

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ONNO TİPİ SCHİFF BAZI METAL (Cd, Hg) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZLENMESİ**

Mehmet ÇİFCİ

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU

Yozgat 2010

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

Yüksek Lisans Tezi

**ONNO TİPİ SCHIFF BAZI METAL (Cd, Hg) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZLENMESİ**

MEHMET ÇİFCİ

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU**

Yozgat 2010

T.C
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 7011010009 numaralı öğrencisi Mehmet ÇİFCİ'nin hazırladığı " **ONNO Tipi Schif Bazı –metal (Cd-Hg) Komplekslerinin Sentezlenmesi**" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 2.8/05/2010 Cuma günü saat 14.00'te yapılmış, tezin onayına OY ÇOKLUĞU/ OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Sefa DURMUŞ



Üye : Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU

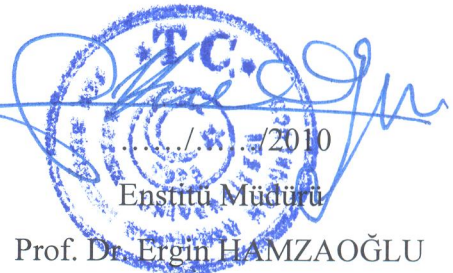


Üye : Yrd. Doç. Orhan HAZER



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 12/7/10 tarih ve 09 sayılı kararı ile onaylanmıştır.


Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Ergin HAMZAOĞLU

ONNO TİPİ SCHIFF BAZI METAL (Cd, Hg) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ

Mehmet ÇİFCİ

**Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

2010; Sayfa: 69

Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Mecit AKSU

ÖZET

Bu çalışma ONNO tipi Schiff bazlarının kadmiyum (II) ve civa (II) metal komplekslerinin sentezlenmesini içermektedir. Dört adet farklı ONNO tipi Schiff bazı hazırlanmıştır. Bu bazlardan, bir adet Schiff bazı-kadmiyum kompleksi ve bir adet Schiff bazı-civa kompleksi elde edilmiştir. Bu kompleksler tek çekirdekli komplekslerdir.

Sentezlenen ligandlar ve komplekslerin erime noktası tayini, Element analizi, Infrared (IR) spektroskopisi, TG (Termogravimteri) analizleri, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi ve UV-görünür bölge (UV-VIS) spektroskopisi ile analizleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: ONNO tipi Schiff bazı, kadmiyum, civa, tek çekirdekli kompleks.

**SYNTHESIS OF ONNO TYPE SCHIFF BASES OF METAL (Cd, Hg)
COMPLEXES**

Mehmet ÇİFCİ

**Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Master of Science Thesis**

2010; page: 69

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mecit AKSU

ABSTRACT

This study consist of synthesis of cadmium (II) and mercury (II) metal complexes ONNO type Schiff bases. Four different ONNO type Schiff bases were prepared. One cadmium and one mercury complex of these Schiff base were achieved. All complexes are mononuclear complexes .

Both ligands and complexes were analyzed via Melting point determination, Elemental analyses, TG (Thermogravimetry) analyses, Ifared (IR) spektroskopy, Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spektroskopy and UV-visible (UV-VIS) spektroskopy.

Keywords: ONNO type Schiff bases, cadmium, mercury, mono nuclear complex.

TEŐEKKÖR

Bu çalışmanın hazırlanmasında bana her tŒrlŒ yardımda bulunan ve çalışmanın her aşamasında bana moral ve destek veren, ayrıca kimya bilimini daha çok sevmeme yardımcı olan hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU'ya çok teőekkŒr ediyorum ve saygılarımı sunuyorum.

Bu alıőma sırasında bana sŒrekli destek olan ve moral veren yŒksek lisans arkadaşlarım olmak Œzere tŒm Kimya bŒlŒmŒ hocalarıma teőekkŒr ederim.

Çalıőmamda baőarılı olmam için beni sabırla destekleyen sevgili eőime ayrıca teőekkŒrlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xii
GİRİŞ.....	1
1. KURAMSAL BİLGİLER.....	5
1.1. Kadmiyum ve Civa Elementlerinin özellikleri.....	5
1.1.1 Kadmiyum elementinin özellikleri.....	6
1.1.2.Civa elementinin özellikleri.....	9
1.2. Schiff Bazlarının Özellikleri.....	12
1.3. Schiff Bazlarının Spektroskopik özellikleri.....	17
1.3.1. Schiff Bazlarının infrared spektrumları.....	17
1.3.2. Schiff Bazlarının UV-VIS spektrumları.....	18
1.3.3. Schiff Bazlarının NMR spektrumları.....	19
1.4. Literatür verileri.....	19
2. METERYAL VE YÖNTEM.....	25
2.1. Kullanılan Cihazlar.....	25

2.2. Kullanılan kimyasal maddeler.....	26
2.3. Yöntem.....	26
3. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	28
3.1.ONNO tipi Schiff Bazlarının hazırlanması.....	28
3.1.1. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının sentezlenmesi (LSP).....	28
3.1.2. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının sentezlenmesi (LHAP)	29
3.1.3. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının sentezlenmesi (LSBU).....	30
3.1.4. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının sentezlenmesi (LHABU)	31
3.2. ONNO Tipi Schiff Bazı – Metal (Cd-Hg) Kompleksleri.....	31
3.2.1. Schiff Bazı kadmiyum komplekslerinin sentezlenmesi	32
3.2.1.1. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-bütandiaminatokadmiyum(II) kompleksinin sentezlenmesi [CdLSBU].....	32
3.2.2. Schiff Bazı civa komplekslerinin sentezlenmesi	33
3.2.2.1. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-bütandiaminatociva(II) kompleksinin sentezlenmesi [HgLABU].....	34
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
4.1. Sonuçlar.....	36
4.1.1. Erime noktası tayin analizleri.....	36
4.1.2. Element analizleri.....	37
4.1.3. Spektral verileri.....	38
4.1.3.1. IR spektrumları.....	38
4.1.3.2. NMR spektrumları.....	42
4.1.3.3. UV-VIS spektrumları.....	50

4.1.3.4. TG (Termogarvimetri) Analizleri.....	54
4.2. Tartışma.....	58
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ	69

ŞEKİLLER LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 1.1.	Kadmiyumun elementi bileşikleri ve oluşumlarının gösterimi.....	6
Şekil 1.2.	Schiff bazlarının oluşumu.....	13
Şekil 1.3.	Schiff bazlarının pH'a bağımlılığını gösteren reaksiyon...	13
Şekil 1.4.	<i>o</i> -Hidroksi grup içeren Schiff bazlarından görülen tautomerik yapıları.....	14
Şekil 1.5.	İmin-enamin tautomerizmi.....	15
Şekil 1.6.	N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan.....	16
Şekil 1.7.	N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan...	16
Şekil 1.8.	N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan.....	16
Şekil 1.9.	N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-diaminobütan....	17
Şekil 3.1.	N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan oluşum reaksiyonunun gösterimi.....	29
Şekil 3.2.	N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan oluşum reaksiyonunun gösterimi.....	30
Şekil 3.3.	N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan oluşum reaksiyonunun gösterimi.....	30
Şekil 3.4.	N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-diaminobütan oluşum reaksiyonu.....	31
Şekil 3.5.	N,N'-bis(salisiliden)-1,4-bütandiaminatokadmiyum(II) kompleksinin oluşum reaksiyonu.....	33
Şekil 3.6.	N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-bütandiaminatociva(II) kompleksinin oluşum reaksiyonu.	34
Şekil 3.7.	N,N'-bis(salisiliden)-1,4-bütandiaminatociva(II) kompleksinin oluşum reaksiyonu.....	37
Şekil 4.1.	N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının IR spektrumu (LHABU).....	39

Şekil 4.2.	N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının IR spektrumu (LSBU).....	39
Şekil 4.3.	N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının IR spektrumu (LSP).....	40
Şekil 4.4.	N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazını IR spektrumu (LHAP).....	40
Şekil 4.5.	N,N'-bis(salisiliden)-1,4-bütandiaminatokadmiyum(II) kompleksinin IR spektrumu (CdLSBU).....	41
Şekil 4.6.	N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4 bütandiaminatociva(II) kompleksinin IR spektrumu (HgLHABU).....	41
Şekil 4.7.	N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-diaminobütan Schiff (LABU) bazının C-13 NMR spektrumu.....	44
Şekil 4.8.	N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-diaminobütan Schiff (LHABU) bazının H-1 NMR spektrumu.....	44
Şekil 4.9.	N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının(LSBU) C-13 NMR spektrumu	45
Şekil 4.10.	N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının(LSBU) H-1 NMR spektrumu	45
Şekil 4.11.	N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının(LSP) C-13 NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.12.	N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının(LSP) H-1 NMR spektrumu	46
Şekil 4.13.	N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazını(LHAP) C-13 NMR spektrumu.....	47
Şekil 4.14.	N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazını(LHAP) H-1 NMR spektrumu.....	47
Şekil 4.15.	N,N'-bis(salisiliden)-1,4-bütandiaminatokadmiyum(II) kompleksinin (CdLSBU) C-13 NMR spektrumu	48
Şekil 4.16.	N,N'-bis(salisiliden)-1,4-bütandiaminatokadmiyum(II) kompleksinin (CdLSBU) H-1 NMR spektrumu	48
Şekil 4.17.	N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4 bütandiaminatociva(II) kompleksinin (HgLHABU) C-13 NMR spektrumu	49
Şekil 4.18.	N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4 bütandiaminatociva(II) kompleksinin (HgLHABU) H-1 NMR spektrumu	49

Şekil 4.19.	N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının (LABU) UV-VIS spektrumu.	50
Şekil 4.20.	N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının (LSBU) UV-VIS spektrumu.	51
Şekil 4.21.	N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının (LSP) UV-VIS spektrumu.	52
Şekil 4.22.	N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının (LAP) UV-VIS spektrumu.	53
Şekil 4.23.	N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının (LHABU) TG grafiği.....	54
Şekil 4.24.	N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının (LSBU) TG grafiği.....	55
Şekil 4.25.	N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının (LSP) TG grafiği.....	55
Şekil 4.26.	N,N'-bis(2-didroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının (LHAP) TG grafiği.....	56
Şekil 4.27.	N,N'-bis(salisiliden)-1,4-bütandiaminatokadmiyum(II) kompleksinin (CdLSBU) TG grafiği.....	56
Şekil 4.28.	N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4 bütandiaminatociva(II) kompleksinin (HgLHABU) TG grafiği.....	57

TABLULAR LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1.	Kadmiyum ve civa elementlerinin özellikleri.	5
Tablo 2.1.	Kullanılan kimyasal maddelerin adları.....	26
Tablo 3.1.	Hazırlanan Schiff bazlarının adları, kimyasal formülleri ve çalışmada kullanılan kısaltmaları.	28
Tablo 3.2.	Schiff bazı-kadmiyum kompleksinin adı, kimyasal formülü ve çalışma içinde kullanılan kısaltmaları.	32
Tablo 3.3.	Schiff bazı-civa komplekslerinin adları, kimyasal formülleri ve çalışma içinde kullanılan kısaltmaları.	33
Tablo 4.1.	Hazırlanmış oluğumuz ligandların erime noktaları ve sentezlenen komplekslerin bozunma noktaları.....	36
Tablo 4.2.	Hazırlanan ligandların ve sentezlenen komplekslerin element analizi sonuçları	37
Tablo 4.3.	Hazırlanan ligandların ve sentezlenen komplekslerin IR spektrum sonuçları.....	42
Tablo 4.4.	LHABU ligandının dalga boyu,absorbans ve ϵ (molar absortivite katsayısı) değerleri	50
Tablo 4.5.	LSBU ligandının dalga boyu,absorbans ve ϵ (molar absortivite katsayısı) değerleri.....	51
Tablo 4.6.	LSP ligandının dalga boyu,absorbans ve ϵ (molar absortivite katsayısı) değerleri.....	52
Tablo 4.7.	LHAP ligandının dalga boyu,absorbans ve ϵ (molar absortivite katsayısı) değerleri.....	53

KISALTMALAR LİSTESİ

DNA	Deribonükleik Asit
RNA	Ribonükleik Asit
XRD	X-Işını Kırınım Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Reazonans Spektroskopisi
IR	İnfrared Spektroskopisi
UV-VİS	Ultraviyale- Görünür Bölge Spektroskopisi
PVC	Polivinil klorür
DMF	Dimetilforamid
DMSO	Dimetil Sülfoksit

GİRİŞ

Çalışmanın Amaç ve Kapsamı:

Bu tez çalışmasının genel kapsamı ONNO tipinde Schiff bazları ile kadmiyum ve civa elementlerinin iyonlarının Schiff bazlarının yapısına girerek oluşturduğu kompleks bileşiklerin hazırlanması ve yapılarının incelenmesini kapsamaktadır. Daiminler ile salisil aldehit arasında meydana gelen iki oksijen ve iki azot atomu üzerinden koordine olan ligand grubuna ONNO tipi Schiff bazları denmektedir.

İlk kez 1869 yılında Alman kimyacı H.Schiff tarafından boyar madde olarak kullanılmak üzere sentezlenen Schiff bazları, azometin adı verilen organik bileşikler sınıfına girer. Schiff bazları ilk olarak 1930-1940 yılları arasında ünlü alman kimyacı P.Pfeiffer tarafından koordinasyon kimyası alanında kullanılmıştır. Bu yıllarda bazı çinko kompleksleri de elde edilmiştir. Ancak komplekslerin stokiyo metrikleri, koordinasyonları o yıllarda yalnızca element analizlerinden belirlenebilmiştir. Söz konusu yıllarda iki çekirdekli, üç çekirdekli gibi çok çekirdekli komplekslerin varlığı konusunda bir çalışma veya bilgiye rastlanmamıştır. 1960'lı yıllarda X- ışınları diffraktometrelerinin kullanılmasıyla birlikte bu tür kompleksler de literatüre girmeye başlamıştır.[1]

Schiff bazları ve metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayisinde, boya endüstrisinde ve plastik sanayisinde kullanımının yaygınlaşması, biyokimyasal aktiviteleri yüzünden büyük ilgi çekmesi ve özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilirlik pek çok Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların önemini daha da arttırmıştır[2]. Özellikle bazı kimyasal reaksiyonlardaki katalizör etkilerinin bulunması farklı araştırma konularının doğmasına sebebiyet vermiştir. Bu durumda Schiff bazı metal komplekslerinin sentezlenebilirliklerindeki kolaylık, yüksek seçicilik, farklı süstitüentleri yapılarında bulundurabilmelerinden kaynaklanan yapısal esneklik önemli rol oynamaktadır.

Schiff bazlarının geçiş metal kompleksleri; hidrojenasyon, hidrasyon, oksidasyon, epoksidasyon, izomerizasyon, dekarbonilasyon, sikloproponasyon, Kharasch katılması, Diels-Alder reaksiyonu, enol-ester sentezi, atom transferradikal polimerizasyonu gibi kimyasal reaksiyonlarda çeşitli kullanım alanlarına sahiptir.[3]

Özellikle Schiff bazı metal komplekslerinin oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılması hem endüstriyel hem de akademik alanda ilgi çeken başlıca konulardır. Mn(III), Fe(III), Ni(II), Cr(III), Ru(III) gibi geçiş metalleri olefinlerin epoksidasyonunda kullanılan başlıca metallerdir [4]. Fakat, bunlar arasında, çevreye daha az zarar verdiklerinden dolayı Mn ve Fe kompleksleri daha çok tercih edilmektedir. [5,6]

Schiff bazları ve metal kompleksleri çeşitli farmakolojik aktivitelerinden dolayı kimya, biyoloji ve farmakoloji bilim dallarında büyük ilgi görmektedir [7]. Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin antitümör [8], antiviral [9], antimikrobiyal [10], antineoplastik [11], özelliklere sahip olduğu belirtilmektedir. Ayrıca, Schiff bazı bileşiklerinin ve Cu(II) komplekslerinin, lipid peroksidasyonunu engelleyerek antioksidatif aktivite gösterdiği de bildirilmektedir[12]. Schiff bazı türevlerinin DNA ve RNA sentezini inhibe edici etkilerinin olduğu ileri sürülmektedir [13]. Bu etki onların ribonükleotit redüktaz (RR) enzimini inhibe etmelerinden kaynaklanmaktadır [14].

Schiff bazları'nın bilim çevrelerinde gördüğü ilgi ve pratik hayatımız açısından önemi günden güne artmaktadır. Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilen pek çok Schiff bazı bulunmuştur [15]. Özellikle son on yılda ONNO dört dişli Schiff bazları'nın metal şelatlarına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanlarından dolayı artmıştır [16]. Bunun sebebi Schiff bazı metal şelatlarının molekül yapılarıdır. Bundan başka elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazı ve kompleksler'inin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur. [17,18]

Kısaca; Schiff bazlarının oluşumuna ortam pH'ı, çözücü türleri, konsantrasyonlar, stokiyometrik oran, sıcaklık ve katalizör etkisi gibi etmenler önemli ölçüde etki etmektedirler. Schiff bazı bileşiklerinin oluşumunda kendini meydana getiren amin ve karbonil bileşenlerin karakterine de bağlı olarak oluştuğu optimum şartlar vardır. Bu uygun değerlerden uzaklaştıkça Schiff bazının yukarıda belirtildiği gibi hidroliz olup tekrar kendini meydana getiren bileşenlere dönüşme olasılığı artar. Ayrıca kondenzasyon reaksiyonu ortamında suyun bulunması da arzu edilen bir durum değildir. Bu yüzden susuz ortamlarda çalışılması uygun olmaktadır.

Çinko(II), Kadmiyum(II) ve Civa(II) iyonları aynı triadı içinde olmalarına rağmen koordinasyon kimyasında birbirlerinden çok farklılıklar gösterirler. Literatürde Çinko(II) iyonu ile ilgili birçok komplekse rastlanmasına rağmen, kadmiyum(II) ve Civa(II) ile ilgili çok az sayıda komplekse rastlanmıştır. Literatür araştırmalarında özellikle Çinko(II) iyonun çok çekirdekli kompleks oluşturmaya çok yatkın gözükmektedir. Çinko(II) iyonu asetat, azit, rodenür gibi anyonlarla çok çekirdekli kompleksler oluştururken, Civa(II) iyonun ise halojenlerle μ köprüleri teşkil ederek çok çekirdekli kompleksler oluşturabildiğine dair literatürde çalışmalar yer almaktadır. Bu çalışmada seçilen Schiff bazlarının fenolik oksijenlerle μ köprüsü oluşturduğu daha önceki çalışmalarda ortaya çıkarıldığından bu çalışmada fazla sayıda çok çekirdekli kompleks meydana gelebileceği düşünülmüştür. Bu amaçla ONNO donör atom sistemine sahip olan Schiff bazları hazırlanarak değişik stokiyometrilere tek çekirdekli kompleksler hazırlanmıştır.[1]

Bu komplekslerin hazırlanmasında kullanılan ligandlar(Schiff bazları) ONNO tipinde olan ligandlar N,N'-bis(salisiliden) diaminopropan ve türevleridir.

Çalışmanın Önemi:

Kompleksleri elde edilmeye çalışılan metal iyonları Cd(II) ve Hg(II) iyonları çevre kimyası ve biyoinorganik kimya açısından büyük önem taşıyan elementlerdir. Cd(II) ve Hg(II) elementleri insan ve hayvanlar için en tehlikeli ağır metaller arasında bulunurlar. Cd(II) ve Hg(II) elementlerinin vücuttan atılmaları oldukça zordur.

Ağır metallerin tehlikesi ve esansiyel metal iyonlarının faydaları son yıllarda yapılan çalışmalarla otaya çıkarılmıştır. Civanın tehlikeleri ilk defa 1926 yılında gözlenmiştir. Ancak, bu elementin sebep olduğu hastalıklar 1952 yılında tespit edilebilmiştir. 1952 yılına gelene kadar civanın insanda yaptığı toksik etki bilinmiyordu, çünkü o yıllarda civanın insan dokusundaki varlığını tespit edebilecek her hangi bir analitik yöntem bulunmuyordu. Günümüzde ise geliştirilen X-Işınları difraksiyonu (XRD), Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) ve İnfared Spektroskopisi (IR) gibi analitik yöntemler sayesinde reaksiyonlar izlenebilmekte ve meydana getirdikleri komplekslerin yapıları incelenabilmektedir. Gelişmiş tekniklere rağmen birçok eksik nokta bulunmaktadır.[1]

Bir metal iyonunun çeşitli ligandlarla koordinasyonu, onun spektral, manyetik ve her türlü kimyasal özelliklerini etkiler. Örneğin birçok metal iyonu yalnız başına fluoresans özelliği göstermez iken, kelat yapısındaki kompleksler de bulunan metaller fluoresans özelliği gösterebilmektedir. Çünkü koordinasyonun şekli metal iyonunun spektral ve manyetik özelliklerini değiştirebilmektedir. Dolayısıyla, koordinasyon bileşikleri analitik kimya açısından çok önemlidir. Analitik kimyada koordinasyon bileşiklerinden sıkça yararlanır.

Çinko triadı elementlerinden olan çinko, kadmiyum ve civa analitik kimya bakımından zor tayin edilen elementlerdir. Bu elementlerin iyonları d^{10} elektronik konfigürasyonunda olduklarından spektral özellikleri pek yoktur.

Yukarıda belirtildiği gibi kadmiyum ve civa elementlerinden kompleks elde etmek ve yararlanmak oldukça zordur. Bu çalışmada belirli yöntemler denenerek bu elementlerin oluşturduğu kompleksleri üzerinde çalışılmıştır. İlk olarak Schiff bazı ligandları hazırlanmış. Daha sonra bu ligandlardan yararlanarak Schiff bazı Cd(II) ve Hg(II) kompleksleri sentezlenmiş, sonrada bu komplekslerin yapıları tayin edilmiş ve sonuçlar yorumlanmıştır.

1. KURAMSAL BİLGİLER

Kadmiyum ve civa elementlerinin özellikleri araştırılmış ve bu elementlerin kullanım alanları, bu elementler üzerinde yapılan bilimsel çalışmalar ve bulgular ile insan sağlığına olan etkileri araştırılmıştır.

1.1. Kadmiyum ve Civa Elementlerinin Özellikleri

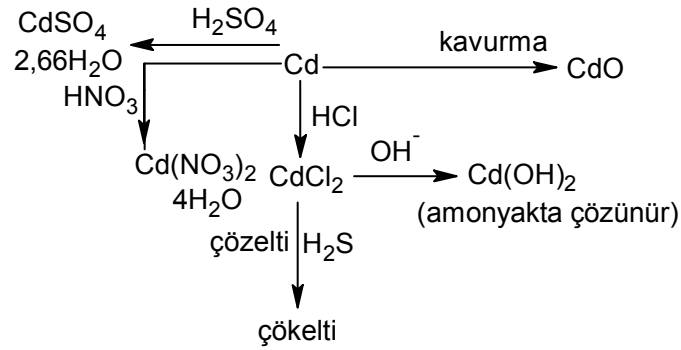
Tablo 1.1. Kadmiyum ve civa elementlerinin özellikleri

	Cd(Kadmiyum)	Hg(Civa)
BAĞIL ATOM KÜTLESİ	112,411	200,59
ELEKTRONİK KONFIGÜRASYON	4d ¹⁰ 5s ²	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
ATOM YARIÇAPI(pm)	151	151
İYON YARIÇAPI	95/-	102/119
İYONLAŞMA ENERJİLERİ I/II/III (kJ/mol)	876.5/1631/3644	1007/1809/3300
ERİME NOKTASI (°C)	320.8	-38.9
KAYNAMA NOKTASI (°C)	765	357
YÜKSELTGENME BASAMAĞI	2	2
DOĞAL İZOTOP SAYISI	8	7
EN KARARLI İZOTOPUN YARI ÖMRÜ	109(ε) 453 gün	203(β-,γ) 47 gün
E(M ²⁺ /M) V	-0.4030	+0.8545
ΔHfus.kjmol ⁻¹	6.4(±0.2)	2.30(±0.02)
ΔH(monoatomik gaz)	111.9(±2.1)	61.3
ΔHvap. kJmol ⁻¹	100.0(±2.1)	59.1(±0.4)
DİRENÇ(20 °C/μohm.cm)	7.5	95.8

1.1.1. Kadmiyum Elementinin Özellikleri

Kadmiyumu 1817 yılında alman eczacı Stromeyer bulmuştur. Kalay görünümünde, çok parlak, beyaz bir metaldir. Kaynarken yaydığı turuncu buharlar, soğutulduğunda düzgün sekizyüzlüler biçiminde yoğunlaşır. Kâğıda sürüldüğünde gri bir iz bırakır.

