

150060

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞRUSAL ÇOK DIŞLI ONNNNO TİPİNDEKİ SCHİFF BAZI LİGANTLARININ
VE DEMİR KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nimet SAPMAZ AKBEN

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA
2004

Her hakkı saklıdır

150060

Yrd. Doç. Dr. Hasan NAZIR danışmanlığında Nimet SAPMAZ AKBEN tarafından hazırlanan bu çalışma, 08/06/2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek-Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Perihan GÜRKAN



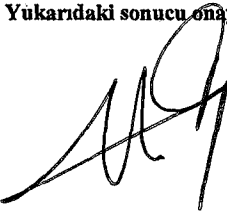
Üye: Prof. Dr. Orhan ATAOL



Üye: Yrd. Doç. Dr. Hasan NAZIR



Yukarıdaki sonucu onaylıyorum.



Prof. Dr. Metin OLGUN
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DOĞRUSAL ÇOK DIŞLI ONNNNO TİPİNDEKİ SCHIFF BAZI LİGANTLARININ VE DEMİR KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nimet SAPMAZ AKBEN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hasan NAZIR

Bu çalışmada öncelikle, demir komplekslerinin sentezinde çıkış bileşikleri olarak kullanılan, N,N'-bis(salisiliden)-trietilentetramin (L1), N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-trietilentetramin (L2), N,N',N''-tris(salisiliden)-triaminoetilamin (L3), N,N',N''-tri(2-hidroksibenzil) triaminoetilamin (L4), N-2-hidroksi-1-naftaliden-N'-2-hidroksietil etilendiamin (L5) ve N,N'-bis(salisiliden)-dietilentriamin (L6) bazları sentezlenmiştir. Sentezlenen ligantlar demir(II) klorür ile reaksiyona sokularak, N,N'-bis(salisiliden)-trietilentetramin demir(III) klorür (K1), N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-trietilentetramino demir (III) klorür (K2), N,N',N''-tris(salisiliden)-triamino-etilaminato demir(III) (K3), N,N',N''-tris(2-hidroksibenzil)-triaminoetil-aminato demir(III) (K4), Bis{[μ-N-(2-hidroksi-1-naftaliden)-N'-2-hidroksietil-etilen diaminato] kloro demir(III)}(K5) ve N,N-bis(salisiliden)-dietilentriaminato kloro demir (III) (K6) kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen Schiff bazlarının ve demir komplekslerinin IR spektrumları alınmış, ve demir komplekslerinin element analizleri, X-ışını tayinleriyle yapılar aydınlatılmıştır.

2004, 35 sayfa

ANAHTAR KELİMELER : Schiff bazı, demir kompleksi, X-ışını difraksiyonu

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF IRON COMPLEXES OF LINEAR POLIDENTATE ONNNNO TYPE SCHIFF BASE LIGANTS AND INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC PROPERTIES

Nimet SAPMAZ AKBEN

Ankara University

Graduate School of Natural Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Yrd. Doç. Dr. Hasan NAZIR

In this study, we first prepared polidentate ligands which are used in synthesis of iron complexes. These ligands include N,N'-bis(salicylidene)-triethylenetetramine (L1), N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-triethylenetetramine (L2), N,N',N''-tris(salicylidene)-triaminoethylamine (L3), N,N',N''-tris(2-hydroxybenzyl)-triaminoethylamine (L4), N-2-hydroxy-1-naphthalene-N'-2-hydroxyethyl ethylene-diamine (L5) and N,N'-bis(ssalicylidene)-diethylenetriamine (L6) Schiff bases. Synthesized Schiff bases were reacted with iron(III) chloride and N,N'-bis(salicylidene)-triethylenetetramine iron(III) chloride (K1), N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-triethylenetetramine iron(III) chloride (K2), N,N',N''-tris(salicylidene)-triaminoethyl-aminato iron(III) (K3), N,N',N''-tris(2-hydroxybenzyl)-triaminoethyl aminato iron(III) (K4), Bis{[μ-N-(2-hydroxy-1-naphthalene)-N'-2-hydroxyethyl-ethylene-diaminato] chloro iron(III)} (K5) and N,N'-bis(ssalicylidene)-diethylenetriaminato chloro iron(III) (K6) are obtained.

The structures of synthesized Schiff bases and iron complexes were clarified by producing their IR spectrums as well as element analysis and X-ray analysis of iron complexes.

2004, 35 pages

Key Words : Schiff bases, iron complexes, X-ray

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren ve çalışmalarım sırasında ilgi ve önerileri ile beni yönlendiren danışman hocam, Anorganik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Hasan NAZIR'a teşekkür ederim.

Demir komplekslerinin sentezi ve element analizi tayinleri sırasında yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a ve Sayın Prof. Dr. Adnan KENAR'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince verdiği destekten dolayı eşim Fahri Akben'e ve kızlarım Cansu ile Ceren'e teşekkür ederim.

Nimet SAPMAZ AKBEN

Ankara, Haziran 2004

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	6
1.1. Schiff Bazlarının Eldesi.....	6
1.2. Schiff Bazlarının Fe Komplekleri.....	8
1.2.1. İki dişli Schiff bazının Fe kompleksi.....	8
1.2.2. Üç dişli Schiff bazının Fe kompleksi.....	9
1.2.3. Dört dişli Schiff bazının Fe kompleksi.....	9
1.2.4. Beş dişli Schiff bazının Fe kompleksi.....	11
1.2.5. Altı dişli Schiff bazının Fe kompleksi.....	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	15
3.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	15
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	15
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	15
3.2. Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizleri.....	16
3.2.1. Demir tayini.....	16
3.2.2. Azot tayini.....	16
3.2.3. Klor tayini.....	17
3.3. Metot.....	18
3.3.1. Schiff bazları.....	18
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	21
4.1. Schiff Bazlarının Sentezi.....	21
4.1.1. L1 bazının sentezi.....	21
4.1.2. L3 bazının sentezi.....	21

4.1.3. L5 bazının sentezi.....	22
4.1.4. L6 bazının sentezi.....	22
4.2. Schiff Bazlarının İndirgenmesi.....	22
4.2.1. L1 bazının indirgenmesi.....	22
4.2.2. L3 bazının indirgenmesi.....	23
4.3. Demir Komplekslerinin Sentezi.....	23
4.3.1. K1 kompleksinin sentezi.....	23
4.3.2. K2 kompleksinin sentezi.....	23
4.3.3. K3 kompleksinin sentezi.....	24
4.3.4. K4 kompleksinin sentezi.....	24
4.3.5. K5 kompleksinin sentezi.....	24
4.3.6. K6 kompleksinin sentezi.....	25
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	26
5.1. Spektral Yorumlar.....	26
5.1.1. Element analizleri.....	26
5.1.2. IR spektrumları.....	26
5.1.3. K1 kompleksinin X-ışını yapısı ve değerlendirme.....	28
5.2. Genel Değerlendirme.....	31
KAYNAKLAR.....	32
EK 1.....	35
ÖZGEÇMİŞ.....	48

SİMGELER DİZİNİ

α	Alfa
Å	Angström
AHBA	N,N-bis(2aminoetil)-2-hidroksibenzilaminin
β	Beta
cm	Santimetre
Fe(PyAs) ₂ BPh ₄	(bis-(N-2-merkapt-2-metilpropil-2-pridil metil imito) demir(III) tetrafenilborat
Fe(PyMS) ₂ BPh ₄	(bis-(N-2-merkaptofenil-2-pridilmetil-enimito) demir(III) tetrafenilborat
mL	Mililitre
μ	Mikro
v	Nü
SBPy ₃	N,N-bis(2-pridilmetil)amin-N-etil-2-pridin-2-aldimin
Trensal	Tris-(2,2',2'')-triamino-etilamin)-salisiliden

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Desferroksamin.....	1
Şekil 2.1. Schiff bazı kondenzasyonu.....	6
Şekil 2.2. N-izopropilsalisilaldimin Fe(III) triklortür kompleksi.....	8
Şekil 2.3. Bis[kloro{1-[(4-kloro-2-hidroksifenil)iminometil]naftalin-2-olato- O,O',N} demir(III)] kompleksi.....	9
Şekil 2.4. N-(2-hidroksietilamino)etil salisilaldimin- demir (III) kompleksi.....	10
Şekil 2.5. N-(2-salisiliden-etil)-etanolamino-dikloro-demir(III) kompleksi.....	10
Şekil 2.6. N,N'-o-fenilenbis(salisilamino) demir (III) klorür kompleksi.....	10
Şekil 2.7. Kloro (NN'-bis-salisiliden-etilendiamin) demir (III) kompleksi.....	11
Şekil 2.8. Kloro (NN'-bis-salisiliden-etilendiamin) demir (III) kompleksinin dimer yapısı.....	11
Şekil 2.9. N,N-bis[N'-(salisiliden)etilimino]-N-metilfenolikamin.....	13
Şekil 2.10. N,N-bis[N'-(salisiliden)etilimino]-N-metilfenolikamin demir (III) kompleksi.....	13
Şekil 2.11. [Tris-(2,2',2'')-triamino-etilamin)-salisiliden] (trensar) demir (III) kompleksi.....	14
Şekil 2.12. Bis-(N-2-merkaptopropil-2-metilpropil-2-pridil metil imito) demir(III) iyonu.....	14
Şekil 2.13. Bis-(N-2-merkaptofenil-2-pridilmetil-enimito) demir(III) iyonu.....	14
Şekil 5.1. N,N'-dissalisiliden-trietilen-tetramin demir(III) klorür bileşiğinin X – ışını yapısı.....	28

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Sentezlenen Schiff bazı ve demir (Fe) kompleksi bileşiklerinin formülleri ve adlandırılması.....	3
Çizelge 5.1. Bileşik L1-L6'nın karakteristik IR spektrum verileri.....	27
Çizelge 5.2. Bileşik K1-K6'nın karakteristik IR spektrum verileri.....	27
Çizelge 5.3. K1 kompleksi atomlarının bağ uzunlukları (H atomları hariç).....	29
Çizelge 5.4. K1 kompleksi atomlarının bağ açıları (H atomları hariç)	29

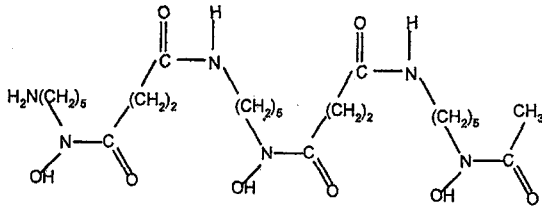
1. GİRİŞ

İnsanın, yaşamında önemli fonksiyonları sürdürülebilmesinde metal iyonları büyük bir öneme sahiptir. Dört ana metal (Na, K, Mg ve Ca) ve on geçiş metali (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo ve Cd) en önemli metallerdir. Bazı metal iyonlarının eksikliği hastalıklara neden olur. Örneğin, çinko eksikliğinin gelişimi geciktirdiği, bakır eksikliğinin kalp hastalıklarına neden olduğu ve demir eksikliğinin öldürücü kansızlığa yol açtığı bilinmektedir (Bertini vd 1994, Hider vd 1996).

Geçiş metallerinden demir (Fe), yaşamsal fonksiyonlar için gereken en önemli ve aynı zamanda en bol bulunan metaldir. Yetişkin bir insanda 3 g'ı hemoglobinin yapısında olmak üzere 4 g kadar Fe bulunur (kiloya bağlı olarak değişim yaklaşık % 0,005 kadar). % 75'i hemoglobinde bulunan Fe'in, % 13'ü ferritin, % 12'si hemosiderin ve diğerlerinde (mayogloblin, transferin, katalaz, sitokrom, oksidaz vd.) bulunur.

Fe içeren proteinlerin, oksijenin taşınması ve depolanması ile elektron transferi gibi iki önemli görevi vardır. Proteinler hemoglobin içerip içermediklerine göre gruplandırılırlar.

Demirin insan yaşamındaki öneminin yanında, vücuttaki birikimi organların fonksiyonunun bozulmasına neden olur. Demirin vücutta birikmesine neden olan önemli etkenlerden biri de, ciddi bir kan hastalığı olan *thalassemi* (talasemi)'dir. Bu hastalıkta organizma yeterince hemoglobin yapamaz. Hastalar yaşam boyu ortalama 3-4 haftada bir, kan transfüzyonuna (nakline) ihtiyaç duyarlar. Bu nakiller hastanın ömrünü uzatırken, Fe birikmesine de neden olur. Biriken Fe sonucunda organların fonksiyonları bozulur. Bu nedenle Fe birikimini önlemek amacıyla özel bir pompa ile haftada 5 gün demir bağlayıcı ilaç Desferoksamin (Şekil 1.1.) alınması zorunludur.



Şekil 1.1. Desferroksamin

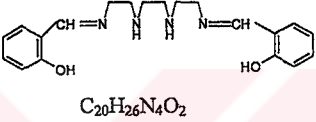
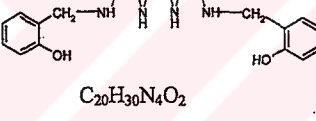
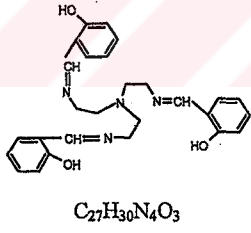
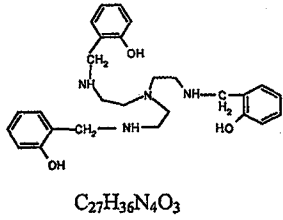
Desferroksamin ilk kez 1960'larda üretilmiş olan ve bugün halâ pek çok ülkede Fe bağlayıcı olarak kullanılan tek ilaçtır (Hider vd 1996).

İnsan vücudundaki fazla demirin tutulmasının önemi ve bugün kullanılan tek ilacın kullanım güçlüğü dikkate alındığında Fe tutucu yeni maddelerin gerekliliği kolayca anlaşılmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada, çok dişli Schiff bazlarının sentezi, bu ligantların Fe ile vereceği komplekslerin hazırlanması ve elde edilen bileşiklerin yapılarının spektroskopik yöntemler ile incelenmesi amaçlanmıştır.

