

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**TEK, İKİ VE ÇOK ÇEKİRDEKLİ KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN
DİREKT İNLET EKİPMANLI KÜTLE SPEKTROMETRESİNDE ELEKTRON
İYONLAŞTIRMA YÖNTEMİ KULLANILARAK İNCELENMESİ**

Emine Kübra İNAL

KİMYA ANABİLİ DALI

**ANKARA
2017**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Emine Kübra İNAL tarafından hazırlanan “Tek, İki ve Çok Çekirdekli Koordinasyon Bileşiklerinin Direkt İnlet Ekipmanlı Kütle Spektrometresinde Elektron İyonlaştırma Yöntemi Kullanılarak İncelenmesi” adlı tez çalışması 06/02/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. M. Abdülkadir AKAY
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Orhan ATAKOL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. M. Abdülkadir AKAY
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



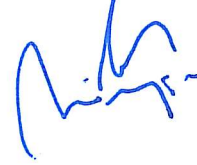
Üye : Prof. Dr. Esin CANEL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Alev DOĞAN
Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi



Üye : Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN
Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN
Enstitü Müdürü

TEZ ONAYI

Emine Kübra İNAL tarafından hazırlanan “Tek, İki ve Çok Çekirdekli Koordinasyon Bileşiklerinin Direkt İnlet Ekipmanlı Kütle Spektrometresinde Elektron İyonlaştırma Yöntemi Kullanılarak İncelenmesi” adlı tez çalışması 06/02/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. M. Abdülkadir AKAY
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Orhan ATAKOL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. M. Abdülkadir AKAY
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



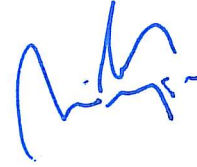
Üye : Prof. Dr. Esin CANEL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Alev DOĞAN
Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi



Üye : Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN
Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

06.02.2017



Emine Kübra İNAL

ÖZET

Doktora Tezi

TEK, İKİ VE ÇOK ÇEKİRDEKLİ KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN DİREKT İNLET EKİPMANLI KÜTLE SPEKTROMETRESİNDE ELEKTRON İYONLAŞTIRMA YÖNTEMİ KULLANILARAK İNCELENMESİ

Emine Kübra İNAL

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. M.Abdülkadir AKAY

Bu tez çalışmasında ONNO, ON, ONO, OO, NNN tipinde yedi tane farklı Schiff bazı sentezlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazlarından ONNO tipinde olanlar indirgenerek iki tane indirgenmiş Schiff bazı elde edilmiştir. Schiff bazları ligand olarak kullanılarak tek çekirdekli Ni(II) ve Cu(II) koordinasyon bileşikleri sentezlenmiştir. Elde edilen tek çekirdekli komplekslerin çeşitli metal tuzlarıyla tepkimesi ile iki ve üç çekirdekli koordinasyon bileşikleri hazırlanmıştır. Ayrıca ONNO tipindeki Schiff bazlarının indirgenmiş formları da metal tuzlarıyla tepkimeye sokularak iki ve üç çekirdekli koordinasyon bileşikleri sentezlenmiştir. Schiff bazlarının ve koordinasyon bileşiklerinin yapıları FTIR ile karakterize edilmiştir. Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometresinde Direkt Inlet (DI) numune giriş sistemi kullanılarak sentezlenen Schiff bazlarının ve tek, iki ve çok çekirdekli metal komplekslerinin EI kütle spektrumları kaydedilmiştir. Kütle spektrumları 30, 50, 70, 90, 110 eV iyonlaştırma potansiyeli uygulanarak kaydedilmiştir. Her bir iyonlaştırma potansiyelinde MS'in kalibrasyonu için PFTBA ile tuning alınmıştır. Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin parçalanma fragmentleri incelenmiştir.

Şubat 2017, 199 sayfa

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, metal kompleksleri, tek çekirdekli koordinasyon bileşiği, iki çekirdekli koordinasyon bileşiği, çok çekirdekli koordinasyon bileşiği, Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi, kütle spektrometri, elektron iyonlaştırma, iyonlaşma potansiyeli, direkt inlet, izotop oranı, izotop modeli

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE INVESTIGATION OF MONO, DI AND POLYNUCLEAR COORDINATION COMPOUNDS BY MASS SPECTROMETERS WITH EQUIPPED DIRECT INLET USING ELECTRON IMPACT IONIZATION

Emine Kübra İNAL

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. M.Abdülkadir AKAY

In this study, seven different Schiff bases of ONNO, ON, ONO, OO, NNN types were synthesized. From the synthesized Schiff bases, those of the ONNO type were reduced to obtain two reduced Schiff bases. Mononuclear Ni(II) and Cu(II) coordination compounds were synthesized using Schiff bases as ligands. Di- and tri-nuclear coordination compounds were prepared by reacting the obtained mononuclear complexes with various metal salts. In addition, the reduced forms of Schiff bases of the ONNO type were also reacted with metal salts to synthesize di- and tri-nuclear coordination compounds. Structures of Schiff bases and coordination compounds are characterized by FTIR. EI mass spectra of Schiff bases and mono-, di- and tri-nuclear metal complexes synthesized using Direct Inlet (DI) sample entry system were recorded in Gas Chromatography/Mass Spectrometer. Mass spectra were recorded by applying ionization potentials of 30, 50, 70, 90, 110 eV. Tuning was performed with PFTBA for the calibration of MS at each ionization potential. Fragmentation of Schiff bases and metal complexes have been investigated.

February 2017, 199 pages

Key Words: Schiff bases, metal complexes, mononuclear coordination compounds, dinuclear coordination compounds, polynuclear coordination compounds, Fourier transform infrared spectroscopy, mass spectrometry, electron impact, ionization voltage, direct inlet, isotope ratio, isotope pattern

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam sırasında değerli bilgi ve önerileri ile yol gösteren ve her konuda bana destek olup yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. M. Abdülkadir AKAY'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı),

Doktora tez çalışmamın hazırlanması ve yürütülmesi için bana tüm olanakları sağlayan, değerli bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren Sayın Prof. Dr. Orhan ATAOL'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı),

Deneyisel çalışmalarım sırasında yapıcı katkılarından dolayı Sayın Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN'a (Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı),

Hayatımın her alanında bana sonsuz destek ve güç veren sevgili anneme, babama ve kız kardeşlerime çok teşekkür ederim. Bu süreçte göstermiş olduğu sabır ve anlayıştan dolayı, desteğini yürekten hissettiren eşim Y. Emre İNAL'a ve hayatıma anlam katan canım kızım Hande'ye en derin duygularıyla teşekkür ederim.

Doktora sürecimde hep yanımda olan değerli arkadaşlarım Dr. Ceren KAÇAR ve Dr. Berna DALKIRAN'a; Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı'ndaki arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Doktora eğitimimi TÜBİTAK-BİDEB tarafından düzenlenen 2211-Yurtiçi Lisansüstü (Doktora) Burs Programı kapsamında, bursiyer olarak aldığım destekle tamamlamaktayım. BİDEB Daire Başkanlığı'na desteklerinden ötürü teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışması, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Koordinatörlüğü'nce 16L0430008 no'lu "ONO ve ONNO Tipindeki Schiff Bazlarından Hazırlanmış Çok Çekirdekli Komplekslerin Elektron İyonlaştırma Yöntemiyle Kütle Spektrometresinde İncelenmesi" konulu projeden temin edilen sarf malzemeler kullanılarak tamamlanmıştır.

Emine Kübra İNAL

Ankara, Şubat 2017

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1 Kütle Spektrometri	6
2.1.1 Temel ilkeler	6
2.1.2 Ayırma gücü	7
2.1.3 İzotoplar	8
2.1.4 İzotop modelinin eşleştirilmesi.....	10
2.2 Kütle Spektrometrenin Temel Yapıtaşları	10
2.2.1 İnletler	10
2.2.2 İyon kaynağı	11
2.2.2.1 Elektron iyonlaştırma	14
2.2.2.2 Metal içeren bileşiklerin fragmentasyonu	17
2.2.3 Kütle analizörleri	18
2.2.3.1 Kuadrupol kütle analizörü	19
2.2.4 Dedektörler	21
2.2.4.1 Elektron çoğaltıcılar.....	21
2.2 Schiff Bazları	22
2.3 Kaynak Araştırması.....	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	42
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	42
3.2 Kullanılan Cihazlar.....	44
3.3 Deneylerin Yapılışı.....	46
3.4 Schiff Bazlarının Sentezlenmesi.....	47
3.4.1 LH ₂ ligandının sentezlenmesi	47

3.4.2 LDMH ₂ ligandının sentezlenmesi	48
3.4.3 TRENSAL ligandının sentezlenmesi	48
3.4.4 NSBA ligandının sentezlenmesi	49
3.4.5 SAP ligandının sentezlenmesi	49
3.4.6 L ^H H ₂ ligandının sentezlenmesi	50
3.4.7 LDM ^H H ₂ ligandının sentezlenmesi	50
3.4.8 pp ligandının sentezlenmesi	51
3.4.9 dmpp ligandının sentezlenmesi	51
3.5 Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezlenmesi	52
3.5.1 NiL kompleksinin sentezlenmesi	53
3.5.2 CuL kompleksinin sentezlenmesi	53
3.5.3 NiL.CdI ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	54
3.5.4 NiL.CdBr ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	54
3.5.5 NiL.CoCl ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	55
3.5.6 NiL.ZnBr ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	56
3.5.7 NiL.ZnCl ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	56
3.5.8 CuL.CuCl ₂ kompleksinin sentezlenmesi	57
3.5.9 CuL.CdI ₂ kompleksinin sentezlenmesi	57
3.5.10 CuL.ZnBr ₂ kompleksinin sentezlenmesi	58
3.5.11 CuL.HgCl ₂ kompleksinin sentezlenmesi	58
3.5.12 (NiL) ₂ .Ni(CH ₃ COO) ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	59
3.5.13 (NiL) ₂ .Cu(CH ₃ COO) ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	60
3.5.14 (NiL) ₂ .Ni(NO ₂) ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	60
3.5.15 (NiL) ₂ .Cu(NO ₂) ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	61
3.5.16 NiLDM kompleksinin sentezlenmesi	62
3.5.17 CuLDM kompleksinin sentezlenmesi	62
3.5.18 NiLDM.CdI ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	63
3.5.19 NiLDM.CdCl ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	63
3.5.20 NiLDM.ZnBr ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	64
3.5.21 Co-trensalsal kompleksinin sentezlenmesi	65
3.5.22 Fe-trensalsal kompleksinin sentezlenmesi	65
3.5.23 CoNSBA kompleksinin sentezlenmesi	66
3.5.24 NiSAP:piperidin kompleksinin sentezlenmesi	67
3.5.25 NiSAP:dietilamin kompleksinin sentezlenmesi	68

3.5.26 NiSAP:NH ₃ kompleksinin sentezlenmesi	68
3.5.27 NippCl ₂ kompleksinin sentezlenmesi	69
3.5.28 [Nipp(N ₃) ₂] ₂ kompleksinin sentezlenmesi.....	69
3.5.29 NidmppCl ₂ kompleksinin hazırlanması	70
3.5.30 [Nidmpp(N ₃) ₂] ₂ kompleksinin sentezlenmesi	71
3.5.31 NiL ^H .CdI ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	71
3.5.32 NiL ^H .CdBr ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin hazırlanması.....	72
3.5.33 NiL ^H .ZnBr ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi.....	73
3.5.34 NiL ^H .CoCl ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	73
3.5.35 NiL ^H .ZnCl ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	74
3.5.36 NiL ^H .N ₃ .DMF kompleksinin sentezlenmesi	75
3.5.37 CuL ^H .ZnCl ₂ kompleksinin sentezlenmesi	75
3.5.38 (NiL ^H) ₂ .Ni(CH ₃ COO) ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	76
3.5.39 (NiL ^H) ₂ .Ni(NO ₂) ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	77
3.5.40 CuL ^H .CuCl ₂ .CuL ^H kompleksinin sentezlenmesi	77
3.5.41 CuL ^H . Cu(NO ₃) ₂ .CuL ^H kompleksinin sentezlenmesi	78
3.5.42 NiLDM ^H .ZnBr ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	79
3.5.43 NiLDM ^H .CoCl ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi.....	79
3.5.44 (NiLDM ^H) ₂ .Ni(CH ₃ COO) ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	80
3.5.45 (NiLDM ^H) ₂ .Ni(NO ₂) ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin sentezlenmesi	81
3.5.46 NiSAL kompleksinin sentezlenmesi	81
3.5.47 CuSAL kompleksinin sentezlenmesi	82
3.5.48 Ni.salisilalimin kompleksinin hazırlanması	82
3.5.49 Cu.salisilalimin kompleksinin hazırlanması.....	83
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	84
4.1 LH ₂ , NiL ve CuL İçin Deneysel Bulgular	101
4.2 LDMH ₂ , NiLDM ve CuLDM İçin Deneysel Bulgular	107
4.3 TRENSAL, Fe-trensal ve Co-trensal İçin Deneysel Bulgular	113
4.4 LH ₂ Ligandından Sentezlenen Dinükleer Metal Kompleksleri İçin Deneysel Bulgular.....	119
4.5 L ^H H ₂ ve LDM ^H H ₂ Ligandlarından Sentezlenen Dinükleer Metal Kompleksleri İçin Deneysel Bulgular	128
4.6 LH ₂ Ligandından Sentezlenen Trinükleer Metal Kompleksleri İçin Deneysel Bulgular	136

4.7 L ^H H ₂ ve LDM ^H H ₂ Ligandlarından Sentezlenen Trinükleer Metal Kompleksleri İçin Deneyisel Bulgular	140
4.8 NiSAL, CuSAL ve Ni-salisilalimin, Cu-salisilalimin İçin Deneyisel Bulgular	143
4.9 NSBA ve CoNSBA İçin Deneyisel Bulgular	150
4.10 pp, NippCl ₂ , [Nipp(N ₃) ₂] ₂ ve dmpp NidmppCl ₂ , [Nidmpp(N ₃) ₂] ₂ İçin Deneyisel Bulgular	153
4.11 SAP ve NiSAP:pip, NiSAP:Et ₂ NH, NiSAP:NH ₃ İçin Deneyisel Bulgular	157
5. SONUÇ	161
KAYNAKLAR	164
EK 1 IR Spektrumları	168
ÖZGEÇMİŞ	197

SİMGELER DİZİNİ

°C	Santigrat Derece
akb	Atomik Kütle Birimi
Da	Dalton
eV	Elektron Volt
kV	Kilo Volt
m/z	Kütle/Yük Oranı
Pa	Pascal
R	Ayırma Gücü

Kısaltmalar

APCI	Atmosferik Basınç Kimyasal İyonlaştırma
APPI	Atmosferik Basınç Fotoiyonlaştırma
CI	Kimyasal İyonlaştırma
CSD	Cambridge Yapısal Veritabanı
DI	Direkt Inlet
DMF	Dimetilformamit
dmpp	Bis-3,5-dimetil-2,6-(1-pirazolil)piridin
DMSO	Dimetilsülfoksit
EI	Elektron İyonlaştırma (Elektron İmpakt)
ESI	Elektrosprey İyonlaştırma
ESR	Elektron Spin Rezonans
FAB	Hızlı Atom Bombardımanı
FD	Alan Desorpsiyon
FI	Alan İyonlaştırma
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopi
FWHM	Yarı Dalga Genişliği
GC/MS	Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometri
IT	İyon Tuzaklı Dedektör
LDMH ₂	Bis-N,N'-salisiliden-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan
LH ₂	Bis-N,N'-salisiliden-1,3-diaminopropan
MALDI	Matriks Yardımlı Lazer Desorpsiyon İyonlaştırma
MS	Kütle Spektrometri
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
NSBA	N-salisiliden-benzilamin
pp	Bis-2,6-(1-pirazolil)piridin
SAP	N-salisiliden-2-aminofenol
SIMS	İkincil İyon Kütle Spektrometri
TG	Termogravimetri
TOF	Uçuş Zamanlı Kütle Analizörü
TRENSAL	Tris-N, N', N''-(salisiliden)-2-aminoetilamin
UV-vis	UV-Görünür Bölge Spektroskopisi
XRD	X-Işınlari Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Kütle spektrometrenin şekli (Henderson ve McIndoe 2005).....	7
Şekil 2.2 Ayırma gücünün hesaplanmasında kullanılan ölçümler	8
Şekil 2.3 Elektron iyonlaştırma kaynağı	15
Şekil 2.4 Elektron iyonlaştırma ile elde edilen kütle spektrumu	16
Şekil 2.5 İyon yollarının gösterildiği kuadrupol kütle analizörünün şematik gösterimi	20
Şekil 2.6 Bir elektron çoğaltıcı.....	22
Şekil 2.7 Primer amin ve aldehit/keton arasında Schiff bazı oluşmasına dair tepkime.....	22
Şekil 2.8 Schiff bazlarının genel yapısı (R_1, R_2 ve/veya R_3 = alkil veya aril)	23
Şekil 2.9 Nükleofilik katılma ile Schiff bazı oluşumu	23
Şekil 2.10 Karbinolaminin asit katalizli dehidrasyonu	24
Şekil 2.11 İminik azota bağlı grupların düzenlenmesi.....	25
Şekil 3.1 Shimadzu IRAffinity-1 spektrometresi.....	45
Şekil 3.2 Shimadzu GCMS QP2010-Plus gaz kromatografi kütle spektrometresi.....	45
Şekil 3.3 Direkt numune giriş sistemi	46
Şekil 3.4 LH_2 sentezine ait tepkime	48
Şekil 3.5 $LDMH_2$ sentezine ait tepkime.....	48
Şekil 3.6 TRENSAL sentezine ait tepkime.....	49
Şekil 3.7 NSBA sentezine ait tepkime	49
Şekil 3.8 SAP sentezine ait tepkime	50
Şekil 3.9 $L^H H_2$ sentezine ait tepkime	50
Şekil 3.10 $LDM^H H_2$ sentezine ait tepkime.....	51
Şekil 3.11 pp sentezine ait tepkime.....	51
Şekil 3.12 dmp sentezine ait tepkime.....	52
Şekil 3.13 NiL sentezlenmesine ait tepkime	53
Şekil 3.14 CuL sentezlenmesine ait tepkime	54
Şekil 3.15 NiL.CdI ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime	54
Şekil 3.16 NiL.CdCl ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	55
Şekil 3.17 NiL.CoCl ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	55
Şekil 3.18 NiL.ZnBr ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	56
Şekil 3.19 NiL.ZnCl ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	57
Şekil 3.20 CuL.CuCl ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	57
Şekil 3.21 CuL.CdI ₂ sentezlenmesine ait tepkime	58
Şekil 3.22 CuL.ZnBr ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	58
Şekil 3.23 CuL.HgCl ₂ sentezlenmesine ait tepkime	59
Şekil 3.24 (NiL) ₂ .Ni(CH ₃ COO) ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime	59
Şekil 3.25 (NiL) ₂ .Cu(CH ₃ COO) ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime	60
Şekil 3.26 (NiL) ₂ .Ni(NO ₂) ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime	61
Şekil 3.27 (NiL) ₂ .Cu(NO ₂) ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	61
Şekil 3.28 NiLDM sentezlenmesine ait tepkime.....	62

Şekil 3.29 CuLDM sentezlenmesine ait tepkime.....	62
Şekil 3.30 NiLDM.CdI ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	63
Şekil 3.31 NiLDM.CdCl ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	64
Şekil 3.32 NiLDM.ZnBr ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	64
Şekil 3.33 Co-trensalsentezlenmesine ait tepkime.....	65
Şekil 3.34 Fe-trensalsentezlenmesine ait tepkime.....	66
Şekil 3.35 CoCl ₂ 'den CoNSBA sentezlenmesine ait tepkime.....	66
Şekil 3.36 Co(CH ₃ COO) ₂ 'tan CoNSBA sentezlenmesine ait tepkime.....	67
Şekil 3.37 NiSAP:pip sentezlenmesine ait tepkime.....	67
Şekil 3.38 NiSAP:Et ₂ NH sentezlenmesine ait tepkime.....	68
Şekil 3.39 NiSAP:NH ₃ sentezlenmesine ait tepkime.....	69
Şekil 3.40 NippCl ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	69
Şekil 3.41 [Nipp(N ₃) ₂] ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	70
Şekil 3.42 NidmppCl ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	70
Şekil 3.43 [Nidmpp(N ₃) ₂] ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	71
Şekil 3.44 NiL ^H .CdI ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	72
Şekil 3.45 NiL ^H .CdCl ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	72
Şekil 3.46 NiL ^H .ZnBr ₂ .DMF ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	73
Şekil 3.47 NiL ^H .CoCl ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	74
Şekil 3.48 NiL ^H .ZnCl ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	74
Şekil 3.49 NiL ^H .N ₃ .DMF sentezlenmesine ait tepkime.....	75
Şekil 3.50 CuL ^H .ZnCl ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	76
Şekil 3.51 (NiL ^H) ₂ .Ni(CH ₃ COO) ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	76
Şekil 3.52 (DMF. NiL ^H .Ni(NO ₂) ₂ . NiL ^H .DMF) sentezlenmesine ait tepkime.....	77
Şekil 3.53 CuL ^H .CuCl ₂ .CuL ^H sentezlenmesine ait tepkime.....	78
Şekil 3.54 CuL ^H . Cu(NO ₃) ₂ .CuL ^H sentezlenmesine ait tepkime.....	78
Şekil 3.55 NiLDM ^H .ZnBr ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	79
Şekil 3.56 NiLDM ^H .CoCl ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	80
Şekil 3.57 (NiLDM ^H) ₂ .Ni(CH ₃ COO) ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	80
Şekil 3.58 (NiLDM ^H) ₂ .Ni(NO ₂) ₂ .(DMF) ₂ sentezlenmesine ait tepkime.....	81
Şekil 3.59 NiSAL sentezlenmesine ait tepkime.....	82
Şekil 3.60 CuSAL sentezlenmesine ait tepkime.....	82
Şekil 3.61 Nikel salisilalimin sentezlenmesine ait tepkime.....	83
Şekil 3.62 Bakır salisilalimin sentezlenmesine ait tepkime.....	83
Şekil 4.1. Basit yapıli koordinasyon bileşiklerinde oda sıcaklığında veya hidrotermal sıcaklıklarda olabilecek ayrışmalar.....	85
Şekil 4.2. Ni(II) ve Cu(II) salisilalimin oluşumuna ait tepkimeler.....	98
Şekil 4.3. Fenol'ün iyonlaşma dengesi.....	99
Şekil 4.4 Amonyak'a proton katılması.....	100
Şekil 4.5 NiL ve CuL komplekslerinin oluşumu.....	101
Şekil 4.6 Dinükleer NiL.CdI ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin oluşumu.....	102
Şekil 4.7 Trinükleer (NiL) ₂ .Ni(CH ₃ COO) ₂ .(DMF) ₂ kompleksinin oluşumu.....	102
Şekil 4.8 LH ₂ 'e ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı.....	103
Şekil 4.9 NiL'e ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı.....	103
Şekil 4.10 CuL'e ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı.....	103

Şekil 4.11 LH ₂ 'nin fragmentleri.....	104
Şekil 4.12 LH ₂ 'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları	104
Şekil 4.13 NiL'nin fragmentleri	105
Şekil 4.14 CuL'nin fragmentleri	106
Şekil 4.15 NiL'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları	106
Şekil 4.16 CuL'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları.....	107
Şekil 4.17 LDMH ₂ 'e ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı.....	108
Şekil 4.18 LDMH ₂ 'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları.....	108
Şekil 4.19 LDMH ₂ 'nin fragmentleri	109
Şekil 4.20 NiLDM'e ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı	110
Şekil 4.21 NiLDM'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları.....	110
Şekil 4.22 CuLDM'e ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı	111
Şekil 4.23 CuLDM'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları	111
Şekil 4.24 NiLDM'nin fragmentleri	112
Şekil 4.25 CuLDM'nin fragmentleri.....	112
Şekil 4.26 Trensalsal ve Fe-trensalsal'ın açık formülleri	113
Şekil 4.27 Trensalsal'a ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları.....	114
Şekil 4.28 Trensalsal'ın fragmentleri	114
Şekil 4.29 Fe-trensalsal'a ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı	115
Şekil 4.30 Fe-trensalsal'a ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları.....	115
Şekil 4.31 Fe-trensalsal'ın olası fragmentleri.....	116
Şekil 4.32 Co-trensalsal'ın açık formülü.....	117
Şekil 4.33 Co-trensalsal'a ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı	117
Şekil 4.34 Co-trensalsal'a ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları.....	118
Şekil 4.35 Co-trensalsal'ın olası fragmentleri	118
Şekil 4.36 a.[NiL.CdBr ₂ .(DMF) ₂], b.[NiL.CdI ₂ .(DMF) ₂]'in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları.....	120
Şekil 4.37 a.[NiL.CoCl ₂ .(DMF) ₂], b.[NiL.ZnBr ₂ .(DMF) ₂]'in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları.....	121
Şekil 4.38 [NiL.ZnCl ₂ .(DMF) ₂]'in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları	122
Şekil 4.39 a.[NiL.CdBr ₂ .(DMF) ₂], b.[NiL.CdI ₂ .(DMF) ₂], c.[NiL.CoCl ₂ .(DMF) ₂], d.[NiL.ZnBr ₂ .(DMF) ₂]'e ait kütle spektrumlarında moleküler pik / izotop piki oranı.....	123
Şekil 4.40 NiL.ZnCl ₂ .(DMF) ₂]e ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı	124
Şekil 4.41 NiL.MX ₂ .(DMF) ₂ olası fragmentleri	124
Şekil 4.42 a.[CuL.CdI ₂], b.[CuL.HgCl ₂]'nin DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları.....	125
Şekil 4.43 a. [CuL.CuCl ₂], b.[CuL.ZnBr ₂]'nin DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları.....	126
Şekil 4.44 a.[CuL.CdI ₂], b.[CuL.HgCl ₂], c.[CuL.CuCl ₂], d.[CuL.ZnBr ₂]'e ait kütle spektrumlarında moleküler pik / izotop piki oranı	127
Şekil 4.45 CuL.MX ₂ olası fragmentleri	128
Şekil 4.46 L ^H H ₂ 'e ait 30, 50, 70, 90 ve 100 eV kütle spektrumları	129

Şekil 4.47 $L^H H_2$ 'e ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı	130
Şekil 4.48 $L^H H_2$ fragmentleri	130
Şekil 4.49 $LDM^H H_2$ 'e ait 30, 50, 70, 90 ve 100 eV kütle spektrumları.....	131
Şekil 4.50 $LDM^H H_2$ 'e ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı.....	131
Şekil 4.51 $LDM^H H_2$ fragmentleri	132
Şekil 4.52 a.[$NiL^H.CdBr_2.(DMF)_2$], b.[$NiL^H.CdI_2.(DMF)_2$], c.[$NiL^H.CoCl_2.(DMF)_2$]'in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları	133
Şekil 4.53 a.[$NiL^H.ZnBr_2.(DMF)_2$], b.[$NiL^H.ZnCl_2.(DMF)_2$], c.[$NiL^H.N_3.DMF$] in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları.....	134
Şekil 4.54 a.[$CuL^H.ZnCl_2$], b.[$NiLDM^H.ZnBr_2.(DMF)_2$], c.[$NiLDM^H.CoCl_2.DMF)_2$]'in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları	135
Şekil 4.55 a.[$(NiL)_2.Ni(CH_3COO)_2.(DMF)_2$], b.[$(NiL)_2.Cu(CH_3COO)_2.(DMF)_2$] in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları.....	137
Şekil 4.56 a.[$(NiL)_2.Ni(NO_2)_2.(DMF)_2$], b.[$(NiL)_2.Cu(NO_2)_2.(DMF)_2$]'in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları.....	138
Şekil 4.57 a.[$(NiL)_2.Ni(CH_3COO)_2.(DMF)_2$], b.[$(NiL)_2.Cu(CH_3COO)_2.(DMF)_2$], c.[$(NiL)_2.Ni(NO_2)_2.(DMF)_2$], d.[$(NiL)_2.Cu(NO_2)_2.(DMF)_2$]'e ait kütle spektrumlarında moleküler pik / izotop piki oranı	139
Şekil 4.58 $(NiL)_2.Ni(CH_3COO)_2.(DMF)_2$ fragmentleri.....	140
Şekil 4.59 a.[$NiL^H)_2.Ni(CH_3COO)_2.(DMF)_2$], b.[$(NiL^H)_2.Ni(NO_2)_2.(DMF)_2$], c.[$(CuL^H)_2.CuCl_2$]'nin DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları	141
Şekil 4.60 a.[$(CuL^H)_2.Cu(NO_3)_2$], b.[$(NiLDM^H)_2.Ni(CH_3COO)_2.(DMF)_2$], c.[$(NiLDM^H)_2.Ni(NO_2)_2.(DMF)_2$]'nin DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları	142
Şekil 4.61 Salisilalimin dengesi	143
Şekil 4.62 NiSAL'a ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları	144
Şekil 4.63 NiSAL'in olası fragmentleri	144
Şekil 4.64 CuSAL'a ait 30, 50, 70, 90 eV 110 kütle spektrumları	145
Şekil 4.65 CuSAL'in olası fragmentleri	145
Şekil 4.66 Ni(II) salisilalimin'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları.....	146
Şekil 4.67 Ni(II) salisilalimin'in olası fragmentleri	146
Şekil 4.68 Cu(II) salisilalimin'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları	147
Şekil 4.69 Cu(II) salisilalimin'in olası fragmentleri	147
Şekil 4.70 a.NiSAL, b.CuSAL'ın DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları	148
Şekil 4.71 a.Ni(II) salisilalimin, b.Cu(II) salisilalimin'in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları.....	149
Şekil 4.72 CoNSBA'a ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları	150
Şekil 4.73 NSBA'a ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları	151

Şekil 4.74 CoNSBA'a ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı.....	152
Şekil 4.75 CoNSBA'nın olası fragmentleri	152
Şekil 4.76 NSBA'a ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı	152
Şekil 4.77 NSBA'nın olası fragmentleri	153
Şekil 4.78 pp'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları.....	154
Şekil 4.79 pp'nin olası fragmentleri.....	154
Şekil 4.80 dmpp'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları.....	155
Şekil 4.81 dmpp'nin olası fragmentleri.....	155
Şekil 4.82 a.[NippCl ₂], b.[Nipp(N ₃) ₂] ₂ 'e ait kütle spektrumlarında moleküler pik/ izotop piki oranı	156
Şekil 4.83 a.[NidmppCl ₂], b.[Nidmpp(N ₃) ₂] ₂ 'e ait kütle spektrumlarında moleküler pik / izotop piki oranı	157
Şekil 4.84 SAP'a ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları	158
Şekil 4.85 SAP'a ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı.....	158
Şekil 4.86 SAP'ın olası fragmentleri	159
Şekil 4.87 NiSAP:piperidin'in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları	159
Şekil 4.89 a. NiSAP:Et ₂ NH, b. NiSAP:NH ₃ 'ın DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları.....	160

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Bazı elementlerin doğal izotopları	9
Çizelge 2.2 İyonlaştırma yöntemleri	12
Çizelge 2.3 Elektron iyonlaştırma yönteminin özellikleri	18
Çizelge 2.3 Kuadrupol kütle analizörünün özellikleri	19
Çizelge 2.4 Kütle spektrometrelerinin üstünlükleri ve eksiklikleri	20
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri	42
Çizelge 3.2 Sentezlenen Schiff bazlarının adları, kısaltmaları ve molekül kütleleri	47
Çizelge 4.1 Tez çalışmasında kullanılan ligandlar ve onların metal komplekslerinin açık formülleri ve kısaltmaları	86



1. GİRİŞ

Son yıllarda Schiff bazı ligandlarından üretilen geçiş metali kompleksleri, koordinasyon bileşikler alanında özellikle de biyokimyasal, analitik ve antimikrobiyal reaktif olarak önem kazanmalarından dolayı geniş bir çalışma alanı bulmuştur (Nagesh vd. 2015, Zayed vd. 2015, Mahmoud vd. 2016). Belirli metal iyonlarını içeren bu kompleksler birçok biyolojik ortamda oldukça aktiftir. Bakır, magnezyum, kalsiyum, molibden, çinko, demir, krom ve vanadyum esansiyel metalik elementler olup bunların belli metal-protein kompleksleri oksijen taşınımında, elektron transfer tepkimelerinde ve iyonların depolanmasında yer aldıklarında mükemmel biyolojik aktivite sergilediğinden bu metalleri içeren sistemlerin incelenmesine müthiş bir ilgi oluşmuştur. Bazı Schiff bazı metal komplekslerinde, N, S ve/veya O içeren ligandın yapısındaki küçük değişikliklerin bileşiklerin aktivitesini belirgin bir şekilde etkilediği görülmüştür (Nagesh vd. 2015).

Yapılarında O ve N donör atomları bulunan Schiff bazı ligandları özellikle geçiş metalleri için iyi bir şelatlaştırıcıdır. Schiff bazları, metalo-organik hibrit maddelerinin kolayca hazırlanması için hala en yaygın şelatlaştırıcı gruplardan biri olarak kabul edilmektedir. Geçen 20 yılda, Schiff bazı metal komplekslerinin özellikleri ve davranışlarının temel ve uygulamalı bilimlere katkılarından ve koordinasyon kimyası alanındaki önemlerinden dolayı bu maddeler oldukça ilgi görmektedir. Biyoinorganik kimya alanındaki gelişmeler de makrosiklik bileşiklere ilginin artmasında önemli bir etken olmuştur. Metal komplekslerinin gelişmesindeki en önemli adım ise kuşkusuz benzersiz özellik ve özgün reaktivite sergileyen yeni ligandların hazırlanmasıdır. Ligandların elektron donör ve elektron akseptör özelliği, yapısal fonksiyonel grupları, koordinasyon küresinde yer alan ligandın pozisyonu ve koordinasyon bileşiklerinin reaktivitesi bu alana ilgide önemli faktörlerdir (Zayed vd. 2015).

Schiff bazları yapısında azometin ($-CH=N$) grubu bulunan bileşikler olup farklı geçiş metalleri ile elde edilen kompleksleri, çoğunlukla olağandışı yapısal özellikler sergilemektedirler. Bu nedenle Schiff bazları önemli bir ligand sınıfıdır. Bu tip ligandlar

ve onların metal kompleksleri, katalizör olarak organik sentezlerdeki önemli rollerinin yanı sıra biyolojik, klinik, analitik ve endüstriyel uygulamalar da dahil çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Zayed vd. 2015).

Schiff bazları birçok metal iyonu ile azometin ve fenolik gruplar üzerinden koordine bağ yapabilmekte, kolay ve kuvvetli metal bağlama kabiliyetlerinden dolayı metal komplekslerinin sentezinde kullanılmaktadır. Schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin geniş bir kısmından; metal biyobölge modelleme, metaloenzim tepkime merkezleri için model, lineer olmayan optik materyal, birçok organik tepkime için katalizör, asimetrik sentezlerde etkili katalizör ve lüminesans özellikli materyal olarak yararlanılmaktadır. Dahası bu bileşikler biyolojik performanslarına ilaveten antikanser, antifungal, antibakteriyel, antiviral, antiparaziter ajanlar olmak üzere biyolojik aktivite sergilemektedir (Mahmoud vd. 2016).

Geçiş metallerinin salen tipi di-Schiff bazı kompleksleri koordinasyon kimyası alanında etraflıca incelenen konulardan biridir. Modern koordinasyon kimyasının gelişmesinde önemli bir rol oynamalarının yanı sıra inorganik biyokimyanın, katalizin, magnetizmanın gelişmesinde de kilit nokta oldukları bulunmuştur. Genel olarak, $H_2Salen=(N,N'\text{-etilenbis(salisilidenimin)})$ ya da benzeri ligandların +2 yüklü geçiş metalleri ile tepkimesi sonucu oluşan protonu ayrılmış negatif yüklü di-Schiff bazları, dört dişli şelatlaştırıcı ligand olarak davranarak tek çekirdekli kompleks oluşturmaktadır. Ancak bazı durumlarda, Schiff bazına koordine olan oksijen atomlarının bir başka metal iyonu ile köprü oluşturarak çok çekirdekli kompleks oluşturduğu ve bu şelatların “ligand kompleksler” olarak davrandığı bulunmuştur. Hetero çekirdekli komplekslerin sentezi, olası metal şelatların kararlılığının son ürünün oluşumunda önemli olmasından dolayı biraz zordur. +2 yüklü ilk sıra geçiş metallerinin arasında Cu(II), Schiff bazları ile daha kararlı şelat oluşturmakta ve bu nedenle heterometalik üç veya dört çekirdekli kompleksler oluşturmak üzere rahatlıkla bir başka metal iyonu ile birleştirilerek kullanılabilir. CSD (Cambridge Yapısal Veritabanı) araştırması çıplak atomun üç tane “ligand kompleks” ile sarıldığı dört çekirdekli komplekslerin oldukça nadir olduğunu sadece Na^+ ve K^+ iyonları ile birleştirilmiş komplekslerin incelendiğini göstermektedir. Diğer taraftan, Cu-şelatların

Cd(II) ile birleştirilmiş kompleksleri, Cd(II) iyonlarının iki tane CuL (L=N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato) birimine asetat köprüleri yardımıyla bağlandığı üç çekirdekli bileşik dışında literatürde üç çekirdekli Schiff bazı metal kompleksleri ile ilgili bir çalışma bulunamamıştır. (Biswas ve Ghosh 2011).

Son zamanlarda, çeşitli komplekslerin sentezinde indirgenmiş Schiff bazı ligandlarının kullanılması rağbet görmektedir. Bunun nedeni ise, rijit azometin ($-\text{CH}=\text{N}$) grubunun indirgenmesinden ($-\text{CH}_2-\text{NH}-$) dolayı, Schiff bazı ligandları ile kıyaslandığında daha esnek olarak görülmeleridir. Simetrik olmayan dört dişli Schiff bazlarından metal komplekslerin oluşumu sırasında en sık karşılaşılan sorun Schiff bazının simetrik düzenlenmesine veya çeşitli hidrolitik ürünlerin oluşmasına yol açan hidrolizdir. Bu sorun da yine Schiff bazı ligandından indirgenmesiyle giderilebilir (Biswas vd. 2010).

Bu çalışmada amaç koordinasyon kimyası alanında günümüzde pek açık olmayan, yanıtı net verilemeyen bir soruya kısmen de olsa yanıt getirebilmektir. Koordinasyon bileşiklerinin kütle spektrometrelerinde incelenmeleri ile ilgili literatür verisi çok fazla değildir. Literatürde yayınlananların çoğu da elektrosprey iyonlaştırma (ESI) ile yapılmış çalışmalara aittir. Koordinasyon kimyası alanında kütle spektrometrelerinin kullanılması daha çok organik ligandların yapılarının aydınlatılması üzerinedir. Koordinasyon bileşiklerinin kütle spektroskopisi yöntemiyle incelenmelerine dair çalışmalar özellikle organometaller ve karbonil kompleksleri ile ilgilidir (Henderson ve McIndoe 2005, Kufelnicki vd. 2012, Abu Al-Nasr ve Ramadan 2013). Ancak bu çalışmaların çoğunda ESI yöntemi kullanılmış olup en basit yöntem olan EI kullanılmamıştır. Bunun yanı sıra araştırılan veya kütle spektrometrelerinin bir aydınlatma aracı olarak kullanıldığı çalışmalarda çoğunlukla Pt, Ru gibi metal iyonlarının kompleksleri (Shakya vd. 2012) kullanılmış olup 1. sıra geçiş elementleri kompleksleri ile çalışma (Schildcrout vd. 1995, Soliman vd. 2006) oldukça azdır. Bunun yanı sıra manyetik özellikleri sebebiyle çok çekirdekli kompleksler son 20 yılda oldukça önemli yer tutmaktadırlar. Çok çekirdekli komplekslerin kütle spektrometrelerinde incelenmesine dair veri oldukça azdır.

Bu çalışmada çok sayıda kompleksin, özellikle 1. sıra geçiş elementleri komplekslerinin, EI yöntemi ile iyonlaştırılarak kütle spektrometresinde verdiği sinyalleri açıklayabilmek amaçlanmıştır. Moleküler pikin gözlenip gözlenemeyeceği, hangi şartlarda moleküler piklerin gözleneceği, kompleksten meydana gelen fragmentlerin açıklanması bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır.

Kütle spektrometrelerinin gelişme sürecine bakılacak olursa, ilk keşfedildikleri yıllarda önemsenmemişler ancak II. Dünya Savaşı sonrasında aletli analiz yöntemlerinin güçlenmesiyle birlikte gelişmeye başladıkları görülür. 1947-1985 yılları arasında kullanılan sadece 3 iyonlaştırma yöntemi bulunmaktaydı. Bunlar elektron iyonlaştırma (EI), kimyasal iyonlaştırma (CI) ve alan iyonlaştırması (FI) idi. Kullanılan dedektörler ise ya manyetik sektörlü dedektörler ya da bunun gelişmiş hali olan çift odaklı dedektörlerdi. Bu dedektörlerin ekranları günümüzdeki televizyon ekranlarını andırdıklarından bu kütle spektrometrelerinde metal iyonu bulunan malzemelerin incelenmesinden daima kaçınılmıştır; zira metal iyonları, dedektörlerin ekranlarını bozabiliyordu. Bu sebepten 1980 öncesinde bir kütle spektrometresi kullanılarak koordinasyon bileşikleri ile ilgili çalışmalara rastlamak zordur ya da varsa çok azdır. 1985 sonrasında MALDI (matriks yardımlı lazer desorpsiyon iyonlaştırma), ESI (elektrosprey iyonlaştırma), FAB (hızlı atom bombardımanı), SIMS (ikincil iyon kütle spektrometri) gibi yeni yöntemler geliştirildi. Her ne kadar bu yöntemler biyolojik malzemelerde rastlanan zorlukları gidermek için geliştirilmiş olsa da daha sonra genel olarak kullanılan yöntemler olarak tanınmışlardır. Bu yöntemler analite zarar vermemekle birlikte genellikle fragmentasyona da izin vermeyen yöntemlerdir. Bu sebeple 1990 sonrasında önem kazanmışlardır. Buna paralel olarak koordinasyon kimyası alanında çalışanlar bu yöntemlerden özellikle ESI yöntemini çok sık kullanmışlardır. ESI yöntemi analite çok zarar vermez ve fragmentasyona çok fazla olanak sağlamaz ama molekül kütlesinin askatlarını da spektrumda göstererek açıklamaları zorlaştırmaktadır. Çünkü bu yöntem, molekül kütlesi oldukça büyük peptitler ve proteinler için geliştirilmiş bir yöntemdir. Buna karşın en basit iyonlaştırma yöntemi olan EI yönteminin kullanımı giderek azalmıştır, oysa günümüzde mevcut kütle kütüphaneleri bile EI ile çalışılmış verileri içermektedir.

Gelişen iyonlaştırma yöntemleri ile birlikte dedektörler de gelişmiştir. 1980 öncesinde çift odaklı dedektörlerin boyu 3 m iken günümüzde kuadropol dedektörler sayesinde dedektörler 15 cm'ye kadar küçülmüşlerdir. Ayrıca ekranları da metal iyonlarından etkilenmemektedir. Benzer şekilde uçuş zamanlı dedektörler (TOF), iyon tuzaklı (IT) dedektörler, metal iyonlarından etkilenmeyen dedektörlerdir.

Kompleks içinde metal iyon halinde değilse moleküler olarak iyonlaştırılabilir ve dedekte edilebilir, benzer şekilde fragmentlerine de ayrılabilir. Bu konuda çalışmaların literatürde oldukça az olması sebebiyle yapılan tez çalışması önemlidir.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Kütle Spektrometri

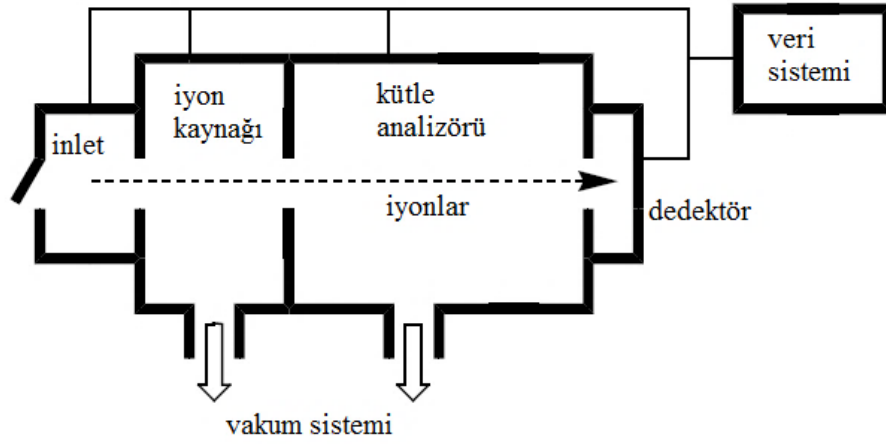
Kütle spektrometri (MS) halen kullanımda olan tüm analitik yöntemlerin belki de en yaygın uygulama alanına sahip olanıdır. Kütle spektrometri;

- Maddelerin elementel bileşimlerinin belirlenmesinde
- Karışımların nitel ve nicel analizlerinde
- Katı yüzeylerin yapılarının ve bileşimlerinin aydınlatılmasında
- Numunedeki atomların izotopik oranlarının bulunmasında
- Organik, inorganik, biyolojik moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında oldukça yararlı bir yöntemdir (Skoog vd. 2007).

Kütle spektrometri (MS), inorganik, koordinasyon ve organometallik kimyada da yararlı birçok güçlü enstrümental teknikten birisidir (Henderson ve McIndoe 2005, Ekman vd. 2009). Kütle spektrometrinin inorganik maddelerin analizine uygulanmasının uzun ve verimli bir geçmişi bulunmaktadır.

2.1.1 Temel ilkeler

Bir kütle spektrometre gaz-faz iyonlar oluşturan, bu iyonları elektrik alan (bazen de magnetik alan) kullanarak kütle/yük oranına göre ayıran ve iyonların sayısını sayan bir cihazdır. Şekil 2.1’de bir kütle spektrometresi şematik olarak görülmektedir. Numune bir inlet yardımıyla iyon kaynağına verilir. Kaynak gaz halindeki iyonları oluşturur ve bu iyonlar kütle/yük oranlarına göre ayrılacakları kütle analizörüne gönderilir. Dedektör ise gelen iyonları sayarak algılanabilir bir akıma dönüştürür. Veri sistemi kütle spektrometrenin çeşitli parçalarını elektriksel olarak kontrol eder, verileri kaydeder ve yönetir. Bütün kütle spektrometreleri çalışması için gerekli düşük basıncı (yüksek vakumu) sağlayacak vakum sistemine sahiptir. Yüksek vakum iyon-molekül etkileşimini ve iyonların dağılmasını en aza indirir (Henderson ve McIndoe 2005).



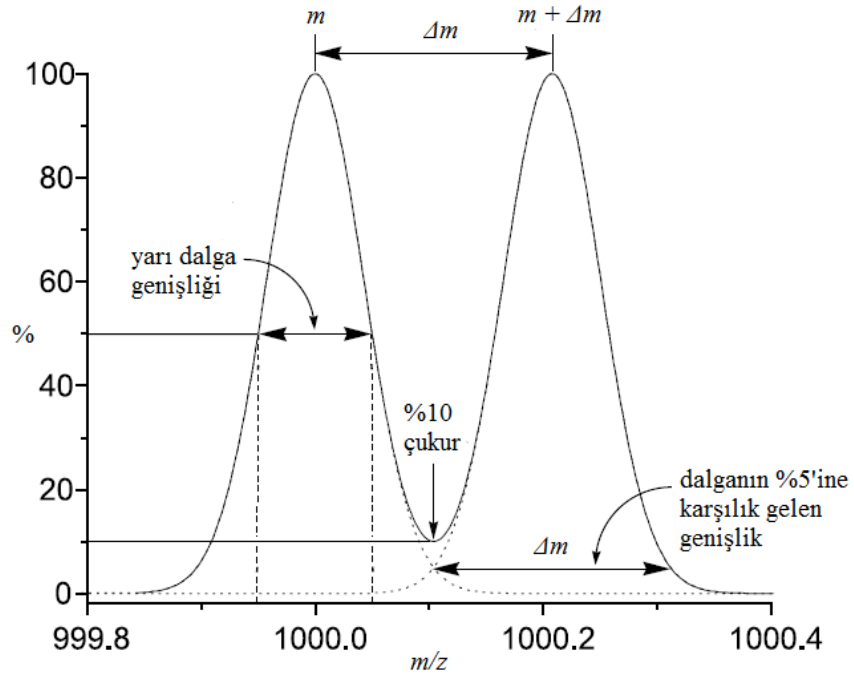
Şekil 2.1 Kütle spektrometrenin şekli (Henderson ve McIndoe 2005)

2.1.2 Ayırma gücü

Bir kütle spektrometrenin ayırma gücü (rezolüsyon) farklı m/z değerine sahip iyonları ayırabilme kabiliyetinin bir göstergesidir. Ayırma gücü, kütle spektrumunda görülen piklerin keskinliğini belirtir. Yüksek ayırma gücüne sahip bir cihaz çok yakın kütledeki iki piki birbirinden kolaylıkla ayırabilir. Magnetik cihazlar temel olarak Gauss eğrilerine benzer şekilde pikler oluşturma eğilimindedir. Ayırma gücü için genel ifade eşitlik 2.1’de

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (2.1)$$

Verilmiş olup, m iyon pikinin kütleini gösterirken, Δm üst üste binen (örtüşen) veya birbirine komşu iki pik arasındaki kütle farkını (uzaklığı) göstermektedir ve iki dalga arasındaki çukur %10 olmalıdır. Şekil 2.2’de örnek olarak $m=1000$ ve $\Delta m=0,208$ olan pik için ayırma gücü $1000/0,208=4800$ olarak hesaplanmıştır. Diğer yaygın ayırma gücü hesaplamasında ise yarı dalga genişliği (FWHM) kullanılır. Şekil 2.3’te yarı dalga genişliği 0,1 olduğundan ayırma gücü $1000/0,1=10000$ olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü üzere, cihazların ayırma gücü performansları kıyaslanmasında aynı tanımın uygulanması gerekmektedir.



Şekil 2.2 Ayırma gücünün hesaplanmasında kullanılan ölçümler

Bununla birlikte, inorganik ve organometalik kimyacılar için esas kriter ilgilenilen m/z aralığında düzgün baseline-ayrılmış izotop yapı sağlaması kabiliyetidir. Yüksek ayırma gücü gereksinimi, izotop modeli bilgisi gerektiğinde daha az önem arz etmektedir. İzotopların her biri için zemin ayrılması tatmin edici veri elde edilmesi için en önemli kriterdir. Koordinasyon bileşiklerinin ve organometalik komplekslerin büyük çoğunluğu 1000 Da'nın altında olduğundan ayırma gücünün 2500 olması piklerin ayrılması için yeterlidir (Henderson ve McIndoe 2005).

2.1.3 İzotoplar

Organik bileşikler ve bunların inorganik ve organometalik bileşiklerinin kütle spektrumları arasındaki en belirgin fark poliizotopik elementlerin varlığıdır. Kütle spektrometresi, tek tek iyonları ayırırken, bir veya daha fazla poliizotopik atom içeren elementel bileşime sahip iyon için de izotop sayısı kadar pikin artmasını sağlamaktadır. Bu pikler hem iyonun kütlesine hem de iyonun izotoplarının bağıl bolluklarına bağlı olan karakteristik bir modele sahiptir. Piklerin bu örüntüsü izotop modeli olarak adlandırılır.

Organik bileşiklerin spektrumları genellikle oldukça basit izotop modeli verirler. Bunun sebebi ise organik kimyada yaygın olarak karşılaşılan elementlerin izotopik bollukları incelendiğinde anlaşılmaktadır (Çizelge 2.1). Bununla birlikte, poliizotopik metal atomların varlığı oldukça çarpıcı etki göstermektedir. Çok sayıda poliizotopik metal atomu içeren yüksek molekül kütleli bileşikler geniş izotop modeli vermektedir (Henderson ve McIndoe 2005).

Çizelge 2.1 Bazı elementlerin doğal izotopları

Atom	Doğal İzotoplar	Atomik Kütle	% Doğal Bolluk	Atom kütlesi
Hidrojen	¹ H	1,007825035	99,9885	1,00794
	² H	2,014101779	0,0115	
Karbon	¹² C	12	98,93	12,0107
	¹³ C	13,003354826	1,07	
Azot	¹⁴ N	14,003074002	99,632	14,0067
	¹⁵ N	15,00010897	0,368	
Oksijen	¹⁶ O	15,99491463	99,757	15,9994
	¹⁷ O	16,9991312	0,038	
	¹⁸ O	17,9991603	0,205	
Flor	¹⁹ F	18,99840322	100	18,9984032
Fosfor	³¹ P	30,9737620	100	30,973761
Kükürt	³² S	31,97207070	94,93	32,065
	³³ S	32,97145843	0,76	
	³⁴ S	33,96786665	4,29	
	³⁶ S	35,96708062	0,02	
Klor	³⁵ Cl	34,968852721	75,78	35,453
	³⁷ Cl	36,9659026	24,22	

Poliatomik izotopların izotop modelleri eşitlik 2.2'deki binominal açılım kullanılarak hesaplanabilir:

$$(a_A \cdot {}^x A + b_A \cdot {}^y A + c_A \cdot {}^z A + \dots)^n \times (a_B \cdot {}^x B + b_B \cdot {}^y B + c_B \cdot {}^z B + \dots)^m \times \dots \quad (2.2)$$

a_A, b_A, c_A A elementinin $^xA, ^yA$ ve ^zA izotoplarının bolluk yüzdesidir, n ise iyonda bulunan A atomlarının sayısıdır. Aynı şekilde a_B, b_B, c_B B elementinin $^xB, ^yB$ ve ^zB izotoplarının bolluk yüzdesidir, m ise iyonda bulunan B atomlarının sayısıdır.

2.1.4 İzotop modelinin eşleştirilmesi

Teorik ve deneysel izotop modellerinin karşılaştırılması genellikle fiziksel gözlemle gerçekleştirilse de patentli kütle spektrometre yazılımları ile iki spektrum üst üste sunularak kolayca karşılaştırma sağlanmaktadır.

2.2 Kütle Spektrometrenin Temel Yapıtaşları

Bir kütle spektrometre üç temel kısımdan oluşmaktadır: iyon kaynağı, kütle analizörü ve dedektör (Ekman vd. 2009).

2.2.1 İnletler

Bir numunenin kütle spektrometresine verilme şekli numunenin hangi fazda (gaz, sıvı, katı veya çözelti) olduğuna ve hangi iyonlaştırma aracı ile uyarılacağına oldukça bağlıdır. Gaz halindeki numuneler gazın düşük basınç kaynağı bölgesine rahatça sızdırılabilmesinden dolayı kolaylıkla kütle spektrometresine verilebilir. Gaz kromatografin kapiler kolonundan gelen effluent kütle spektrometresinin kaynağına doğrudan bağlanır.

