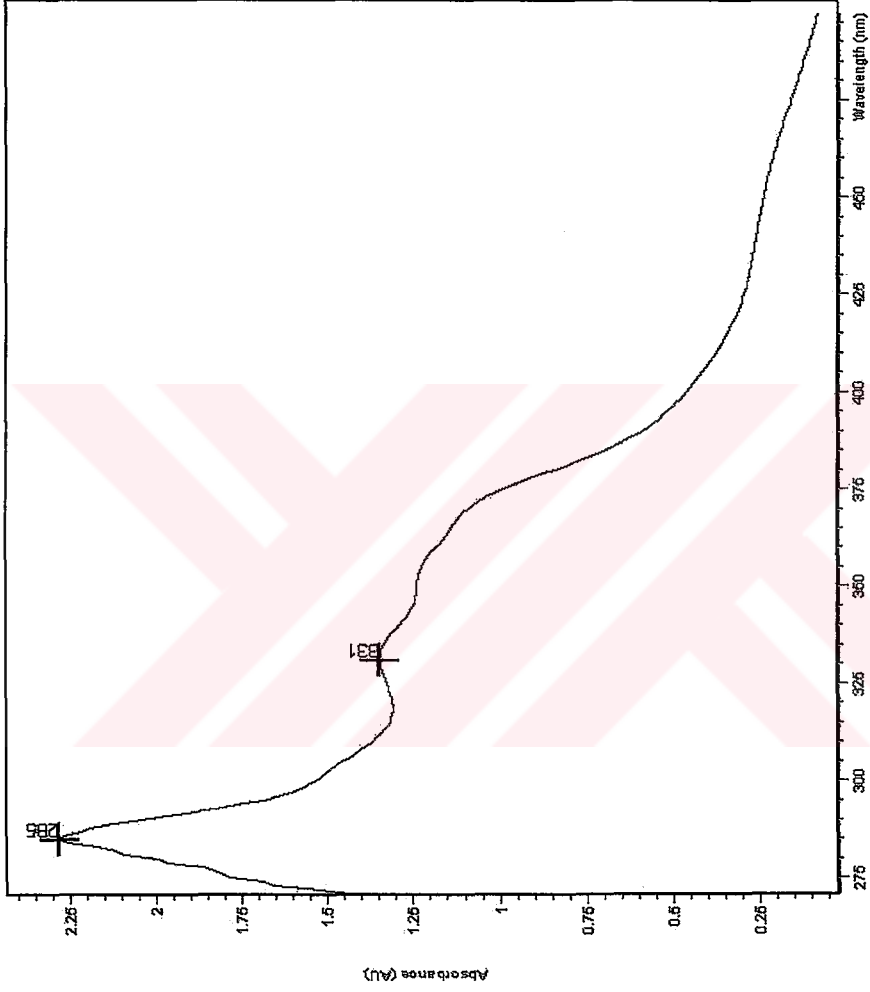
Şekil 5.18 FS- Cu(I) kompleksinin UV spektrumu



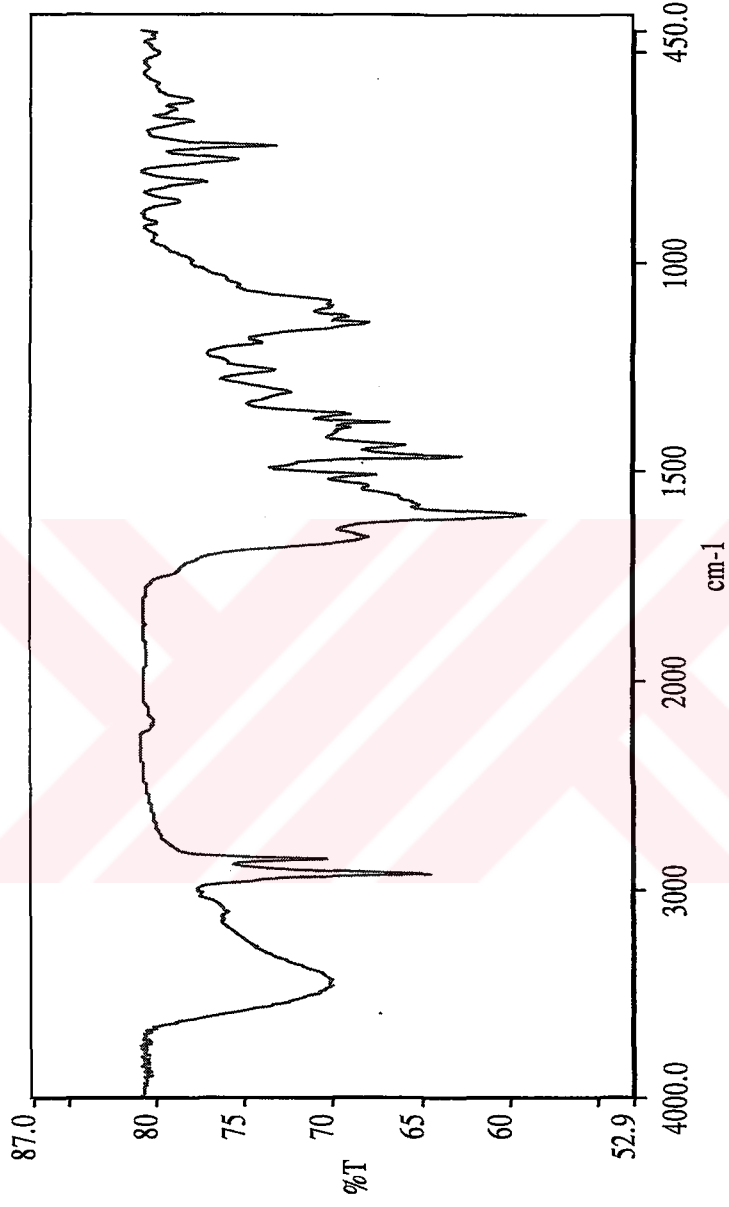
Şekil 5.19 FS-Cu(I) kompleksinin IR spektrumu