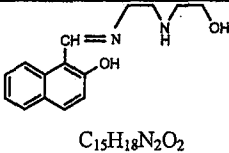
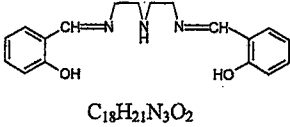
Sentezlenen ligantların ve Fe komplekslerinin formülleri ve adlandırılması Çizelge 1.1.'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Sentezlenen ligantların ve Demir (Fe) Kompleksi Bileşiklerinin Formülleri ve IUPAC Kurallarına Göre Adlandırılması

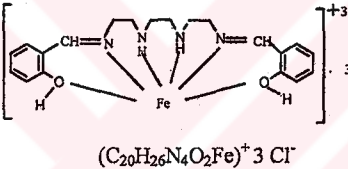
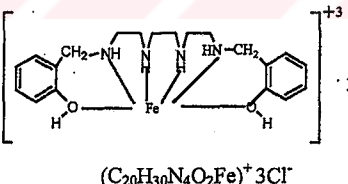
Ligantlar

Bileşik No	Açık ve Kapalı Formülü	Adı
L1	 $C_{20}H_{26}N_4O_2$	N,N'-bis(salisiliden)-trietilentetra-amin
L2	 $C_{20}H_{30}N_4O_2$	N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-trietilentetramin
L3	 $C_{27}H_{30}N_4O_3$	N,N',N''-tris(salisiliden)-triamino-etilamin
L4	 $C_{27}H_{36}N_4O_3$	N,N',N''-tris(2-hidroksibenzil)-triaminoetilamin

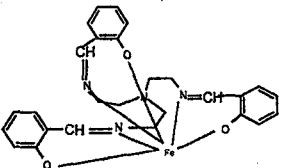
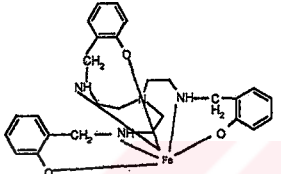
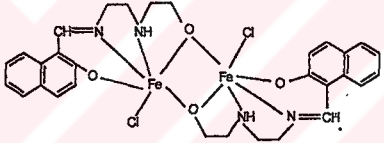
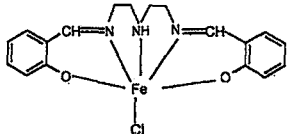
Çizelge 1.1. (devam)

L5	 $C_{15}H_{18}N_2O_2$	N-2 hidroksi-1-naftaliden-N'-2-hidroksietil etilendiamin
L6	 $C_{18}H_{21}N_3O_2$	N,N'-bis(salisiliden)-dietilentriamin

Fe Kompleksleri

K1	 $(C_{20}H_{26}N_4O_2Fe)^+ 3 Cl^-$	N,N'-bis(salisiliden)-triethylen-tetramino demir(III) klorür
K2	 $(C_{20}H_{30}N_4O_2Fe)^+ 3 Cl^-$	N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-triethylen-tetramino demir(III) klorür

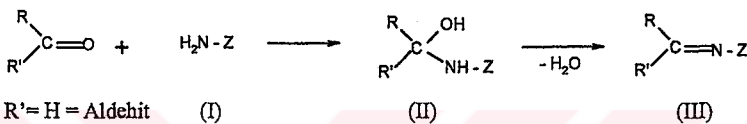
Çizelge 1.1. (devam)

K3	 $C_{27}H_{27}N_4O_3Fe$	N,N',N''-tris(salisiliden)-triamoetil-aminato demir(III)
K4	 $C_{27}H_{33}N_4O_3Fe$	N,N',N''-tris(2-hidroksibenzil)-triamoetil-aminato demir(III)
K5	 $(FeC_{15}H_{17}N_2O_2Cl)_2$	Bis{[μ-N-(2-hidroksi-1-naftaliden)-N'-2-hidroksietil-etilen diaminato] kloro demir(III)}
K6	 $[Fe C_{18}H_{18}N_3O_2Cl]$	N,N'-bis(salisiliden)-dietilen-triaminato kloro demir (III)

2.KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Schiff Bazlarının Eldesi

Karbonil bileşiklerinin, amin türevleriyle kondenzasyonu çok kolay yürütebilen reaksiyonlardır. Schiff bazları bu kondenzasyon reaksiyonu ürünlerinin bir grubudur ve ilk olarak 1869 yılında Schiff tarafından elde edilmiştir.



Şekil 2.1. Schiff bazı kondenzasyonu

(I), bir amonyak türevidir ve karbonil grubu ile etkileşerek α -karbonunda süstitüe amino grubu taşıyan bir alkol (II) oluşturur, bu yapı da su kaybederek (III) Schiff bazını (azometin bileşimini) verir (Şekil 2.1.).

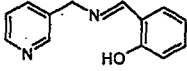
R, R' ve Z ne kadar elektron çekici ve rezonansa katılabilen gruplar ise, oluşan Schiff bazı o kadar kararlıdır.

Schiff bazı bileşikleri ilk defa 1932 yılında Pfeiffer tarafından ligant olarak kullanılmıştır (Pfeiffer vd 1932). Bu önemli bir çalışmadır. Çünkü o güne kadar araştırmacılar NH_3 (amonyak), H_2NNH_2 (hidrazin), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (okzalat), CN^- (siyanat) gibi küçük moleküllü ligantlar kullanılmaktaydı. Ayrıca, Schiff bazının ligant olarak kullanılması koordinasyon kimyasına katkısı bakımından da önemlidir. Bu tarihten sonraki çalışmalarda elde edilen Schiff bazlarının analitik amaçlarla kullanılması için araştırmalar yapılmaya başlanmıştır.

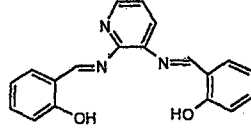
Schiff bazlarının nispeten kolay elde edilmesi, değişik yapılarda ve karakterlerde ligantların oluşması bunlara olan ilgiyi artırmıştır. Schiff bazı ligantlarının eldesinde genellikle o-hidroksiaromatik aldehitlerle alifatik ve aromatik mono ve diaminler

(1,2-ctandiamin, 1,2-benzendiamin, anilin, 2-aminofenol ve bunların türevleri gibi) kullanılmaktadır.

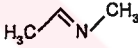
Örnek:



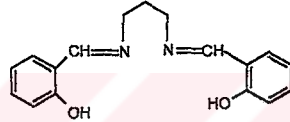
2-(3-pyridilmetiliminometil)fenol



N,N'-bis(salisiliden)-2,3-pyridindiamin



N-metiletiliden amin



N,N' bissalisiliden-1,3 diaminopropan

Schiff bazlarının geçiş metalleri ile oluşturduğu kompleksler Stereokimya ve Manyetokimyadaki alışmalar için önemli kaynaklar oluşturur. Ayrıca son yıllarda Fe(III) iyonu içeren metalik enzim sistemlerinde spin basamaklarının anlaşılmasında da bu komplekslerin önemi büyüktür (Bremer vd 1998).

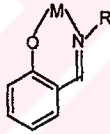
Metal komplekslerinin düşük spin ve yüksek spin arasında dengede olduğu ilk 1931 yılında Cambi ve arkadaşlarının tris(ditiyokarbamato) Fe(III) kompleksinin manyetik izomeri ile yaptıkları çalışmada gösterilmiştir. Bundan sonraki yıllarda Fe(III), Fe(II) ve Co(II)'nin 6'lı koordinasyon oluşturduğu sistemler için çalışmalar gittikçe artmıştır (Tweedle ve Wilson 1976, Kurtz vd 1990).

2.2. Schiff Bazlarının Fe Kompleksleri

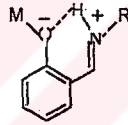
Demir komplekslerinin yapılarını aydınlatmak için yapılan çalışmalarda bazı ligantların Fe'in +3 yükseltgenme basamağını, bazı ligantlarında Fe'in +2 yükseltgenme basamağını tercih ettiği görülmüştür (Kurtz vd 1990). Karboksamid, oksim ve karbokzalat grupları Fe(III)'ü tercih ederken, pridin ve imidazol nitrojenler ve tiyoeterlerle olan ligantlar Fe(II) kompleksleri oluştururlar (Patra vd 2002). Bu tez içerisinde yapısı X-ışınları ile de aydınlatılmış Schiff bazlarına örnekler verilmiştir.

2.2.1. İki dişli Schiff bazlarının Fe kompleksleri

Pfeiffer'in metal-salisilaldimin kompleksleri şekil (I)'de gösterildiği gibi tanımlanmasından bu yana monoanyonik salisilaldimin ligandı, iki dişli olarak kabul edildi (N/O donör). Daha sonra yapılan çalışmalarda metal atomunun alışılmışın dışında anyonik oksijen ile koordine edildiği şekil (II)'deki yapıda olduğu gösterilmiştir (N ile koordinasyon yoktur).

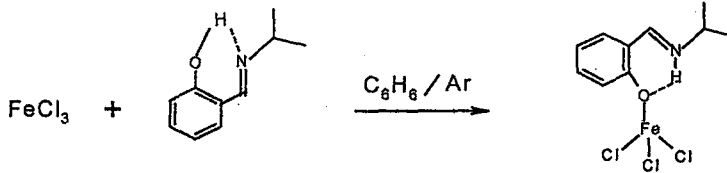


(I)



(II)

N-izopropilsalisilaldimin Fe(III) triklorür $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{iprH}})\text{Cl}_3]$ kompleksinin daha önce ilk kez Van der Bergen tarafından tanımlanan bis(salisiliden) Fe(III) triklorür kompleksiyle benzerlik gösterdiği bulunmuştur. Buna göre $\text{Fe}(\text{L}^{\text{iprH}})\text{Cl}_3$ kompleksinin X-ışınları yapısında görüldüğü gibi iki dişli olarak kabul edilen Schiff bazı ligandı, sadece oksijen atomunun Fe ile birleşmesiyle bir bileşik oluşturmuştur (Şekil 2.2.).

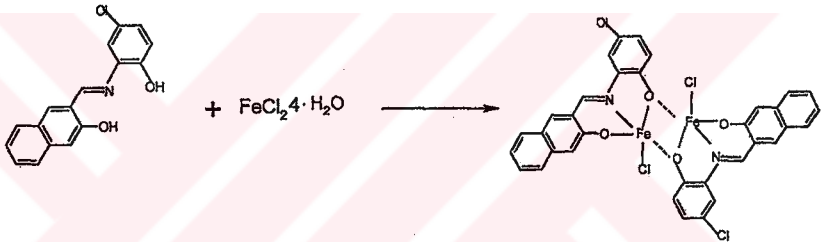


Şekil 2.2. N-izopropilsalisilaldimin Fe(III) triklorür kompleksi

Bu yapıya özgü olarak katı hal IR spektrumunda şiddetli C=N bağının enerjisinde artış görülerek, liganтта 1631 cm⁻¹'de gözlenen bandın 1649 cm⁻¹'e kaydığı (H bağılı iminden dolayı) gözlenmiştir (Kisko vd 2002).

2.2.2. Üç dişli Schiff bazlarının Fe kompleksleri

2-hidroksi-1-naftaldehit'in 2-amino-4-klorofenol ile elde edilen Schiff bazının asetonitrildeki çözeltisi ile FeCl₂'nin metanoldeki çözeltisinden dimerik yapıda Bis[kloro{1-[(4-kloro-2-hidroksifenil)iminometil]naftalin-2-olato-O,O',N} demir(III)] kompleksi elde edilmiştir (Şekil 2.3.).

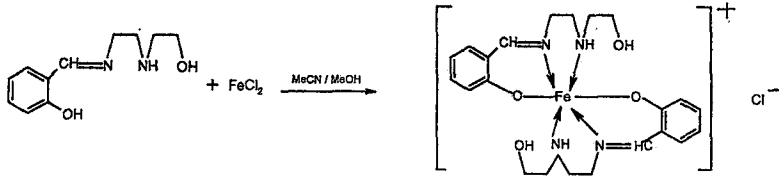


Şekil 2.3. Bis[kloro{1-[(4-kloro-2-hidroksifenil)iminometil]naftalin-2-olato-O,O',N} demir(III)] kompleksi (Elmalı vd 1993)

2.2.3. Dört dişli Schiff bazının Fe kompleksleri

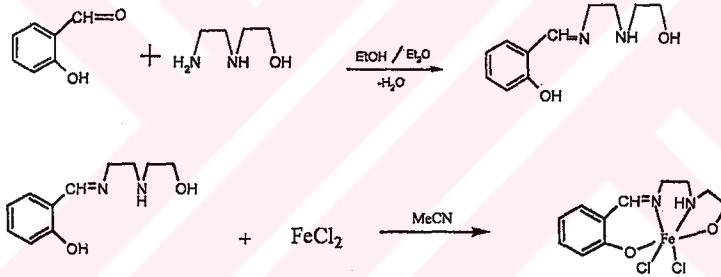
N-(2-aminoetil)etanolamin, salisilaldehit ile lineer yapıda bir ligant oluşturur. Bu çok dişli ligant birkaç farklı geometride bileşik oluşturur.

N-(2-hidroksietilamino)etil salisilaldimin, Fe(II) ile reaksiyona girdiğı zaman ligant ve Fe(II)'nin mol oranına göre farklı iki geometride yapı oluştugu bulunmuştur. Eğer Fe(II)/ ligant oranı 1/2 alınırsa, Fe(III) düzgün olmayan oktahedral geometride koordine olur. İki fenolik oksijen oktahedral yapının köşelerinde komşu olarak yer alır (Şekil 2.4.).



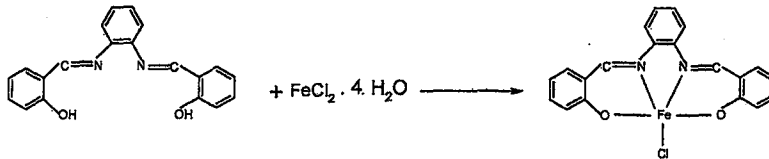
Şekil 2.4. N-(2-hidroksietilamino)etil salisilaldimin- demir (III) kompleksi
(Kenar vd 2001)

Şekil 2.4.'de sözü edilen N-(2-hidroksietilamino)etil salisilaldimin bazı ile Fe(II)'nin mol oranı 1 alındığı zaman, Schiff bazı Fe iyonunu ONNO tipi ligant olarak koordine eder. Fe iyonu düzgün olmayan oktahedral geometri oluşturur. Cl^- iyonları pramid yapıyı tamamlar (Şekil 2.5.) (Kenar vd 1998).



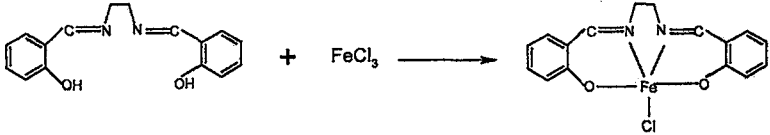
Şekil 2.5. N-(2-salisilidenetil)-etanolamino-dikloro-demir(III) kompleksi

N,N'-o-fenilenbis(salisilaldimin) ile $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'nun reaksiyonunda Fe(III) 5 bağlı monomerik bir yapı oluşturur (Şekil 2.6., Elmalı vd 1993).



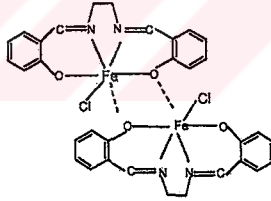
Şekil 2.6. N,N'-o-fenilenbis(salisilamino) demir (III) klorür kompleksi

ONNO tipi 4 dişli Schiff bazı ligandı olan salen (NN'-bis-salisiliden-etilendiamin) ile FeCl_3 'ün reaksiyonu sonunda $\text{Fe}(\text{salen})\text{Cl}$ bileşiğinin sentezi, ilk olarak 1933 yılında gerçekleştirilmiş ve 5'li koordinasyon içeren monomerik yapıda olduğu açıklanmıştır. Fe iyonunun bu yapıda kare pramidal geometride olduğu bildirilmiştir (Şekil 2.7.).



Şekil 2.7. Kloro (NN'-bis-salisiliden-etilendiamin) demir (III) kompleksi

Bundan 34 yıl sonra yapılan bir çalışmada bu kompleksin kloroform çözeltisi içinde monomerik yapıda olduğu (daha önce bildirildiği gibi nitrometanda reaksiyonun yürümediği) ve çözelti ortamına bağlı olarak 5'li koordinasyondaki $\text{Fe}(\text{salen})\text{Cl}$ yapısının kolaylıkla dimer yapısına $[\text{Fe}(\text{salen})\text{Cl}]_2$ dönüştüğü bildirilmiştir. Aseton çözeltisi içerisinde hazırlanan kompleksin dimer yapısı aşağıdaki gibidir (Şekil 2.8.).

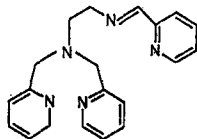


Şekil 2.8. Kloro (NN'-bis-salisiliden-etilendiamin) demir (III) kompleksinin dimer yapısı (Gerloch vd 1967).

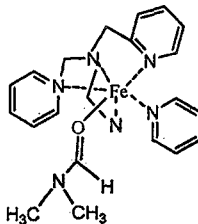
2.2.4. Beş dişli Schiff bazlarının Fe kompleksleri

Beş dişli Schiff bazı ligandı N,N-bis(2-pridilmetil)amin-N-etil-2-pridin-2-aldimin (SBPy₃)'nin düşük spinli mononükleer Fe(III) kompleksi $[(\text{SBPy}_3)\text{Fe}(\text{DMF})(\text{ClO}_4)_3]$ katı halde kararlıyken, MeCN içinde kendiliğinden Fe(II)'ye indirgenerek $[(\text{SBPy}_3)\text{Fe}(\text{MeCN})]^{+2}$ kompleksini oluşturduğu bulunmuştur.