Numune giriş sisteminin amacı çok az miktardaki numuneyi en az vakum kaybı ile kütle spektrometrenin içine verebilmektir. Numune tipine uygun tarzda pek çok giriş sistemi mevcuttur.

Katılar ve uçucu olmayan sıvılar bir vakum sızdırmazlık geçidinden, prob adı verilen bir parça ile doğrudan iyonlaştırma odasına gönderilebilir. Sızdırmazlık sistemi, numune girişi esnasında içeriye hava kaçağını en azda tutacak şekilde tasarlanmıştır.

Problar numune miktarının sınırlı olduğu durumlarda oldukça kullanışlı olup numune kaybı diğer sistemlere göre çok daha azdır. Bu nedenle birkaç nanogramlık numunenin bile kütle spektrumu alınabilir. Bir probdaki numune camdan küçük bir kapsülün içinde tutulur. Prob iyonlaştırma kaynağına açılan bölgeye birkaç mm olacak şekilde yerleştirilir. Prob üzerindeki numuneyi ısıtmak için uygun şartlar sağlanır. İyonlaşmanın olduğu bölgedeki düşük basınç ve iyon kaynağına yakınlık numunenin bozunmasına zaman kalmadan termal olarak kararsız bileşiklerin spektrumunun alınabilmesini sağlar. Ayrıca düşük basınç uçuculuğu az olan maddelerin iyonlaşma bölgesinde yeterli derişimde buharlaşmasına da yardımcı olur. Böylece prob, karbonhidratlar, steroidler ve organometalik türler ile çalışma imkanı sağlar (Henderson ve McIndoe 2005).

2.2.2 İyon kaynağı

İyon üretimine dair ilk kayıt 1886 yılına aittir. Goldstein oyuk katot içeren gaz boşalım tüpleri kullanmış, katot ucunda akkor oluşturarak ilk iyon kaynağını keşfetmiştir. Wien ve Thomson gaz boşalım üzerine ilave araştırmalar yapmış ve Thomson gaz boşalım kaynağını kullanarak ilk kütle spektrografını elde etmiştir (Ekman vd. 2009).

İyonlaştırma tekniklerindeki nispeten daha yeni gelişmeler matriks yardımcı lazer desorpsiyon iyonlaştırma (MALDI) ve özellikle elektrosprey iyonlaştırmayı (ESI) ön plana çıkartarak, EI'nın yerini bu yöntemlere bırakmasını sağlamıştır. Bu yöntemler son derece güçlü ve hassas olup, kimyacıya değerli kütle spektrometrik bilgiler sunmaktadır. Dahası, bu iyonlaştırma tekniklerinin hassas niteliği kimyacıya spektrumda kolaylıkla analiz edebileceği bilgiler vermektedir. Plazma desorpsiyon modası geçmiş bir yöntem olmakla beraber tarihsel bakış açısı sağlaması ve daha güncel gelişmelerin açıklanmasına hizmet ettiği için önemlidir.

Hızlı atom bombardımanı (FAB) popülerliği azalsa da hala birçok kütle spektrometri laboratuvarında bulunmaktadır. Matriks yardımcı lazer desorpsiyon iyonlaştırma (MALDI) biyokimya alanında oldukça popüler olup organometalik ve koordinasyon kimyası alanında kullanımı azdır. Bunun aksine, elektrosprey iyonlaştırma (ESI) kuşkusuz ki günümüzde koordinasyon ve organometalik kimya alanında kullanılan en yaygın iyonlaştırma tekniğidir. Ancak belki de en iyi bilinen iyon kaynağı gaz fazındaki molekülleri iyonlaştırmak için enerjik elektronları kullanan elektron iyonlaştırma (EI) tekniğidir.

Bir kütle spektrometresinde iyon kaynağının görevi gaz halindeki iyonları elde etmek olup, kütle spektrometresinde kullanılan iyonlaştırma yöntemleri çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 İyonlaştırma yöntemleri

Yöntem	Kısaltması	Kategori	İyon tipi	Uygulamaları *
Gaz boşalım	–	Boşalım	Atomik iyonlar	Kütle spektrometride kullanılan ilk iyonlaştırma mekanizmasıdır
Termal iyonlaştırma	TI	Isı ile iyonlaştırma	Atomik iyonlar	İzotop oranı, eser analizler, katı numuneler
Kıvılcım kaynağı	SS	Boşalım	Atomik iyonlar	Katı numunelerde eser analizler
Akkor boşalım	GD	Plazma kaynağı	Atomik iyonlar	Eser analizler
İndüktif eşleşmiş plazma	ICP	Plazma kaynağı	Atomik iyonlar	İzotop oranı, eser analizler
Elektron iyonlaştırma	EI	Elektron ile uyarma	Uçucu moleküler iyonlar	Küçük moleküller, GC/MS ile bağlı, kapsamlı kütüphane
Kimyasal iyonlaştırma	CI	Elektron ile uyarma	Uçucu moleküler iyonlar	GC/MS

Çizelge 2.2 İyonlaştırma yöntemleri (devam)

Yöntem	Kısaltması	Kategori	İyon tipi	Uygulamaları *
Atmosferik basınç kimyasal iyonlaştırma	APCI	Elektron ile uyarma	Uçucu olmayan moleküler iyonlar	Küçük moleküller, LC/MS
Fotoiyonlaştırma	PI	Foto iyonlaştırma	Uçucu moleküler iyonlar	Küçük moleküller, GC/MS
Multifoton iyonlaştırma	MPI	Foto iyonlaştırma	Atomik ve moleküler iyonlar	Rezonans – iyileştirilmiş MPI oldukça seçicidir, eser analizler
Atmosferik basınç fotoiyonlaştırma	APPI	Foto iyonlaştırma	Uçucu olmayan moleküler iyonlar	LC/MS, polar olmayan bileşikler
Alan iyonlaştırma	FI	Güçlü elektrik alan ile iyonlaştırma	Uçucu moleküler iyonlar	Moleküler bileşikler
Alan desorpsiyon	FD	Desorpsiyon veya güçlü elektrik alan ile iyonlaştırma	Uçucu olmayan moleküler iyonlar	İlk yumuşak yöntem, büyük moleküller
Elektrosprey iyonlaştırma	ESI	Sprey	Uçucu olmayan moleküler iyonlar	Yumuşak yöntem, LC/MS, büyük moleküller
Desorpsiyon elektrosprey iyonlaştırma	DESI	Sprey	Uçucu olmayan moleküler iyonlar	Direkt, numune ön hazırlığı gerektirmeyen yöntem
Gerçek zamanlı direkt analiz	DART	Boşalım	Uçucu olmayan moleküler iyonlar	Direkt, numune ön hazırlığı gerektirmeyen yöntem
İkincil iyon	SIMS	Partikül indüktif desorpsiyon iyonlaştırma	Uçucu olmayan moleküler iyonlar	Yarı iletkenler, yüzey analizi, görüntüleme
Hızlı atom bombardımanı	FAB	Partikül indüktif desorpsiyon iyonlaştırma	Uçucu olmayan moleküler iyonlar	Yumuşak yöntem, büyük moleküller

Çizelge 2.2 İyonlaştırma yöntemleri (devam)

Yöntem	Kısaltması	Kategori	İyon tipi	Uygulamaları *
Plazma desorpsiyon	PD	Partikül indüktif desorpsiyon iyonlaştırma	Uçucu olmayan moleküler iyonlar	Yumuşak yöntem, büyük moleküller
Lazer desorpsiyon iyonlaştırma	LDI	Foton indüktif desorpsiyon iyonlaştırma	Uçucu olmayan moleküler iyonlar	İzotop oranı, eser analizler
Matriks yardımcı lazer desorpsiyon iyonlaştırma	MALDI	Foton indüktif desorpsiyon iyonlaştırma	Uçucu olmayan moleküler iyonlar	Yumuşak yöntem, büyük moleküller
Atmosferik basınç matriks yardımcı lazer desorpsiyon iyonlaştırma	AP – MALDI	Foton indüktif desorpsiyon iyonlaştırma	Uçucu olmayan moleküler iyonlar	Yumuşak yöntem, büyük moleküller

* Uygulama sütunu bütün uygulama alanını değil bazı örnekleri göstermektedir.

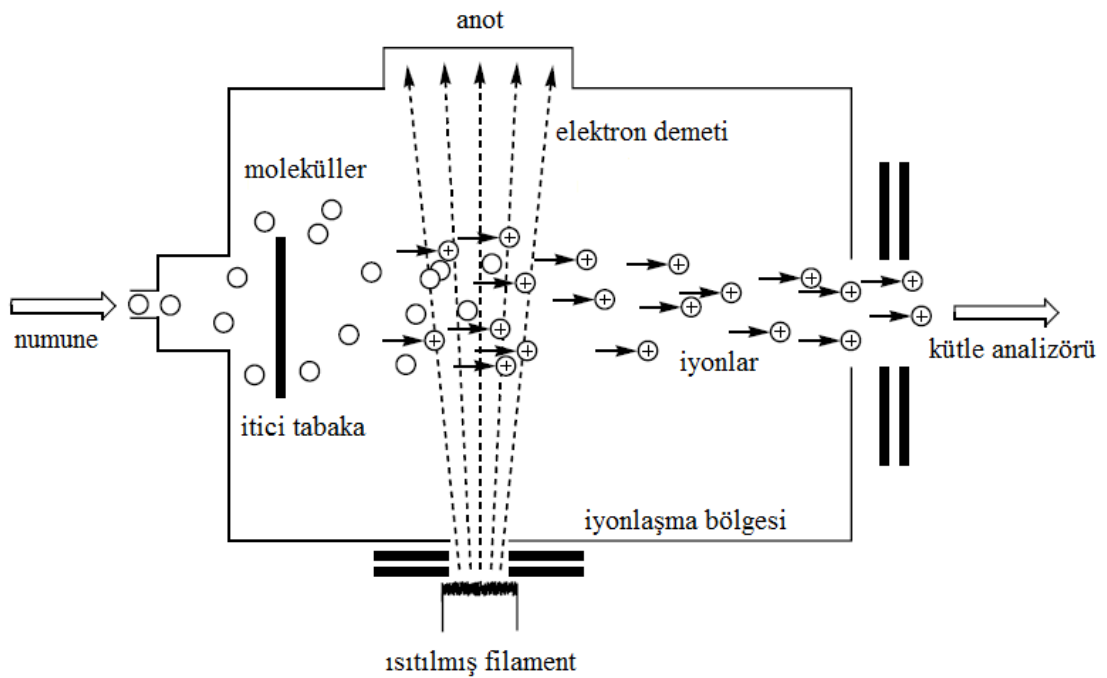
2.2.2.1 Elektron iyonlaştırma

Elektron iyonlaştırma yöntemi ilk defa 1921 yılında Dempster tarafından lityum ve magnezyum izotoplarını ölçebilmek için ortaya çıkmıştır (Ekman vd. 2009). Modern EI kaynakları ise Bleakney ve Nier'in tasarımını temel almaktadır.

Kütle analizlerinin ilk örnekleri elektron iyonlaştırma tekniği kullanılarak ortaya çıkmıştır (Skoog vd. 2007). Elektron iyonlaştırma (çoğu kez elektron impakt olarak da anılır, her ikisinin de kısaltılması EI şeklindedir) moleküler organik kütle spektrometride oldukça yaygın olup özellikle küçük, uçucu ve termal olarak kararlı moleküller için oldukça faydalıdır. İyonlaştırma basamağından önce analiz edilecek numune gaz fazında olmalıdır. Uçucu olmayan sıvılar ve düşük mol kütleli katılar, kaynağa doğrudan (direkt) verilerek analiz edilir. Yüksek vakum ve sıcaklık kombinasyonu molekül kütlesi 1000 Da veya daha düşük olan nötral bileşiklerin çoğunun gaz fazına uygun derişimde sürüklenmesi için yeterlidir. Uzun yıllardır yeni iyonlaştırma tekniklerinin gelişmesine rağmen elektron iyonlaştırma polar olmayan ve

uçucu moleküller için en önemli iyonlaştırma seçeneği olarak kalmıştır (Henderson ve McIndoe 2005).

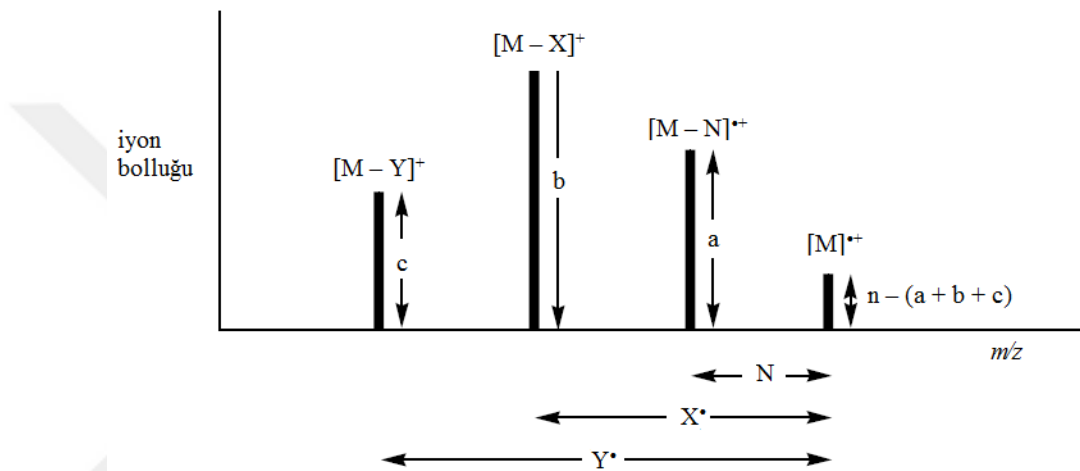
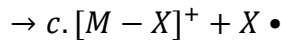
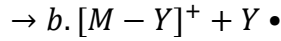
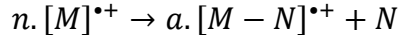
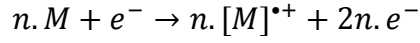
Elektron iyonlaştırma kaynağı, ısıtılmış bir metal (renyum veya tungsten) filamandan ibarettir. Elektronlar, ısıtılan tel yüzeyinden yayılarak anota doğru hızlandırılır (Henderson ve McIndoe 2005). Elektronların ve moleküllerin yolları birbirine dik olup bu yollar kaynağın merkezinde kesişir (Şekil 2.3) ve burada enerjik elektronlarla moleküller arası etkileşme gerçekleşir (Skoog vd. 2007). Elektron moleküle yeterli enerji aktarırsa, elektronun kopmasıyla elektronik uyarılma gerçekleşir. Organik moleküller, yaklaşık 70 eV'luk elektronlar (bir başka deyişle 70 V ile hızlandırılan elektronlar) ile yüksek titreşim ve dönme düzeylerine uyarılırlar. Durulma sürecinde mol kütlesi moleküler iyonunkinden daha küçük çok sayıda pozitif iyon fragmentler oluşur. Oluşan iyonlar slitlere doğru çekilerek hızlandırılır ve kütle analizörüne gönderilir.



Şekil 2.3 Elektron iyonlaştırma kaynağı

Çoğunlukla moleküler iyon, $[M]^{*+}$ (radikal katyon), iyonlaşma sonrasında artan enerji ile yüklüdür ve $[M - X]^+$ ve X^* gibi daha düşük kütleli iyon fragmentleri oluşturur (X^*

yüklü olmadığından kütle spektrumunda gözlenmez). Moleküler iyonlar nötral molekülün, N, kopmasıyla daha fazla parçalanarak $[M - N]^{\bullet+}$ fragment iyonu verebilmektedir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Elektron iyonlaştırma ile elde edilen kütle spektrumu

Fragment iyonlar kendileri daha fazla parçalanabilir veya yeni bir düzenlemeye uğrayabilirler. Fragmentasyon işlemi moleküler iyonun belirlenmesini güçleştirse de söz konusu molekülün karakteristiği ve faydalı yapısal bilgi sağlaması açısından oldukça istenen bir durumdur. Organik kimyada, analitten elde edilen spektrum (parmakizi) piklerin şiddetleri ve m/z değerleri elektronik kütüphanedeki referansla karşılaştırılır. Bilinen bileşikler hızlıca tespit edilirken kütüphane bilgisi bulunmayan bileşikler daha dikkatli analiz edilmeli ve spektrumdan yapısal bilgiye ulaşılmalıdır. Neredeyse tüm inorganik ve organometalik bileşikler ikinci kısma dahildir ve fragmentasyon işleminin anlaşılması spektral yorumlama için oldukça önemlidir (Henderson ve McIndoe 2005, Ekman vd. 2009).

2.2.2.2 Metal içeren bileşiklerin fragmentasyonu

Organik bileşiklerin fragmentasyonu uzun yıllardır yoğun ve sistematik bir şekilde çalışılmaktadır. Metal içeren bileşiklerin fragmentasyonuna dair çalışmalar ise daha az incelenmiş ve anlaşılmıştır, neyse ki her iki duruma da uygulanan bazı temel kurallar olup birçok yönden fragmentasyon modelleri kolaylıkla açıklanabilmektedir. Organometalik veya koordinasyon bileşiği ML_n için M metal atomunu gösterirken L, M metal atomuna bağlı atom veya atom gruplarıdır ve kütle spektrumundaki neredeyse tüm iyonlar M atomunu içermektedir:

Başka bir deyişle; $[ML_n]^{+\bullet} \rightarrow [ML_{n-1}]^+ + L^\bullet$ olur

$[ML_n]^{+\bullet} \rightarrow ML_{n-1}^\bullet + [L]^+$ olmaz

Metal pozitif yükünü muhafaza ederken ligand radikal olarak ayrılır. Bu olgunun gerçekleşmesinin sebebi metal içeren türlerin daha elektropozitif olup ligandlara göre daha düşük iyonlaşma potansiyeline sahip olmasıdır. Bu durum metalin poliizotopik olması durumunda daha belirgindir; metalin izotopik imzası spektrumdaki bütün fragment iyonlar için de tekrarlanmaktadır. Diğer bir yaygın fragmentasyon yolu ise L'nin kimyasal olarak kararlı bir öge olarak yapıdan ayrılması şeklindedir:

Başka bir deyişle; $[ML_n]^{+\bullet} \rightarrow [ML_{n-1}]^{+\bullet} + L$

Organometalik kimyada ve koordinasyon kimyasında bu işlem özellikle ligandın nötral molekül olması durumunda geçerlidir. Nötral ligandlar birden fazla koordinasyon bölgesi bulundurduğunda oldukça kuvvetli bağ yapma eğilimindedir ve bu gibi ligandların fragmentlere ayrılması seyrektrir. Ayrıca eğer spektrumda ligand iyonu en büyük pik şiddetine sahipse, numunenin termal bozunmasından şüphelenilmelidir.

EI'nın organometalik ve koordinasyon kimyası alanında kullanımı kısıtlı olup, sadece uçucu ve termal olarak kararlı bileşikler kolaylıkla incelenebilmektedir. Bununla birlikte, EI tekniği ile basit organik ligandlar uygun bir şekilde karakterize

edilebildiğinden bu yöntem kritik önem taşımaya devam etmektedir. EI tekniğinin özellikleri çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3 Elektron iyonlaştırma yönteminin özellikleri

Üstünlükleri	• Teknik iyi yapılandırılmış ve anlaşılmalıdır. • Neredeyse tüm uçucu bileşiklere uygulanabilir. • Tekrarlanabilir kütle spektrumu verir. • Fragmentasyon yapısal bilgi sağlar. • Kütle spektrumu kütüphaneleri ile bileşiklerin parmak izleri bulunur.
Sakıncaları	• Numune termal olarak kararlı ve uçucu olmalıdır. • Çoğu bileşik için moleküler iyon piki ya zayıftır ya da kaybolmuştur.
Kütle Aralığı	• Dardır, genel olarak 1000 Da'dan daha düşük kütleli moleküller için kullanılır.
Kütle Analizi	• Genellikle GC/MS ile bağlı olup kütle analizörü olarak kuadropol kullanan cihazlarda rastlanılır.
Popülerlik	• Yüksek ve tutarlıdır, düşük kütleli ve polar olmayan bileşiklerin analizinde önemlidir.
İpuçları	• Destilleme ve süblimleştirme ile saflaştırılabilen bileşikler için mükemmel sonuçlar verir.

2.2.3 Kütle analizörleri

Kütle analizörünün işlevi iyonları kütle/yük oranlarına göre ayırmaktır. Bu amaçla çok sayıda faydalı yöntem geliştirilmiştir. Kütle spektrometrik araştırmalarda kullanılan çok sayıda kütle analizörü bulunmaktadır. Analizörler magnetik veya saf elektrik, taramalı veya puls kaynaklı, tuzaklı olarak farklı kategorilere ayrılmaktadır. Her bir yöntem elektrik alan kullanarak, bazen de magnetik alanla birlikte, farklı kütle/yük oranına sahip iyonları ayırabilmektedir (Henderson ve McIndoe 2005). Çizelge 2.4'te kullanılan

kütle analizörleri üstün oldukları ve yetersiz oldukları özellikler bakımından karşılaştırılarak verilmiştir.

Çizelge 2.4 Kütle spektrometrelerinin üstünlükleri ve eksiklikleri*

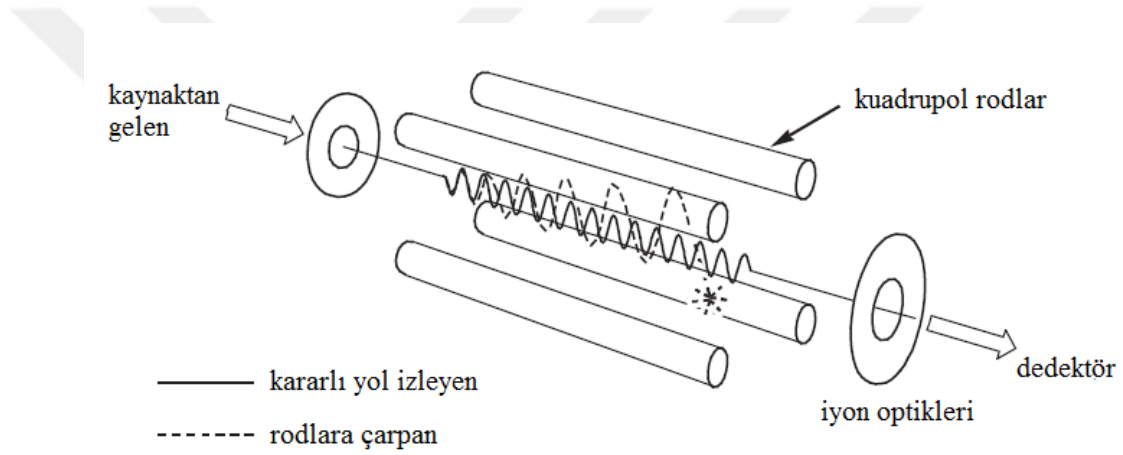
	Fiyat	Büyüklik	Ayırma Gücü	Kütle Aralığı	MS/MS
Sektör	+	+	++	++	+
Kuadrupol (Q)	+++	+++	+	+	—
Üçlü kuadrupol	++	+++	+	++	++
İyon tuzağı	++	+++	+	++	+++
Uçuş zamanlı (TOF)	++	++	++	+++	+
Q-TOF	+	++	++	+++	++
Fourier dönüşümlü iyon siklotron rezonans (FTICR)	—	+	+++	++	+++

* Düşük fiyat, küçük boyutluluk, yüksek ayırma gücü, geniş kütle aralığı ve MS/MS kabiliyeti +++ olup performansın kötüleşmesi ile ++, + veya — olmaktadır.

2.2.3.1 Kuadrupol kütle analizörü

Kuadrupol kütle analizörü şekil 2.5'te görüldüğü üzere dört paralel roddan oluşmaktadır. Aslında karşılıklı rodlar arasındaki mesafe rodların kendi çaplarından daha azdır. Genellikle rodlar 5-15 mm çapında ve 50-250 mm uzunluğunda olup mükemmel derecede paralel olarak yerleştirilmiş ve yeterli ayırma gücünü sağlayabilmek için mikron seviyesinde yüksek hassasiyetle imal edilmiştir. Karşılıklı olan rodlar elektriksel olarak birbirine bağlıdır. Bir çift doğru akım kaynağının pozitif ucuna diğer çift ise negatif ucuna bağlanır. Ayrıca her çubuk çiftine değişebilir radyo-frekansında alternatif akım potansiyeli uygulanır (Skoog vd. 2007). Uygulanan elektrik alan daha fazla itici güç sağlamadığından iyonlar kütle analizörüne girmeden önce hızlandırılmalıdır (Henderson ve McIndoe 2005). Rodlara uygulanan doğru akım ve

alternatif akım aralarındaki oran sabit kalacak şekilde arttırılır (Skoog vd. 2007). Analizöre giren pozitif iyon negatif yüklü rod tarafından çekilir. Ancak iyon roda ulaşmadan önce elektrik alan polariteyi değiştirirse, iyonun hareket yönü de değişmektedir. Alanların etkisinde kalan iyon karmaşık bir yörünge (yol) izlemektedir (Henderson ve McIndoe 2005). Belli kütle/yük oranına sahip olanların dışında kalan iyonlar kararsız yol izleyerek rodla çarpıp ve nötral moleküllere dönüşürler. Sınırlı bir aralıkta kütle/yük oranına sahip olanlar transdusere ulaşır. Burada rodla çarpıp çarpıp iyonun hareket hızına, kütle/yük oranına, alternatif akım sinyalinin frekansına bağlıdır (Skoog vd. 2007). Kuadrupol kütle analizörünün özellikleri çizelge 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.5 İyon yollarının gösterildiği kuadrupol kütle analizörünün şematik gösterimi

Çizelge 2.3 Kuadrupol kütle analizörünün özellikleri

Üstünlükleri	• Kompakt, basit ve temizlemesi kolaydır. • 1000 m/z s⁻¹ ve daha yüksek tarama hızına sahiptir. • İyi bir tekrarlanabilirliğe sahiptir. • Diğer analizörlere göre nispeten ucuzdur. • Üçlü kuadrupol olarak kurulursa ekonomik MS/MS sistemidir. • MS/MS'te öncü iyonun ürün iyonla dönüşmesi oldukça verimlidir.
Sakıncaları	• Sınırlı ayırma gücüne sahiptir. • Puls iyonlaştırma teknikleri ile uyumlu değildir.

Çizelge 2.3 Kuadrupol kütle analizörünün özellikleri (devam)

Kütle Aralığı – Ayırma Gücü	• 4000 m/z değerine kadar olsa da genellikle 2000 m/z’dir. • Genel olarak en yüksek ayırma gücü 2500 veya biraz daha düşüktür.
Uygulamaları	• Çoğunlukla GC/MS ve LC/MS sistemler • Üçlü kuadrupol MS/MS sistemler • Kuadrupol/TOF veya sektör/kuadrupol gibi hibrit sistemler
Popülerlik	• İyi anlaşılmıştır ve kütle analizinin anlamı giderek gelişirken birçok uygulamada kuadrupol önemli olmaya devam etmektedir.

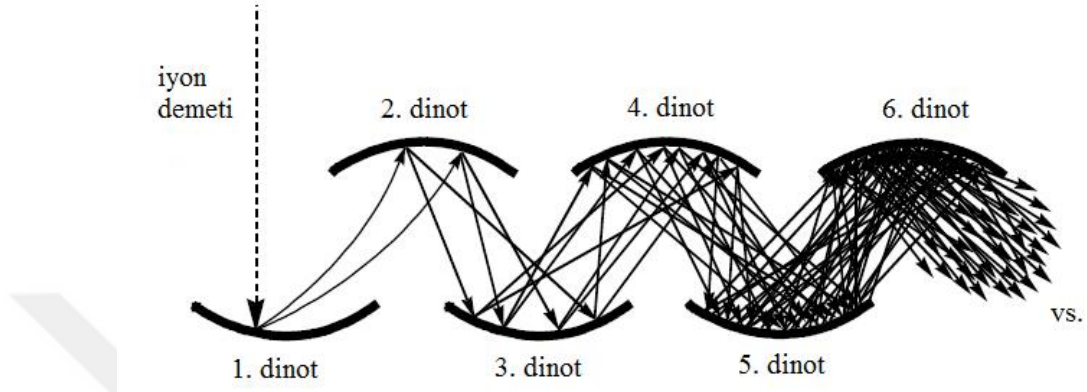
2.2.4 Dedektörler

Her bir kütle/yük (m/z) değerine sahip iyonun bolluğu ölçülmelidir ve bu da dedektörün işidir. İdeal bir dedektör geniş bir dinamik aralığa (birkaç tane iyondan birkaç bine kadar olan iyonu dedekte edebilmeli) ve geniş doğrusal çalışma aralığına (1000 tane iyon için oluşturulan pik, 10 tane iyon için oluşturulan pikten 100 kat fazla olmalıdır) sahip olmalıdır. Kütle spektrometri dedektörlerinin ilk yıllarında basit fotoğrafik kağıt kullanılırken bu yöntem elektron çoğaltıcıların geliştirilmesi ile kullanılmamaya başlanmıştır. Kütle spektrometrelerinde kullanılan dedektörler; fotoğrafik kağıt, faraday dedektörü, elektron çoğaltıcı, odak düzlemi dedektör, sintilasyon dedektörü, kriyojenik dedektör, katı hal dedektörü ve imaj akım dedektörüdür (Ekman vd. 2009).

2.2.4.1 Elektron çoğaltıcılar

Elektron çoğaltıcılar, gelen partiküllerin kinetik enerjilerini elektrik sinyallerine dönüştürmektedir. Gelen iyonların çarptıkları ve belli bir seviyenin üzerinde enerjiye sahip iyonların çarpmasıyla bir veya daha fazla elektron yayma kabiliyetine sahip olan bu yüzeylere dinot denir. Yüksek hızda hareket eden iyonların çarpması dinottan ikincil elektronların kopmasına sebep olur. Bir seri dinot kullanılarak yayılan elektronların

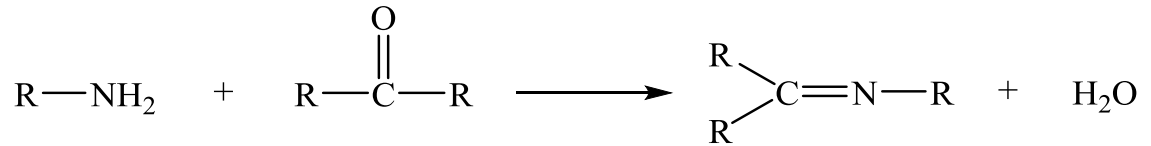
ikinci dinota doğru ivme kazanması, ikinci dinotun ise daha fazla sayıda elektron yayması sağlanır (Şekil 2.6). Bu çarpmaların ve yayılmaların bir kaç işlem boyunca tekrarlanmasıyla elektronların sayısı geometrik dizi halinde artarak (10^6 ila 10^8 katına kadar) algılanabilir bir akım üretilir (Henderson ve McIndoe 2005).



Şekil 2.6 Bir elektron çoğaltıcı

2.2 Schiff Bazları

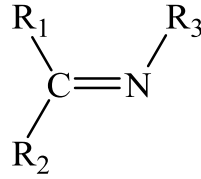
Schiff bazları primer aminler ile karbonil bileşiklerinin kondenzasyon ürünü olup 1864 yılında Nobel ödüllü Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından keşfedilmiştir. Kondenzasyon tepkimesi şekil 2.7’de verilmiştir. Schiff bazlarının ligand olarak kullanılması ise ilk defa Pfeiffer tarafından gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.7 Primer amin ve aldehit/keton arasında Schiff bazı oluşmasına dair tepkime

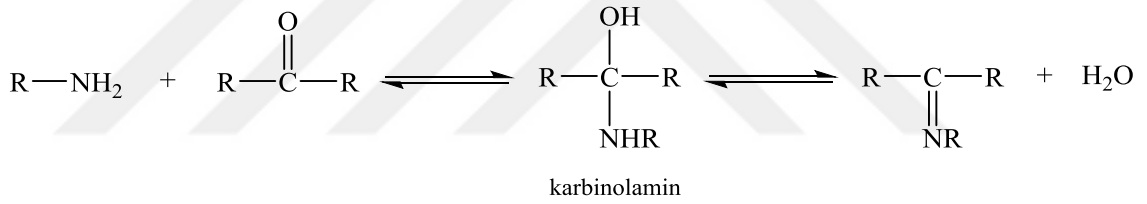
Yapısal olarak Schiff bazları (imin veya azometin olarak da bilinirler) $\text{C}=\text{O}$ grubunun yerine $\text{C}=\text{N}-\text{R}$ grubunun geçtiği bir aldehit veya ketonun azot analogudur (Şekil 2.8). Karbonil bileşiğinin aldehit olması durumunda oluşan bağa azometin veya aldimin,

keton olması durumunda ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir (Atakol vd. 1986).



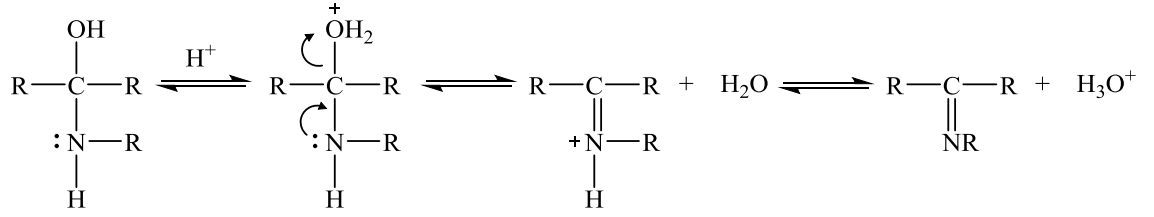
Şekil 2.8 Schiff bazlarının genel yapısı (R_1, R_2 ve/veya R_3 = alkil veya aril)

Şekil 2.7’de verilen tepkimede gösterilen R, alkil veya aril grupları olabilmektedir. Aril sübstienti içeren Schiff bazları konjugasyon sebebiyle önemli ölçüde daha kararlı ve daha kolay sentezlenirken, alkil sübstienti içeren Schiff bazları aril grubu içerenlere göre daha kararsız olup kolaylıkla polimerleşmektedir. Bir aldehit veya ketondan Schiff bazı oluşumu tersinir bir tepkime olup bir asit/baz katalizi altında veya ısıtarak gerçekleşmektedir (Kumar 2006).



Şekil 2.9 Nükleofilik katılma ile Schiff bazı oluşumu

Schiff bazı oluşumu ile ilgili diğer bir mekanizma ise karbonil grubuna nükleofilik katılması şeklindedir (Şekil 2.9) Bu durumda, nükleofil amindir ve mekanizmanın ilk basamağında amin, aldehit veya keton ile kararsız katılma ürünü olan karbinolamin oluşturur. Karbinolamin asit veya baz kataliz etkisiyle suyunu kaybeder. Karbinolaminin dehidrasyonu Schiff bazı oluşumlarında hız belirleyici basamak olduğundan tepkime asitlerle katalizlenmektedir (Şekil 2.10). Aminler bazik bileşikler olduğundan asit derişimi çok yüksek olmamalıdır. Çünkü eğer amin protonlanırsa non-nükleofilik hale gelir ve denge sola kayarak karbinolamin oluşumu gerçekleşemez. Bu nedenle, birçok Schiff bazı sentezi hafif asidik şartlarda gerçekleştirilir (Kumar 2006).

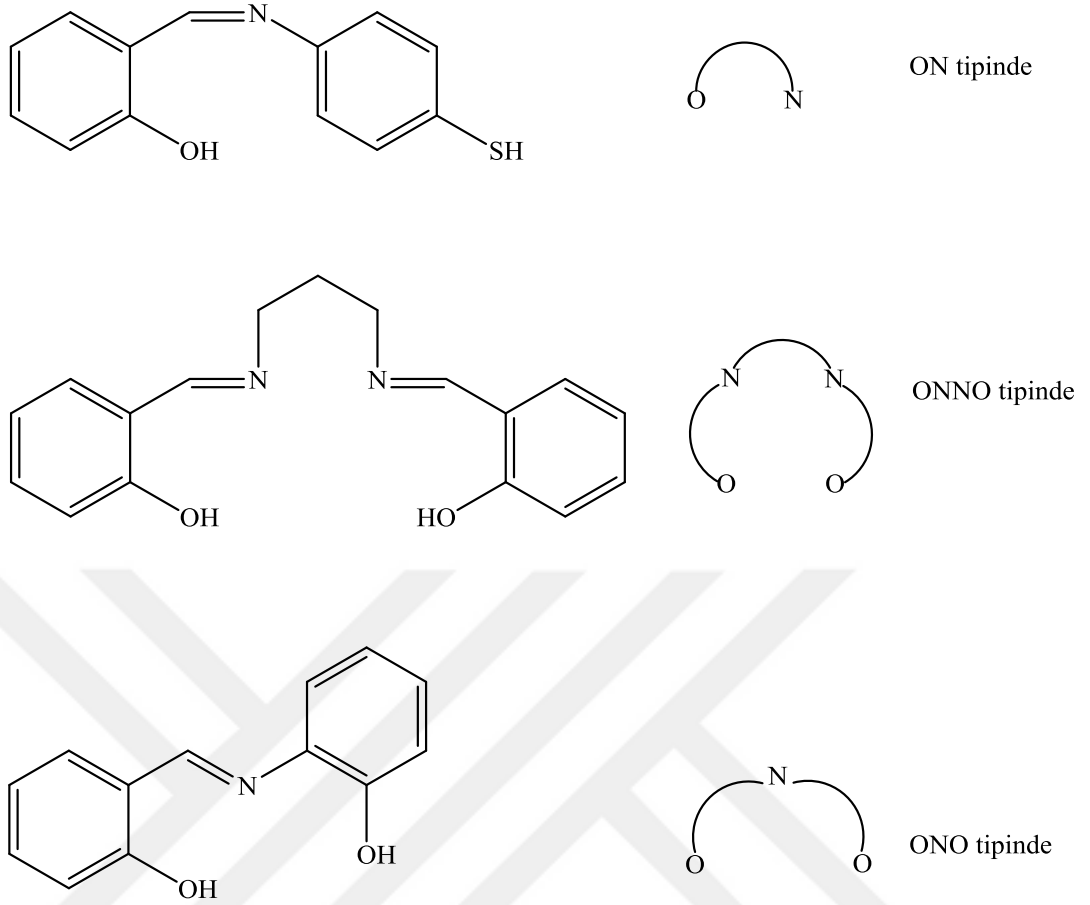


Şekil 2.10 Karbinolaminin asit katalizli dehidrasyonu

Ayrıca kondenzasyon tepkimesi ortamında suyun bulunması şekil 2.7’de görüldüğü üzere tepkimeyi sola kaydırarak, Schiff bazının oluşumunu zorlaştırır. Bu nedenle kondenzasyon tepkimeleri genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyonla ortamdan uzaklaştırılabileceği çözücülerde gerçekleştirilir (Denizli 2012).

Schiff bazları koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı dört, beş veya altı halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Denizli 2012).

Schiff bazları koordinasyon kimyası alanında özellikle metal iyonları ile kararlı kompleks oluşturma kabiliyetlerinden dolayı Schiff bazı-metal komplekslerinin gelişmesinde önemlidir. Şelat ve entropi etkisi koordinasyon bileşiklerinin kararlılığına şiddetle etki eder. Şelat etkisi, ligad üzerindeki koordine edici grup sayısı ile ilgili olup ligandın dış sayısı olarak da anılmaktadır. Bir ligand üzerindeki koordine edici grup sayısı ne kadar fazlaysa oluşan kompleksin kararlılığı da o kadar fazla olmaktadır. Ayrıca koordine eden gruptaki elektron yoğunluğu arttıkça kompleksin kararlılığı da artmaktadır (Düzgün 2007). Schiff bazının yapısında bulunan azota bağlı gruplar çeşitli geometrilerde başka donör atomlar veya gruplar taşıyabilmektedir. İminik azota bağlı gruplar şekil 2.11’de gösterildiği gibi düzenlenebilmektedir. Şekil 2.11’e dikkat edilecek olursa, donör atomlar (O, N) düz zincir şeklinde veya üç boyutlu olarak yerleşebilmektedir. İminik azota bağlı gruplar uygun şekilde düzenlenebilirse istenen özellikte ligand haline getirilebilirler. Oksijen donör atomu genellikle sert karakterli olup azot atomu sert-yumuşak sınırındadır (Schwedersky 2004).



Şekil 2.11 İminik azota bağlı grupların düzenlenmesi

Çok sayıda Schiff bazı kompleksleri nem varlığında ve yüksek sıcaklıklardaki ($>100^{\circ}\text{C}$) çeşitli tepkimelerde mükemmel katalitik aktivite göstermeleri ile karakterize edilirler. Son yıllarda, homojenik ve heterojenik katalizlerde kullanımlarına dair çok sayıda çalışma rapor edilmiştir. Schiff bazları ve metal komplekslerinin; polimer, boya ve çeşitli biyolojik sistemlerde katalizör olarak kullanımı giderek artmaktadır. Bunun da ötesinde, bu bileşiklerin enzim preparatları olarak da davranabildiği bildirilmektedir (Brodowska vd. 2014).

Schiff bazlarının Ag(I) , Al(III) , Co(II) , Cu(II) , Ni(II) , Gd(III) , Pb(II) , Y(III) ve Zn(II) gibi belli metal iyonları için mükemmel seçicilik, duyarlılık ve kararlılık göstermesinden dolayı, çok sayıda Schiff bazı ligandı potansiyometrik sensörlerde kation taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Schiff bazları olefinlerin hidrojenasyonunda (hidrojenlenmesinde) katalitik aktivite göstermektedir. Bu bileşiklerin bir diğer ilginç

uygulama alanı ise etkili bir korozyon inhibitörü olarak kullanılabilmesidir. Bu ise korunan yüzeyde kendiliğinden tek katman oluşturmaları ile gerçekleşmektedir.

Ligand olarak Schiff bazlarının kullanıldığı bu metal komplekslerine olan ilginin arttığı yılda 500'e yakın yayın yapılması ile kanıtlanabilir. İminlere olan bu ilgi; birçok biyolojik sistemde yaygın olarak görülmeleri ile birlikte organik sentez ve kimyasal katalizlerde, tıp ve eczacılık alanlarında, kimyasal analizlerde ve yeni teknolojilerde kullanılmaları ile açıklanabilir. Buna göre Schiff bazı metal kompleksleri;

- Tıp ve eczacılıkta kullanımları,
- Biyolojik aktiviteleri,
- Antibakteriyel özellikleri,
- Mantar önleyici özellikleri,
- Biyosidal özellikleri,
- Antiviral (Virüs önleyici) özellikleri,
- Sıtma önleyici özellikleri,
- Kanseri önleyici özellikleri,
- Modern teknolojilerdeki uygulamaları,
- Sentez ve kimyasal analizlerdeki uygulamaları sebebiyle incelenmektedir.

Schiff bazları endüstrideki uygulamaları için yoğun bir şekilde üzerine çalışılmaktadır. Bunun yanı sıra bu bileşik sınıfının biyolojik aktivitelerinin incelenmesi daha fazla araştırma yapmayı gerektirmektedir. Hem Schiff bazları hem de bunların metal kompleksleri, yeni sentezlenen bileşikler ile ilgili yeni bilgiler sağlaması açısından ilgi çekici bir araştırma konusudur (Brodowska vd. 2014).

Cu(II), Co(II), Ni(II) kompleksleri: Geçiş metalleri, özellikle de 1. sıra geçiş metali iyonları baskın olarak oktahedral, tetrahedral ve kare düzlem geometrisinde koordinasyon bileşikleri oluşturma kabiliyetleri ile bilinirler. Bakır(II), kompleks oluşturan tipik bir geçiş metali iyonudur. Ancak düzenli oktahedral veya tetrahedral geometride düzenlenmeye karşı magnetik direnci vardır. Bakır(II) komplekslerinin

elektronik enerji seviyelerinin yarılmaya genliği Jahn-Teller bozulması nedeniyle diğer ilk sıra geçiş metallerine göre daha büyük olma eğilimindedir (Puthilibai 2008).

Jahn-Teller etkisi: Jahn-Teller teoremine göre simetrik olarak doldurulmamış eş enerjili orbitaller olası değildir. Bu durumda, molekül bozularak orbitallerin eş enerjililiğini ortadan kaldırır. Özellikle oktahedral komplekslerde görülen bu bozulma ile her iki aksiyel bağ ekvatoryal bağlara göre daha uzun ya da daha kısa olur. d^9 elektron dizilişindeki oktahedral Cu(II) iyonu için, Jahn-Teller etkisi ile kompleksin şekli böylece de orbital enerjileri değışecektir (Miessler ve Tarr 2009).

Bakır, canlı organizmalarda bulunan esansiyel eser elementlerden biridir. Hemosiyaninler, süperoksit dismutaz ve mavi bakır proteinleri gibi önemli redoks enzimleri protein moleküllerine bağlı bakır atomları içermektedir. Kobalt(II) Schiff bazı kompleksleri oksijen taşıyıcı model olarak incelenmektedir. Kare düzlem nikel(II) kompleksleri olefin epoksidasyonunda katalitik aktiviteye sahip olmaları sebebiyle önemlidir (Puthilibai 2008).

2.3 Kaynak Araştırması

Costes vd. (1998) simetrik olmayan özgün çok dişli Schiff bazı ligandı 3-({2-[(1-metil-3-oksobut-1 enil)amino]etil}imino)-butan-2-on oksim'in (H_2L) nötral $[Ni(II)L]$ ve $[Cu(II)L]$ kompleksleri verdiğini belirtmişlerdir. $[NiL]$ kompleksinin yapısal analizi fonksiyonel oksim grubunun deprotonasyona uğradığını doğrulamıştır. Protonunu kaybeden oksim oksijen atomunun diğer komplekslerle homo- ve hetero- iki ve üç çekirdekli birimler oluşturmak üzere tepkimeye girdiği belirtilmiştir. Homo iki ve çekirdekli bakır kompleksinin yapısal analizi, iki bakır merkez atomu arasında $Cu[O,NO]Cu$ çekirdeği oluşturan ketonik köprü ile birlikte beklenen oksim köprüsünün de oluştüğünü açıkça göstermiştir. İki ve üç çekirdekli bakır komplekslerinde orta derecede antiferromanyetik etkileşimler görülmüştür. Benzer etkileşimler hetero çekirdekli komplekslerden $[Cu(II)Ni(II)]$ ve $[Cu(II)Mn(II)]$ komplekslerinde ve şaşırtıcı bir şekilde $[Cu(II)Cr(III)]$ kompleksinde de gözlenmiştir.

FAB kütle spektrumları çözücü olarak DMF veya DMSO, matriks olarak 3-nitrobenzil alkol kullanılarak kaydedilmiştir. FAB kütle spektroskopisi bu türler için iyi bir karakterizasyon sağlamıştır. FAB spektumları $[LCuML^n]^+$ katyonlarına işaret eden keskin pikler vermiştir. İzotoplar için de doğru değerler elde edilmiştir. Bu sonuçlar ilgili homo iki çekirdekli türlerin olmadığını saf hetero iki çekirdekli komplekslerin bulunduğunu doğrulamıştır.

Maity vd. (2009) yaptıkları çalışmada, oktahedral kompleksler $[Ni(HL_1)_2](ClO_4)_2$ (1) ve $[Ni(HL_2)_2](ClO_4)_2$ (2) ve kare düzlem $[Ni(HL_3)]ClO_4$ (3) komplekslerini hazırlamışlardır (burada $HL_1=3-(2\text{-amino-etilimino})\text{-butan-2-on oksim}$; $HL_2=3-(2\text{-amino-propilimino})\text{-butan-2-on oksim}$ ve $HL_3=3-[2-(3\text{-hidroksi-1-metil-but-2-enilideneamino})\text{-1-methyl-etilimino}]\text{-butan-2-on oksim'dir}$). Bütün kompleksler element analizi, spektral çalışmalar ve oda sıcaklığında magnetik moment ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Her üç bileşiğin moleküler yapıları X-ışını kristallografisine dayanılarak açıklanmıştır; 1 ve 2 numaralı komplekslerin mer izomer olduğu görülmüştür.

Biswas vd. (2010) yaptıkları çalışmada, iki yeni indirgenmiş Schiff bazı ligandını ($HL_1=4-\{2-[(\text{piridin-2-ilmetil})\text{-amino}]\text{-etilimino}\}\text{-pentan-2-on}$ ve $HL_2=4-[2-(1\text{-piridin-2-il-etilamino})\text{-etilimino}]\text{-pentan-2-on}$) 1,2-etandiamin, asetilaseton ve piridin-2-karboksaldehit'in (2-asetil piridin) 1:1:1 kondenzasyonu ile elde edilen simetrik olmayan dört dişli Schiff bazının indirgenmesi ile hazırlamışlardır. Bu iki indirgenmiş Schiff bazı ligandından dört tane kompleks $[Ni(L_1)]ClO_4$ (1), $[Cu(L_1)]ClO_4$ (2), $[Ni(L_2)]ClO_4$ (3) ve $[Cu(L_2)]ClO_4$ (4) sentezlenmiş ve yapısal olarak X-ışını kristallografisi ile karakterize edilmiştir. Dört komplekste de mono-negatif ligandlar, L_1 ve L_2 , kare düzlem Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri oluşturacak şekilde dört donör atom üzerinden şelatlaşmıştır. 3 ve 4 numaralı yapılar enantiyomerik çiftlerin azot ve karbon atomlarında zıt kirallikle birlikte kristallendiğini göstermektedir.

Çalışmada, iki tane simetrik olmayan dört dişli Schiff bazı ligandı $NaBH_4$ ile indirgenmiştir ve indirgenen ligandlar Ni(II) ve Cu(II) ile kompleks oluşturmak üzere kullanılmıştır. Bu türler, geçiş metallerinin asetilaseton ve diğer başka karbonil

bileşiklerinin katıldığı dört dişli simetrik olmayan Schiff bazı ligandlarıyla oluşturduğu ilk örneklerdir. Schiff bazlarındaki iki imin bağından sadece piridin-2-karboksaldehit'ten (veya 2-asetilpiridin) oluşan indirgenmiştir; asetilaseton'dan oluşan diğer bağda çifte bağ delokalize olduğundan NaBH_4 ile indirgenmemiştir. İndirgenmiş HL_2 Schiff bazı kiral karbon merkezine sahiptir ve hem Ni(II) hem de Cu(II) kompleksleri azot ve karbon atomlarında zıt kirallik göstererek enantiyometrik çift olarak bir arada bulunmaktadır.

Biswas ve Ghosh (2011) dört çekirdekli heterometalik bakır(II)-kadmiyum(II) kompleksini, $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{CuL})\text{Cd}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), ligand kompleksi CuL 'nin $\text{Cd}(\text{ClO}_4)$ ile etkileşimi ile sentezlemişlerdir. Burada H_2L 1,3-propandiamin ve 2-hidroksiasetofenon'dan türetilen dört dişli di-Schiff bazıdır. 1 numaralı kompleks amonyum tiyosiyanat çözeltisi ile muamele edilerek, üç çekirdekli $[(\text{CuL})_2\text{Cd}(\text{NCS})_2]$ (2) türüne dönüştürülmüştür. Her iki kompleks X-ışınları tek kristal yapı analizi ile karakterize edilmiştir. Her iki yapıda da merkez Cd(II) iyonlarının altılı koordinasyonla bozulmuş oktahedral çevreye sahip olduğu; 1 numaralı komplekste Cd(II) iyonunun üç tane Cu(II) birimi üzerinden altı tane oksijen atomuna bağlandığı, 2 numaralı komplekste ise Cd(II) iyonunun bir çift tiyosiyanat azot atomuna ve iki tane CuL birimi üzerinden dört tane oksijen atomuna bağlandığı belirtilmiştir.

Yapılan çalışmada çıplak Cd(II) iyonunun üç tane $[\text{CuL}]$ birimi ile fenokso köprüleri üzerinden sarıldığı dört çekirdekli $\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Cd}^{\text{II}}$ türleri, $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{CuL})\text{Cd}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) kompleksi, hazırlanmıştır ($\text{H}_2\text{L}=\text{N,N}'\text{-bis}(\alpha\text{-metilsalisiliden})\text{-1,3-propandiamin}$). Perklorat anyonunun tiyosiyanat ile yer değiştirmesiyle dört çekirdekli türler üç çekirdekli $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cd}^{\text{II}}$ bileşiğine, $[(\text{CuL})_2\text{Cd}(\text{NCS})_2]$ (2), dönüştürülmüştür. Tiyosiyanat iyonunun perklorata oranla daha kuvvetli koordinasyon kabiliyeti 1 numaralı komplekste Cd(II) koordinasyon küresinden bir tane CuL biriminin uzaklaşarak 2 numaralı kompleksin oluşmasını sağlamıştır. Bu tip komplekslerin fenokso köprülü heterometalik sistemlerin magnetik etkileşimlerinin incelenmesinde araştırmacıya önemli katkılar sağlayacağı bildirilmiştir.

Biswas ve Ghosh (2012) yaptıkları çalışmada, yeni bir Cu(II) kompleksini $\{[(CuL)_2Cu_3(N_3)_6]_n\}$ (1) “kompleks ligand $[CuL]$ ”ın bakır asetat ve sodyum azid (NaN_3) ile tepkimesi neticesinde elde etmişlerdir. Burada kullanılan Schiff bazı ligandı N,N-bis-(α -metilsalisiliden)-1,3-propandiamin’dır. X-ışınları tek kristal yapı analizi 1 numaralı kompleksin $[Cu(N_3)_4]^{2+}$ birimi ile bağlanmış tamamlanmamış $[(CuL)_2Cu_2(N_3)_2]^{2+}$ formülüne sahip dört tane Cu(II) iyonunun farklı yüzeylerde oluştuğunu göstermiştir.

Jasiewicz vd. (2012) yaptıkları çalışmada, bis-kinolizidin alkaloidlerinin biyolojik ve biyokimyasal özelliklerinden dolayı uzun yıllardır araştırıldığını belirtmişlerdir. Bis-kinolizidin alkaloidlerinin elektron iyonlaştırma (EI), hızlı atom bombardmanı (FAB) ve elektrosprey iyonlaştırma (ESI) MS yöntemleri, stereoizomerlerin, metamerlerin ve pozisyonel izomerlerin ayrımları için uygunluğunun kanıtı olarak uygulanmıştır. Bis-kinolizidin alkaloidlerinin EI-MS, ESI-MS ve FAB-MS iyonlaşmalarının temel özelliklerinin, bis-kinolizidin iskeletindeki halkaların fragmentasyonuna bağlı olduğu bildirilmiştir. Kararlılığın ve bağlanmanın tahmin edilmesinde Irving-Williams serileri ve sert-yumuşak asit-baz kavramı gibi çeşitli ilkeler kullanılmıştır. (Irving ve Williams 1953). Irving-Williams serileri komplekslerin kararlılığının $Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ sırasını izlediğini belirtmiştir (Irving ve Williams 1953). Ligand tercihleri ile ilgili olarak, sert-yumuşak asit-baz kavramında Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , ve Zn^{2+} ne yumuşak ne de sert olarak sınıflandırılmış, daha çok sınır çizgisi olarak anılmıştır. Bu nedenle bu kationların azot bağlama tercihleri ile birçok ligandla etkileşime girebildiği belirtilmiştir. Düşük ve yüksek ayırma gücüne sahip kütle spektrumları iki sektörlü kütle spektrometre kullanılarak, iyonlaşma potansiyeli 70 eV, çoğaltıcı potansiyel 8 kV, rezolüsyon %10 çukur değeri ile 10000 iken kaydedilmiştir. Numuneler $\sim 150^\circ C$ kaynak sıcaklığında direkt proba verilmiştir. İyonların elementel bileşimlerinin belirlenmesi perflorokerosen baz alınarak pik eşleştirme yöntemine göre bağıl olarak yapılmıştır. Çarpıştırma gazı olarak kullanılan helyumun basıncı $1,75 \times 10^{-5}$ Pa, iyon kaynağının sıcaklığı ise $180^\circ C$ ’dir.