Bu elementin elektron dağılımı, onun çinko ve civayla karşılaştırılmasını sağlar. Bu elementler grubunun ayırt edici özellikleri, çevre sıcaklığında havadaki kararlılıkları, kolay erimeleri ve buharlaşmalarıdır. Çinko gibi kadmiyum da, çözelti halinde hidratlaşma enerjisi yüksek, iki değerli iyonlar verir. Kadmiyum çinkodan daha elektropozitif olduğundan, çinko, tuzlu çözeltilerde kadmiyumu açığa çıkararak yerini alır.



Şekil 1.1. Kadmiyumun elementi bileşikleri ve oluşumlarının gösterimi.

Kadmiyum doğada kadmiyum blendi, CdS ve karbonat, $CdCO_3$ olarak ve daima çinko blendi ile çinko taşının yanında bulunur. Bu nedenle kadmiyum hem kuru hem de yaş yöntemlerle çinko elde etmek için yan ürün olarak elde edilir. Kadmiyum bileşikleri kadmiyum oksit(CdO), metali yakan ya da karbonatı kavurma yoluyla elde edilen kahverengi bir tozdur; hidrojenle ve karbonla kolayca indirgenir; böylece oksidi çok güçlü indirgenebilen çinko kadmiyumdan ayrılmış olur. Kadmiyum sülfür (CdS) doğada bulunur; ayrıca sülfirikasidin çözülmüş bir kadmiyum tuzuyla etkileşmesi sonucunda çökelti halinde de elde edilebilir; bu çökelti, boyacılıkta ve

piroteknik bileşikleri hazırlamada kullanılan kadmiyum sarısıdır; bu madde çözülmüş kadmiyum tuzlarının tanınmasına da yarar.

Tuzları arasında kadmiyum klorür ($CdCl_2$), fotoğrafçılıkta kullanılan kadmiyum iyodür (CdI_2), tedavide çinko sülfat ile aynı şekilde yararlanılan kadmiyum sülfat ($CdSO_4$) sayılabilir.

Kadmiyum çinko metalürjisinin bir yan ürünüdür. Kadmiyumlu çinko cevherlerinin indirgenmesi sırasında çinkodan daha uçucu olan kadmiyum, damıtma işleminin başlangıcında çöken az çok yükseltgenmiş toz içinde derişir. Baca tozu adı verilen ve % 15 'e kadar kadmiyum içeren bu toz kömürle ısıtılarak indirgenir ve daha sonra bölüksel damıtmadan geçirilerek % 99 oranında kadmiyum elde edilir. Kadmiyum iki şekilde elde edilebilir. İlk elde yöntemi çinkoyla çökeltmedir. Bu yöntemde önce tozlar % 60'lık sülfürik asitte çözelti haline getirilir ve çözelti artıldıktan sonra kadmiyum, çinko yaprakları üzerine çöker ve damıtmayla arıtılır. İkinci yöntem ise elektrolizle elde yöntemidir. İlk önce tozlar sülfürik asit içinde çözelti haline getirilir, çözelti arıtılır, sonra elektrolizle kadmiyum çökeltir. Ağaç biçimindeki kadmiyum çökeltisi koruyucu bir yağ tabakası altında eritilir ve sonra çubuklar biçiminde dökülerek elde edilir.

Kadmiyumun en yaygın kullanım alanı koruyucu kaplama sanayidir. Ayrıca, alaşımlarda, pillerde ve PVC stabilizörler de UV ışınlarına karşı kullanılır. Kadmiyum diş dolgusunda ve nikel- kadmiyum akümülatörlerinin yapımında da kullanılır. Kadmiyum koordinasyon bileşiklerinin, son zamanlarda son yıllarda anlaşılan heterojen katalizör ve moleküler elek olabilme özelliğinden dolayı bu elementin koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesi, günümüzde üzerinde yoğun olarak çalışılan bir konudur.

Kadmiyum ince bir tabaka halinde uygulandığında, çeliği atmosfer korozyonuna ve neme karşı korur. Nikel kadmiyumlu akümülatörlerin eksi levhaları kadmiyumdan yapılır. Metal halindeki kadmiyum, besin maddeleri konan gereçlerin yapımında ya da kaplanmasında kullanılmamalıdır; ayrıca buhar ve kimi tuzları da zehirlidir.

Kadmiyum, kurşun, kalay, çinko ve antimon gibi metallerle erime noktası düşük alaşımlar oluşturur; bu alaşımlar özellikle kaynak ya da lehim yapmada dolgu metali olarak kullanılır; örneğin % 10 kadmiyum, % 80 kurşun ve % 2 çinko içeren alaşımlardan, kurşun alaşımlarına kaynak yapmada dolgu metali olarak kullanılır. Çelik ya da hafif alaşımlara (% 20- 60 kadmiyum, % 20-80 çinko ve %30 'a kadar kalay) kaynak yapmada kullanılan pirinçli dolgu metalinin yerini kadmiyum-çinko alaşımları alır. Mekanik ve sürtünme niteliklerini iyileştirmek için kadmiyum beyaz alaşımlara katılır; nitekim kalay ağırlıklı beyaz alaşımlarda % 1 oranında kadmiyum katkısı uygun görülür.

Kadmiyum kimi metallerin (alüminyum, nikel, bakır, gümüş) dökümünde oksit giderici görev yapar. % 1 oranında kadmiyum katılan bakır yüksek elektrik iletkenliğini korur ve daha iyi mekanik özellikler gösterir; bu nedenle kontaklar da, ve çeşitli elektrik gereçlerinde yararlanılan tellerin ve kabloların yapımında kullanılır. Yavaş nötronlar için yüksek soğurma gücü nedeniyle kadmiyumdan reaktörlerde denetim çubukları biçiminde yaygın olarak yararlanır. Ayrıca, ölçü aygıtlarında nötronlara karşı ekranlama görevi oluşturur.

Kadmiyum kaplama sanayinde, özellikle çeliklere uygulanan bir yöntemdir ve çinko kaplamaya özdeş bir koruma sağlar. Kadmiyum kaplama sertlik düzeyinin düşüklüğü yüzünden aktarmada kullanılan ve sürtünmeyle karşılaşan parçalara uygulanamaz. Atmosfer korozyonuna ve özellikle tuzlu ortamlara karşı koruma gücü nedeniyle otomobil, gemi, sinema aygıtları, silah vb. parçalarında yaygın olarak kullanılır. Öte yandan bakırı ve alüminyum alaşımlarını kaplamada kadmiyumun iyi bir malzeme oluşturması, elektrik donanımlarında ve uçak parçalarında uygulanmasını sağlar. [19]

Kadmiyum oda sıcaklığında kararlıdır, ısıldığı zaman ateş alır ve yanarak kadmiyum okside dönüşür. Kadmiyum hidroklorik asit ve sülfürik asit gibi asitlerle zor çözünürken seyreltik nitrik asitle kolayca çözünür. Kadmiyum metali genelde teknik olarak pastan koruyucu tabakaların imalatında kullanılır.

Yüksek depolanma hızına sahip olan kadmiyum kaplaması çinko ile karıştırıldığında aynı derece koruma sağlayabilir. Kadmiyum kaplaması, atmosferik, alkali ve tuzlu su korozyonuna karşı dayanıklıdır. Çok miktarda kadmiyum altın, platin ve bakırla kırılğan alaşımlar oluşturur. Kadmiyum kurşun, kalay ve gümüş ile yumuşak alaşımlar oluşturabilir. Kadmiyumun bizmut ve kurşun ile olan alaşımları eriyebilir ve bu sayede sanayide geniş kullanım alanı bulabilmektedir.

1.1.2. Civa Elementinin Özellikleri

Civa elementi çok uzun yıllar önce bulunmuş ve kullanılmaya başlanmıştır. İlk olarak milattan önce 1500 yıllarında Mısırlılar tarafından kullanıldığı düşünülmektedir. Bu tarihlere ait mısır mezarlarında civa'ya rastlanmıştır. İlk önceleri oda sıcaklığın da sıvı halde bulunan tek metal olarak bilinen civa, sembolü, olan 'Hg' yi eski zamanlarda ona verilen latince 'sıvı gümüş' anlamına gelen 'hydrargyrum' kelimesinden almıştır. İngilizce ismi olan 'mercury' ise merkür gezegeninden gelmektedir. [20]

Ağır, gümüş renkli bir geçiş metali olan civa, oda şartlarında (25 °C'de) ya da normal şartlar altında sıvı durumda bulunan beş elementten biridir; diğerleri ise, metal olan sezyum, fransiyum ve galyum ile ametal olmayan bromdur. Civa, zehirli ve pahalı bir elementtir. İnhibitör olduğu için çok tehlikelidir. Termometre ve barometre gibi bilimsel aygıtlarda kullanılan civa, zehirli bir madde oluşuna bağlı olarak göz önünde bulundurulan sağlık ve güvenlik konuları nedeniyle, tıbbi ve bilimsel ortamlardaki yerini alkol kullanan, sayısal ya da termistör (ısıya duyarlı direnç) temelli aygıtlara sıklıkla bırakmaktadır. Civa uçucu bir element olduğundan oda sıcaklığında sürekli buharlaşır. Buharlaştığı ortamda zehirli etki yapar. Herhangi bir yüzeye civa döküldüğü zaman üzerine toz kükürt serpilmesi gerekir. Sonrasında oluşan karışımın da temizlenirken dikkat edilmesi gerekmektedir.

Yukarıda belirtildiği gibi civa doğada en çok zencefre adı verilen HgS şeklinde bulunur. Civanın eldesi, sıklıkla, doğal civa sülfür mineralinden (zencefre)

indirgenme ile oluşur. Nadir olarak da bazı kayalar arasında elementel halde küçük parçalar halinde dağılmış olarak bulunur. Cıva buharları tek atomludur. Özgül ağırlığının yüksek olmasından dolayı basınç ölçüm cihazlarında kullanılmaktadır. Elektriği az oranda iletir. Buharı canlılar için tehlike oluşturur.

Cıva elementi oda sıcaklığında sıvı halde bulunan bir ağır metaldir. Rengi gümüş beyazıdır. Oda sıcaklığında buharlaşma özelliğine sahiptir. Suda çözünmez, suya oranla 13.55 kat daha ağır, havaya oranla yedi kat daha yoğundur. Cıva doğada nadir olarak bulunan elementlerden birisidir. Doğada bulunan cıva maden cevheri ise Cinnabar, HgS, dir. [22]

Cıvanın Hg^{+1} ve Hg^{+2} halinde çeşitli bileşikleri vardır. Başlıca cıva bileşikleri, Hg_2Cl_2 , $HgCl_2$, $HgSO_4$, $(CH_3)_2Hg^+$, $Hg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, HgO , HgS , $Hg(CN)_2$, $Hg(SCN)_2$ dir. Cıva sülfür ısıtıldığı zaman cıva okside dönüşür. Cıva oksit, 500 °C'nin üzerinde ısıtıldığı zaman elementel cıvaya dönüşür. Dimetil cıva, $(CH_3)_2Hg$ ve mono metil cıva, CH_3Hg^+ katyonu diğer cıva bileşiklerine göre çok daha zehirli ve zararlıdır. Mono metil cıva suda çözünebilir yapıdadır. Dimetil cıva ise suda çözünmez fakat uçucu özelliğe sahiptir. Dimetil cıvaya dönüşümü mono metil cıva'ya göre çok çok yavaştır. Düşük pH şartları su ortamlarında Hg^{+2} nin metil cıva'ya dönüşümünü hızlandırır. Düşük pH şartlarında dimetil cıva yerine daha fazla mono metil cıva katyonu oluşur.

1980'li yıllarda dünyada üretilen cıva miktarı 6.796.500 kg/yıl dı ve bu miktarın 1.057.667 kg/yıl Amerika tarafından üretilmekteydi. 1985 yılında dünyada üretilen cıva miktarı aynı kalmakla birlikte Amerika'da üretilen cıva miktarı 570.285 kg/yıl'a düşmüştür. Dünya'da cıva üretimi sürekli azalmaya devam etmektedir. İnsanlar için çok toksin olan cıva ve bileşikleri bitkiler için koruyucu özelliğe sahiptir.

Doğal olarak çevrede bulunan cıvanın kaynakları kömür ve bakır cevheri dâhil toprak ve kayalardır. Cıva doğada eser miktarda bulunur, insan aktiviteleri ile tehlikeli seviyelere çıkabilir.

Büyük yakma tesislerinde kömür madeninin yanması ve bakır cevherinin işlenmesi sonucu uçucu hale geçen cıva ve cıva bileşikleri bacadan atmosfere atılır. Yeterli arıtmanın yapılmadığı yüksek yakma tesisleri ve bakır cevheri işleme tesisleri çevresinde uçucu kül içinde bulunan cıvanın toprakta veya yüzeysel sularda birikmesi sonucu cıva yüksek konsantrasyonlara çıkabilir.

Yeterli baca gazı arıtması yapmayan büyük yakma, demir çelik sanayi, diğer maden sanayi ve çöp yakma tesislerinden çıkan gaz içindeki cıva bileşikleri uzun mesafelere kadar taşınmaktadır. Amerika'da yapılan bir çalışmaya göre cıva ve cıva bileşiklerinin önemli kaynaklarından birisi tıbbi atık ve evsel katı atık yakma tesisleridir.

Cıva başta laboratuvarlar ve hastaneler olmak üzere çeşitli sanayi dallarında kullanılmaktadır. Laboratuvar atık suları evsel atık su kanalizasyon sistemine bağlı olmamalıdır.

Evsel katı atıklardaki cıva kaynakları ise; düğme piller, termometre, barometre, flüoresan lambalar ve termostatl vanalardır. Çöp depolama alanlarında cıva zamanla gaz fazına geçerek atmosfer yolu ve sızıntı suyu yolu ile su kaynaklarını kirletebilir. Bu tür atıkları içeren evsel atık su arıtma tesislerinde arıtma sonucu oluşan arıtma çamurunda cıva bulunabilir.

Hastanelerde tıbbi atık kaynakları ise; çeşitli bataryalar, termometreler, barometreler, sphygmomanetreler ve laboratuvarlarda kullanılan çeşitli cıva bileşikleri, radyatörlerde kullanılan termostatl vanalar ve flüoresan lambalardır. Diş hekimliğinde kullanılan diş dolgu atıkları cıva içerir. Flüoresan lambalar genel olarak 0.01-0.04 gram, termometreler 0.5-0.7 gram, termostatlar yaklaşık olarak 3 gram ve Sphygmomanetreler (kan basıncını ölçer) yaklaşık olarak 100 gram cıva içermektedir. Tehlikeli atık içinde ise; çeşitli laboratuvarlarda, cıva üretim tesislerinde, alkali klor üretim tesislerinde cıva ve cıva bileşikleri atıkları oluşur. [22]

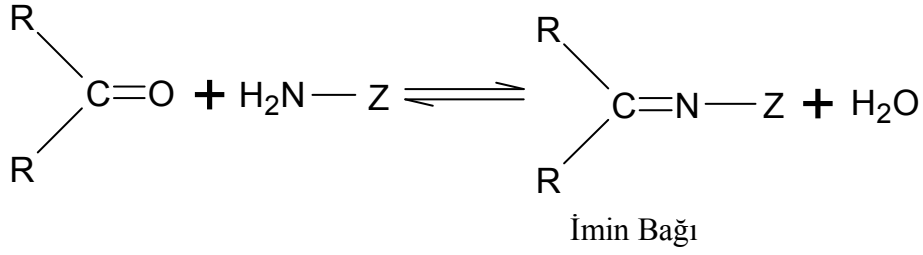
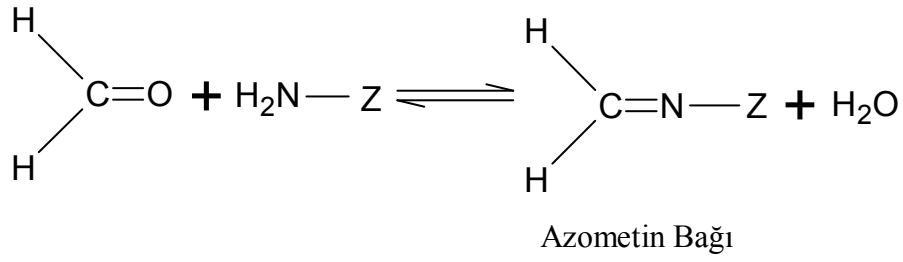
Saf civa oda sıcaklığında havada değişikliğe uğramaz. Ancak, saf olmayan civa havada ince bir oksit zar ile kaplanır. Civa 300 °C üzerinde bir sıcaklıkta oksijen ile birleşerek oksit, HgO haline dönüşür ve eğer ısıtmaya devam edilirse 400 °C'den sonra tekrar ayrışır. Civa halojen ve kükürtlerle kolaylıkla bileşik oluşturur, suda ve tuz çözeltilerinde hava ile temas ettirilerek az miktarda da olsa çözünür. Seyreltik hidroklorik asit ve sülfürik asitte hiç çözünmez iken seyreltik nitrik asitte biraz çözünür.

Civa, doğada mevcut olan bir elementtir. İnsanlar civa'yı; yiyeceklerden, çevresel ve endüstriyel ortamlarda ve amalgam bileşiklerinden alırlar. Bazı mikroorganizmalar civa'yı daha zehirli bir hali olan metilciva katyonu'na dönüştürür. Bu bileşik, çevrede en çok karşılaşılan organik civa bileşiğidir ve besin zincirinde birikir. Ayrıca birinci derece civaya maruz kalınan besin maddesi metilciva içeren balıktır. Metilciva katyonu, mikroorganizmalarla birlikte, besin zincirinin daha üst organizmalarında birikir. Civa, insanlarda gelişmekte olan sinir sistemlerine zarar verir. Çoğu insan çevrede dağılmış bulunan civa nedeniyle, dokularında eser miktarda civa taşır. Civa'ya maruz kalan insanın zarar görüp görmeyeceği birçok faktöre bağlı olmakla birlikte genelde zehirleyicidir. [21]

1.2. Schiff Bazlarının Özellikleri

Karbonil bileşikleri amino grupları (aldehit ve ketonlar) ile kondenzasyon reaksiyonu verirler ve karbon ile azot arasında çifte bağ meydana gelir. Kondenzasyon reaksiyonuna katılan karbonil bileşiği aldehit ise adlimin, reaksiyona katılan bileşik keton ise ketimin olarak adlandırılan ürünler meydana gelir.

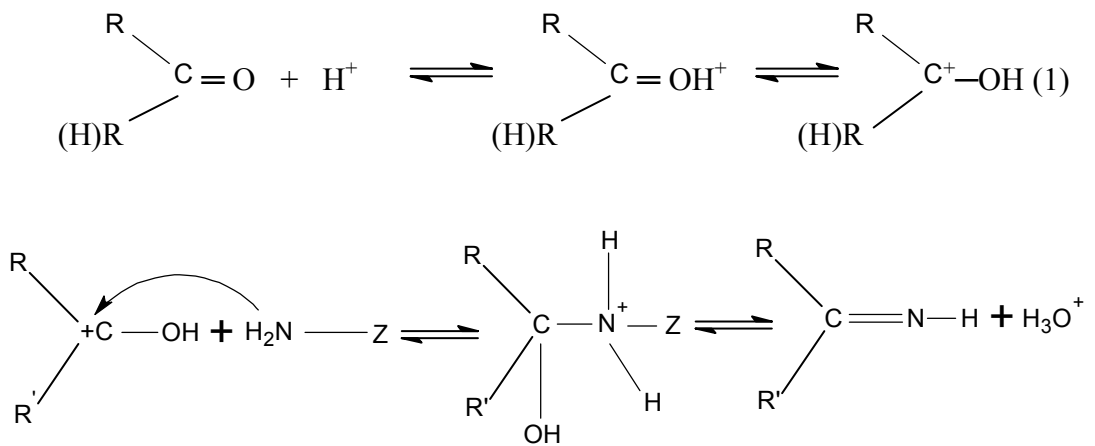
Schiff bazlarının genel oluşum reaksiyonları Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Schiff bazlarının oluşumu

R'ler ve Z ne kadar elektron çekici ve rezonansa sahip gruplar ise, Schiff bazları o derece kararlıdır. Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden Schiff bazlarının meydana gelmesinde pH önemli ölçüde etki etmektedir. [23]

Schiff bazlarının katılma-ayrılma reaksiyonu Şekil 1.3'de verilmiştir.

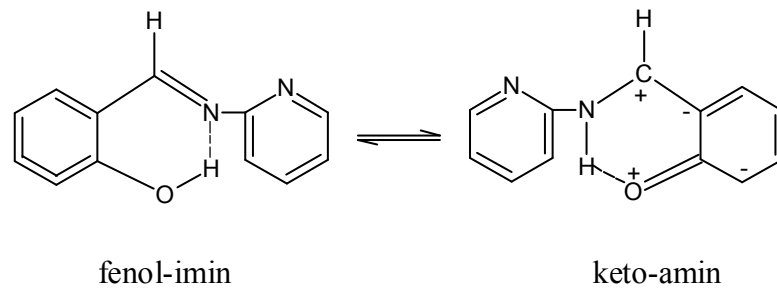


Şekil 1.3. Schiff bazlarının katılma-ayrılma reaksiyonu

Yukarıda ki reaksiyonda görüldüğü gibi bir mol su açığa çıkmaktadır. Schiff bazları sentezlenirken ortamda su bulunması istenmez çünkü, ortamda su bulunursa reaksiyonu tekrar sola kaydırarak ilk ürünün tekrar oluşmasını sağlar ki bu istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle Schiff bazları sentezlenirken susuz ortamda çalışılması gerekmektedir.

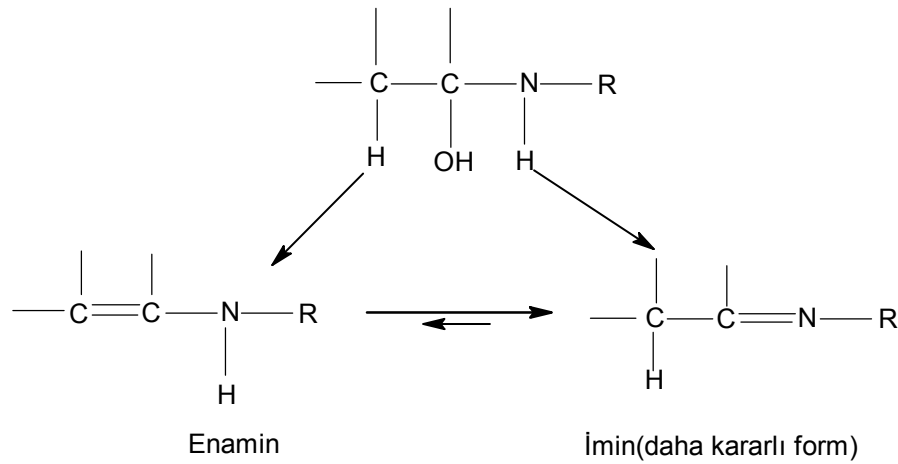
Schiff bazları yapılarında bulunan (C=N) grubundan dolayı potansiyel olarak ligand özelliği gösterirler. C=N grubundaki azot atomuna ait ortaklanmamış elektronlar kolayca bir metal atomuna bağlanmak için kullanılabilir. Schiff bazları koordinasyon kimyasının gelişmesinde büyük rol oynamaktadır. Elde edilen Schiff bazı komplekslerinin bir çoğu tıbbi özellik göstermekte, reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmakta ve yine Schiff bazları gibi fotokromik ve termokromik etki göstermektedirler. Metal atomu içerdikleri için manyetik yönden de sıklıkla incelenmektedir. Ayrıca Schiff bazı kompleksleri çok kararlı ve dayanıklı bileşikler olup boya, plastik ve likit kristal endüstrisinde de kullanılmaktadır. [24]

Schiff bazlarının bazıları keto-enol tautomerizm gibi proton transferinin söz konusu olduğu tautomerik özellik göstermektedir. Genellikle *orto* hidroksi grup içeren aldehitlerden oluşan bu tür bileşiklerde fenol-imin, keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik form mevcuttur[25]. Schiff bazlarda fenol-imin ve keto-amin tautomerizmi, bileşiklerin biyolojik aktiflik göstermeleri ve biyolojik sistemlerde önemli rol oynamalarına sebep.[26,27] Bu tür bileşiklerin tautomerik formlarına örnek Şekil 1.4’de gösterilmektedir[28].