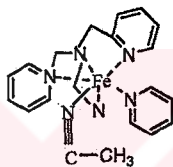
SBPy₃ yapısındaki C=N bağının bandı 1649 cm⁻¹'de gözlenirken [(SBPy₃)Fe(DMF)(ClO₄)₃] yapısında 1607 cm⁻¹'de gözlenir.



SBPy₃



[(SBPy₃)Fe(DMF)]⁺³



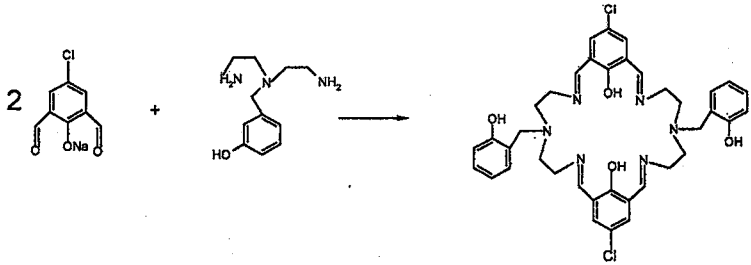
[(SBPy₃)Fe MeCN]⁺²

(Patra vd 2002)

Sodyum 2,6 diformil-4-kloro-fenolat ile N,N-bis(2-aminoetil)-2-hidroksibenzilaminin (AHBA)'nin reaksiyonu ile elde edilen makro halkalı Schiff bazı (Şekil 2.9.) Cd (II) (ClO₄)₃ ve Fe(III) (ClO₄)₃ ile kompleks oluşturur.

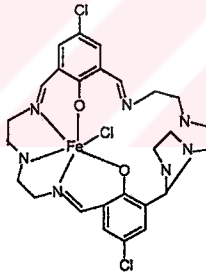
ONONO tipindeki benzer Schiff bazı ile Fe (II) arasında iki çekirdekli kompleks oluştuğu yakın zamanda rapor edilmiştir (Aneetha vd 1999, Mikuriya vd 2001).

Cd ile oluşan komplekslerde iki metal atomu tetra iminin μ_2 -fenil oksijenleri ile bir köprü oluşturur. Her bir Cd (II) düzgün olmayan oktahedral yarımküresinde yer alır ve iki imine ait N atomu, bir amine ait N atomu ve 2 tane fenilin O atomu ile 5 bağ yapar.



Şekil 2.9. N,N-bis[N'-(salisiliden)etilimino]-N-metilfenolikamin (p-sema)

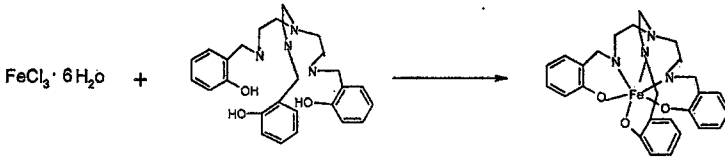
Fe kompleksinde ise beklenmeyen bir yapı ortaya çıkmıştır. Fe kompleksinde Fe atomu iki imin grubunun N'u, bir amin grubunun N'u ve 2 fenol grubunun O'i ile koordine edilmiştir. Kompleks mononükleer yapıda ve düzgün olmayan oktahedral geometrisinde 6'lı koordinasyona sahiptir. Bu kompleksde ilginç olan kompleks oluşumu sırasında AHBA yapısında bulunan aril gruplarının aminden ayrılarak elimine edilmesidir. Bu nedenle halkanın kapanmasıyla reaksiyon sırasında mononükleer yapılı Fe kompleksi oluşur (Şekil 2.10.).



Şekil 2.10. N,N-bis[N'-(salisiliden)etilimino]-N-metilfenolikamin demir(III) kompleksi (Zeng vd 1999).

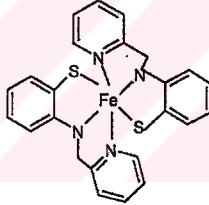
2.2.5. Altı dışlı Schiff bazlarının Fe kompleksleri

[Tris-(2,2',2'')-triamino-etilamin]-salisiliden] (trensar) bazının Fe (III) iyonu ile reaksiyonu sonucunda, Fe atomu 6 tane donör (3N ve 3O) atom ile koordine edilir. Bu yapıda Fe düzgün olmayan oktahedral geometridedir (Şekil 2.11.).

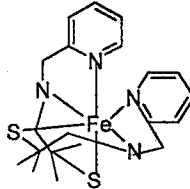


Şekil 2.11. [Tris-(2,2',2'')-tri-amino-etilamin)-salisiliden] (trensall) demir (III) kompleksi (Elerman vd 1995) (He vd 1999) (Muherjee vd 1988).

Fe iyonunun N_xS_y yapıları ile oluşturduğu koordinasyon bileşikleri ve bunların spektroskopik özelliklerinin incelenmesi enzim yapılarının aydınlatılması için önemli bir adım olmuştur. Bu amaçla yapılan çalışmalarda düşük spinli N ve S ile koordine edilmiş Fe(III) kompleksleri elde edilmiştir. Ferrosiyanoür tuzlarında bulunan Fe(II) komplekslerinin yükseltgenmeleri ile sentezlenen $\text{Fe}(\text{PyMS})_2\text{BPh}_4$ [(bis-(N-2-merkaptofenil-2-pridilmetil-enimito) demir(III) tetra fenilborat] (Şekil 2.12.) ve $\text{Fe}(\text{PyAs})_2\text{BPh}_4$ [(bis-(N-2-merkaptopropil-2-pridil metil imito) demir(III) tetrafenilborat] (Şekil 2.13.) bunlara örnektir.



Şekil 2.12. Bis-(N-2-merkaptopropil-2-pridil metil imito) demir(III) iyonu



Şekil 2.13. Bis-(N-2-merkaptofenil-2-pridilmetil-enimito) demir(III) iyonu (Noveron vd 1999)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Salisilaldehit (Merck-Schuchardt), trietilentetraamin (Merck-Schuchardt), sodyum borhidrür (Merck-Schuchardt), tris(2-aminoetil)amin (Merck-Schuchardt), 2-hidroksi, 1-naftaldehit (Merck-Schuchardt), N-(2-aminoetil)etilendiamin (Merck-Schuchardt), dietilentetraamin (Merck-Schuchardt), civa (II)klorür (teknik), kalay(II)klorür (teknik), borik asit (teknik), etanol (teknik), metanol (Merck-Schuchardt), asetonitril (Merck-Schuchardt), hidroklorik asit (teknik), potasyum permanganat (teknik), gümüş nitrat (teknik), nitrik asit (Merck-Schuchardt), dietieter (Merck-Schuchardt), fosforik asit (teknik), sülfirik asit (Merck-Schuchardt), mangan sülfat (teknik), potasyum sülfat (teknik) ticari haliyle kullanıldı. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ demir tozunun hidroklorik asit ile olan reaksiyonundan hazırlandı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen Schiff bazlarının erime noktaları **Gallen Kamp erime noktası cihazıyla** tayin edildi ve herhangi bir düzeltme yapılmadı. IR (KBr disk, cm^{-1}) spektrumları **Mattson-1000 FTIR spektrofotometre** ile, $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında 4 cm^{-1} duyarlılıkla ve 30 tarama sayısı ile kaydedildi. Spektrumların kaydedilmesinde, spektrofotometreye ait yazılım programı (FIRST v1.60, 1992. Mattson Instruments, Inc.) kullanıldı.

X-ışınları verileri Enraf-Nonius CAD4 difraktometre ve özel yazılımı (CAD-4 EXPRESS Software, version 1.1, 1993) ile kaydedildi. Işın kaynağı olarak Mo (molibden) tüp ($\lambda=0.71073 \text{ Å}$) kullanıldı.

3.2. Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizleri

3.2.1. Demir tayini

0,1–0,2 g aralığında hassas tartımla alınan kompleks örneğine 5 mL H_2SO_4 ve 3 g katı K_2SO_4 eklenerek eritilip yapılır. Eritiş örneği 100 mL'ye seyreltilerek titrasyon için 25 mL'lik örnek alınır. Erlene konulan örneğe 5 mL HCl eklenerek rengi koyulaşuncaya kadar ısıtılır. Bu çözeltiye rengi açıluncaya kadar seyreltik HCl'de çözünmüş $SnCl_2$ çözeltisinden damla damla ilâve edilir. Berraklaşan çözeltiye kalomel oluşuncaya kadar (yaklaşık 10 mL) $HgCl_2$ ilâve edilir. Son olarak çözeltiye 25 mL Zimermann çözeltisi eklenerek ayarlı $KMnO_4$ çözeltisi ile titre edilir. Eklenen $KMnO_4$ çözeltisinin hacmi dikkate alınarak örnekteki Fe yüzdesi aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\text{Demir Kütlesi} = \text{Harcanan } KMnO_4 \text{ hacmi} \times KMnO_4 \text{ Normalitesi} \times 56 \times 4$$

$$\text{Demirin Yüzdesi (\% Fe)} = \text{Demirin Kütlesi} / \text{Örneğin Kütlesi} \times 100$$

3.2.2. Azot tayini

Azot tayini için iki erlene doygun olarak hazırlanmış sıcak borik asit çözeltisinden 50'şer mL konulur. Erlenlere 50 mL su ve birer damla bromofenol mavisi damlatılır. Bu erlenlerden bir tanesi titrasyon için diğeri de tanık deneme için kullanılır.

Eritiş balonuna alınan 25 mL' lik eritiş örneğine bir damla fenol ftalein (fenol ftaleinin etil alkoldeki çözeltisi) eklenir. Eritiş balonu sisteme (Kjeldahl azot tayini cihazı) bağlanır. Sisteme ayrıca %30'luk NaOH çözeltisi içeren damlatma hunisi de yerleştirilir. Sistemin kurulması tamamlandıktan sonra eritiş balonuna su buharı gönderilmeye başlanır. Eritiş balonundan ilk damlaların gelmesiyle geri soğutucuya erlenlerden bir tanesi yerleştirilir. 5 dakika sonra eritiş örneğine damla damla NaOH çözeltisi ilâve edilir. Yarım saat süresince buharın geçmesi sağlandıktan sonra erlen alınarak ayarlı HCl çözeltisi ile titrasyon yapılır. Erlenindeki çözeltinin rengi tanık deneme için ayrılan çözeltinin rengiyle aynı olduğu anda titrasyonun tamamlandığına

karar verilir. Harcanan HCl çözeltisinin hacmi ile azot (N) miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$\text{Azotun Kütlesi} = \text{Harcanan HCl'nin hacmi} \times \text{HCl'nin Normalitesi} \times 14 \times 4$$

$$\text{Azotun Yüzdesi (\% N)} = \text{Azotun Kütlesi} / \text{Örneğin Kütlesi} \times 100$$

3.2.3. Klor tayini

0,2–0,3 g aralığında hassas olarak kompleks örneği tartılır. Buna 10 mL %65'lik HNO_3 ve 10 mL su eklenerek ısıtılır. Çözeltiye AgNO_3 ve dietileter konularak yarım saat karanlıkta bekletilir. Sabit tartıma getirilmiş krozeye bekletilen çözelti alınarak vakumda süzülür. Çökelek kuruduktan sonra tekrar tartım alınır. Örnekteki klor (Cl) yüzdesi aşağıdaki şekilde hesaplanır.

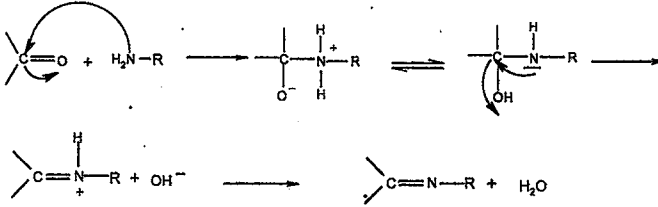
$$\text{AgCl'nin Kütlesi} = \text{Dolu Kroze} - \text{Boş Kroze}$$

$$\text{Klor yüzdesi (\% Cl)} = \text{AgCl'nin Kütlesi} \times 35,5 / 143,5 \times 100$$

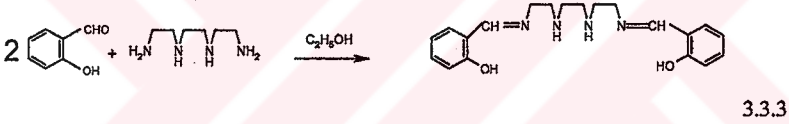
3.3. Yöntem

3.1. Schiff Bazları

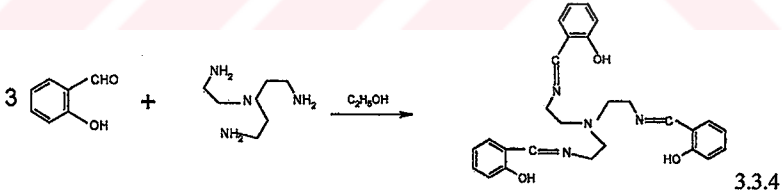
Bu çalışmada sentezlenen Schiff bazlarının genel reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir.



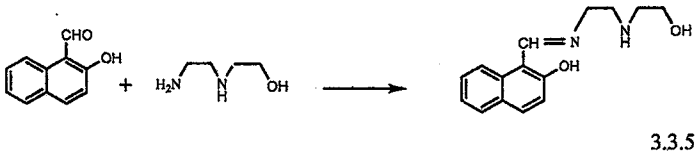
L1 Schiff bazı bu reaksiyona göre salisilaldehit ve trietilentetraminin kullanılarak hazırlandı (Denklem 3.3.3) 3.3.4).



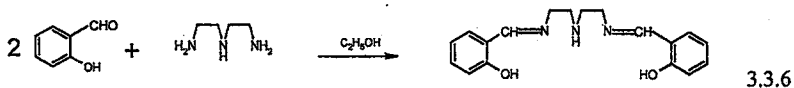
L3 Schiff bazı ise salisilaldehit ve Tris (2-aminoetil) amininden elde edildi (Denklem 3.3.4) .



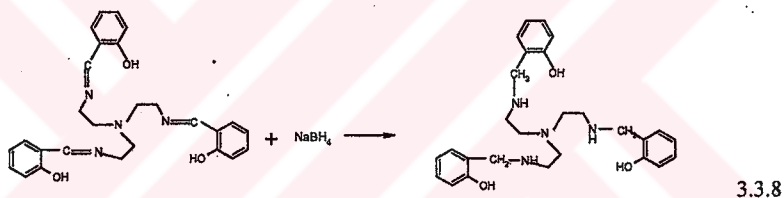
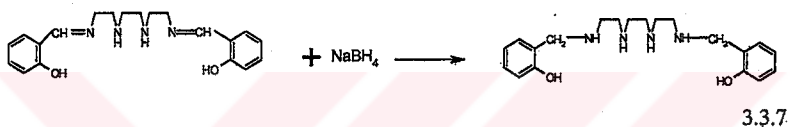
L5 Schiff bazının hazırlanmasında 2-hidroksi-1-naftaldehit ve 2-(2-aminoetilamino)etanol kullanıldı (Denklem 3.3.5) .



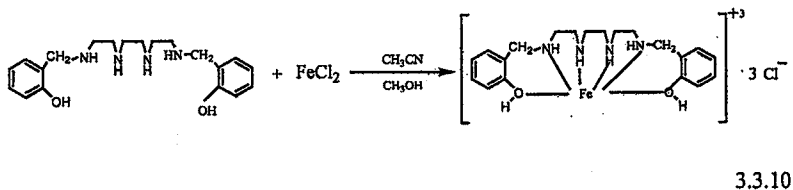
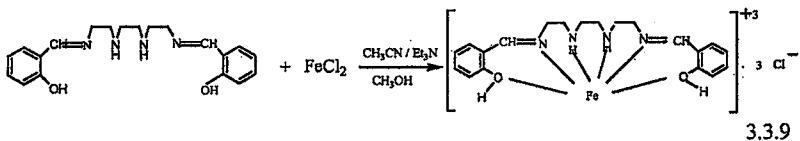
L6 Schiff bazının hazırlanmasında salisilaldehit ve dietilen triamin kullanıldı. (Denklem 3.2.6).