Yapılan çalışma metal komplekslerinin kütle spektrometrik analizi için EI-uyarılmış kütle spektrometrinin en iyi yöntem olduğunu deneysel olarak kanıtlamıştır. Co(II) ve

Ni(II) komplekslerinin EI kütle spektrumlarında moleküler iyon tespit edilebilmiştir. Cu(II) kompleksinin analizi ise FAB kütle spektrumunu kullanarak mümkün olabilmıştır. Ayrıca Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin belirlenmesinde EI kütle spektrumlarının ESI ve FAB spektrumlarına göre çok daha faydalı olduğunu belirtmişlerdir.

Biswas vd. (2012) yılında üç tane heterometalik Cu(II)-Hg(II) kompleksini, {[CuL-CH₃)HgCl₂] (1), [(CuL-CH₃)₂HgCl₂] (2) ve [(CuL-CH₂-HgCl)₂] (3)}, kompleks ligand [CuL-CH₃]'ün HgCl₂ ile tepkimesi ile elde etmişlerdir. Her üç kompleks de X-ışını tek kristal yapı, element ve spektroskopik analizler ile karakterize edilmiştir. 1 numaralı komplekste, Hg(II) iyonu [CuL-CH₃] kısmının iki tane fenoksi oksijen atomu ve uçta bulunan iki tane klorür iyonu ile bağlanarak iki çekirdekli tür oluşturmuştur. Üç çekirdekli 2 numaralı komplekste, merkez Hg(II) iyonu fenoksi oksijenler aracılığıyla uç iki [CuL-CH₃] birimi ve iki klorür iyonu tarafından koordine olmuştur. Diğer taraftan dört çekirdekli 3 numaralı komplekste, Hg(II) iyonu bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir; bir tane klorür iyonuna, bir [CuL-CH₂]⁻ biriminin iki tane fenoksi oksijenine ve diğer [CuL-CH₂]⁻ biriminin metil karbonuna bağlanmıştır. 3 numaralı kompleksin yapısı, Schiff bazı ligandının benzerine rastlanmamış yedi dişli koordinasyon biçimini (1-κ⁴NNOO:2-κ²OO:3-κC) ortaya koyduğu ve ligandın bu koordinasyon şeklinin eşsiz organociva metallomakrosiklik bileşikler verdiği belirtilmiştir.

1 ve 2 numaralı komplekslerin asetonitril içerisindeki çözeltilerinin ve 3 numaralı kompleksin metanol içerisindeki çözeltisinin HRMS-ESI kütle spektrumları kaydedilmiştir. 1 ve 2 numaralı komplekslerin kütle spektrumları benzer spektrum modeli göstermektedir. Her iki kompleksin de [CuL-CH₃]⁻ ve HgCl₂'ye bozunduğu ve dimerik [CuL-CH₃]₂ olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, 3 numaralı kompleksin kütle spektrumu biraz daha farklıdır. Dört çekirdekli türlerin varlığı m/z [M+H]⁺ m/z=1213,13 değerinde bir pik olması ile doğrulanmıştır. 3 numaralı kompleksin kütle spektrumunda çok sayıda fragment görülmüştür. Dört çekirdekli türlerden oluşan [CuL-CH₂-HgCl + H]⁺, [CuL-CH₂-HgCl + Na]⁺, [CuL-CH₂-HgCl + H + 2MeOH]⁺, [(CuL-CH₂-HgCl)(CuL-CH₃) + H]⁺ ve [(CuL-CH₂-HgCl)(CuL-CH₃) + Na]⁺ fragmentleri sırasıyla m/z=608,02; 63,00; 672,09; 979,12 ve 1001,11 değerlerinde keskin pikler

vermiştir. $[\text{HgCl}]^+$ ve $[\text{HgCl} + 2\text{MeOH}]^+$ türlerine ait pikler sırasıyla $m/z=236,93$ ve $301,01$ değerlerinde görülmüş olup 1 ve 2 numaralı komplekslerin spektrumlarında kaybolmuştur. 1 ve 2 numaralı komplekslerde $m/z=372,09$ ve $743,14$ değerlerinde görülen piklerin $[\text{CuL-CH}_3]$ ve $[\text{CuL-CH}_3]_2$ varlığına işaret ettiği belirtilmiştir.

Slominska vd. (2014) metal salen komplekslerinin enantioselektif organik sentezde sıklıkla kullanılan katalizörlerden olduklarını belirtmişlerdir. Çalışmada iki farklı metalosalenlerin (iyonik kompleksler Com^+X^- ; nötral kompleksler NCom olarak kısaltılmıştır) kütle spektral analizinde kullanılan iyonlaştırma yöntemleri karşılaştırılmıştır. Bu yöntemler elektron iyonlaştırma (EI), alan desorpsiyon (FD), elektrosprey iyonlaştırma (ESI), atmosferik basınç kimyasal iyonlaştırma (APCI) ve atmosferik basınç fotoiyonlaştırma (APPI)'dır. Bu yöntemlerden EI ve FD saf numunelere uygulanırken; ESI, APCI ve APPI atmosferik basınç iyonlaştırma yöntemleri olup çözeltilere uygulanmıştır. Zayıf bağlanan ligandların bulunması durumunda bile moleküler iyonun kaydedilmesinde en etkili yöntemin FD olduğu belirtilmiştir. Atmosferik basınç yöntemleri kullanılarak elde edilen sonuçlar, analizin metal salen kompleksinin yapısına ve iyonlaştırma yöntemine oldukça bağlı olduğunu göstermiştir. ESI spektrumlarında, Com^+ iyonları gözlenirken, APCI ve APPI spektrumlarında hem Com^+ hem de $[\text{Com} + \text{H}]^+$ iyonları gözlenmiştir

Çalışmada kullanılan yöntemlerden FD'nin iyonik komplekslerin (Com^+X^-) ve nötral komplekslerin radikal katyonların (NCom) kaydedilmesi için en uygun yöntem olduğunu göstermiştir. EI yönteminin numunenin buharlaştırılmasını gerektiren ve bunun yanı sıra analiz edilen numunenin bozulmasını da beraberinde getiren yüksek sıcaklık gereksinimi sebebiyle pratik olmadığını belirtmişlerdir. Atmosferik basınç iyonlaştırma yöntemleri arasında, pozitif iyon ESI en iyi iyonlaştırma yöntemi olmuştur. Çalışılan tüm kompleksler için ESI ve APCI şartlarında spektrometre cevabının doğrusallığının daha geniş bir aralıkta olduğu ve metal salen komplekslerinin nicel analizleri için bu iki yöntemin oldukça uygun olduğu belirtilmiştir.

Pires vd. (2015) yaptıkları çalışmada, 1,3-bis[(2-aminoetil)amino]-2-propanol (HL) ligandı ile yeni iki çekirdekli $[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (1) ve $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (2) komplekslerini sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Ayrıca daha önce sentezlenen $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (3) kompleksi ile karşılaştırmışlardır. Bu komplekslerin, H_2O_2 dismutasyonunu ve sikloheksan oksidasyonunu katalizleme kabiliyetleri incelenmiştir. Kompleksler, X-ışını difraksiyonu, element analizi, elektronik ve IR spektroskopisi, dönüşümlü voltametri, elektrosprey iyonlaştırma kütle spektrometri (ESI-MS) ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. X-ışını yapısı nikel (2) ve bakır (3) komplekslerinde metal iyonunun ligandın azot atomlarına bağlanarak dörtlü koordinasyonda olduğunu göstermiştir. Diğer taraftan, kobalt kompleksinde (1) dörtlü koordinasyona ilaveten metal iyonunun ligandın alkokso grubu ve bir su molekülüne bağlanarak altılı koordinasyonda bulunduğu belirtilmiştir. Komplekslerin hiçbirinin sikloheksan oksidasyonunun katalizleyebilecek kabiliyetinde olmadığı ancak hepsinin Michaelis-Menten kinetiklerine uygun olarak katalaz-benzeri aktivite sergilediği bildirilmiştir. Katalitik aktivite şu sırayı takip etmektedir: $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (2) > $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (3) > $[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (1).

1,3-bis[(2-aminoetil)amino]-2-propanol (HL) daha önce açıklandığı gibi epiklorohidrin ve etilendiaminden sentezlenmiştir. Elektrosprey iyonlaştırma kütle spektrometri (ESI-MS) ölçümleri yüksek ayırma gücüne sahip ESI-TOF kütle spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kompleksler analiz öncesinde metanolde çözülmüştür. Tüm taramalar kapiler 5,5 kV, kapiler çıkış 100 V şartlarında çalışılmıştır. Spektrumlar pozitif iyon modunda alınmıştır.

Metanol içerisindeki komplekslerin elektrosprey iyonlaştırma ile elde edilen kütle spektrumlarına bakılacak olursa, ligand çözelti içerisinde bozulmamıştır ve metale koordine olarak kalmıştır. $[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ spektrumunda gözlenen $m/z=145,001$; $279,102$; $363,15$ değerlerindeki pikler kompleksin çözücü (metanol) ve gaz fazında bulunan N_2 molekülleri ile birleşmesi ile ilişkilendirilir ve sırasıyla geçici olarak oluşan $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})(\text{N}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}-\text{H}^+)(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_2)]^+$ ve $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}-\text{NH}_3)_2(\text{MeOH})_2(\text{ClO}_4)]^+$ bileşiklerine ait olduğu söylenebilir. $m/z=163,057$ olan pikin ise komplekse ait olmayıp kalibrasyon için kullanılan karışımdan kaynaklandığı bildirilmiştir. $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{ClO}_4)_2]$

kompleksinin ESI-MS spektrumu z değeri 2 olan iyonların gözlenmesine imkan vermiştir. $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HL})]^{2+}$, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HL})(\text{N}_2)_2]^{2+}$ ve $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HL})(\text{MeOH})_3(\text{N}_2)_2]^{2+}$ sırasıyla $m/z=117,014$; $144,951$ ve $178,977$ değerlerindeki piklerine karşılık gelmektedir. $m/z=233,046$ olan pik z değeri 1 olan $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})]^+$ iyonuna atfedilmiştir. $[\text{Cu}(\text{HL})](\text{ClO}_4)_2$ kompleksi için $m/z=238,0844$ ve $338,0386$ piklerinin z değeri 1 olan sırasıyla $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})]^+$ ve $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})(\text{ClO}_4)]^+$ iyonlarına işaret ettiği belirtilmiştir.

Nagesh vd. (2015) yılında özgün bir Schiff bazı ligandı olan 2-(4-(dimetilamino)benziliden)-N-(4-feniltiyazol-2-il)hidrazinkarboksamit'i (L), N-(4-feniltiyazol)-2-il)hidrazinkarboksamit ile 4-dimetilaminobenzaldehitin kondenzasyonu neticesinde elde etmişlerdir. Bu ligand kullanılarak sentezlenen Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri mikro analiz, magnetik susseptibilite, molar iletkenlik, termal analiz, FTIR, ^1H -NMR, ESI kütle spektroskopisi, UV-visible spektroskopisi, ESR spektroskopisi ve X-ışınları kırınım yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Yeni sentezlenen bu ligandın çift dişli ON donör olarak davrandığı görülmüştür. IR sonuçları ligandın, amit karbonilindeki oksijen atomu ve azometin azotu ile çift dişli bağlandığını doğrulamıştır. Ligandın (L) ve Zn(II) kompleksinin ^1H -NMR spektral verilerinin, tasarlanan yapı ile oldukça uyumlu olduğu belirtilmiştir.

Schiff bazı ligandı (L) ve Cu(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin kütle spektrumları elektrosprey iyonlaştırma kaynağına sahip kütle spektrometresi ile kuadropol kütle analizörü için 400 akb ve TOF için 20000 akb kütle aralığında kaydedilmiştir. Bileşiklerin ESI-MS kütle spektrumları, diğer fragment piklerinin yanı sıra moleküler kütlelerine eşdeğer molekül iyon piklerini de göstermiştir. Schiff bazı ligandının (L) kütle spektrumu moleküler kütleyle eşdeğer olan $m/z=365$ (%6,47) moleküler iyon pikini kaydetmiştir. Bu moleküler iyon dimetilamino radikalinin kopmasıyla $m/z=321$ (%2,87) olarak kaydedilen fragment iyon pikini vermiştir. Bu fragmentten de $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$ molekülünün kopmasıyla $m/z=218$ (%16,54) ve daha sonra CO molekülünün uzaklaşmasıyla $m/z=190$ (%100) değerlerinde fragment iyonlarının pikleri görülmüştür, ayrıca $m/z=190$ değerinde olan pik temel piktir. Dahası bu fragmentten art arda N_2 ve tiyazolden C_6H_5 radikalinin kopmasıyla sırasıyla $m/z=162$ (%2,15) ve $m/z=85$ (%12,23) değerlerine sahip fragment iyon pikleri de görülmüştür.

Cu(II) kompleksinin ESI kütle spektrumu $m/z=863$, 865 , 867 (%7; %2,2; %1,9) değerlerinde kaydedilen moleküler iyon pikini vermiştir. Bu moleküler iyon iki yolla fragmentasyona uğramıştır. İlkinde, 2 mol 2-amino-4-feniltiyazol molekülü eş zamanlı olarak dimetilamino radikali ve 2 hidrojen radikali kaybederek $m/z=465$, 467 , 469 (%22; %8,2; %6,9) değerlerinde kaydedilen fragment iyon piki vermiştir. Bu fragmentten de aynı anda iki koordine klorür radikalinin, C_7H_4 radikalinin ve C_9H_8N radikalinin kopmasıyla $m/z=177$ (%100) değerinde kaydedilen fragment iyon piki görülmüştür, ayrıca bu pik temel piktir. Diğer fragmentasyon şeklinde ise, moleküler iyondan klorür radikalinin, hidrojen radikalinin ve hidrojen molekülünün kopmasıyla $m/z=825$, 827 (%6; %2,1) değerlerinde kaydedilen fragment iyon piki oluşmuştur. Bu fragment de metil radikalinin ve bir mol ligandın kopmasıyla parçalanarak $m/z=447$, 449 (%21; %6,2) değerlerinde kaydedilen fragment iyon piki vermiştir. Buradan klorür radikalinin kopmasıyla $m/z=412$ (%12) değerinde kaydedilen fragment iyon piki görülmüştür.

Co(II) kompleksinin ESI kütle spektrumu $m/z=859$, 861 , 863 (%8; %4,2; %3,5) değerlerinde kaydedilen moleküler iyon piki vermiştir. Moleküler iyon da iki yolla fragmentasyona uğramıştır. İlkinde, iki mol 2-amino-4-feniltiyazol molekülünün kopmasıyla $m/z=507$, 509 , 511 (%7; %4,7; %3,9) değerlerinde kaydedilen fragment iyon pikleri oluşmuştur. Bu fragment iyondan iki koordine klorür radikalinin kopmasıyla $m/z=437$ (%100) değerinde fragment iyon piki oluşmuştur. Bu fragmentten de aynı anda C_8H_9N molekülünün ve dimetilamino radikalinin kopmasıyla $m/z=274$ (%78) değerinde kaydedilen bir başka iyon piki vermiştir. Moleküler iyon pikinin diğer parçalanma şeklinde ise, tiyazol kısmından $C_9H_6N_2S$ türünün kopmasıyla $m/z=685$, 687 , 689 (%12; %7,7; %6,8) değerlerinde kaydedilen pikler oluşmuştur. Bu fragment iyondan aynı anda iki klorür radikalinin, iki metil radikalinin ve dimetilamino radikalinin kopmasıyla $m/z=541$ (%12) değerinde kaydedilen fragment iyon piki görülmüştür.

Zn(II) kompleksinin ESI kütle spektrumu $m/z=500$, 502 , 504 (%8; %5,6; %4,3) değerlerinde kaydedilen moleküler iyon piki vermiştir. Moleküler iyondan iki metil radikalinin kopmasıyla $m/z=470$, 472 , 474 (%6; %3,9; %2,8) değerlerinde kaydedilen

fragment iyon piki oluşmuştur. Parçalanan bu iyondan C_6H_5N türünün kopmasıyla $m/z=379, 381, 383$ (%12; %4,6; %2,8) değerlerinde kaydedilen fragment iyonlar görülmüştür. Bu fragmentten aynı anda iki koordine klorür radikalinin ve C_8H_4N türünün kopmasıyla $m/z=177$ (%100) değerine sahip olan bir pik kaydedilmiştir ki bu pik temel piktir.

Ligand ve onun Cu(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin kütle spektral fragmentasyon modelleri yapıları ile uyum içerisindedir. Tüm bu kapsamlı çalışmalar sonucunda, Schiff bazı ligandı (L) ve metal komplekslerinin koordinasyon kimyası adına çok amaçlı ve değerli bilgiler sağladığına karar verilmiştir.

Zayed vd. (2015) yılında propan-1,3-diamin ve bisaldehitin kondenzasyonu sonucu oluşan özgün dört dişli Schiff bazının yeni metal(II)/metal(III) komplekslerini sentezlemiş ve element analizi, spektral (IR, ^1H -NMR, ESR) analizler, molar iletkenlik, magnetik moment ve termal çalışmalar ile yapıları karakterize etmişlerdir. IR verileri, Schiff bazı ligandı için koordinasyon tipinin metal iyonuna karşı dört dişli davrandığını göstermiştir. Element analizi, magnetik çalışmalar, elektronik ve ESR verilerine dayanarak komplekslerin oktahedral geometride olduğunu ileri sürmüşlerdir. ESR spektrumu Cu(II) kompleksinin aksiyel simetrisinin ve aşırı ince bir yapısının olduğunu göstermiştir. Schiff bazı ligandı ve onun metal komplekslerinin termal kararlılığı ve bozulması TG ile çalışılmıştır. DMF çözeltisinde gerçekleştirilen molar iletkenlik çalışması tüm komplekslerin elektrolit olduğuna işaret etmiştir. Schiff bazı kompleksi ve metal komplekslerinin gram(+) ve gram(-) organizmalara karşı *in vitro* antimikrobiyal aktivitesi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar komplekslerin Schiff bazı ligandına göre daha yüksek antimikrobiyal aktivite sergilediğini göstermiştir. Çalışılan tüm kompleksler arasından Cu(II) ve Co(II) diğer kompleksler ile kıyaslandığında daha düşük mikromolar inhibitör derişimlerinde daha yüksek antimikrobiyal aktivite sergilemiştir.

Hazırlanan Schiff bazı ligandının elektron iyonlaştırma (EI) tekniği ile kütle spektrumu 70 eV'de incelenmiş ve kaydedilmiştir. Çalışılan Schiff bazının kütle spektrumu

$m/z=308,15$ (%17,9) değerinde orta şiddette moleküler iyon piki vermiştir. Moleküler iyon pikinin, element analizinin verdiği ampirik formül ile uyum içerisinde olduğu açıkça görülmüştür. Fragment iyonlar, H_2L molekülünün farklı pozisyonlarından kopmalarla elde edilmiştir.

İncelenen Schiff bazı element analizi ve kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve $C_{19}H_{20}N_2O_2$ molekül formülüne sahip olduğu belirtilmiştir. Molekül kütlesi 308,15 akb olup yapısal formül ^1H -NMR ile doğrulanmıştır. Metal kompleksleri, metal iyonu ve Schiff bazı arasındaki 1:1 oranında doğrudan tepkime ile elde edilmiştir. Sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri; oda sıcaklığında kararlı olduğu DMF ve DMSO içerisinde çözündüğü belirtilmiştir. Schiff bazı ligandının 100 °C komplekslerin ise 215 °C'den >300 °C' e varan sıcaklık aralığında eridiği belirtilmiştir.

Tyagi vd. (2015) yılında biyolojik olarak aktif L1 ve L2 Schiff bazı ligandlarını, 4-amino-5-(piridin-4-il)-4H-1,2,4-triazol-3-tiyol'ün; tiyofen-2-karbaldehit ve furan-2-karbaldehit ile eşmolar tepkimesi ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen Schiff bazları Co(II), Ni(II) ve Cu(II) gibi farklı metal iyonları ile 1:1 ve 2:1 mol oranlarında kompleksleşmiştir. Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin karakterizasyonu ^1H -NMR, UV-visible TGA, IR, kütle spektrometri ve molar iletkenlik çalışmaları ile gerçekleştirilmiştir. Spektral çalışmalara dayanarak Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin oktahedral geometride olduğuna karar verilmiştir. Bu komplekslerin insan göğüs kanseri hücre dizisinin (MCF7) ve insan hepatosellüler karaciğer kanseri hücre dizisinin (HepG2) yayılmalarına etkileri incelenmiş ve serbest ligandın etkisi ile karşılaştırılmıştır. Antikanser hücre dizisi sonuçları bütün metal komplekslerinin HepG2 ve MCF7 hücre dizisinde belirgin bir sitotoksosite gösterdiğini ortaya koymuştur.

Kütle spektrumları elektrosprey iyonlaştırma kaynağı donanımlı kütle spektrometresinde m/z 100 ila 1000 kütle aralığında elde edilmiştir. L1 ligandının kütle spektrumu $m/z=287,97$ akb değerinde $[M]^+$ a karşılık gelen moleküler iyon pikini vermiştir ve önerilen formülü $[C_{12}H_9N_5S_2]$ doğrulamıştır. $m/z=178,95$ değerinde temel pik görülmüştür. Benzer şekilde L2 ligandının moleküler iyon piki $m/z=271,88$ akb

değerinde görülmüştür, $m/z=178,95$ değerinde temel pik kaydedilmiştir. L1 ligandının kütle spektrumu $m/z=180,81$; 179,68; 177,95; 101,98 ve 73,99 değerlerinde fragment iyonlarına karşılık gelen bir seri pik vermiştir. Bu piklerin şiddetleri fragmentlerin kararlılıkları hakkında fikir vermiştir.

Matin ve Khojasteh (2015) yaptıkları çalışmada, salisilaldehit ve tris-(2-aminoetil)amin'den sentezledikleri yedi dişli Schiff bazı ligandını ve bu ligandın Cr(III), Co(III), Ni(II) ve Mn(III) komplekslerinin antibakteriyel aktivitelerini incelemişlerdir. Yedi dişli Schiff bazını ve metal komplekslerini element analizi, ^1H ve ^{13}C -NMR, IR ve UV-visible spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir.

Staphylococcus aureus, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Bacillus cereus* bakteri türlerine karşı *in vitro* olarak disk difüzyon ve mikro-çözelti seyreltme yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Bütün komplekslerin, Schiff bazı ligandına göre daha yüksek antibakteriyel aktivite sergilediğini belirtmişlerdir. *Staphylococcus aureus*'un Co(III) kompleksine en fazla duyarlı bakteri türü iken *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa*'un biraz daha fazla Cr(III) ve Ni(II) inhibitör derişimi gerektirdiğini bildirmişlerdir. Mn(III) kompleksinin ise *Pseudomonas aeruginosa*'e karşı aktif olduğunu ortaya koymuşlardır.

Mahmoud vd. (2016) yılında yaptıkları çalışmada, biyolojik açıdan aktif bir bileşik olan m-fenilendiamin'in sistematik olarak araştırılmasının bir parçası olarak yeni bir azo boyar ligandı, m-fenilendiamin ile p-metoksi benzaldehitin diazolama tepkimesi ile sentezlemişlerdir. Ardından bu azo boyar ligandın (L) Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligand ve metal komplekslerinin yapıları elementel analiz, spektroskopik çalışmalar (IR, UV-vis., ^1H -NMR, kütle spektrometri, elektronik spektroskopi, magnetik susseptibilite ve ESR), iletkenlik ölçümleri, termogravimetrik analiz (TG-DTG) ve X-ışınları kırınımı ile doğrulanmıştır. DMF içerisindeki komplekslerin molar iletkenlik ölçümleri komplekslerin elektrolitik doğaya sahip olduklarını göstermiştir. Elementel ve termal analizler, magnetik moment, elektronik ve ESR spektral çalışmalara dayanarak metal

kompleksler için yapının oktahedral geometride olduğuna karar verilmiştir. XRD verileri azo boyar ligandın ve onun Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin amorf yapıda; Cd(II) kompleksinin ise kristal yapıda olduğunu göstermiştir. Ayrıca, yeni sentezlenen bu azo boyar ligand ve metal kompleksleri, göğüs kanseri hücre dizisine (MCF7) karşı antimikrobiyal ve kanser önleyici aktivitesi açısından izlenmiştir. Sonuçlar Mn(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin serbest liganda göre daha yüksek göğüs kanseri önleyici aktiviteye sahip olduklarını göstermiştir.

Azo boyar ligand ve metal komplekslerinin kütle spektrumları EI tekniği kullanılarak 70 eV'da kaydedilmiştir. Azo boyar ligandın kütle spektrumu, element analizi ile tamamen uyumlu olarak $m/z=402$ değerinde moleküler iyon pikini göstermiştir. $m/z=135$ değerinde $C_8H_7O_2$ fragment iyonuna ait temel pik görülmüştür. Diğer fragmentler $m/z=76, 104, 132, 207, 239, 267, 282, 338$ ve 370 akb değerlerinde farklı şiddetlerde pikler vermiştir. Serbest azo boyar ligandın, Co(II) ve Cd(II) komplekslerinin kütle spektrum verilerinin moleküler iyon fragmentleri ile uyum içerisinde olduğu ve önerilen yapıyı desteklediği belirtilmiştir.

Mahmoud vd. (2016) yılında 2,6-diaminopiridin ve o-benzoilbenzoik asitin 1:2 oranında kondenzasyonu neticesinde özgün bir Schiff bazı (H_2L) sentezlemişlerdir. Bu Schiff bazı element analizi ve spektroskopik analizler yardımıyla karakterize edilmiştir. H_2L ligandının Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metal komplekslerini hazırlamış ve element analizi, spektroskopi (^1H -NMR, kütle spektroskopisi, UV-visible, Fourier dönüşümlü IR, elektron spin rezonans), magnetik susseptibilite, molar iletkenlik, X-ışınları kırınımı ve termal analiz kullanılarak karakterize etmişlerdir. Magnetik moment ve katı kırınım ölçümlerine göre Cr(III), Mn(II) ve Fe(III) komplekslerinin oktahedral geometride, diğer komplekslerin ise trigonal bipiramit geometride olduklarını tespit etmişlerdir. IR spektral çalışmalar H_2L 'nin nötral çift dişli bir ligand olarak davrandığını ve metal iyonlarını iki azometin azotu üzerinden koordine ettiğini göstermiştir. ^1H -NMR spektrumu karboksil protonunun kompleks oluşumuna katılmadığını doğrulamıştır. Bildirilen tüm kompleksler için su moleküllerinin varlığı termogravimetrik çalışmalar ile desteklenmiştir. Kinetik ve termodinamik parametreler Coats-Redfern ve Horowitz-

Metzger eşitlikleri kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin gram-pozitif bakterilere (*Bacillus subtilis* ve *Staphylococcus aureus*), gram-negatif bakterilere (*Escherichia coli* ve *Neisseria gonorrhoeae*) ve mantara (*Candida albicans*) karşı antimikrobiyal aktiviteleri izlenmiştir. Ligand ve metal komplekslerinin insan göğüs kanseri hücre dizisine (MCF7) karşı kanser önleyici aktiviteleri araştırılmıştır.

Ligand ve metal komplekslerinin kütle spektrumları 70 eV'luk elektronlar kullanılarak EI tekniği ile kaydedilmiştir. Schiff bazı ligandının kütle spektrumunda elde edilen moleküler iyon, önerilen formül ve geometriyi doğrulamıştır. Ligand $m/z=526$ değerinde $[C_{33}H_{23}N_3O_4]^+$ 'e karşılık gelen bir pik vermiştir. Ayrıca $m/z=499, 404, 372, 316, 233, 196, 105$ ve 56 değerlerinde çeşitli fragmentlere karşılık gelen pik serisi de kaydedilmiştir. Bu piklerin şiddetleri fragmentlerin kararlılıkları hakkında fikir vermektedir. Mn(II) ve Ni(II) komplekslerinin spektrumları sırasıyla $m/z=701,22$ ve $705,71$ akb değerlerinde moleküler iyon pikini göstermiştir. Moleküler iyon piklerinin, element analizi ve TG analizlerinin işaret ettiği molekül formülü ile uyum içerisinde olduğu belirtilmiştir.

Mohamed vd. (2016) yılında yaptıkları çalışmada, özgün bir Schiff bazı olan [N1,N3-bis(furan-2-ilmetilen)propan-1,3-diamin]'i, furan-2-karboksaldehit ve propan-1,3-diaminin kondenzasyonu ile hazırlamışlardır. Geçiş metalleri [Co(II), Ni(II), Mn(II), Cd(II), Zn(II) ve Fe(III)] ile kompleksleştğinde meydana gelen konformasyon değişikliklerini element analizi, iletkenlik ölçümleri, spektral, magnetik ve termogravimetrik çalışmalar ışığında incelenmişlerdir. Komplekslerin iletkenlik verileri, komplekslerin elektrolitik yapılarının iki yüklü metal iyonları için 1:2, Fe(III) iyonu için 1:3 elektrolit olarak davrandığını ortaya koymuştur. Magnetik moment ve katı yansıma ölçümlerine dayanarak komplekslerin oktahedral geometride olduğunu bulmuşlardır. Termal analiz verileri komplekslerin, ardışık bir şekilde anyonların, koordine su molekülünün ve bis Schiff ligandının uzaklaşması ile bozulduğunu ortaya koymuştur. Termodinamik parametreler Coats-Redfern eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Antikanser görüntüleme çalışmaları insan kalın bağırsak kanseri (HCT), karaciğer kanseri (HepG2) ve göğüs kanseri (MCF7) hücre dizilerinde gerçekleştirilmiştir. Bütün

bileşiklerin gram-negatif (*Escherichia coli* ve *Proteus vulgaris*) ve gram pozitif (*Bacillus vulgaris* ve *Staphylococcus pyogones*) bakterilere karşı antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. Metal komplekslerinin serbest bis Schiff bazı ligandına göre daha yüksek antimikrobiyal etki gösterdiği ortaya konmuştur.

Yeni hazırlanan bis Schiff bazı ligandının elektron impakt kütle spektrumu 70 eV enerjili elektronlar kullanılarak kaydedilmiştir. Kütle spektrumunda gözlenen moleküler iyon piklerinin element analizinin önerdiği ampirik formül ile uyumlu olduğu açıkça görülmüştür. Kütle spektrumunda $m/z=230$ (M^+) değerinde bağıl şiddeti %18,9 olan pik, molekül kütlesi 230 akb olan bis Schiff bazı ligandının moleküler iyon pikine ait olduğu bildirilmiştir. Ayrıca $m/z=137$, 95, 82, 68 ve 58 değerlerinde fragment iyonlar görülmüştür. Fragmentasyon, bu fragment iyonlarının $C_8H_{11}NOO$ [(Z)-N-(furan-2-ilmetilen)propan-1-amin], C_5H_5NO [furan-2-ilmetanimin), C_5H_6O (2-metilfuran), C_4H_4O (furan), C_3H_6O [(Z)-prop-1-en-1-ol] olduğuna işaret ettiği belirtilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, ilk olarak Schiff bazları hazırlanmış, daha sonra Schiff bazlarından tek çekirdekli metal kompleksleri sentezlenmiştir, ayrıca bu tek çekirdekli komplekslerin çeşitli iyonlar, özellikle anyonlar, yardımı ile birleştirilmesi ile iki ve üç çekirdekli metal kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri kütle spektroskopisi ve IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez kapsamında, Schiff bazlarının hazırlanması ve metal komplekslerinin sentezinde kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri ile birlikte alfabetik olarak çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri

Kullanılan Kimyasal Madde	Temin Edildiği Firma	Saflık Derecesi
1,3-diaminopropan	Sigma-Aldrich	$\geq$ %99
1,4-dioksan	Sigma-Aldrich	% 99,8
2,2-dimetil-1,3-diaminopropan	Sigma-Aldrich	% 99
2,6-dikloropiridin	Sigma-Aldrich	% 98
2-aminofenol	Sigma-Aldrich	% 99
3,5-dimetilpirazol	Sigma-Aldrich	% 99
Asetonitril	Sigma-Aldrich	% 99,8
Benzilamin	Sigma-Aldrich	% 99
CdBr ₂ .4H ₂ O	Merck	% 98

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri (devam)

Kullanılan Kimyasal Madde	Temin Edildiği Firma	Saflık Derecesi
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck	% 98
CdI_2	Merck	% 99
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	$\geq$ %98
CoCl_2	Merck	$\geq$ %98
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck	% 98
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	$\geq$ %99
Demir tozu	Merck	% 99
Derişik HCl	Sigma-Aldrich	% 37
Derişik NH_3	Sigma-Aldrich	$\geq$ %99,9
Dietilamin	Sigma-Aldrich	$\geq$ %99,5
Dietileter	Sigma-Aldrich	$\geq$ %99,5
Diglym	Sigma-Aldrich	%99,5
Etanol	Riedel-de-Haën	$\geq$ %99,8
HgCl_2	Merck	$\geq$ %99,5
Metalik sodyum	Sigma-Aldrich	$\geq$ %99,8
Metanol	Sigma-Aldrich	$\geq$ %99,9
N,N-dimetilformamit	Sigma-Aldrich	% 94
NaBH_4	Sigma-Aldrich	$\geq$ %98
NaN_3	Sigma-Aldrich	$\geq$ %99,5
NaNO_2	Sigma-Aldrich	$\geq$ %97
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	% 98

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri (devam)

Kullanılan Kimyasal Madde	Temin Edildiği Firma	Saflık Derecesi
NiCl ₂ .6H ₂ O	Merck	≥ %98
Piperidin	Sigma-Aldrich	≥ %99
Pirazol	Sigma-Aldrich	% 98
Salisilaldehit	Sigma-Aldrich	≥ %98
Trietilamin	Sigma-Aldrich	≥ %99
Tris-(2-aminoetil)amin	Sigma-Aldrich	% 96
ZnBr ₂	Merck	≥ %98
ZnCl ₂	Merck	≥ %97

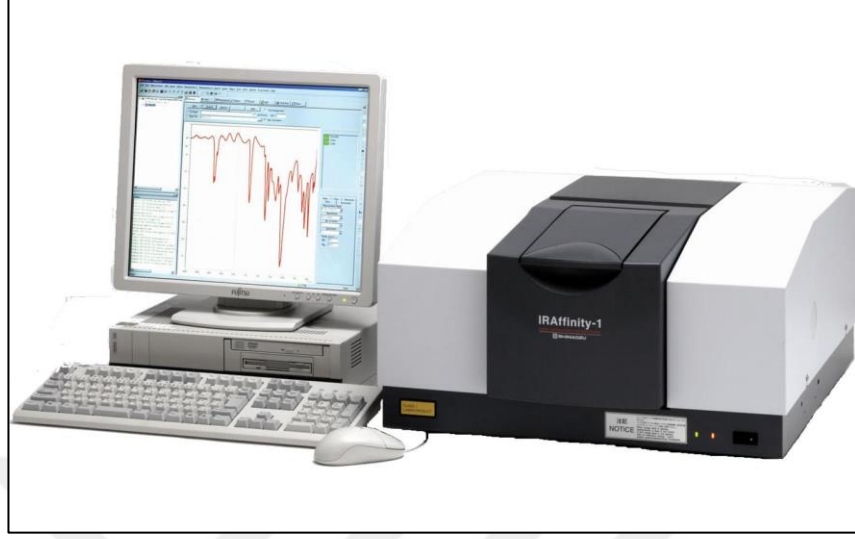
3.2 Kullanılan Cihazlar

Çalışmada, hazırlanan Schiff bazlarının karakterizasyonu ATR ekipmanlı Shimadzu IRAffinity-1 Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi (Şekil 3.1) ile gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan Schiff bazlarının ve bu Schiff bazlarından sentezlenen tek, iki ve çok çekirdekli metal komplekslerinin, Shimadzu GCMS QP2010-Plus Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometresinde (Şekil 3.2) Direkt Inlet (DI) numune giriş sistemi (Şekil 3.3) kullanılarak kütle spektrumları kaydedilmiştir.

Cihazın kütle ölçüm aralığı $m/z=1,5-1090$ olup iyonlaştırma potansiyeli 10-140 eV arasında ayarlanabilmektedir. Emisyon akımı ise 5-250 μA aralığındadır. İyon kaynağı en az 100 °C en fazla 350 °C olarak ayarlanabilmektedir. Elektronların elde edildiği filament, çift kat spiral sargı tipi renyumdan yapılmıştır. Dedektör, ikincil elektron

çoğaltıcı tüp içeren kuadrupol tipi kütle analizörüdür. Maksimum kütle tarama hızı 10000 u/s'dir.



Şekil 3.1 Shimadzu IRAffinity-1 spektrometresi



Şekil 3.2 Shimadzu GCMS QP2010-Plus gaz kromatografi kütle spektrometresi



Şekil 3.3 Direkt numune giriş sistemi

3.3 Deneylerin Yapılışı

Kütle spektrometresi ile gerçekleştirilen tüm deneylerde camdan yapılmış vial adı verilen özel numune hücreleri kullanıldı. Bu hücreler kütle spektrometresinde çalışılan sıcaklık aralığına dayanıklıdır. Sentezlenen Schiff bazları cam baget yardımıyla ezilerek küçük toz parçalarına ayrıldı. Temiz enjektör ucu yardımıyla çok az miktarda madde katı olarak viallere yerleştirildi, vial numune giriş probunun üst kısmına yerleştirildi ve düşmemesi için tasarlanmış olan kapak kapatılarak sıkıştırıldı. Direkt numune giriş probu iyon kaynağının hemen önünde yer alan kısma yerleştirildi ve bilgisayar programı aracılığıyla iyonlaştırma potansiyeli ayarlandı ve prob yerine yerleştirilerek hazırlanan yöntem ile kütle spektrumları elde edildi.

Çalışmada sentezlenen Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kütle spektrumları 30, 50, 70, 90, 110 eV iyonlaştırma potansiyeli uygulanarak kaydedildi. Her bir iyonlaştırma potansiyelinde MS'in kalibrasyonu için PFTBA (perflorotetrabutyl amin) ile tuning alındı. Ayarlanan potansiyelde PFTBA parçalanarak $m/z=69$, 219, 502 değerlerinde fragmentler oluşturur, bu değerlerden $m/z=69$ temel pik olarak elde edilmelidir. Cihazın çalışma parametreleri bu şekilde kalibre edildi. Kullanılan yöntemde iyon kaynağı sıcaklığı ve arayüz sıcaklığı 200 °C olarak ayarlandı. Direkt numune giriş probunun bulunduğu bölümün sıcaklığı 20 °C/dak artışlarla 350 °C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletildikten sonra soğumaya programlandı. Kütle

spektrumları $m/z=40-700$ aralığında kaydedildi. Sentezlenen Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin IR spektrumları ise EK 1’de verilmiştir.

3.4 Schiff Bazlarının Sentezlenmesi

Sentezlenen Schiff bazlarının adları ve çalışmada kullanılan kısaltmaları, mol kütleleri ile birlikte çizelge 3.2’de verilmiştir.

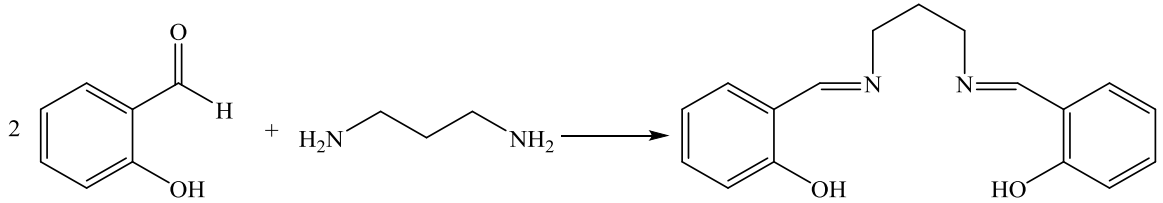
Çizelge 3.2 Sentezlenen Schiff bazlarının adları, kısaltmaları ve molekül kütleleri

	Schiff Bazının Adı	Kısaltması	Mol Kütleşi (g/mol)
1	Bis-N,N'-salisiliden-1,3-diaminopropan	LH ₂	282
2	Bis-N,N'-salisiliden-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan	LDMH ₂	310
3	Tris-N, N', N''-(salisiliden)-2-aminoetilamin	TRENSAL	458
4	N-salisiliden-benzilamin	NSBA	211
5	N-salisiliden-2-aminofenol	SAP	213
6	Bis-N,N'-(2-hidroksibenzil)-1,3-diaminopropan	L ^H H ₂	286
7	Bis-N,N'-(2-hidroksibenzil)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan	LDM ^H H ₂	314
8	Bis-2,6-(1-pirazolil)piridin	pp	211
9	Bis-3,5-dimetil-2,6-(1-pirazolil)piridin	dmpp	267

3.4.1 LH₂ ligandının sentezlenmesi

Tez çalışmasında hetero iki çekirdekli ve üç çekirdekli Schiff bazı metal komplekslerini hazırlamak için LH₂ diye gösterilen Bis-N,N'-salisiliden-1,3-diaminopropan ligandı sentezlenmiştir.

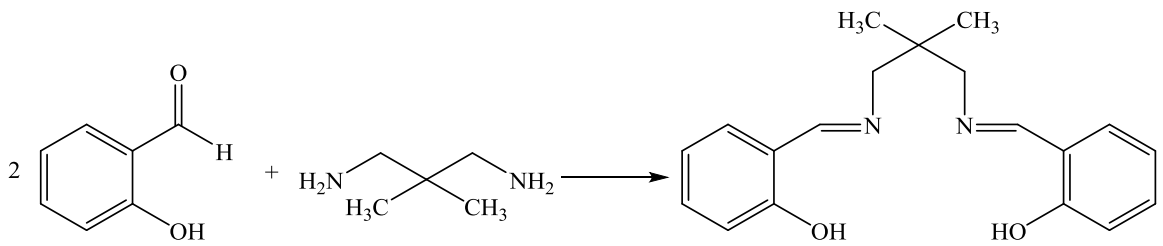
0,1 mol salisilaldehit (12,2 g) ve 0,05 mol 1,3-diaminopropan (3,7 g) ayrı beherlerde sırasıyla 100 mL ve 25 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. 1,3-diaminopropan çözeltisi salisiladehit çözeltisinin üzerine eklendi, karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. Oluşan parlak sarı renkli ligand vakumda süzöldü ve açık havada kurutuldu. Bu ligandın sentezine ait tepkime şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4 LH₂ sentezine ait tepkime

3.4.2 LDMH₂ ligandının sentezlenmesi

0,1 mol salisilaldehit (12,2 g) ve 0,05 mol 2,2-dimetil-1,3-propandiamin (5,1 g) ayrı beherlerde sırasıyla 100 mL ve 50 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. 2,2-dimetil-1,3-propandiamin çözeltisi salisiladehit çözeltisinin üzerine eklendi, karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. Oluşan parlak sarı renkli ligand vakumda süzöldü ve açık havada kurutuldu. Bu ligandın sentezine ait tepkime şekil 3.5'te verilmiştir.

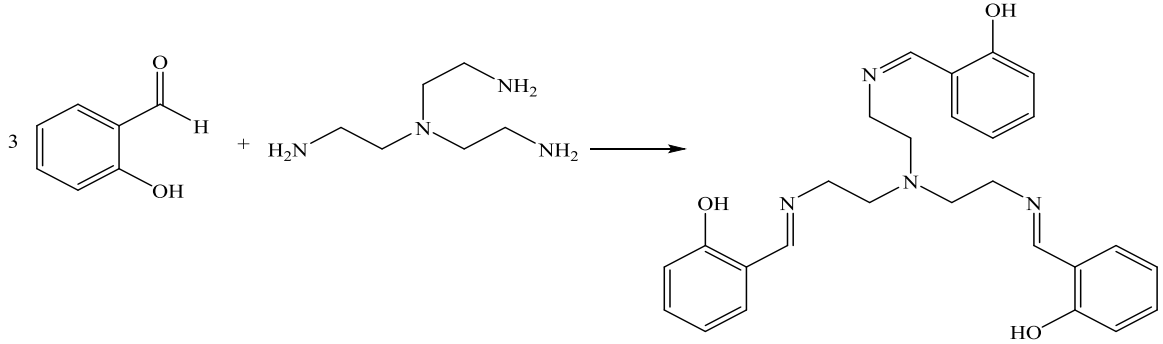


Şekil 3.5 LDMH₂ sentezine ait tepkime

3.4.3 TRENSAL ligandının sentezlenmesi

0,06 mol salisilaldehit (7,32 g) ve 0,02 mol Tris-(2-aminoetil)amin (TREN; 2,9 g) ayrı ayrı 50 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. TREN çözeltisi salisilaldehit çözeltisinin

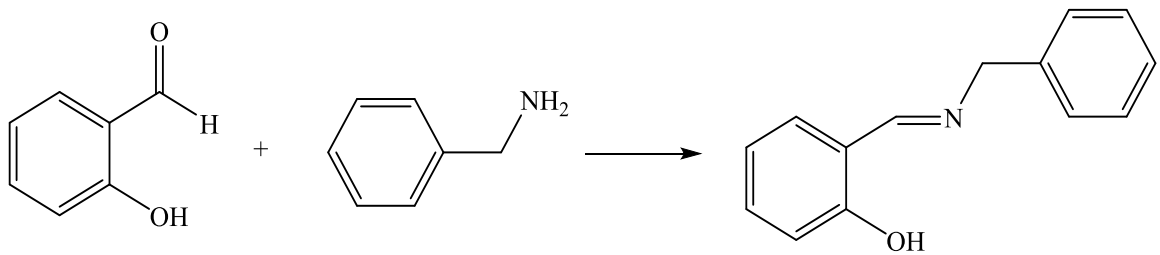
üzerine eklendi ve karışım kaynama sıcaklığında 5 dakika bekletildi. Oluşan sarı-turuncu renkli ligand vakumda süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Bu ligandın sentezine ait tepkime şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6 TRENSAL sentezine ait tepkime

3.4.4 NSBA ligandının sentezlenmesi

0,02 mol salisilaldehit (2,44 g) ve 0,02 mol benzilamin (2,14 g) ayrı ayrı 50 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Benzilamin çözeltisi salisilaldehit çözeltisinin üzerine eklendi ve kaynama sıcaklığında 20 dakika ısıtıldı. Oluşan parlak sarı renkli ligand vakumda süzüldü ve açık havada kurutuldu. Bu ligandın sentezine ait tepkime şekil 3.7'de verilmiştir.

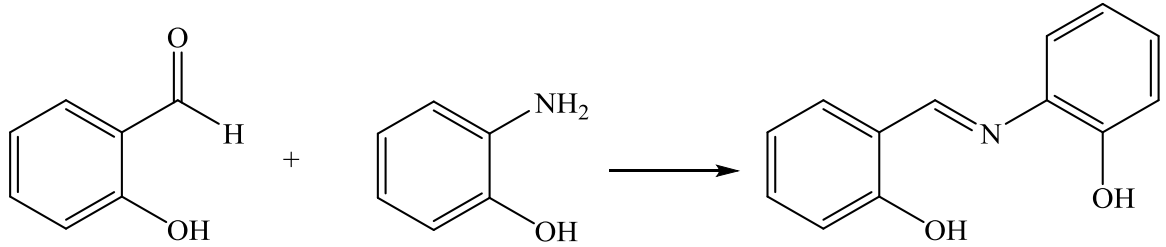


Şekil 3.7 NSBA sentezine ait tepkime

3.4.5 SAP ligandının sentezlenmesi

0,04 mol salisilaldehit (4,88 g) ve 0,04 mol 2-aminofenol (4,36 g) ayrı beherlerde sırasıyla 50 mL ve 100 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. 2-aminofenol çözeltisi

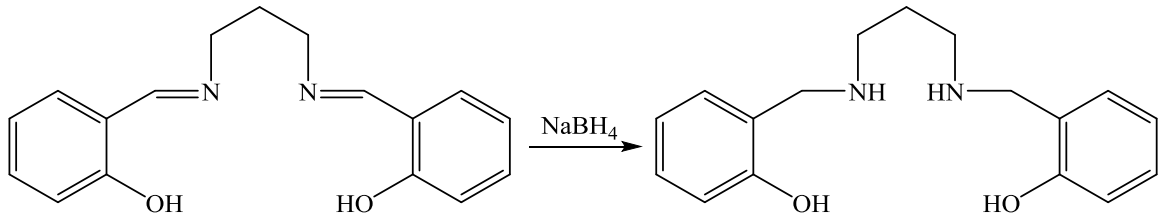
salisilaldehit çözeltisinin üzerine eklendi ve kaynama sıcaklığında 5 dakika ısıtıldı. Oluşan parlak kırmızı renkli ligand vakumda süzildükten sonra açık havada kurutuldu. Bu ligandın sentezine ait tepkime şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.8 SAP sentezine ait tepkime

3.4.6 L^HH₂ ligandının sentezlenmesi

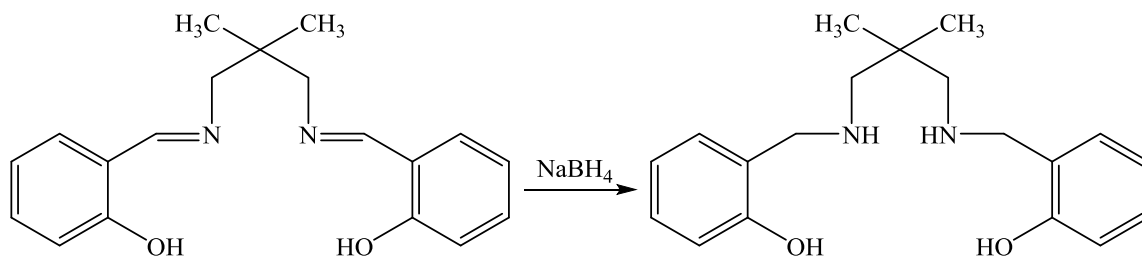
0,01 mol LH₂ (2,8 g) 100 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. LH₂ tamamen indirgeninceye kadar NaBH₄ ilave edildi, 3 saat boyunca yaklaşık 4 °C’de bekletildi. Oluşan beyaz renkli ligand vakumda süzüldü ve açık havada kurutuldu. Bu ligandın sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.9 L^HH₂ sentezine ait tepkime

3.4.7 LDM^HH₂ ligandının sentezlenmesi

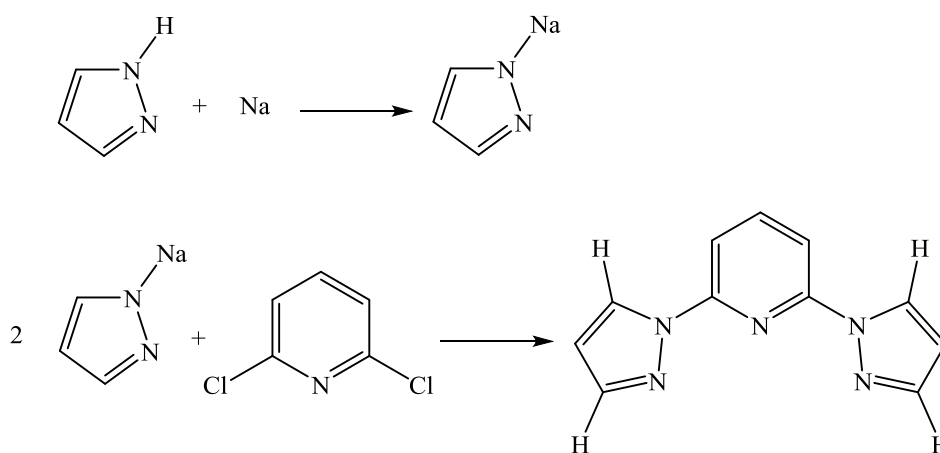
0,01 mol LDMH₂ (3,1 g) 100 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü ve LDMH₂ tamamen indirgenene kadar NaBH₄ ilave edildikten sonra 3 saat boyunca yaklaşık 0 °C’de bekletildi. Oluşan beyaz renkli ligand vakumda süzüldü ve havada kurutuldu. Bu ligandın sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.10’da verilmiştir.



Şekil 3.10 LDMH₂^H sentezine ait tepkime

3.4.8 pp ligandının sentezlenmesi

0,1 mol pirazol (6,8 g) iki ağızlı balona alındı, 100 mL diglym çözücüsü eklenerek oda sıcaklığında çözüldü. 0,1 mol metalik sodyum (2,3 g) karışıma eklendi ve 3 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Kalan sodyum parçaları çıkartıldıktan sonra karışıma 0,05 mol 2,6-dikloropiridin (7,4 g) eklendi ve kaynama sıcaklığında 3 saat boyunca ısıtıldı. Oluşan beyaz-krem renkli ligand vakumda süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Bu ligandın sentezine ait tepkime şekil 3.11’de verilmiştir.