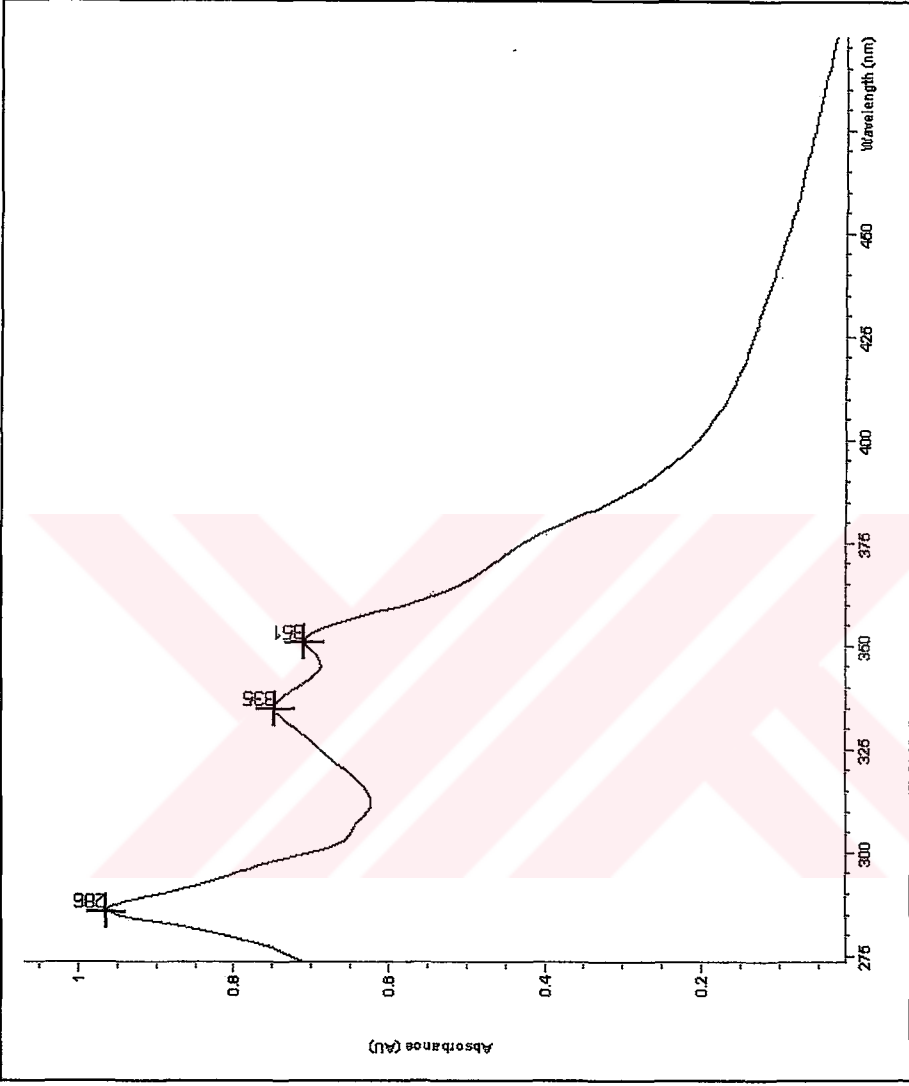
Şekil 5.20 FS-Cu(I) kompleksinin ^1H -NMR spektrumları (I, II)



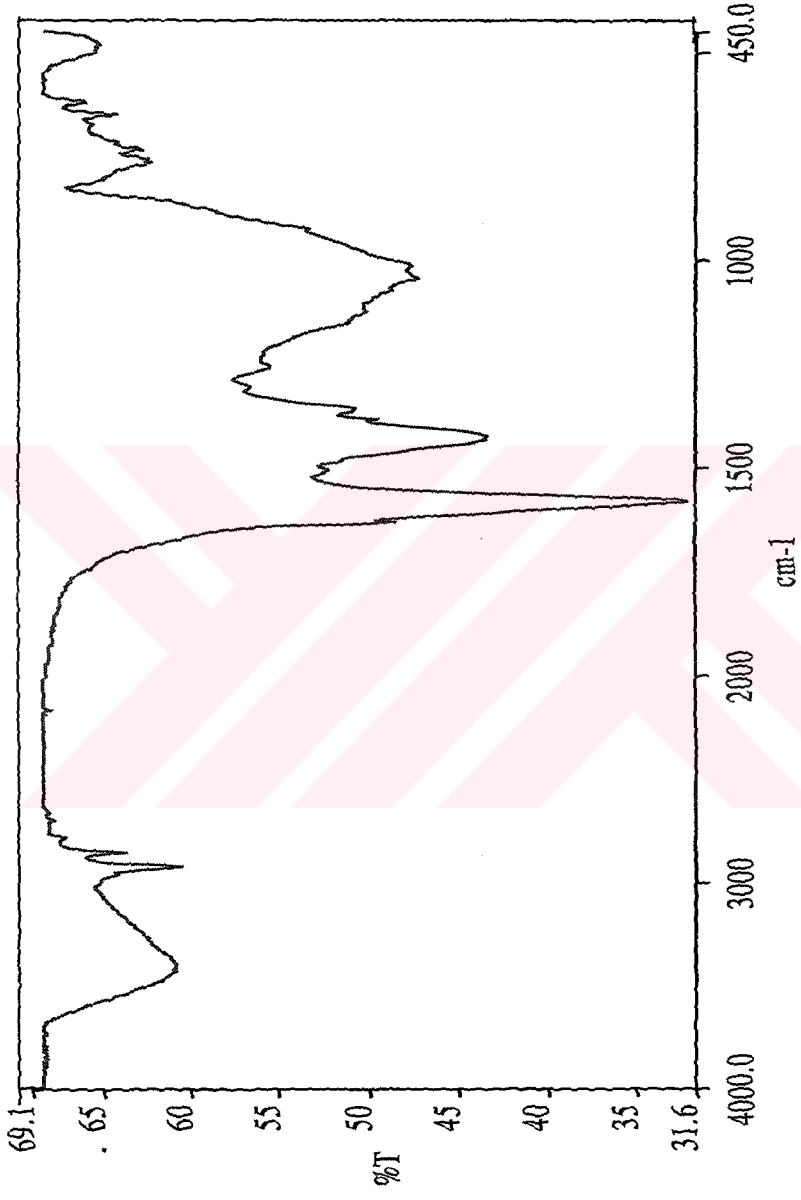
Şekil 5.21 FS-Cu(II) kompleksinin UV spektrumu