Şekil 1.4. *o*-Hidroksi grup içeren Schiff bazlarından görülen tautomerik yapıları

Schiff bazı olarak bilinen bazı imin bileşikleri Şekil 1.5'de gösterildiği gibi, imin-enamin tautomer dengesine sahiptirler. Karbonil bileşikleri α -hidrojeni taşıyorsa primer aminlerle reaksiyonunda ilk katılma ürünü bir imin olan, karbonazot çift bağı içeren bileşik oluşturmak için dehidrasyona uğrarlar. Tercih edilen ürün enaminden ziyade imindir[28].



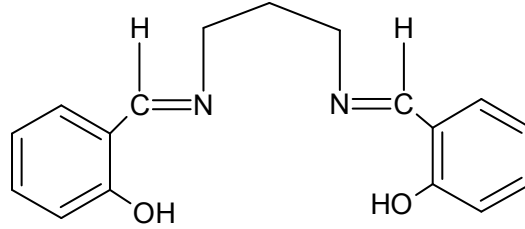
Şekil 1.5. İmin-enamin tautomerizmi

Enamin, yalnızca azot atomunda hidrojen olmadığı zaman karardır. ($R_2C=CR-NR_2$). Aksi takdirde, imin formu daha baskındır. Enamin başlangıçta oluşsa bile, hızlı bir şekilde daha kararlı imin formuna dönüşerek tautomerleşirler. [29]

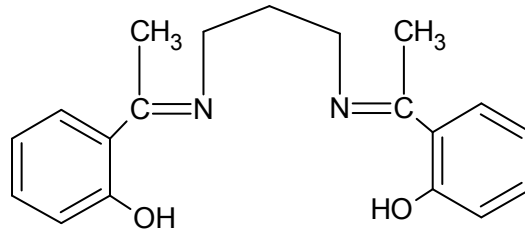
Schiff bazı kompleksleri biyolojik aktivasyonlar konusunda da önemli kullanım alanlarına sahiptir. Bakır komplekslerinin anti bakteriyel aktivitelerinin yüksekliği, platin komplekslerinin anti-tümör özellik göstermesi, demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanılması, mangan ve rutenyum komplekslerinin suyun fotolizini hızlandırması, kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması ve taşınması reaksiyonları için model oluşturması, çinko ve krom komplekslerinin polistiren reçinelerin boyanmasında ısı ve ışığa dayanıklı boyarmadde olması, nikel komplekslerinin termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılması bu uygulama alanlarının önemini arttıran özelliklerinden bazılarıdır.[30-35]

Kısaca Schiff bazlarının genel özelliklerini şu şekilde sıralayabiliriz; Schiff bazları 1930-1940 yılları arasında koordinasyon kimyasına girmiştir, Schiff bazlarının koordinatif özelliklerinden dolayı redoks tepkimelerine etkisi vardır, bazı Schiff bazlarının üzerinde bulunan $-O-H \cdots N-$ hidrojen bağı şimdiye kadar rastlanan ne kısa hidrojen bağıdır, Schiff bazı metal komplekslerinin iki, üç ve çok çekirdekli komplekslerin ilginç manyetik özelliklere sahiptir, Schiff bazları aminlerin ve aldehitlerin sahip olduğu toksik etkilere sahip değildir.

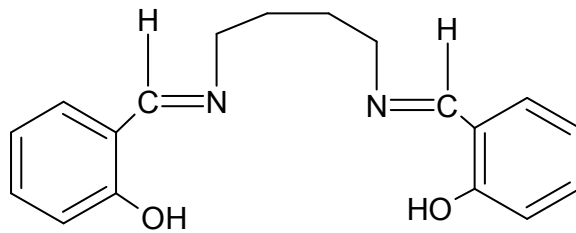
Bu çalışmada kullanılan Schiff bazları şunlardır:



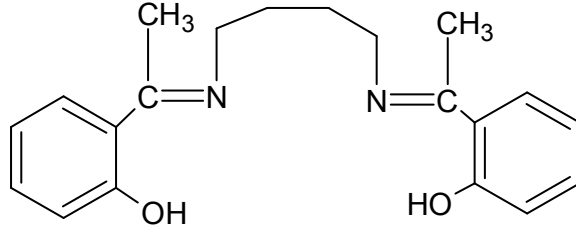
Şekil 1.6. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan



Şekil 1.7. N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)-1,3-diaminopropan



Şekil 1.8. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan



Şekil 1.9. N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)-1,4-diaminobütan

1.3. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri

Schiff bazları spektroskopik özellikleri incelendiğinde bu ligandların spektrumlarında her grubun farklı bir spektroskopik özellik gösterdiği görülmüştür. Genel olarak bu spektrumlar incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

1.3.1. Schiff Bazlarının İnfared(IR) Spektrumları

Schiff bazlarının IR spektrumları C (karbonun)'nin alifatik(C-H_{al}), aromatik(C-H_{ar}) gruplarla, azotla (C=N) ve OH(C-OH) ile yaptığı bağların incelenmesi ve spektrum karakterlerinin gözlenebilmesi amacıyla kullanılır.

N-alkil salisilaldiminlerin IR spektrumları, N-aril salisilaldiminlerin IR spektrumlarına göre farklılık gösterebilmektedir. N-alkil bazlarında 1600 cm⁻¹ civarında gözlenen 15N duyarlı $\nu_{C=N}$ bandı gözlenmekte iken N-alkil bazlarında ise aynı bölgede tek bandın büyük oranda 15N kayması vardır, diğer yandan çift bandaki kayma, 5 cm⁻¹ ve 8 cm⁻¹ civarında gözlenmektedir.

Schiff bazlarında IR spektrumlarında hidrojen bağlı hidroksil grubunu gösteren geniş bantlar 3600-3400 cm⁻¹ ve 3100-2700 cm⁻¹ civarında gözlenebilir. Hidrojen bağının kuvvetli olması, -OH bağının zayıflamasına ve bu bağın gerilme titreşiminin daha düşük dalga boylarında görülmelerine neden olmaktadır. Yüksek frekansta çıkan ilk bandın imin elektronları ile oluşan π -HO hidrojen bağlı hidroksil grubuna; düşük frekansta çıkan ikinci bandın ise imin azotu ile N---HO hidrojene bağlı hidroksil

grubuna ait olduğu ortaya konulmuştur.[36] Ayrıca; N---HO hidrojen bağı, π ---HO hidrojen bağından daha sağlamdır. [37]

Schiff bazlarının bazı tipik bağlarının IR-gerilme frekansları adlimin ve ketimin bağları için $\nu_{C=N}$: 1670-1700 cm^{-1} , aminler için ν_{N-H} :3200-3600 cm^{-1} , tiyoller için ν_{S-Hal} :2550-2600 cm^{-1} ve ν_{OH} için 2700-3600 cm^{-1} arasında değişen değerlerde bandlar vermektedirler. [38]

Schiff bazlarının yapısındaki C=N grubunun genelde 1670-1700 cm^{-1} civarında ki absorpsiyonları çevresindeki elektronik değişikliklere karşı oldukça duyarlıdır. Bu durum bazen absorpsiyonun beklenenden farklı dalga sayısında ölçülmesi, bazen de bandın genişlemesi ve şiddetlenmesi veya tersi olacak şekilde değişiklik gösterebilir. C=N bağına ait titreşim frekansının azalması molekül içi hidrojen bağıının artan kuvvetini göstermektedir. [39]

1.3.2. Schiff Bazlarının UV-VIS Spektrumları

Schiff bazlarının UV-görünür bölge spektrumları, azometin grubunun yük aktarım mekanizmasında bandların ve ortohidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki intramoleküler hidrojen bağıının gözlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Fakat, Schiff bazlarının çeşitlilik göstermesi ve eklenen grupların spektrum bandlarını etkilemesi söz konusudur.

Önceki yıllarda sentezlenen salisilaldiminli kompleksler üzerinde yapılan çalışmalarda değişik bağlanmalar ve karmaşık çözelti davranışları gözlenmiştir.[40] Salisilaldiminlerin etanolik sodyum hidroksitte 43000 cm^{-1} , 38000 cm^{-1} ve 26000 cm^{-1} 'de olmak üzere üç adsorpsiyon bandının bulunduğu gözlenmiştir. Bu üç band $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden daha çok $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir.[41] Meta-hidroksi benzaldehit ve salisilaldehit arasındaki band kayması, intramoleküler hidrojen bağıından kaynaklanmaktadır.

1.3.3. Schiff Bazlarının NMR Spektrumları

Komplekslerin yapısını aydınlatmada önemli bir teknik olan NMR spektroskopisi Schiff bazlarının yapısının aydınlatmada da kullanılan önemli bir yöntemdir. Komplekslerin yapısının tayininde özellikle C-13 ve H-1 NMR spektrumları kullanılmaktadır. Literatürü incelediğimizde birçok bilim adamının komplekslerin yapısını aydınlatmak için bu teknikten yararlandığını görmekteyiz.

Literatürde yer alan çalışmaları incelediğimizde H-1 NMR spektrumlarında özellikle 6-8 ppm arasında protonlara ait olduğu düşünülen pikler gözlenmiştir. CH₂ gruplarına ait olan pikler ise genelde 1-4 ppm arasında gözlenmektedir. OH' bağlı protonlar ise 12-16 ppm arasında gözlemlenmiştir. C-13 NMR'na baktığımızda 45-65 ppm arasındaki piklerin azota çifte bağlı karbonlara ait olduğu gözlenmiştir. C13 spektrumlarında 100-150 ppm arasındaki pikler aromatik halkada ki proton bağlı karbonlara ait pikler olduğu tespit edilmiş ve 160-170 ppm deki piklerin ise protonuz karbonlara ait pikler gözlenmiştir.

2.4. Literatür Verileri

Makrosiklik bileşiklerin X-ışınları ile kristal yapıları aydınlatılmasına ait fazlaca veri bulunmamaktadır. Xin You Xu, et al. (1998,1997), μ 2-okzo köprülü makrosiklik dikadmiyum kompleksini sentezlemiş ve kristal yapısını rapor etmişlerdir.[42,43]

N₃O₂, N₃S₂, N₃P₂ ve NSP₂ vericiler içeren çokdişli piridin bazlı ligandların sentez ve karakterizasyonu ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır, bu ligandların birçoğu biyolojik, çevresel ve malzeme özellikleri ile öne çıkmaktadırlar. Jai Deo Singh, et al. (2001), N₃E₂ tipli asiklik Schiff bazı Zn, Cd ve Hg komplekslerini sentezlemiş ve yapısını aydınlatmışlardır.[44]

Xing-You Xu et al. (2000), kuvvetli vericiler içeren kriptandlar sentezlemişlerdir. Kriptandların kadmiyum komplekslerinin kristal yapılarını aydınlatmışlardır. [45].

Başka bir eserinde Xing-You Xu, et al. (1998), 24 üyeli makrosiklik kadmiyum(II) kompleksini sentezlemişlerdir. Cd(II) etrafındaki geometri şapkalı üçgen çift piramittir. [43]

K. Deepa, et al. (2005), pirazolon türevlerinden elde edilmiş Schiff bazları ile kadmiyum kompleksleri sentezlemiş ve yapılarını aydınlatmışlardır. [46]

Dong-Bin Dang, et al. (2010), imin bazlı iki dişli Schiff bazları ve tiyosiyanat ile karışık kadmiyum(II) koordinasyon polimeri sentezlemiş ve lüminesant özelliklerini araştırmışlardır. İki dişli Schiff bazı ligandının koordinasyon polimerinin iyi lüminesant özellik gösterdiği gözlenmiştir. [47]

Saied M.E. Khdil, et al. (2000), N₂O₃ tipinde asimetrik tek dişli ligandlar ile VO(IV), Fe(III), Co(II) Cd(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. [48]

Sanjay H. Patel (2007), d¹⁰ grubu metalleri de dahil olmak üzere bir seri geçiş metali ile dört dişli Schiff bazı polimerik metal kompleksleri sentezlemişlerdir. Koordinasyon bileşiklerinin oktahedral geometride olduğu iki mol su molekülü koordine ettiği tespit edilmiştir. [49]

Partha roy (2009), dört adet iki çekirdekli kadmiyum (II) kompleksinin sentezi ve floresans özelliklerini çalışmışlardır. Gösterdiği emisyon ile ışık yayan malzeme olabileceği konusunda uygun görüş bildirilmiştir. Sentezlenen kadmiyum bileşiklerinin birisi bozunmuş oktahedral geometride iken beşli koordinasyonlu karepiramit geometrisinde olduğu tespit edilmiştir. [50]

Cao-Yuan Niu et al. (2010), 1,10 fenantrolinden türetilmiş yeni çok dişli iki Schiff bazı ile tek kadmiyum (II) koordinasyon kompleksini sentezlemişlerdir. Kadmiyum komplekslerinin muhtemel floresan özellikleri nedeniyle sentezlenmiş olan komplekslerin floresan özelliğe sahip oldukları gözlenmiştir. [51]

Shu L. Li, et al. (1998), üç çekirdekli kadmiyum (II) Schiff bazı koordinasyon kompleksini sentezlemiş ve yapısını tek kristal x-ışını ile aydınlatmışlardır. [52]

Selma Y. Uçan, et al. (2005), d^{10} grubu metalleri ile diğer geçiş elementlerini de katarak bir seri Schiff bazı metal kompleksi sentezlemişlerdir. Sentezlemiş oldukları tek çekirdekli komplekslerden olan Hg(II) Cd(II) ve Zn(II) etrafındaki geometrinin tetrahedral olduğunu göstermişlerdir. [53]

Sadegh Salehzadeh, et al. (2010), asiklik beş dişli Schiff bazı ile kadmiyum (II) ve Cu(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Yapılan çalışmada kadmiyum (II) etrafındaki geometrinin bozunmuş oktahedral olduğu gözlenmiştir. [54]

Esin İspir, et al. (2006), Silan içeren Schiff bazları ile Zn(II) ve Cd(II) komplekslerini sentezlemiş ve antimikrobiyal aktivitelerini incelemişlerdir. Kadmiyum ve Çinkonun komplekslerinin *Rhodotorula rubra* 'ya karşı yüksek aktiviteye sahip olduğu rapor edilmiştir. [55]

D. Kumar, et al. (2008), polistiren takılı mono bazik iki dişli ligandlar ile bir, iki, üç, dört ve altı değerlikli metaller arasındaki koordinasyonu ve koordinasyon geometrilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada, kadmiyum (II) ve çinko (II) etrafındaki geometrinin grup için nadir görülen tetrahedral geometri olduğu tespit edilmiştir. [56]

Mohammad Reza Ganjali, et al. (2003), yeni modifiye Schiff bazlarından elde edilmiş oktadesil silika membran disklerini kullanarak ön zenginleştirme ve ayırma işlemlerini gerçekleştirebilmişlerdir. Bu suretle, Kadmiyum, Kurşun ve Bakırın çevresel ve biyolojik numunelerde ultra eser tayinlerini gerçekleştirebilmişlerdir. Kadmiyum ve Kurşunun aşırı derecede önemli zehirleyici iyonlar olması nedeniyle tayinleri de o nisbet de önemlidir. Schiff bazlarının tayin yöntemi geliştirme amacıyla sentezlenmiş olması da bu çalışmaya ayrı bir önem kazandırmaktadır. [57]

Iran Sheikhshoaei (2003), simetrik iki dişli Schiff bazı ligandları ile kadmiyum kompleksleri elde etmiş ve yapılarını aydınlatmıştır, aynı zamanda AM1 software programı ile teorik hesaplamalar ile karşılaştırma yapmıştır. [58]

Küçük moleküllerin DNA'ya bağlanması, yeni terapötik reaktiflerin hazırlanması ve DNA moleküler problemlerinin hazırlanması için oldukça önemlidir. DNA bağlı metal kompleksleri DNA yapı problemleri, DNA ya bağlı elektron transfer problemleri ve muhtemel antikanser ilaçları yapımında kullanılmışlardır. Chunyan Gao, et al. (2010), Schiff bazıları ve indirgenmiş ürünleri suni kimyasal nükleazlar olarak ve bazı kompleksleri etkili DNA parçalama reaktifleri olabilecekleri ispatlandığı için aminoasitlerden ve salisilaldehitten hazırlanmış Schiff bazıları ile Nikel, çinko ve kadmiyum kompleksleri hazırlamış ve DNA bağlanmasını incelemiştir. [59]

San-Jun Peng, et al. (2008), iki köprülü iki çekirdekli Schiff bazı kadmiyum(II) komplekslerini sentezlemiştir. Burada köprülerden birisi fenolik oksijen iken diğeri ise tiyosiyanat olmuştur. Tiyosiyanat üzerindeki köprü ise azot üzerinde baş-baş köprüsüdür. [60]

Son yıllar da yarıkinon tipli ligandlara ilgi fazlaca artmıştır, bunun sebebi ise katekol ve kinon gruplarının biyolojideki artan önemidir. J.R. Anacoan, et al. (1999), yeni Schiff bazlarının yarıkinon tipli kadmiyum (II), civa (II) ve çinko (II) komplekslerini sentezlemiştir. Ligandların ve metallerin anti bakteriyel aktiviteleri ölçülmüş ve penisilin aktivitesi ile karşılaştırılmıştır. [61]

Z.-F. Chen, et al. (2006), pridin-2-karboksaldehit ve 4-[(E)-2-fenildiazenil]anilin den elde edilmiş olan Schiff bazı ile Kadmiyum ve gümüş(II) kompleksleri sentezlemiştir. Kadmiyum (II) etrafındaki geometrinin bozunmuş oktahedral olduğu gözlenmiştir. [62]

E. Pirinççi (2008), 2, 4 disubstitüe tiyazol türevi Schiff bazıları 4-(1-mezitil-1-metilsiklobütül-3-il)-2-(2-hidroksibenzilidenhidrazino) tiyazol (L1) ve 4-(1-fenil-1-

metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksibenzilidenhidrazino) tiyazol (L2) kullanılarak biyolojik sıvılarda Cu+2 ve Ni+2 iyonlarının tayinini yapmıştır. [63]

K. Sürücüoğlu (2008), 5-(2-nitrofenil) furfural ile 5-nitrotiyofen 2-aldehit'in o-aminofenol, 2-amino-4-klorfenol ve 2-amino-p-kresol ile etkileştirmesi sonucu altı nitro Schiff bazı sentezlemiştir. Bu Schiff bazlarını nitro grupları Na₂S₂O₄ ile indirgemiş. Elde edilen amino bileşiklerini 2-hidroksi-1-naftaldehit ile tepkimeye soktuktan sonra altı yeni asimetric diimin bileşiği ve bunların Ni (II) komplekslerini sentezlemiştir. [64]

M. Işıklan (1997), 2-hidroksi-1- naftaldehitin metanol ortamında aromatik primer aminlerle etkileştirerek n-(2-piridil)-2-hidroksi-1-naftaldamin (C₁₆H₁₂N₂O), n-(4-metil-2-piridil)-2-hidroksi-1-naftaldamin (C₁₇H₁₅N₂O) ve n-(6-metil-2-piridil)-2-hidroksi-1-naftaldamin (C₁₇H₁₅N₂O) Schiff bazlarını sentezlemiştir. [65]

M. Karatepe (2002), tiyosemikarbazon türevi tiyazol halkalı Schiff bazı ve Cu (II), Zn (II) metal komplekslerin deri altına enjeksiyonu ile ratların, eritrosit antioksidan enzim GSH-Px aktivitesi, lipid peroksidasyonunun derecesini gösteren serum MDA konsantrasyonu, serum antioksidan A, E, C vitaminlerinin düzeyleri, valin, metyonin, tiptofan ve izolösin serbest amino asit konsantrasyonlarına olan etkisini araştırmıştır. [66]

I. Yıldırım (2009), [(2-hidroksibenziliden)-3-metilüre] ve metal komplekslerinin sentezlerini yapmış. Daha sonra elde edilen ligand ve komplekslerinin deri altına enjeksiyonu ile ratların, lipid peroksidasyon'un derecesini gösteren serum malondialdehit (MDA) konsantrasyonu ve serum antioksidan A, E, C, vitaminlerinin düzeyleri üzerine etkisini ve *in vitro* anti tümör özelliklerini araştırmıştır. [18]

S. Erdemir (2007), salisilaldehit'in o-fenilendiamin, p-fenilendiamin etilendiamin ile oluşturduğu fenol esaslı Schiff bazlarını sentezlemiş ve oksidatif polikondensasyon reaksiyonu ile polimerleştirmiştir. [6]

R. Bilgiç (2008), bazı Schiff bazlarını kullanarak borlu kompleksler sentezlemiş ve bu komplekslerin yapılarını aydınlatmıştır. [39]

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada materyal ve yöntem olarak bilinen yöntemler seçilmiş ve uygun materyaller seçilerek Schiff bazları hazırlanmış ve bunların metal (Cd-Hg) kompleksleri sentezlenerek klasik analiz yöntemleri ile analizleri yapılmıştır.

2.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada önce Schiff bazları hazırlanmış, daha sonra ise ONNO tipi Schiff bazı metal (Cd - Hg) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ONNO tipi Schiff bazı metal (Cd - Hg) kompleksleri de spektroskopik ve klasik analiz yöntemlerle yapıları aydınlatılmıştır. Bu analiz yöntemleri; IR Spektroskopisi, NMR Spektroskopisi, TG (Termogravimetri) analiz, UV-görünür bölge Spektroskopisi, element analizi ve erime noktası tayinidir. Bu analizlerden NMR Spektrumları tayini Kayseri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuvarında Bruker-400 MHz cihazında, TG (Termogravimetri) analizler Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Analitik Kimya laboratuvarında SHİMADZU DTG-60H cihazında yapılmıştır. Diğer analizler ise Kimya Bölümü Aletli Analizler laboratuvarında bulunan cihazlarla gerçekleştirilmiştir. Bu cihazların isimleri ve markaları sırayla şöyledir. Schiff bazlarının IR Spektrumları tayini JASCO 460 PLUS FTIR (KBr disk) cihazında, komplekslerin IR Spektrumları tayini SHİMADZU Rafinite-1 cihazında, UV-görünür bölge Spektrofotometreleri tayini HACH-LANGE DR-5000 cihazında, Element analizleri tayini LECO CHNS-932 Element Analizörü cihazında, Erime noktası tayini Electrotermal-9200 marka erime noktası tayin cihazında yapılmıştır.

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tablo 2.1. Kullanılan kimyasal maddelerin adları.

Kimyasal Adı
2,2-dimetil-1,3-diaminopropan
2,2-dimetil-1,4-diaminobütan
Asetofenon
Salisilaldehit
Metil alkol
Etil alkol
DMF(dimetilformamid)
DMSO(dimetilsülfoksit)
Sülfirik asit
Kadmiyum(II)asetat.2hidrat
Civa(II)asetat
Civa(II)bromür
Potasyum dikromat

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler Merck markadır.