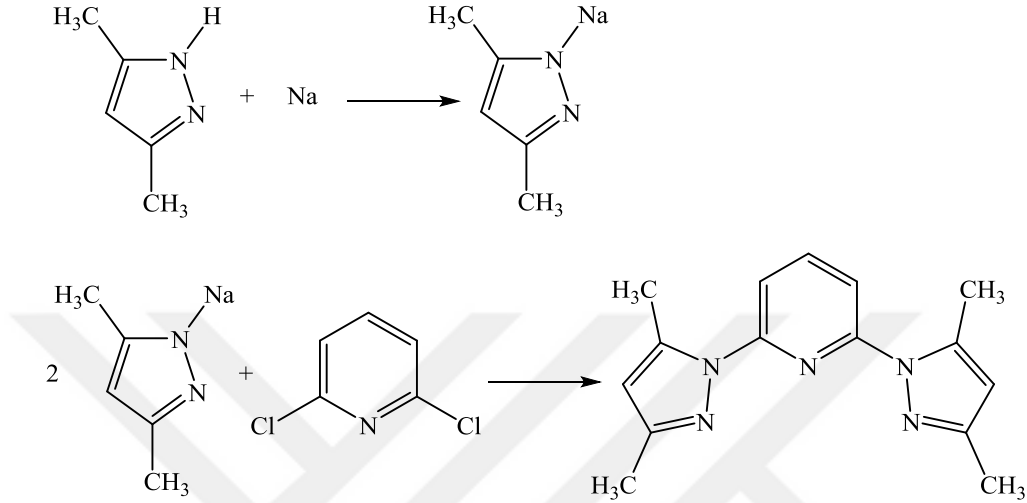


Şekil 3.11 pp sentezine ait tepkime

3.4.9 dmpp ligandının sentezlenmesi

0,1 mol 3,5-dimetilpirazol (9,6 g) iki ağızlı balona alındı ve 100 mL diglym eklenerek oda sıcaklığında çözüldü. 0,1 mol metalik sodyum (2,3 g) karışıma eklendi ve 3 saat

boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Kalan sodyum parçaları çıkartıldıktan sonra karışıma 0,05 mol 2,6-dikloropiridin (7,4 g) eklendikten sonra kaynama sıcaklığında 3 saat boyunca ısıtıldı. Oluşan beyaz-krem renkli ligand vakumda süzülde ve vakum etüvünde kurutuldu. Bu ligandın sentezine ait tepkime şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.12 dmpp sentezine ait tepkime

3.5 Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezlenmesi

Bu tez çalışmasında elektron iyonlaştırma yöntemiyle incelenen koordinasyon bileşikleri iki grup halinde toplanmıştır:

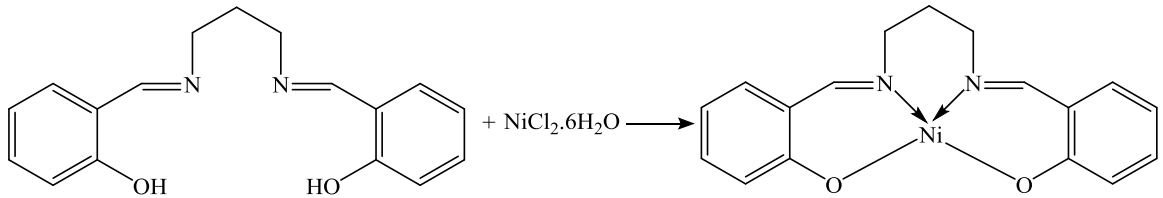
Metal iyonu ile fenolat üzerinden bağlanan koordinasyon bileşikleri: Bu koordinasyon bileşiklerinde başka donör atomlar bulunabilir ve bunlar da koordinasyona katılabilir ancak bu koordinasyon bileşiklerinde metal iyonunun yükü fenolat veya karboksilat grupları tarafından nötrale edilmiştir. Bileşikte metal iyonunun yükünü nötrale edecek bir başka halojen veya yalancı halojen olmayan bileşiklerdir.

Fenolik oksijen üzerinden bağlanmayan, metal iyonunun yükü bir halojen veya yalancı halojen ile nötrale edilen koordinasyon bileşikleri: Bu komplekslerde ligand ve metal iyonu arasında kurulan bağların hepsi koordine kovalent bağdır.

Bu tez çalışmasında incelenen koordinasyon bileşikleri iki basamakta hazırlanmıştır. Öncelikle Bis- N,N'-salisiliden-1,3-diaminopropan Schiff bazı ile nikel(II) ve bakır(II) iyonu arasında tek çekirdekli Bis-N,N'-salisiliden-1,3-propandiaminato nikel(II) ve Bis-N,N'-salisiliden-1,3-propandiaminato bakır(II) kompleksleri sentezlenmiş, daha sonra bu tek çekirdekli komplekslerin çeşitli metal tuzlarıyla tepkimesi ile iki ve üç çekirdekli koordinasyon bileşikleri hazırlanmıştır. Ayrıca ONNO tipindeki Schiff bazlarının indirgenmiş formları ($L^H H_2$, $LDM^H H_2$) ilgili metal tuzlarıyla tepkimeye sokularak iki ve üç çekirdekli koordinasyon bileşikleri sentezlenmiştir.

3.5.1 NiL kompleksinin sentezlenmesi

0,005 mol LH_2 (1,41 g) 50 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 10 mL derişik NH_3 ilave edildi. Bu çözeltiye 0,005 mol $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 'ın (1,19 g) 25 mL sıcak sudaki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı ve kompleksin çökmesi için karışım oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan açık yeşil renkli $NiL \cdot NH_3$ kompleksi vakumda süzöldü ve 140 °C'de etüvde kurutuldu. Kurutma neticesinde kahverenkli NiL kompleksi elde edildi. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.13'te verilmiştir.

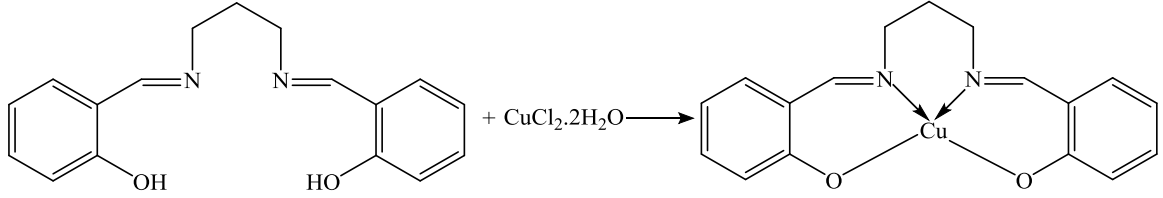


Şekil 3.13 NiL sentezlenmesine ait tepkime

3.5.2 CuL kompleksinin sentezlenmesi

0,005 mol LH_2 (1,41 g) 50 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 1 mL trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye 0,005 mol $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 'ın (0,85 g) 25 mL sıcak sudaki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı ve kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan koyu yeşil CuL kompleksi vakumda

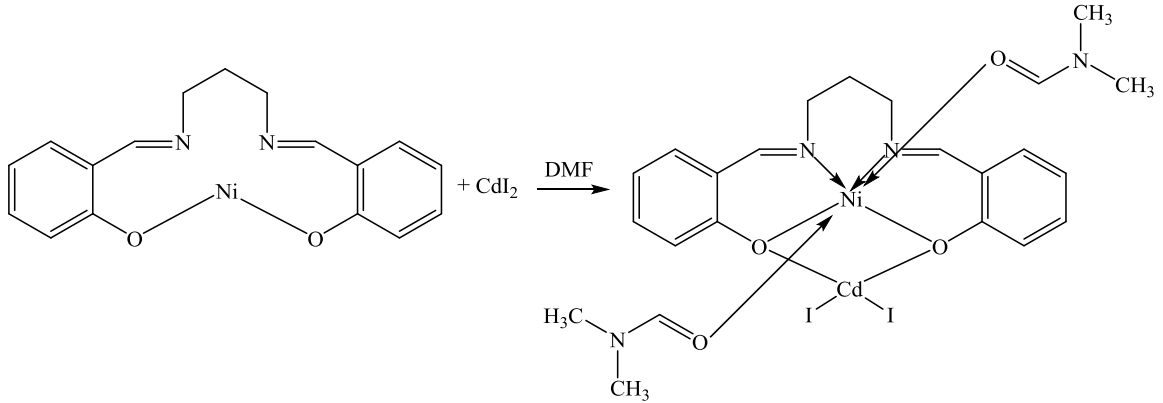
süzüldü ve 140 °C’de etüvde kurutuldu. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.14’te verilmiştir.



Şekil 3.14 CuL sentezlenmesine ait tepkime

3.5.3 NiL.CdI₂.(DMF)₂ kompleksinin sentezlenmesi

0,001 mol NiL (0,338 g) 40 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,001 mol CdI₂’ün (0,366 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldıktan sonra kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.15’te verilmiştir.

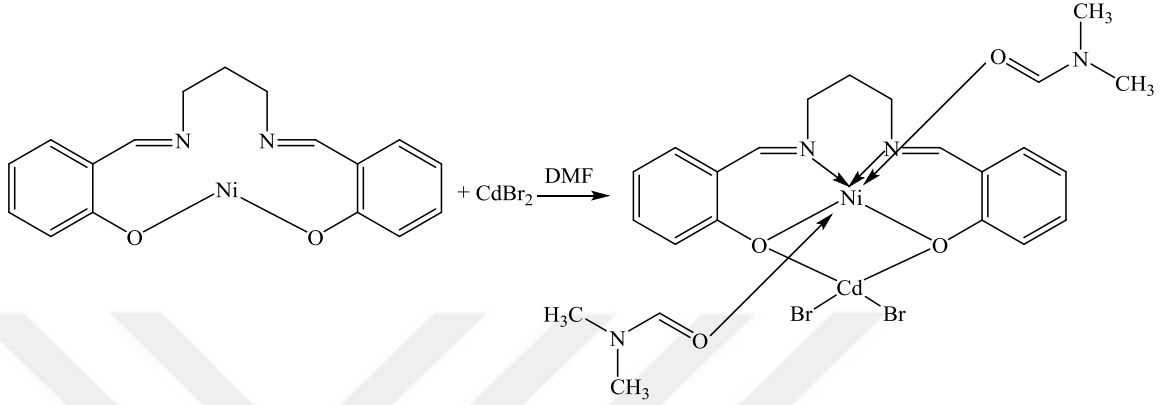


Şekil 3.15 NiL.CdI₂.(DMF)₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.4 NiL.CdBr₂.(DMF)₂ kompleksinin sentezlenmesi

0,001 mol NiL (0,338 g) 40 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,001 mol CdBr₂.4H₂O’ın (0,344 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi

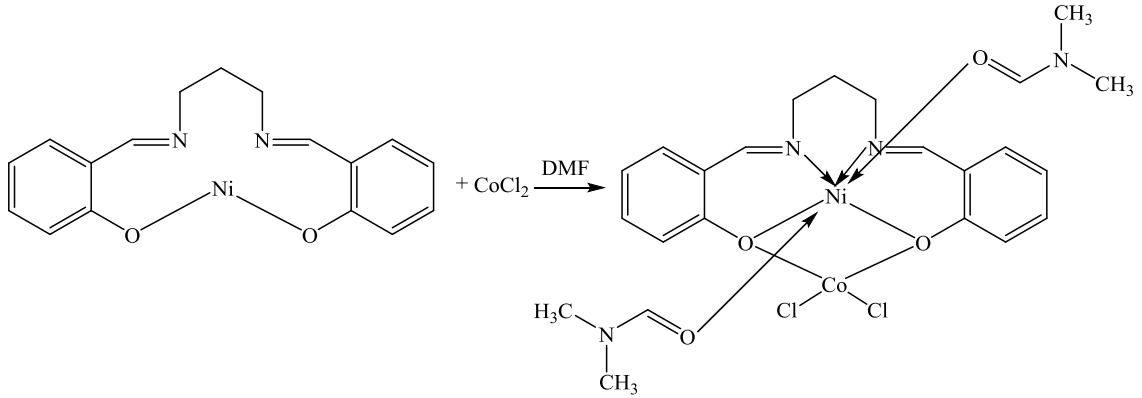
eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı ve kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.16’da verilmiştir.



Şekil 3.16 NiL.CdCl₂.(DMF)₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.5 NiL.CoCl₂.(DMF)₂ kompleksinin sentezlenmesi

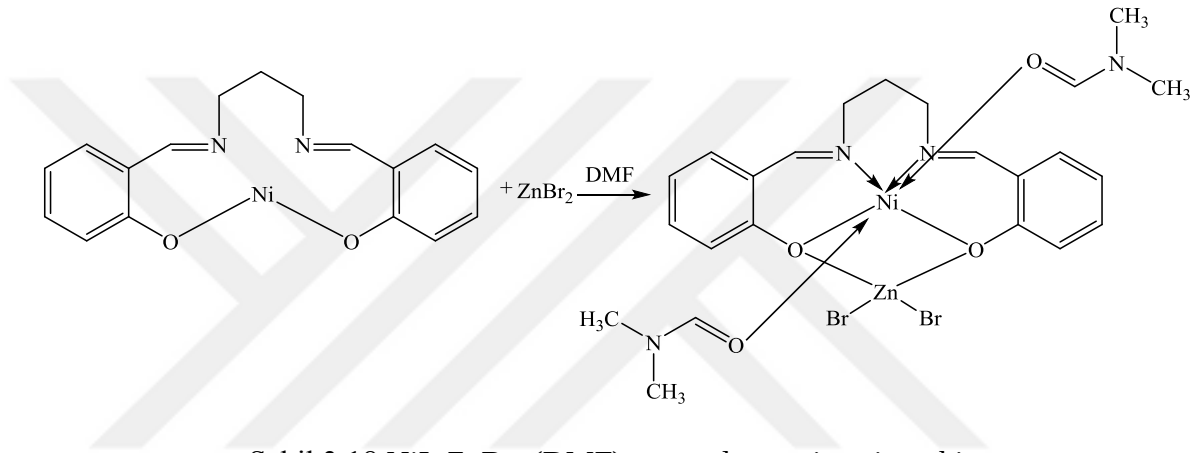
0,001 mol NiL (0,338 g) 40 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,001 mol CoCl₂.6H₂O’ın (0,238 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı ve kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.17’de verilmiştir.



Şekil 3.17 NiL.CoCl₂.(DMF)₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.6 NiL.ZnBr₂.(DMF)₂ kompleksinin sentezlenmesi

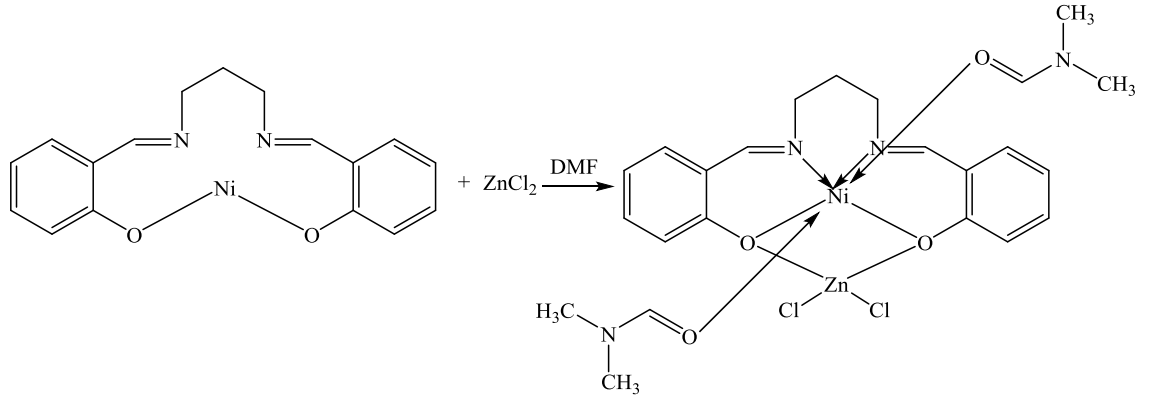
0,001 mol NiL (0,338 g) 40 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,001 mol ZnBr₂'ün (0,225 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı ve kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzülür ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.18'de verilmiştir.



Şekil 3.18 NiL.ZnBr₂.(DMF)₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.7 NiL.ZnCl₂.(DMF)₂ kompleksinin sentezlenmesi

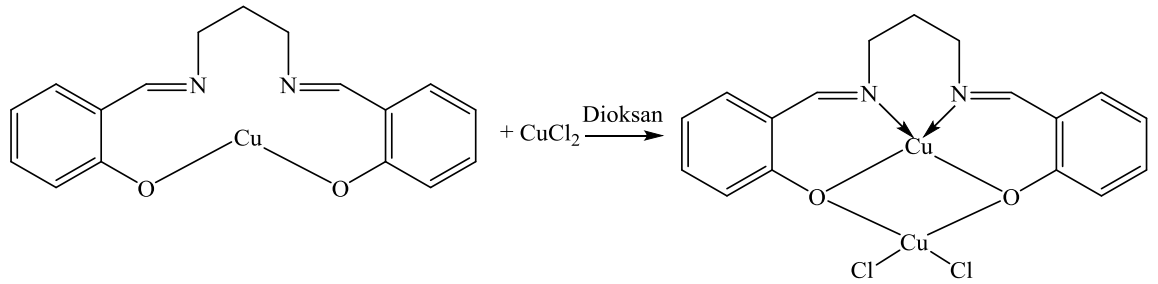
0,001 mol NiL (0,338 g) 40 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,001 mol ZnCl₂'ün (0,136 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı ve kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzülür ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.19'da verilmiştir.



Şekil 3.19 NiL.ZnCl₂.(DMF)₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.8 CuL.CuCl₂ kompleksinin sentezlenmesi

0,001 mol CuL (0,343 g) 40 mL 1,4-dioksan içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,001 mol CuCl₂.2H₂O'nun (0,170 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.20'de verilmiştir.

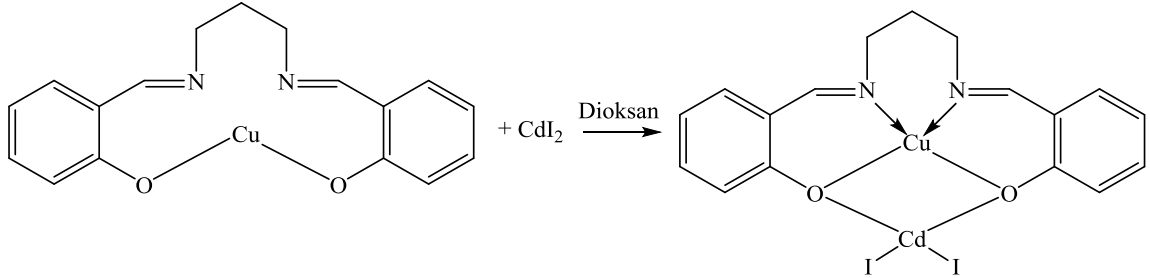


Şekil 3.20 CuL.CuCl₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.9 CuL.CdI₂ kompleksinin sentezlenmesi

0,001 mol CuL (0,343 g) 40 mL 1,4-dioksan içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,001 mol CdI₂'ün (0,366 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında

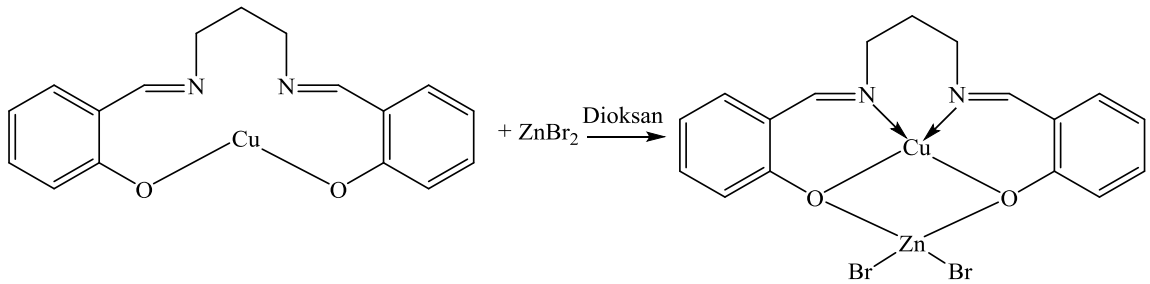
birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.21’de verilmiştir.



Şekil 3.21 CuL.CdI₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.10 CuL.ZnBr₂ kompleksinin sentezlenmesi

0,001 mol CuL (0,343 g) 40 mL 1,4-dioksan içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,001 mol ZnBr₂’ün (0,225 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.22’de verilmiştir.

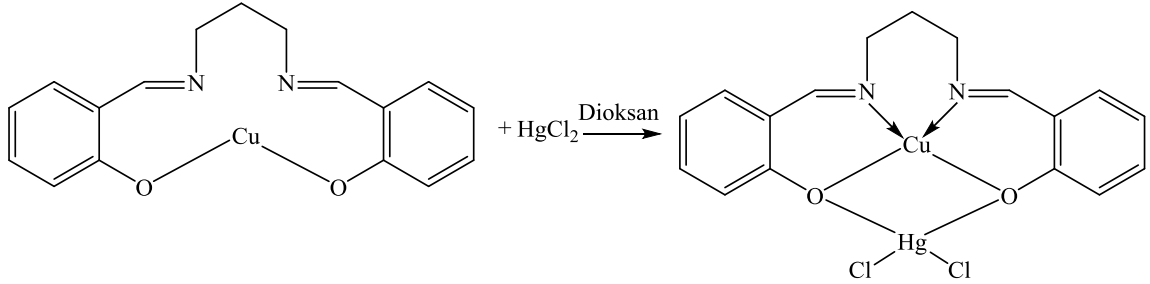


Şekil 3.22 CuL.ZnBr₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.11 CuL.HgCl₂ kompleksinin sentezlenmesi

0,001 mol CuL (0,343 g) 40 mL 1,4-dioksan içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,001 mol HgCl₂’ün (0,271 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi.

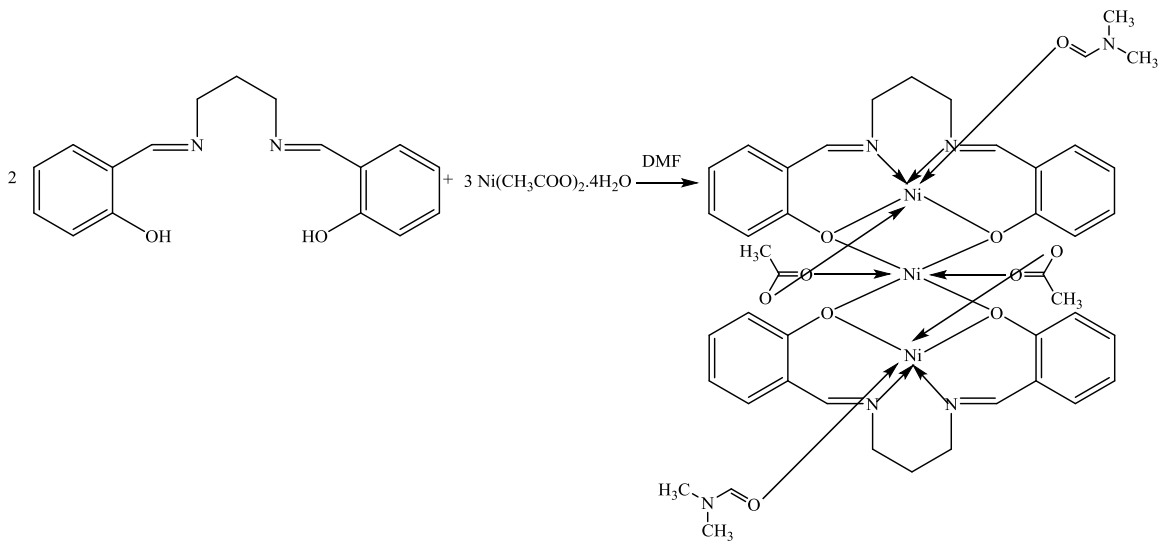
Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.23'te verilmiştir.



Şekil 3.23 CuL.HgCl₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.12 (NiL)₂.Ni(CH₃COO)₂.(DMF)₂ kompleksinin sentezlenmesi

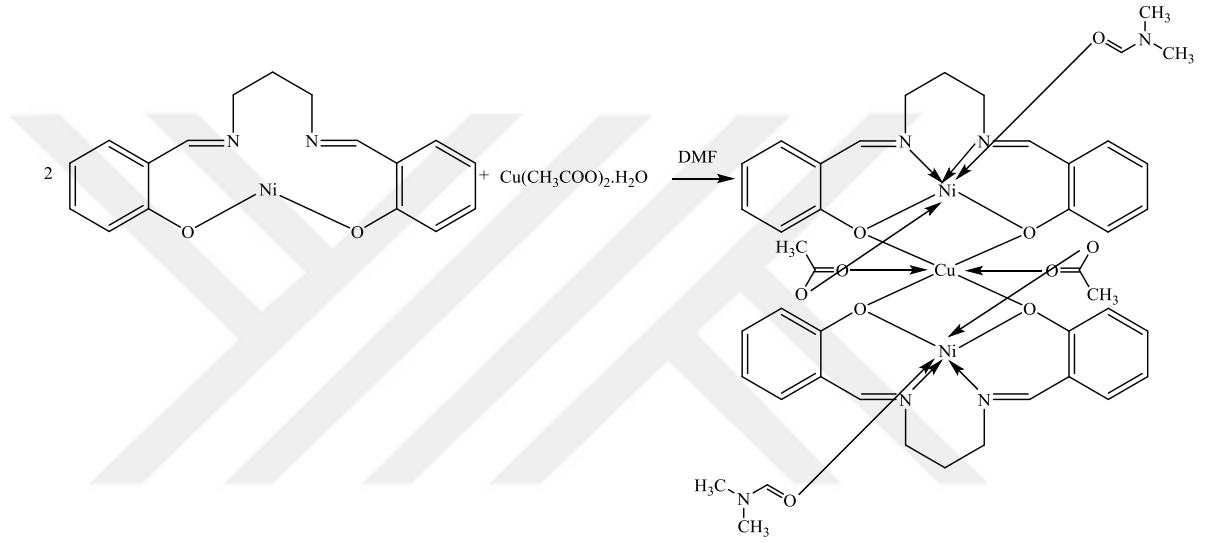
0,0015 mol NiL (0,423 g) 50 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,00225 mol Ni(CH₃COO)₂.4H₂O'ın (0,560 g) 30 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.24'te verilmiştir.



Şekil 3.24 (NiL)₂.Ni(CH₃COO)₂.(DMF)₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.13 (NiL)₂.Cu(CH₃COO)₂.(DMF)₂ kompleksinin sentezlenmesi

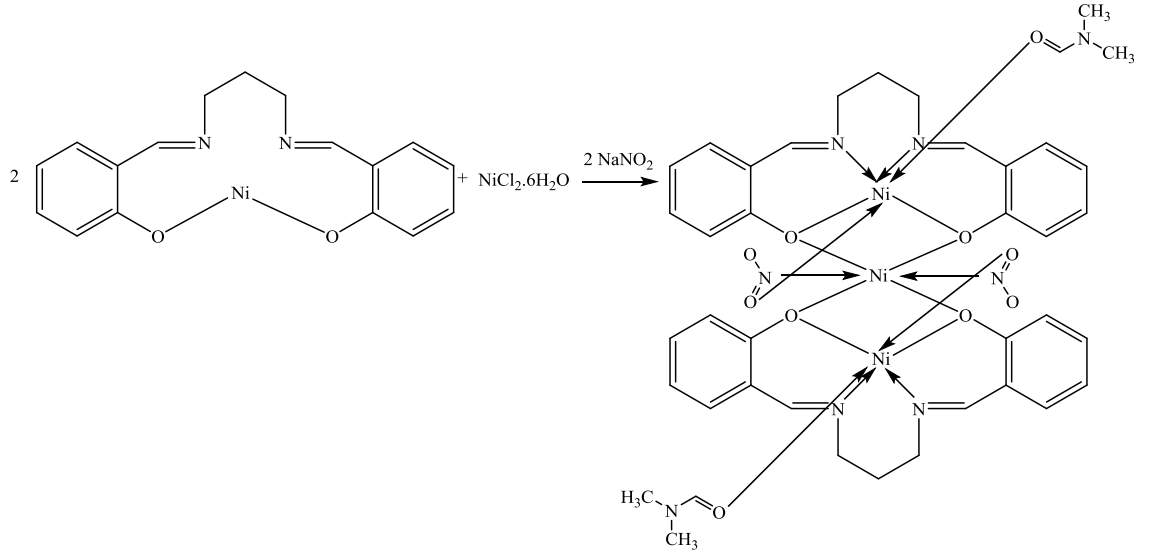
0,001 mol NiL (0,338 g) 50 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,0005 mol Cu(CH₃COO)₂.H₂O'ın (0,100 g) 30 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.25'te verilmiştir.



Şekil 3.25 (NiL)₂.Cu(CH₃COO)₂.(DMF)₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.14 (NiL)₂.Ni(NO₂)₂.(DMF)₂ kompleksinin sentezlenmesi

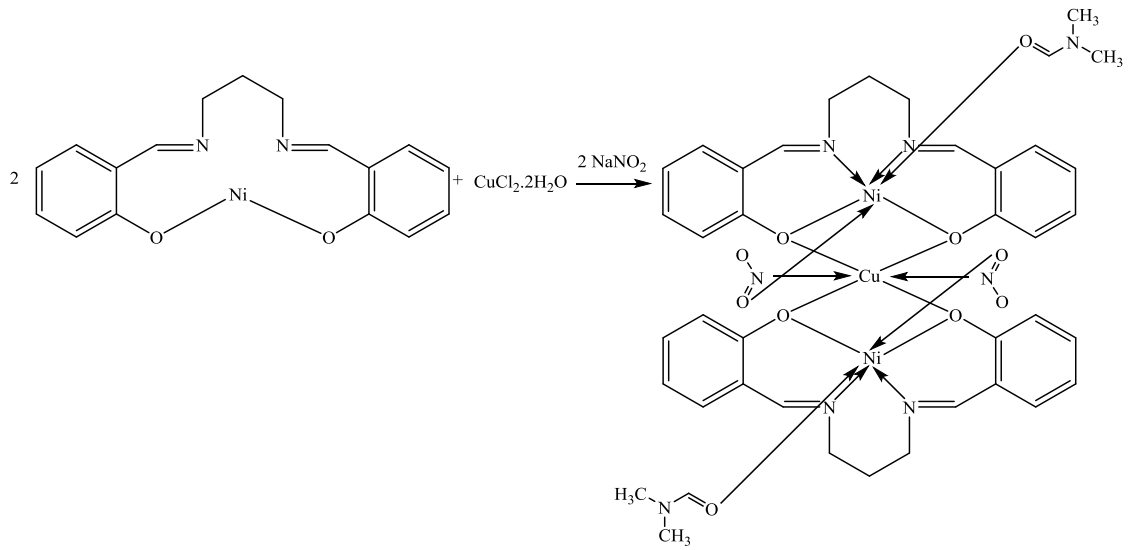
0,001 mol NiL (0,338 g) 50 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,0005 mol NiCl₂.6H₂O'ın (0,120 g) 15 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışıma 0,001 mol NaNO₂'in (0,069 g) 10 mL sıcak sudaki çözeltisi ilave edilerek kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.26'da verilmiştir.



Şekil 3.26 $(\text{NiL})_2.\text{Ni}(\text{NO}_2)_2.(\text{DMF})_2$ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.15 $(\text{NiL})_2.\text{Cu}(\text{NO}_2)_2.(\text{DMF})_2$ kompleksinin sentezlenmesi

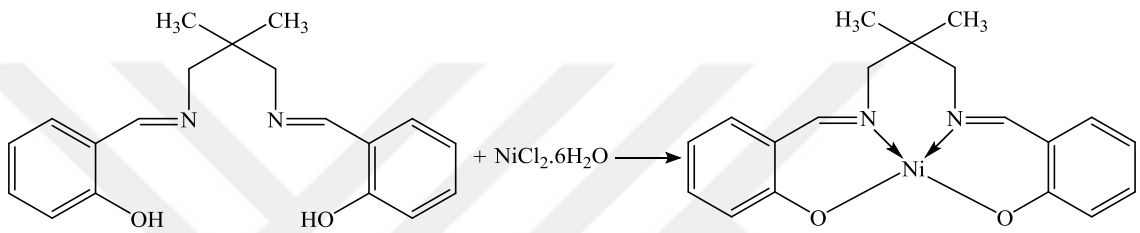
0,001 mol NiL (0,338 g) 50 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,0005 mol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0,085 g) 15 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışıma 0,001 mol NaNO_2 'in (0,069 g) 10 mL sıcak sudaki çözeltisi ilave edilerek kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.27'de verilmiştir.



Şekil 3.27 $(\text{NiL})_2.\text{Cu}(\text{NO}_2)_2.(\text{DMF})_2$ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.16 NiLDM kompleksinin sentezlenmesi

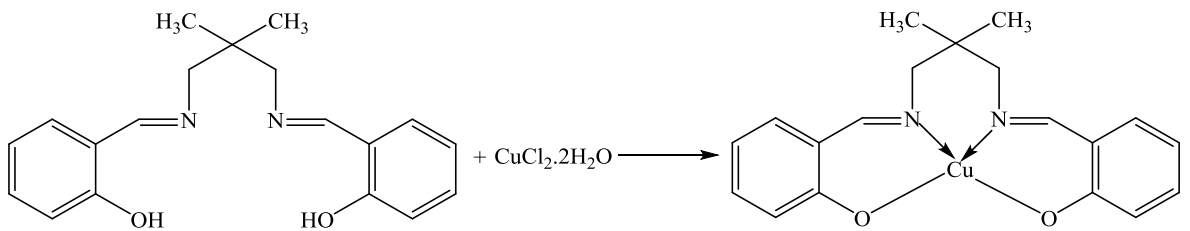
0,005 mol LDMH₂ (1,55 g) 50 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 10 mL derişik NH₃ ilave edildi. Bu çözeltiye 0,005 mol NiCl₂.6H₂O'ın (1,19 g) 25 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığında 5 dakika ısıtıldı ve kompleksin çökmesi için karışım oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzöldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.28'de verilmiştir.



Şekil 3.28 NiLDM sentezlenmesine ait tepkime

3.5.17 CuLDM kompleksinin sentezlenmesi

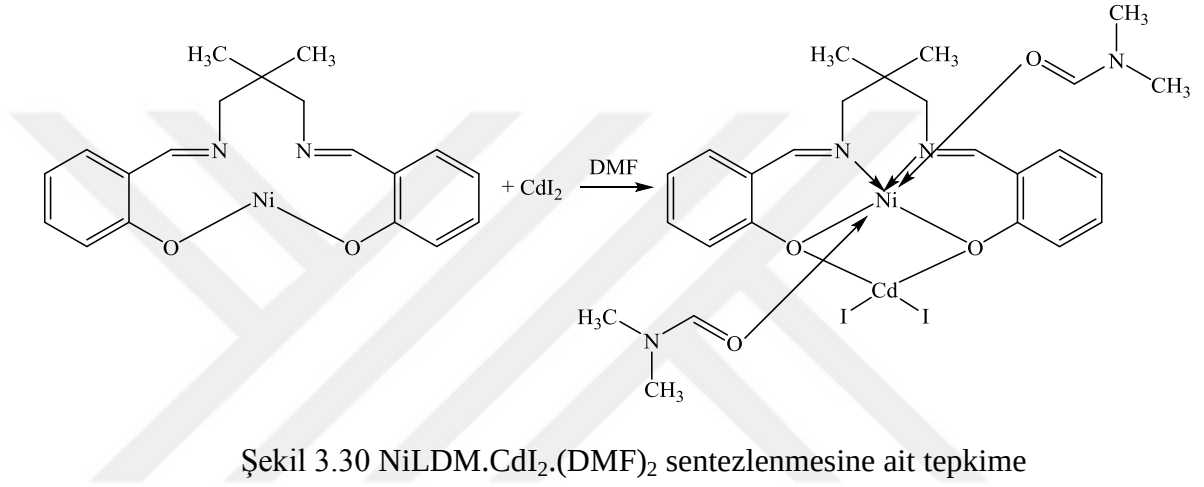
0,005 mol LDMH₂ (1,55 g) 50 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 1 mL trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye 0,005 mol CuCl₂.2H₂O'ın (0,85 g) 25 mL sıcak sudaki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı ve kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzöldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.29'da verilmiştir.



Şekil 3.29 CuLDM sentezlenmesine ait tepkime

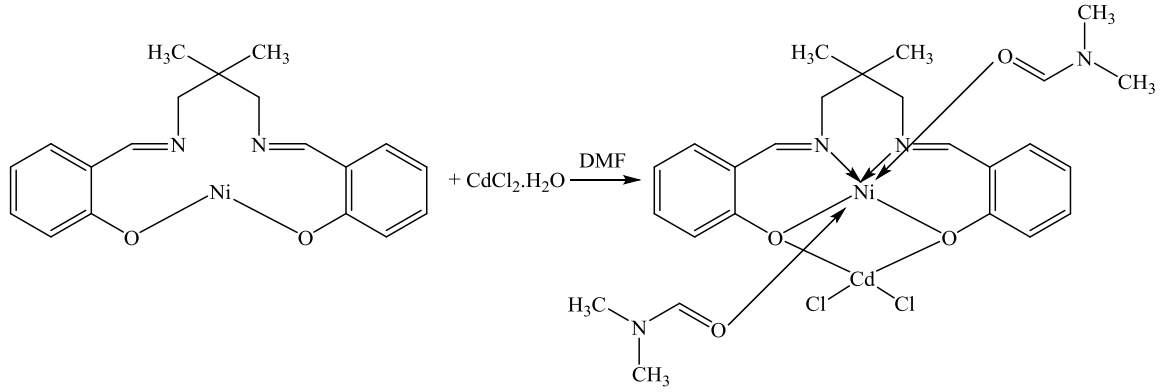
3.5.18 NiLDM.CdI₂.(DMF)₂ kompleksinin sentezlenmesi

0,001 mol NiLDM (0,367 g) 40 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,001 mol CdI₂'ün (0,366 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.30'da verilmiştir.



3.5.19 NiLDM.CdCl₂.(DMF)₂ kompleksinin sentezlenmesi

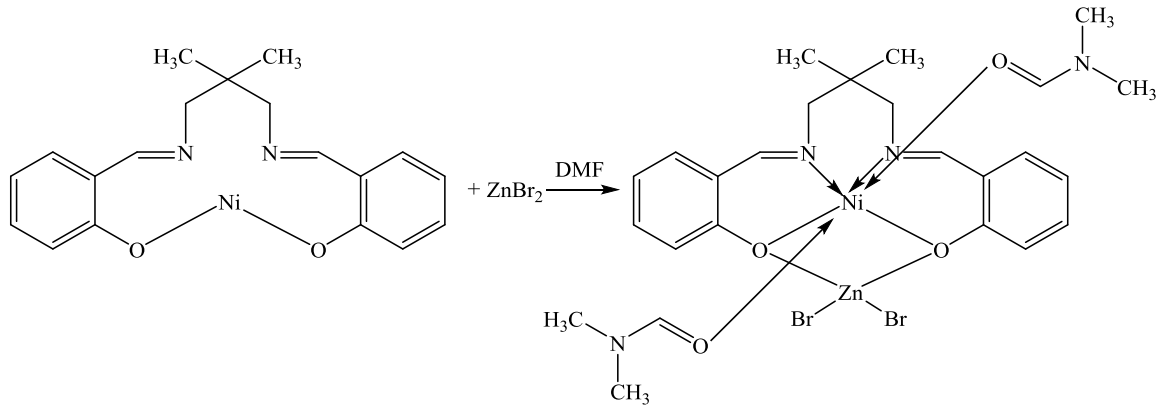
0,001 mol NiLDM (0,367 g) 40 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,001 mol CdCl₂.H₂O'ın (0,201 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.31'de verilmiştir.



Şekil 3.31 NiLDM.CdCl₂.(DMF)₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.20 NiLDM.ZnBr₂.(DMF)₂ kompleksinin sentezlenmesi

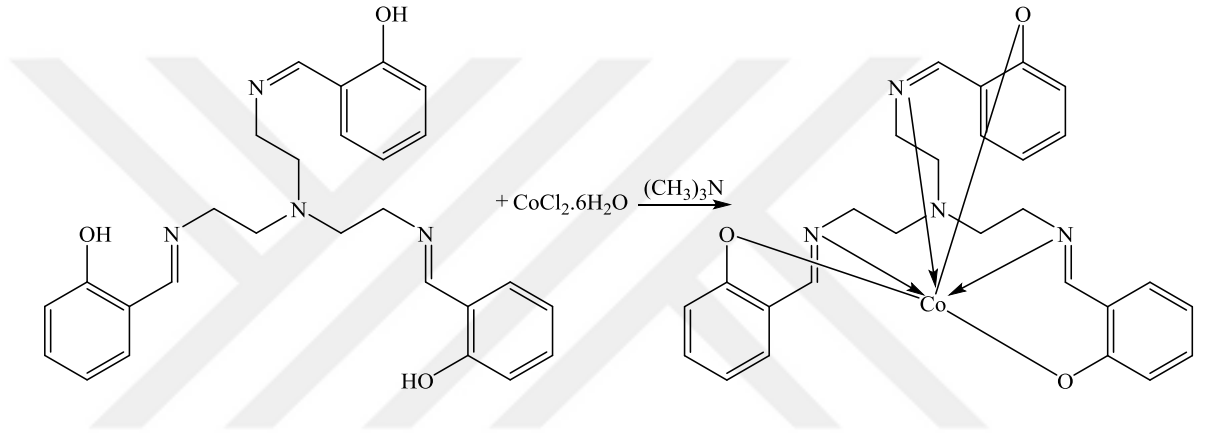
0,001 mol NiLDM (0,367 g) 40 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,001 mol ZnBr₂'ün (0,225 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzülür ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.32'de verilmiştir.



Şekil 3.32 NiLDM.ZnBr₂.(DMF)₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.21 Co-trensals kompleksinin sentezlenmesi

0,001 mol TRENSAL (0,458 g) 40 mL asetonitril içerisinde ısıtılarak çözöldü ve üzerine 0,25 mL trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye 0,001 mol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0,236 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığında 5 dakika ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzöldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.33'te verilmiştir.



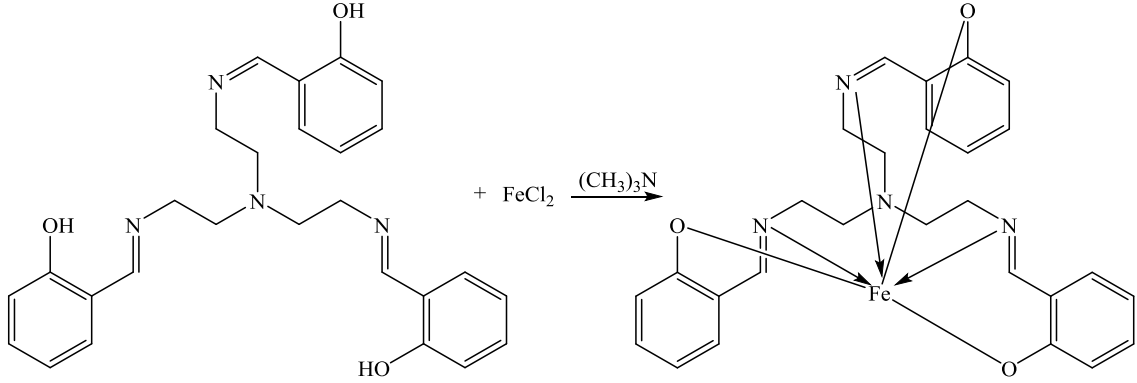
Şekil 3.33 Co-trensals sentezlenmesine ait tepkime

3.5.22 Fe-trensals kompleksinin sentezlenmesi

FeCl₂ eldesi: Sıcak su banyosunda bulunan behere 10 g demir tozu konuldu, 75 mL derişik HCl içerisinde ısıtılarak çözöldü, 1 saat boyunca 75 °C'de su banyosunda bekletildi. Çözelti 0 °C'de soğutuldu. Yeşil renkli FeCl₂ vakumda süzöldü ve dietileter ile birkaç kez yıkandı.

0,001 mol TRENSAL (0,458 g) 40 mL asetonitril içerisinde ısıtılarak çözöldü ve üzerine 0,25 mL trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye 0,0013 mol FeCl₂'ün (0,164 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığında 5 dakika ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzöldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen

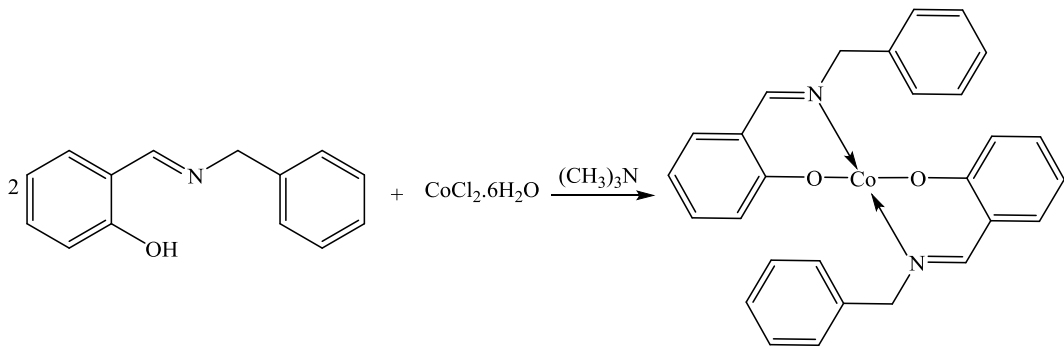
ağız kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.34’te verilmiştir.



Şekil 3.34 Fe-trensals sentezlenmesine ait tepkime

3.5.23 CoNSBA kompleksinin sentezlenmesi

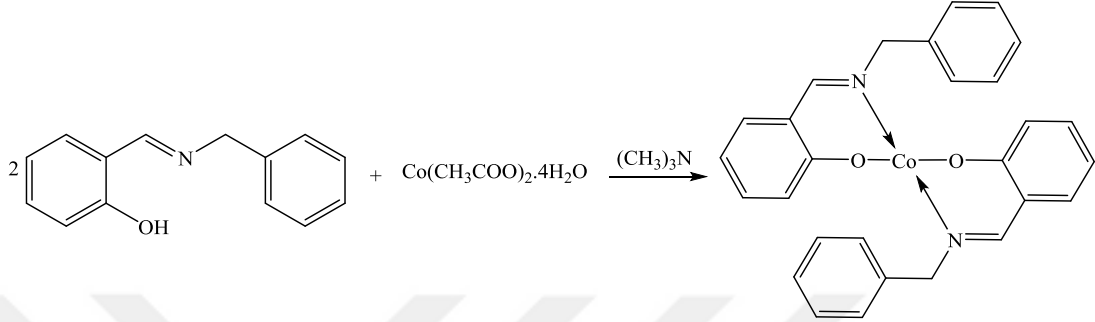
CoCl₂.6H₂O kullanarak: 0,003 mol NSBA (0,633 g) 50 mL asetonitril içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0,5 mL trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye 0,001 mol CoCl₂.6H₂O’nun (0,238 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığında 5 dakika ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağız kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.35’te verilmiştir.



Şekil 3.35 CoCl₂’den CoNSBA sentezlenmesine ait tepkime

Co(CH₃COO)₂.4H₂O kullanarak: 0,003 mol NSBA (0,633 g) 50 mL asetonitril içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,001 mol Co(CH₃COO)₂.4H₂O’nun (0,249 g)

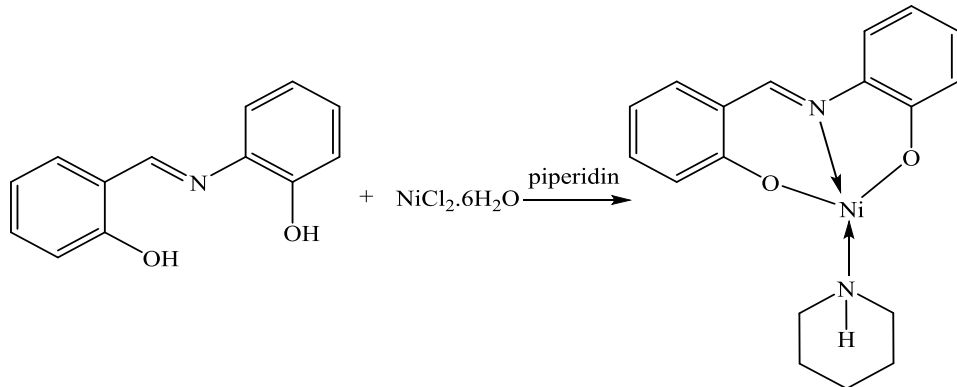
20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığında 5 dakika ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.36’da verilmiştir.



Şekil 3.36 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ’tan CoNSBA sentezlenmesine ait tepkime

3.5.24 NiSAP:piperidin kompleksinin sentezlenmesi

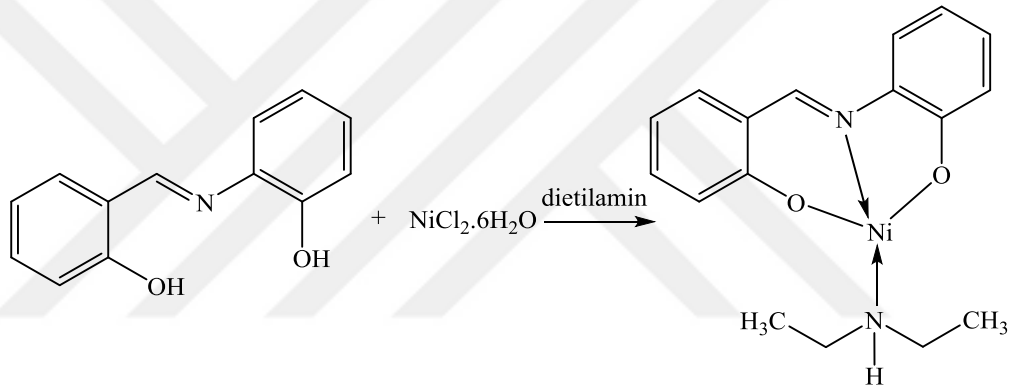
0,003 mol SAP (0,640 g) 75 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 25 mL asetonitril ilave edildi. Çözeltiye 1,5 mL piperidin eklenerek kaynama sıcaklığında 5 dakika ısıtıldı. Bu çözeltiye 0,003 mol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,71 g) 25 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığında 2 dakika ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.37’de verilmiştir.



Şekil 3.37 NiSAP:pip sentezlenmesine ait tepkime

3.5.25 NiSAP:dietilamin kompleksinin sentezlenmesi

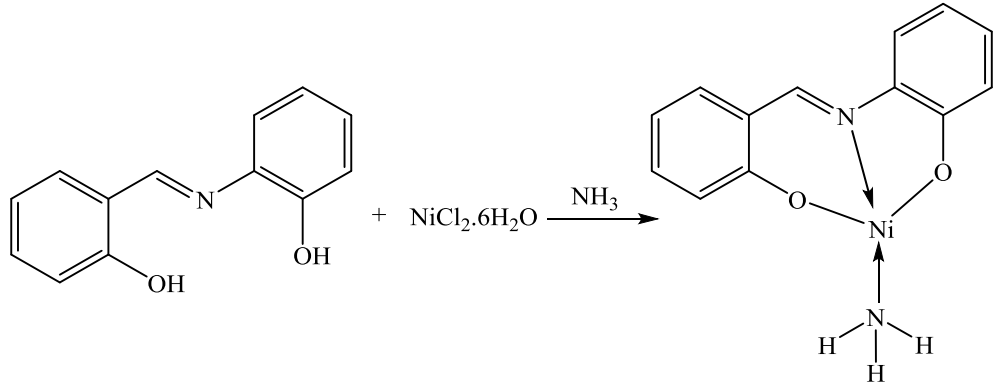
0,003 mol SAP (0,640 g) 75 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 25 mL asetonitril ilave edildi. Çözeltiye 5 mL dietilamin eklenerek kaynama sıcaklığında 5 dakika ısıtıldı. Bu çözeltiye 0,003 mol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,71 g) 25 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığında 2 dakika ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.38’de verilmiştir.



Şekil 3.38 NiSAP:Et₂NH sentezlenmesine ait tepkime

3.5.26 NiSAP:NH₃ kompleksinin sentezlenmesi

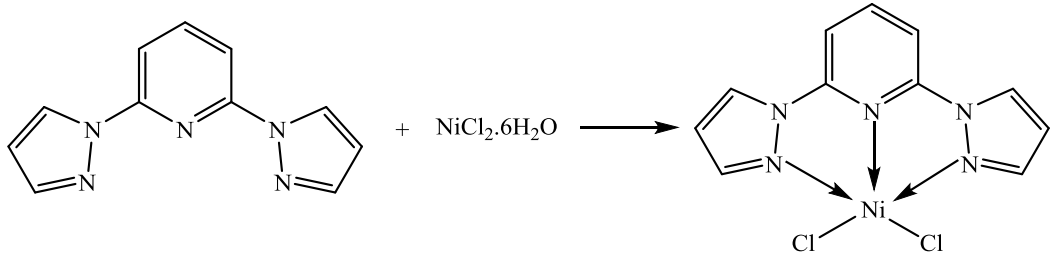
0,003 mol SAP (0,640 g) 75 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 25 mL asetonitril ilave edildi. Çözeltiye 5 mL amonyak eklenerek kaynama sıcaklığında 5 dakika ısıtıldı. Bu çözeltiye 0,003 mol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,71 g) 25 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığında 2 dakika ısıtıldı, oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.39’da verilmiştir.



Şekil 3.39 NiSAP:NH₃ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.27 NippCl₂ kompleksinin sentezlenmesi

0,002 mol pp (0,422 g) 30 mL metanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,002 mol NiCl₂.6H₂O'nun (0,48 g) 20 mL sıcak %75 MeOH:%25 H₂O karışımındaki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığında 2 dakika ısıtıldı, oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.40'ta verilmiştir.

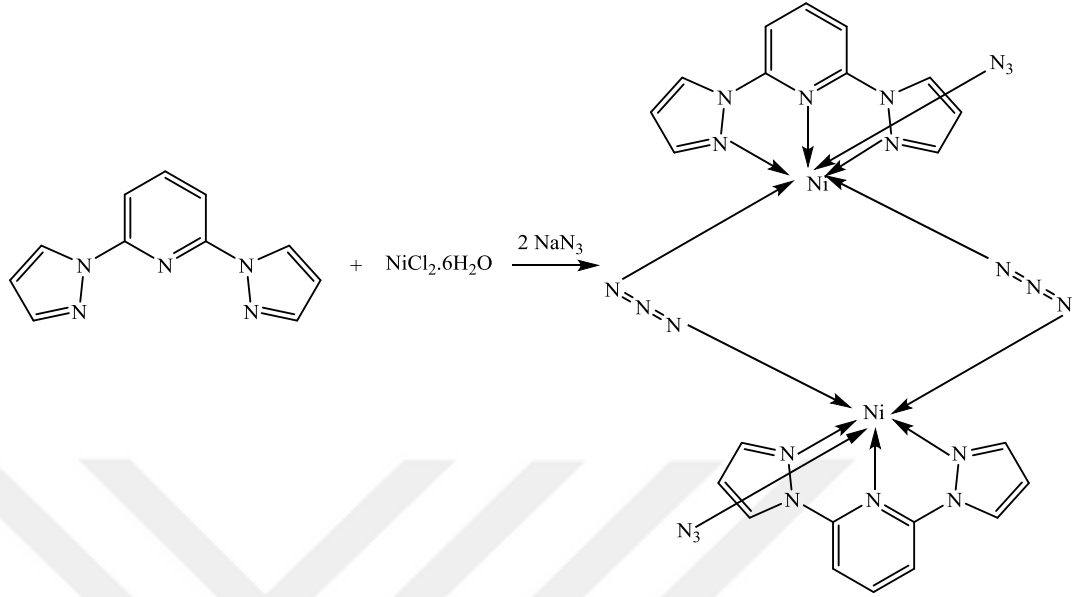


Şekil 3.40 NippCl₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.28 [Nipp(N₃)₂]₂ kompleksinin sentezlenmesi

0,002 mol pp (0,422 g) 50 mL asetonitril içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,002 mol NiCl₂.6H₂O'nun (0,48 g) 10 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışıma 0,004 mol NaN₃'in (0,260 g) 10 mL sıcak sudaki çözeltisi ilave edilerek kaynama sıcaklığında 2 dakika ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre

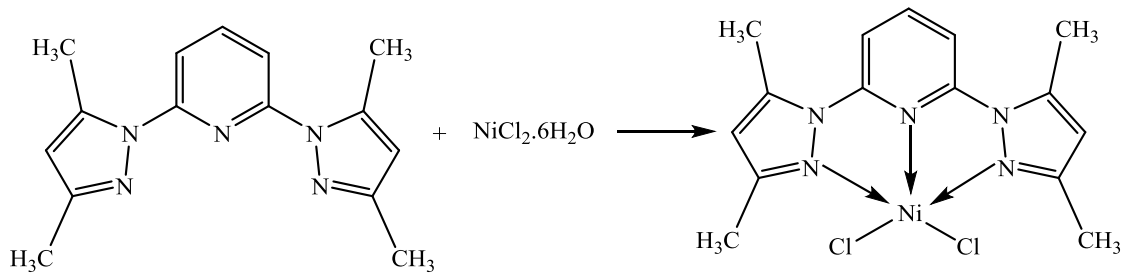
kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.41’de verilmiştir.