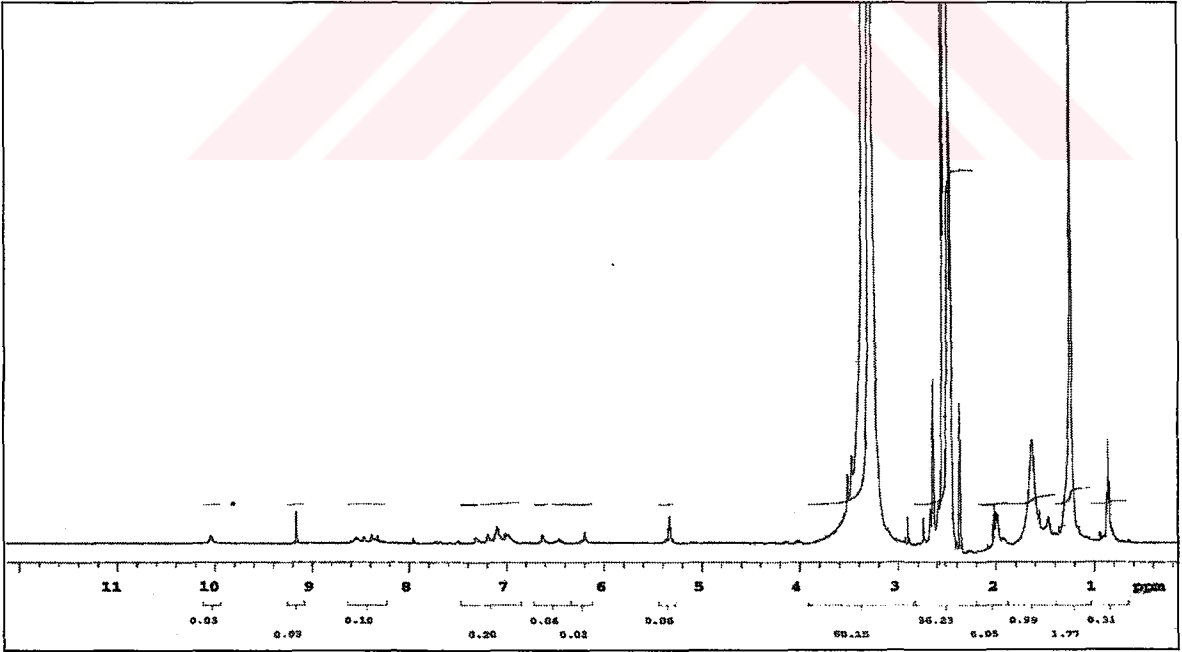
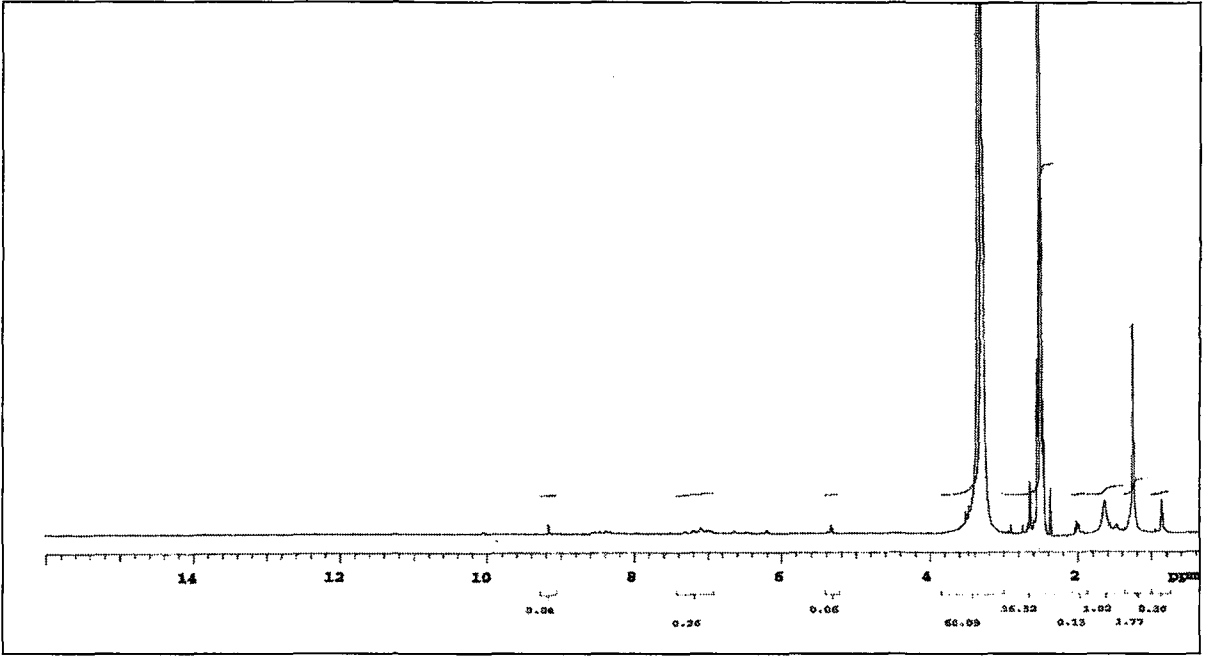
Şekil 5.22 FS-Cu(II) kompleksinin IR spektrumu



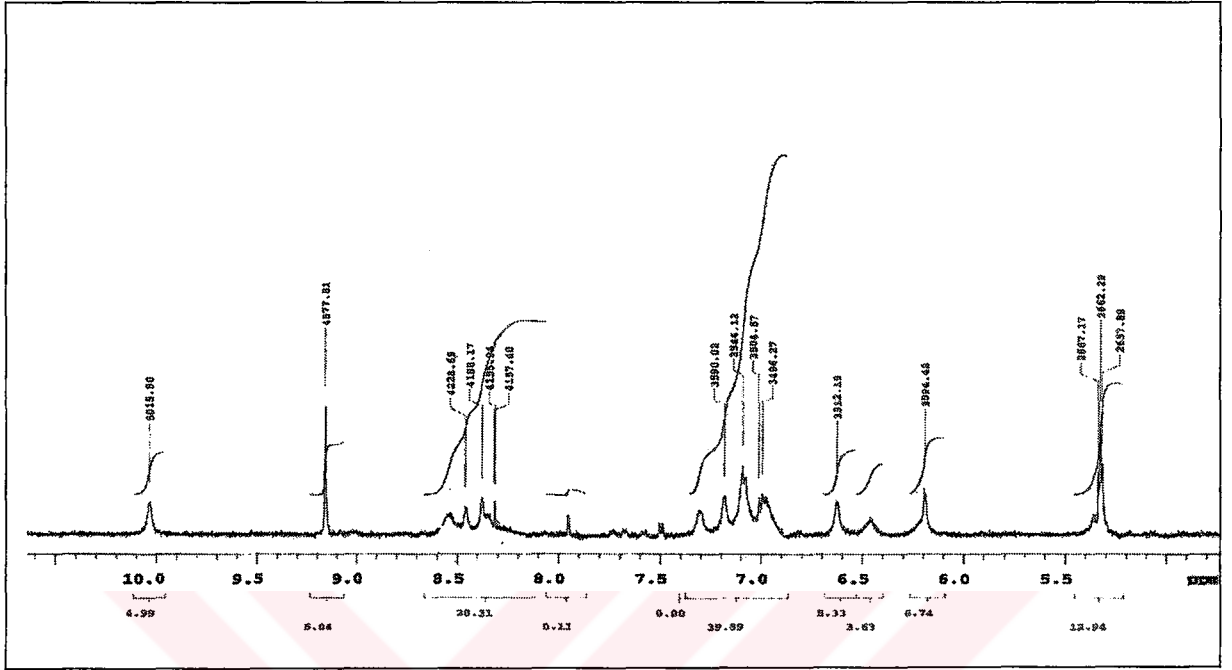
Şekil 5.23 FS-Ni(II) kompleksinin UV spektrumu