2.3. Yöntem

ONNO tipi Schiff bazlarının hazırlanması ve Schiff bazı metal (Cd-Hg) komplekslerinin sentezlenmesi için; kristallendirme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle Schiff bazı (ligand) elde edebilmek için öncelikle katı maddeler uygun çözücüde çözülmüş sonra kaynama sıcaklığına kadar ısıtılmış ve sonrada bu çözeltiler birbirleri ile karıştırılmış ve kristal oluşturmaları için bekletilmişlerdir. Son olarak oluşan kristallerin çözeltisi nuçe hunisinde süzülerek kristaller çözeltiden ayrılmış ve kurutulmuşlardır.

Schiff bazı (Cd-Hg) kompleksleride yine aynı yöntemle kristallendirilerek elde edilmişlerdir. Öncelikle elde edilen Schiff bazı (ligand) ve elde etmek istediğimiz metal kompleksinin metalinin bileşiği uygun çözücüde çözülmüş sonra kaynama sıcaklığına kadar ısıtılmış sonrada bu çözeltiler birbirleri ile karıştırılarak kristal

oluşturmaları için beklemeye alınmışlardır. Yine oluşan kristal özelteleri nuçe hunisinde süzölerek kristaller çözeltiden ayrılmış ve kurumaya bırakılmıştır.

Sentezlemış olduğumuz Schiff bazlarının ve komplekslerin ilk öncelikle erime noktaları tespit edilerek % verimleri hesaplanmıştır. Sonra sırasıyla; element analizleri yapılmış ve IR Spektroskopisi, NMR Spektroskopisi ve UV-görünür bölge Spektroskopileri ile spektrumları çekilerek yapıları aydınlatılmıştır.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çalışmanın bu aşamasında, ONNO tipi Schiff bazlarının hazırlanması, Schiff bazı metal (Cd-Hg) komplekslerinin eldesi ve hazırlanan komplekslerin spektral ve klasik yöntemlerle analizleri yapılarak komplekslerin yapılarının tayini gerçekleştirilmiştir.

3.1.ONNO Tipi Schiff Bazlarının Hazırlanması

Tablo 3.1. Hazırlanan Schiff bazlarının adları, kimyasal formülleri ve çalışmada kullanılan kısaltmaları.

Schiff bazının adı	Kimyasal formül	Kısaltma
N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₂	LSP
N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)-1,3-diaminopropan	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₂	LHAP
N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂	LSBU
N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)-1,4-diaminobütan	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂	LHABU

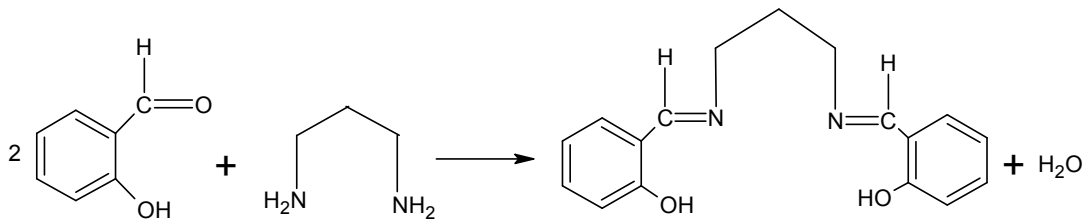
L: Ligand, S: Salisiliden, P: Propandiamin, HA: 2-hidroksiasetofeniliden
BU: Bütandiamin

Çalışmada toplam 4 adet Schiff bazı hazırlanarak kompleks sentezinde kullanılmıştır. Hazırlanmış olduğumuz bazların elde edilme yöntemleri ve oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir.

3.1.1. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının hazırlanması (LSP):

4,88 g (40 mmol) salisilaldehit üzerine 50 ml etanol ilave edilerek çözülmüş. 1,48 g (20 mmol) 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan 20 ml etanol'de çözülmüş. Sonra bu iki çözelti kaynama noktasına kadar karıştırılarak ısıtılmış ve maddelerin tamamen çözünmesi sağlanmış. Daha sonra homojen hale gelmiş bu iki çözelti karıştırılarak oluşan son çözelti Ligand kristalleri oluşana kadar beher içinde kapalı ortamda oda

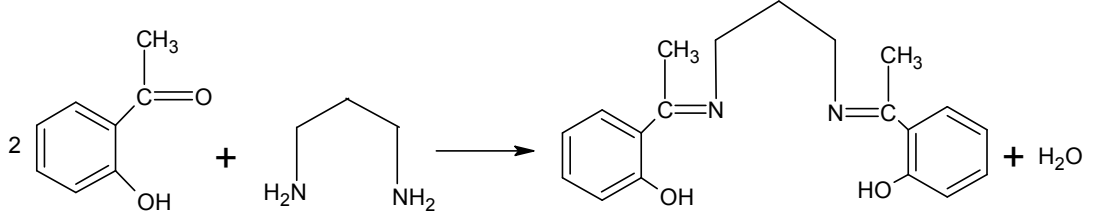
sıcaklığında bekletilmiş. Son olarak oluşan kristaller süzgeç kağıdından süzölmüş ve üstü kapalı olarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. E.N =89 °C verim= % 75. Element analizleri teorik C₁₇H₁₈N₂O₂(%): C, 72.32; H, 6.43; N, 9,92. Deneysel: C, 72.63; H, 6.55; N, 9,63. IR (cm⁻¹): 3050 (C-H_{ar}); 2945-2865 (C-H_{al}); 1626 (C=N) ; 3350 (C-OH_{ar}). NMR 1-H(ppm): 13 (C-OH_{ar}); 6.8, 7 (H_{ar}); 8 (N=CH); 1.6, 3.6 (-CH₂). NMR C-13(ppm): 100-150 (CH_{ar}); 28 (-CH₂); 58 (N=CH).



Şekil 3.1. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan oluşum reaksiyonunun gösterimi.

3.1.2. N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının hazırlanması (LHAP):

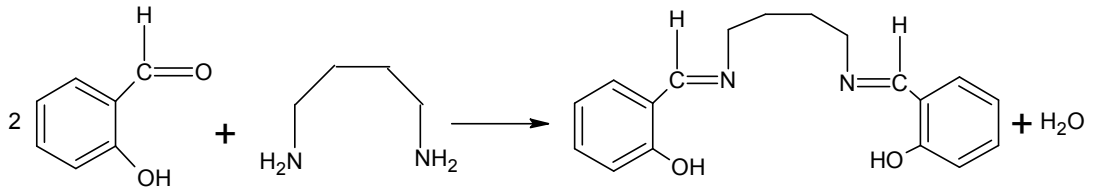
5,44 g (40 mmol) asetofenon 50 mL etanol'de çözülmüş. 1,48 g (20 mmol) 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan 20 ml etanol'de çözülmüş. Sonra bu iki çözelti kaynama noktasına kadar karıştırılarak ısıtılmış ve maddelerin tamamen çözünməsi sağlanmıştır. Daha sonra homojen hale gelmiş bu iki çözelti karıştırılmış ve oluşan son çözelti Ligand kristalleri oluşana kadar beher içinde kapalı ortamda oda sıcaklığında bekletilmiş. Son olarak oluşan kristaller süzgeç kağıdından süzölmüş ve üstü kapalı bir şekilde oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. E.N=90 °C verim= % 78. Element analizleri teorik C₁₉H₂₂N₂O₂ (%): C, 73.52; H, 7.14; N, 9,02. Deneysel: C, 73.43; H, 6.99; N, 8,55. IR (cm⁻¹): 3057 (C-H_{ar}); 2975-2930 (C-H_{al}); 1608 (C=N) ; 3500 (C-OH_{ar}). NMR 1-H(ppm): 16 (C-OH_{ar}); 6-7 (H_{ar}); 7.8 (N=CH); 3.7, 4.3, 1.3 (-CH₂); 2.35, 2.40 (-CH₃). NMR C-13(ppm): 100-150 (CH_{ar}); 20 (-CH₂); 56 (N=CH); 15, 16.8 (-CH₃)



Şekil 3.2. N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)-1,3-diaminopropan oluşum reaksiyonunun gösterimi

3.1.3. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının hazırlanması (LSBU):

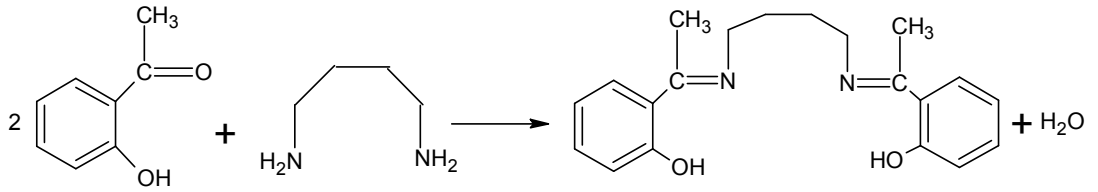
4,88 g (40 mmol) salisilaldehit 50 ml etanolde çözülmüş. 1,76 g (20 mmol) 2,2-dimetil-1,4-diaminobütan 20 ml etanolde çözülmüş. Sonra bu iki çözelti kaynama noktasına kadar karıştırılarak ısıtılmış ve maddelerin tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra homojen hale gelmiş bu iki çözelti karıştırılmış ve oluşan son çözelti Ligand kristalleri oluşana kadar beher içinde kapalı ortamda oda sıcaklığında bekletilmiş. Son olarak oluşan kristaller süzgeç kağıdından süzölmüş ve üstü kapalı bir şekilde oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. E.n=83 °C verim= % 88. Element analizleri teorik C₁₈H₂₀N₂O₂ (%): C, 72.95; H, 6.80; N, 9.45. Deneysel: C, 73.16; H, 6.854; N, 9.22. IR (cm⁻¹): 3051 (C-H_{ar}); 2945-2865 (C-H_{al}); 1622 (C=N) ; 3300 (C-OH_{ar}). NMR 1-H(Proton)(ppm): 13.63 (C-OH_{ar}); 6-7 (H_{ar}); 8 (N=CH); 1.7, 3.6 (-CH₂); NMR C-13(ppm): 100-150 (CH_{ar}); 27-29 (-CH₂); 58 (N=CH).



Şekil 3.3. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan oluşum reaksiyonunun gösterimi.

3.1.4. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının hazırlanması (LHABU):

5,44 g (40 mmol) asetofenon 50 mL etanolde çözülmüş. 1,76 g (20 mmol) 2,2-dimetil-1,4-diaminobütan 20 ml etanolde çözülmüş. Sonra bu iki çözelti kaynama noktasına kadar karıştırılarak ısıtılmış ve maddelerin tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra homojen hale gelmiş bu iki çözelti karıştırılmış ve oluşan son çözelti Ligand kristalleri oluşana kadar beher içinde kapalı ortamda oda sıcaklığında bekletilmiş. Son olarak oluşan kristaller süzgeç kağıdından süzülerek kurumaya bırakılmıştır. E.N=190 °C verim= % 93. Element analizleri teorik C₂₀H₂₄N₂O₂ (%): C, 74.04; H, 7.46; N, 8.64. Deneysel: C, 74.55; H, 7.455; N, 8,803. IR (cm⁻¹): 3048 (C-H_{ar}); 2934-2853 (C-H_{al}); 1610 (C=N); 3400 (C-OH_{ar}). NMR 1-H(ppm): 13-16 (C-0H_{ar}); 6.7, 7.2, 7.6 (H_{ar}); 1.8, 2.6, 3.6 (-CH₂); 2.35 (-CH₃). NMR C-13(ppm): 100-150 (CH_{ar}); 27-29 (-CH₂); 48 (N=CH);15 (-CH₃).



Şekil 3.4. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-diaminobütan oluşum reaksiyonu.

3.2. ONNO Tipi Schiff Bazı – Metal (Cd-Hg) Kompleksleri

ONNO Tipi Schiff bazı – Metal (Cd-Hg) komplekslerinin hazırlanması aşamasında kompleks elde edilmiştir. Sentezlenen bu kompleksler Schiff bazı-kadmiyum kompleksleri ve Schiff bazı-civa kompleksleri olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmıştır. Çalışmalar boyunca sentezlemiş olduğumuz ligandların hepsi kullanılmış olmasına rağmen sadece iki tür ligandan kompleks sentzlenebilmiştir.

3.2.1. Schiff Bazı Kadmiyum Komplekslerinin Sentezlenmesi

Yapılan uzun süreli çalışmalara rağmen sadece bir adet Schiff bazı-kadmiyum kompleksi sentezlenebilmiştir. Sentezlenen kompleksler tek çekirdekli komplekslerdir. Sentezlenen bu kompleksin adı, kimyasal formülü ve çalışma içinde kullanılan kısaltmaları tablo 3.2.1.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Schiff bazı-kadmiyum kompleksinin adı, kimyasal formülü ve çalışma içinde kullanılan kısaltmaları

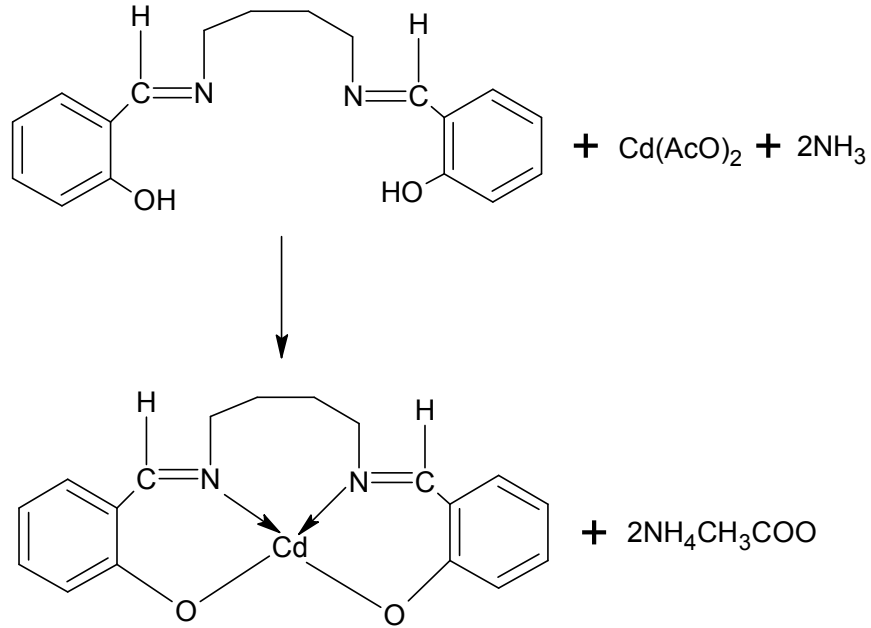
Kompleksin Adı	Kimyasal formülü	Kısaltma
N,N'-bis(salisiliden)-1,4-bütandiaminatokadmiyum(II)	$Cd(C_{18}H_{18}N_2O_2)$	CdLSBU

Cd: Kadmiyum metali, L: Ligand, S: Salisiliden, BU: Diaminobütan

Sentezlenen bu kompleksin sentezlenme yöntemleri ve sentez sırasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

3.2.1.1. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-bütandiaminatokadmiyum(II) kompleksinin sentezlenmesi:[CdLSBU]

0,282 g (1mmol) N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan 50 ml DMF'de kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözülmüş. 0,230 g (1mmol) $Cd(CH_3COO)_2$ 20 ml metanol'de kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözülmüş. Bu iki çözelti soğumadan hemen karıştırılmış ve üzerine % 30'luk 2 ml amonyak çözeltisi ilave edilerek oluşan homojen karışım kristal oluşuncaya kadar beher içinde kapalı ortamda oda sıcaklığında beklemeye alınmış. Son olarak oluşan kristaller süzgeç kağıdından süzülerek üstü kapalı bir şekilde oda sıcaklığında kurutulmuştur. Bozunma noktası= >250 °C verim= %15. Element analizleri teorik $Cd(C_{18}H_{18}N_2O_2)$ (%): C, 53.15; H, 4.46; N, 6.89. Deneysel: C, 52.83; H, 4.57; N, 6.72. IR (cm^{-1}): 3019 (C-H_{ar}); 2945-2855 (C-H_{al}); 1618 (C=N). NMR 1-H(ppm): 6-7 (H_{ar}); 1.8, 1.9 (-CH₂); 8 (N=CH). NMR C-13(ppm): 100-150 (CH_{ar}); 27-29 (-CH₂); 59 (N=CH).



Şekil 3.5. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-bütandiaminatokadmiyum(II) kompleksinin oluşum reaksiyonu.

3.2.2. Schiff Bazı Civa Komplekslerinin Sentezlenmesi

Yapmış olduğumuz birçok denemeye rağmen yalnızca bir adet Schiff bazı-civa kompleksi sentezlenebilmiştir. Sentezlenen kompleks tek çekirdekli kompleksdir. Sentezlenen bu komplekslerin adları, kimyasal formülleri ve çalışma içinde kullanılan kısaltmaları tablo 3.2.2.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.3. Schiff bazı-civa komplekslerinin adları, kimyasal formülleri çalışma ve içinde kullanılan kısaltmaları.

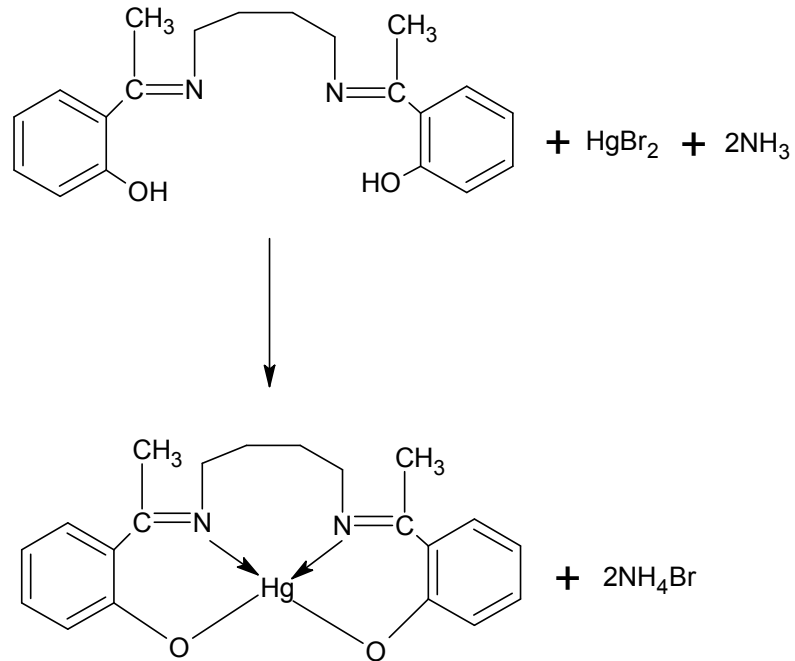
Kompleksin Adı	Kimyasal formülü	Kısaltma
N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-bütandiaminatociva(II)	Hg(C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₂)	Hg LHABU

Hg: Civa metali, L: Ligand, S: Salisiliden, HA: 2-hidroksiasetofeniliden, BU: Diaminobütan

Sentezlenen bu kompleksin sentezlenme yöntemleri ve sentez sırasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

3.2.2.1. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-bütandiaminatociva(II) kompleksinin sentezlenmesi: [HgLHABU]

0,282 g (1mmol) N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-diaminobütan 50 ml DMF(dimetilformamid)'de kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözülmüş, 0,360 g (1mmol) HgBr₂ 20 ml metanolde kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözülmüştür. Bu iki çözelti soğumadan hemen karıştırılarak üzerine % 30'luk 2 ml amonyak çözeltisi ilave edilmiş oluşan homojen karışım kristal oluşuncaya kadar kapalı ortamda oda sıcaklığında bekleme alınmış. Son olarak oluşan kristaller süzgeç kağıdından süzülerek kapalı ortamda oda sıcaklığında kurutulmuştur. Bozunma noktası = >250 °C verim= %13. Element analizleri teorik Hg(C₂₀H₂₂N₂O₂)(%): C, 45.93; H, 4.24; N, 5.36. Deneysel: C, 45.65; H, 4.285; N, 5.60; IR (cm⁻¹): 3010 (C-H_{ar}); 2935-2865 (C-H_{al}); 1630 (C=N). NMR 1-H(ppm): 6.7, 7.2, 7.7 (H_{ar}); 1.8, 2.35, 3.5 (-CH₂); 2.35 (-CH₃). NMR C-13(ppm): 100-150 (CH_{ar}); 28 (-CH₂); 48 (N=CH);14 (-CH₃).



Şekil 3.6. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-bütandiaminatociva(II) kompleksinin oluşum reaksiyonu.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma daha önce belirtildiği gibi, ONNO tipi Schiff bazlarının hazırlanması, ONNO Tipi Schiff bazı – Metal (Cd-Hg) komplekslerinin sentezlenmesi ve sentezlenen komplekslerin spektral ve klasik analiz yöntemlerle analizlerinin yapılarak komplekslerin yapılarının aydınlatılmasını içermektedir.

Çalışmada toplam olarak bir adet Schiff bazı-kadmiyum kompleksi ve bir adet Schiff bazı-civa kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin, hepsi tek çekirdekli kompleksler olduğu yapılan analizler ile ispat edilmiştir.

Sentezlenen ligandların ve komplekslerin, önce erime noktaları tayin edilmiş, sonra element analizleri yapılmıştır. Daha sonra IR spektroskopisi ile fonksiyonel gruplar tayin edilmiş ve NMR spektroskopisi çekilerek spektrumları elde edilmiş. Son olarak sentezlenen komplekslerin Termal analizleri yapılarak erime ve bozunma grafikleri incelenmiştir. Ayrıca, sentezlenen ligandların, UV-görünür bölge spektrumları alınarak elektronik geçişleri hakkında bilgi edinilmiştir.

4.1. Sonuçlar

4.1.1. Erime Noktası Tayin Analizleri:

Bu çalışmada ligandların ve komplekslerin erime noktaları Electrothermal-9200 marka erime noktası tayin cihazında tespit edilmiştir. Analiz sonuçlarına baktığımızda ligandların erime noktası ile komplekslerin erime noktaları arasında ciddi farklar görülmektedir. Genelde ONNO tipi Schiff bazlarının ve bu bazlardan meydana gelen komplekslerin erime noktaları oldukça yüksek çıkmıştır. Örneğin LHABU ligandının erime noktası 190 °C iken HgLHABU kompleksinin erime noktası 250 °C üzerinde çıkmaktadır. Bu sonuçlar bize kompleksin ligandan farklı bir madde olduğuna dair bir ipucu vermektedir.

Elde edilen ligandların ve sentezlemiş olduğumuz komplekslerin adları, bunların çalışma içinde kullanılan kısaltmaları ,erime noktaları ve bozunma noktaları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Hazırlanmış olduğumuz ligandların erime noktaları ve sentezlenen komplekslerin bozunma noktaları

Ligandın Adı	Kısaltma	E.N. (°C)
N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazı ligandı	LSP	89
N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazı ligandı	LHAP	90
N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazı ligandı	LSBU	83
N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazı ligandı	LHABU	190
Kompleksin Adı	Kısaltma	Bozunma Noktası (°C)
N,N'-bis(salisiliden)-1,4-bütandiaminatokadmiyum(II) kompleksi	CdLSBU	>250
N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-bütandiaminatociva(II) kompleksi	HgLHABU	>250

4.1.2. Element Analizleri

Sentezlenen Schiff bazlarının ve komplekslerin element analizleri laboratuvarımızda LECO CHNS-932 Element Analizörü cihazında yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda komplekslerin yapıları hakkında bilgi sahibi olunmuş ve kompleks yapıları öngörülmüştür.

Element analizi sonuçları Tablo 4.2’de verilmiştir. Bu çizelgedeki bazı analiz sonuçlarında sapmalar gözükmemektedir. Ancak bu sapmalar kabul edilebilir sınırlar içinde olup beklenen sonuca uygundur.