Şekil 3.41 [Nipp(N₃)₂]₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.29 NidmppCl₂ kompleksinin hazırlanması

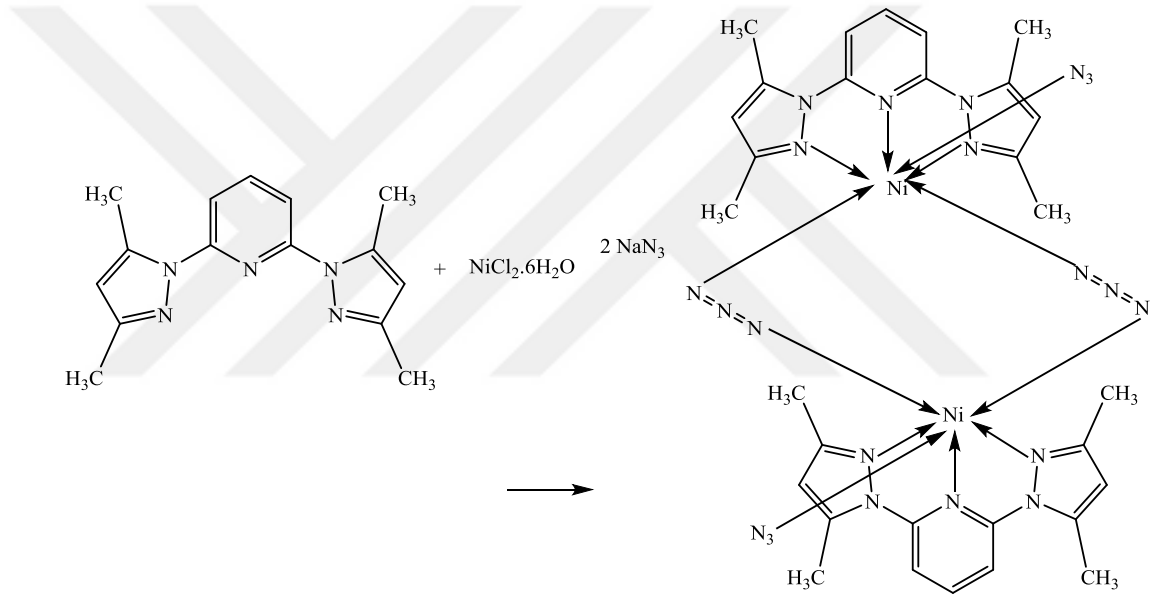
0,002 mol dmpp (0,542 g) 30 mL asetonitril içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,002 mol NiCl₂.6H₂O’n (0,48 g) 20 mL sıcak %75 MeOH:%25 H₂O karışımındaki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığında 2 dakika ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzülde ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.42’de verilmiştir.



Şekil 3.42 NidmppCl₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.30 [Ni^{II}dmpp(N₃)₂]₂ kompleksinin sentezlenmesi

0,002 mol dmpp (0,542 g) 50 mL asetonitril içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,002 mol NiCl₂.6H₂O'nun (0,48 g) 15 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışıma 0,004 mol NaN₃'in (0,260 g) 10 mL sıcak sudaki çözeltisi ilave edilerek kaynama sıcaklığında 2 dakika ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.43'te verilmiştir.

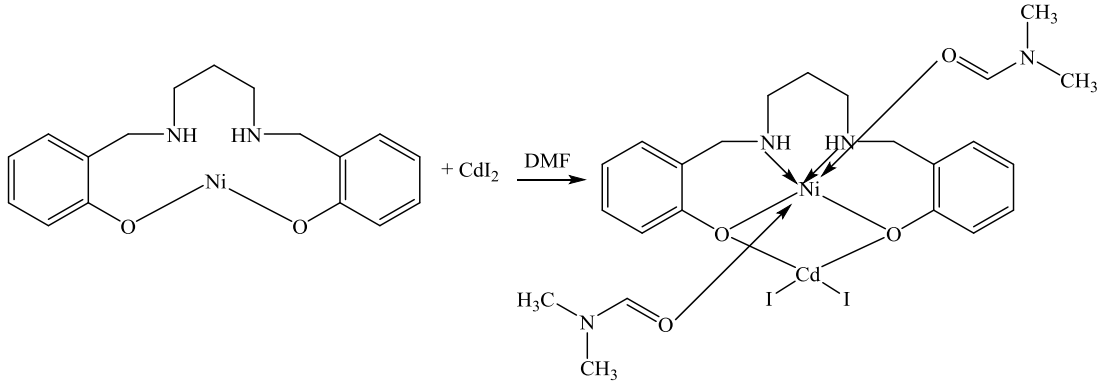


Şekil 3.43 [Ni^{II}dmpp(N₃)₂]₂) sentezlenmesine ait tepkime

3.5.31 NiL^H.CdI₂.(DMF)₂ kompleksinin sentezlenmesi

0,001 mol L^HH₂ (0,290 g) 40 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0,5 mL trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye 0,001 mol NiCl₂.6H₂O'nun (0,240 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışıma 0,001 mol CdI₂'ün (0,366 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilerek kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen

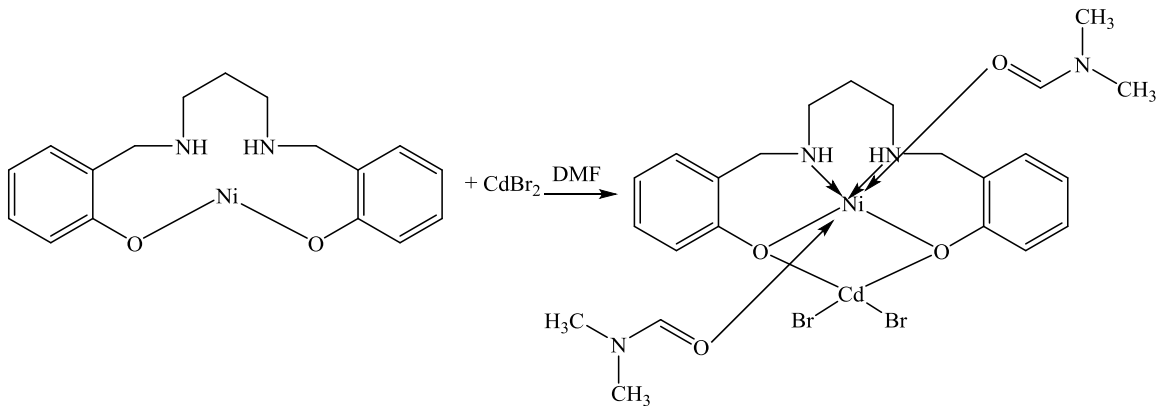
ağız kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.44'te verilmiştir.



Şekil 3.44 $\text{NiL}^{\text{H}}.\text{CdI}_2.(\text{DMF})_2$ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.32 $\text{NiL}^{\text{H}}.\text{CdBr}_2.(\text{DMF})_2$ kompleksinin hazırlanması

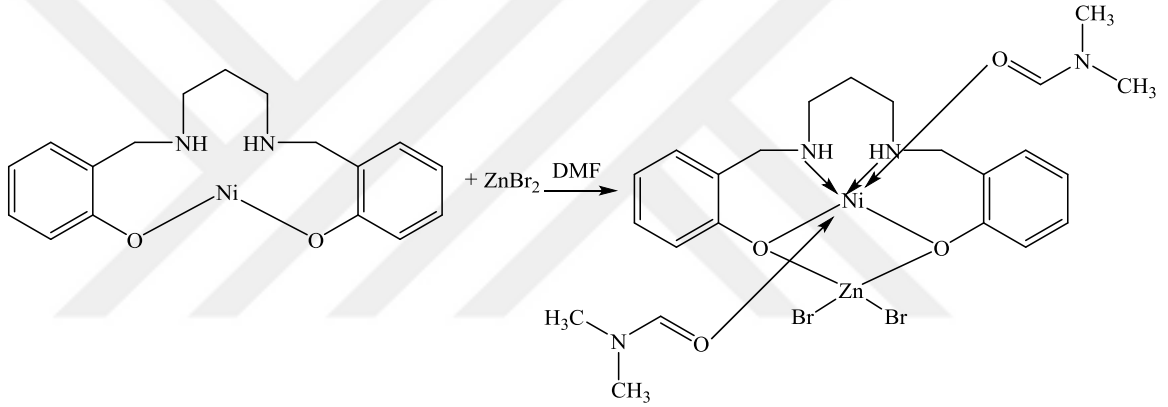
0,001 mol $\text{L}^{\text{H}}\text{H}_2$ (0,290 g) 40 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0,5 mL trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye 0,001 mol $\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ 'ün (0,240 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışıma 0,001 mol $\text{CdBr}_2.4\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0,344 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilerek kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzülür ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağız kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.45'te verilmiştir.



Şekil 3.45 $\text{NiL}^{\text{H}}.\text{CdCl}_2.(\text{DMF})_2$ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.33 $\text{NiL}^{\text{H}}.\text{ZnBr}_2.(\text{DMF})_2$ kompleksinin sentezlenmesi

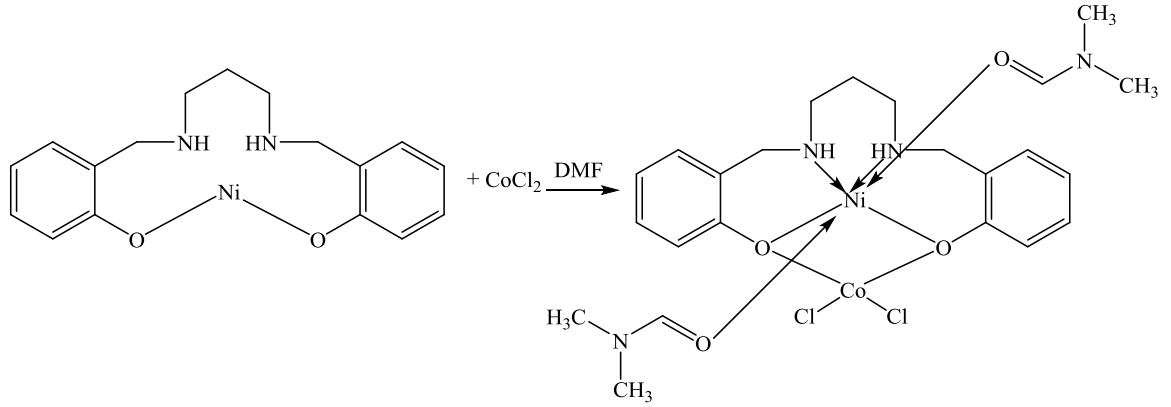
0,001 mol $\text{L}^{\text{H}}\text{H}_2$ (0,290 g) 40 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0,5 mL trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye 0,001 mol $\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ 'ün (0,240 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışıma 0,001 mol ZnBr_2 'ün (0,225 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilerek kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.46'da verilmiştir.



Şekil 3.46 $\text{NiL}^{\text{H}}.\text{ZnBr}_2.(\text{DMF})_2$ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.34 $\text{NiL}^{\text{H}}.\text{CoCl}_2.(\text{DMF})_2$ kompleksinin sentezlenmesi

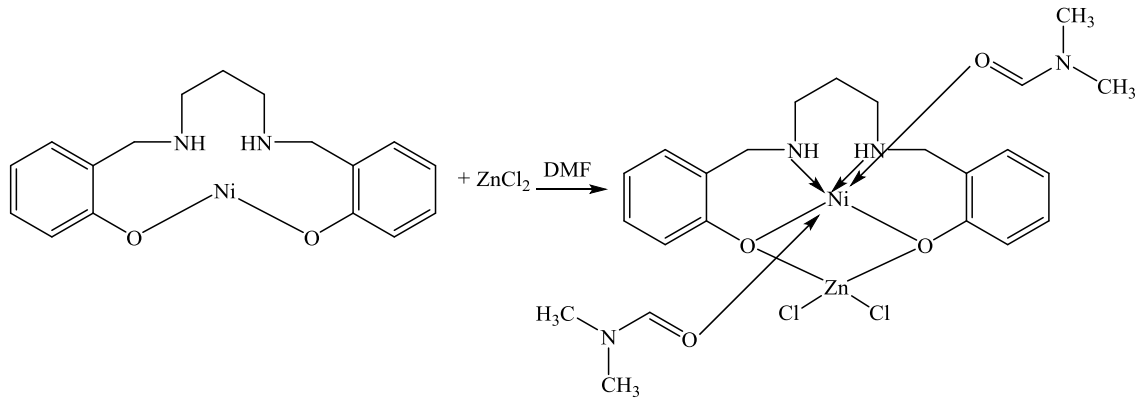
0,001 mol $\text{L}^{\text{H}}\text{H}_2$ (0,290 g) 40 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0,5 mL trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye 0,001 mol $\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ 'ün (0,240 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışıma 0,001 mol $\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ (0,236 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilerek kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.47'de verilmiştir.



Şekil 3.47 $\text{NiL}^{\text{H}}.\text{CoCl}_2.(\text{DMF})_2$ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.35 $\text{NiL}^{\text{H}}.\text{ZnCl}_2.(\text{DMF})_2$ kompleksinin sentezlenmesi

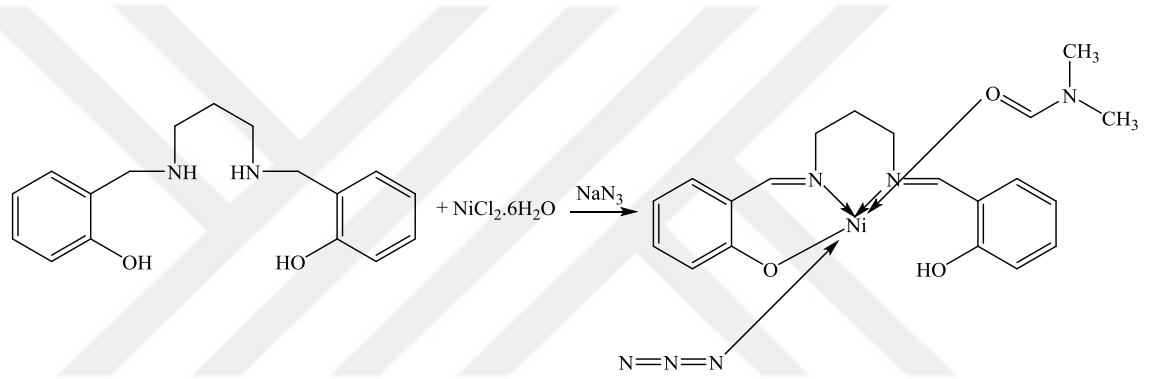
0,001 mol $\text{L}^{\text{H}}\text{H}_2$ (0,290 g) 40 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0,5 mL trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye 0,001 mol $\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0,240 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışıma 0,001 mol ZnCl_2 'ün (0,136 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilerek kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.48'de verilmiştir.



Şekil 4.48 $\text{NiL}^{\text{H}}.\text{ZnCl}_2.(\text{DMF})_2$ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.36 NiL^H.N₃.DMF kompleksinin sentezlenmesi

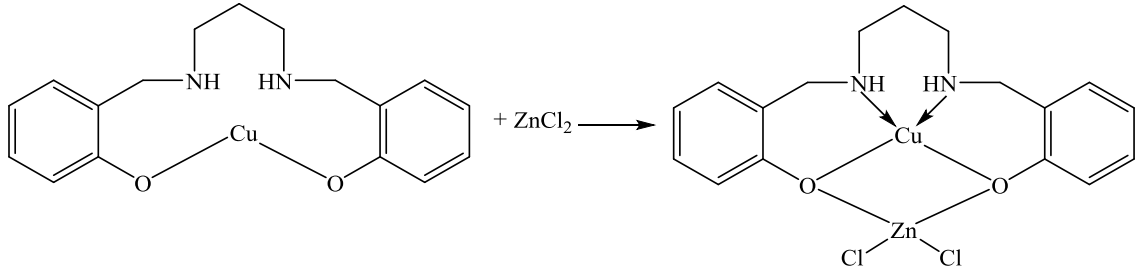
0,001 mol L^HH₂ (0,290 g) 40 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0,5 mL trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye 0,001 mol NiCl₂.6H₂O'ın (0,240 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışıma 0,001 mol NaNO₂'in (0,065 g) 10 mL sıcak su içerisindeki çözeltisi ilave edilerek kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.49'da verilmiştir.



Şekil 4.49 NiL^H.N₃.DMF sentezlenmesine ait tepkime

3.5.37 CuL^H.ZnCl₂ kompleksinin sentezlenmesi

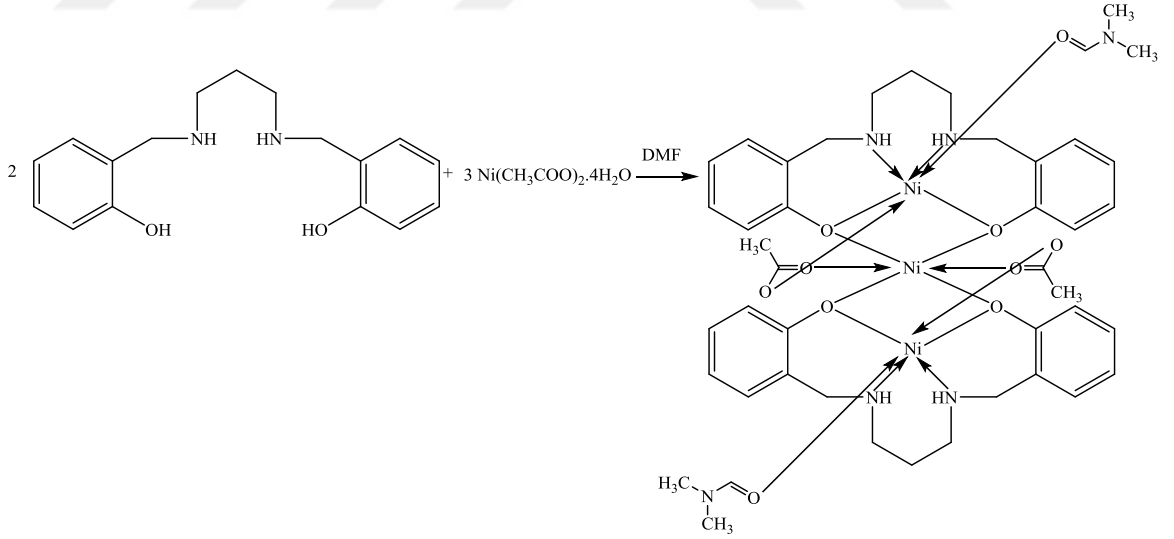
0,001 mol L^HH₂ (0,290 g) 40 mL 1,4-dioksan içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye Bu çözeltiye 0,001 mol CuCl₂.2H₂O'ın (0,240 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışıma ZnCl₂'ün (0,136 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.50'de verilmiştir.



Şekil 3.50 $\text{CuL}^{\text{H}}.\text{ZnCl}_2$ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.38 $(\text{NiL}^{\text{H}})_2.\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2.(\text{DMF})_2$ kompleksinin sentezlenmesi

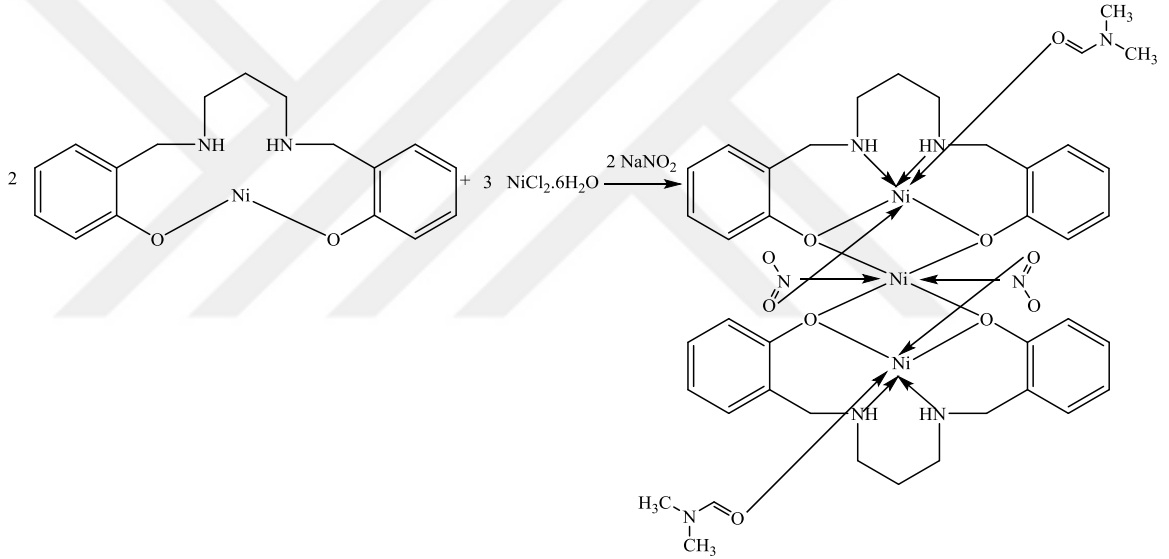
0,001 mol $\text{L}^{\text{H}}\text{H}_2$ (0,286 g) 50 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0,5 mL trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye 0,0015 mol $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2.4\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0,374 g) 30 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.51'de verilmiştir.



Şekil 3.51 $(\text{NiL}^{\text{H}})_2.\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2.(\text{DMF})_2$ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.39 (NiL^H)₂.Ni(NO₂)₂.(DMF)₂ kompleksinin sentezlenmesi

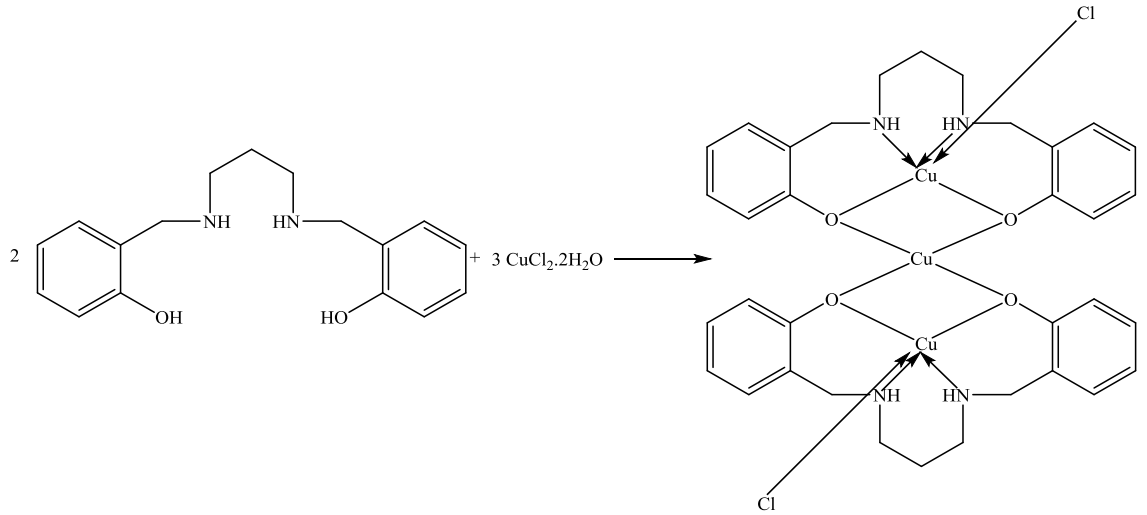
0,001 mol L^HH₂ (0,286 g) 50 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0,5 mL trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye 0,0015 mol NiCl₂.6H₂O'un (0,357 g) 30 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışıma 0,001 mol NaNO₂'in (0,069 g) 10 mL sıcak sudaki çözeltisi ilave edilerek kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.52'de verilmiştir.



Şekil 3.52 (DMF. NiL^H.Ni(NO₂)₂. NiL^H.DMF) sentezlenmesine ait tepkime

3.5.40 CuL^H.CuCl₂.CuL^H kompleksinin sentezlenmesi

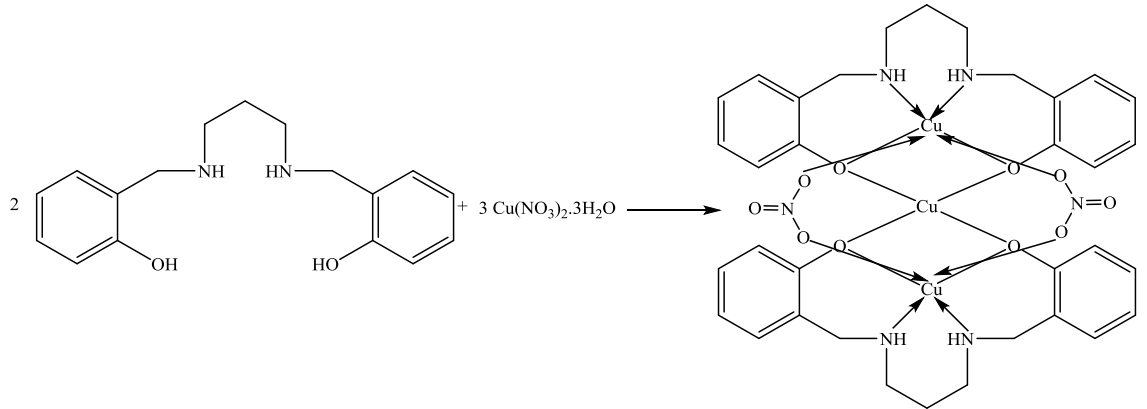
0,002 mol L^HH₂ (0,570 g) 80 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,003 mol CuCl₂.2H₂O'ın (0,510 g) 50 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilerek kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı. Kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.53'te verilmiştir.



Şekil 3.53 CuL^H·CuCl₂·CuL^H sentezlenmesine ait tepkime

3.5.41 CuL^H·Cu(NO₃)₂·CuL^H kompleksinin sentezlenmesi

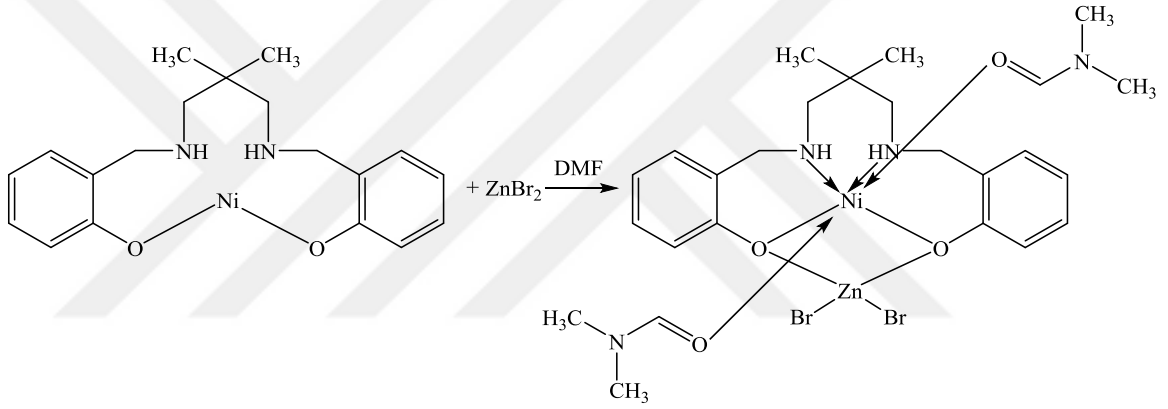
0,002 mol L^HH₂ (0,570 g) 80 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye 0,003 mol Cu(NO₃)₂·3H₂O'nun (0,730 g) 50 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilerek kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı. Kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.54'te verilmiştir.



Şekil 3.54 CuL^H·Cu(NO₃)₂·CuL^H sentezlenmesine ait tepkime

3.5.42 NiLDM^H.ZnBr₂.(DMF)₂ kompleksinin sentezlenmesi

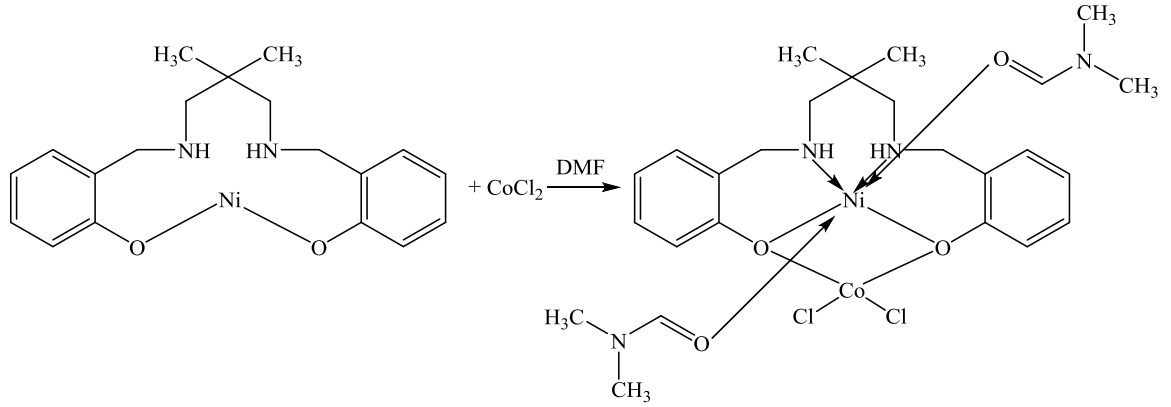
0,001 mol LDM^HH₂ (0,320 g) 40 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0,5 mL trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye 0,001 mol NiCl₂.6H₂O'ın (0,240 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışıma 0,001 mol ZnBr₂ (0,225 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilerek kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.55'te verilmiştir.



Şekil 3.55 NiLDM^H.ZnBr₂.(DMF)₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.43 NiLDM^H.CoCl₂.(DMF)₂ kompleksinin sentezlenmesi

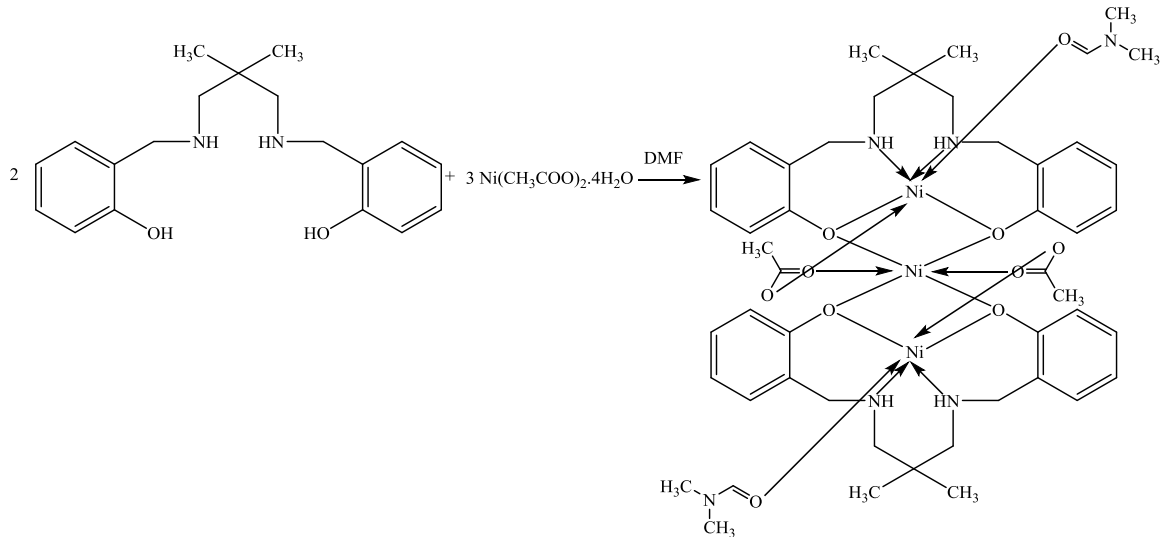
0,001 mol LDM^HH₂ (0,320 g) 40 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0,5 mL trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye 0,001 mol NiCl₂.6H₂O'ın (0,240 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışıma 0,001 mol CoCl₂.6H₂O (0,236 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilerek kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.56'da verilmiştir.



Şekil 3.56 NiLDM^H.CoCl₂.(DMF)₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.44 (NiLDM^H)₂.Ni(CH₃COO)₂.(DMF)₂ kompleksinin sentezlenmesi

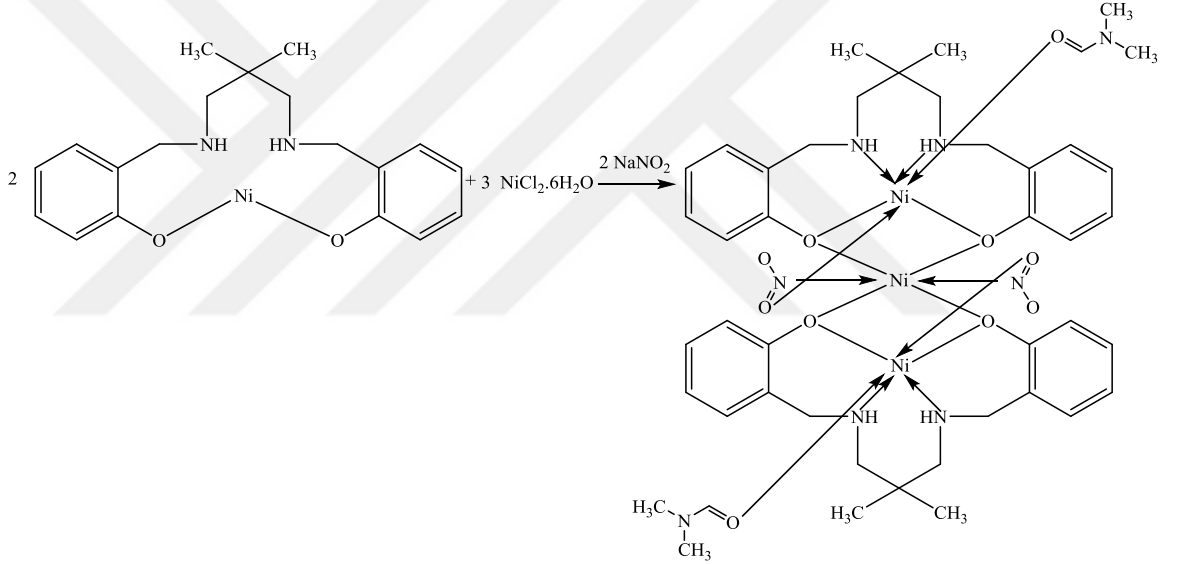
0,001 mol LDM^HH₂ (0,314 g) 50 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0,5 mL trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye 0,0015 mol Ni(CH₃COO)₂.4H₂O'nun (0,374 g) 30 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.57'de verilmiştir.



Şekil 3.57 (NiLDM^H)₂.Ni(CH₃COO)₂.(DMF)₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.45 (NiLDM^H)₂.Ni(NO₂)₂.(DMF)₂ kompleksinin sentezlenmesi

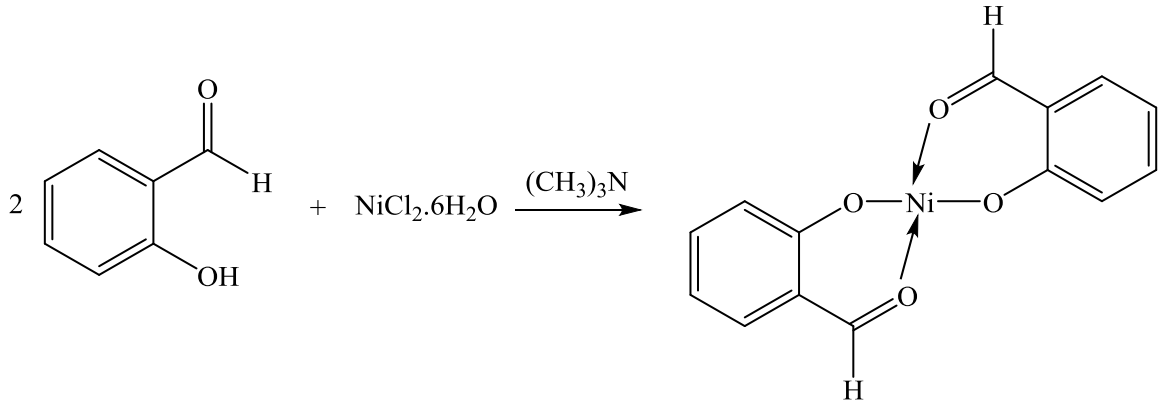
0,001 mol LDM^HH₂ (0,314 g) 50 mL N,N-dimetilformamit içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 0,5 mL trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye 0,0015 mol NiCl₂.6H₂O'nun (0,357 g) 30 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışıma 0,001 mol NaNO₂'in (0,069 g) 10 mL sıcak sudaki çözeltisi ilave edilerek kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan kompleks vakumda süzüldü ve açık havada kısa bir süre kurutulduktan sonra hemen ağzı kapalı bir şişede saklandı. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.58'de verilmiştir.



Şekil 3.58 (NiLDM^H)₂.Ni(NO₂)₂.(DMF)₂ sentezlenmesine ait tepkime

3.5.46 NiSAL kompleksinin sentezlenmesi

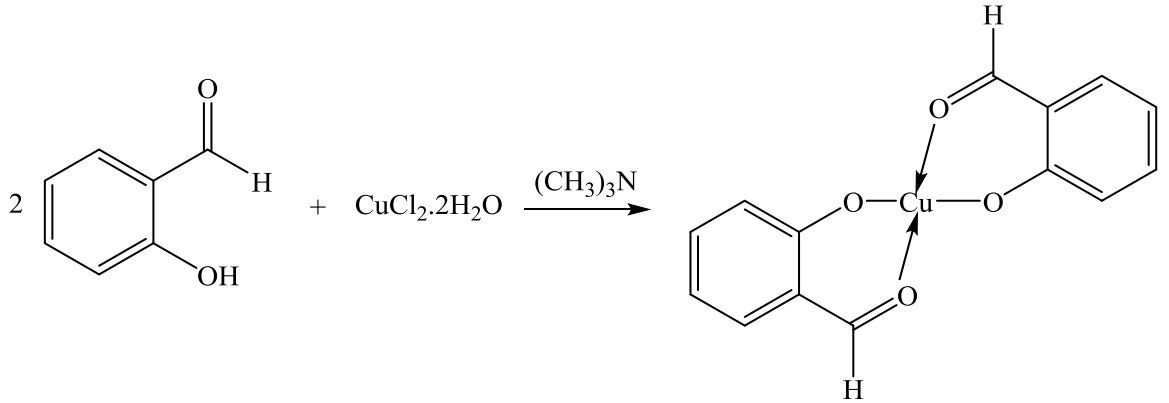
0,005 mol salisilaldehit (0,610 g) 50 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 2 mL trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye 0,0025 mol NiCl₂.6H₂O'nun (0,600 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan açık yeşil renkli kompleks vakumda süzüldü ve 140 °C'de etüvde kurutulur. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.59'da verilmiştir.



Şekil 3.59 NiSAL sentezlenmesine ait tepkime

3.5.47 CuSAL kompleksinin sentezlenmesi

0,005 mol salisilaldehit (0,610 g) 50 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 2 mL trietilamin ilave edildi. Bu çözeltiye 0,0025 mol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0,420 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan koyu yeşil renkli kompleks vakumda süzüldü ve 140 °C'da etüvde kurutulur. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.60'ta verilmiştir.

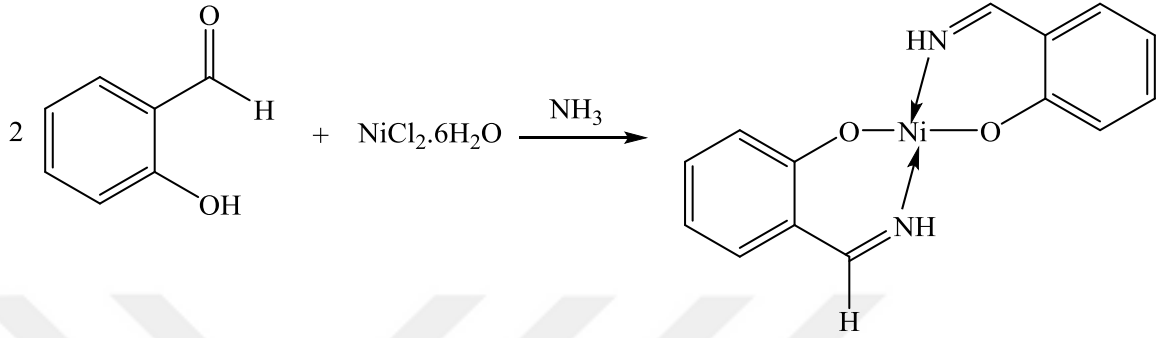


Şekil 3.60 CuSAL sentezlenmesine ait tepkime

3.5.48 Ni.salisilalimin kompleksinin hazırlanması

0,005 mol salisilaldehit (0,610 g) 50 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözüldü ve üzerine 10 mL derişik NH_3 ilave edildi. Bu çözeltiye 0,0025 mol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0,600 g) 20

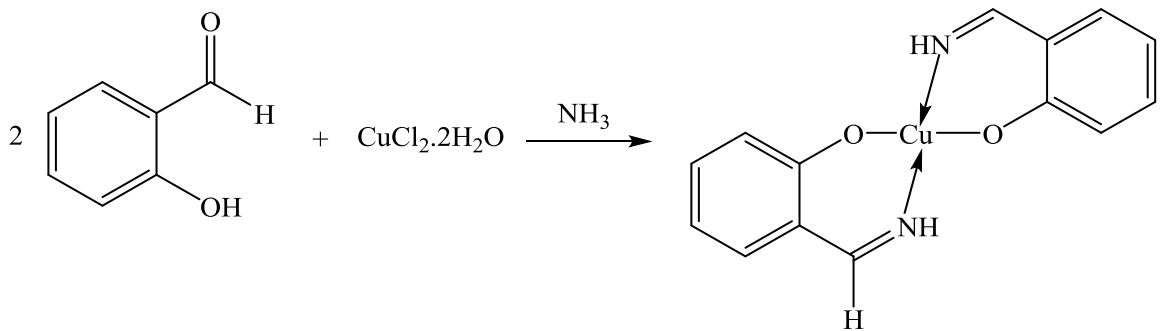
mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan parlak kırmızı renkli kompleks vakumda süzüldü ve 140 °C’de etüvde kurutulur. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.61’de verilmiştir.



Şekil 3.61 Nikel salisilalimin sentezlenmesine ait tepkime

3.5.49 Cu.salisilalimin kompleksinin hazırlanması

0,005 mol salisilaldehit (0,610 g) 50 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözöldü ve üzerine 10 mL derişik NH₃ ilave edildi. Bu çözeltiye 0,0025 mol CuCl₂.2H₂O’ın (0,420 g) 20 mL sıcak metanol içerisindeki çözeltisi eklendi. Karışım kaynama sıcaklığına dek ısıtıldı, kompleksin çökmesi için oda sıcaklığında birkaç gün bekletildi. Oluşan parlak yeşil renkli kompleks vakumda süzöldü ve 140 °C’de etüvde kurutulur. Bu kompleksin sentezlenmesine ait tepkime şekil 3.62’de verilmiştir.



Şekil 3.62 Bakır salisilalimin sentezlenmesine ait tepkime

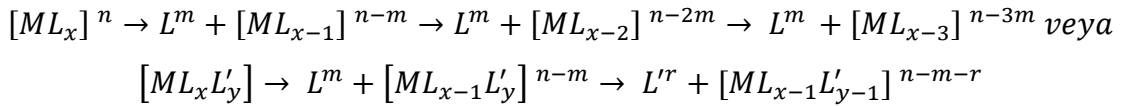
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tasarlanan tez çalışması koordinasyon bileşiklerinde koordinatif bağların elektron iyonlaştırma yöntemi ile parçalanıp parçalanmayacaklarının dolayısıyla koordinasyon bileşiğinin elektron iyonlaştırma ile kütle spektroskopik incelenmesinde moleküler pikin gözlenip gözlenemeyeceğinin araştırılması buna paralel olarak hangi fragmentlerin meydana gelip gelmeyeceklerinin belirlenmesi üzerine yapılmıştır. Koordinasyon bileşiklerinin MS çalışmaları üzerine literatürde veri çok sınırlıdır. Son zamanlarda yapılan çalışmaların da neredeyse tamamına yakın bir kısmı ESI yöntemiyle yapılmıştır. İyonlaştırmanın bu yöntemle yapılması son derece normaldir çünkü elektrosprey iyonlaştırma elektron impakta göre çok daha yumuşak bir iyonlaştırma şekli olduğundan koordinasyon bileşiğinin mol kütlesini belirleyebilme olasılığı daha yüksektir.

Bilindiği üzere koordinasyon bileşiklerinde ortaya çıkan koordinasyon bağları (bazı kaynaklara göre özellikle temel kimya alanında yazılan kitaplara göre koordinat kovalent bağlar) kovalent bağlara oranla daha zayıf bağlardır. Koordinasyon bağlarının enerjileri ile ilgili literatürde çok fazla veri yoktur, sayısal değer çok azdır. Hidrojen bağları ile yarışabilir veya hidrojen bağlarından biraz daha kuvvetli bağ enerjisine sahiptirler. Hidrojen bağlarının enerjilerini ölçmek üzerine de literatürde bir çalışma yoktur ancak teorik çalışmalar vardır. Bununla birlikte koordinatif bağlar, maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini şiddetle değiştirir. Ancak zayıf bağlardır ve termal etkilerle kolaylıkla kırılırlar, bu sebeplerden dolayı olası olarak elektron iyonlaştırma yöntemiyle yapılan iyonlaştırmalarda farklı fragmentlere parçalandıklarından çalışılmamıştır veya çalışma yapılmaktan kaçınılmıştır.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ veya $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ gibi basit koordinasyon bileşiklerinde bu türde bir çalışma yapmanın anlamı yoktur. Bu bileşiklerde merkez atomuna bağlanan ligandlar oda sıcaklığında veya hemen üzerinde basamaklı olarak yapıdan uzaklaşabilmektedirler. Yapıdan ayrılan ligandlar termogravimetri ve IR spektroskopisiyle kolaylıkla belirlenebilirler ve kompleksin yapısı da termogravimetri ile kolaylıkla bulunabilir. Bu tür koordinasyon bileşiklerinde koordinatif bağ zaten zayıf

olduğu için elektron impakt (EI) yönteminde elektron bombardımanından sonra ligandların hemen yapıdan ayrılacağı açıktır. Böyle basit bir koordinasyon bileşiğinin incelenmesinde kütle spektrometresi kullanmanın hiçbir anlamı olmaz. Sadece ligandlar sık rastlanan türde ligandlar değilse veya koordinasyon bileşiğinin hazırlanmasında beklenen ligand yerine farklı bir ligand veya beklenmeyen bir ligand yer alıyorsa bu ligandı belirleyebilmek için termogravimetri yanında MS yöntemine başvurulabilir.



Şekil 4.1 Basit yapıli koordinasyon bileşiklerinde oda sıcaklığında veya hidrotermal sıcaklıklarda olabilecek ayrışmalar

Şekil 4.1'den görüleceği gibi L veya L' ligandının belirlenmesinde kütle spektroskopiyeye başvurulabilir. L ligandı termogravimetri ile de kütleli olarak belirlenebilir ancak L ve L' ligandlarının moleküler kütleleri birbirine yakınsa bulunacak kütle değeri termogravimetrenin hata aralığı içinde olabilir ve yanıltıcı olabilir ama böyle bir durumda MS son derece güvenilir sonuç verir. Örneğin L = H₂O, L' = NH₃ ise termogravimetrik olarak bu iki ligandı ayırt etmek mümkün olamaz, belki IR spektrumuna bakıldığında yardımcı veriler elde edilebilir ama koordinasyon bileşiğinde iki ligand da mevcutsa yine bir belirsizlik ortaya çıkar. Bu durumda MS sonuçları nettir çünkü MS m/z=17 ve m/z=18 değerlerini büyük bir doğrulukla ayırt edebilir. Koordinasyon bileşiklerinin kütle spektrumlarına ve fragmentlerine literatürde rastlanmamasının ikinci bir sebebi de son zamanlarda kullanılan kütle spektrometre cihazlarının tek başına MS cihazı olarak tasarlanmaması ve üretilmemesidir. Günümüzde MS cihazları GC/MS, LC/MS, LC/MS/MS gibi (kombine) birleştirilmiş cihazlar olarak üretilmektedirler, yani ilk başlangıç kromatografi olmaktadır daha sonra kromatografik olarak ayrılmış olan bileşikler EI, ESI, CI veya APCI gibi yöntemlerle iyonlaştırılarak MS dedektöründe teşhis edilmektedirler. Birçok cihazda MS bir kromatografi dedektörü gibi çalışmaktadır. GC/MS sistemleri için bu tür bir çalışma hemen hemen imkansızdır. Çünkü karbonil kompleksleri dışında koordinasyon bileşikleri kolaylıkla gaz fazına geçebilen bileşikler değildirler. Buna rağmen literatürde karbonil bileşikleri ile yapılmış bir GC/MS incelemesi de yok denecek kadar azdır.

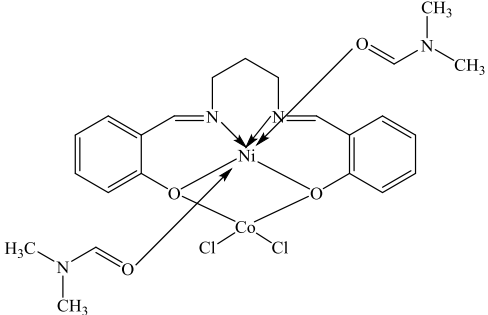
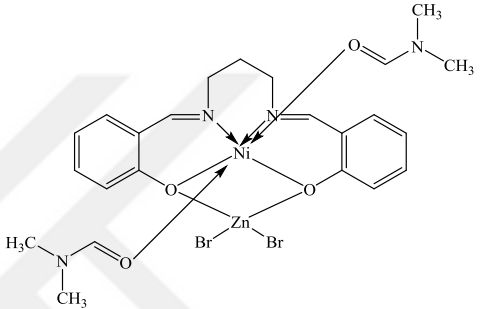
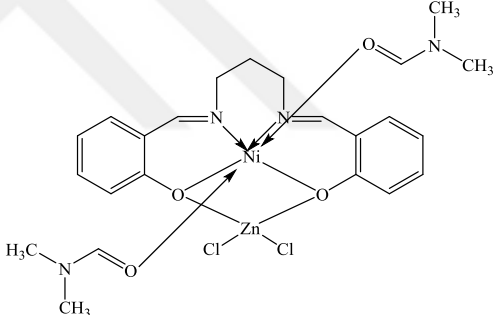
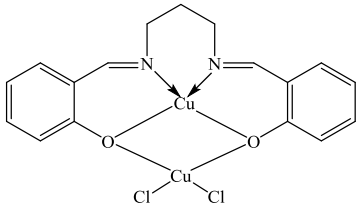
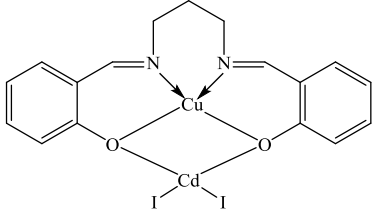
Bu çalışmada bölümümüzde daha önce çalışılmış ve günümüzde de literatürde (Drew vd. 1985, Elerman vd. 1993, Ulku vd. 1997, Ercan vd. 2002, Durmuş vd. 2005, Atakol vd. 2006, Aksu vd. 2007, Kaya vd. 2008, Sadeek vd. 2013, Ebrahimi vd. 2014, Ourari vd. 2014) yer alan bazı koordinasyon bileşiklerinin elektron impakt (EI) ile iyonlaştırılması sonucu hangi fragmentlerin gözlenebileceği araştırılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan ligandlar ve bu ligandlar ile hazırlanan koordinasyon bileşiklerinin açık formülleri çizelge 4.1’de verilmiştir.