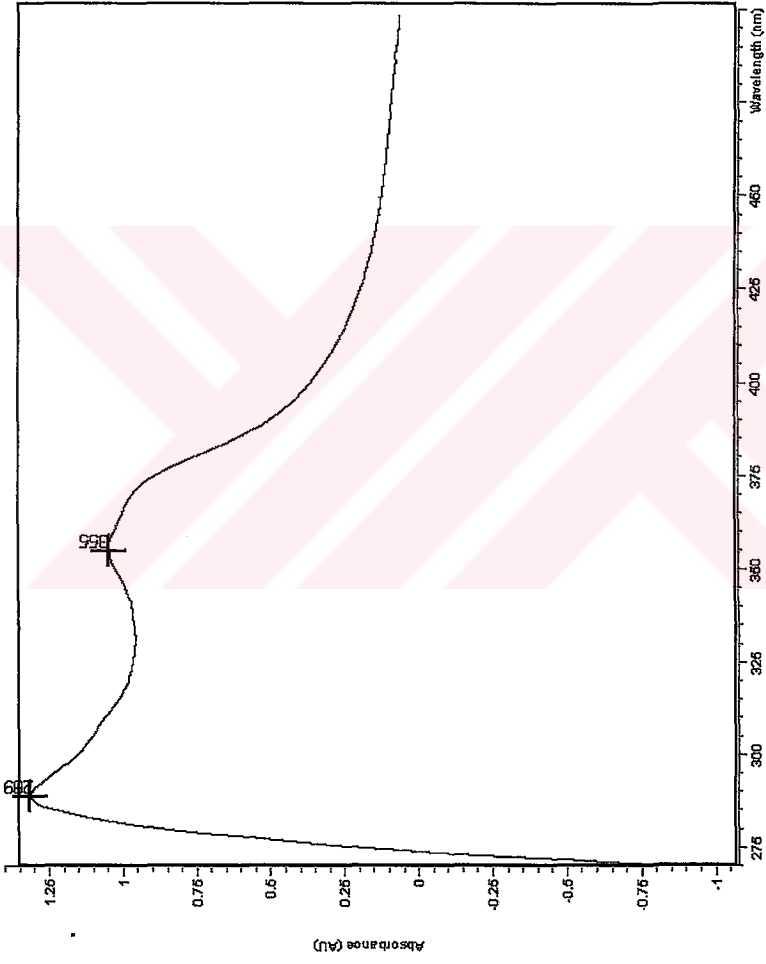
Şekil 5.24 FS-Ni(II) kompleksinin IR spektrumu



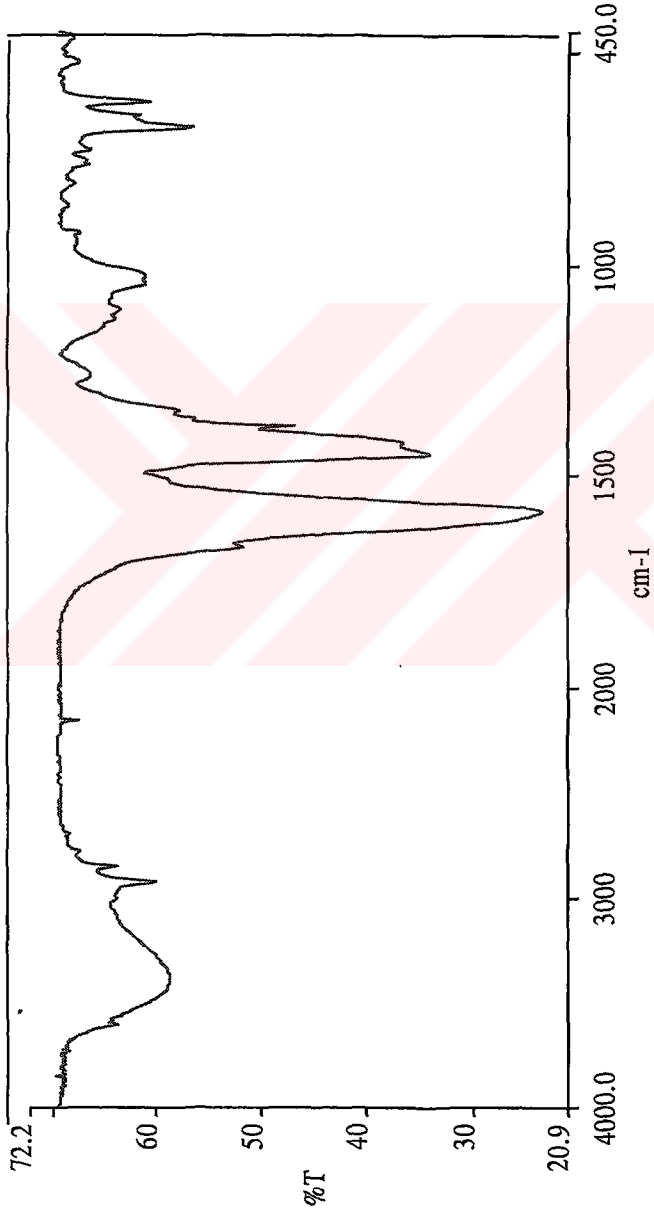
Şekil 5.25 FS-Ni(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrumları (I, II)