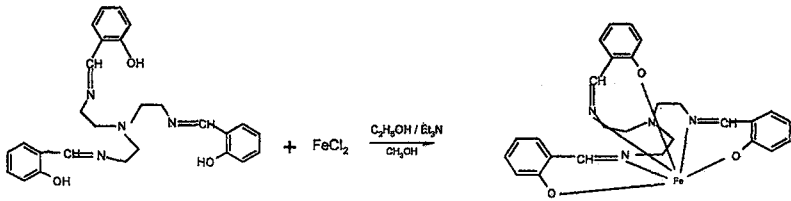


L2 ve L4 Schiff bazları L1 ve L3 Schiff bazlarının sodyum borhidritür (NaBH_4) ile indirgenmesiyle elde edildi (Denklem 3.2.7, 3.2.8).

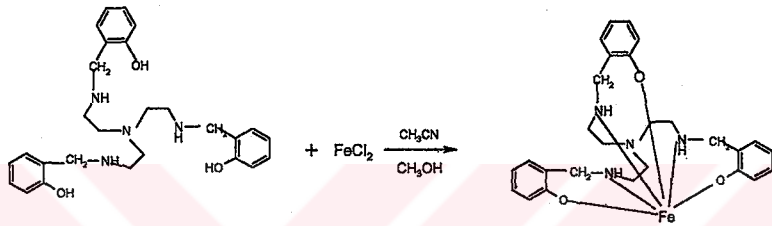


Schiff bazı demir kompleksleri (K1, K2, K3, K4, K5 ve K6) Schiff bazlarının demir (II) klorür ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ile olan reaksiyonundan elde edilir (Denklem 3.2.9, 3.2.10, 3.2.11, 3.2.12, 3.2.13, 3.2.14).

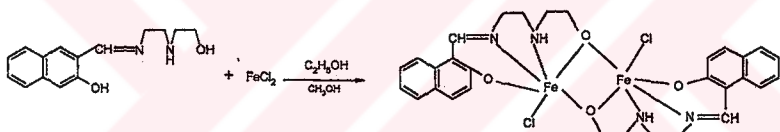




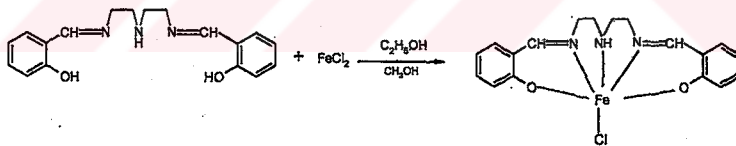
3.3.11



3.3.12

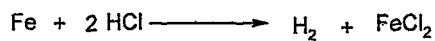


3.3.13



3.3.14

Fe komplekslerinin sentezlenmesinde kullanılan $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bileşiği, Fe tozunun HCl çözeltisindeki reaksiyonundan elde edildi.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Schiff Bazlarının Sentezi

L1, L3, L5 ve L6 Schiff bazı ligantlarının sentezlenmesi işleminde 100 mL'lik bir balona konulan aldehitin etanol / asetonitril'deki çözeltisi kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Yine kaynama sıcaklığına kadar ısıtılmış aminin etanoldeki çözeltisi kısım kısım aldehit çözeltisine ilâve edilir. Oluşan Schiff bazı vakumda süzülerek ayrılır. Schiff bazı verimi % 90'nın üzerindedir. Her bir Schiff bazı için alınan madde miktarları ve çözücüler aşağıda verilmiştir.

4.1.1. N,N'-bis(salisiliden)-trietilentetraamin

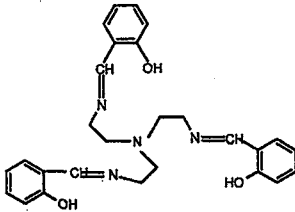


0,1 mol (12,21 g) salisilaldehitin 50 mL

etanoldeki çözeltisi ile 0,05 mol (7,31 g) trietilen tetraaminin 50 mL etilalkoldeki çözeltisinden hazırlanır.

e.n. = 100 – 101 °C,

4.1.2. N,N',N''-tris(salisiliden)-triamino etilamin

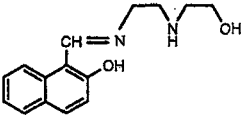


0,09 mol (10,99 g) salisilaldehitin 50 mL etanoldeki

çözeltisi, 0,03 mol (4,39 g) tris(2-aminoetil)aminin 50 mL etanoldeki çözeltisinden hazırlanır.

e.n. = 88 – 89 °C

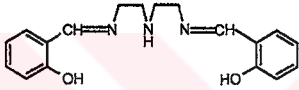
4.1.3. N-2 hidroksi-1-naftaliden-N'-2-hidroksietil etilendiamin



0,01 mol (1,72 g) 2-hidroksi 1-naftaldetin 50 mL etanoldeki çözeltisi ile 0,01 mol (1,04 g) 2-(2-aminoetilamino) 50 mL etanoldeki çözeltisi 2 gün süreyle oda sıcaklığında bekletildikten sonra oluşan kristal vakumla süzülerek ayrılır.

e.n = 156 – 157 °C

4.1.4. N,N'-bis(salisiliden)-dietilentriamin



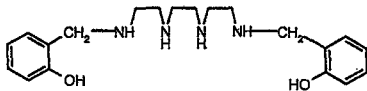
0,02 mol (2,44 g) salisilaldehitin 50 mL asetonitrildeki çözeltisi ve 0,01 mol (2,06 g) dietilen triaminin 50 mL etanoldeki çözeltisi 5 gün süre ile oda sıcaklığında bekletilir. Dipte oluşan yağmsı sıvı alınır.

4.2. Schiff Bazlarının İndirgenmesi

L2 ve L4 Schiff bazı ligantlarının sentezlenmesi işleminde 3 g indirgenecek olan bazdan tartılır. Bazın asetonitrilde çözeltisi hazırlanarak çözeltinin rengi berrak oluncaya kadar kısım kısım NaBH_4 eklenir. Çözeltinin dibine yağmsı olarak çöken indirgenmiş ürünün katılaşmasını sağlamak için çözeltiye küçük buz parçaları konur.

2-3 saat sonra katılaşmış ürün süzülerek ayrılır.

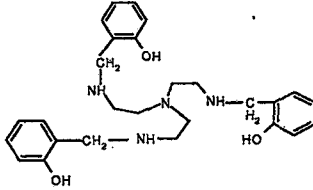
4.2.1. N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-triethylentetramin



3 g N-N-bissalisiliden-trietilentetraamin

bazının 50 mL asetonitrildeki çözeltisinden elde edilir.

4.2.2. N,N',N''-tris(2-hidroksibenzil)-tri aminoetilamin



3 g Tris-(2,2',2'') tri aminoetilamino-salisiliden bazının 50 mL. asetonitrildeki çözeltisinden elde edilir.

4.3. Demir Komplekslerinin Sentezi

Demir komplekslerinin sentezlenmesi işleminde 100 mL'lik bir beherde baz çözeltisi kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Bu çözeltiye, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'ün metanoldeki çözeltisi kısım kısım ilâve edilir. Hazırlanan komplekslerde kullanılan baz miktarları, FeCl_2 miktarları ve kullanılan çözücüler aşağıda verilmiştir.

4.3.1. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{Fe} \cdot 3\text{Cl}$ (K1)

0,0055 mol (1,9519 g) $\text{N}_2\text{N}'$ -bis(salisiliden)-trietilentetraamin'in 50 mL asetonitrildeki çözeltisi hazırlanılır ve bir-iki damla trietil amin damlatılır. Bu çözeltiye 0,005 mol (0,635 g) demir (II) klorür çözeltisi kısım kısım ilâve edilir. Kompleks oluşumu renk değişikliğiyle takip edilir. Kompleks, çözelti açık havada bekletilerek çöktürülür.

Element Analizi $[\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{Fe}]3\text{Cl}$ için

Hesaplanan (%)	N, 10,85;	Fe, 10,81;	Cl, 20,58
Bulunan (%)	N, 11,04;	Fe, 10,61;	Cl, 19,54

4.3.2. $C_{20}H_{30}N_4O_2Fe \cdot 3Cl$ (K2)

0,0055 mol N,N' -bis(2-hidroksibenzil)-trietilentetramin'in (1,972g), 50 mL asetonitrildeki çözeltisi ve 0.005 mol (0.635g) demir (II) klorürün 20 mL çözeltisinden hazırlanır ve oda sıcaklığında kristallendirilir.

Element Analizi $[C_{20}H_{30}N_4O_2Fe]3Cl$ için

Hesaplanan (%): N, 10,78; Fe, 10,75; Cl, 20,46

Bulunan (%): N, 10,19; Fe, 10,97; Cl, 20,12

4.3.3. $C_{27}H_{27}N_4O_3Fe$ (K3)

0,0025 mol (146g) N,N',N'' -tris(salisiliden)-triamino etilamin'in 50 mL asetonitrildeki çözeltisine 0,0025 mol (0,317 g) demir (II) klorürün 15 mL metanoldeki çözeltisi kısım kısım ilave edilir. Kompleks oda sıcaklığında bekletilerek çöktürülür.

Element Analizi $C_{27}H_{27}N_4O_3Fe$ için

Hesaplanan (%): N, 10,95; Fe, 10,92

Bulunan (%): N, 11,22; Fe, 10,72

4.3.4. $C_{27}H_{33}N_4O_3Fe$ (K4)

0,0025 mol (1,162 g) N,N',N'' -tri(2-hidroksibenzil)-triaminoetilamin'in 50 mL asetonitril-deki çözeltisi 0,0025 mol (0,317 g) demir (II) klorürün 15 mL çözeltisi oda sıcaklığında bekletilerek çöktürülür.

Element Analizi $C_{27}H_{33}N_4O_3Fe$ için

Hesaplanan (%): N, 10,83; Fe, 10,79

Bulunan (%): N, 11,28; Fe, 11,09

4.3.5. $[\text{Fe C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}]_2$ (K5)

0,0025 mol (0,646 g) N-2 hidroksi-1-naftaliden-N'-2-hidroksietil etilendiamin'in 50 mL etanoldeki çözeltisi ve 0,0025 mol (0,317 g) demir (II) klorürün 15mL çözeltisi ile hazırlanarak ve oda sıcaklığında bekletilerek çöktürülür.

Element Analizi $[\text{Fe C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}]_2$ için

Hesaplanan (%)	N, 8,05;	Fe, 16,02;	Cl, 10,16
Bulunan (%)	N, 7,88;	Fe, 16,40;	Cl, 9,83

4.3.6. $[\text{Fe C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}]$ (K6)

0,0025 mol (0,529 g) N,N'-bis(salisiliden)-dietilentriamin'in 50 mL etanoldeki çözeltisi ve 0,0025 mol (0,317 g) demir (II) klorürün 15 mL çözeltisi ile hazırlanır ve açık havada bekletilerek çöktürülür.

Element Analizi $[\text{Fe C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}]$ için

Hesaplanan (%)	N, 10,51;	Fe, 13,98;	Cl, 8,87
Bulunan (%)	N, 10,86;	Fe, 13,79;	Cl, 8,26

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Spektral Yorumlar

Sentezlenen bütün bileşiklerin IR spektrumlarında dalga sayılarının okunmasında “FIRST v.1.60, 1992” yazılım programı kullanılmıştır. X-ışını verilerinin değerlendirilmesinde win Gx v.1.64 yazılım programı kullanılmıştır.

Schiff bazı ligantlarının ve demir komplekslerinin IR spektrumları Ek 1’de verilmiştir. Spektral yorumlar için bileşiklere ait numaralar kullanılmıştır.

5.1.1. Element analizleri

Sentezi yapılan bütün komplekslerde N, Fe ve Cl elementlerinin yüzde oranları kabul edilebilir hata sınırları içinde hesaplanan değerlere uymaktadır.

5.1.2. IR spektrumları

Sentezlenen bileşiklere ait IR spektrumları kaydedildikleri halleriyle verilmiş, spektrumlar kaydedildikten sonra IR spektrofotometresine ait yazılım programı ile önemli dalga sayıları, spektrum üzerinde gösterilmiştir. L1-L6 bileşiklerinin IR spektrum verileri Çizelge 5.1.’de ve K1-K6 bileşiklerinin IR spektrum verileri de, Çizelge 5.2. ’de, sayfa 27’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Bileşik L1-L6'nın karakteristik IR spektrum verileri
(KBr disk, ν cm^{-1})

Ligantlar	C – H (arom.)	C – H (Alif.)	C = N
L1	3046(z)	2837- 2876 (z)	1631(§)
L2	3049(z)	2851- 2941 (z)	1278 C – N
L3	3069(z)	2864- 2922 (z)	1641(§)
L4	3044(z)	2851- (z)	1267 C – N
L5	3121(z)	2864- 2922 (z)	1650(§)
L6	3049(z)	2818(z)	1639(§)

Tüm ligantların spektrumlarında 3121cm^{-1} - 3044 cm^{-1} aralığında gözlenen zayıf pikler aromatik halka C – H gerilmesine aittir.

2818 cm^{-1} - 2953 cm^{-1} aralığındaki pikler alifatik C–H gerilme titreşimleridir. L1, L3 ve L5 Schiff bazlarının spektrumlarında 1641 cm^{-1} - 1639 cm^{-1} ' de gözlenen şiddetli pikler C=N' e ait esneme titreşimleridir. L2 ve L4' e ait C–N gerilme titreşimleri 1267 cm^{-1} - 1278 cm^{-1} ' de gözlenmektedir.

Çizelge 5.2. Bileşik K1 – K6'nın karakteristik IR spektrum verileri
(KBr disk, ν cm^{-1})

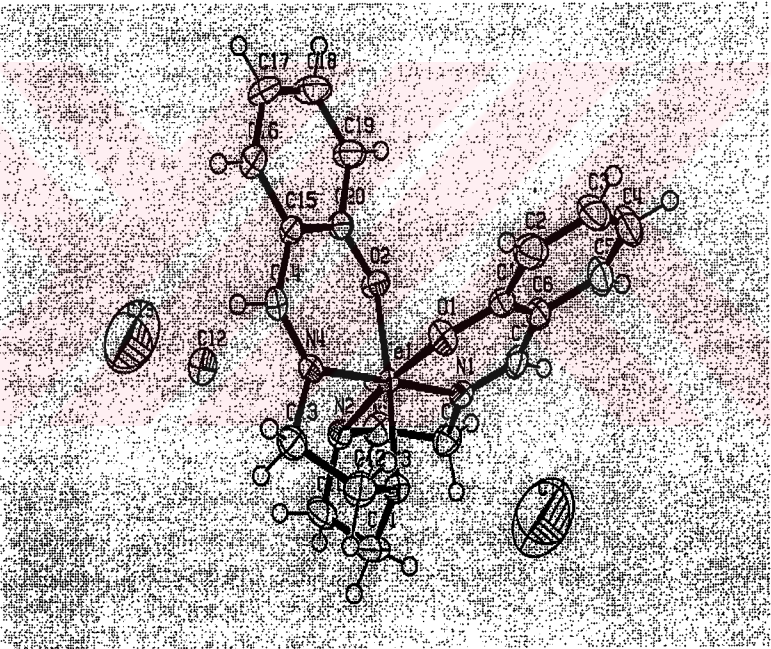
Fe Bileşikleri	C – H (arom.)	C – H (Alif.)	C = N
K1	3140(z)	2922(z)	1600(§)
K2	3057(§)	2922(z)	1587(C-N)
K3	3063(z)	2934(z)	1631(§)
K4	3146(z)	2928(z)	1592(C-N)
K5	3126(z)	2934(z)	1631(§)
K6	3120(z)	2934(z)	1631(§)

Tüm komplekslerin spektrumlarında $3146\text{ cm}^{-1} - 3057\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen zayıf pikler aromatik C-H gerilmesine aittir. $2922\text{ cm}^{-1} - 2934\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki zayıf pikler alifatik C-H gerilme titreşimleridir.