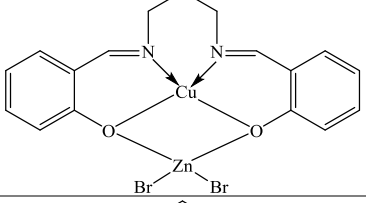
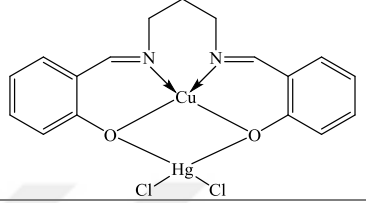
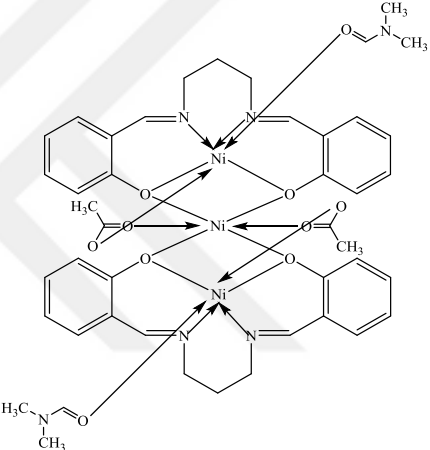
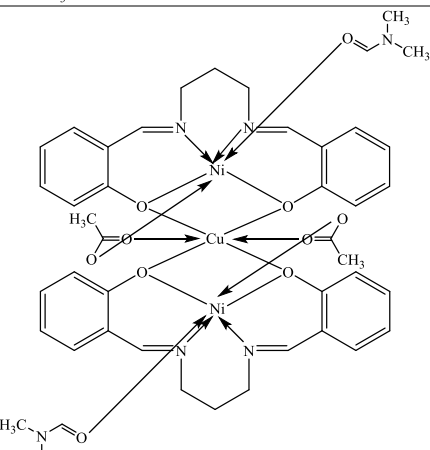
Çizelge 4.1 Tez çalışmasında kullanılan ligandlar ve onların metal komplekslerinin açık formülleri ve kısaltmaları

Kısaltması	Açık Formülü
LH ₂	
NiL	
CuL	
NiL.CdI ₂ .(DMF) ₂	
NiL.CdBr ₂ .(DMF) ₂	

Çizelge 4.1 Tez çalışmasında kullanılan ligandlar ve onların metal komplekslerinin açık formülleri ve kısaltmaları (devam)

Kısaltması	Açık Formülü
NiL.CoCl ₂ .(DMF) ₂	
NiL.ZnBr ₂ .(DMF) ₂	
NiL.ZnCl ₂ .(DMF) ₂	
CuL.CuCl ₂	
CuL.CdI ₂	

Çizelge 4.1 Tez çalışmasında kullanılan ligandlar ve onların metal komplekslerinin açık formülleri ve kısaltmaları (devam)

Kısaltması	Açık Formülü
$\text{CuL} \cdot \text{ZnBr}_2$	
$\text{CuL} \cdot \text{HgCl}_2$	
$(\text{NiL})_2 \cdot \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{DMF})_2$	
$(\text{NiL})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{DMF})_2$	

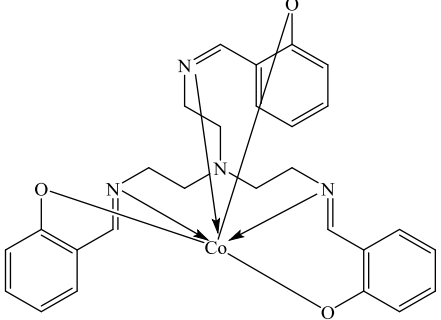
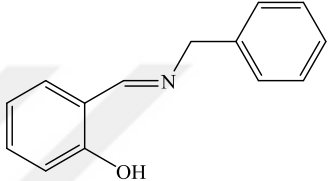
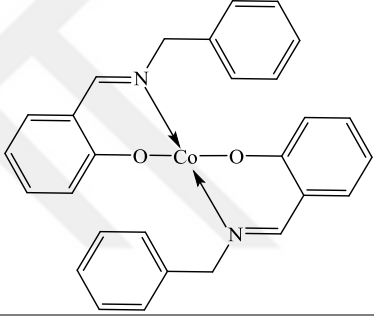
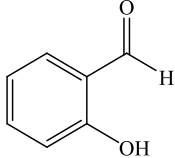
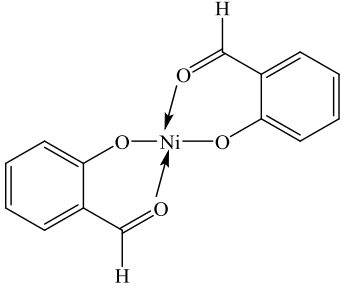
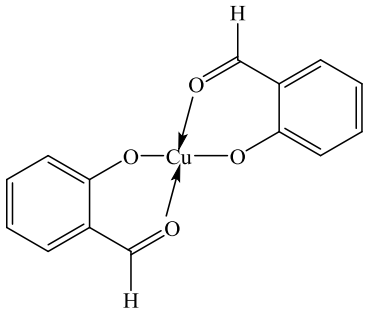
Çizelge 4.1 Tez çalışmasında kullanılan ligandlar ve onların metal komplekslerinin açık formülleri ve kısaltmaları (devam)

Kısaltması	Açık Formülü
$(\text{NiL})_2.\text{Ni}(\text{NO}_2)_2.(\text{DMF})_2$	
$(\text{NiL})_2.\text{Cu}(\text{NO}_2)_2.(\text{DMF})_2$	
LDMH_2	
NiLDM	
CuLDM	

Çizelge 4.1 Tez çalışmasında kullanılan ligandlar ve onların metal komplekslerinin açık formülleri ve kısaltmaları (devam)

Kısaltması	Açık Formülü
NiLDM.CdI ₂ .(DMF) ₂	
NiLDM.CdCl ₂ .(DMF) ₂	
NiLDM.ZnBr ₂ .(DMF) ₂	
TRENSAL	
Fe-trensall	

Çizelge 4.1 Tez çalışmasında kullanılan ligandlar ve onların metal komplekslerinin açık formülleri ve kısaltmaları (devam)

Kısaltması	Açık Formülü
Co-trensal	
NSBA	
Co-NSBA	
SAL	
NiSAL	
CuSAL	

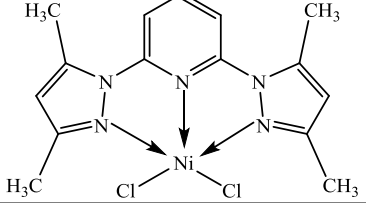
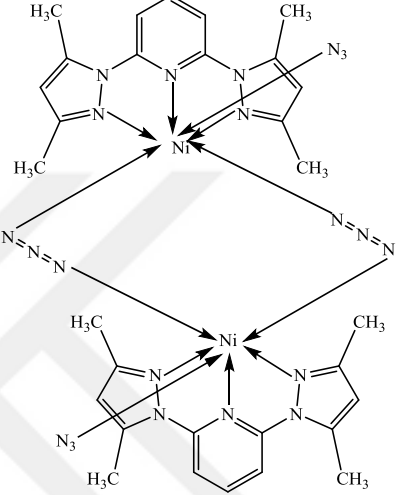
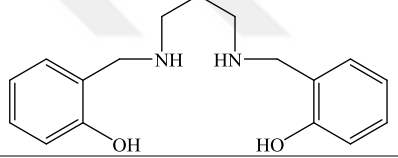
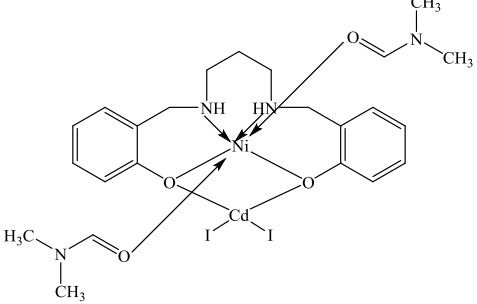
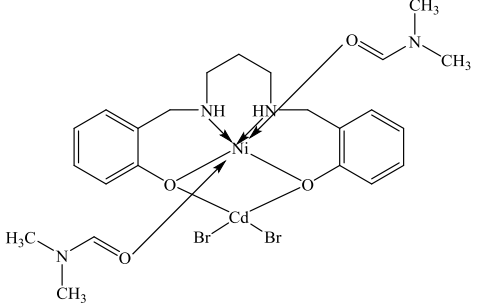
Çizelge 4.1 Tez çalışmasında kullanılan ligandlar ve onların metal komplekslerinin açık formülleri ve kısaltmaları (devam)

Kısaltması	Açık Formülü
Ni(II) salisilalimin	
Cu(II) salisilalimin	
SAP	
NiSAP:pip	
NiSAP:Et ₂ NH	

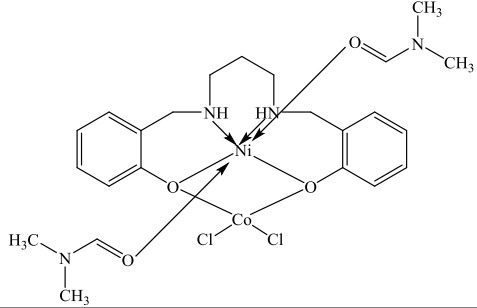
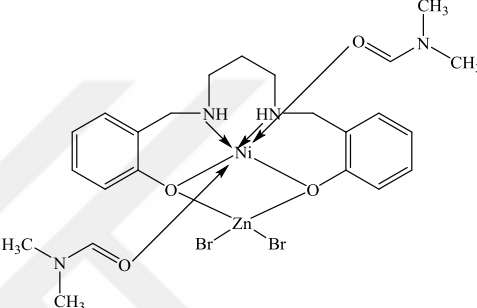
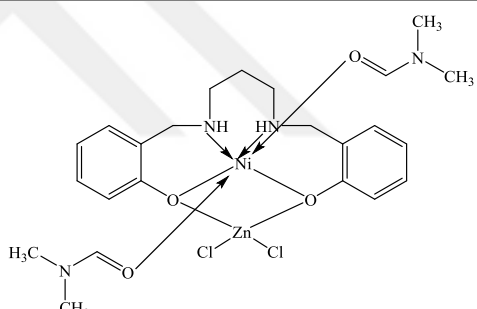
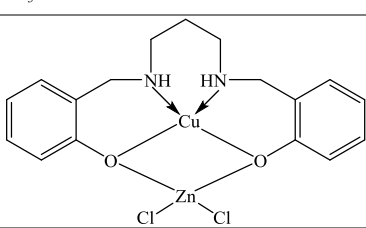
Çizelge 4.1 Tez çalışmasında kullanılan ligandlar ve onların metal komplekslerinin açık formülleri ve kısaltmaları (devam)

Kısaltması	Açık Formülü
NiSAP:NH ₃	
pp	
NippCl ₂	
[Nipp(N ₃) ₂] ₂	
dmpp	

Çizelge 4.1 Tez çalışmasında kullanılan ligandlar ve onların metal komplekslerinin açık formülleri ve kısaltmaları (devam)

Kısaltması	Açık Formülü
NidmppCl ₂	
[Nidmpp(N ₃) ₂] ₂	
L ^H H ₂	
NiL ^H .CdI ₂ .(DMF) ₂	
NiL ^H .CdBr ₂ .(DMF) ₂	

Çizelge 4.1 Tez çalışmasında kullanılan ligandlar ve onların metal komplekslerinin açık formülleri ve kısaltmaları (devam)

Kısaltması	Açık Formülü
$\text{NiL}^{\text{H}}.\text{CoCl}_2.(\text{DMF})_2$	
$\text{NiL}^{\text{H}}.\text{ZnBr}_2.(\text{DMF})_2$	
$\text{NiL}^{\text{H}}.\text{ZnCl}_2.(\text{DMF})_2$	
$\text{CuL}^{\text{H}}.\text{ZnCl}_2$	

Çizelge 4.1 Tez çalışmasında kullanılan ligandlar ve onların metal komplekslerinin açık formülleri ve kısaltmaları (devam)

Kısaltması	Açık Formülü
$(\text{NiL}^{\text{H}})_2 \cdot \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{DMF})_2$	
$(\text{NiL}^{\text{H}})_2 \cdot \text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot (\text{DMF})_2$	
$\text{LDM}^{\text{H}}\text{H}_2$	
$\text{NiLDM}^{\text{H}} \cdot \text{ZnBr}_2 \cdot (\text{DMF})_2$	

Çizelge 4.1 Tez çalışmasında kullanılan ligandlar ve onların metal komplekslerinin açık formülleri ve kısaltmaları (devam)

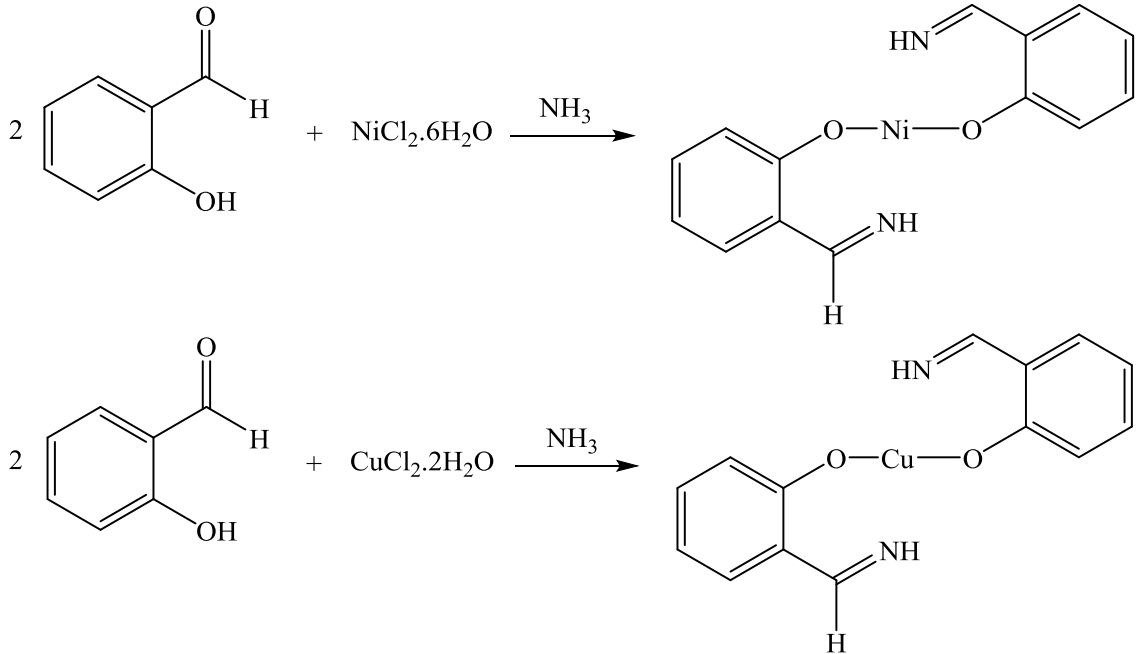
Kısaltması	Açık Formülü
$\text{NiLDM}^{\text{H}}.\text{CoCl}_2.(\text{DMF})_2$	
$(\text{NiLDM}^{\text{H}})_2.\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2.(\text{DMF})_2$	
$(\text{NiLDM}^{\text{H}})_2.\text{Ni}(\text{NO}_2)_2.(\text{DMF})_2$	

Çalışmanın deneysel kısmında kullanılan koordinasyon bileşikler ligandların yapılarına göre sınıflandırılmış ve sonuçlar da o yönde yorumlanmıştır. Ligandlar da metal iyonuna elektron verebilen donör atomlar bakış açımıza göre iki tipte olabilmektedirler;

1. Birinci tip donör atomlar $-OH$, $-NH$ gibi fonksiyonlu bir grup halinde iken deprotonasyon sonucu $-O^-$ veya $-N^-$ şeklinde donör gruba dönüşebilen ve merkez iyonu ile bağlanmasının kovalent bağ mı yoksa koordinasyon bağ mı olduğu tartışmalı olan donör atomlara sahip olan ligandlar bir sınıf olarak tasarlanmışlardır.
2. İkinci tip ligandlar ise O, N gibi donör gruplarının negatif yüklenemediği (fenolat, alkolat veya amido gibi gruplara dönüşemediği) donör atomları içeren ligandlardır.

Kullanılan ligandlara dikkat edilirse yukarıdaki tanımlara uyan ligandlardır. Bunlar;

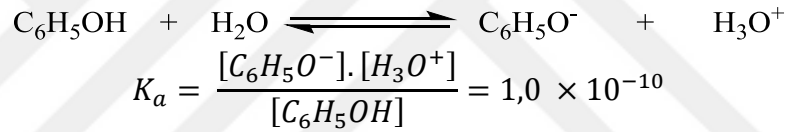
1. $-ONO$ tipinde üç dişli, SAP
2. $-ON$ tipinde iki dişli, salisilalimin veya salisilalimin (bu ligandın kendisi tek başına kararlı değildir, ancak kompleks halinde kararlı olabilmektedir) (Şekil4.2)



Şekil 4.2. Ni(II) ve Cu(II) salisilalimin oluşumuna ait tepkimeler

3. –OO tipinde iki dişli, salisilaldehit
4. –ONNO tipinde dört dişli, LH₂ ve LDMH₂
5. –ONNO tipinde dört dişli ve ONNO tipindeki Schiff bazlarının indirgenmesinden elde edilen ligandlar, L^HH₂ ve LDM^HH₂
6. –NNN tipinde üç dişli, pp ve dmpp
7. Bu ligandların yanında koordinasyonu tamamlayabilmek için koordine olan NH₃, H₂O, DMF gibi çözücü molekülleri.

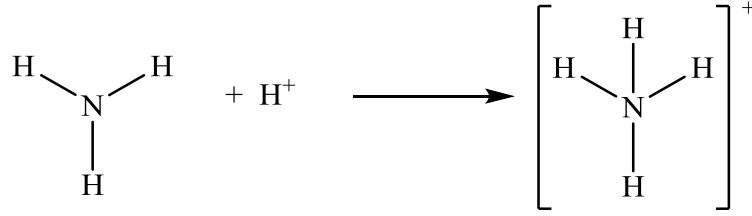
Bu ligand sınıflarından ilk beş tanesi fenolik oksijen taşımaktadır ve bu fenolik oksijenden metale bağlanmaktadır, ligandın diğer donörleri de metal iyonuna koordine olmaktadır. Ortamda fenolat miktarı belli bir seviyeye gelince koordinasyon bileşiği oluşmakta ve izole edilebilmektedir. Genelde pH > 9 olduğunda koordinasyon bileşikler elde edilebilmektedir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Fenol'ün iyonlaşma dengesi

Bu ligandlar oksijen üzerinden bağlandıktan sonra (bu bağın koordinasyon bağı mı yoksa tam bir kovalent mı bağ olduğu tartışmalıdır) azot veya diğer yüksüz donör atomlar üzerinden de koordine olmaktadır. Çok sayıda X-ışını difraksiyonu çalışmasında gözlenen durum; metal iyonlarının, bu çalışmada çoğu Ni(II) veya Cu(II)'dir, ONNO veya ON donörlerinin arasında hemen hemen birbirine yakın uzunluklardaki bağlarla bağlanarak ortalarında oturmasıdır. Böylece oksijen donörü ile azot donörü arasında hiç fark yokmuş gibi bir yerleşim olmaktadır. Oksijenle olan bağ kovalent bağ ise azot ile olan bağ koordinasyon bağı veya bir başka deyişle koordinat kovalent bağdır; kovalent bağın doğal olarak çok daha güçlü olmasından dolayı daha kısa olması beklenir ancak X-ışını difraksiyonu çalışmaları bağ uzunlukları arasında hemen hemen anlamlı bir fark olmadığını göstermektedir. Oksijenle olan kovalent bağlanma ve ardından diğer donör atomlarla olan koordinat kovalent bağlanma

moleküle homojen olarak dağılmıştır. Bu durum tıpkı amonyum oluşumundaki katılmaya benzemektedir (Şekil 4.4).



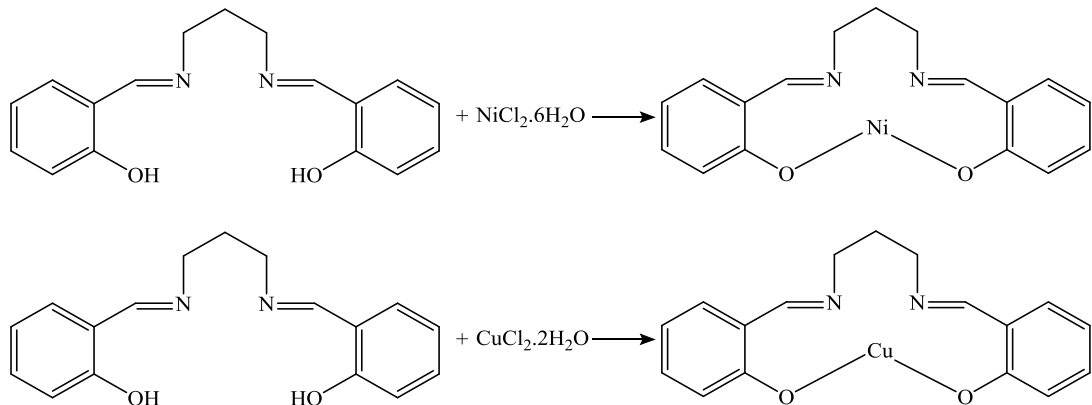
Şekil 4.4 Amonyak'a proton katılması

Proton amonyağa katıldıktan sonra hangi bağ kovalent hangisi koordinat kovalent tam olarak söylenemediği gibi burada da aynı durum söz konusudur. Bu tür komplekslerde elektron iyonlaştırmada kullanılan elektronların taşıdıkları ve çarpışma sonucu moleküle aktaracakları enerji olası olarak molekülün birden parçalanmasına yani fragmentasyona sebep olmayacaktır, koordinasyon bileşiği parçalansa bile en azından ortamda yoğun olmasa da moleküler iyon kalacaktır. GC/MS sistemlerinde kullanılan elektronların enerjileri 10-220 eV arasında değiştirilebilmektedir. Bu çalışmada 30-110 eV'luk elektronlar kullanılmıştır. Kullanılan elektronların çarpışma esnasında enerjilerinin ne kadarlık bir kısmını metal iyonuna aktardıkları bilinemez ancak enerjilerinin tümünü aktarmadığı gerçektir. Öte yandan kovalent bağların bağ enerjileri düşünülecek olursa 100-1000 kJ/mol arasında olan değerler olduğunu saptanabilir. Örneğin; H – H bağı enerjisi 432, C – H bağı 413, C – C bağı 347, C – N bağı 305, C = C bağı 614, C = N bağı 615 kJ/mol'lük bir enerjiye sahiptir. Bu değerler bir molekül için düşünülürse sırasıyla 4,48; 4,28; 3,60; 3,16; 6,37; 6,38 eV gibi değerler bulunur. Elektron impakt yönteminde çarpışma esnasında elektron atomik orbitallerde veya molekül orbitallerinde bulunan bir elektronu kendisi ile birlikte molekülden ayırır, bu iyonlaştırma sırasında enerjisinin bir kısmını moleküle transfer eder, işte bu transferde aktarılan enerji ne kadar yüksek ise ve koordinasyon bileşiği ne kadar kararlı ise fragmentasyon o oranda az gerçekleşir. İlk beş sıradaki komplekslerde oksijen ile oluşan bağ kovalent bağ olduğundan, yukarıda verilen bağ enerjilerinden çok daha yüksek enerji değerine sahiptir, bu sebepten molekülün fragmentasyon olasılığı azalır hatta 20-30 eV'luk elektronların bu maddeyi sadece iyonlaştırabileceği bile şüphelidir. Bundan dolayı bu koordinasyon bileşiklerinin moleküler kütlelerinin elektron impakt

iyonlaştırmada gözlenebileceği düşünülmüştür. Ancak altıncı sıradaki pp, dmpp gibi ligandlar metal iyonu ile sadece koordinasyon bağı yaparlar ve metale bağlanmaları sonucu yüksek bir kararlılık kazandırmazlar. Koordinasyon bağlarının enerjilerinin sayısal değerleri üzerine literatürde hemen hemen hiç çalışma yayınlanmamıştır. Yapıya bağlanan NH_3 , Et_2NH , piperidin gibi ligandların bağlanma enerjilerinin 15-20 kJ/mol civarında bir enerji kazandırdıkları yayınlanan çalışmalarda belirtilmiştir. Bu metal iyonuna sadece koordinasyon bağı ile bağlanan ligandların koordinasyon bileşiğinin kazanacağı az bir enerji ile ligandın metalden ayrılabilceği anlamına gelir. Bu durumda böyle komplekslerde elektron impakt iyonlaştırmada dedekte edilenin yalnızca ligand olduğu anlamına gelir. DI sisteminde iyonlaşan koordinasyon bileşiği az bir enerji kazanmış olacağından ligandlar metalden ayrılabilirler ve bu esnada zaten iyonlaşmış olan ligand dedektörde gözlenir. Bu tip koordinasyon bileşiklerinde beklenen; moleküler pikin gözlenememesi, ligandların metal iyonundan ayrılarak ligandların moleküler piklerinin ve fraksiyonlarının gözlenmesidir.

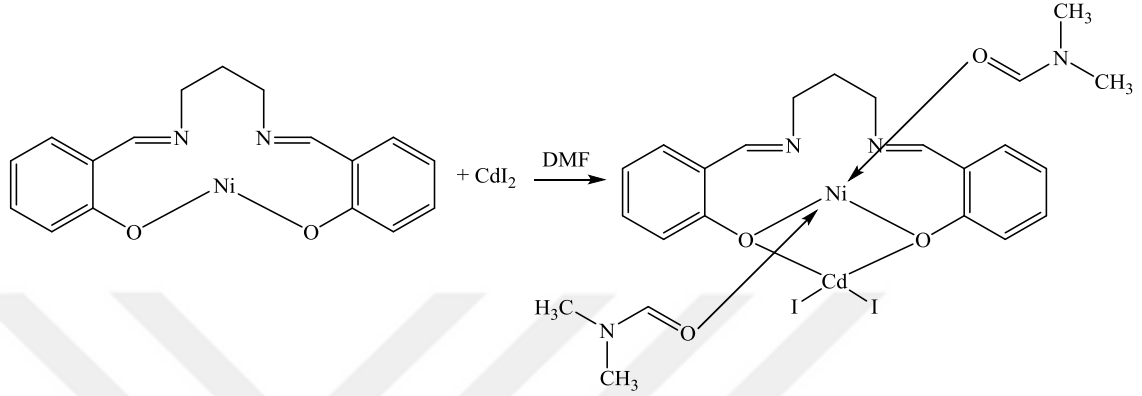
4.1 LH₂, NiL ve CuL İçin Deneysel Bulgular

Çalışılan koordinasyon bileşiklerinin birçoğunun sentezlendiği bis-N,N'-salisiliden-1,3-diaminopropane ligandı ile başlanacak olursa bu ligand ile tek çekirdekli Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri hazırlanmış daha sonra bu tek çekirdekli koordinasyon bileşikleri çok çekirdeklilere dönüştürülmüştür (Şekil 4.5).

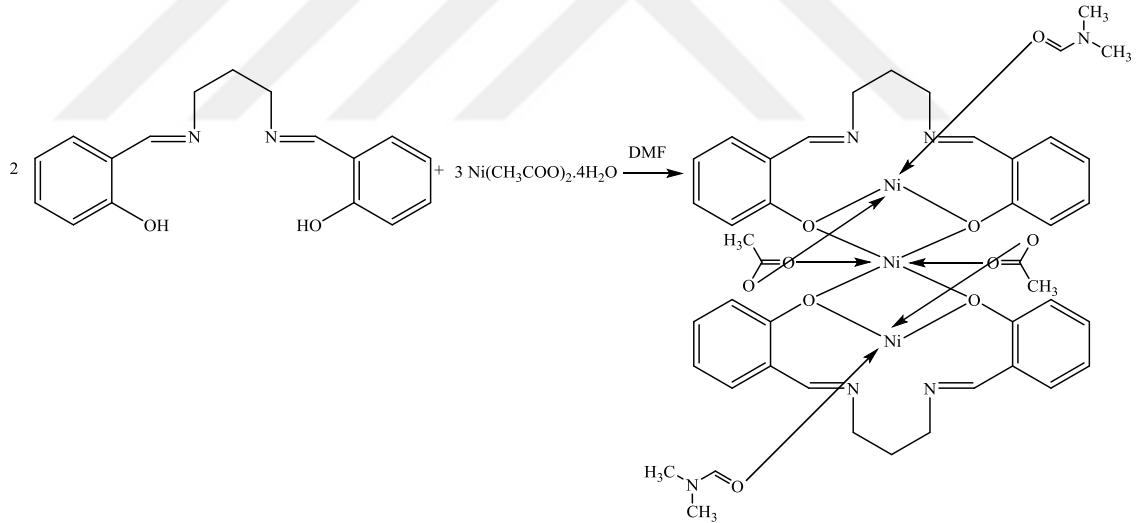


Şekil 4.5 NiL ve CuL komplekslerinin oluşumu

Tek çekirdekli NiL ve CuL koordinasyon bileşikleri daha sonra DMF çözücü ortamında Cd(II), Zn(II) halojenürlerle muamele edilerek iki çekirdekli komplekslere dönüştürülmüş, ardından Ni(II), Cu(II) iyonlarının asetat, benzoat, format, nitrat, nitrit gibi tuzları kullanılarak üç çekirdekli komplekslere dönüştürülmüştür (Şekil 4.6 ve Şekil.7).

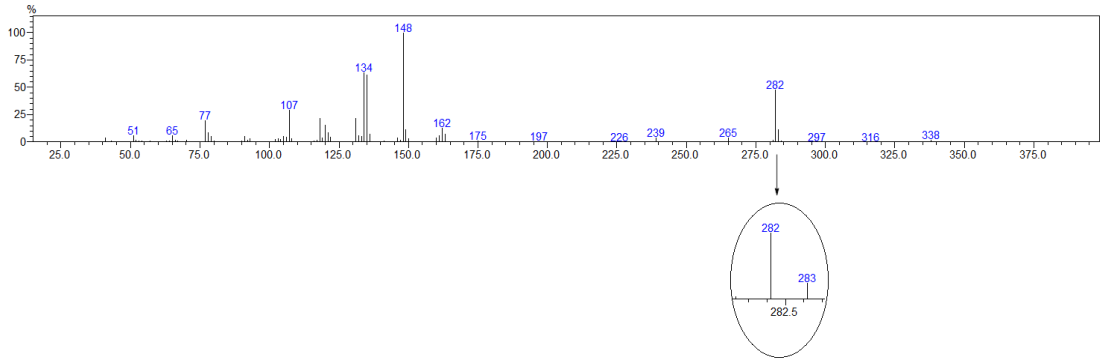


Şekil 4.6 Dinükleer NiL.CdI₂.(DMF)₂ kompleksinin oluşumu

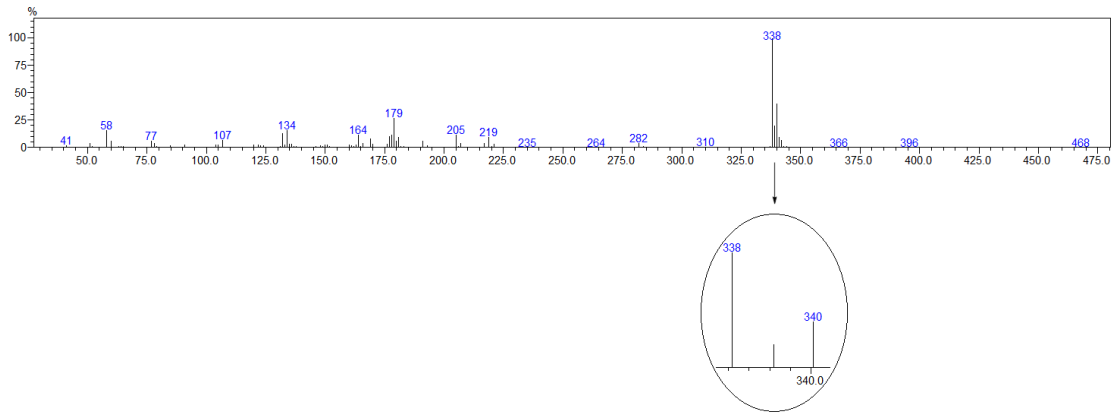


Şekil 4.7 Trinükleer (NiL)₂.Ni(CH₃COO)₂.(DMF)₂ kompleksinin oluşumu

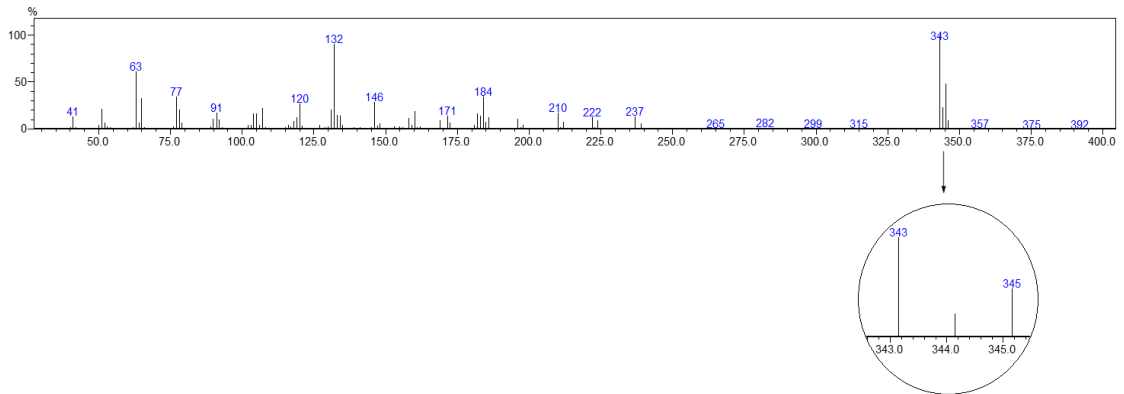
Elektron iyonlaştırma ile elde edilen spektrumlardan LH₂ ligandının, NiL ve CuL komplekslerinin fragmentlerine göz atılacak olursa (Şekil 4.8 – 4,10);



Şekil 4.8 LH₂'e ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı



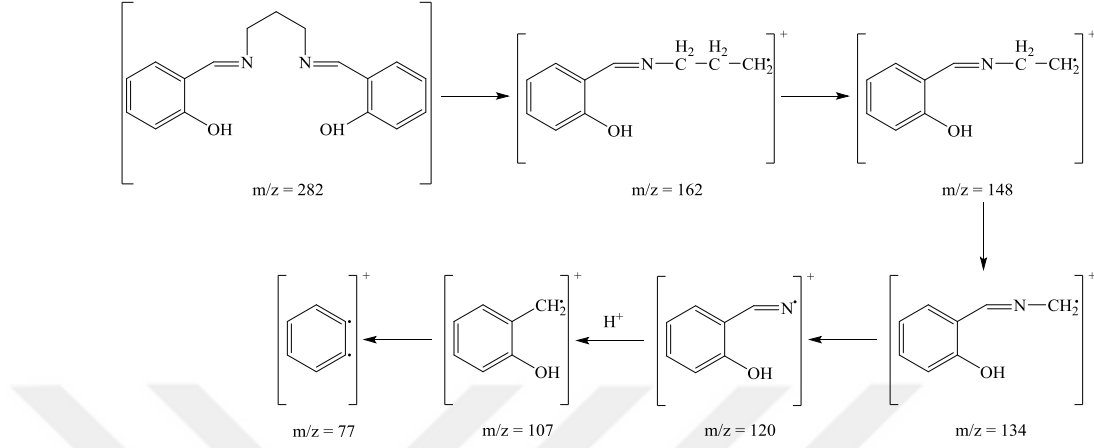
Şekil 4.9 NiL'e ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı



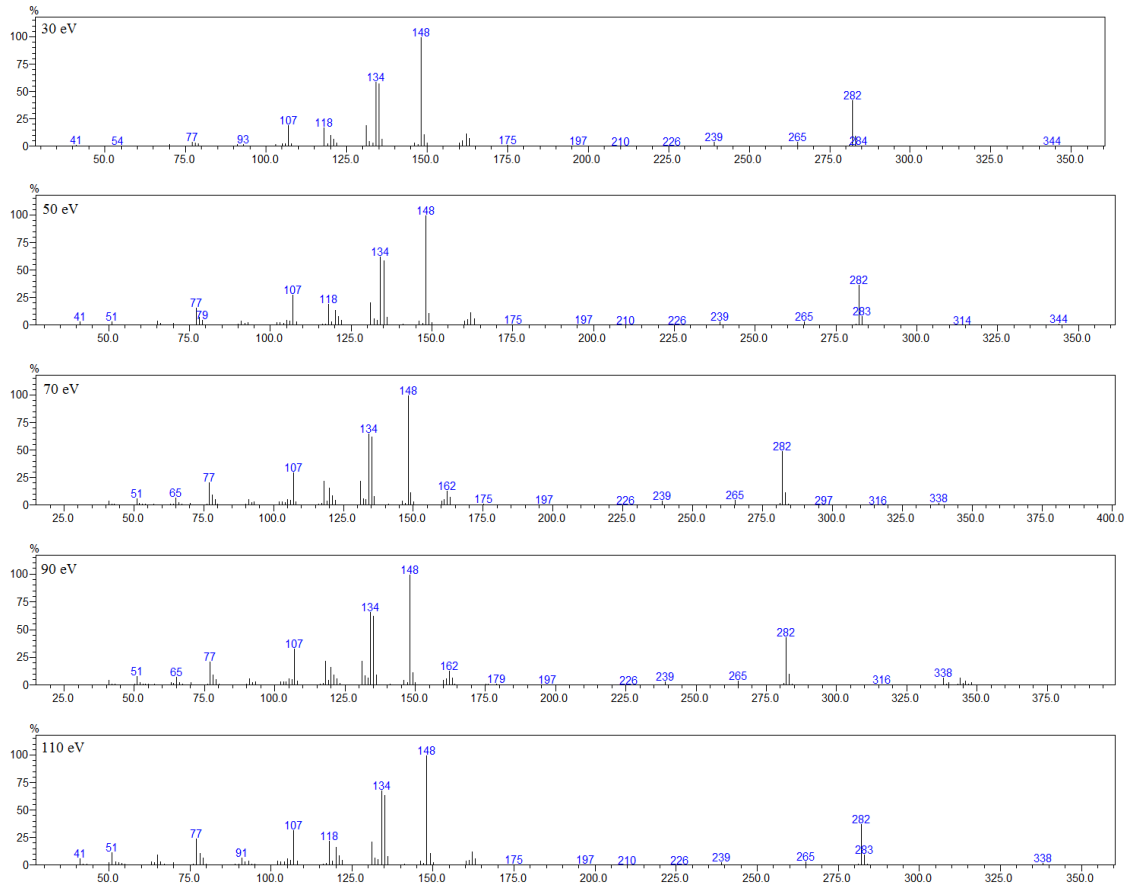
Şekil 4.10 CuL'e ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı

LH₂'nin spektrumunda moleküler pik 282 ve M+1 izotop piki de uygun olarak görülmektedir. Ana fragmentler m/z=162, 148, 134, 107, 77'dir. Olası olarak bu sinyaller şekil 4.11'deki fragmentlere aittir. LH₂ Schiff bazında molekülde 17 C atomu bulunmaktadır ve ¹³C atomunun doğada bulunma olasılığı yaklaşık % 1,1 olduğundan tüm molekülde ¹³C bulunma olasılığı $1,1 \times 17 = \%18,7$ 'dir; dolayısıyla moleküler pik

ile izotop piki arasındaki oran 5,35 olmalıdır. Şekil 4.8'deki 282 ve 283 m/z değerlerindeki pikler arasındaki oran yaklaşık $54,56/12,42=4,39$ 'dur.

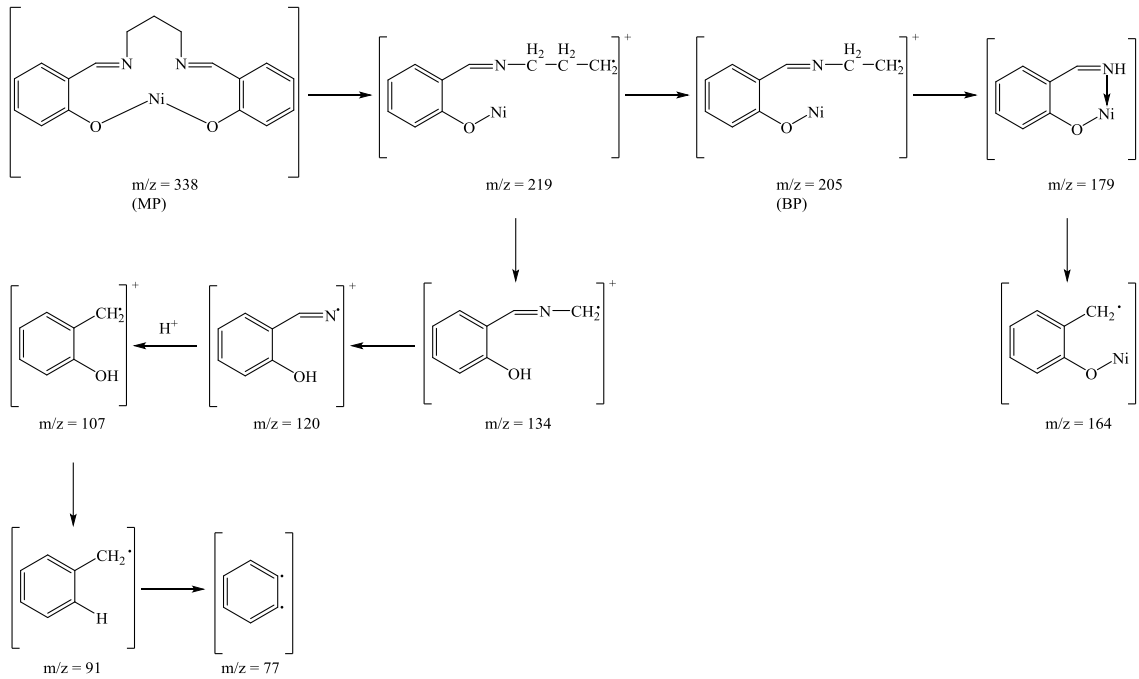


Şekil 4.11 LH₂'nin fragmentleri

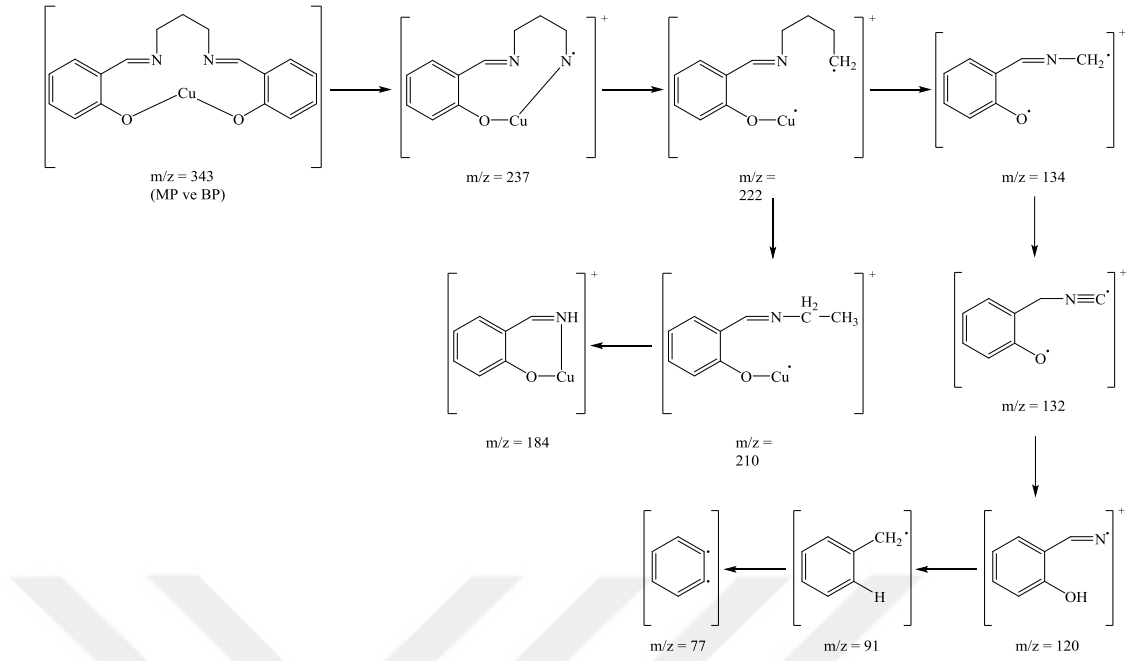


Şekil 4.12 LH₂'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları

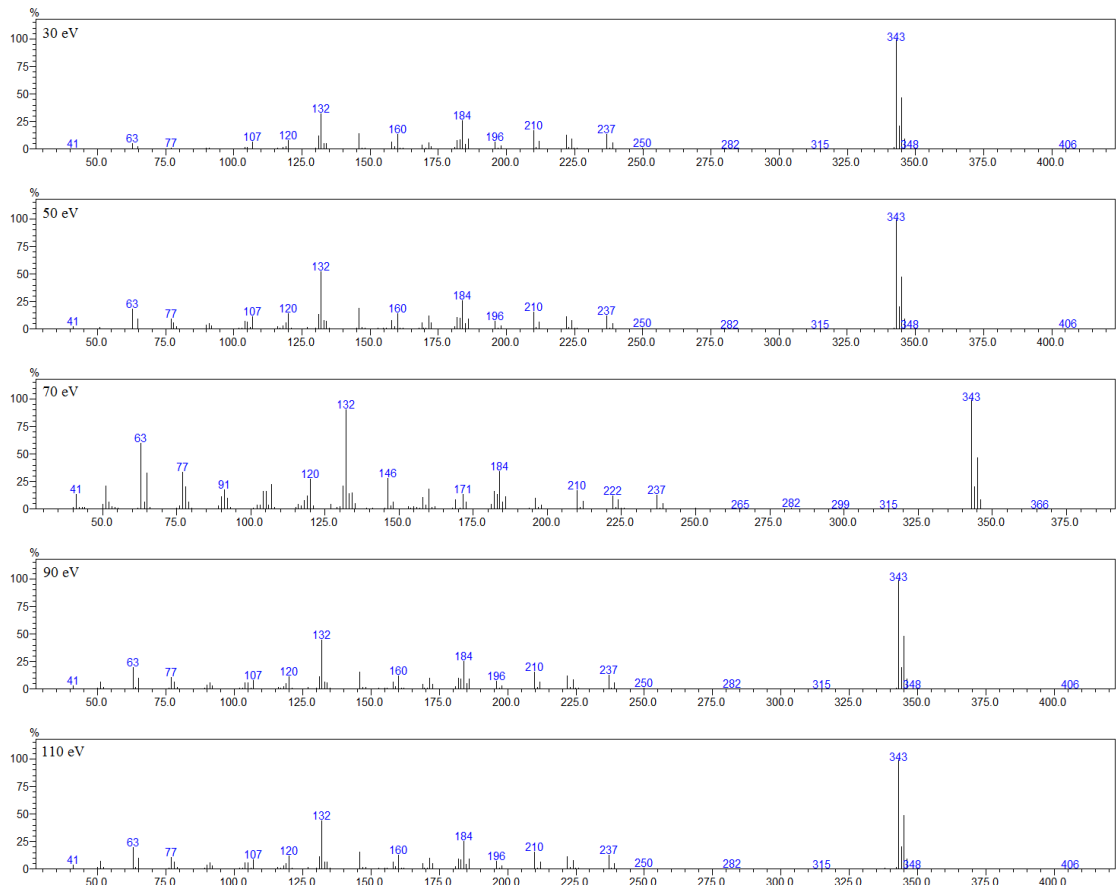
LH₂, Ni(II) ve Cu(II) ile koordinasyon yapınca ligand haline oranla çok daha kararlı bir bileşiğe dönüşmektedir. Çünkü dörtlü koordinasyon gerek Ni(II) gerek Cu(II) iyonlarının tercih ettiği bir koordinasyon küresidir. Özellikle NiL kompleksi kare düzlem yapıda olup bu yapı Ni(II) koordinasyon bileşiklerinde çok sık gözlenen bir yapıdır. Bu sebepten CuL ve NiL'nin 70 eV kütle spektrumunda gözlenen temel pik zaten moleküler piktir ve izotopların bağıl bolluk oranlarına bakılacak olursa izotop pikleri tam beklenen değerlerdedir. ²⁹Cu'un doğada iki izotopu hakimdir bunlar ⁶³Cu ve ⁶⁵Cu izotopları olup bulunma % leri 69,83 ve 30,17 şeklindedir. Şekil 4.10'dan ölçülebileceği gibi m/z=343 ve m/z=345 sinyalleri arasındaki oran 100/48,46=2,06'dır, ilki ⁶³CuL diğeri ⁶⁵CuL moleküler sinyalleridir. Aynı durum NiL koordinasyon bileşiğinde de görülmektedir, ²⁸Ni'in doğadaki kararlı izotopları ⁵⁸Ni, ⁶⁰Ni, ⁶¹Ni, ⁶²Ni, ⁶⁴Ni olup bunların bağıl bulunma % leri sırasıyla % 68,1; 26,2; 1,1; 3,6 ve 0,9'dur. Bu durumda ⁵⁸NiL ve ⁶⁰NiL sinyalleri arasındaki oran 68,1/26,2=2,6 olmalıdır. Şekil 4.9'dan ölçülen oran 100/40,56=2,46 yaklaşık 2,5'tir. NiL'nin fragmentleri sırasıyla 338, 219, 205, 179, 164, 134, 120, 107, 91, 77'dir; CuL'nin fragmentleri ise sırasıyla 343, 237, 222, 210, 184, 134, 132, 120, 91, 77 olup fragmentlerin açıklamaları Şekil 4.13 – 4.14'te verilmiştir.



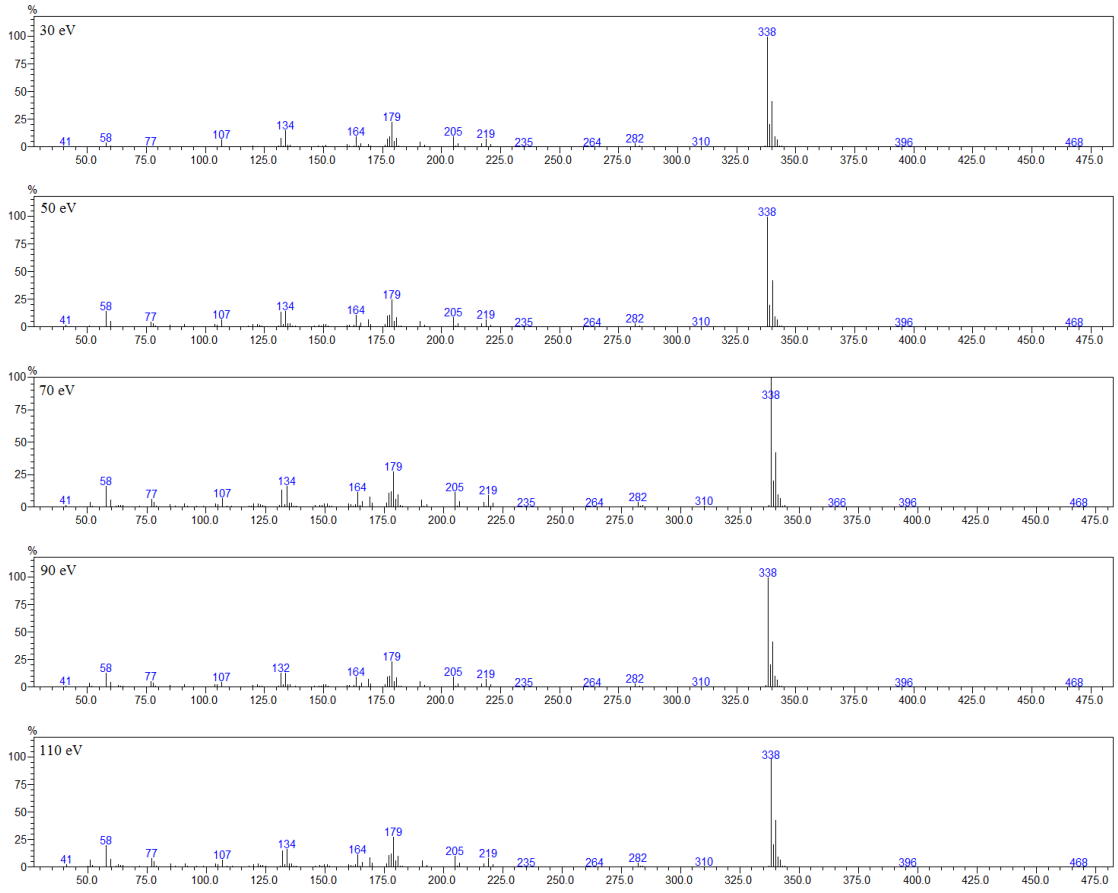
Şekil 4.13 NiL'nin fragmentleri



Şekil 4.14 CuL'nin fragmentleri



Şekil 4.15 NiL'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları



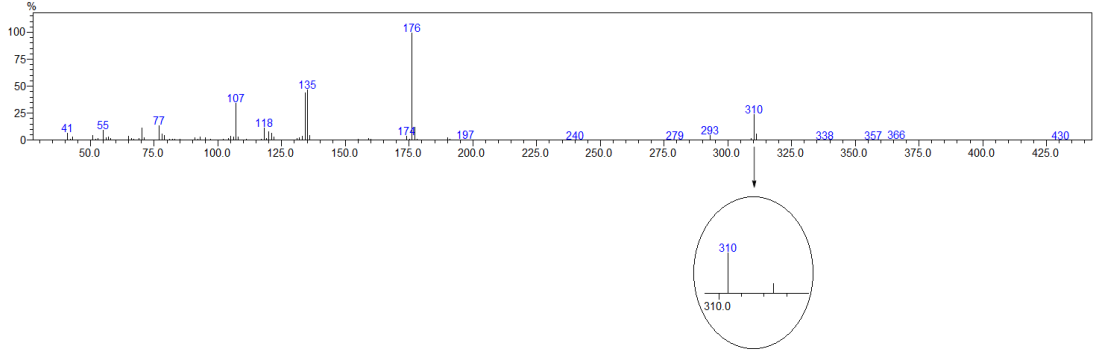
Şekil 4.16 CuL'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları

Şekil 4.12, 4.15 ve 4.16'da LH₂, NiL ve CuL'nin 30, 50, 70, 90 ve 110 eV enerjili elektronlarla iyonlaştırılmış kütle spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlara dikkat edilecek olursa bu maddelerin fragmentasyonlarının bu aralıktaki elektronlardan çok fazla etkilenmedikleri hatta NiL ve CuL'nin hiç etkilenmediği görülebilir. Bu durum NiL ve CuL'nin kararlılığını gösteriyor şeklinde yorumlanabilir.

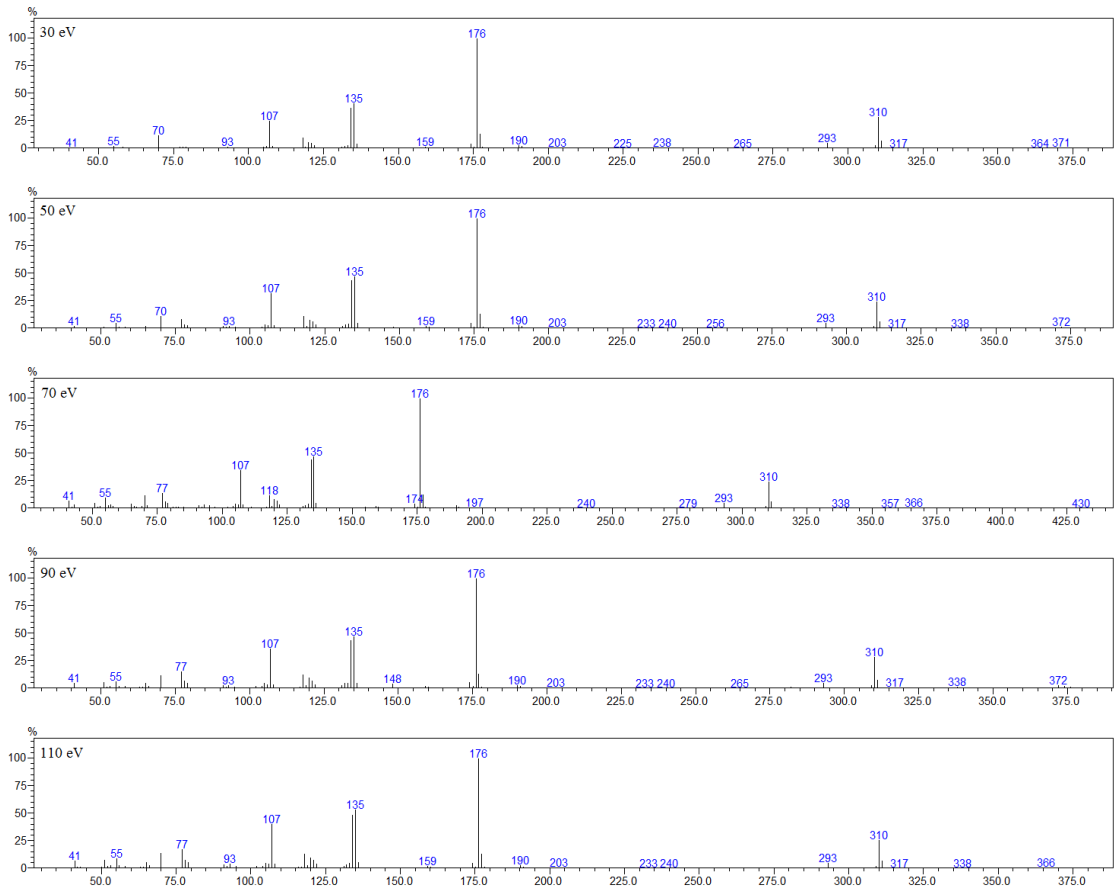
4.2 LDMH₂, NiLDM ve CuLDM İçin Deneysel Bulgular

LDMH₂'nin spektrumunda yine moleküler pik $m/z=310$ değerinde ve $m/z=311$ değerinde ise M+1 izotop piki görülmektedir, aralarındaki oran 4,73 olmalıdır. Moleküler pik şiddeti ile M+1 piki sinyali arasındaki oran 23,24/6,22=3,74'tür (Şekil 4.17). Şekil 4.18'de LDMH₂ ligandının 30, 50, 70, 90 ve 110 eV enerjili elektronlar ile

iyonlaştırılmış spektrumları verilmiştir. LDMH₂'nin fragmentleri sırasıyla m/z=176, 135, 118, 107 ve 77'dir. Bu sinyallerin açıklaması şekil 4.19'da görülmektedir.