Tablo 4.2. Hazırlanan ligandların ve sentezlenen komplekslerin element analizi sonuçları.

Ligand veya kompleks	MA. (g/mol)	%C	%H	%N
LSP	282,33	72,63 (72,32)	6,749 (6,43)	9,628 (9,92)
LHAP	310,39	73,43 (73,52)	6,99 (7,14)	8,55 (9,02)
LHABU	324,41	74,55 (74,04)	7,455 (7,46)	7,803 (8,64)
LSBU	296,18	73,16 (72,95)	6,854 (6,80)	9,22 (9,45)
Cd LSBU	408,58	52,83 (53,15)	4,569 (4,46)	6,72 (6,89)
Hg LHABU	523,01	45,65 (45,93)	4,285 (4,24)	5,60 (5,36)

* Parantez içindeki değerler teorik (hesaplanmış olan) değerlerdir.

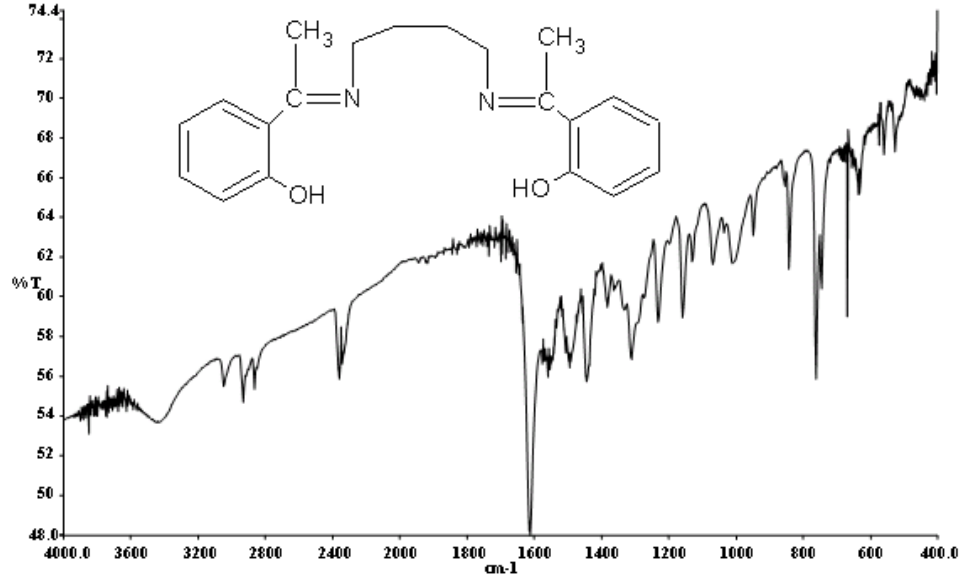
4.1.3. Spektral Veriler

4.1.3.1. IR Spektrumları

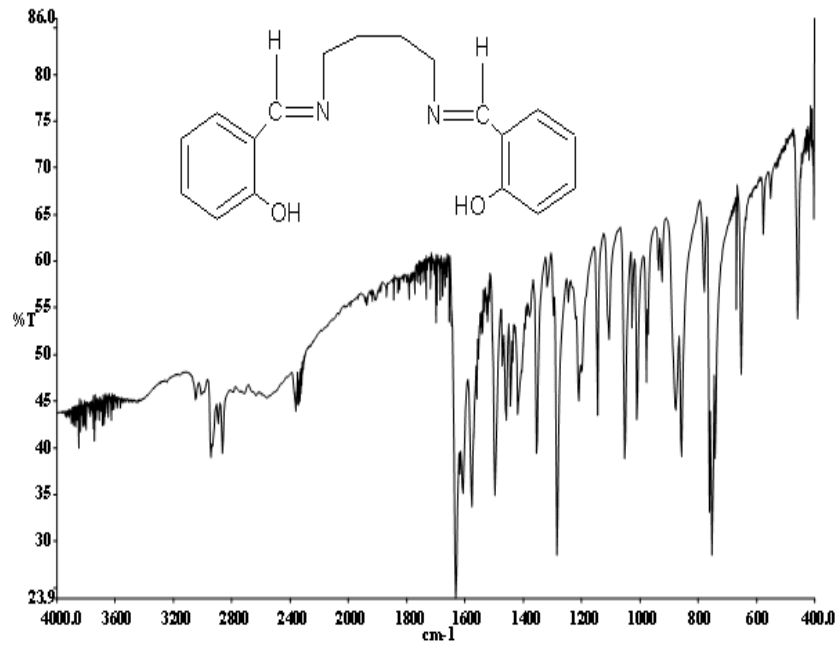
Çalışmada hazırlanan ligandların ve komplekslerin tamamının IR spektrumları okulumuz kimya bölümü aletli analizler laboratuvarında Schiff bazlarının spektrumları JASCO 460 PLUS FTIR (KBr disk) cihazında, komplekslerin Spektrumları SHIMADZU Rafinite-1 cihazında çekilmiş ve kaydedilmiştir. Bilindiği gibi IR spektrumları hazırlanan bileşiklerde mevcut fonksiyonel grupların tespit edilmesinde büyük rol oynamaktadır. Sentezlemiş olduğumuz ligandların ve komplekslerin varlığını ispatlamak amacıyla öncelikle IR spektrumları alınmıştır.

Schiff bazlarının bilinen bazı spektrumları mevcut olup bunlar arasında en belirginini C=N fenil halkasına bağlı olan gruplara ait olan 1600-1700 cm^{-1} civarında görülen titreşimlerdir. 3000-3100 cm^{-1} arasında gözlenen pikler (C-H_{ar}) grubuna ait titreşimleri göstermektedir. Ayrıca 2850-3000 cm^{-1} civarındaki titreşim pikleri (C-H_{al}) grubuna ait titreşimlerdir. Schiff bazlarında 3300-3500 cm^{-1} arasında gözlenen pikler ise (C-OH) grubuna ait olan piklerdir. Komplekslerde – OH pikleri ise

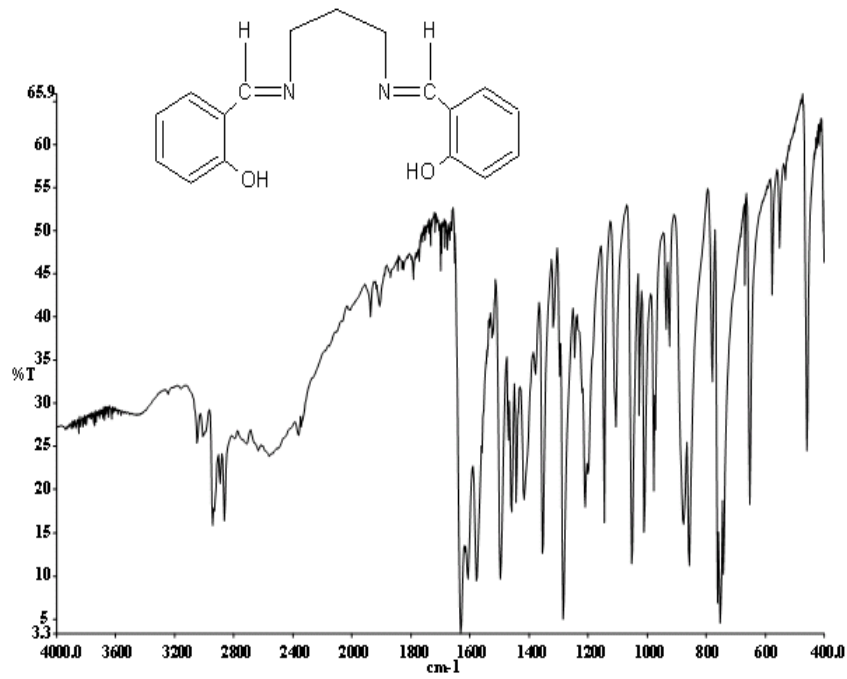
Sentezlemiş olduğumuz ligandların ve komplekslerin her birinin IR spektrumları aşağıda verilerek hangi titreşimin hangi gruba bağlı olduğu da ayrıca belirtilmiştir.



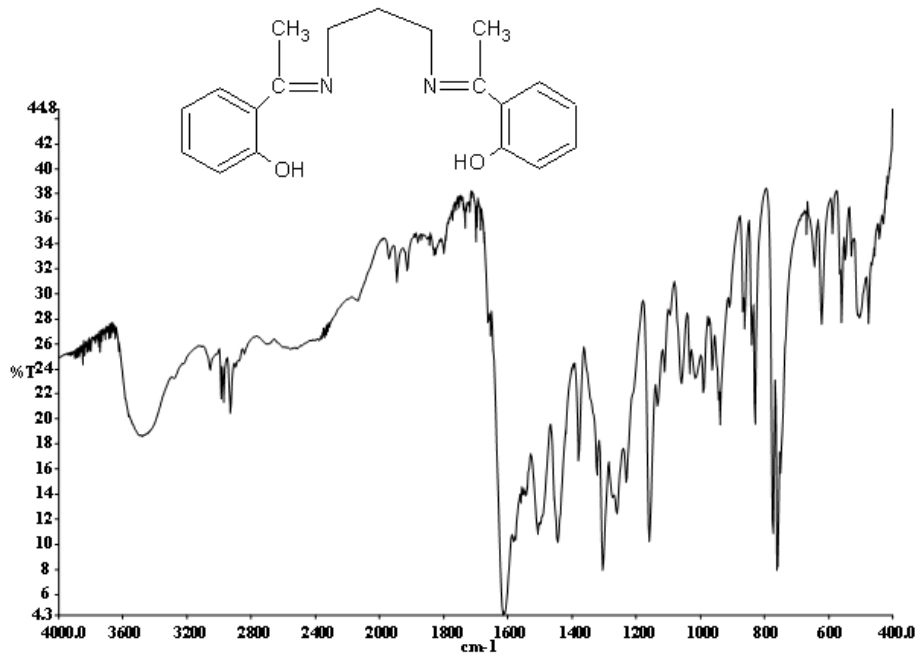
Şekil 4.1. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının (LHABU) IR spektrumu (KBr disk)



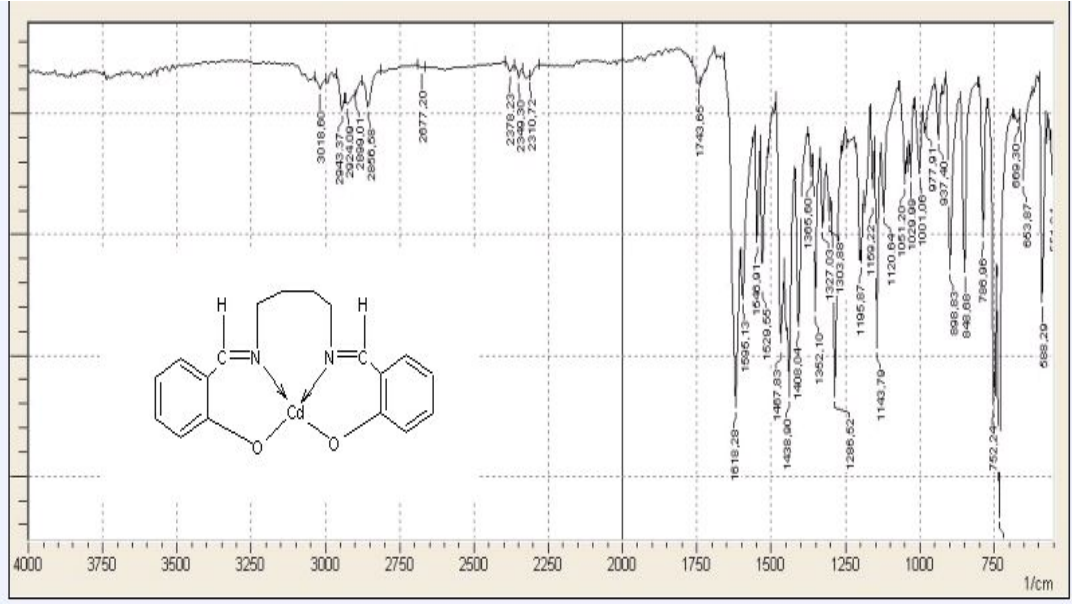
Şekil 4.2. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının (LSBU) IR spektrumu (KBr disk)



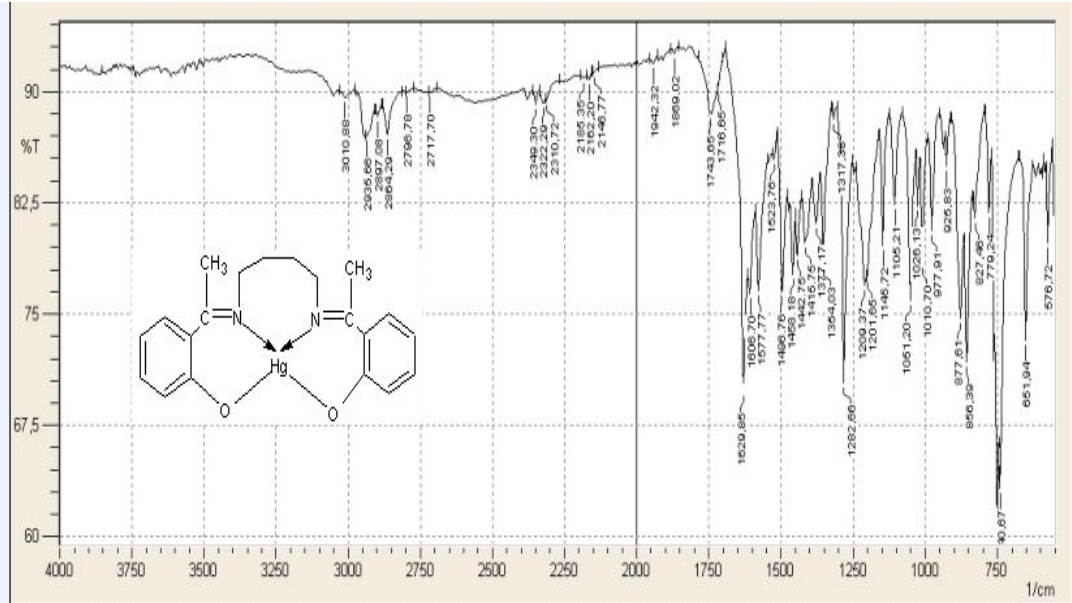
Şekil 4.3. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının (LSP) IR spektrumu (KBr disk)



Şekil 4.4. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazını (LHAP) IR spektrumu (KBr disk)



Şekil 4.5. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-bütandiaminatokadmiyüm(II) kompleksinin (CdLSBU) IR spektrumu (KBr disk)



Şekil 4.6. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3 diaminobütanciva(II) kompleksinin (HgLHABU) IR spektrumu (KBr disk)

Yukarıda gösterilmiş olan spektrum şekillerinde hangi titreşimin hangi gruba ait olduğu Tablo 4.3'de gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Hazırlanan ligandların ve sentezlenen komplekslerin IR spektrum sonuçları

Ligand veya kompleks	$\gamma_{(C-Har)}$ cm^{-1}	$\gamma_{(C-Hal)}$ cm^{-1}	$\gamma_{(C=N)}$ cm^{-1}	$\gamma_{(C-OH)}$ cm^{-1}
LHABU	3048	2934-2853	1610	3400
LSBU	3050	2945-2865	1622	3300
LSP	3050	2945-2865	1626	3350
LHAP	3057	2975-2930	1608	3500
CdLSBU	3019	2945-2855	1618	
Hg LHABU	3010	2935-2865	1630	

4.1.3.2. NMR Spektrumları

Ligandların ve komplekslerin H-1 ve C-13 NMR Bruker-400 MHz cihazında spektroskopileri çekilmiş ve spektrumlar yorumlanmıştır. Bütün proton spektrumlarında 2.5 ppm ve 3.3 ppm deki pikler çözücü olarak kullanılan DMSO dan gelen pikleri göstermektedir.

Şekil 4.8’de LHABU ligandın’da 2.35 ppm’de -CH₃ pikleri,-CH₂ pikleri 1.8, 2.6 ve 3.6 ppm’de görülmektedir. LABU ligandın’da, LSBU, LSP ve LAP ligandın’da ki aromatik halkaya bağlı -OH grupları gibi 13-16 ppm’de pik gözükmemektedir. Aksine yine LSBU, LSP ve LAP ligandın’da dan farklı olarak 6.9 7.5 7.9 ppm’de multiplet pikler gözlenmiştir. Aromatik pikler yine 6.7-7.2 ve 7.6’da 8 protona eşdeğer şekilde görülmektedir.

Şekil 4.10’da LSBU ligandın’da 13.63 ppm’de -OH grubuna ait 2 proton, 6-7 ppm’de aromatik halka protonları, 8 ppm’de azota çift bağlı karbonun protonu, 1.7 ve 3.6 ppm’de -CH₂ protonları vardır.

Şekil 4.12’de LSP ligandın’da yapıda simetri söz konusudur.13 ppm’de aromatik halkaya bağlı -OH protonları mevcuttur. Aromatik halka protonları yine 6.8-7 ppm’de dir. 8 ppm’de ise azota çift bağlı karbondaki proton diğer bileşiklere benzer şekilde gözlenmiştir.1.6 ve 3.6 ppm’de ki pikler -CH₂ piklerini göstermektedir.

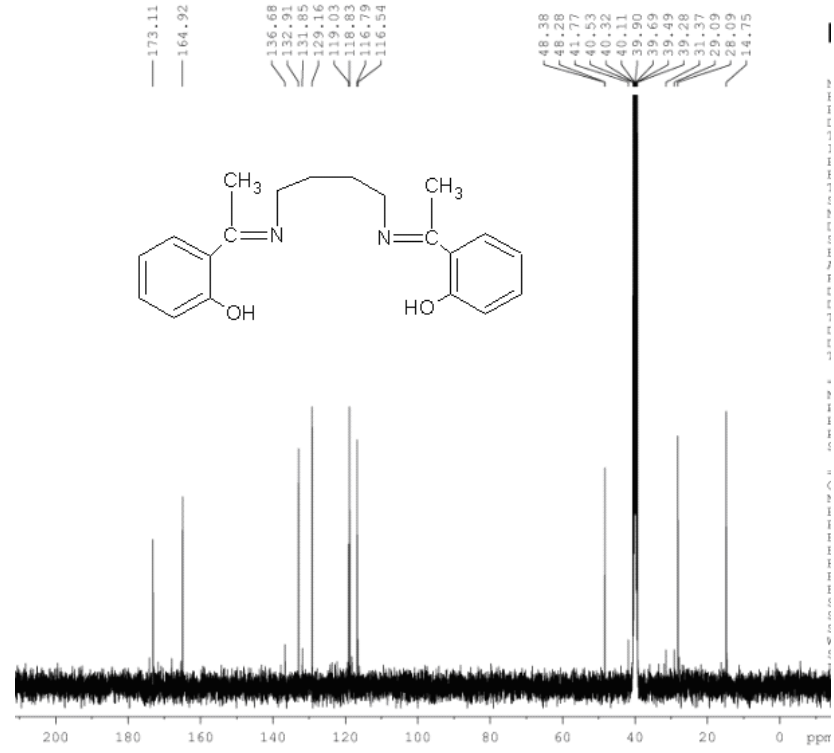
Şekil 4.14'de LHAP ligandın'da 16 ppm'de aromatik halkaya bağlı -OH grubu protonlarının 2 protonu vardır. Aromatik halka protonları 6-7 ppm'de 8 protona eşdeğer biçimde gözlenmiştir. 3.7 , 4.3 ve 1.3 ppm'de ki 6 protona eşdeğer olan pikler -CH₂- pikleridir.-CH₃ pikleri 2.35 ve 2.40 ppm'de 3 protona eşdeğer şekildedir.

Şekil 4.7'de LHABU'da 15 ppm, LAP'da 15-16.8 ppm'de ki pikler -CH₃ karbonlarına aittir. Bütün C-13 spektrumlarında 100-150 ppm arasındaki pikler aromatik halkadaki protona bağlı karbonlara ait pikleri gösterirken 160-170 ppm'de ki pikler yine aromatik halkadaki protonuz karbonlara aittir. C-13 spektrumlarında LHABU, LSBU, LSP'de 28 ppm'de ki CdLSBU'de 27-29 ppm'de ki pikler -CH₂ karbonlarını göstermektedir. CdLSBU'da 59 ppm, LSP'de 58 ppm, LHAP'da 56 ppm, LHABU'da 48 ppm, LSBU'de 58 ppm'de ki pikler azota çift bağlı karbonlara aittir.

Şekil 4.16'da CdLSBU kompleksi için; proton spektrumunda 1.8-1.9 ppm'de ki pikler 8 protona eşdeğer -CH₂- piklerini temsil etmektedir. Yine 6-7 ppm'de ki 8 protona eşdeğer pikler aromatik halka protonlarına ait piklerdir. 8 ppm'de ki 2 protona eşdeğer pik ise azota çift bağlı karbondaki 2 protonun üst üste çakışmış olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.18'de HgLHABU kompleksinde ise, 2.35 ppm'de görülen pik -CH₃ protonuna, 1.8, 2.9 ve 3.5 ppm'de görülen pikler ppm'de -CH₂ protonlarına, 6.7, 7.7 ve 7.2 ppm'de 8 protona eşdeğer aromatik halka protonlarına ait pikleri göstermektedir.

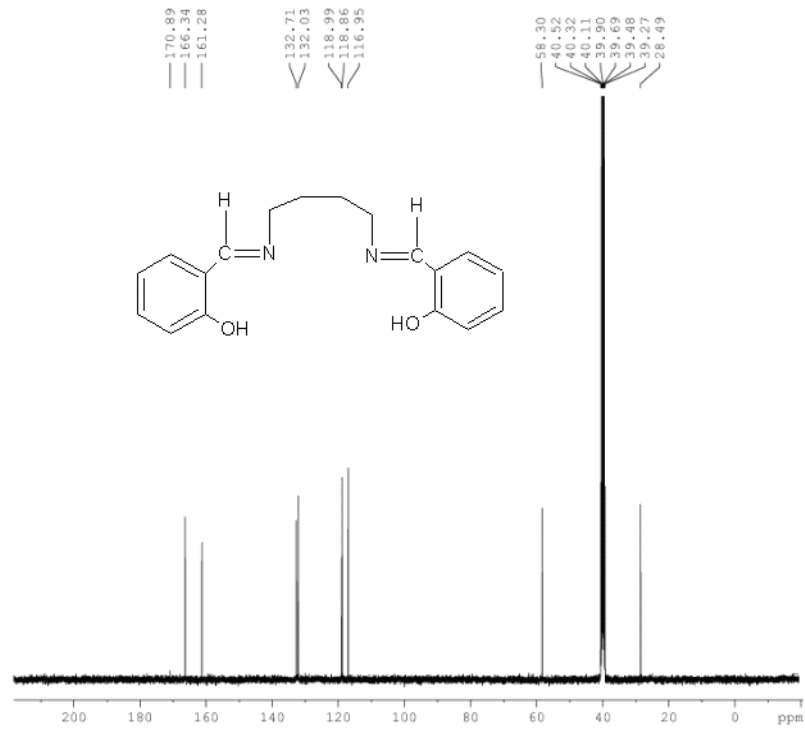
Şekil 4.17'de HgLHABU'da 28 ppm'de ki pikler -CH₂ karbonlarına, HgLHABU'da 14 ppm'de gözlenen pik -CH₃ karbonlarına, 100-150 ppm arasındaki pikler aromatik halkadaki protona bağlı karbonlara ait pikleri gösterirken 160-170 ppm'de ki pikler yine aromatik halkadaki protonuz karbonlara aittir.