K1, K3 ve K5 bileşiklerine ait spektrumlarda $1631\text{ cm}^{-1} - 1600\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen şiddetli pikler C=N'e ait esneme titreşimleridir. K2 ve K4'e ait C-N gerilme titreşimleri $1592\text{ cm}^{-1} - 1587\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir.

5.1.3. K1 bileşiğinin X-ışını yapısı ve değerlendirme

K1 bileşiğinin X-ışını verilerinin değerlendirilmesine ait yapılan çalışmalarda molekülün ($P\ 21/a$; $a = 12,0492(3)\text{ Å}$, $b = 10,0250(3)\text{ Å}$, $c = 18,5602(2)\text{ Å}$, $\beta = 103,326(19)^\circ$, $V = 2181058(9)$) sahip olduğu bulunmuştur. Birim hücrede 4 molekül ($Z = 4$) vardır. Atomların bağ uzunlukları Çizelge 5.1.3.1.'de ve bağ açıları Çizelge 5.1.3.2.'de verilmiştir. X-ışınları yapısında da görüleceği gibi O_2N_2 donör atomlarını içeren lineer altı dişli ligant (L1) ile demir (II) iyonundan iyonik bir kompleks oluşmuştur. Komplekste demirin yükseltgenmiş olduğu ve kompleksin demir (III) kompleksi olduğu ve üç klor iyonunun koordinasyon küresi dışında ($\text{Fe-Cl1} = 3.976(5)\text{ Å}$, $\text{Fe-Cl2} = 4.478(13)\text{ Å}$, $\text{Fe-Cl3} = 7.512(5)\text{ Å}$ bağ uzunlukları) olduğu bulunmuştur. Fe (III) alışıl gelmiş olarak oktahedral bir koordinasyon küresine sahiptir ($\text{Fe1-O1 } 1,878(3)$, $\text{Fe1-O2 } 1,886(3)$, $\text{Fe1-N1 } 1,933(4)$, $\text{Fe1-N2 } 2,005(4)$, $\text{Fe1-N3 } 2,001(4)$, $\text{Fe1-N4 } 1,929(4)$).



29

Çizelge 5.3. Atomların bağ uzunlukları (H atomları hariç) (Å)

C1-O1	1,318(5)	C9-N2	1,482(6)	C16-17	1,375(8)
C1-C2	1,393(7)	C10-N2	1,479(6)	C17-C18	1,373(9)
C1-C6	1,416(7)	C10-C11	1,528(9)	C18-C19	1,386(8)
C2-C3	1,383(8)	C11-N3	1,485(7)	C19-C20	1,399(6)
C3-C4	1,370(10)	C12-N3	1,473(7)	C20-O2	1,319(5)
C4-C5	1,384(10)	C12-C13	1,523(7)	Fe1-O1	1,878(3)
C5-C6	1,416(7)	C13-N4	1,478(5)	Fe1-O2	1,886(3)
C6-C7	1,431(7)	C14-N4	1,286(6)	Fe1-N4	1,929(4)
C7-N1	1,284(6)	C14-C15	1,431(6)	Fe1-N1	1,933(4)
C8-N1	1,469(6)	C15-C20	1,411(6)	Fe1-N3	2,001(4)
C8-C9	1,521(7)	C15-C16	1,413(6)	Fe1-N2	2,005(4)

Çizelge 5.4. Atomların bağ açıları (H atomları hariç) (°)

O1-C1-C2	117,9(5)	C20-C15-C14	123,1(4)	O1-Fe-N2	173,92(15)
O1-C1-C6	123,6(4)	C16-C15-C14	117,3(4)	O2-Fe-N2	91,66(15)
C2-C1-C6	118,4(5)	C17-C16-C15	121,6(5)	N4-Fe-N2	94,21(16)
C3-C2-C1	121,1(6)	C16-C17-C18	118,8(5)	N1-Fe-N2	84,16(16)
C4-C3-C2	121,3(6)	C17-C18-C19	121,0(5)	N3-Fe-N2	85,24(17)
C3-C4-C5	119,3(5)	C18-C19-C20	121,7(5)	C7-N1-C8	119,3(4)
C4-C5-C6	120,8(6)	O2-C20-C19	118,7(4)	C7-N1-Fe	125,4(3)
C5-C6-C1	119,0(5)	O2-C20-C15	123,9(4)	C8-N1-Fe	115,1(3)
C5-C6-C7	117,2(5)	C19-C20-C15	117,3(4)	C10-N2-C9	114,8(4)
C1-C6-C7	123,7(4)	O1-Fe-O2	93,83(14)	C10-N2-Fe	110,7(3)
N1-C7-C6	124,1(4)	O1-Fe-N4	88,10(15)	C9-N2-Fe	108,3(3)
N1-C8-C9	106,1(4)	O2-Fe-N4	93,28(14)	C12-N3-C11	114,5(4)
N2-C9-C8	109,4(4)	O1-Fe-N1	93,46(16)	C12-N3-Fe	107,8(3)
N2-C10-C11	110,1(4)	O2-Fe-N1	87,42(14)	C11-N3-Fe	111,2(3)
N3-C11-C10	109,9(4)	N4-Fe-N1	178,25(16)	C14-N4-C13	119,1(4)
N3-C12-C13	108,3(4)	O1-Fe-N3	89,41(16)	C14-N4-Fe	126,1(3)

Çizelge 5.4. (devam)

N4-C13-C12	105,6(4)	O2-Fe-N3	175,69(15)	C13-N4-Fe	114,7(3)
N4-C14-C15	124,6(4)	N4-Fe-N3	83,99(16)	C1-O1-Fe	125,2(3)
C20-C15-C16	119,6(4)	N1-Fe-N3	95,23(16)	C20-O2-Fe	125,8(3)

5.2. Genel Değerlendirme

Bu çalışmada sentezlenen çok dişli Schiff bazları $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyona sokularak, yeni demir kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen Schiff bazlarının ve demir komplekslerinin IR spektrumları alınarak komplekslerde element analizi yapılmıştır. X-ışınları kristallografisine uygun bileşiğin yapısı X-ışınları ile aydınlatılmıştır.

KAYNAKLAR

- Aneetha, H., Panneerseluam, K., Liao, T., Lu, T.H. and Chung, C. 1999. Syntheses structure, spektra and redox properties of alcoxoxo and phenoxoxo-bridged diiron (III) complex. Chemical Society Dalton Trans., 2689-2694
- Bertini, I., Gray, H.B., Lippard, S.J. and Valentine, J.S. 1994. Bioinorganic chemistry, Universty Science Book, 2-3, 509s., MillValley California.
- Brewer, G. , Kamaras, P. , May, L. , Prykov, S. and Rapt, M. 1998. Synthesis and structural characterization of metal complexes of an unsymmetric N_3O tetradentate Schiff base ligant. Inorganica Chimica Acta, 279; 111-115
- Cimernan, Z. , Galic, N. and Bosner, B. 1997. The Schiff bases of salicylaldehyde and aminopyridines as highly sensitive analytical reagents. Analytica Chimica Acta, 343; 145-153
- Elerman, Y. , Kabak, M. , Svoboda, I. , Fuess, H. and Atakol, O. 1995. Crystal structure of *trans*-(2,2',2'')-triaminoethylaminosalicylidine iron(III) complex. Journal of Chemical Crystallography, 25 (5); 227-280
- Elmalı, A. , Elerman, Y. , Svoboda, I. and Fuess, H. 1993. Structure of [N,N'-o-Phenyl-Enebis-(salicylideneaminato)iron(III)Chloride as a Five-Coordinate Monomer. Acta Cryst., 49; 1365-1367
- Elmalı, A. , Elerman, Y. , Svoboda, I. and Fuess, H. 1993. Structure of Bis[chloro{1-[(4-chloro-2-hydroxyphenyl)iminomethyl]naphthalen-2-olato-O,O',N} iron(III)]. Acta Cryst., 49; 965-967
- Gerloch, M. and Mabbs, F.E. 1967. The Crystal and Molecular Structure of Chloro-(NN'-bis-salicylideneethylenediamine)iron(III) as a hexaco-ordinate dimer. Journal Chemical Society A; 1900-1908
- He, L. , Shi, Q.F. , Gou, S.H. , Qian, M. and Duran, C.V. 1999. N,N'-bis(salicylidene-nitriloethyl)-(III)aconitrile solvate. Acta Cryst. Section C., 55; 46-47
- Hider, R.C. , Choudhury, R. , Rai, B.L. , Dehkoeli, L.S. and Singh, S. 1996. Design of orally active iron chelators. Acta Heamatologica, 95; 6-12
- Kenar, A. , Arıcı, C. , Aksu, M.L. , Tahir, M.N. , Durmuş, S. and Atakol, O. 2001. Crystal structure of {Bis[N-(2-hydroxyethylamino)ethylsalicylaldiminato]-iron(III)} Chloride. Analytical Science, 17; 1-2

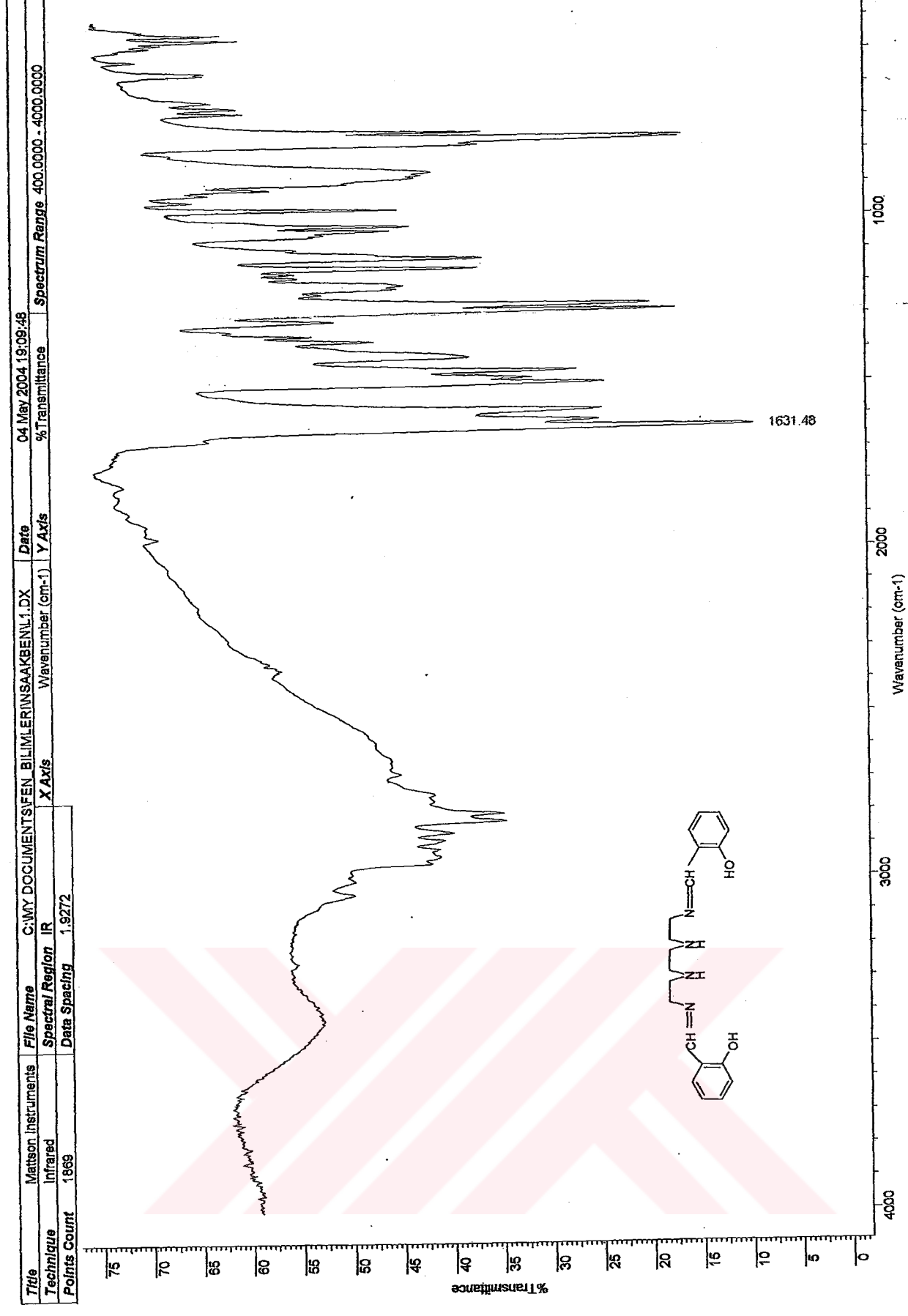
- Kenar, A. , Atakol, O. , Tahir, M.N. and Ülkü, D. 1998. Crystal structure of the [N-(2-Salicylidene-ethyl)-ethanolaminato-dichloro-iron(III) complex. *Analytical Science*, 14; 457-458
- Kisko, J.L. , Torzilli, M.A. , Liu, K. , McDermott, A.E. and Berr, R.H. 2002. An iron(III) trichloride adduct of N-isopropylsalicylaldimine: preparation, X-ray structure and NMR spectroscopic characterization. *Inorganic Chemistry Communications*, 5; 283-287
- Kurtz, D.M. 1990. Oxo- and hydroxo-bridged diiron complexes. *Chem. Rev.*, 90; 585-606
- Mikuriya, M., Kakuta, Y., Nukada, R., Kotera, T. and Tokii, T. 2001. Synthesis and structural characterization of di- μ -phenoxo-bridged dinuclear iron (III) complexes with ferromagnetic or weak anti ferromagnetic coupling. *The Chemical Society of Japan*, 74; 1425-1434
- Muhheeryee, R.N., Stack, T.D.P. and Holm, R.H. 1988. Angle dependence of the properties of the $[\text{Fe}_2\text{X}]$ bridge unit. *American Chemical Society*, 110; 1850-1861
- Noveron, J.C. , Herradora, R. , Olmstead, M.M. and Mascharak, P.K. 1999. Low-spin Iron(III) complexes with N,S coordination: syntheses, structures, and properties of bis (N-2-mercaptophenyl-2'-pyridylmethyleniminato)iron(III) tetraphenylborate and bis (N-2-mercapto-2-methylpropyl-2'-pyridylmethyleniminato)iron(III) tetraphenylborate. *Inorganic Chimica Acta*, 285; 269-276
- Patra, A.K. , Olmstead, M.M. and Maccharak, P.K. 2002. Spontaneous Reduction of a Low-Spin Fe(III) Complex of a Neutral Pentadentate N₃ Schiff Base Ligand of the Corresponding Fe(III) Species in Acetonitrile. *Inorganic Chemistry Article*, 41; 5403-5409
- Tweddle, M.F. and Wilson, L.J. 1975. Variable Spin Iron(III) chelates with hexadentate ligands derived from triethylenetetramine and various salicylaldehydes. synthesis, characterization, and solution state studies of a new $^2\text{T} \longleftrightarrow ^6\text{A}$ spin equilibria system. *Journal of the American Chemical Society*; 98 (16); 4824-4834

Zeng, Q. , Qian, M. , Gou, S., Fun, H. , Duan, C. and You, X. 1999. Macrocyclic complexes derived from the cyclodensation of sodium 2,6-diformyl-4-substituted phenolates with N,N-bis(2-aminoethyl)-2-hydroxybenzylamine and in situ transmetalation. An anticipated dinuclear Cd(II) pendant-arm macrocyclic complex and an unexpected mononuclear Fe(III) macrocyclic complex. *Inorganic Chimica Acta*, 294; 1-7