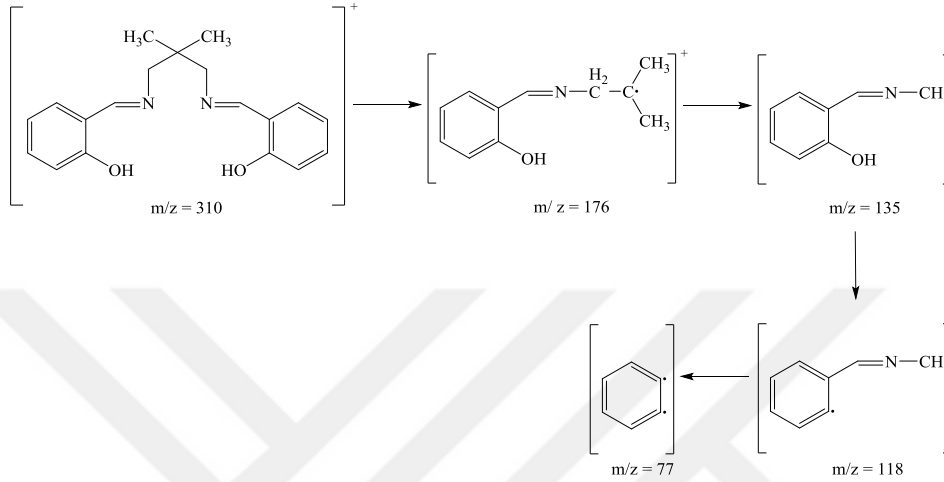


Şekil 4.17 LDMH₂'e ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı



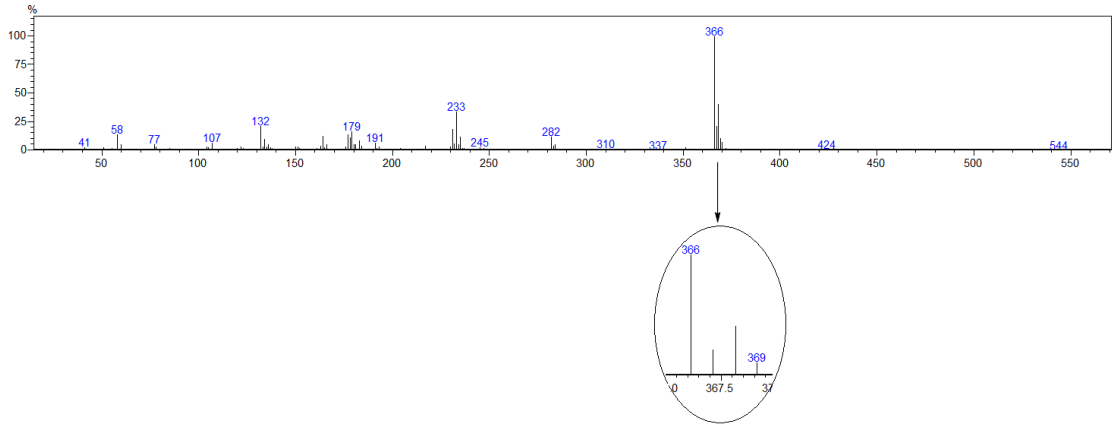
Şekil 4.18 LDMH₂'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları

LDMH₂ ile LH₂'nin fragmentasyonlarındaki en büyük fark LDMH₂'nin moleküler pikinin temel pike göre daha küçük olmasıdır. Bu durum son derece normaldir çünkü LDMH₂'nin parçalanmasına dikkat edilirse tert-butil radikal iyonu olduğu görülmektedir ve tert-butil radikal iyonu bilinen en kararlı radikallerden biridir.

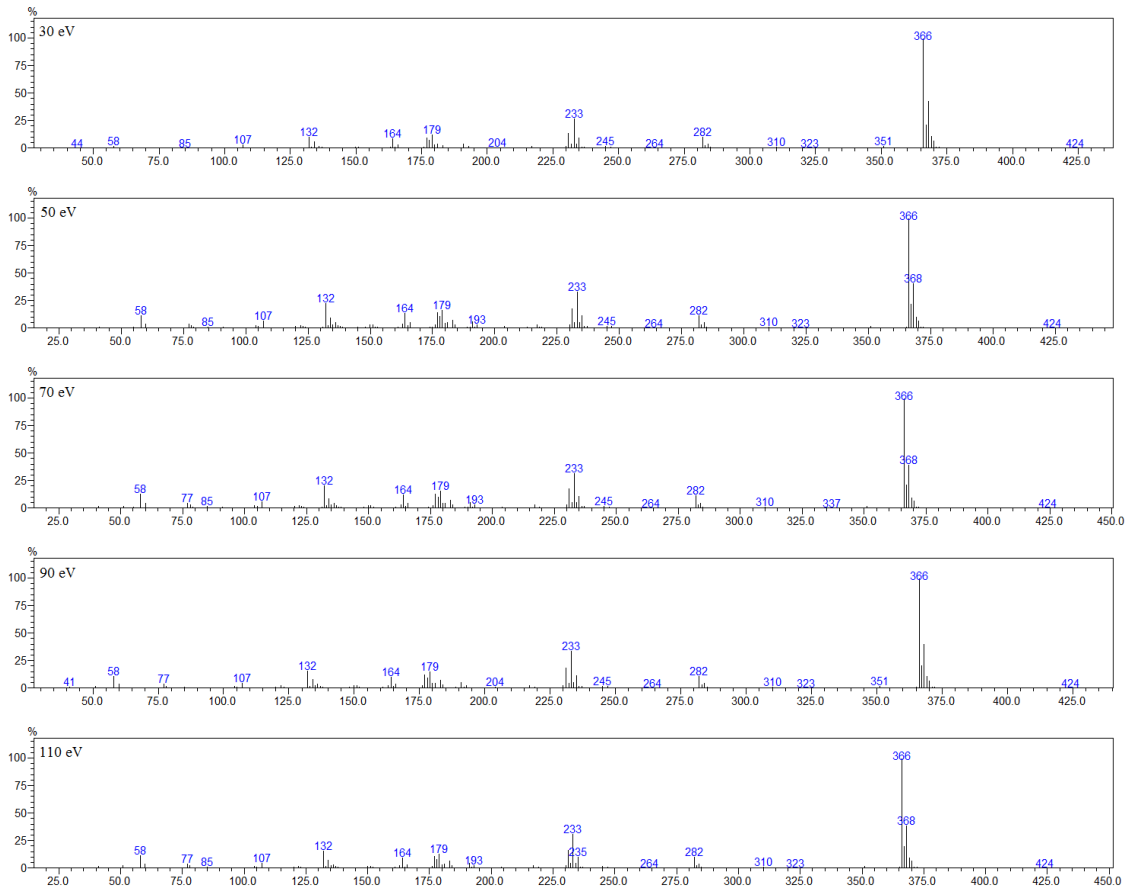


Şekil 4.19 LDMH₂'nin fragmentleri

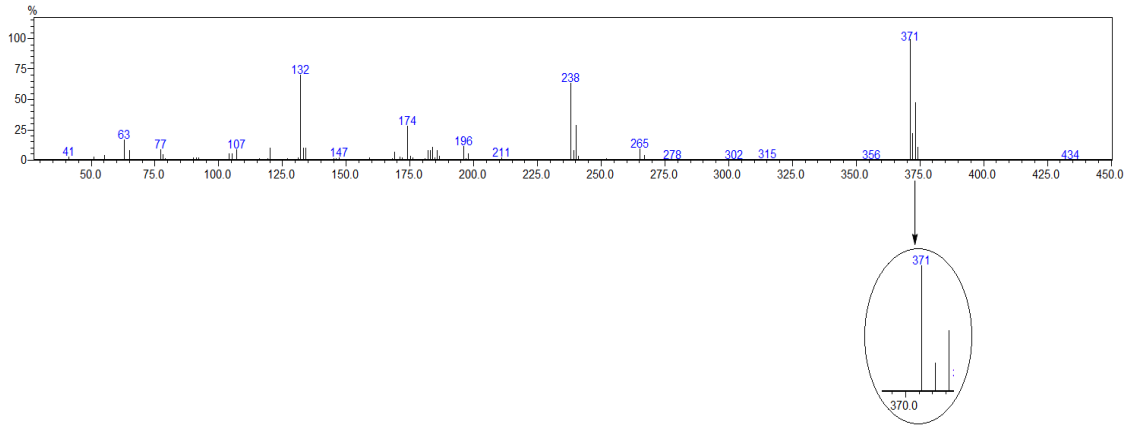
Benzer şekilde NiLDM'nin spektrumunda m/z=366 değerinde moleküler pik, m/z=368 değerinde M+2 izotop piki görülmektedir ve aralarındaki oran yine NiL kompleksinde de beklendiği gibi 68,1/26,2=2,6 olup spektrumdan okunan değer 100/39,76=2,52'dir (Şekil 4.20). Benzer şekilde CuLDM kompleksinde de m/z=371 değerinde moleküler pik, m/z=373 değerinde ise ⁶⁵CuLDM izotopunun piki görülmektedir ve aralarındaki oran 2,06 olup spektrumdan okunan değer 100/45,36=2,20'dir (Şekil 4.22). NiLDM ve CuLDM koordinasyon bileşiklerinin 30, 50, 70, 90, 110 eV enerji yüklenmiş elektronlarla iyonlaştırılmasıyla elde edilen MS spektrumları Şekil 4.21 – 4,23'te verilmiştir. Fragmentlerin açıklamaları ise şekil 4.24 – 4,25'te verilmiştir.



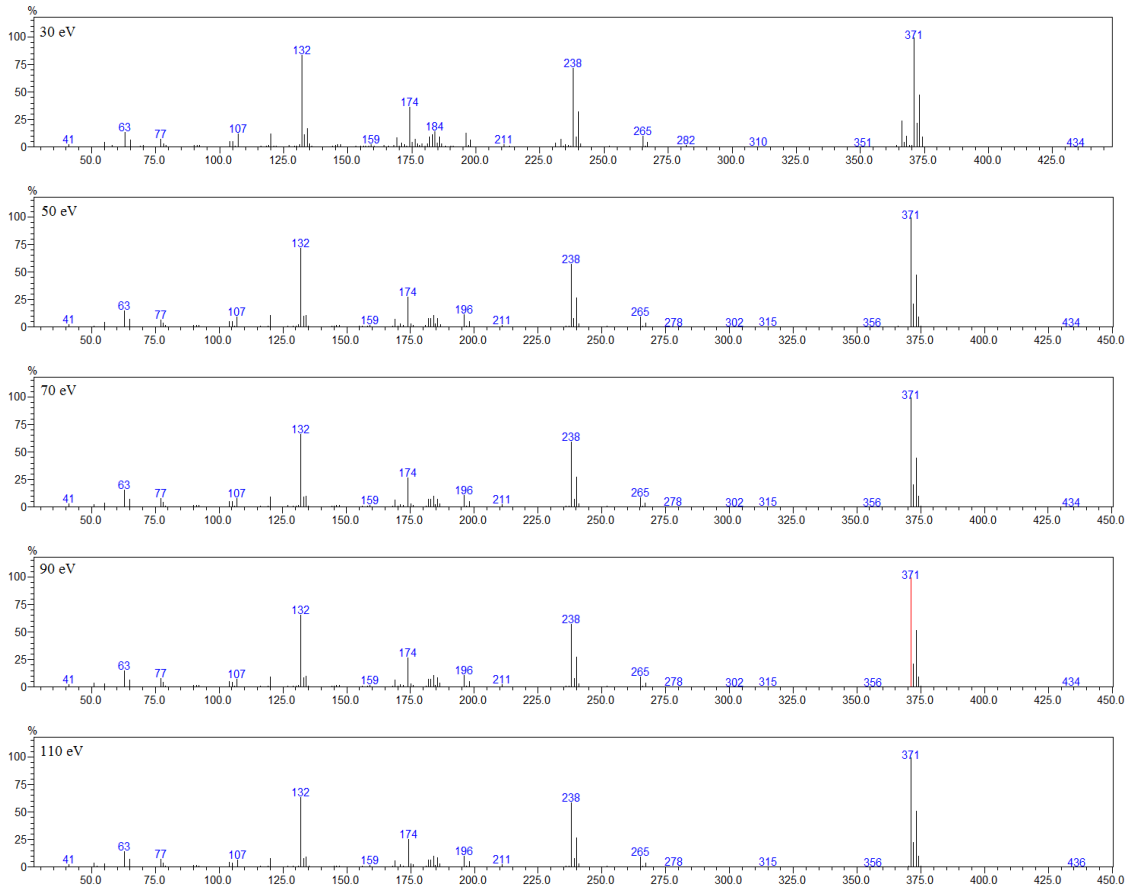
Şekil 4.20 NiLDM'e ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı



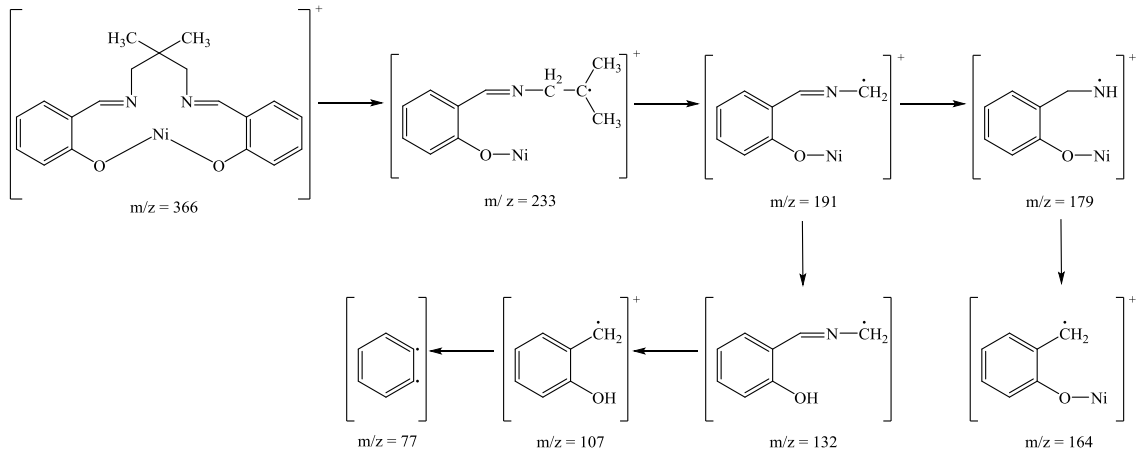
Şekil 4.21 NiLDM'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları



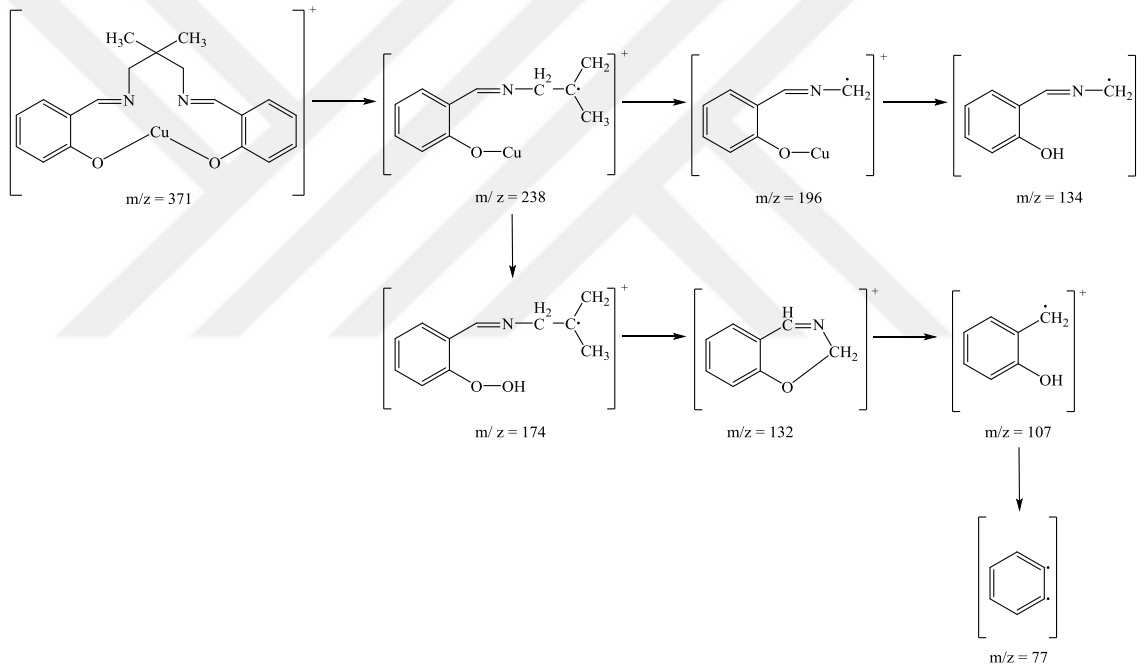
Şekil 4.22 CuLDM'e ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı



Şekil 4.23 CuLDM'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları



Şekil 4.24 NiLDM'nin fragmentleri



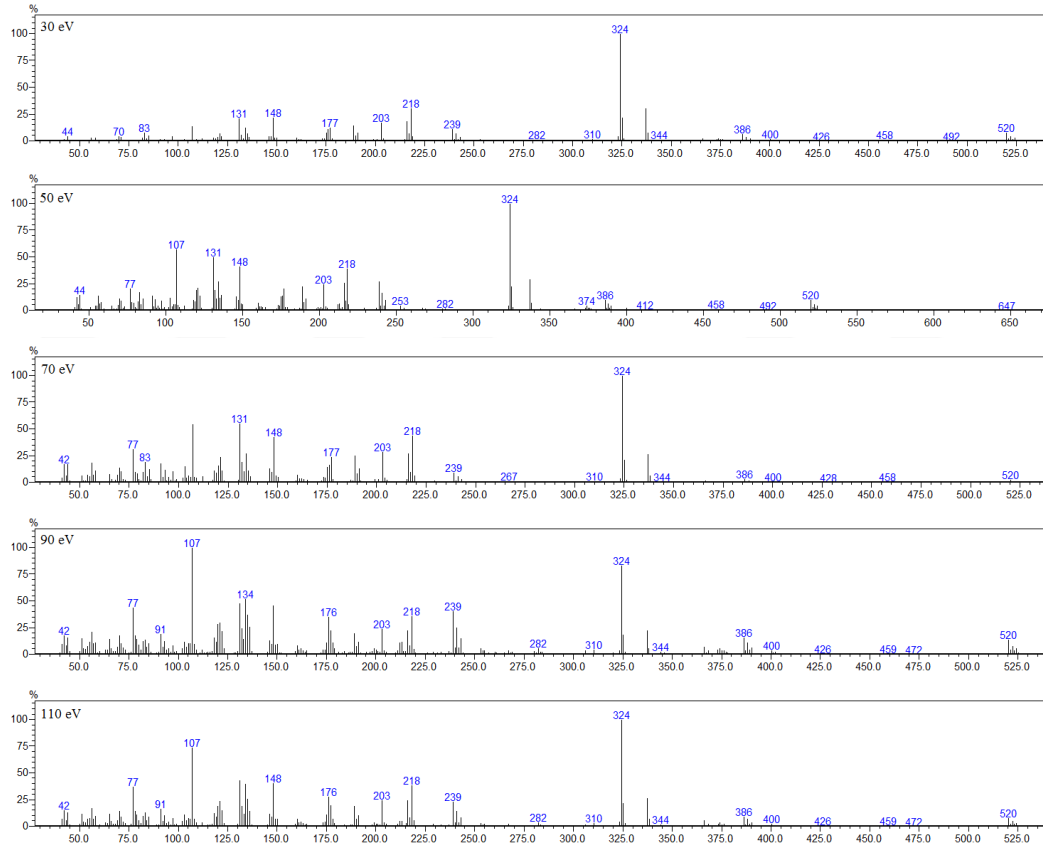
Şekil 4.25 CuLDM'nin fragmentleri

Şekil 4.20 ve 4.22'de görüldüğü üzere Ni ve Cu içeren fragmentlerin m/z=164, 179, 191, 196, 233 ve 238 değerlerindeki piklerin hemen yanında bulunan m/z=166, 181, 193, 198, 235 ve 240 değerlerindeki piklere bakılacak olursa $^{58}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$ izotop oranı ve $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ izotop oranları bulunmaktadır. Bu fragmentin yapısının doğru tahmin edildiğini göstermektedir.

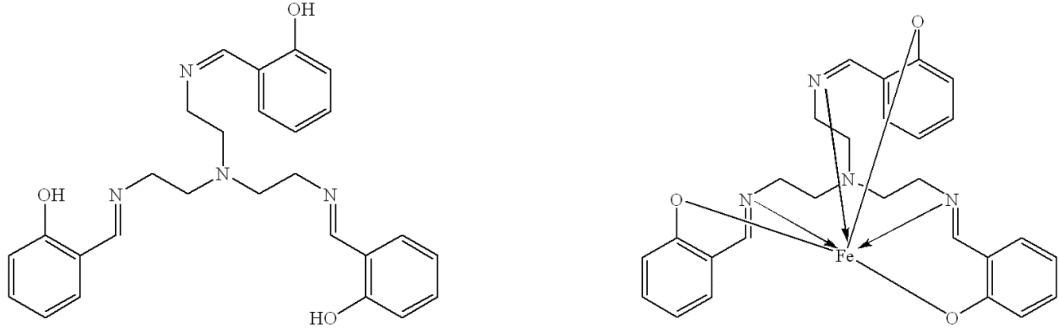
4.3 TRENSAL, Fe-trensall ve Co-trensall İçin Deneyssel Bulgular

Oldukça benzer bir durum heksadentat bir ligand olan tris[N,N',N''-salisiliden-2,2',2''-aminoetil]amin'in, Trensall, verdiği koordinasyon bileşiklerinde de gözlenmektedir. Trensall O_3N_3 donör atom sistemine sahiptir (Nazır vd. 2006) ve 3+ yüklü metal iyonlarıyla koordinasyon bileşikleri oluşturmaktadır (şekil 4.26).

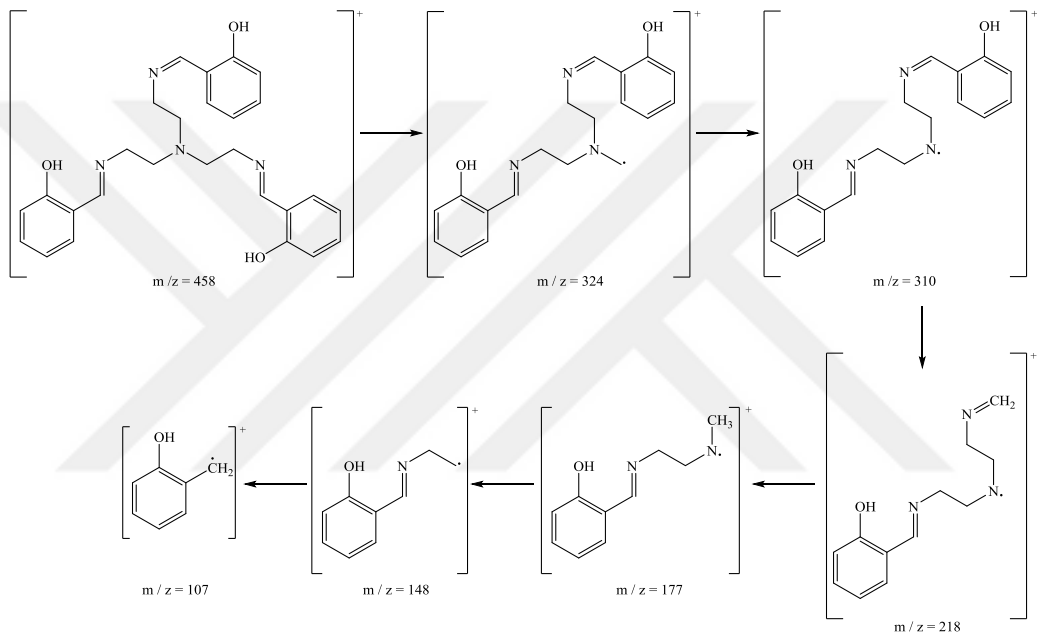
şekil 4.27'de Trensall ligandının 30, 50, 70, 90 ve 110 eV enerjili elektronlar ile iyonlaştırılmış spektrumları verilmiştir. Trensall'ın fragmentleri sırasıyla $m/z=324$, 218, 203, 177, 148, 131 ve 107'dir. Bu sinyallerin açıklaması şekil 4.28'de görülmektedir.



şekil 4.27 Trensall'a ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları



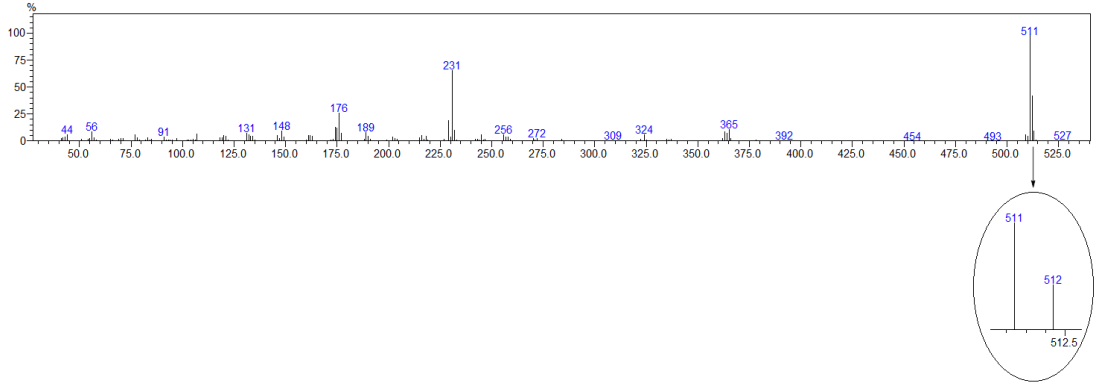
Şekil 4.26 Trensals ve Fe-trensals'ın açık formülleri



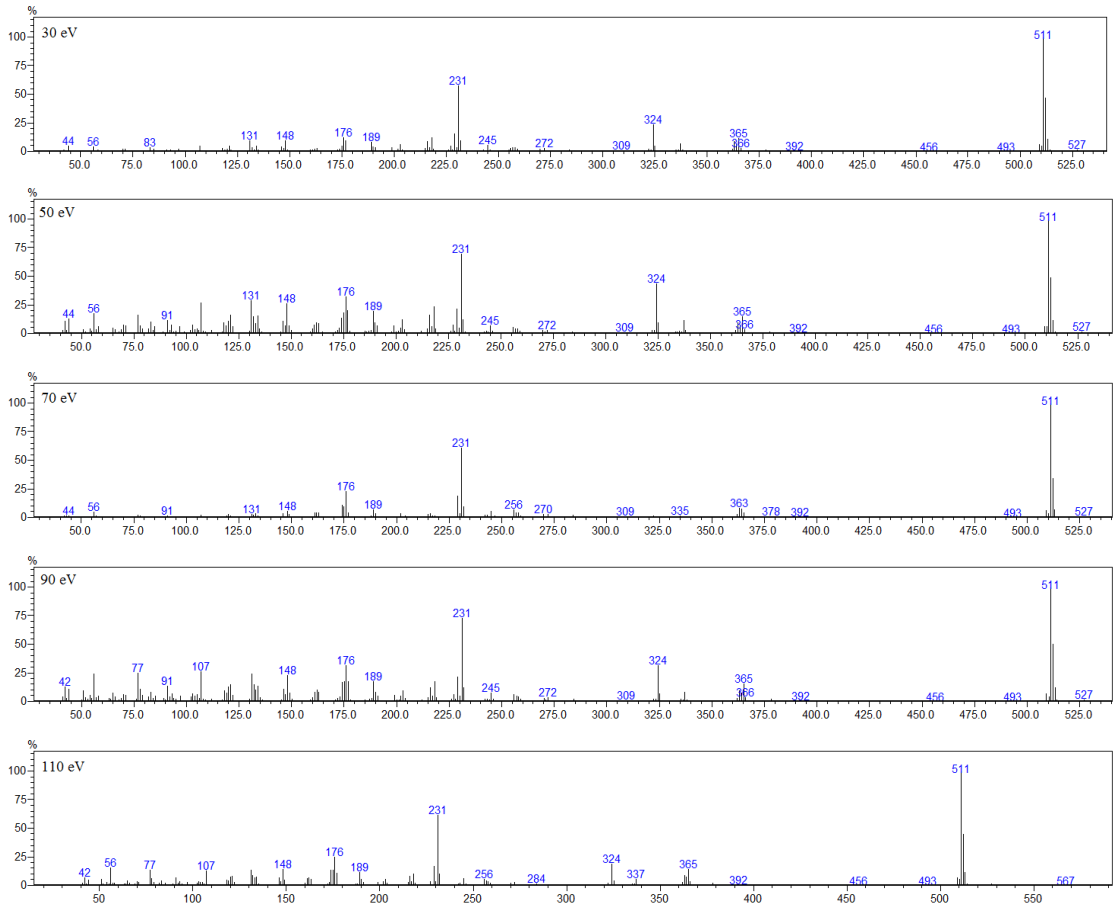
Şekil 4.28 Trensals'ın fragmentleri

Şekil 4.29'da Fe(III) trensals koordinasyon bileşiğinde moleküler sinyal aynı zamanda temel pik olarak $m/z=511$ değerinde gözlenmektedir. $M+1$ sinyali olası olarak izotop sinyalidir. Ancak ^{26}Fe 'nin doğal izotopları ve bulunma olasılıkları sırasıyla ^{54}Fe %5,84; ^{56}Fe %91,18; ^{57}Fe %2,12; ^{58}Fe % 0,28 şeklindedir. $M+1$ sinyaline ^{57}Fe izotopunun katkısı sadece %2'dir dolayısıyla bu $M+1$ sinyali ^{13}C ve ^{57}Fe izotopundan kaynaklanmaktadır. Trensals'ın yapısında 27 tane ^{13}C bulunduğundan, ^{13}C atomlarının $M+1$ sinyaline katkısı %29,7 olup ^{57}Fe atomunun katkısı da eklenirse %31,82 değeri bulunur. Şekil 4.29'dan da görüldüğü üzere $m/z=511$ piki ile $m/z=512$ piki arasındaki oran $100/42,27=2,37$ olup olması gereken değer $100/31,82=3,14$ 'tür. Fe-trensals koordinasyon bileşiğinde $m/z=231$ değerinde gözlenen sinyal Fe içermektedir. Fe-

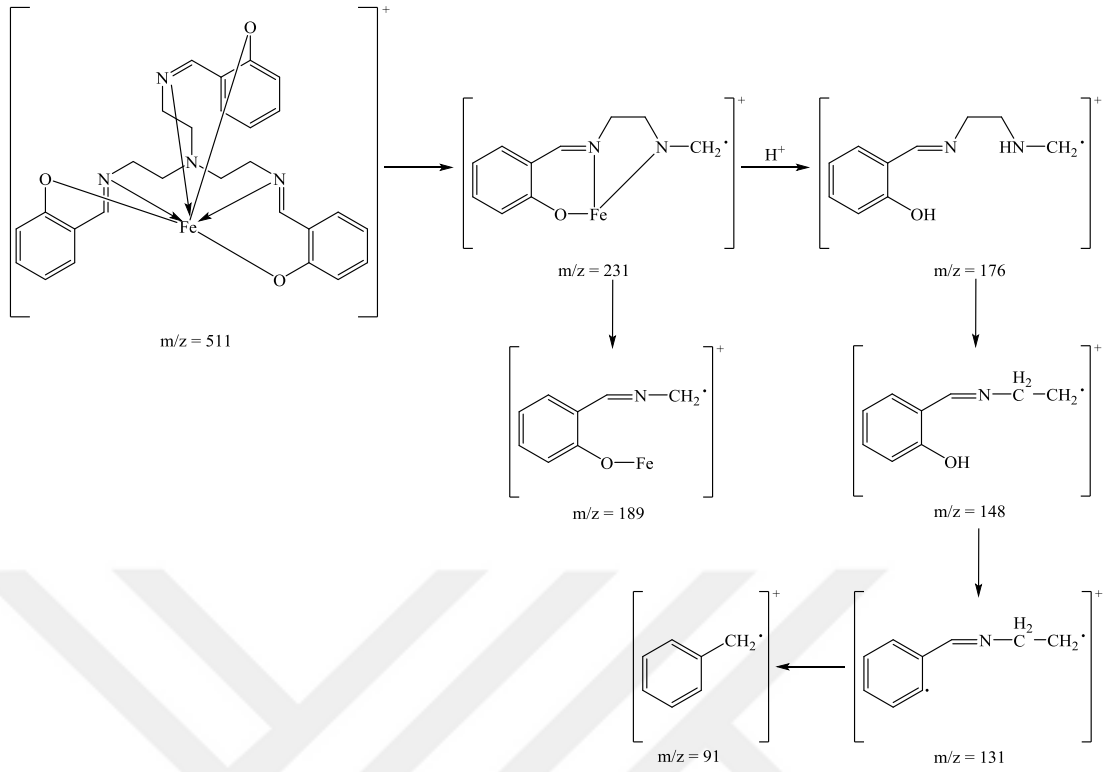
trensall bileşiminin 30, 50, 70, 90 ve 100 eV enerjili elektronlar ile iyonlaştırılmış spektrumları şekil 4.30’da verilmiştir. Fragmentlerinin açıklaması şekil 4.31’de verilmiştir.



Şekil 4.29 Fe-trensall’a ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı



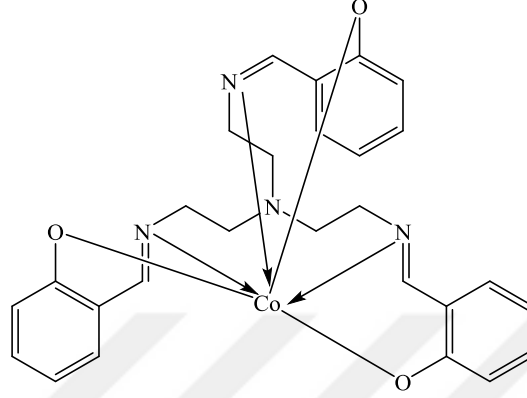
Şekil 4.30 Fe-trensall’a ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları



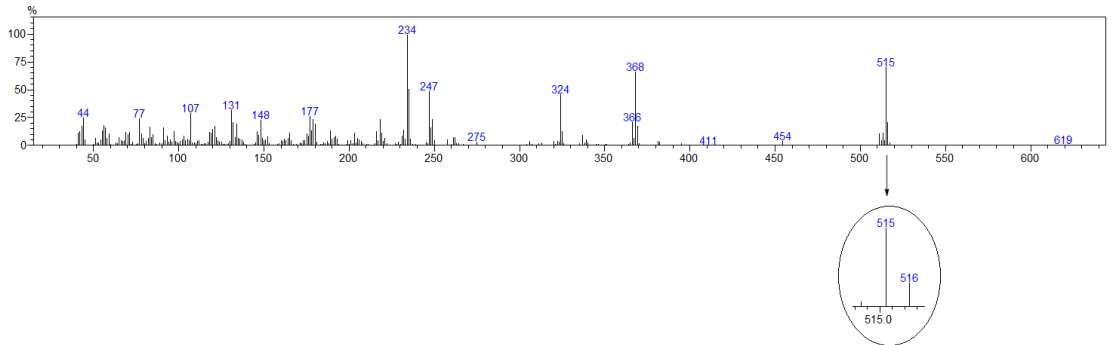
Şekil 4.31 Fe-trensal'ın olası fragmentleri

Co-trensal bileşiği (Şekil 4.32) için için Co iyonu 3+ yükseltgenme basamağında ise hesaplanan mol kütlesi 514 olup şekil 4.27'de Co-trensal koordinasyon bileşiğinin 70 eV enerjili elektronlarla kaydedilmiş MS spektrumu görülmektedir, moleküler pik $m/z=515$ değerinde gözlenirken, bu beklenenden bir fazladır. Olası olarak bu koordinasyon bileşiğinde Co atomu +3 değil de +2 yükseltgenme basamağındadır (şekil 4.32), çünkü bu bileşik Co(II) tuzlarından yola çıkılarak hazırlanmıştır. Schiff bazlarından özellikle ON, ONO, ONNO tipindeki Schiff bazları Co(II) tuzları ile koordinasyon yaparken Co(II) iyonunu Co(III)'e yükseltgemeye zorladığı ve hava oksijeni yardımıyla bu yükseltgenmenin olduğu uzun zamandır bilinmektedir, ancak bu sentezde Co atomu +2 yükseltgenme basamağında kalmıştır. Bu durum M+1 izotop pikinden de anlaşılabilir. ^{27}Co atomunun doğada bulunan tek izotopu ^{59}Co olup başka izotopu yoktur, bu durumda M+1 izotop piki sadece ^{13}C atomlarının yaptığı toplam etkiden olmalıdır. Trensal molekülünde 27 C atomu bulunduğu için $1,1 \times 27 = 29,7$ bulunur ve bu $m/z=515$ sinyalinin $m/z=516$ sinyalinden $100/29,7 = 3,36$ kez büyük olmasını gerektirir (Şekil 4.33). Bu oran yaklaşık bulunmuş olup Co-trensal bileşiğinin istenen şekilde sentezlenememesinden dolayı elde edilen spektrumu açıklamak zor

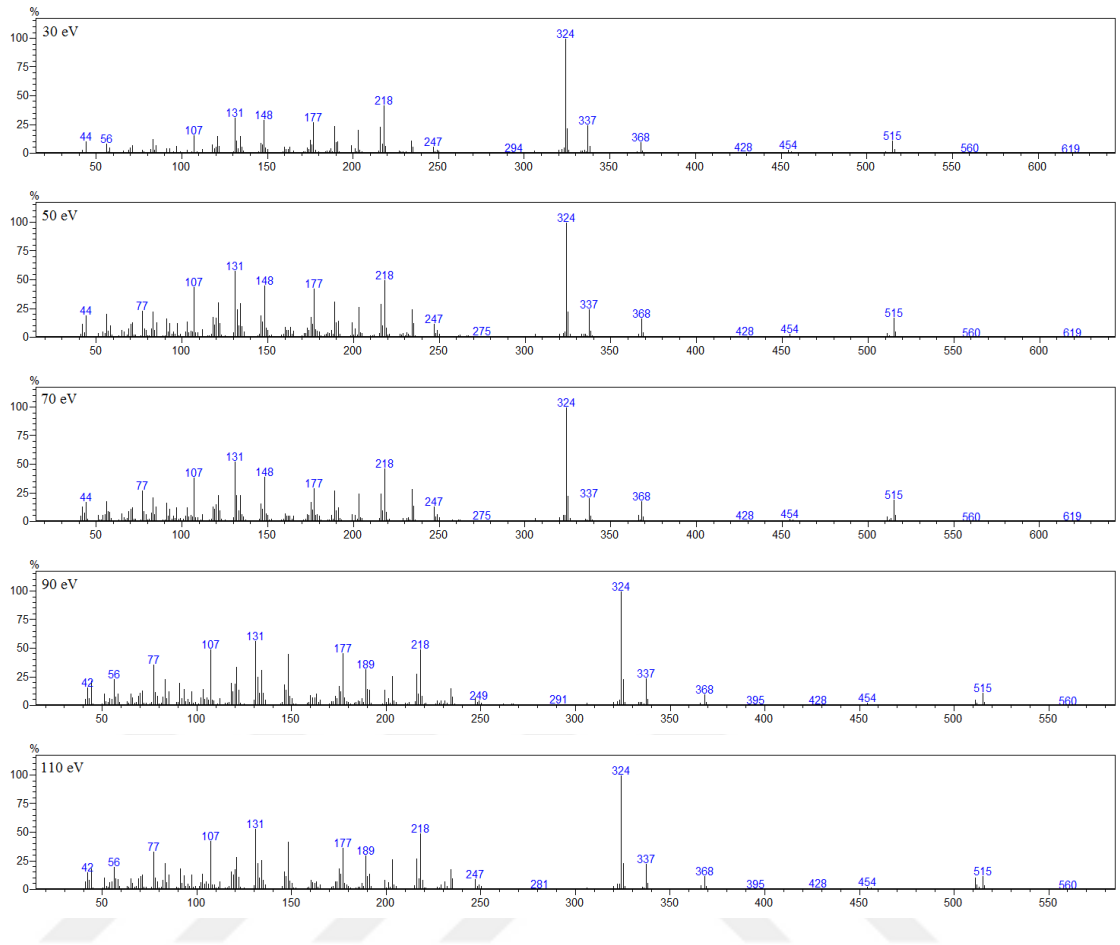
olmuştur. Co-trensals bileşiğinin 30, 50, 70, 90 ve 110 eV enerjili elektronlarla elde edilmiş spektrumları şekil 4.34’te, fragmentlerinin açıklaması ise şekil 4.35’te verilmiştir.



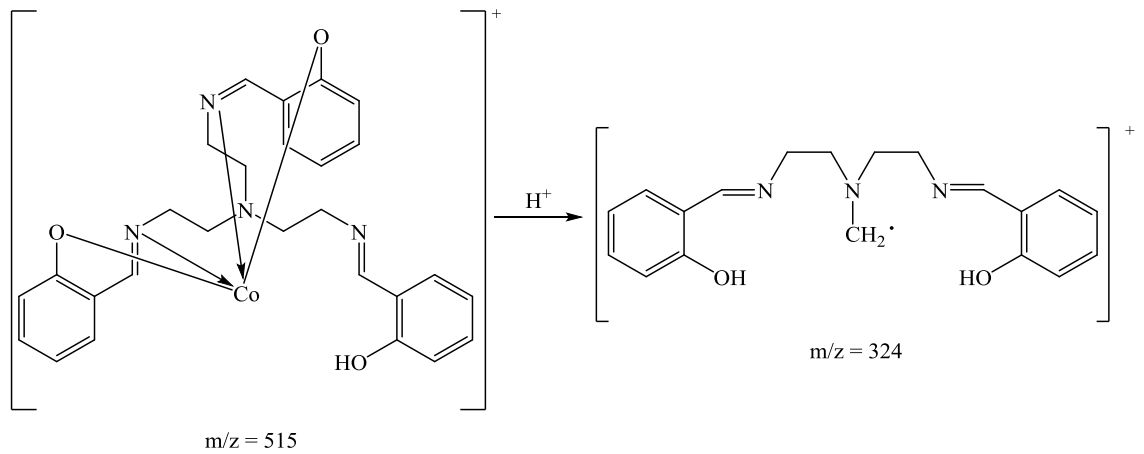
Şekil 4.32 Co-trensals’ın açık formülü



Şekil 4.33 Co-trensals’a ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı



Şekil 4.34 Co-trensals'a ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları

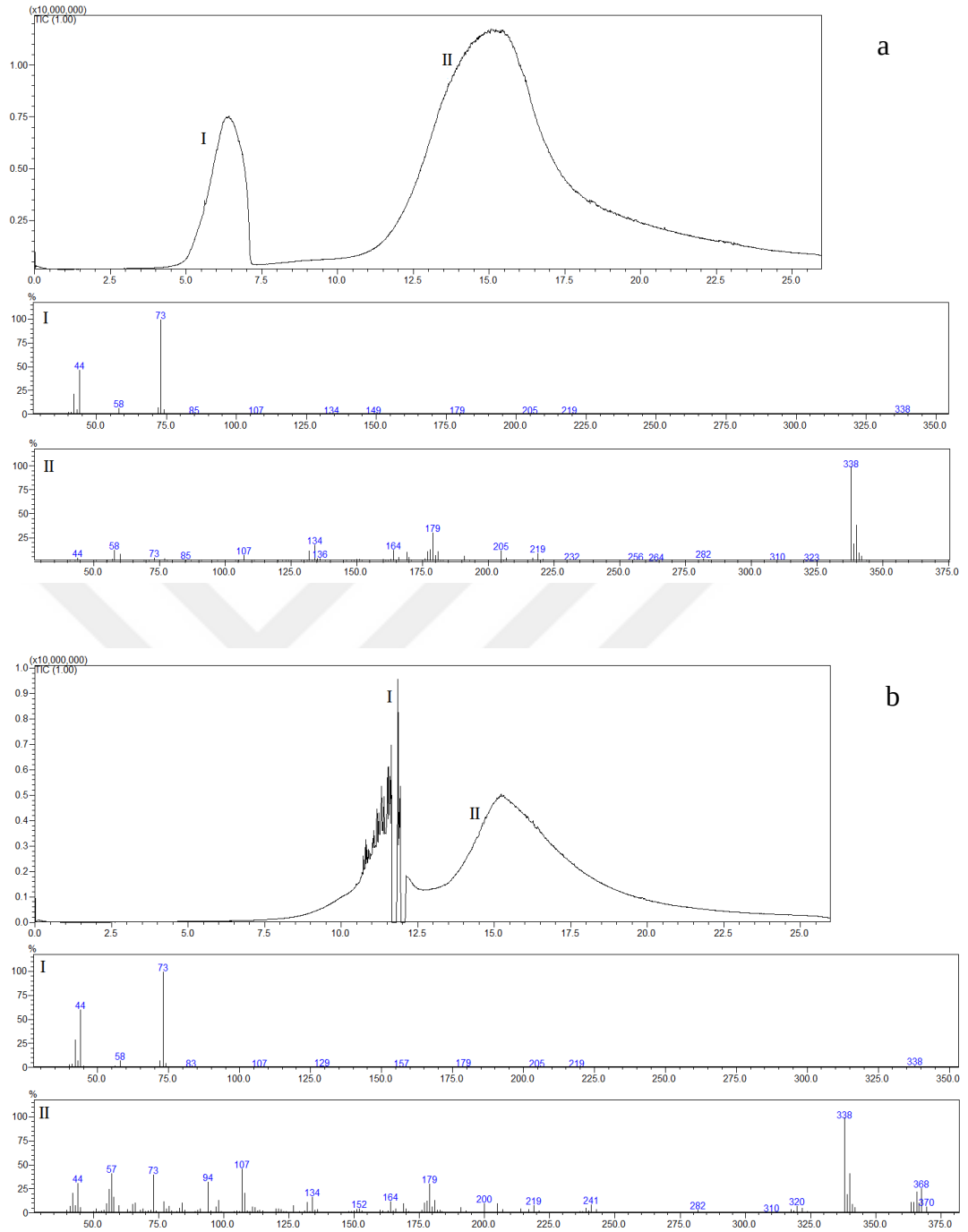


Şekil 4.35 Co-trensals'ın olası fragmentleri

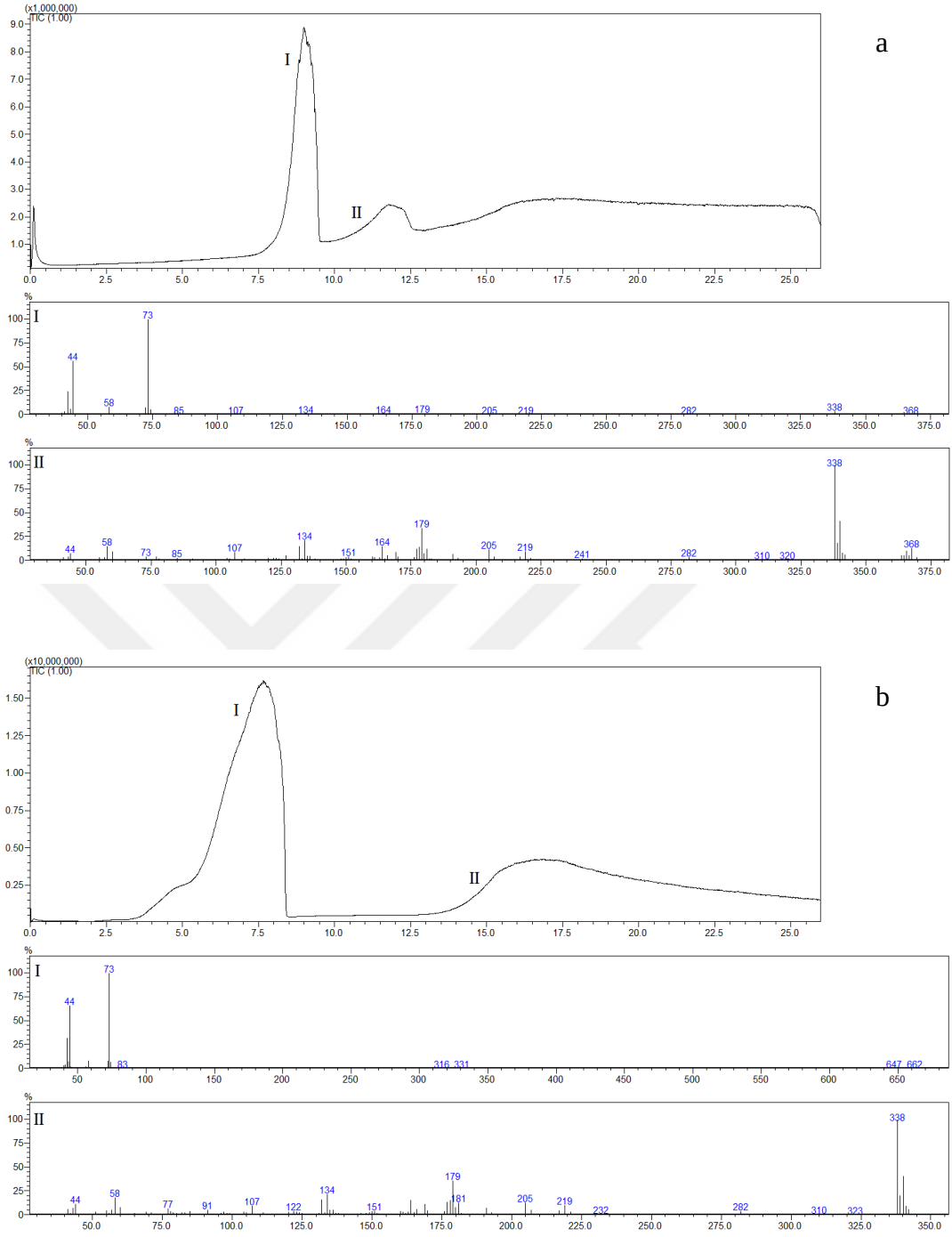
4.4 LH₂ Ligandından Sentezlenen Dinükleer Metal Kompleksleri İçin Deneysel Bulgular

Sentezlenen CuL ve NiL kararlı koordinasyon bileşikleri kullanılarak iki çekirdekli çok sayıda kompleks hazırlanmıştır, bu kompleksler sırasıyla [NiL.CdBr₂.(DMF)₂], [NiL.CdI₂.(DMF)₂], [NiL.CoCl₂.(DMF)₂], [NiL.ZnBr₂.(DMF)₂], [NiL.ZnCl₂.(DMF)₂], [CuL.CdI₂], [CuL.HgCl₂], [CuL.CuCl₂] ve [CuL.ZnBr₂]’dir. Hazırlanan kompleksler literatüre göre hazırlanmışlardır ve Ni koordinasyon bileşiklerine 2 mol DMF koordinatif olarak bağlanmış, Cu(II) koordinasyon bileşikleri herhangi bir çözücü molekülünü koordinatif olarak bağlamamıştır. Bu koordinasyon bileşiklerinin açık formülleri çizelge 4.1’de verilmiştir.

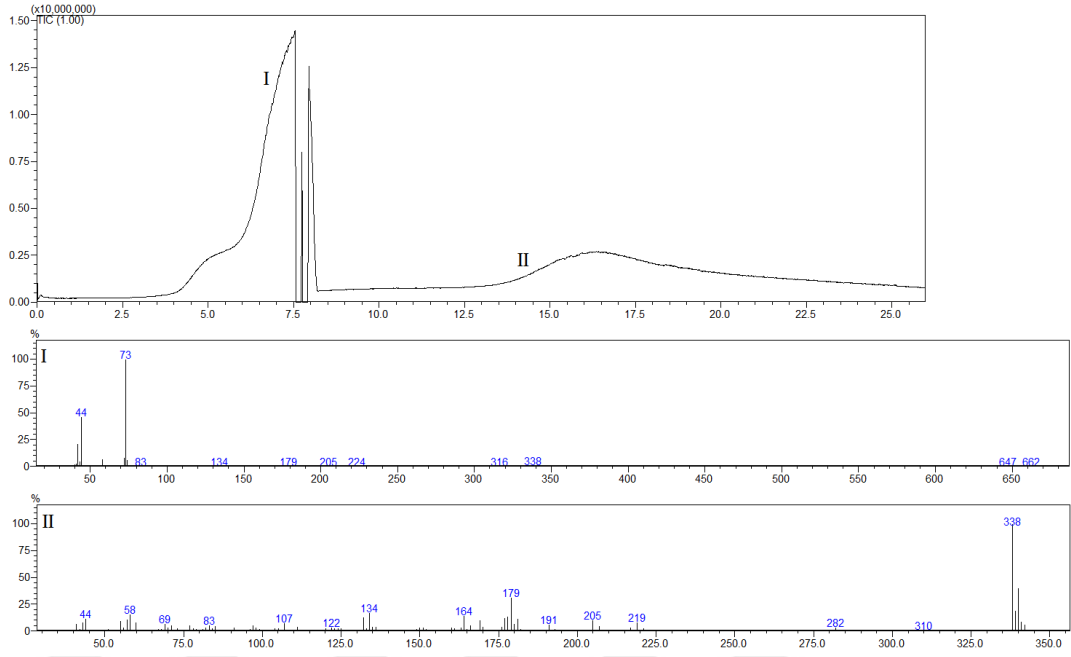
Çizelge 4.1’den görüleceği üzere NiL dinükleer koordinasyon bileşiklerinde bir CdX₂, CoX₂, ZnX₂ veya HgX₂ tuzu fenolik oksijenler üzerinden μ -köprüsü teşkil ederek NiL molekülüne koordine olmuştur; ancak fenolik oksijenlerin elektronlarını kendine doğru yönlendirdiğinden fenolik oksijenlerin Ni merkez atomuna verdiği elektron yoğunluğunu azaltmaktadır. Bu eksikliğin giderilebilmesi için merkez atom Ni(II) iyonu iki çözücü molekülünü oksijenleri üzerinden koordinatif olarak kendine bağlamıştır. Hem Cd(II) iyonu ile fenolik oksijenler arasındaki bağ hem de DMF molekülleri ile Ni(II) arasındaki bağ koordinasyon bağıdır, yani zayıf bağlardır. Ni(II) – DMF arasındaki koordinatif bağlar termal olarak kırılabilirler. Ni(II) ile DMF arasındaki koordinatif bağ kırılınca DMF molekülleri serbest kalır ve elektronların etkisi ile iyonlaşır. DI biriminin sıcaklığı 110 °C’nin üzerinde olduğundan bu kompleksler DI içine girdiğinde devamlı yükselen DI sıcaklığından dolayı bozulmaya başlarlar ve 70 eV’luk elektronların etkisi ile oluşan ürünler iyonlaşır; ilk iyonlaşanlar DMF molekülleri ve hemen dedektörde dedekte edilirler. Geriye kalan kalıntıda NiL kaldığından daha yüksek sıcaklıkta NiL gazlaştığında elde edilen kütle spektrumu NiL’ninkinden farklı olmaz (Şekil 4.36 – 4.38).