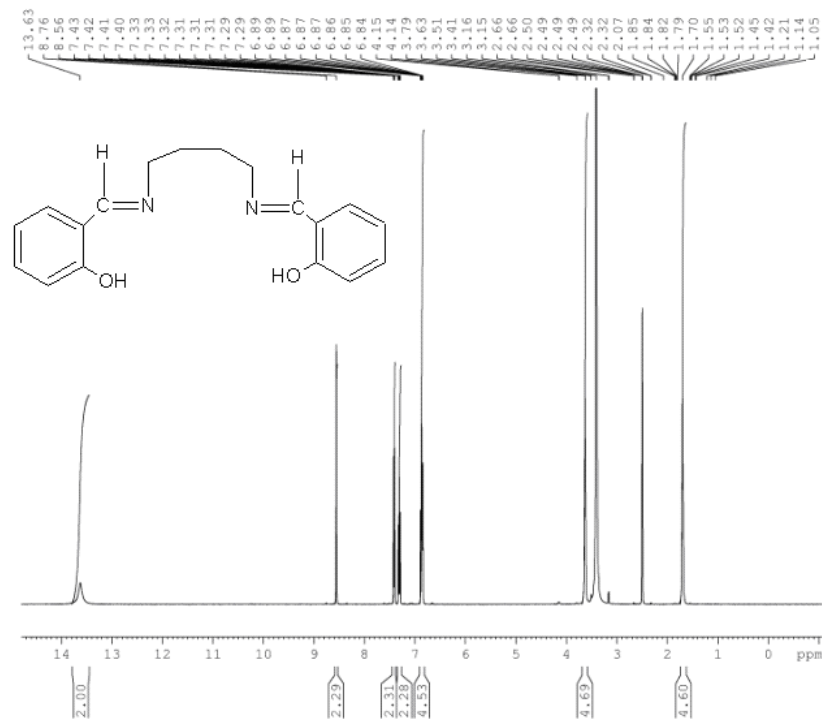
Şekil 4.7. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının (LHABU) C-13 NMR spektrumu.



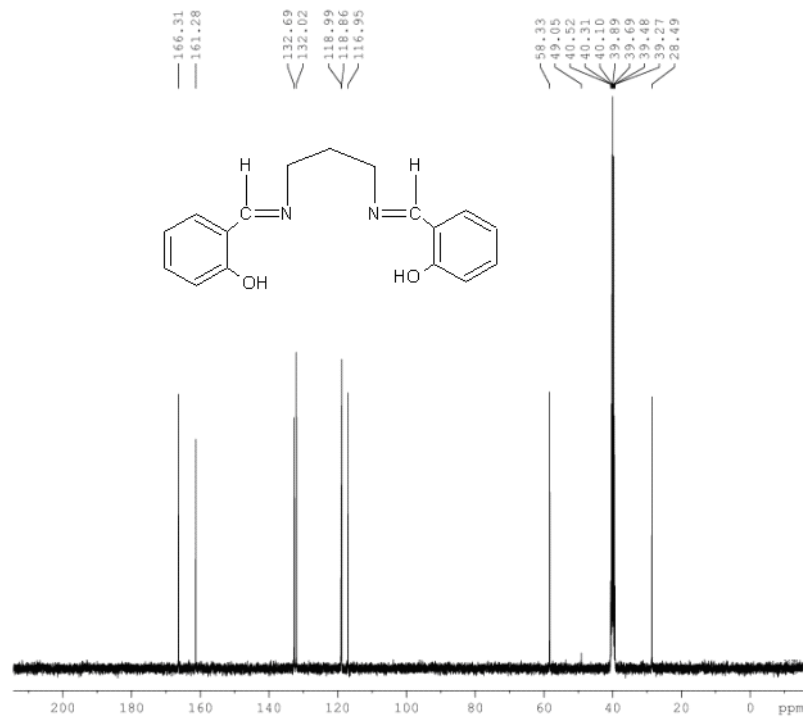
Şekil 4.8. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının (LHABU) H-1 NMR spektrumu



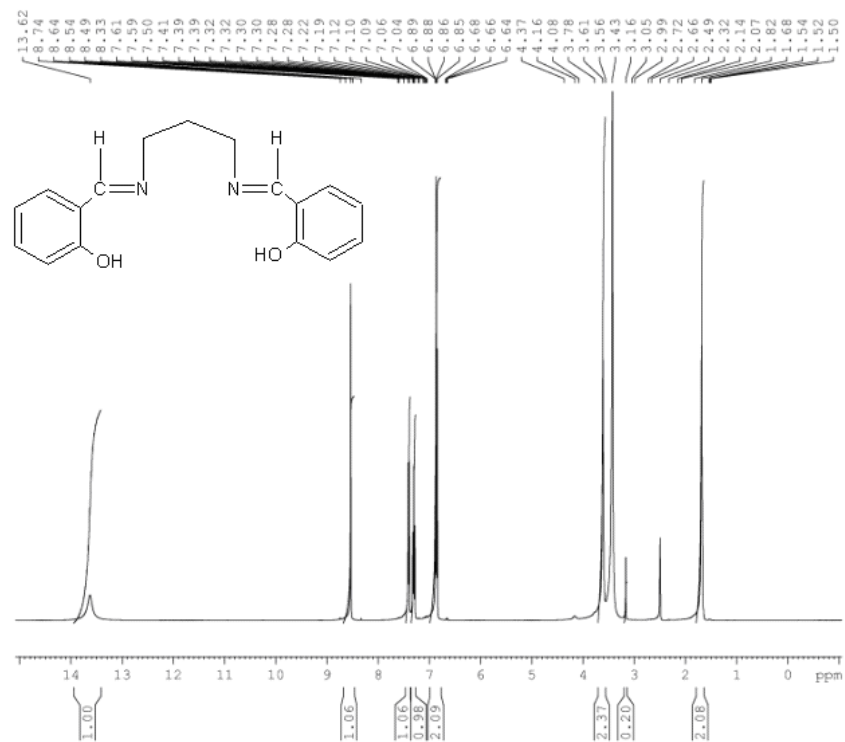
Şekil 4.9. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının (LSBU) C-13 NMR spektrumu



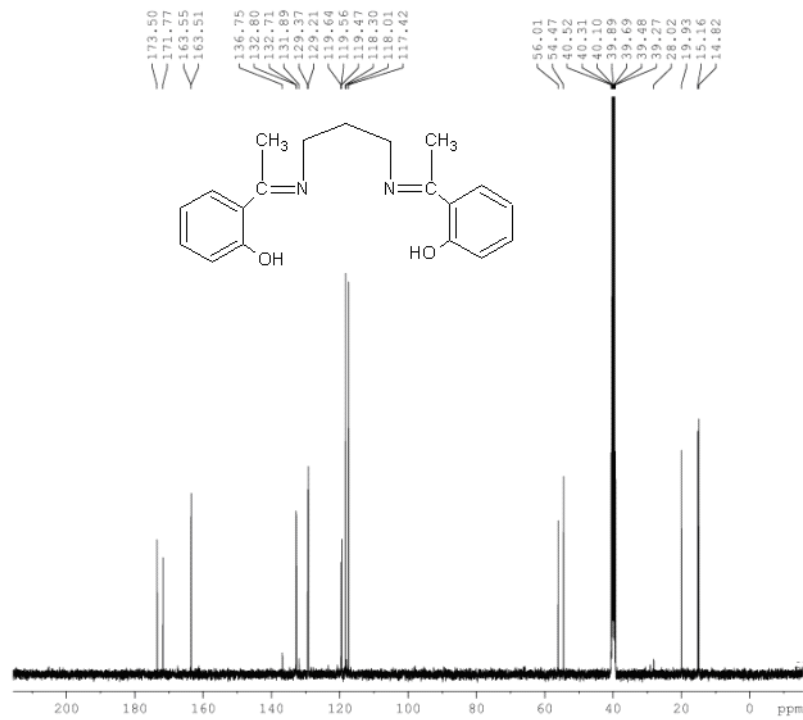
Şekil 4.10. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının (LSBU) H-1 NMR spektrumu



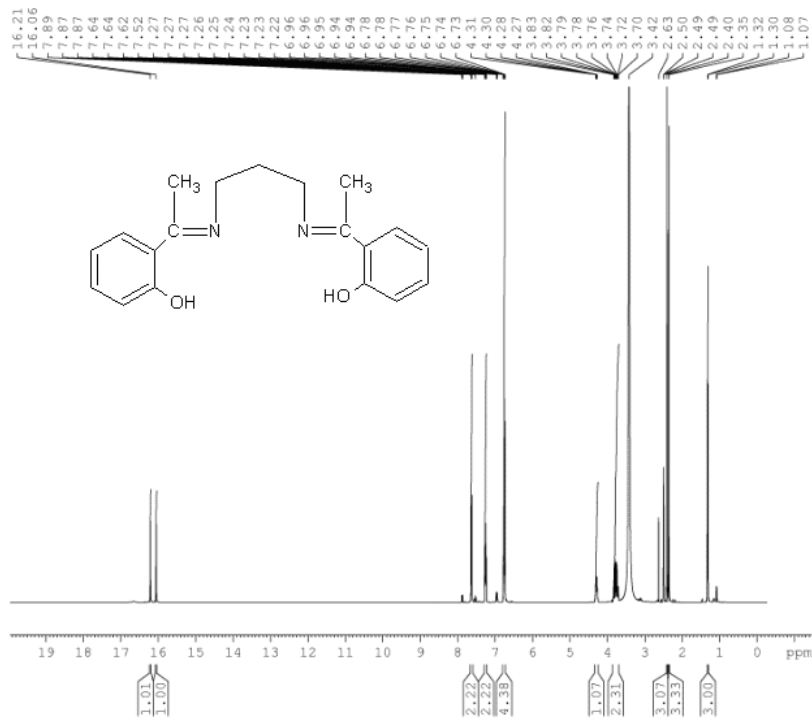
Şekil 4.11. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının (LSP) C-13 NMR spektrumu



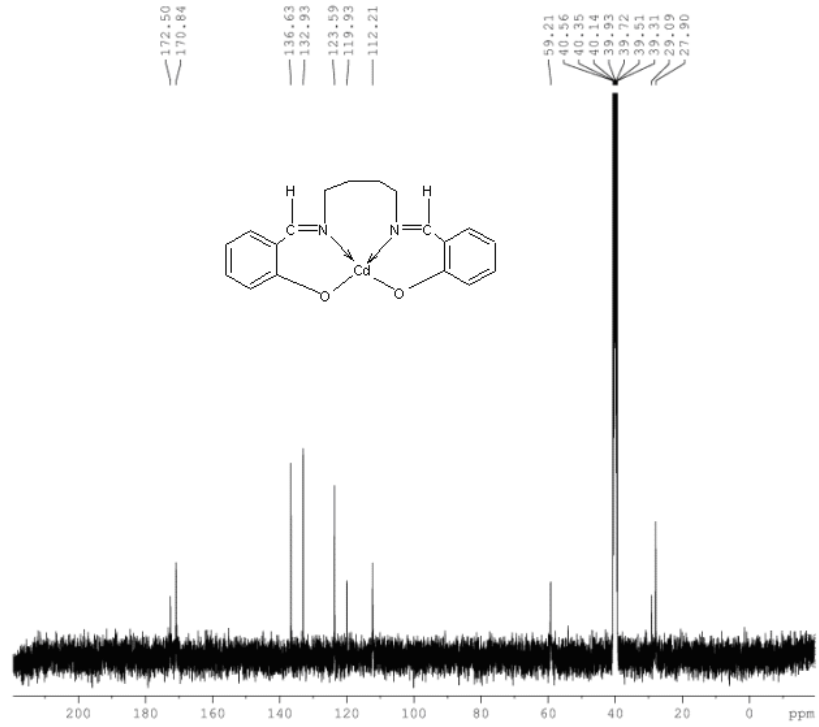
Şekil 4.12. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının (LSP) H-1 NMR spektrumu



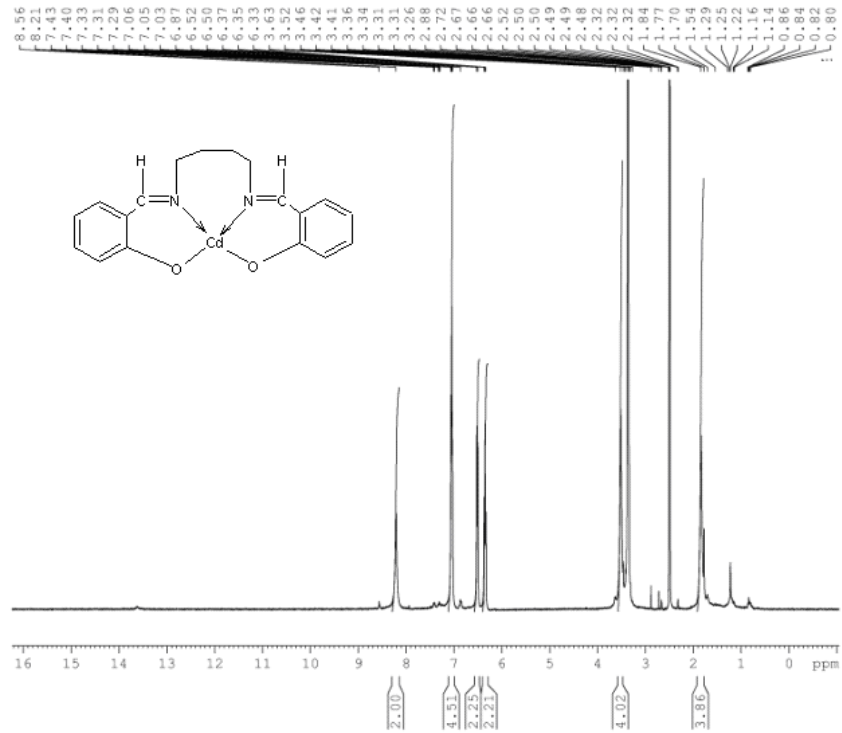
Şekil 4.13. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının (LHAP) C-13 NMR spektrumu



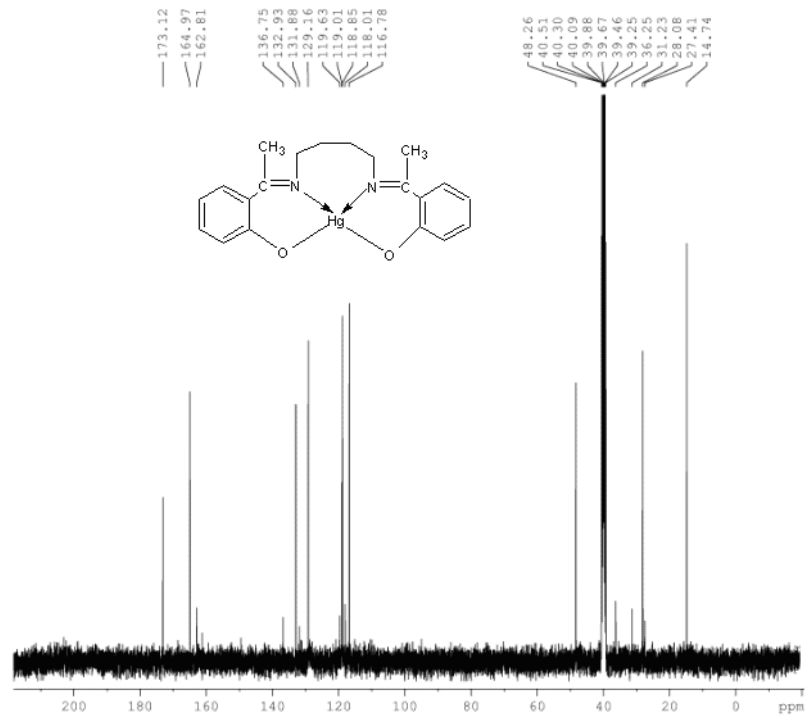
Şekil 4.14. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının (LHAP) H-1 NMR spektrumu



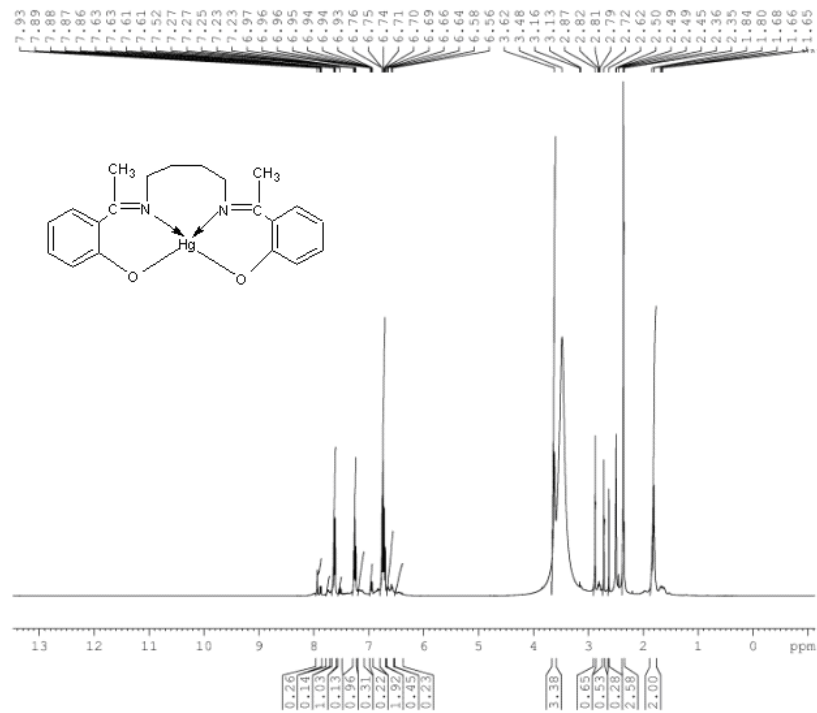
Şekil 4.15. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-bütandiaminatokadmiyum(II) kompleksinin (CdLSBU) C-13 NMR spektrumu



Şekil 4.16. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-bütandiaminatokadmiyum(II) kompleksinin (CdLSBU) H-1 NMR spektrumu



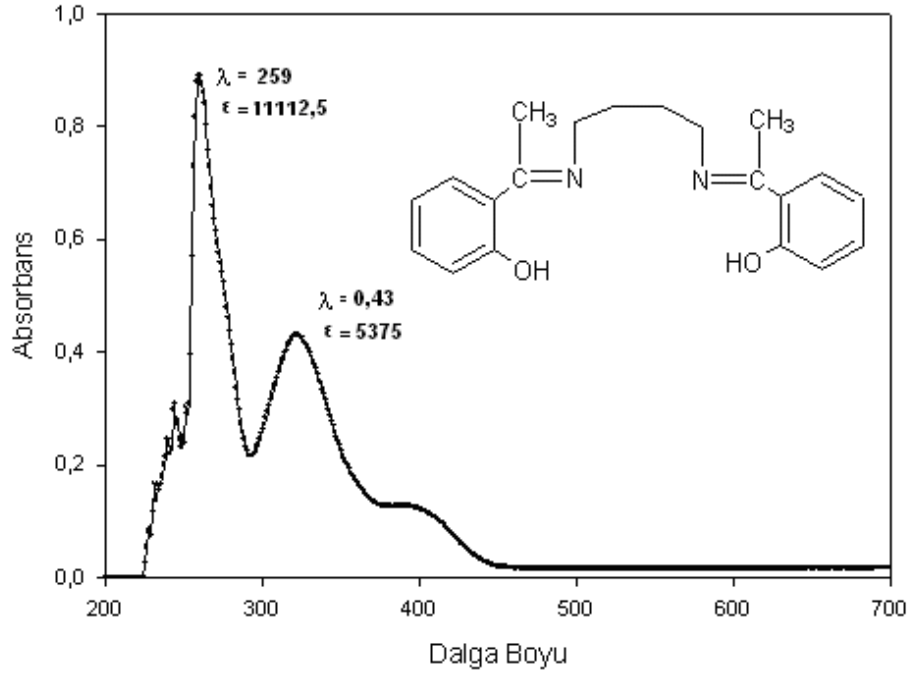
Şekil 4.17. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4 bütandiaminayociva(II) kompleksinin (HgLHABU) C-13 NMR spektrumu



Şekil 4.18. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4 bütandiaminatociva(II) kompleksinin (HgLHABU) H-1 NMR spektrumu

4.1.3.3. UV-VIS Spektrumları

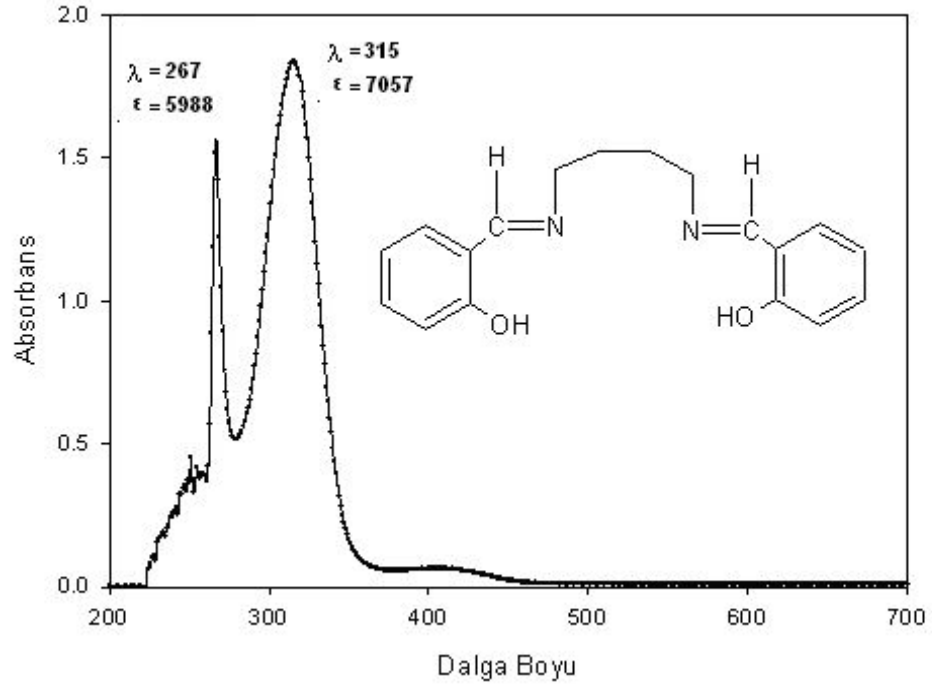
Hazırlanmış olduğumuz Schiff bazı ligandlarının UV-VIS spektrumları alınmış ve ϵ (molar absorptivite katsayısı) değerleri hesaplanmıştır. Sentezlemiş olduğumuz Schiff bazı ligandlarının UV-VIS spektrumları ve ϵ (molar absorptivite katsayısı) değerleri aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.19. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının (LHABU) UV-VIS spektrumu.

Tablo 4.4. LHABU ligandının dalga boyu, absorbans ve ϵ (molar absorptivite katsayısı) değerleri.