EK

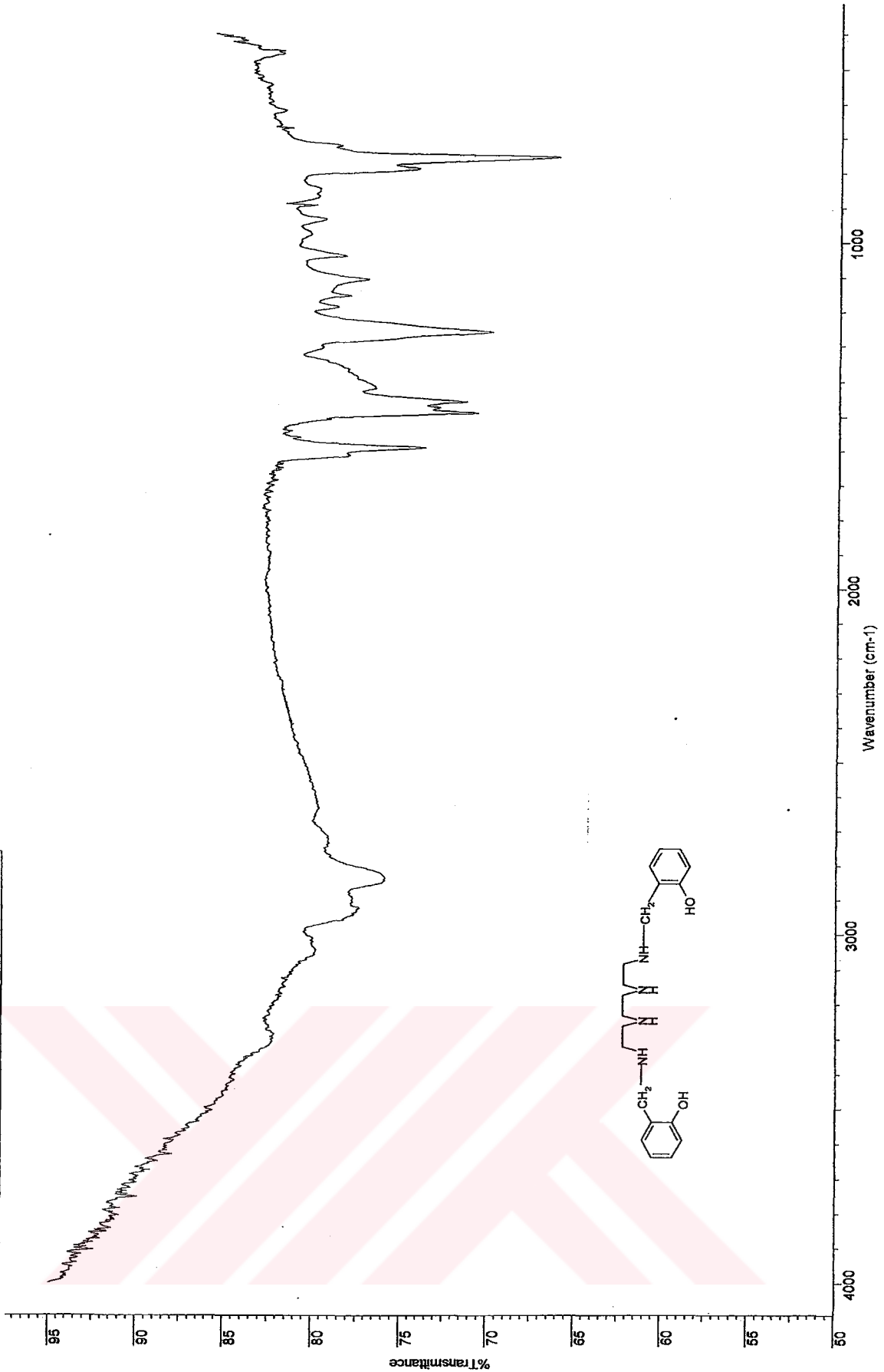
EK 1: Ligantların ve Komplekslerin IR Spektrumları

Ek 1 (devam)



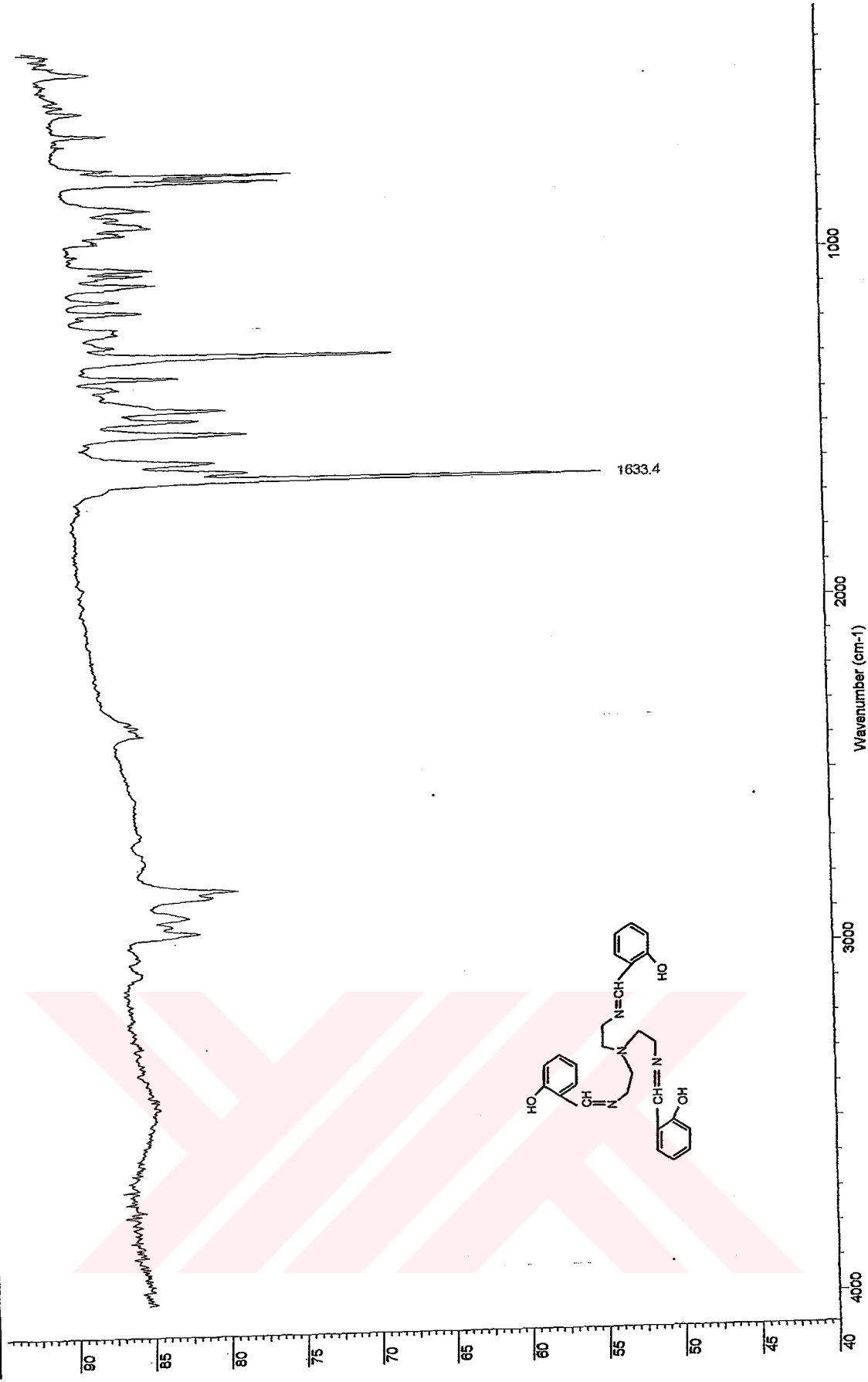
Ek 1 (devam)

Title	Mattson Instruments	File Name	C:\MY DOCUMENTS\FEN BİLİMLERİ\NSAAKBEN\2.DX	Date	04 May 2004 19:10:00
Technique	Infrared	Spectral Region	IR	X Axis	Wavenumber (cm-1)
Points Count	1889	Data Spacing	1.9272	Y Axis	% Transmittance
				Spectrum Range 400.0000 - 4000.0000	



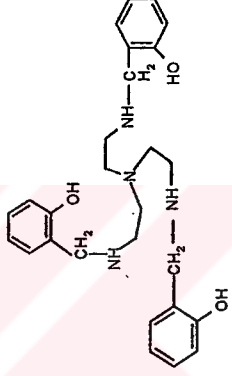
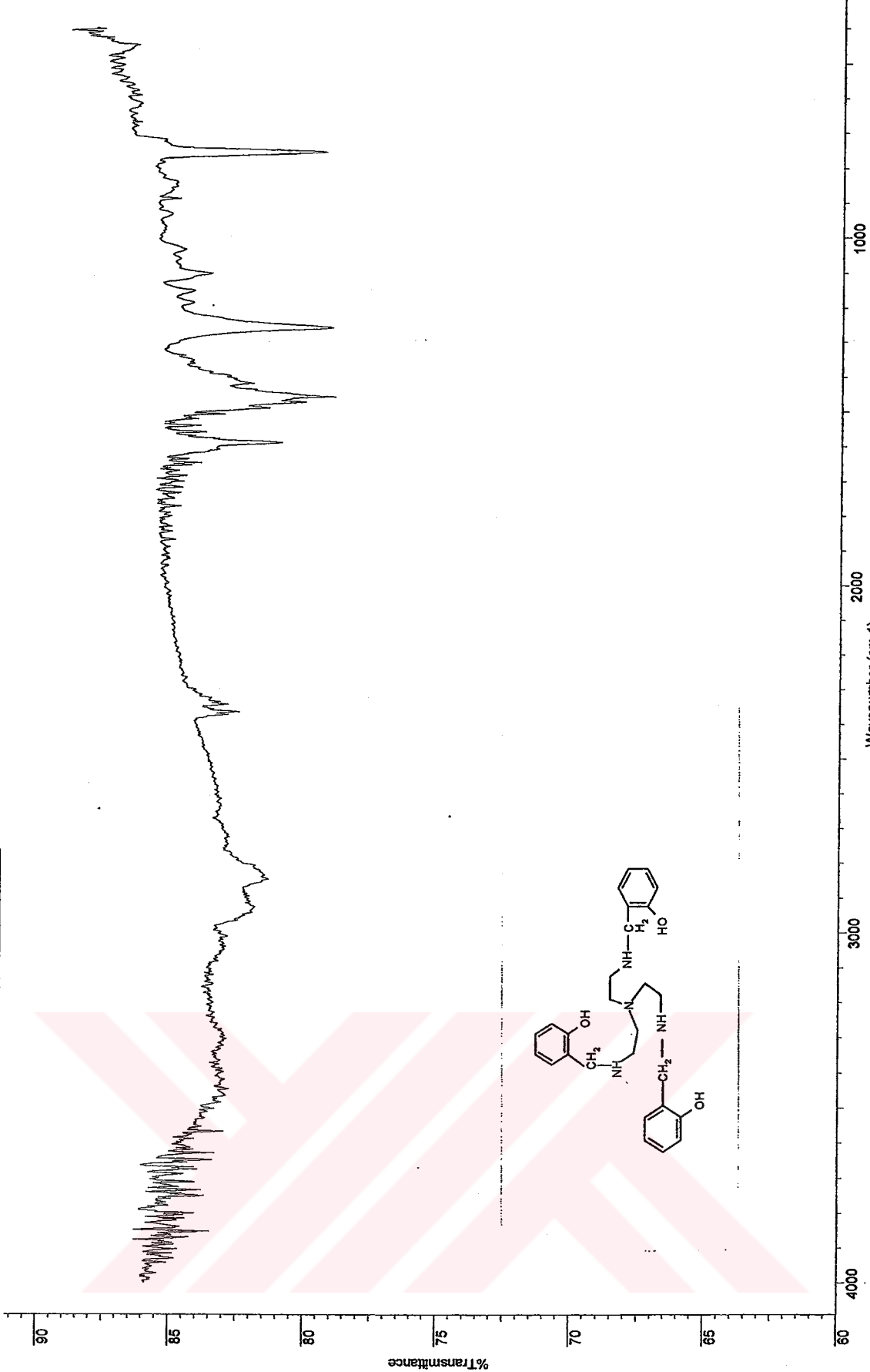
Ek 1 (devam)

File	Mattson Instruments	File Name	C:\MY DOCUMENTS\IFEN BILMLER\INSAK\BENIL3.DX	Date	04 May 2004 19:10:18
Technique	Infrared	Spectral Region	IR	Y Axis	% Transmittance
Units Count	1869	Data Spacing	1.9272	X Axis	Wavenumber (cm ⁻¹)
					Spectrum Range 4000.0000 - 400.0000

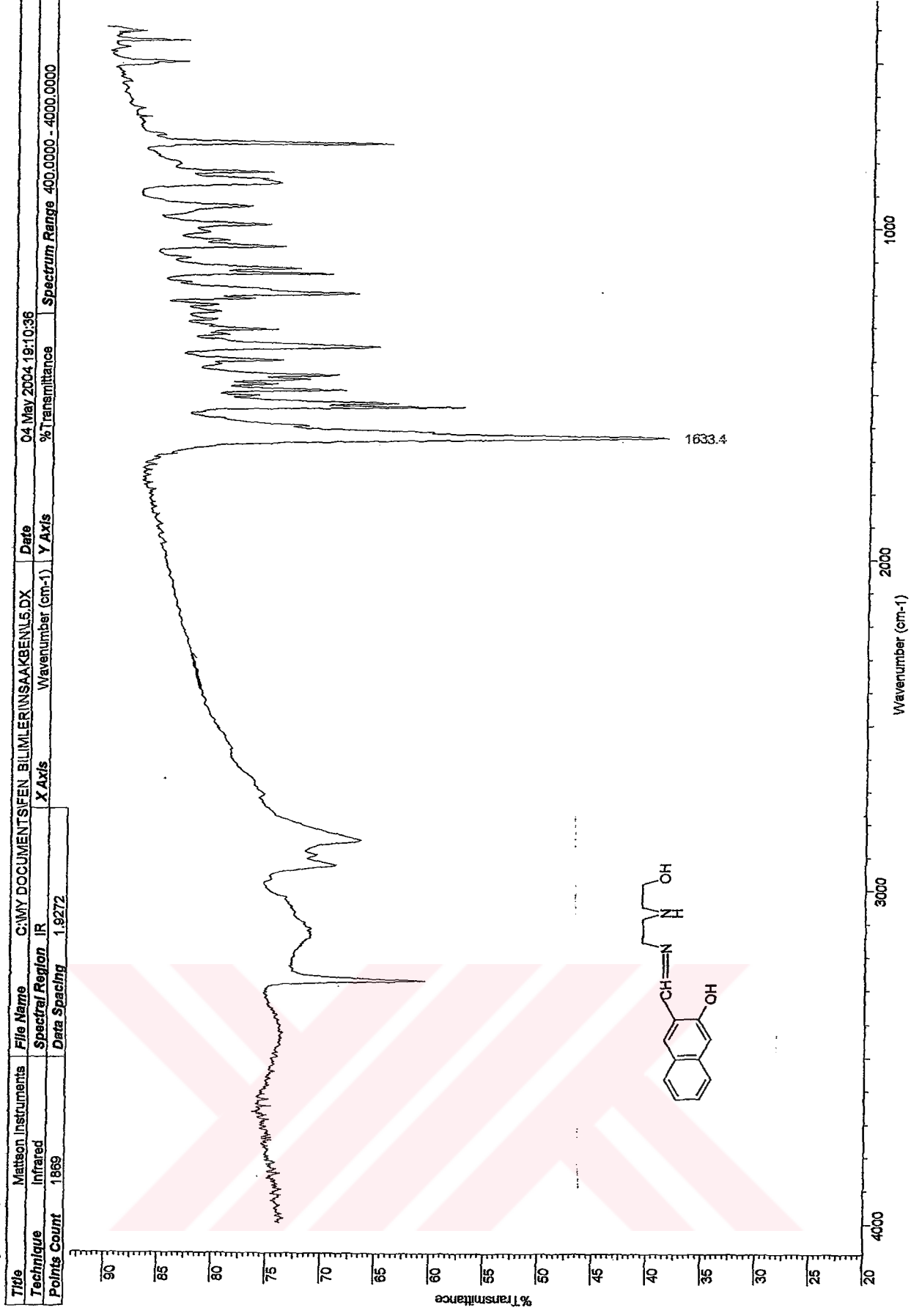


Ek 1 (devam)