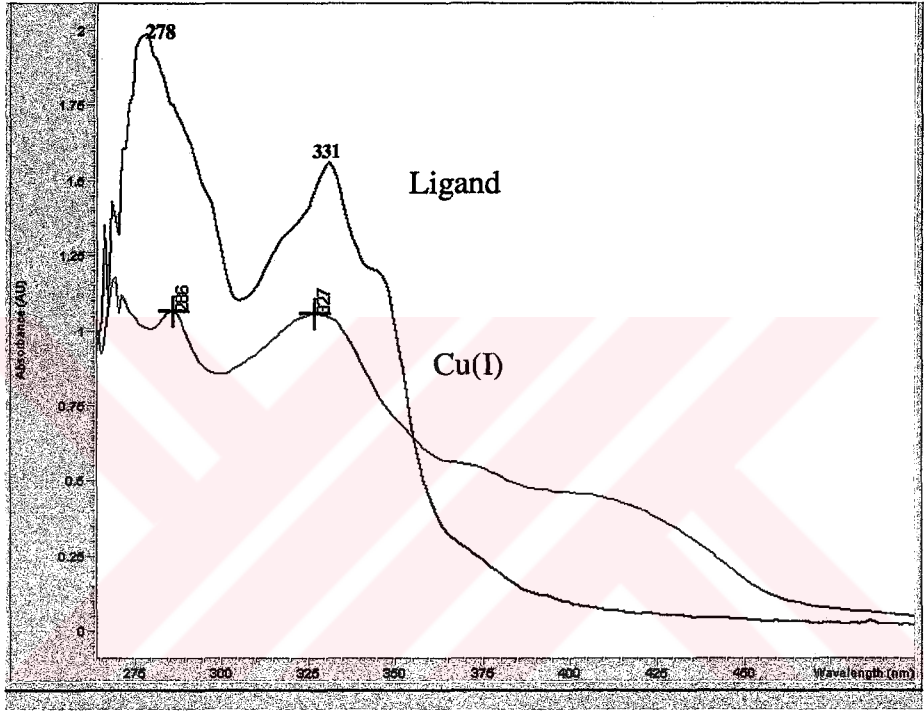
Şekil 5.25 FS-Ni(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu (III)



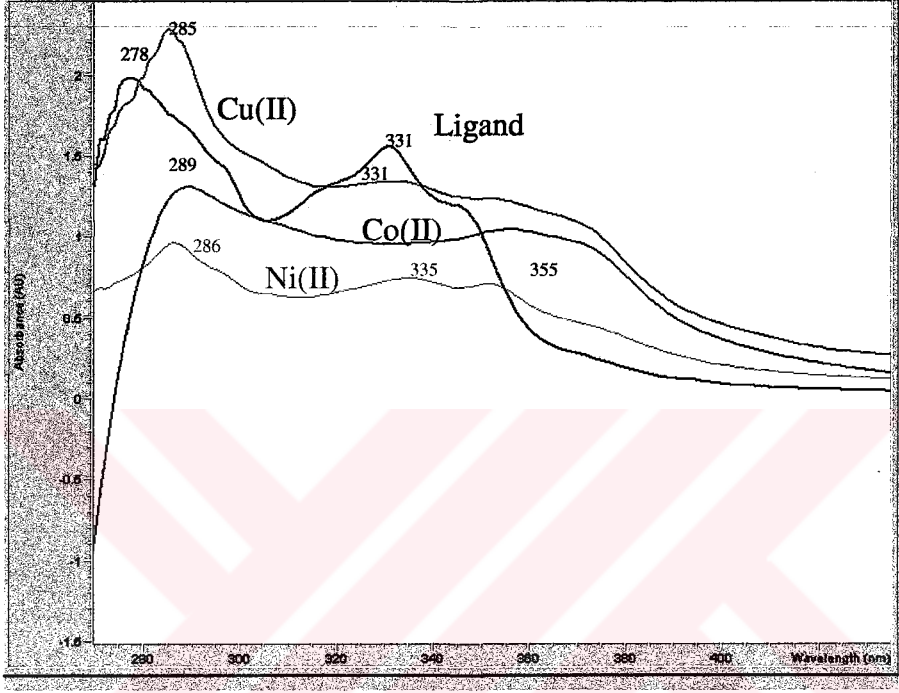
Şekil 4.26 FS-Co(II) kompleksinin UV spektrumu



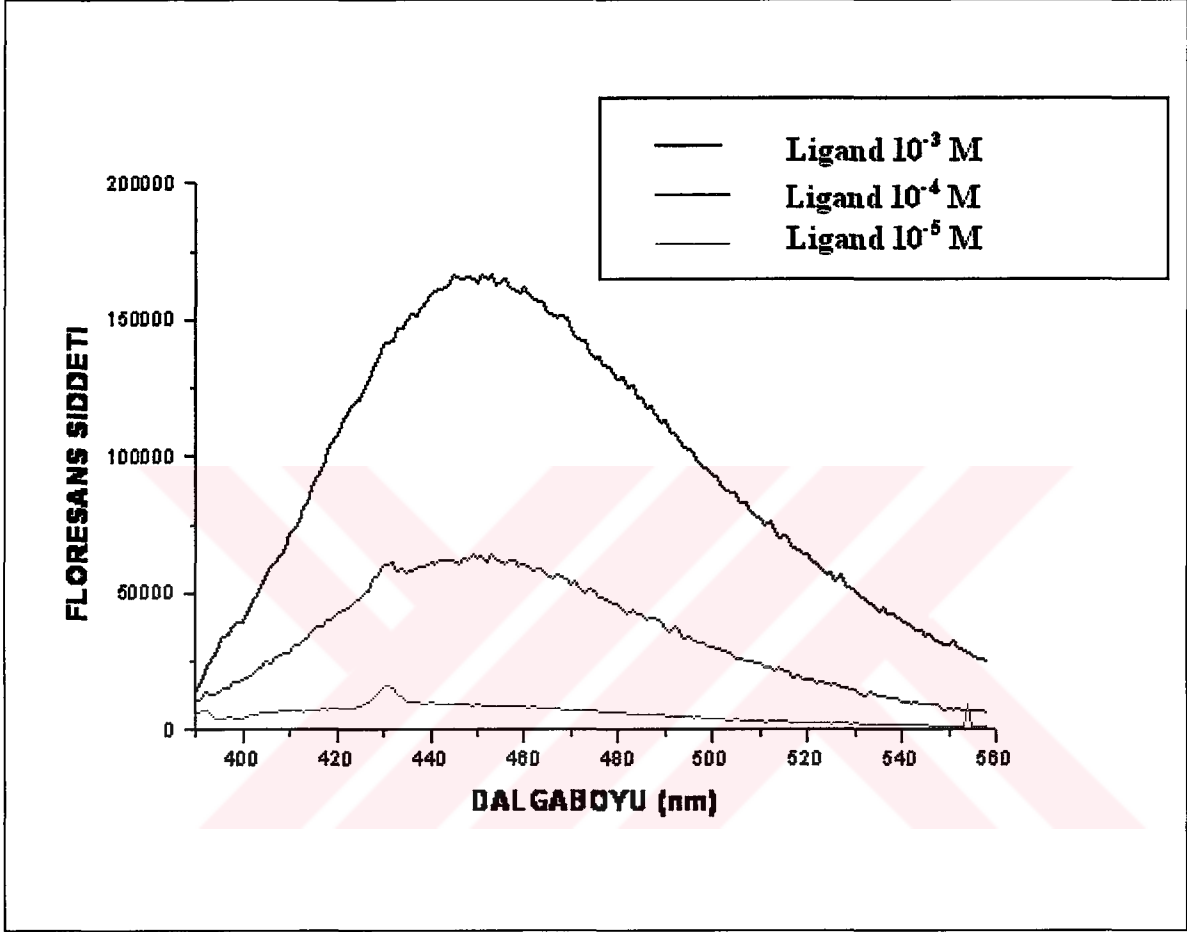
Şekil 5.27 FS-Co(II) kompleksinin IR spektrumu