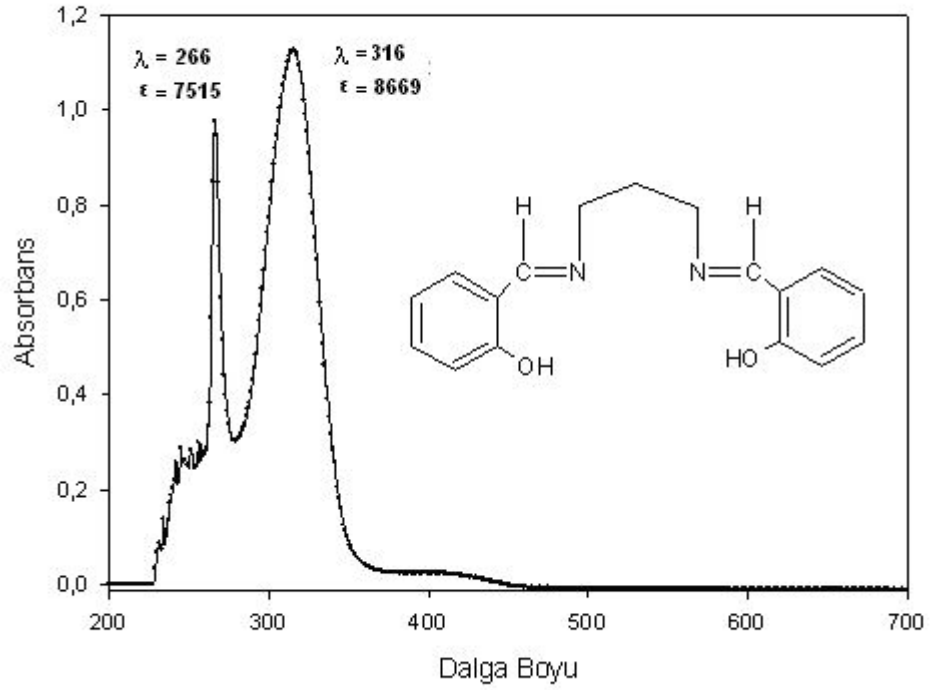
Dalga boyu(nm)	Absorbans	ϵ Değeri	Dalga boyu(nm)	Absorbans	ϵ Değeri
228	0,085(maks.)	1062,5	383	0,125(min.)	1562,5
233	0,165(maks.)	2062,5	387	0,126(maks.)	1575
234	0,156(maks.)	1950	390	0,127(maks.)	1587,5
240	0,244(maks.)	3050	461	0,016(min.)	200
241	0,219(min.)	2735,5	473	0,015(min.)	187,5
244	0,307(maks.)	3837,5	508	0,015(maks.)	187,5
248	0,238(min.)	2975	512	0,016(maks.)	200
259	0,889(maks.)	11112,5	672	0,016(maks.)	200
292	0,216(min.)	2700	694	0,017(min.)	212,5
322	0,43(maks.)	5375	695	0,017(maks.)	212,5



Şekil 4.20. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının (LSBU) UV-VIS spektrumu.

Tablo 4.5. LSBU ligandının dalga boyu,absorbans ve ϵ (molar absorptivite katsayısı) değerleri.

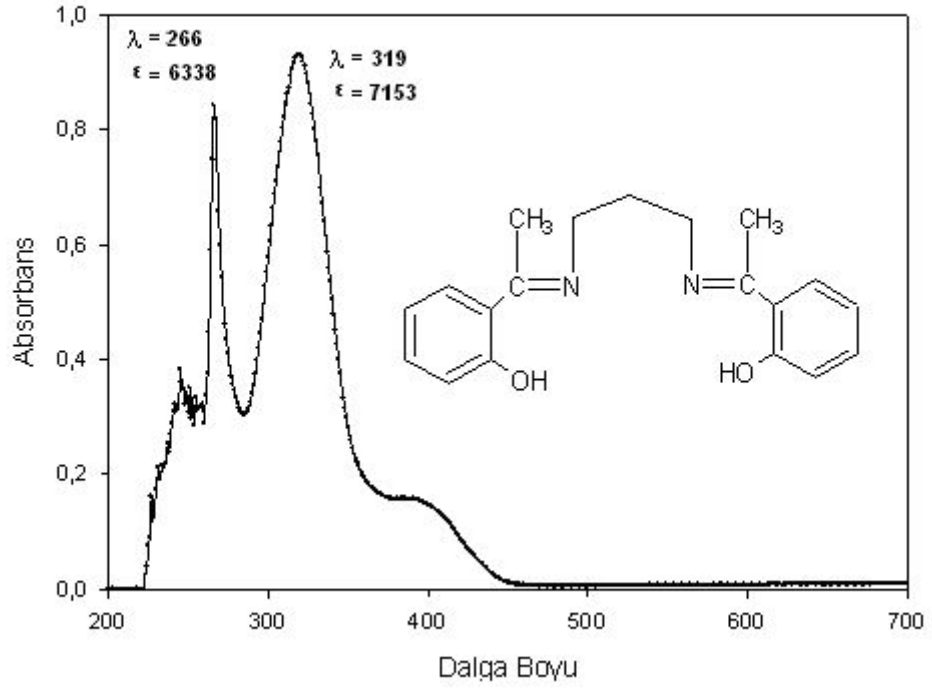
Dalga boyu(nm)	Absorbans	ϵ Değeri	Dalga boyu(nm)	Absorbans	ϵ Değeri
228.0	0.109(Maks)	419,23	267.0	1.557(Maks)	5988,46
234.0	0.192(Maks)	738,46	279.0	0.514(Min)	1976,92
242.0	0.277(Maks)	1065,38	315.0	1.835(Maks)	7057,69
247.0	0.356(Maks)	1369,73	377.0	0.056(Min)	215,38
251.0	0.451(Maks)	1734,61	406.0	0.064(Maks)	246,15
253.0	0.331(Min)	1273,07	482.0	0.010(Maks)	38,46
256.0	0.399(Maks)	1534,61	487.0	0.010(Min)	38,46
258.0	0.393(Min)	1511,53	518.0	0.009(Maks)	34,61
259.0	0.394(Maks)	1515,38	692.0	0.009(Min)	34,61
260.0	0.388(Min)	1432,30			



Şekil 4.21. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının (LSP) UV-VIS spektrumu.

Tablo 4.6. LSP ligandının dalga boyu,absorbans ve ϵ (molar absorptivite katsayısı) değerleri.

Dalga boyu(nm)	Absorbans	ϵ Değeri	Dalga boyu(nm)	Absorbans	ϵ Değeri
232.0	0.089(Maks)	684,61	253.0	0.540(Min)	4153,84
235.0	0.087(Maks)	669,23	257.0	0.261(Maks)	2007,69
242.0	0.257(Maks)	1976,92	258.0	0.291(Min)	2238,46
243.0	0.212,Min	1630,76	259.0	0.270(Maks)	2076,92
246.0	0.261(Maks)	2007,69	260.0	0.275(Min)	2115,38
247.0	0.261(Maks)	2007,69	266.0	0.977(Maks)	7515,38
249.0	0.250(Min)	1923,07	279.0	0.302(Min)	2323,07
251.0	0.283(Maks)	2176,92	316.0	1.127(Maks)	8669,23



Şekil 4.22. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının (LHAP) UV-VIS spektrumu.

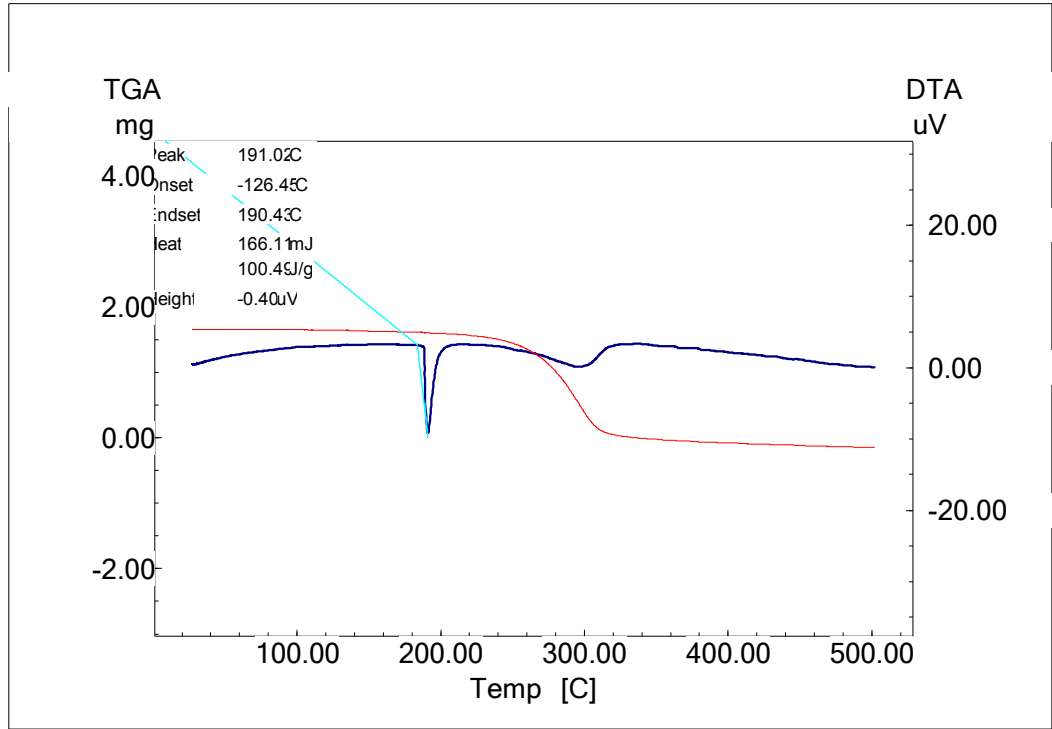
Tablo 4.7. LHAP ligandının dalga boyu,absorbans ve ϵ (molar absorptivite katsayısı) değerleri.

Dalga boyu(nm)	Absorbans	ϵ Değeri	Dalga boyu(nm)	Absorbans	ϵ Değeri
228	0,117(maks.)	90	460	0,007(min.)	54
232	0,191(maks.)	1469	489	0,005(min.)	38
243	0,312(maks.)	2400	504	0,006(maks.)	46
253	0,331(min.)	2456	530	0,006(min.)	46
259	0,322(maks.)	2476	532	0,007(min.)	54
266	0,842(maks.)	6338	610	0,007(maks.)	64
285	0,303(min.)	2330	617	0,008(maks.)	61
319	0,930(maks.)	7153	669	0,009(maks.)	69
381	0,157(min.)	1207	674	0,008(min.)	61
383	0,157(maks.)	1207	681	0,009(maks.)	69

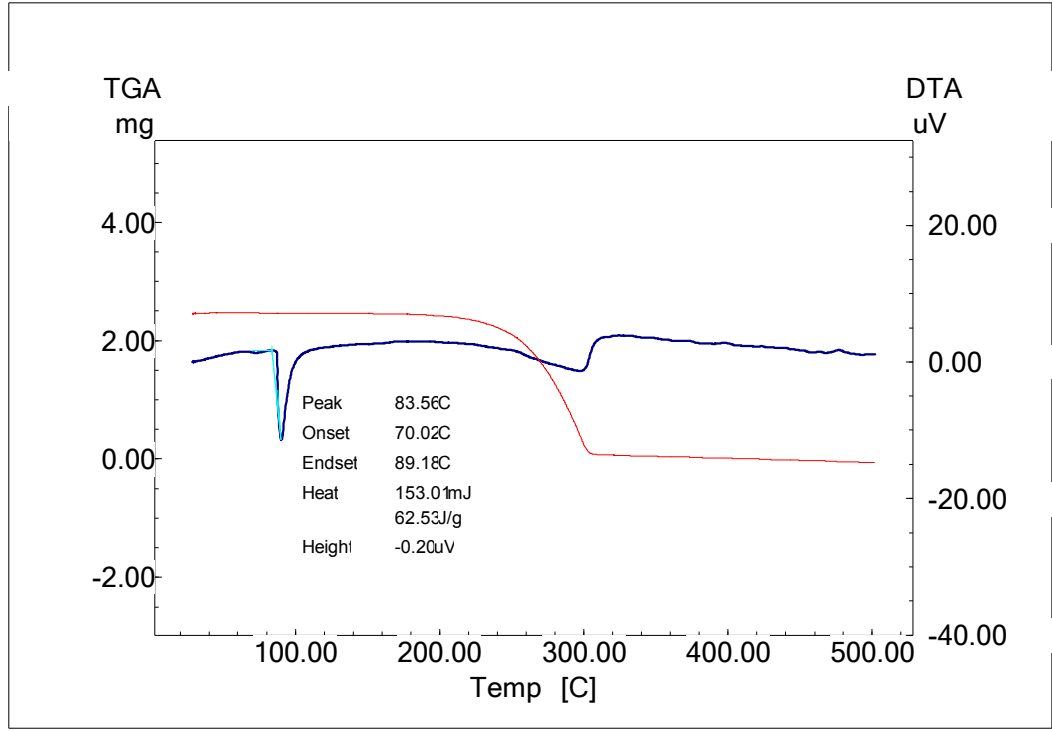
4.1.4. TG (Termogravimetri) Analizleri

Hazırlanmış olan ligandların ve sentezlenen komplekslerin TG (Termogravimetri) analizleri Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Analitik Kimya laboratuvarında SHİMADZU DTG-60H cihazında analizleri yapılmıştır. TG (Termogravimetri) analizi ile ligandların ve komplekslerin sıcaklığın artması ile birlikte kütlelerinde meydana gelen değişiklikler ve erime noktaları gözlemlenmiştir. Komplekslerdeki kütle değişimi ve erime noktalarının farklılığı gözlemlenmiştir.

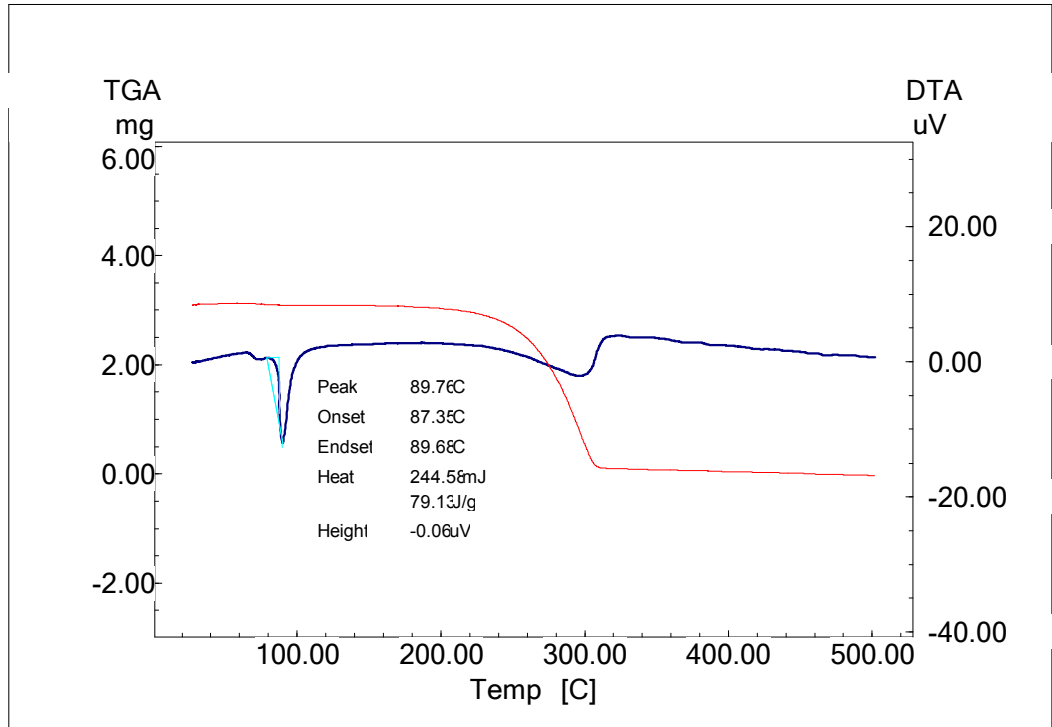
Hazırlanmış olan ligandların ve sentezlenen komplekslerin TG (Termogravimetri) analiz grafikleri aşağıda gösterilmiştir.



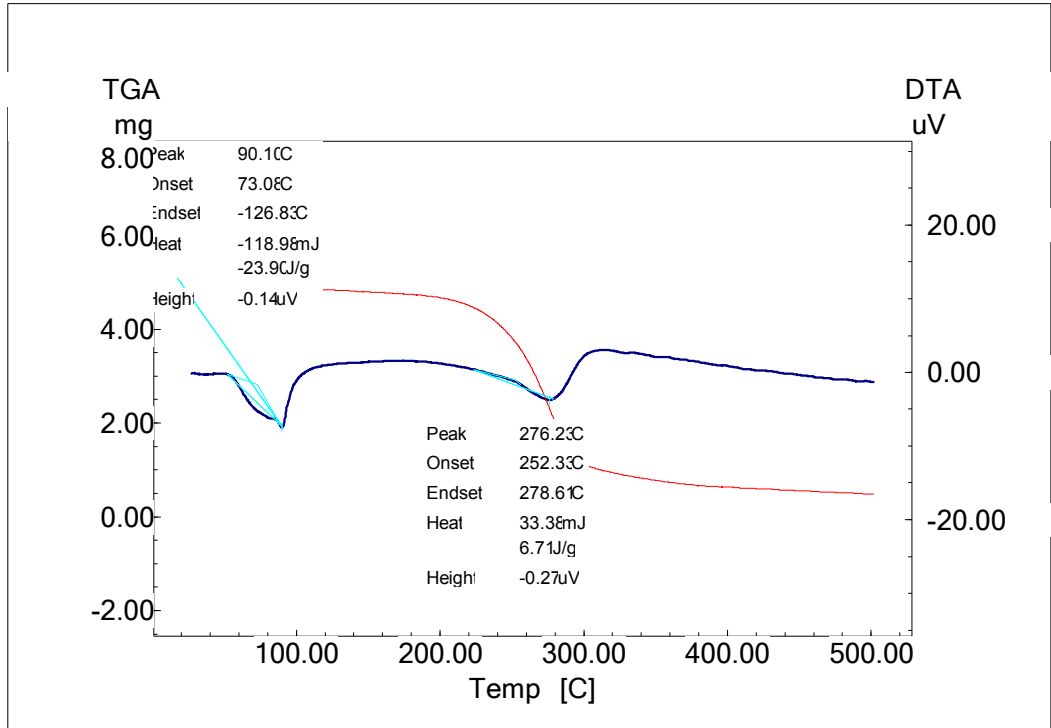
Şekil 4.23. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının (LHABU) TG grafiği.



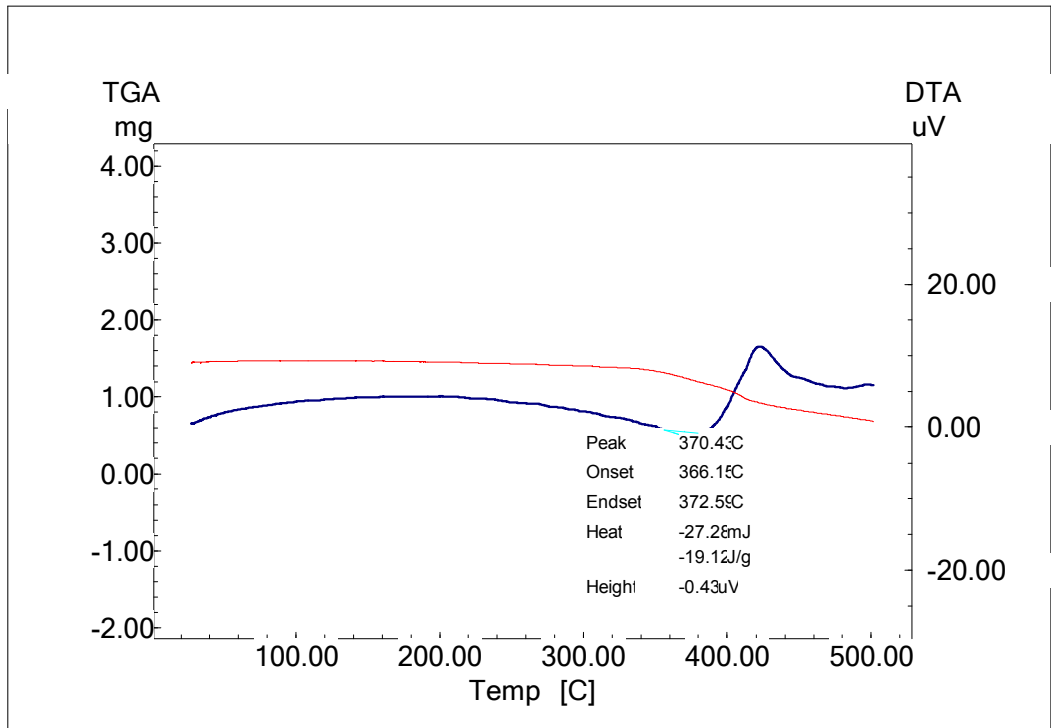
Şekil 4.24. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan Schiff bazının (LSBU) TG grafiği.



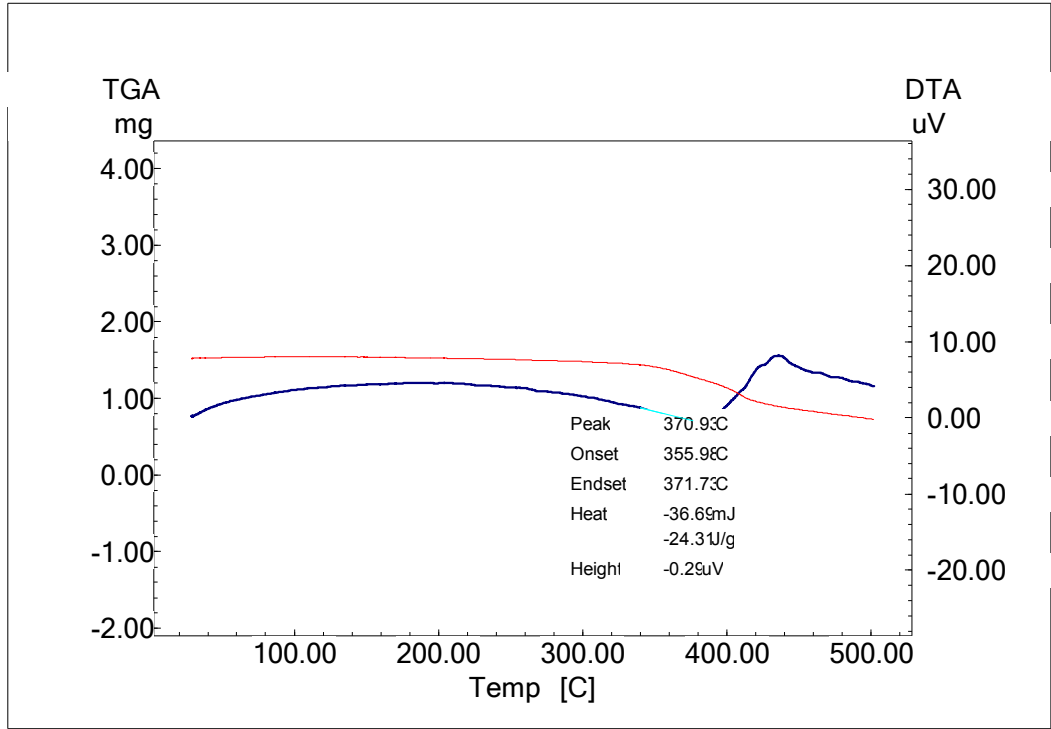
Şekil 4.25. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının (LSP) TG grafiği.



Şekil 4.26. N,N'-bis(2-dihidroksi-asetofeniliden)-1,3-diaminopropan Schiff bazının (LHAP) TG grafiği.



Şekil 4.27. N,N'-bis(salisiliden)-1,4-bütandiaminatokadmiyum(II) kompleksinin (CdLSBU) TG grafiği.



Şekil 4.28. N,N'-bis(2-hidroksi-asetofeniliden)-1,4 bütandiaminatociva(II) kompleksinin (HgLHABU) TG grafiği.

4.2. Tartışma

Bu çalışmada ilkin dört adet Schiff bazı sentezlenmiştir. Schiff bazlarının ONNO tipinde olması nedeniyle fenolik oksijenler üzerinden iyonik karakterli bağlar ve azotlar üzerinden ise koordine kovalent bağların kurulduğu literatürden ve de grubumuzun daha önceki çalışmalarından bilinmektedir.

Schiff bazlarının yapılarının aydınlatılması için bir seri çalışma gerçekleştirilmiştir. Erime noktası tayini, element analizi, UV görünür bölge spektrumu, Infrared spektrumu, NMR spektrumu ve termal analizleri ile ligandların oluştuğu ispat edilmiştir. Elde edilen komplekslerinde, yapılarının aydınlatılması için bir seri çalışma gerçekleştirilmiştir. Erime noktası tayini, element analizi, Infrared spektrumu, NMR spektrumu ve termal analiz ile komplekslerin oluştuğu ispat edilmiştir.