<i>Title</i>	<i>Matson Instruments</i>	<i>File Name</i>	<i>C:\MY DOCUMENTS\FEN BILLMLER\INSAKBEN\4.DX</i>	<i>Date</i>	<i>04 May 2004 19:10:24</i>
<i>Technique</i>	<i>Infrared</i>	<i>Spectral Region</i>	<i>IR</i>	<i>X Axis</i>	<i>Wavenumber (cm-1)</i>
<i>Points Count</i>	<i>1889</i>	<i>Data Spacing</i>	<i>1.9272</i>	<i>Y Axis</i>	<i>% Transmittance</i>
					<i>Spectrum Range 400 0000 - 4000 0000</i>

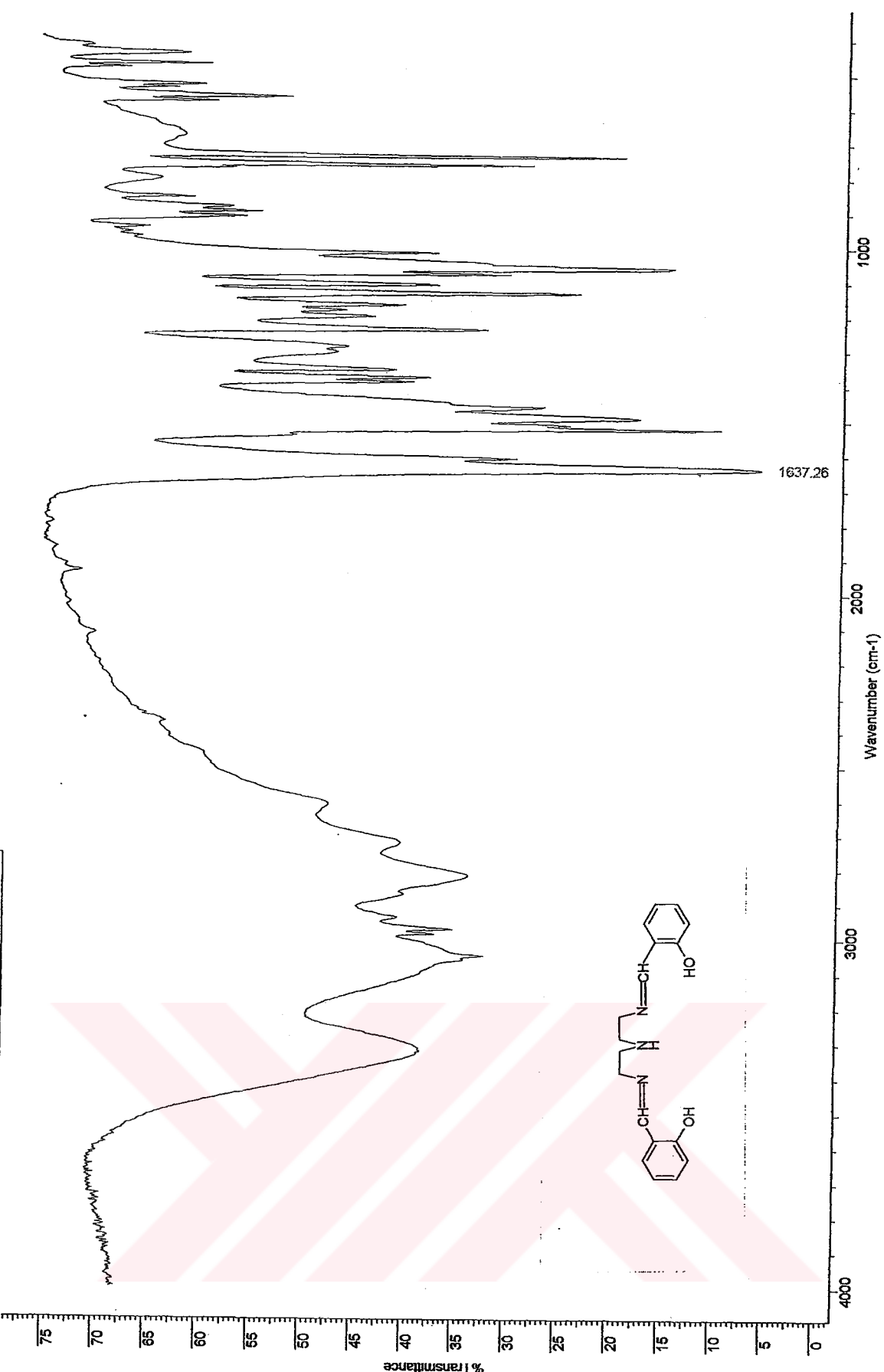


Ek 1 (devam)



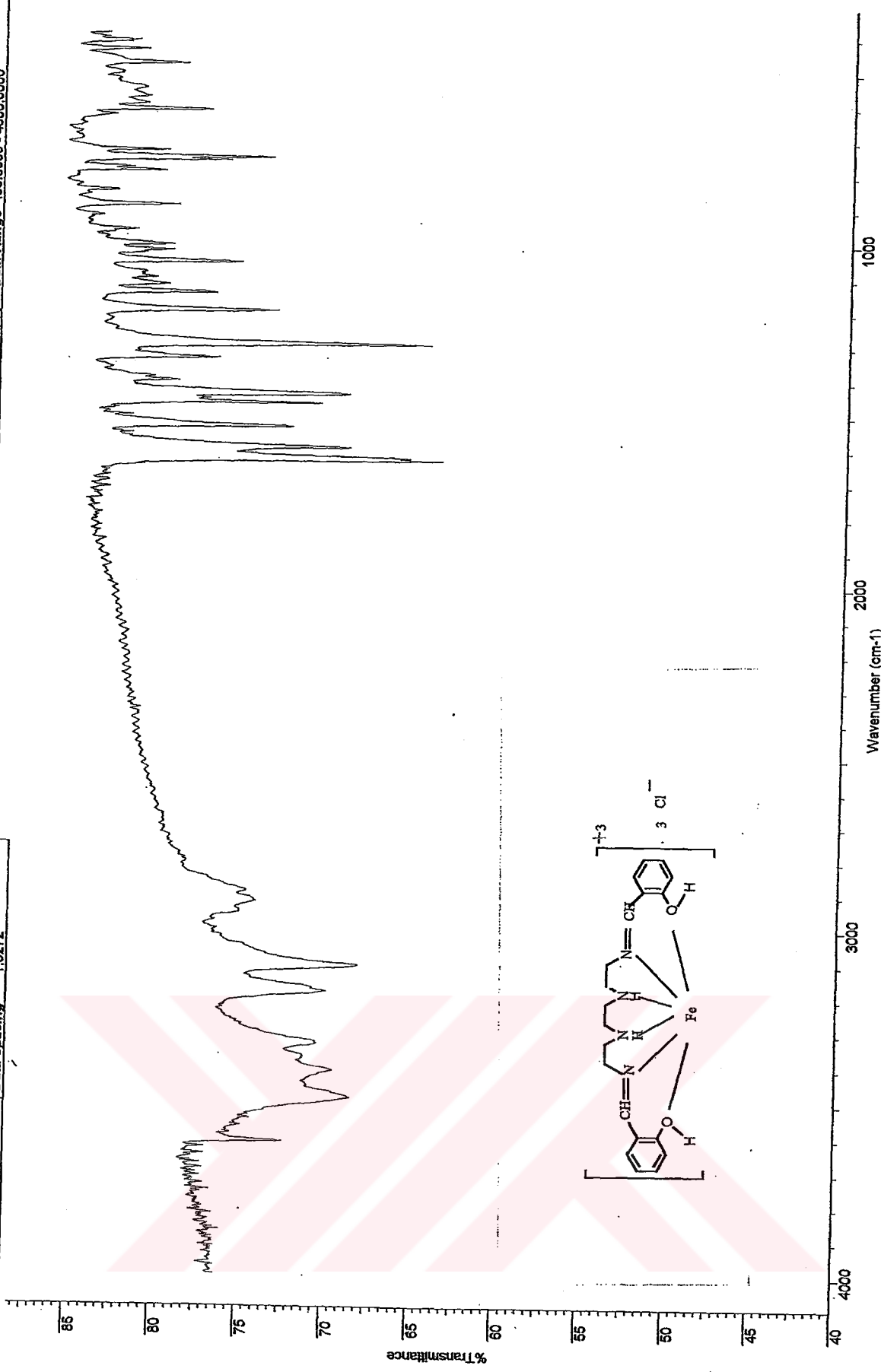
Ek 1 (devam)

Title		File Name	C:\MY DOCUMENTS\FEN_BILIMLER\NSAAKBEN\6.DX	Date	04 May 2004 19:10:54
Technique	Infrared	Spectral Region	IR	X Axis	Wavenumber (cm ⁻¹)
Points Count	1669	Data Spacing	1.9272	Y Axis	% Transmittance
		Spectrum Range 4000.0000 - 4000.0000			



Ek 1 (devam)

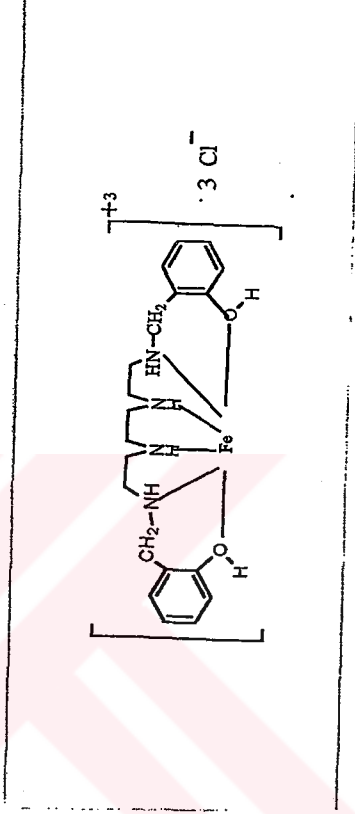
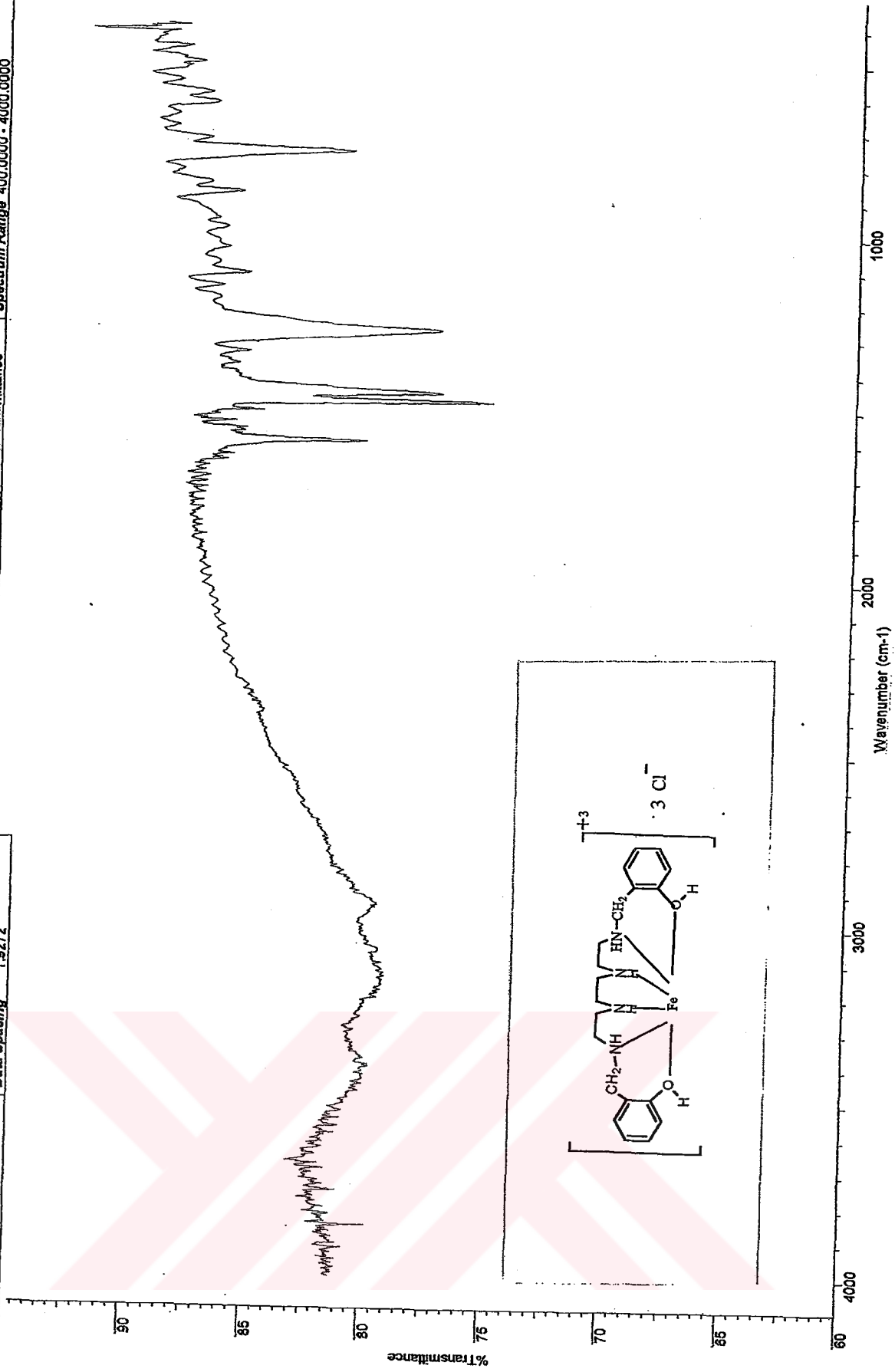
Title	Mettler Instruments	File Name	C:\MY DOCUMENTS\FEN_BILIMLER\NSAKBEN\K1.DX	Date	04 May 2004 19:03:56
Technique	Infrared	Spectral Region	IR	X Axis	% Transmittance
Points Count	1889	Data Spacing	1.9272	Wavenumber (cm-1)	Y Axis
				Spectrum Range	400.0000 - 4000.0000



Bileşik **K1**

Ek 1 (devam)