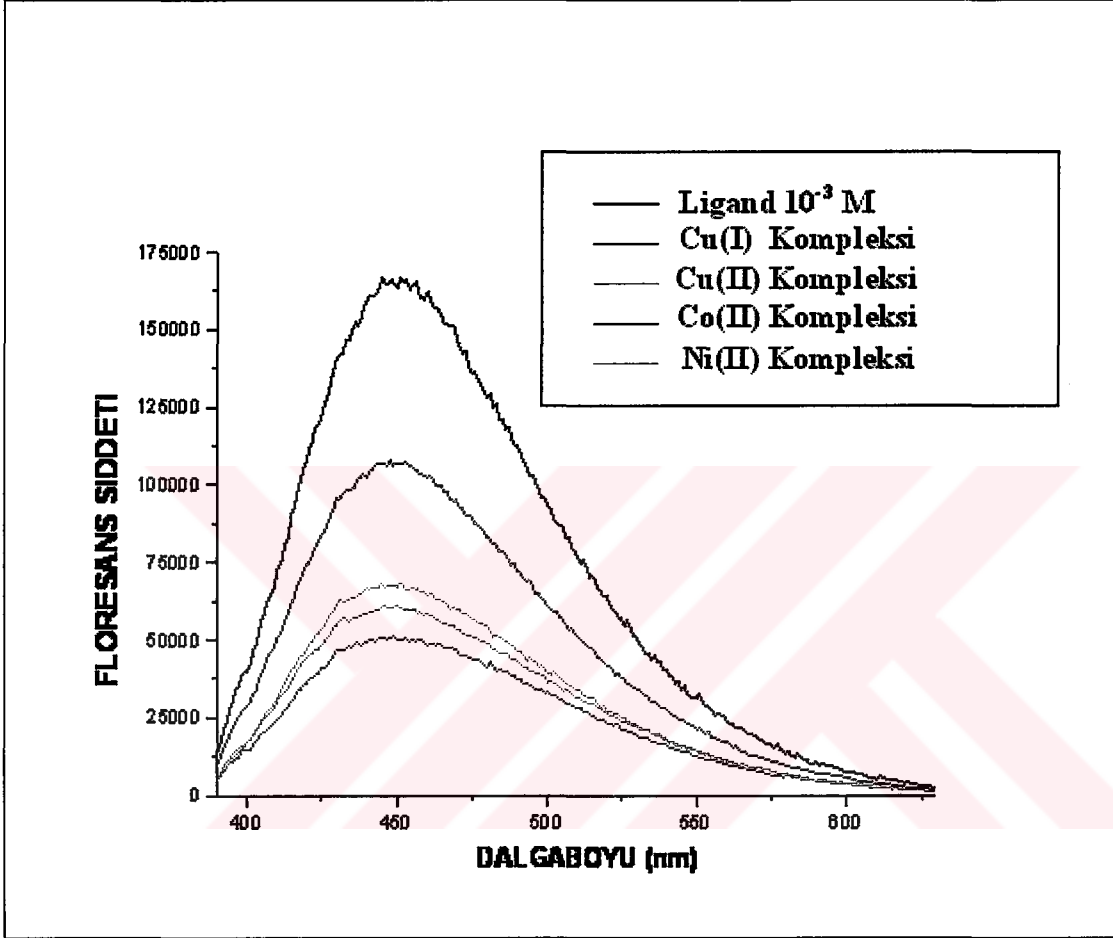
Şekil 5.28 FS ligandı, Cu(I) kompleksinin DMSO ortamında UV-vis absorpsiyon spektrumu



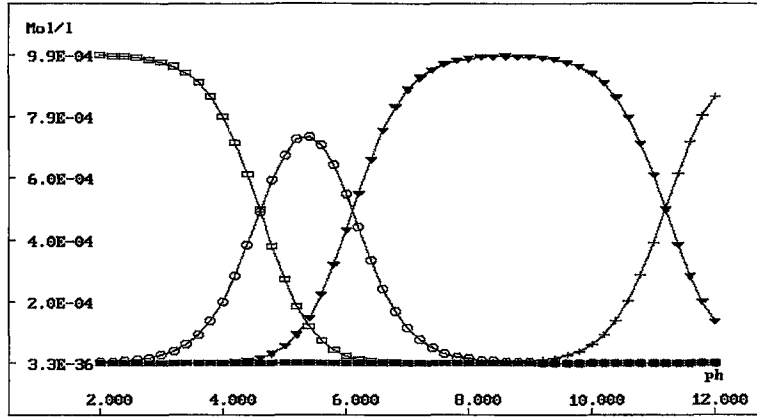
Şekil 5.29 FS ligandı, Cu(II), Co(II), Ni(II) komplekslerinin DMSO ortamında UV-vis absorpsiyon spektrumu



Şekil 5.30 2-(6-((E)-1-(2-heptadesilkarboniloksifenil)metilidenamimo) [1,10] fenantrolin-5-iliminometil)fenil stearat (FS)'in floresans spektrumu

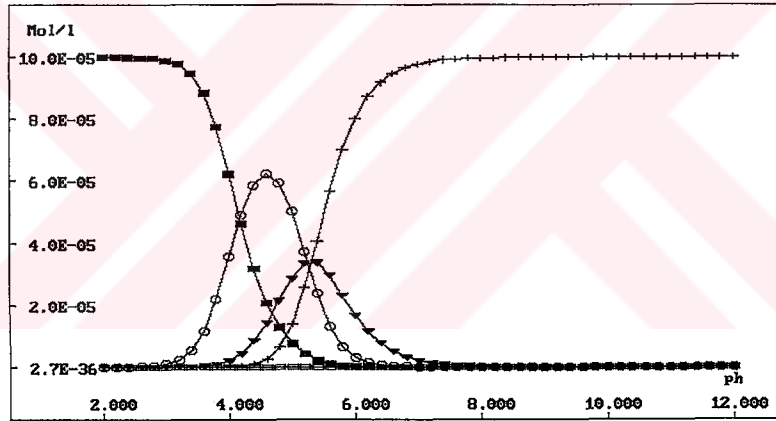


Şekil 5.31 FS-Cu(II), Co(II), Ni(II) kompleksinin floresans spektrumu



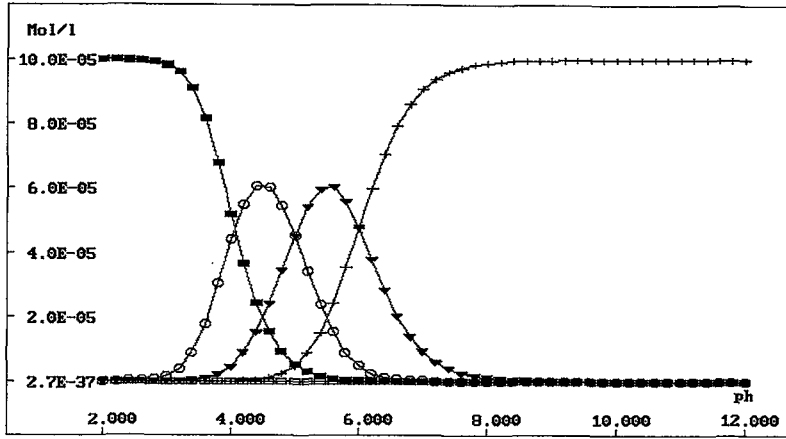
Şekil 5.32 L Ligandının dağılım diagramı