N,N'-bis(salisiliden)-1,4-bütandiaminatokadmiyum(II) kompleksinin sentezlendiğinin ispatı için her şeyden önce erime noktası tayini ile kaba analiz gerçekleştirilmiştir. Ligand için erime noktası 83 °C iken kompleksin erime noktası 250 °C üzerinde bozunma şeklinde tespit edilmiştir. IR spektrumlarına bakıldığında ligand için elde edilen spektrumun tipik bir Schiff bazını temsil ettiği derhal görülebilir. Azometin pikinin yeri 1625 cm⁻¹ civarında olduğu görülmektedir. Aynı pik kompleks üzerindeki analizde yaklaşık 1620 cm⁻¹ civarına kaymıştır. Parmak izi bölgesinde ise hemen hemen bütün piklerin titreşim frekanslarında kaymalar gözlenmiştir. Schiff bazında bulunan OH grubuna ait olan ve 3300 cm⁻¹ civarında gözlenen pikin komplekse ait olan spektrumda gözlenmemesi de kompleksin oluştuğunun önemli bir kanıtıdır.

Termal analizlerinde ligand ve komplekse ait olan TG eğrileri de kompleksin meydana geldiğinin kanıtı olmuştur. Liganda ait erime noktası açık bir şekilde görülmüştür. 83 °C olarak tespit edilen erime noktasındaki değişim kompleks üzerinde gözlenmemiştir. Ligandaki bozunma başlangıcı 200 ila 300 °C arasında

seyretmektedir (Şekil 4.24) ve parçalanma trendi komplekse göre oldukça büyük farklılıklar içermektedir. Komplekste bozunma 366 ila 372 °C arasında gerçekleşmiştir. (Şekil 4.27)

Element analizleri karbon hidrojen ve azot atomları ile bölümümüzde bulunan element analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar tek çekirdekli kadmiyum kompleksinin eldesini doğrulamıştır.

Ayrıca karbon-13 ve proton-2 NMR spektrumları da alınmıştır. Ligandda 28 ppm de görülen -CH₂ pikleri komplekste 27-29 ppm'de gözlenmişlerdir. Ligandda 58,30 ppm de görülen azometin pikleri komplekste 59,21 ppm bölgesinde görülmüştür. Ligandın 13.63 ppm'de -OH grubuna ait 2 proton piki mevcut iken komplekste fenolik oksijen üzerinden hidrojen iyonu vermek suretiyle koordine olması nedeniyle fenolik protona ait bir yarımla gözlenmemiştir. Ligandda protunlu aromatik C=C pikleri 116.95 118.86 118.99 ppm bölgelerinde iken komplekste 112.21; 119.93; 123.59; 132.93; 136.63 ppm bölgelerinde gözlenmiştir.

N,N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)-1,4-bütandiaminatociva(II) kompleksinin sentezlendiğinin ispatı için her şeyden önce erime noktası tayini ile kaba analiz gerçekleştirilmiştir. Ligand için 190 °C olan erime noktası tek çekirdekli kompleks için 250° C'nin üzerinde gözlenmiştir. Alınan IR spektrumunda ise azometin bağlarının frekansı 1610cm⁻¹ iken kompleks halinde 1621 cm⁻¹ olmuştur. Parmak izi bölgesinde ise hemen hemen bütün titreşim frekanslarında farklanmalar gözlenmiştir. Schiff bazında bulunan OH grubuna ait olan ve 3300 cm⁻¹ civarında gözlenen pikin komplekse ait olan spektrumda gözlenmemesi de kompleksin oluştuğunun önemli bir kanıtıdır., Schiff bazının ve kompleksin element analizleri değerleri karşılaştırıldığında ise kompleksin sentezlendiği ve tek çekirdekli civa kompleksi olduğunu görülmektedir.

Termal analizlerinde ligand ve komplekse ait olan TG eğrileri de kompleksin meydana geldiğinin kanıtı olmuştur. Liganda ait erime noktası açık bir şekilde görülmüştür. 190 °C olarak tespit edilen erime noktasındaki değişim kompleks

üzerinde gözlenmemiştir. Ligandaki bozunma başlangıcı 230 ila 300 °C arasında seyretmektedir (Şekil 4.23) ve parçalanma trendi komplekse göre oldukça büyük farklılıklar içermektedir. Komplekste bozunma 355 ila 371 °C arasında gerçekleşmiştir. (Şekil 4.28)

Ayrıca karbon-13 ve proton-2 NMR spektrumları alınan ligand ve kompleksin elde edilen kimyasal kayma değerleri de incelenmiştir. Alifatik CH₃ değerleri aynıdır (14.74 ve 14.75). Buda alifatik CH₃ grubunun koordinasyonda etkilenmediğini göstermektedir. Azometin pikleri 48.28; 48.38 değerleri kompleks içindir. Bu değer ligand için ise 48.26 ppm'dir. Protonsuz aromatik C=C değerleri ligand için 164.92;173.11 ppm ve protonlu aromatik C=C değerleri ligand için 116.54; 116.79; 118.83; 119.03; 129.16; 131.85; 132.91 136.68 ppm değerleri ile kompleks için protonsuz aromatik C=C değerleri 162.81; 164.97; 173.12 ppm ve protonlu aromatik C=C kimyasal kayma değerleri 116.78; 118.01; 118.85; 119.01; 119.63; 129.16; 131.88; 132;93; 136.75 ppm'dir. Ligand için fenolik OH protonuna ait yaklaşık 13 ppm civarında gözlenmesi beklenen kimyasal kayma değeri gözlenmemiştir. Aynı şekilde, kompleks içinde bu değer gözlenmemiştir. Fenolik OH'a ait kimyasal kayma değerinin gözlenmemesi sıkıca rastlanan bir durumdur. Aromatik protonlara ait değerler 6.70 ila 7.88 ppm arasında kimyasal kayma değerleri gözlemiştir. Kompleksi için ise 6.56 ila 7.93 ppm aralığında değerler gözlenmiştir. Ligand için 2.35 ppm'de -CH₃ pikleri,-CH₂ pikleri 1.8, 2.6 ve 3.6 ppm'de görülmektedir. Kompleksi için CH₃ pikleri 2.35 ppm 1.65 , 3.48 ve 3.62 ppm değerleri arasında gözlenmiştir.

Ligandlar için alınan UV görünür bölge spektrumları $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait iki adet maksimum absorbansın olduğunu göstermektedir. Her bir ligand için elde edilen maksimum absorbans dalga boyları ve molar absorptivite değerleri yaklaşık olarak aynı enerjiye sahiptir. (Tablo 4.4-4.7)

KAYNAKLAR

1. Aksu, M., Çinko(II), Kadmiyum(II) ve Civa(II) İyonları ile Schiff Bazları Arasında Mono-, Di- ve Trinükleer Komplekslerin Hazırlanması ve Analitik Amaçla Kullanılabilirliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2001.
2. Koç, Z.E., Schiff Bazları Sentezleri ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2001.
3. Drozdak, R., Allaert, B., Ledoux, N., Dragutan, I., Dragutan, V. and Verpoort, F., Ruthenium complexes bearing bidentate Schiffbase Ligands as Efficient Catalysts For Organic and Polymer Syntheses. *Coordination Chemistry Reviews*, 249; 3055–3074, 2005.
4. Du, X. D. and Yu, X. D., Synthesis of Catalytically Active Polymer-Bound Schiff Base Manganese Complexes for Selective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins. *Journal of Polymer Science*, 35; 3249-3254., 1997
5. Krishnan, R. and Vancheesan, S., Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Polynuclear Manganese Complexes Of 2,5-dihydroxyterephthalaldehyde for Epoxidation of Olefins With H₂O₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 157; 15-24., 2000.
6. Erdemir, S., Schiff Bazı ve Polimerlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2007.
7. Liberta, A.E., West, D.X., 1992. antifungal and antitumour activity of Heterocyclic Thiosemicarbazones and Their Metal complexes *Biometals.*, 5;121-126, 1992.
8. Yang, Z, Y., Yang, R. D., Li, F. S., Yu, K. B, 2000, Crystal Structure and antitumour Activity of some Rare Earth Metal Complexes with Schiff base *Polyhedron.*, 19; 2599-2604, 2000.

9. Das, A., Trousdale, M. D., Ren, S., Lien, E. J., Inhibition of Herpes Simplex Virus type 1 and Adeno Virus Type 5 by Heterocyclic Schiff base of Aminohydroxy Guanidine Tosylate *Antiviral Research.*, 44; 201-208, 1999.
10. Fioravanti, R., Biava, S., Donnaramma, G. C., Simonetti, A., Villa, A. P., Puglia, D. Deiddo, C., Maullo, R., Pompei, Synthesis and microbiological Evaluations of (N- Heteroaryl) Arylmethamines and their their Schiff Base *IL Farmoco.*, 51(10); 643–652, 1996.
11. Sur, B., Chatterjee, S.P., Sur, P., Maity, T., Roychoudhury, S., Studies on the Antiplasticity of Schiff bases Containing 5- Nitrofurans and primidine *Oncology.*, 47; 433–438, 1990.
12. Pires dos Santos, M. L., Alairo, A. F., Mangrich, A. S., Ferreira, A. M. C., Antioxidant and Prooxidant Properties of some Di Schiff Base Copper(II) Complexes *Journal of Inorganic. Biochemistry.*, 71; 71–78, 1998.
13. Cory, J.G., Cory, A.H., Rappa, G., Lorico, A., Liu, M.C., Lin, T.S., Sartorelli, A.C., Structure-Function Relationships for a New Series of Pyridine-22 Carboxaldehyde Thiosemicarbazones on Ribonucleotide Reductase Activity and Tumour Cell Growth in Culture and *in vivo* *Adv. Enz. Regul.*, 35; 55; 68, 1995.
14. Cory, J.G., Carter, G.L., Bacon, P.E., Tang, A., Lien, E.J., Inhibition of Ribonucleotide Reductase and L1210 Cell Growth by N-hydroxy-N'-aminoguanidine derivatives *Biochem. Pharmacol.*, 34; 1124-1130, 1985.
15. Li, C. and Chang T. C., Studies on the Thermotropic Liquid Crystalline Polymer-1 Synthesis and Properties of Poly(Azomethine-Ether), *Journal of Polymer. Science.: Part A: Polymer Chemistry.*, 28, 3625-3628, 1990.
16. Li, C., and Chang, T. C., Eur., Studies on the Thermotropic Liquid Crystalline Polymers-2 Synthesis and Properties of Poly (Azomethine-Ether), *Polymer. Journal*, , 27, 1, 35–39, 1991.
17. Gaber, M. and Issa, R. M., Studies of Ti(IV) Chelates with N2O2 Schiff Base of Hydroxy-1 naphthalaldehyde with Aromatic Diamines, *Thermochimica. Acta.*, 155; 309-31, 1989.

18. Yıldırım, I., Hidroksiüre Türevi Schiff Bazı ve Bazı Metal Komplekslerin Antioksidan ve Antitümör Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2009.
19. Gelişim Yayınları, Büyük Larousse Sözlük ve Ansiklopedi, 10. Cilt Sayfa 6169-6170, 1986.
20. Civa Elementinin Bulunması ve İnsanlar Tarafından Kullanılmaya Başlaması, <http://www.buzlu.org/civa-elementi/>, April. 2010.
21. Civa Elementinin Özellikleri, Kullanım Alanı ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri, <http://www.msxlabs.org/forum/kimya/24914-elementler-civa.html>, April, 2010.
22. Öztürk, M., Civa Kirliliğinin Çevre ve Sağlık Üzerine Etkileri, Çevre ve Orman Bakanlığı, <http://www2.cevreorman.gov.tr/belgeler3/civa.doc>, Ankara, Türkiye, 2006.
23. Uyar, T., Organik Kimya. Palme Yayıncılık, Dokuzuncu Baskı, 208-274, 1998.
24. Riberio da Silva Mav., Riberio da Silva MDMC., Monte MJS., Gonçalves JM., Fernandes EMR., Energetics of metal-ligand binding in copper(II) and nickel(II) complexes of two Schiff bases, J.Chem.Soc.,Dalton Trans., 1257, 1997.
25. Salman, S.R., Shawkat, S.H. ve Al-Obaidi, G.M. (1990), *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.*, **35** (2), 25, 1997.
26. Razakantoanina, V., Phung, N.K.P. ve Jaureguiberry, G., *Parasitol Res.*, **86**, 665, 2000.
27. Baumgrass, R., Weiwad, M. ve Edmann, F.), *J. Biol. Chem.*, **276**, 47914, 2001.
28. Nazır, H., Yıldız, M., Yılmaz, H., Tahir, M.N. ve Ülkü, D., *J. Mol. Struct.*, **524**, 241, 2000.

29. Morrison, R.T. ve Boyd, R. N., *Organic Chemistry*, 6th ed., 1992.
30. Syamal A. ve Singhal O. P., Syntheses and Characterisation of New Dioxouranium(VI) Complexes with Tridentate Sulfur Donor Ligands. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43 (11): 2821 – 2825, 1981.
31. Zeishen W., Zigi G. ve Zhenhuan Y., Synthesis, Characterization and Anticancer Activity of L-alanin Schiff Base Complexes of Copper (II), Zinc (II) and Cobalt (II). *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 20 (3): 335 – 344, 1990.
32. Sharma P. K. ve Dubey S. N., Synthesis and Structural Studies of Iron (II) Complexes with N-salicylidene and N-(2-hidroxy-1-naphthylidene) Aminoacids. *Ind. J. Chem.* 33A: 1113 – 1115, 2002.
33. Gaballa A. S., Asker M. S., Barakat A. S. ve Teleb S.M., Synthesis, Characterization and Biological Activity of Some Platinum(II) Complexes with Schiff Bases Derived from Salicylaldehyde, 2-furaldehyde and Phenylenediamine. *Spectrochimica Acta Part A*: 67:114-121, (2007).
34. Luca, S.E., Amara, M., Galera, R.M., Givord, F., Granovsky, S., Isnard, O., Beneu, B., Neutron Diffraction Studies on GdB6 and TbB6 Powders, *Physica B.France*, 350, e39-e42, 2004.
35. Yıldız M., Kiraz A. ve Dülger B., Synthesis and Antimicrobial Activity of New Crown Ethers of Schiff Base Type. *J. Serb. Chem.*, 72 (3): 215 – 224, 2007.
36. Erk, B., Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 82 s, Ankara, 1975.
37. Gürkan, P., Doktora tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 62 s, Ankara, 1986.
38. Bilgiç, R., Schiff Bazlarının Bor Bileşikleri ile Verdiği Komplekslerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008.
39. Patai. S., *The Chemistry of The Carbon-Nitrogen Double Bond*. Interscience Publishers, 36-54, 1970..

40. Holm, R.H., Studies on Nickel Complexes. I. Spectra of Tricyclic Schiff Base Complexes of Ni(II) and Cu(II). *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 5632-5637, 1960.
41. Dearden ve forbes 1960
42. Xu, X.Y., Luo, H.Q., Shen, M.C., Huang, X.Y., wu, Q.J., Preparation and X-ray Structure Of a New μ_2 -oxo Bridged Macrocyclic Dicadmium(II) Complex, *Journal of Coordination Chemistry*, 42: 1, 25 — 32, July 1996.
43. Xu, X.Y., Wang, Z.L., Luo, Q.H., Shen, M.C., Zhang, N.X., Zhou, X.G. and Zhou, Z.Y., 'Synthesis and X-ray Crystal Structure Of a New μ_2 -Phenoxy Oxygen Bridged Binuclear Cadmium(II) Cryptate', *Journal of Coordination Chemistry*, 43: 1, 81 — 88, 1998.
44. Singh, J.D., Milton, M.D., Bhalla, Gaurav , Khandelwal, B.L., Kumar, Pravindra , Singh, T. P. And Butcher, Ray J., 'Design, Synthesis and Structural Aspects of Acyclic N_3E_2 (E=Se or Te) Type Donors and Its Complexes with Group 12 Metals', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 172: 1, 223 — 230, 2001.
45. Xu, X.Y., Wei-Xing, Chen, Hua, Liu, Wei-Wei , Zhang, M.X., Liu, Q.L. and Zhang, Z.D., 'Synthesis and Structure Of a New Binuclear Cadmium(II) Cryptate', *Journal of Coordination Chemistry*, 50: 1, 43 — 50, 2000.
46. Xu, X.Y., Wang, Z.L., Luo, Q.H., Shen, M.C., Zhou, X.G. and Zhou, Z.Y., 'Synthesis and x-ray Crystal Structure Of a 24-membered Macrocyclic Binuclear Cadmium(II) Complex With Pendant Arms', *Journal of Coordination Chemistry*, 43: 4, 281 — 288, January 1997.
47. Deepa, K., Madhu, N. T. And Radhakrishnan, P. K. 'Cadmium(II) Complexes of 1,2-Di(Imino- 4'-Antipyrinyl)Ethane', *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 35: 10, 883 — 888, 2005.
48. Dang, D.B., Guo, X.Y., Bai, Yan, Gao, Hui and Zhang, G.Q., 'Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Properties of One Cadmium(II) Coordination Polymer with Mixed Imine-based Bidentate Schiff-Base and Thiocyanate Ligands', *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 40: 3, 195 — 199, 2010.

49. Khalil, Saied M. E. And El-Shafiy, Hoda F. O. 'Vo(IV), Fe(III), Co(II) and Cd(II) Complexes of Asymmetric Schiff Base Ligands (N2O3). Synthesis and Spectroscopic Studies', *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 30: 9, 1817 — 1833, 2000.

50. Patel, Sanjay H., Parekh, Hitesh M., Panchal, Pragnesh K. And Patel, Mohan N. 'Polymeric Coordination Compounds Derived from Transition Metal(II) With Tetradentate Schiff-base: Synthetic, Spectroscopic, Magnetic and Thermal Approach', *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 44: 6, 599 — 603, 2007.

51. Roy, Partha 'Synthesis, characterization and fluorescence properties of dinuclear cadmium(II) complexes', *Journal of Coordination Chemistry*, 62: 12, 2003 — 2011, 2009.

52. Niu, C.Y., Dang, Yuli , Zheng, Xianfu , Wan, Xinsheng and Kou, Chunhong 'One Cadmium(II) Complex of a New Polydentate Double Schiff Base Ligand Derived from 1,10-phenanthroline: Syntheses, Structures, and Fluorescent Property', *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 40: 1, 40 — 44, 2010.

53. Li, Shu L., Liu, Liang, Xu, Qin T., Jiang, Hai H., Li, Dong , Liu, De X., Chen, Shen H. And Yang, Zhao H. Crystal Structure Of a New Mixed Ligand Trinuclear Complex Of Cadmium(II)', *Journal of Coordination Chemistry*, 46: 1, 97 — 104, 1998.

54. Uçan, Selma Y., Uçan, Mustafa and Mercimek, Bedrettin 'Synthesis and Characterization of New Schiff Bases and Their Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II), Cadmium(II) and Mercury(II) Complexes', *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 35: 5, 417 — 421, 2005.

55. Salehzadeh, Sadegh, Golbedaghi, Reza and Blackman, Allan G. 'Synthesis, Aharacterization, and X-ray Crystal Cructure Analysis Of Cd(II) and Cu(II) Complexes Of an Acyclic Pentadentate Schiff Base', *Journal of Coordination Chemistry*, February 2010.

56. İspir, Esin, Kurtoğlu, Mükerrerem and Toroğlu, Sevil 'The d10 Metal Chelates Derived from Schiff Base Ligands Having Silane: Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Studies of Cadmium(II) and Zinc(II) Complexes', *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 36: 8, 627 — 631, 2006.
57. Kumar, D., Syamal, A. and Sharma, L. K. 'Synthesis and Characterization of Polystyreneanchored Monobasic Bidentate Schiff Base and Its Complexes With bi-, tri-, tetra- and Hexavalent Metal Ions', *Journal of Coordination Chemistry*, 61: 11, 1788 — 1796, 2008.
58. Ganjali, M.R., Basiripour, Fatemeh, Shamsipur, Mojtaba , Hashemi, Omid Reza, Moghimi, Abolghasem and Aghabozorg, H., 'Ultratrace Determination Of Lead, Cadmium and Copper in Environmental and Biological Samples by Atomic Absorption Spectrometry After Their Separation and Preconcentration Using Octadecyl Silica Membrane Disks Modified With a New n-s Schiff Base', *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 83: 12, 997 — 1008, 2003.
59. Sheikshoaei, Iran 'Synthesis, Characterization and Electronic Properties of a Symmetric Bidentate Schiff-Base Ligand and Its Complex with Cadmium(II)', *Journal of Coordination Chemistry*, 56: 6, 463 — 466, 2003.
60. Gao, Chunyan, Ma, Xiaofang, Tian, Jinlei , Li, Dongdong and Yan, S., 'Synthesis, Structure, and DNA Binding of Three Reduced Amino-Acid Schiff-Base Zinc(II), Nickel(II), and Cadmium(II) Complexes', *Journal of Coordination Chemistry*, 63: 1, 115 — 123, October 2009.
61. Peng, S.J., Hou, H.Y., Wang, Qiong, Yang, Tao and Zhou, C.S., 'Synthesis and Crystal Structure of a Dibringed Dinuclear Cadmium(II) Complex with Schiff Base 2-[(2-Dimethylaminoethylimino)methyl]-6-methoxyphenol', *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 38: 10, 746 — 749, 2008.
62. Anacona, J. R., Bastardo, Erasto and Camus, J. 'Zinc(II), Cadmium(II), Mercury(II) and Lead(II) Semiquinone-Type Complexes Of a New Schiff-Base Ligand: Antibacterial Studies', *Journal of Coordination Chemistry*, 48: 4, 513 — 520, 1999.

63. Chen, Z. -F., Tang, Y. -Z., Liang, H., Fun, H. -K. And Yu, K. -B. 'Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Characterization of Silver(I), Cadmium(II) Complexes With the Schiff Base Derived From Pyridine-2-carboxaldehyde and 4-[(E)-2-phenyldiazenyl]aniline', Journal of Coordination Chemistry, 59: 2, 207 — 214, 2006.
64. Piriñçi, E., Yeni Bazı Schiff Bazları Kullanılarak Spektrofotometrik Yöntemle Biyolojik Örneklerde Ni(II), Cu(II) Tayini, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2008.
65. Sürücüoğlu, K., Aromatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmeyle Hazırlanan Aminlerden Yeni Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Potansiyometrik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008.
66. Işıklan, M., 2-hidroksi-1- naftalaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 1997.

ÖZGEÇMİŞ

1978 Yılında Yozgat ilinde doğan Mehmet ÇİFCİ, ilköğrenimini Atatürk ilkokulunda orta öğrenimimi Yozgat İstiklal Lisesinde tamamlamıştır. 2 yıllık dersane öğreniminden sonra 1998 yılında Erciyes Üniversitesi Yozgat Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazanmış ve 2002 yılında lisans öğrenimini başarıyla bitirmiştir.

2002 yılı ekim ayında özel bir medikal firmasında ürün sorumlusu olarak işe başlamış ve 14 ay süreyle ürün sorumlusu olarak bu firmada çalışmıştır. 2004 yılı mayıs ayında askerlik görevini tamamlamıştır. 2005 yılı başında 3 ay süreyle ücretli öğretmenlik yaptıktan sonra Yozgat Belediyesinde Kimyager olarak göreve başlamış olup halen bu görevi sürdürmektedir.

Ayrıca 2007 yılı güz döneminde Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU danışmanlığında hazırladığı "ONNO Tipi Schif Bazı-metal (Cd-Hg) Komplekslerinin Sentezlenmesi " başlıklı teziyle 2010 yılında mezun olmuştur.

İletişim Bilgileri

Adres : Mutafoğlu mahallesi Şen sokak

Muhsin Erdoğan apt. kat: 5 No: 5

YOZGAT

Telefon : (354) 217 27 03

E-posta : chemistry01@hotmail.com