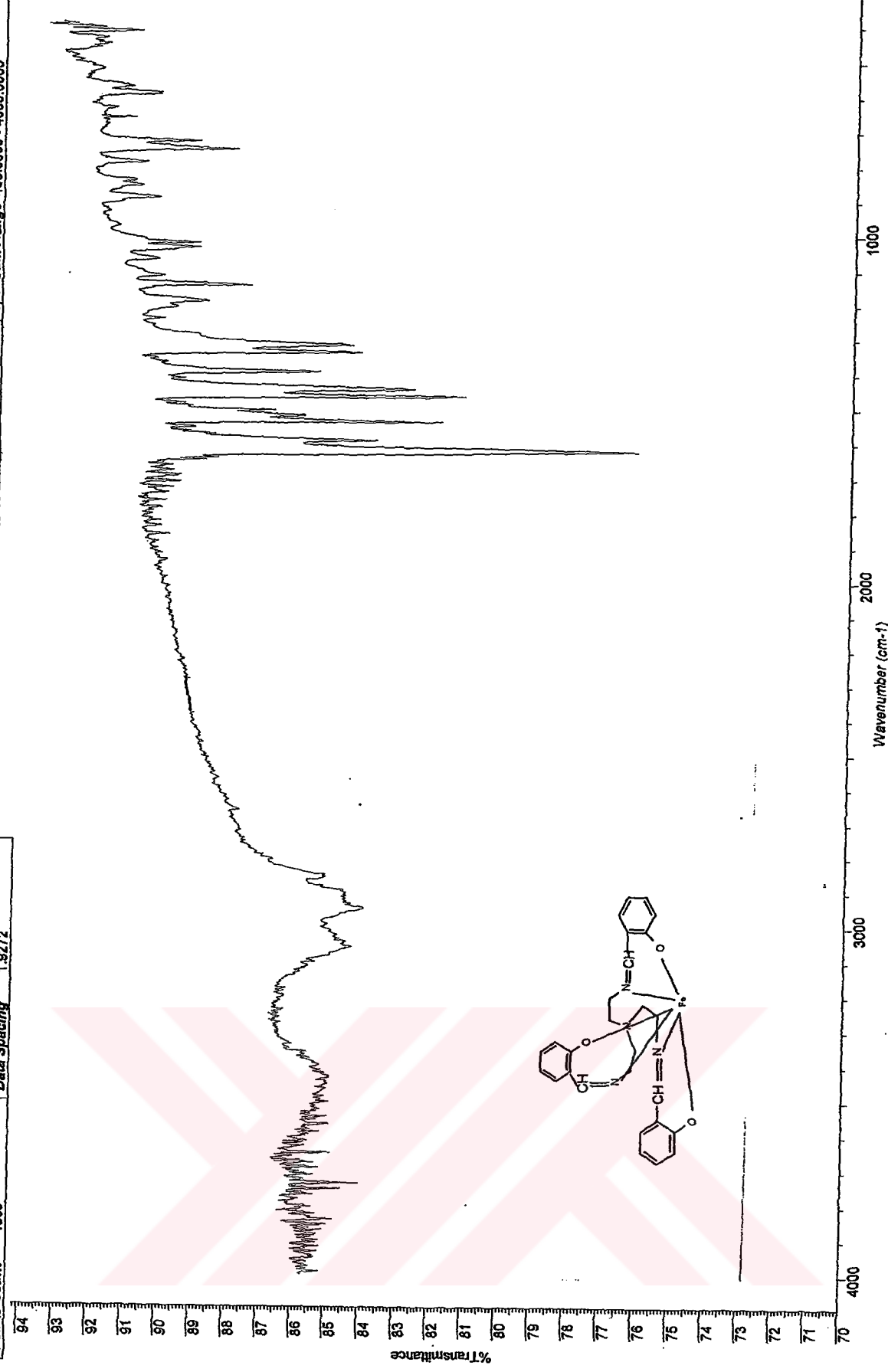
Title	Mattson Instruments			File Name	C:\MY DOCUMENTS\FEN_BILIM\LRINSA\KBNK2.DX			Date	04 May 2004 19:04:24			
Technique	Infrared			Spectral Region	IR			X Axis	Wavenumber (cm-1)			
Points Count	1869			Data Spacing	1.9272			Y Axis	% Transmittance			
								Spectrum Range 400.0000 - 4000.0000				



Bileşik K2

Ek 1 (devam)

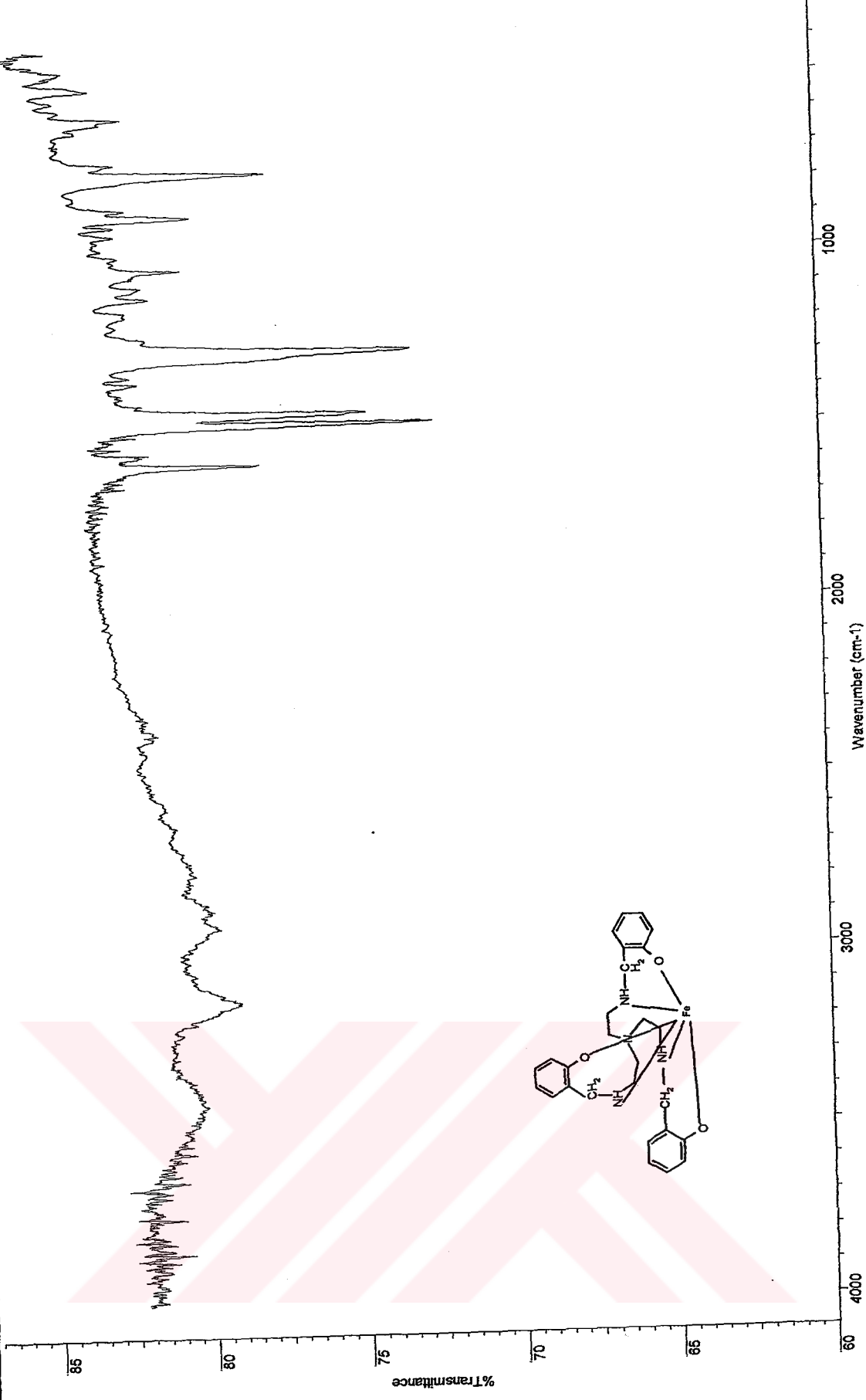
Title	Mattson Instruments	File Name	C:\MY DOCUMENTS\FEN BİLİMLERİ\SAKBEN\K3.DX	Date	04 May 2004 19:04:36
Technique	Infrared	Spectral Region	IR	X Axis	Wavenumber (cm ⁻¹)
Points Count	1889	Data Spacing	1.9272	Y Axis	% Transmittance
					Spectrum Range 400.0000 - 4000.0000



Bileşik K3

Ek 1 (devam)

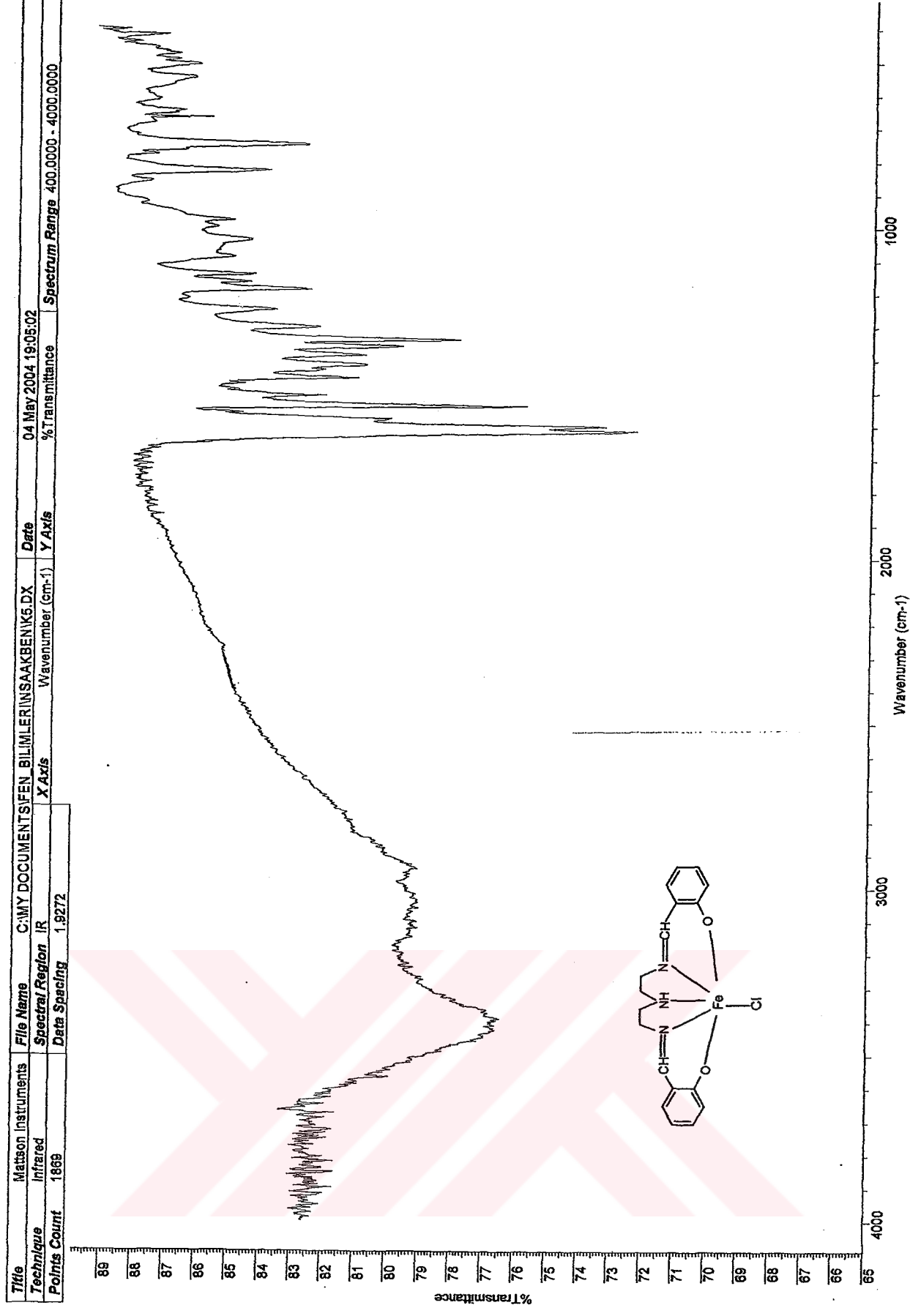
Title	Mattson Instruments	File Name	C:\MY DOCUMENTS\FEN_BILIMLER\NSAAKBENK4.DX	Date	04 May 2004 19:04:48
Technique	Infrared	Spectral Region	IR	Wavenumber (cm ⁻¹)	% Transmittance
Points Count	1869	Data Spacing	1.9272		



Bileşik K4

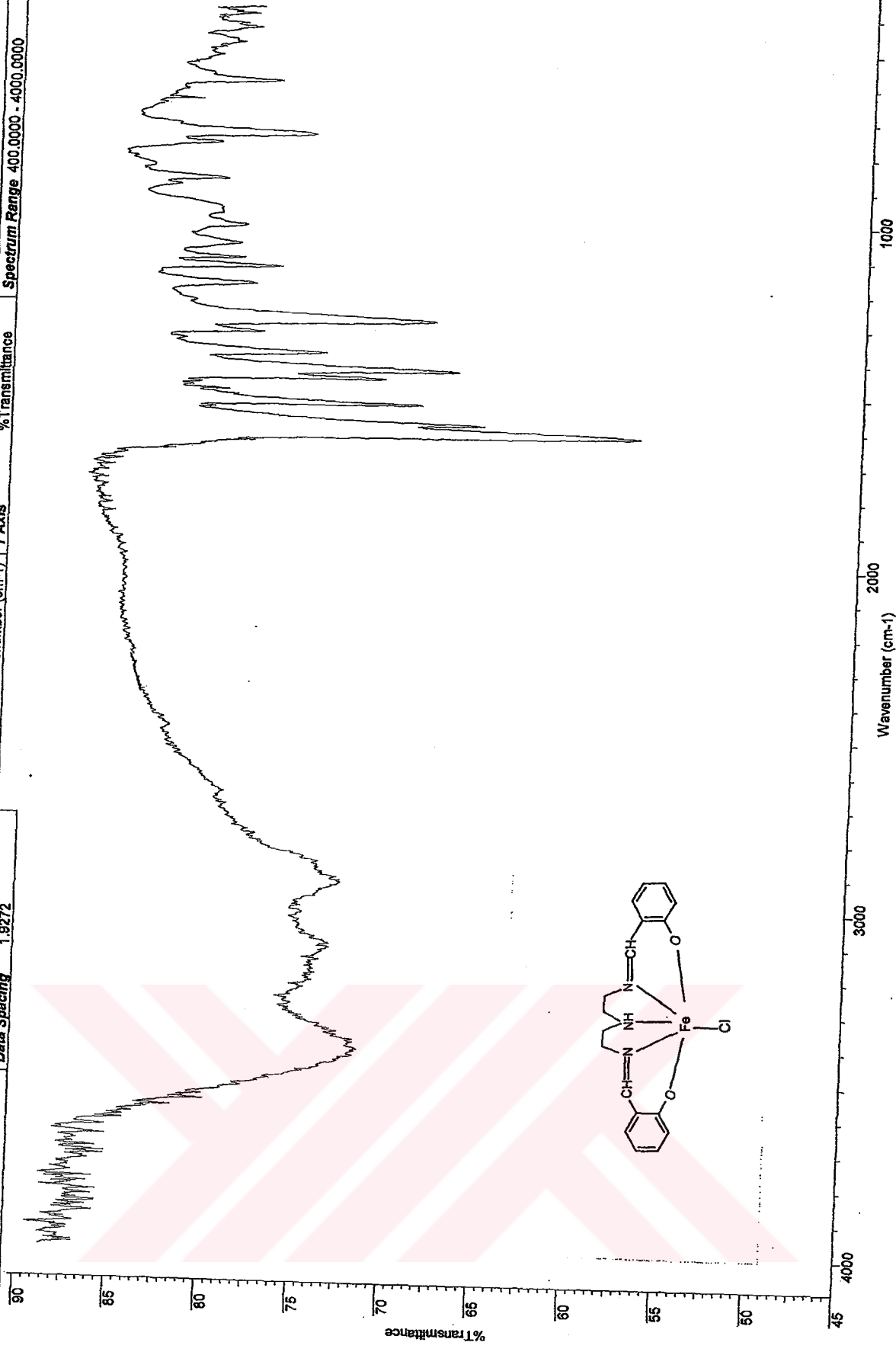
45

Ek 1 (devam)



Ek 1 (devam)

Title	Mattson Instruments	File Name	C:\MY DOCUMENTS\SFEN_BILIMLER\INSAK\BENK6.DX	Date	04 May 2004 19:05:16
Technique	Infrared	Spectral Region	IR	Wavenumber (cm-1)	% Transmittance
Points Count	1669	Data Spacing	1.9272	X Axis	Y Axis
					Spectrum Range 400.0000 - 4000.0000



ÖZGEÇMİŞ

Ankara’da 1964 yılında doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini Ankara’da tamamladı. 1981-1982 Eğitim Öğretim yılında girdiği Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nden 1987 yılında Kimyager ünvanıyla mezun oldu. 1993-1994 Eğitim Öğretim yılında Evliya çelebi ilköğretim okulunda Fen Bilgisi öğretmenliğine başladı. 2000 yılında Ankara Üniversitesi Eğitim Bilimleri Fakültesi’ne Öğretim Görevlisi olarak atandı. 2001-2002 Eğitim Öğretim yılında Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine başladı.

2000 yılında bu yana Ankara Üniversitesi Eğitim Bilimleri Fakültesi’ndeki Öğretim Görevliliği görevini sürdürmektedir.