(oooo LH_3^+ , ▼▼▼▼ LH_2 , ++++ LH^+ , ■■■■ L^{2-})



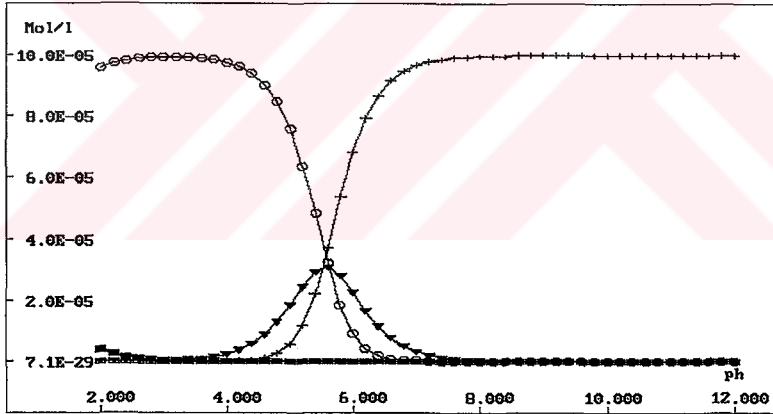
Şekil 5.33 L-Cu(II) kompleksinin dağılım diagramı

(■■■■ Cu^{2+} ▼▼▼▼ $CuLH^+$, ++++ CuL , oooo $CuLH_2^{2+}$)



Şekil 5.34 L-Co(II) kompleksinin dağılım diagramı

(■■■■ Co^{2+} , ▼▼▼▼ CoLH^+ , ++++ CoL , oooo CoLH_2^{2+})



Şekil 5.35 L-Ni(II) kompleksinin dağılım diagramı

(■■■■ Ni^{2+} , ▼▼▼▼ NiLH^+ , ++++ NiL , oooo NiLH_2^{2+})

Çizelge 5.1. 25 °C ve 1.0 M NaNO₃ iyonik kuvvette LH₂ ligandı ve komplekslerinin protonasyon ve oluşum sabitleri

Metal ion	Species	log β	σ (standard Deviation)
H ⁺	LH ⁻	18.6	0.0025
	LH ₂	29.8	0.0025
	LH ₃ ²⁺	35.88	0.0025
Co(II)	CoL	32.00	0.008
	CoLH ⁺	38.00	0.0016
	CoLH ₂ ²⁺	43.00	0.0016
Ni(II)	NiL	33.16	0.06
	NiLH ⁺	38.70	0.06
	NiLH ₂ ²⁺	43.30	0.06
Cu(II)	CuL	32.20	0.004
	CuLH ⁺	37.50	0.004
	CuLH ₂ ²⁺	42.74	0.004

KAYNAKLAR

- Afilaka, B.E. and Ghose, B.N., (1990), "Synthesis Schiff Base Complexes of Lead(II) Iodide", *Synth. React. Inorg. Chem.*, 20(7):951-962.
- Amer, S.A., Gaber, M. A. And Issa, R.M., (1988), "Synthesis and Properties of The Binuclear Vanadium(III) and Oxovanadium(IV) Chelates With Tetradentate Schiff Bases", *Polyhedron*, 7:24, 2635-2640.
- Amouyal, E., Hamsi, A., Chambron, J.C., Sauvage, J.P., (1990), "Synthesis and Study of a Mixed-Ligand Ruthenium(II) Complex in Its Ground and Excited States: Bis(2,2'-bipyridine)(dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine-N⁴N⁵)ruthenium(II)" *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1841-1845.
- Angeloff, A., Daran, J.C., Bernadou J., and Meunier, B., (2000), "The Ligand, 10-Phenanthroline-2,9-dicarbaldehyde Dioxime can Act Both as a Tridentate and as a Tetradentate Ligand- Synthesis, Characterization and Crystal Structures of its Transition Metal Complexes" *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1985.
- Ansell, M.F., (1962), "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, Aliphatic Compounds, V., I, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam
- Avcıata, U., Demirhan, N., and Gül, A., (1988). "Synthesis and Characterization of a Crown Ether Substituted Salicylaldimine and its Complexes with Copper(II), Nickel(II) and Uranyl(VI)" *Monatshefte für Chemie Chemical Monthly*, 129:9-18.
- Ayad, M.N., Sallam, S.A. and Mabrouk, H. E., (1991), "Characterization and Thermal Behaviour of Cu(II) Chelates of Schiff Bases Drived from Aminopyridines", *Thermochimica Acta*, 189:65-73.
- Bekaroğlu, Ö. (1972), *Koordinasyon Kimyası, İ.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul*.
- Bolger, J., Gourdon, A., Ishow, E., Launay, J.P., (1996), "Mononuclear and Binuclear Tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazine (tpphz) Ruthenium and Osmium Complexes" *Inorg. Chem.*, 35: 2937-2944.
- Camren, H., Chang, M.Y., Zeng, L., Mc Guire, M.E., (1996), "Synthesis of Novel Substituted 1,10-Phenanthrolines. *Synth. Commun*" *Synth. Commun.*, 26 (6): 1247-1252.
- Can, Ş., and Bekaroğlu, Ö., (1988), "Synthesis and Characterization of a Crown-Ether Substituted Salicylaldimine Schiff-base Ligand and its Complexes with Cobalt(II), Copper(II), Nickel(II) and Uranyl(IV)" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2831.
- Crossley, M.J., Burn, P.L., Langford, S.J., Prashar, J.K., (1995), "Porphyrins with Appended Phenanthroline Units: A means by which Porphyrin π -systems can be Connected to an External Redox Centre" *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1921.
- Devillanova F. A., Garau A., Isaia F., Lippolis V., Verani G., Demartin F., "Synthesis and Coordinating Properties of New Multidentate Ligands Containing the Phenanthroline Sub-Unit." XXIV. ISMC'99, Barcelona.
- El-Saied, F.A., (1989), *Thermochimica Acta*, 141:245-252.
- Emera, A. A., (1999), *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 29(1):87-103.
- Fay, R. C., Howie, J.K., (1979), *J. Am. Chem. Soc.*, 101:115

- Grove H., Sletten J., Julve M., Lloret F., Cano J., (2001), "Syntheses, crystal structures and magnetic properties of one-and two-dimensional pap-containing copper (II) complexes (pap=pyrazino [2,3-f] [4,7] phenanthroline) " J. Chem. Soc., Dalton Trans., 259-265.
- Hermann M., Humblet V. Jacques V., Desreux J. F., "Self-Assembly: A New Way For The Preparation Of Potential MRI Contrast Agents", XXIV. ISMC'99, Barcelona.
- Kaya, İ., Yıldız M., and Koyuncu, S., (2002), "The Synthesis and Characterization of New Oligo(polyether)s with Schiff Base Type", Synthetic Metals, 128: 267.
- Keypour, H., Salehzadeh, S. and Parish, R. V., (2002), "Synthesis of two Potentially Heptadentate (N_2O_3) Schiff-base Ligands Derived from Condensation of Tris(3-aminopropyl)-amine and Salicylaldehyde or 4-Hydroxysalicylaldehyde. Nickel(II) and Copper(II) Complexes of the Former Ligand", Molecules, 7:140-144.
- Layer, R.W.,(1962),"The Chemistry of Imines", B.F. Goodrich Co.,Research Center,Brecksville, Ohio.
- Lu X-X., Qin S-Y., Zhou Z-Y., Yam V. W-W., (1999), " Synthesis, structure, and ion-binding studies of cobalt (II) complexes with aza-crown substituted salicylaldimine Schiff base ligand ", Inorganica Chimica Acta, 346: 49-56.
- Masood Md. A., Hodgson D.J., (1993), "Synthesis and Characterization of the Multidentate Ligand 2,9-Bis (N-pyrazolylmethyl)-1,10-phenanthroline (bpmp) and its Copper (I) and Copper (II) Complexes" Inorg. Chem., 32: 4839-4844.
- Meffin, P.J., Williams, R.L., Blaschke, R.F. and Rowland, M., (1977), J. Pharm. Sci., 66:135.
- Metzler, D.E. and Snell, E.E., (1952),J.Am. Chem.Soc.,74: 979.
- Mohr, G.J., Spichiger, U.E., Jona W., and Langhals, H., (2000), "Using *N*-Aminoperylene-3,4:9,10-teracarboxyl-bisimide as a Fluorogenic Reactand in the Optical Sensing of Aqueous Propionaldehyde", Anal. Chem., 72:1084.
- Mortimer, C.E., (1985), Molly Millars Lane, Hong Kong, 726-727.
- Patai, S., (1970), "Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", Wiley, NewYork,238-47.
- Patel,V.K.,Vasanwala,A.M. and Jejurkar,C.R., (1989), "Synthesis of Mixed Schiff Base Coomplexes of Cu(II) and Ni(II) and Their Spectra, Magnetic and Antifungal Studies", Indian Journal of Chemistry, 28A:719-721.
- Pesavento, M. and Soldi, T., (1983), Analyst, 108:1128-1134.
- Rillema, D.P., Callahan, R.W., Mack, K.B., (1982), "A novel Series of Compounds Containing from one to four Ruhenium(II) Bis(bipyridine) Units Bound to the Same Bridging Ligand¹", Inorg. Chem., 21:2589-2596.
- Roberts, J.D., Marjorie, R.S., (1971), Organic Chemistry, U.S.A.
- Sahai, R., Morgan, L., Rillema, D.P., (1988), "Ruthenium(II) Cluster Complexes: A Series of Homooligonuclear Complexes Based on Bidentate Bridging Ligands", Inorg. Chem., 27: 3495-3500.
- Sammes, P.G., and Yahioğlu, G., (1994), "1,10-Phenanthroline: A Versatile Ligand. Chem.

Soc. Rev" Chem. Soc. Rev., 23: 327.

Schiff, H., (1869), *Annalen der Chemie*, 150:193-200.

Scovill, J.P., Klayman, D.L. and Franchino, F., (1982), *J. Med. Chem.*, 25:1261.

Simith, G.F., Cagle, F.W., (1947), "The Improved Synthesis of 5-Nitro-1,10-phenanthroline"
J. Org. Chem., 12: 781.

Smith, B. M., March, J., (2001), "March's Advanced Organic Chemistry; Reactions, Mechanisms and Structure 5. edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Smith, P.A.S., (1965), "The Chemistry of Open – Chain Organic Nitrogen Compounds"
V., I.W.A. Benjamin, Inc., New York.

Thaker, B.T., Thaker, P.B., (1986), *Revue Roumaine de Chimie*, 31, 5 : 529-532.

Thöm, V.J. and Hancock, T.R., (1977), "The Stability of Nickel(II) Complexes of Tetra-aza Macrocycles", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1877.

Todokoro, M., Sakiyama, H., Matsumoto, N., Kodero, M., Ökawa, H. and Kida, S., (1992), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 313-317.

Varshney, A., Tandon, J.P., (1986), *Polyhedron*, 5, 11, 1853-1855.

West, D.X. and Pannell, L. K., (1989), *Transition Met Chem.*, 14: 457.

Wong T-W., Lau T-C., Wong W-T., (1999), "Osmium (VI) Nitrido and Osmium (IV) Phosphoraniminato Complexes Containing Schiff Base Ligands", *Inorg. Chem.*, 38: 6181-6186.

Yang, L.L.J., Sun., X.W.C., and G. Zhou, G., (2003), "Fluorimetric determination of nucleic acid using the enhancement of terbium–gadolinium–nucleic acid–cetylpyridine bromide system", *Talanta*, 59(1): 81.

Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y. and Changhai, H., (1987), "XXV. International Conference on Coordination Chemistry, Book of Abstracts", 663.

Zishen, W., Zigi, G. And Zhenhuan, Y., (1990), "Synthesis Characterization and Anticancer activity of L-Alanine Schiff Base Complexes of Copper(II), Zinc(II), Nickel(II) and Cobalt(II), *Synth.React.*" *Inorg. Met.-Org. Chem.*, 20(3):335-344.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 23.11.1970

Doğum yeri Akçadağ

Lise 1984-1987 Yeşilköy 50. Yıl Lisesi

Lisans 1987-1991 Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 1993-1996 Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programı

Doktora 1996- Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programı

Çalıştığı kurum(lar)

1996-Devam ediyor YTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Araştırma Görevlisi