Şekil 4.36 a.[NiL.CdBr₂.(DMF)₂], b.[NiL.CdI₂.(DMF)₂]'in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları

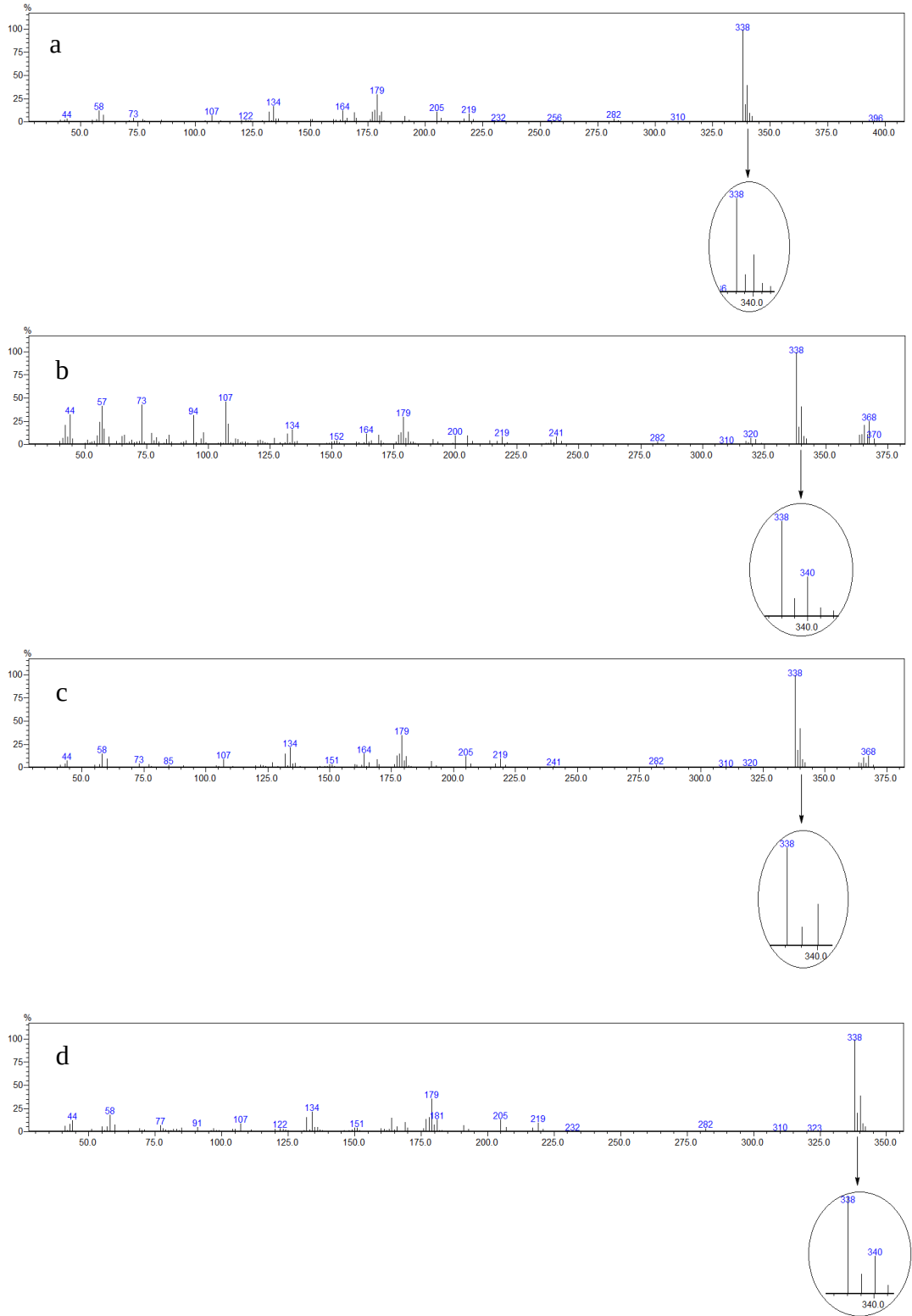


Şekil 4.37 a.[NiL.CoCl₂.(DMF)₂], b.[NiL.ZnBr₂.(DMF)₂]'in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları

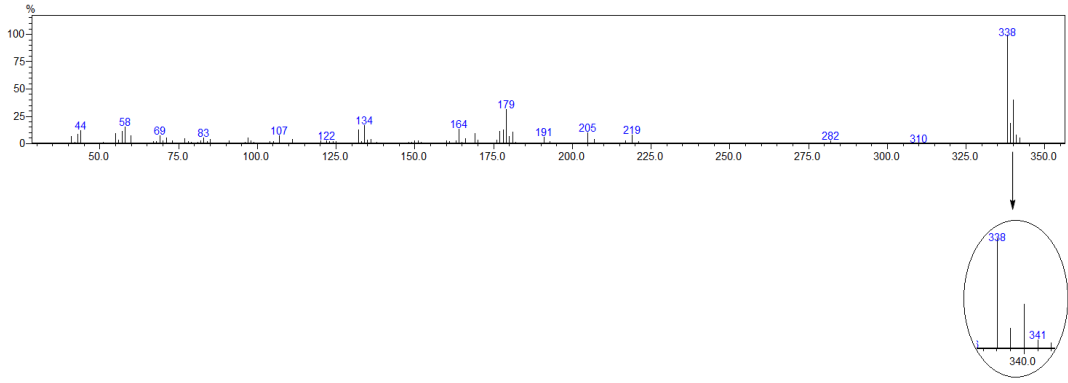


Şekil 4.38 $[\text{NiL.ZnCl}_2.(\text{DMF})_2]$ 'in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları

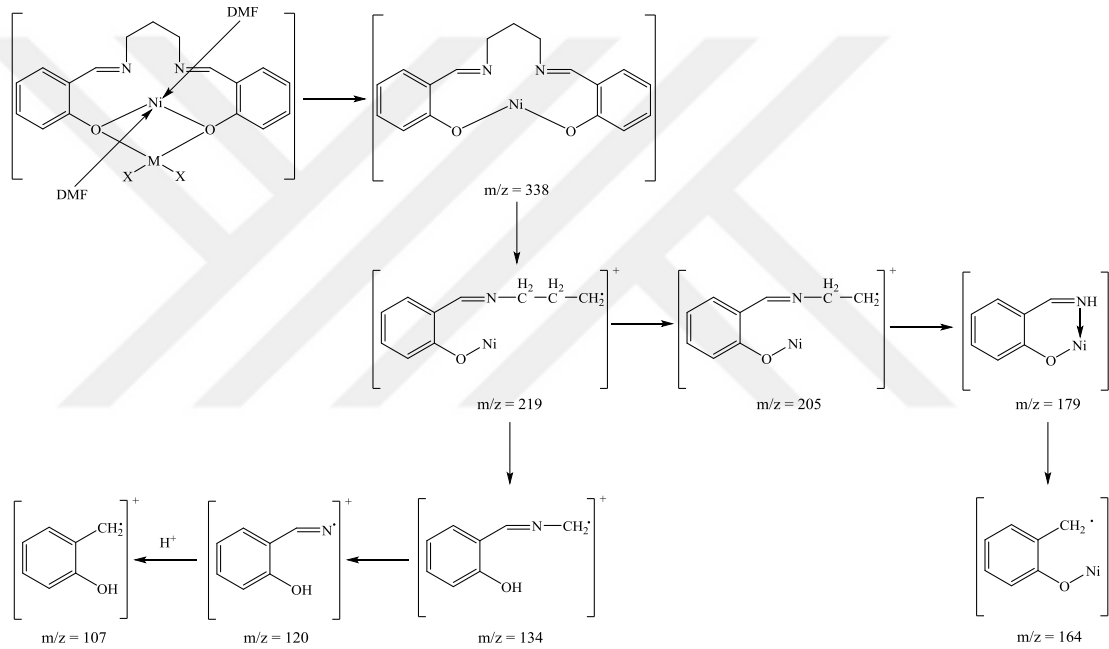
Şekil 4.36 – 4,38'den görüleceği üzere iki çekirdekli NiL koordinasyon bileşikler iki iyon akımı vermektedirler, birinci iyon akımı DMF moleküllerinin yapıdan ayrılmasına işaret ederken serbest kalan DMF molekülleri $m/z=73$ değerinde gözlenmektedir. Zamanla sıcaklık yükseldikçe gazlaşan NiL'nin fragmentleri ikinci iyon akımında görülmektedir. ^{58}NiL ve ^{60}NiL sinyalleri arasındaki oran $68,1/26,2=2,6$ olmalıdır. Şekil 4.39 – 4,40'da gösterilen moleküler pik ile izotop piki oranı $\text{NiL.CdBr}_2.(\text{DMF})_2$ için $100/37,81=2,64$; $\text{NiL.CdI}_2.(\text{DMF})_2$ için $100/40,14=2,49$; $\text{NiL.CoCl}_2.(\text{DMF})_2$ için $100/41,16=2,43$; $\text{NiL.ZnBr}_2.(\text{DMF})_2$ için $100/39,97=2,50$; $\text{NiL.ZnCl}_2.(\text{DMF})_2$ için ise $100/39,44=2,54$ bulunmuştur. Dinükleer Ni(II) komplekslerinin spektrumlarında gözlenen fragmentler $m/z=338, 219, 205, 179, 164, 134, 120, 107$ olup fragmentlerin açıklamaları şekil 4.41'de verilmiştir.



Şekil 4.39 a. $[\text{NiL.CdBr}_2.(\text{DMF})_2]$, b. $[\text{NiL.CdI}_2.(\text{DMF})_2]$, c. $[\text{NiL.CoCl}_2.(\text{DMF})_2]$, d. $[\text{NiL.ZnBr}_2.(\text{DMF})_2]$ 'e ait kütle spektrumlarında moleküler pik / izotop piki oranı



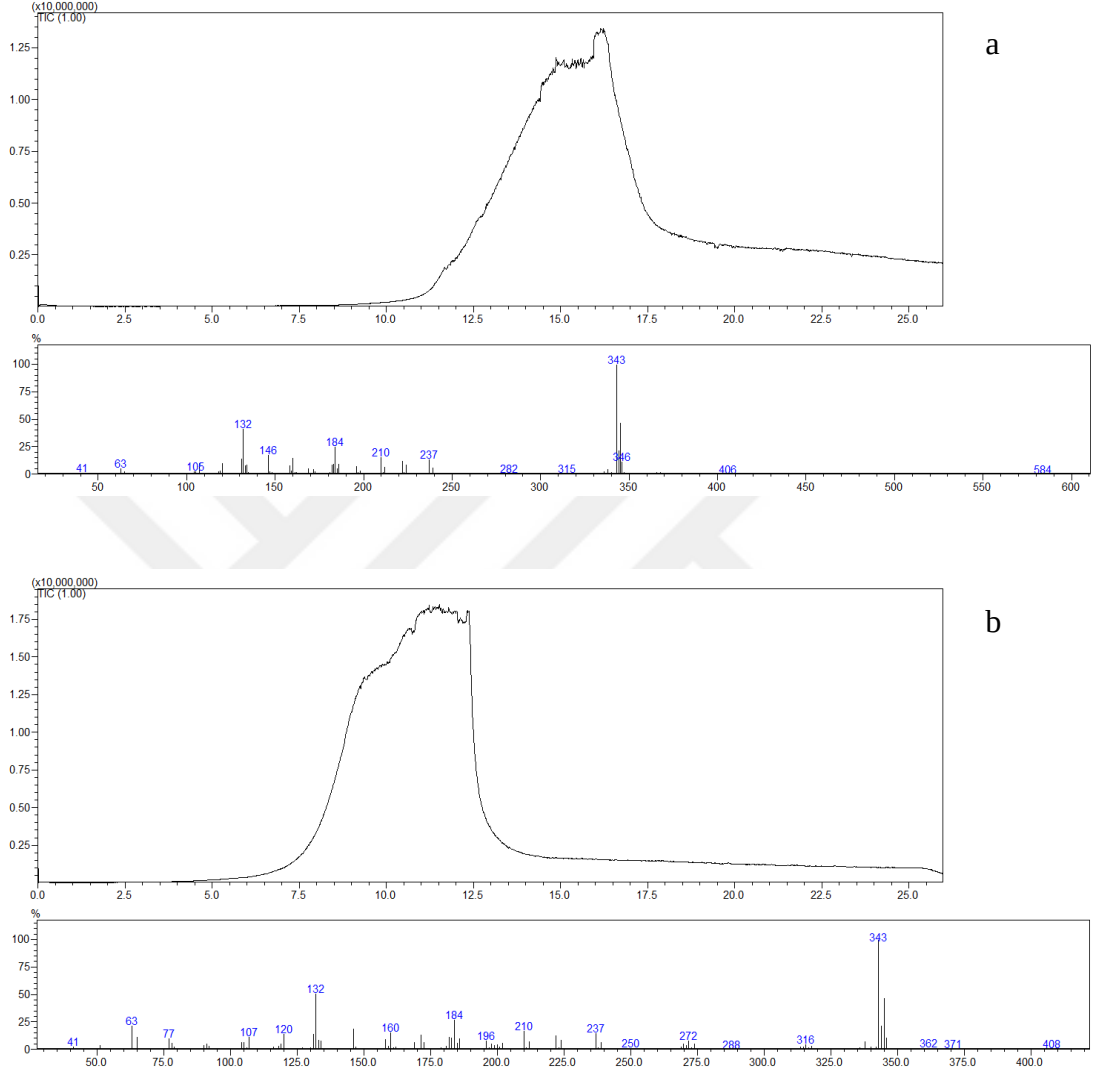
Şekil 4.40 NiL.ZnCl₂.(DMF)₂]e ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı



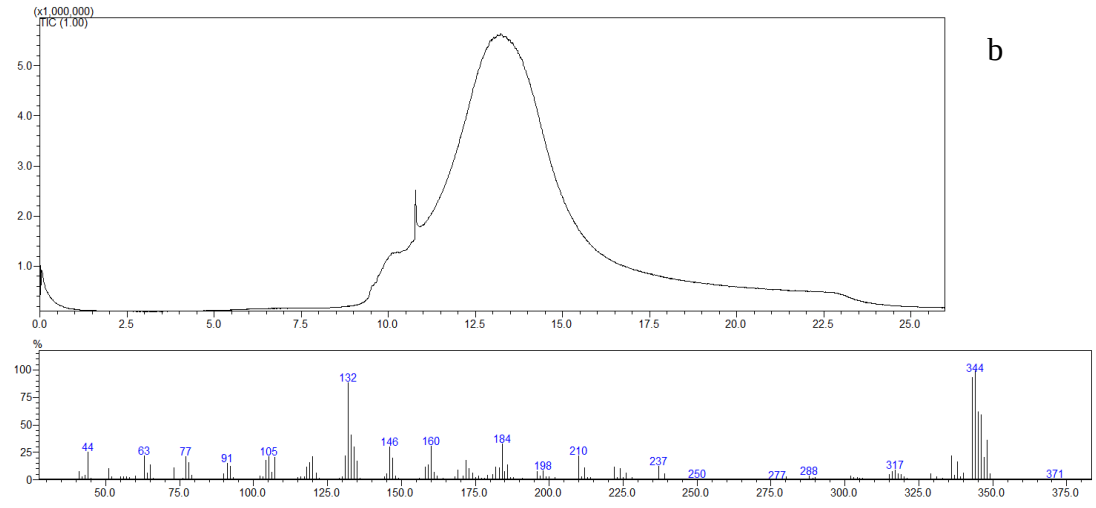
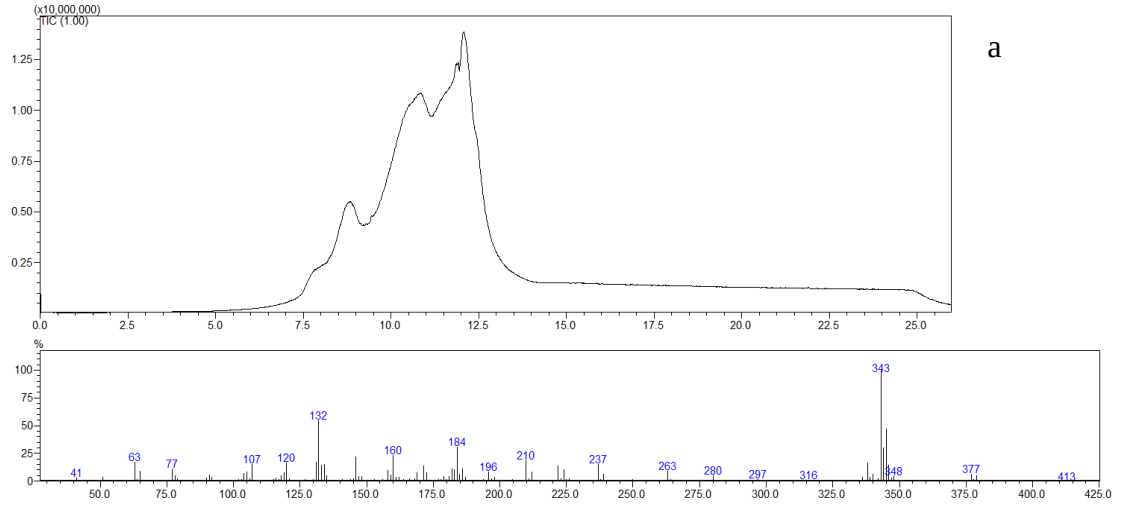
Şekil 4.41 NiL.MX₂.(DMF)₂ olası fragmentleri

CuL ile hazırlanan koordinasyon bileşikler çözücü molekülü içermediklerinden bunların kütle spektrumları CuL'ninki ile hemen hemen aynıdır. DI sıcaklığı arttığında CuL molekülünün fenolik oksijenlerine koordine olan metal tuzunun koordinatif bağları kırılır ve gazlaşan CuL'nin hemen hemen aynısı bir kütle spektrumu elde edilir (Şekil 4.42 – 4.43). ⁶³Cu ve ⁶⁵Cu izotopları arasındaki oran 69,83/30,17=2,31 olup şekil 4.44'te bu oran CuL.CdI₂ için 100/46,83=2,14; CuL.HgCl₂ için 100/49,09=2,04; CuL.CuCl₂ için 100/47,87=2,09; CuL.ZnBr₂ için ise 97,56/63,01=1,54 bulunmuştur.

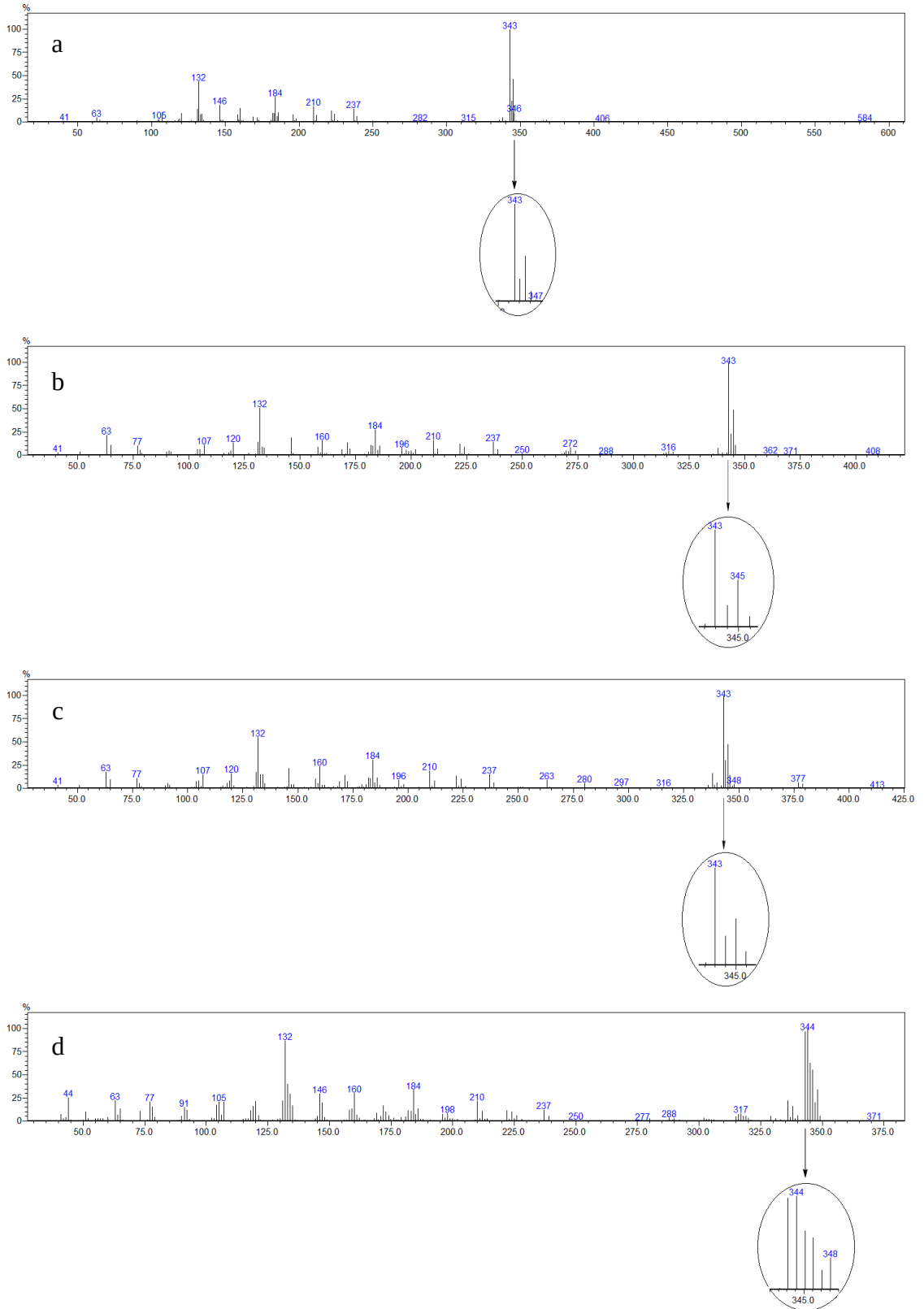
Dinükleer Cu(II) komplekslerinin spektrumlarında gözlenen fragmentler $m/z=338, 219, 205, 179, 164, 134, 120, 107$ olup fragmentlerin açıklamaları şekil 4.45'te verilmiştir.



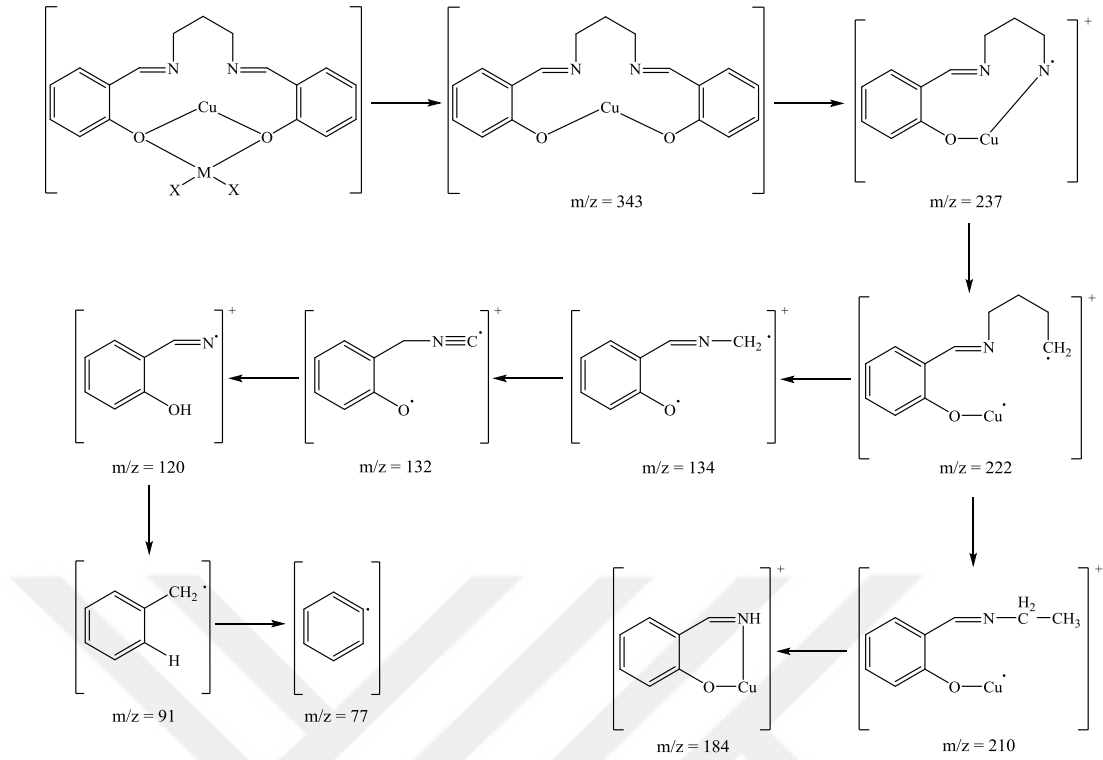
Şekil 4.42 a.[CuL.CdI₂], b.[CuL.HgCl₂]'nin DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları



Şekil 4.43 a. $[\text{CuL.CuCl}_2]$, b. $[\text{CuL.ZnBr}_2]$ 'nin DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları



Şekil 4.44 a.[CuL.CdI₂], b.[CuL.HgCl₂], c.[CuL.CuCl₂], d.[CuL.ZnBr₂]'e ait kütle spektrumlarında moleküler pik / izotop piki oranı

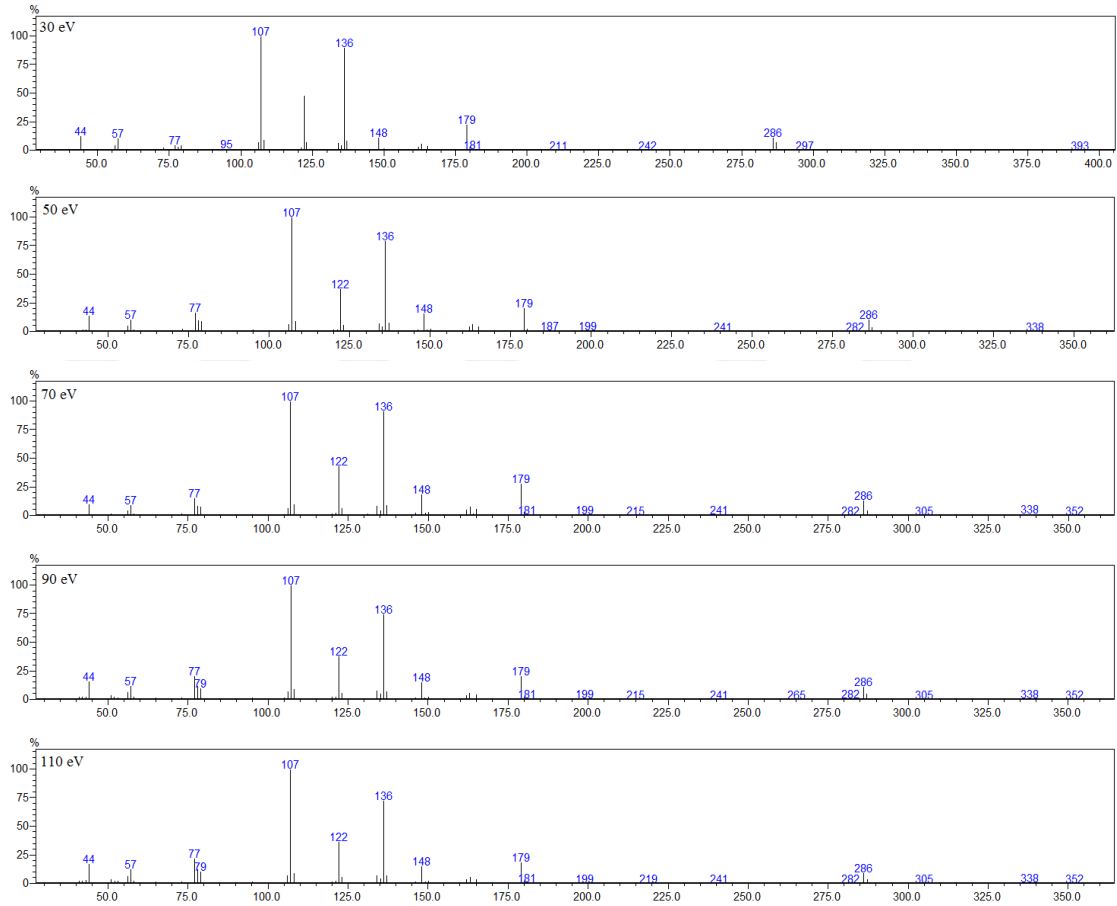


Şekil 4.45 CuL.MX₂ olası fragmentleri

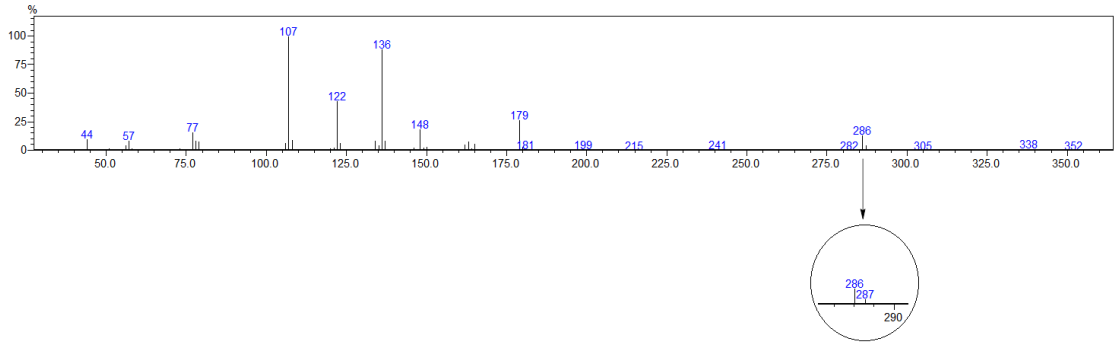
4.5 L^HH₂ ve LDM^HH₂ Ligandlarından Sentezlenen Dinükleer Metal Kompleksleri İçin DeneySEL Bulgular

Birkaç tane dinükleer kompleks de indirgenmiş ONNO tipindeki Schiff bazları ile hazırlanmıştır. Bu kompleksler sırasıyla [NiL^H.CdBr₂.(DMF)₂], [NiL^H.CdI₂.(DMF)₂], [NiL^H.CoCl₂.(DMF)₂], [NiL^H.ZnBr₂.(DMF)₂], [NiL^H.ZnCl₂.(DMF)₂], [NiL^H.N₃.DMF], [CuL^H.ZnCl₂], [NiLDM^H.ZnBr₂.(DMF)₂] ve [NiLDM^H.CoCl₂.(DMF)₂] kompleksleridir. İndirgenmiş ligandlar ile yapılan çalışmalarda ve literatürde bu ligandların mononükleer NiL^H, NiLDM^H gibi komplekslerinin izole edildiğine hatta meydana geldiklerine dair bir çalışma yoktur. Bu indirgenmiş Schiff bazlarıyla yayınlanan tüm kompleksler polinükleer komplekslerdir. İndirgenmiş Schiff bazlarının mononükleer komplekslerinin neden kararlı olmadıkları henüz çözülmüş değildir. Schiff bazı kompleksleriyle benzer yapıdadırlar. İki fenolik oksijen üzerinden μ -köprüsü ile Zn(II), Cd(II) veya Co(II) iyonuna bağlanmaktadır. Buna karşın Ni(II) azalan elektron yoğunluğu için iki DMF molekülünün oksijenini koordinatif olarak bağlamıştır. DMF'ler yapıdan uzaklaşınca elektron yoğunluğu dengesizleştiğinden geriye kalan NiL^H veya NiLDM^H kararlı

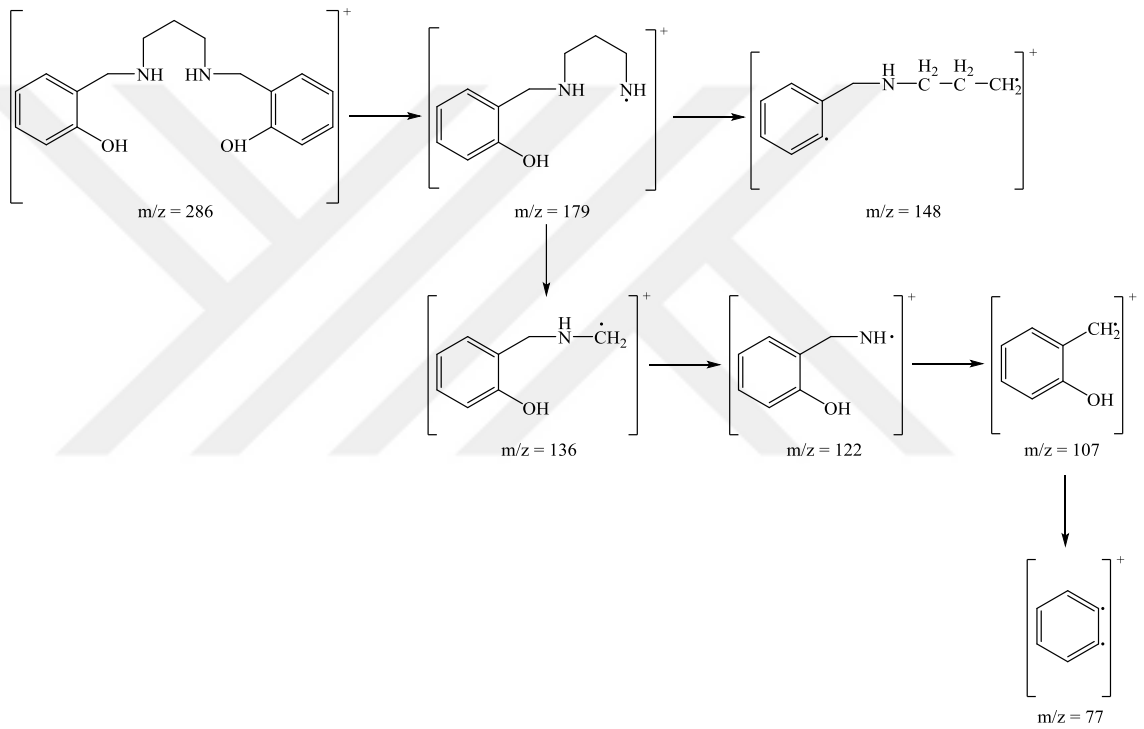
olmayacağından bu moleküle ait moleküler sinyal gözlenemez bu nedenle en çok bu molekülün parçalanmasından meydana gelen sinyaller gözlenmelidir. Şekil 4.46 ve şekil 4.49'da $L^H H_2$ ve $LDM^H H_2$ 'nin DI biriminden elde edilen MS fragmentleri görülmektedir. Görüldüğü üzere $L^H H_2$ için Schiff bazı haline oranla daha zayıf olmakla birlikte $m/z=286$ 'da moleküler pik gözlenmektedir. LH_2 ligandı için de belirtildiği üzere moleküler pik ile izotop piki arasındaki oran 5,35 olmalıdır, şekil 4.47 incelendiğinde bu oran $13,47/4,38=3,14$ bulunmuştur. Fragmentler ise Schiff bazı halinin fragmentlerinden farklı olmayıp $m/z=179$, 148, 136, 122, 107 ve 77'de sinyaller görülmektedir, fragmentlerin açıklaması şekil 4.48'de verilmiştir.



Şekil 4.46 $L^H H_2$ 'e ait 30, 50, 70, 90 ve 100 eV kütle spektrumları

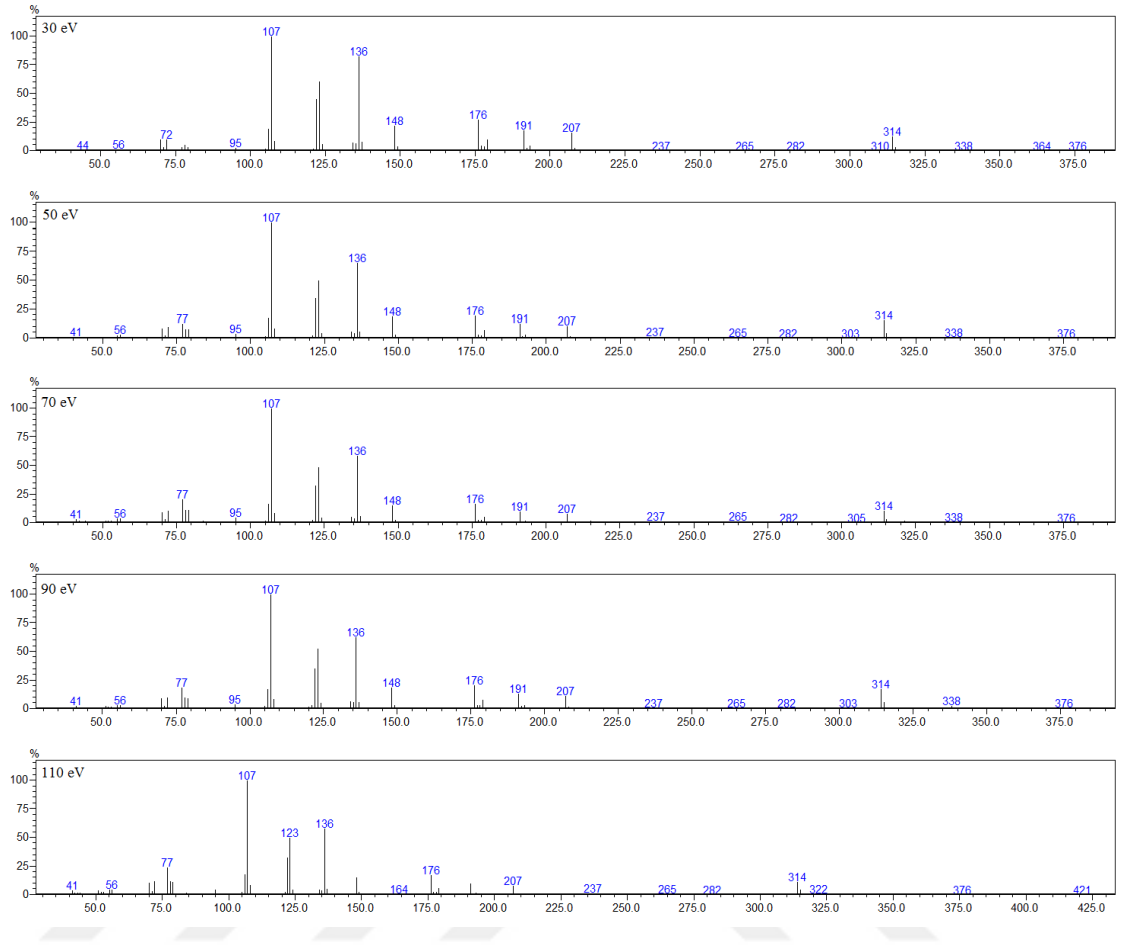


Şekil 4.47 $L^H H_2$ 'e ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı

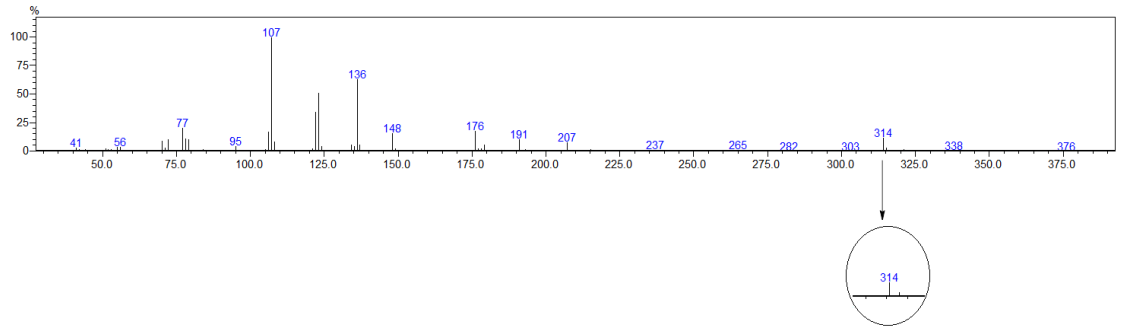


Şekil 4.48 $L^H H_2$ fragmentleri

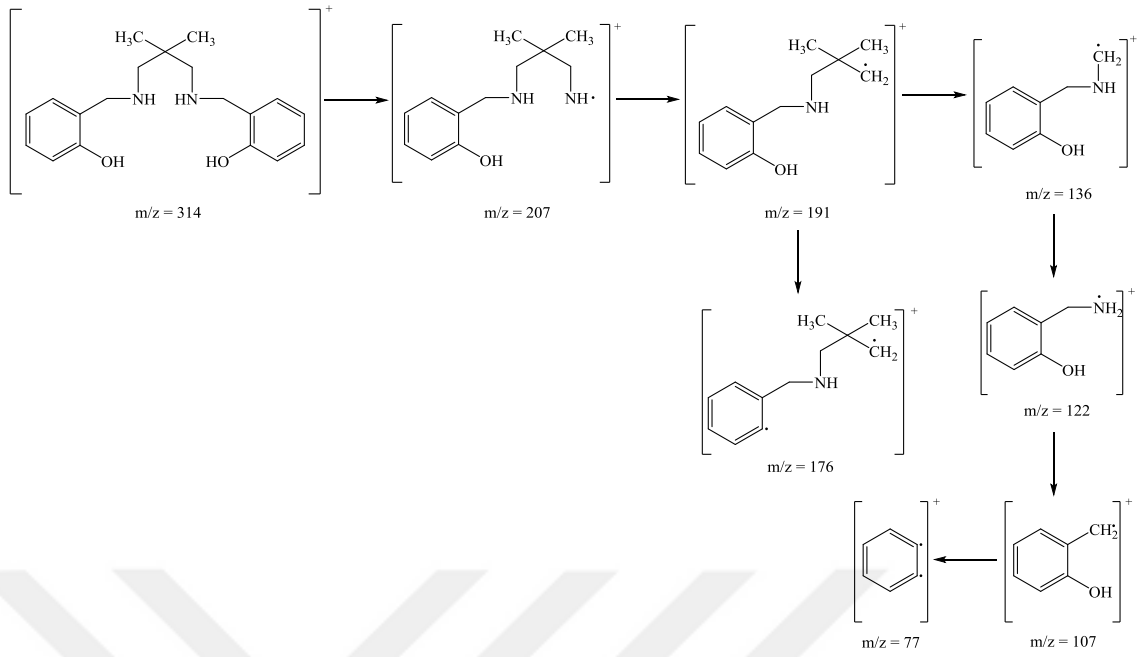
Benzer şekilde $LDM^H H_2$ için de Schiff bazı haline oranla daha zayıf olmakla birlikte $m/z=314$ 'de moleküler pik gözlenmektedir. $LDMH_2$ ligandı için de belirtildiği üzere moleküler pik ile izotop piki arasındaki oran 4,73 olmalıdır, şekil 4.50 incelendiğinde bu oran $10,82/3,26=3,32$ bulunmuştur. Fragmentler ise Schiff bazı halinin fragmentlerinden farklı olmayıp $m/z=207$, 191, 176, 136, 122, 107 ve 77'de sinyaller görülmektedir, fragmentlerin açıklaması şekil 4.51'de verilmiştir.



Şekil 4.49 LDM^HH₂'e ait 30, 50, 70, 90 ve 100 eV kütle spektrumları

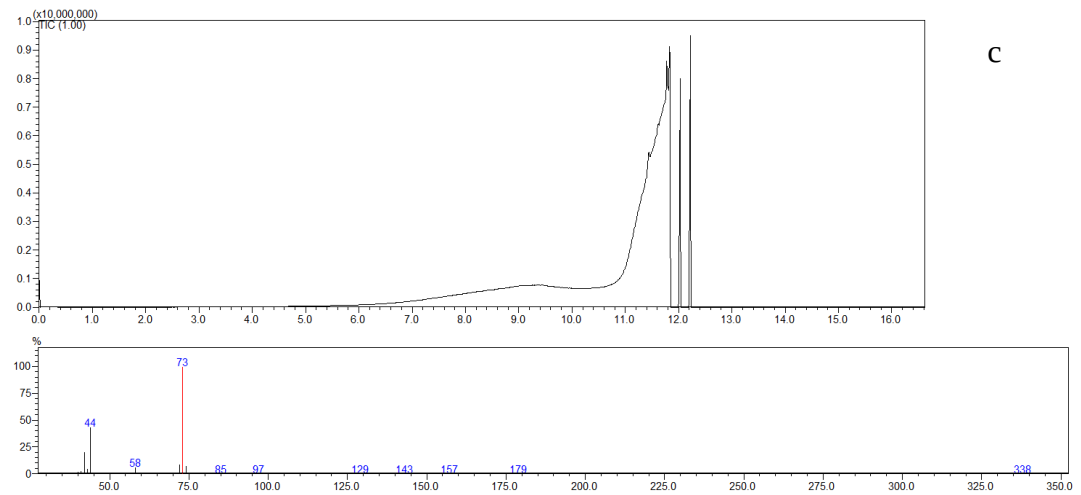
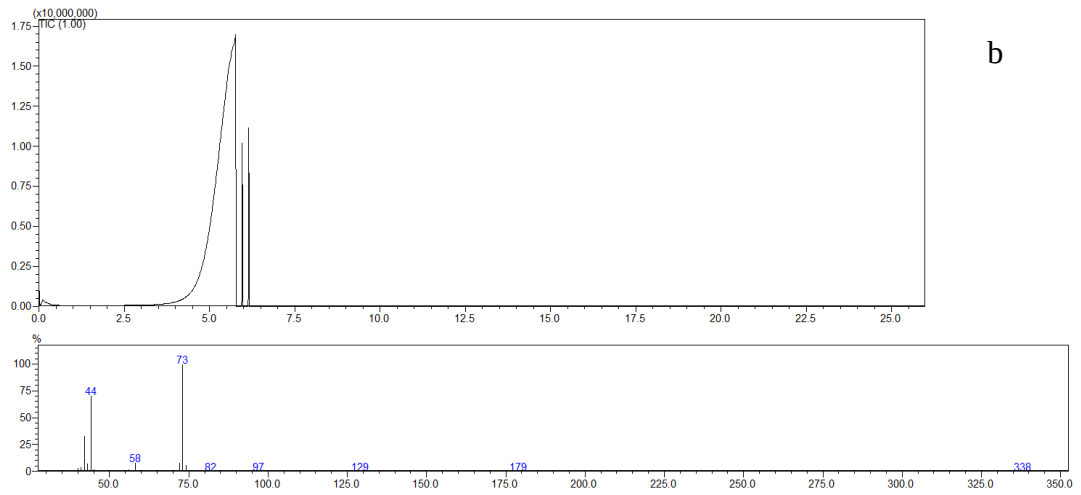
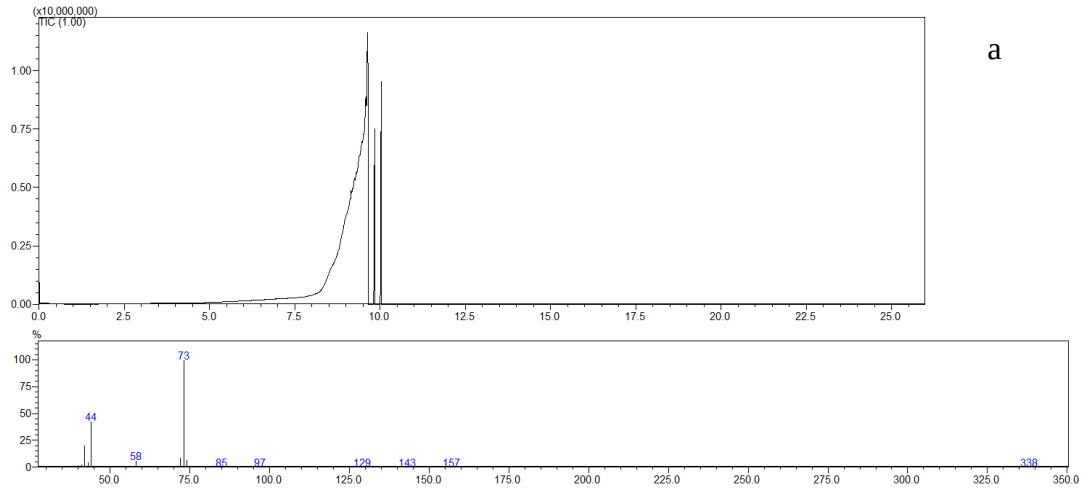


Şekil 4.50 LDM^HH₂'e ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı

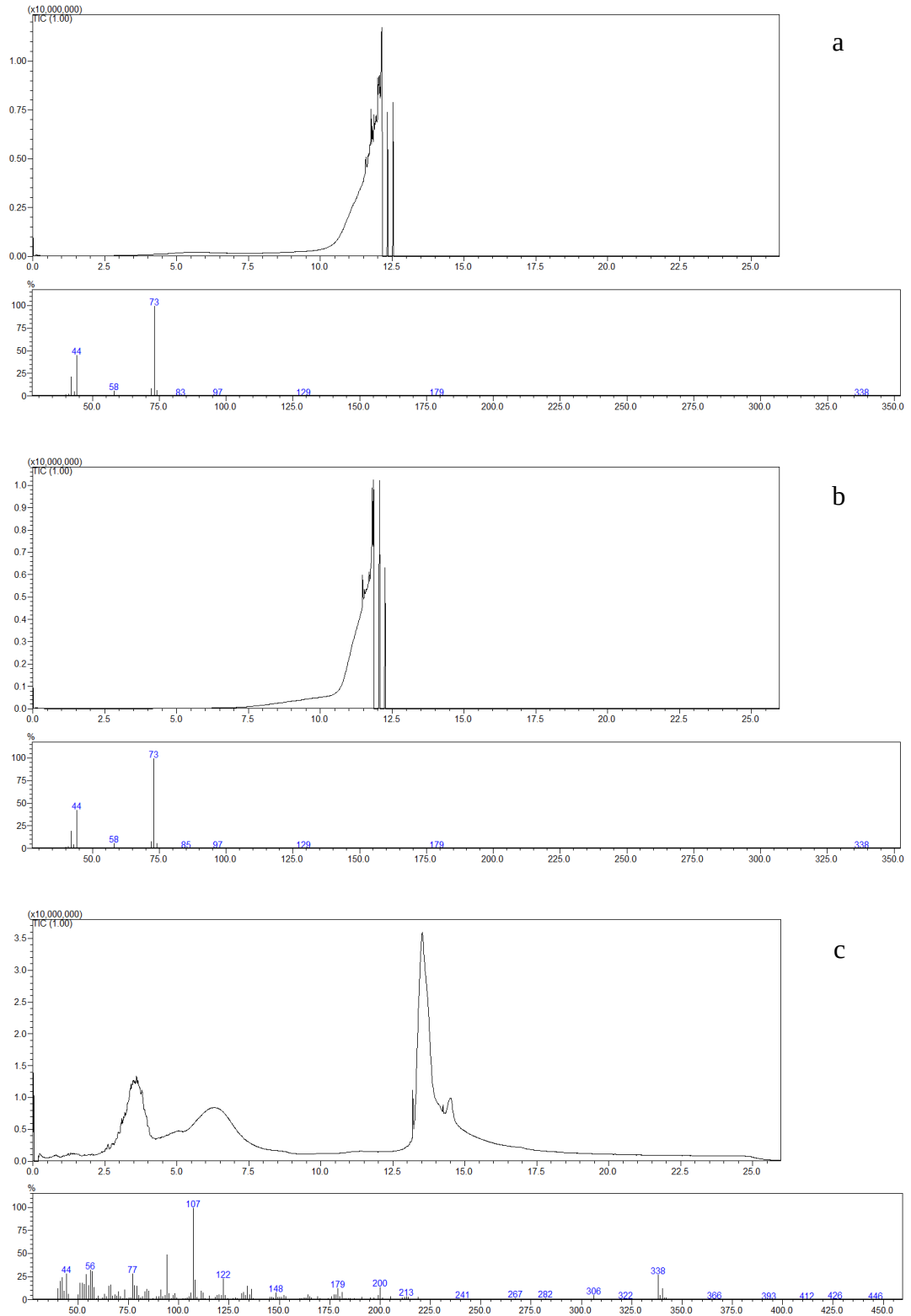


Şekil 4.51 LDM^HH₂ fragmentleri

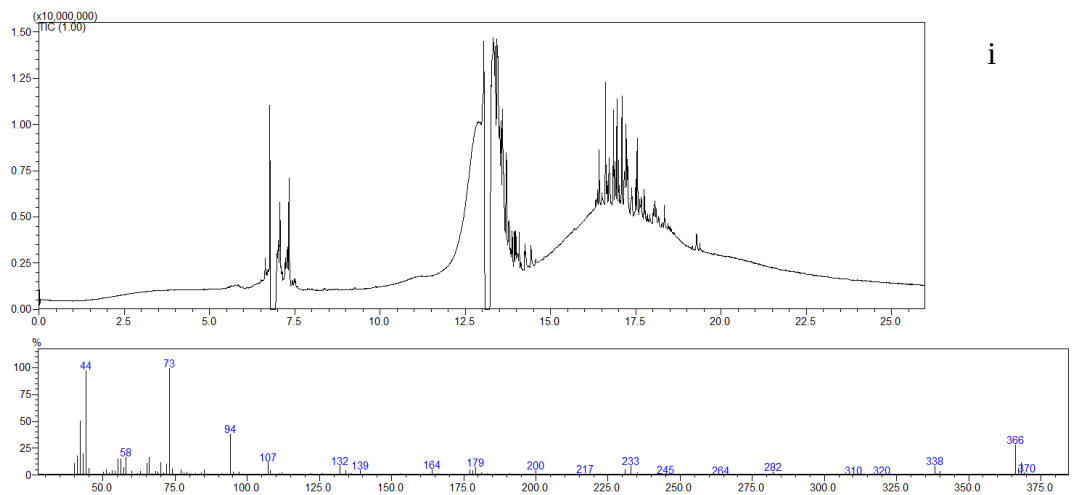
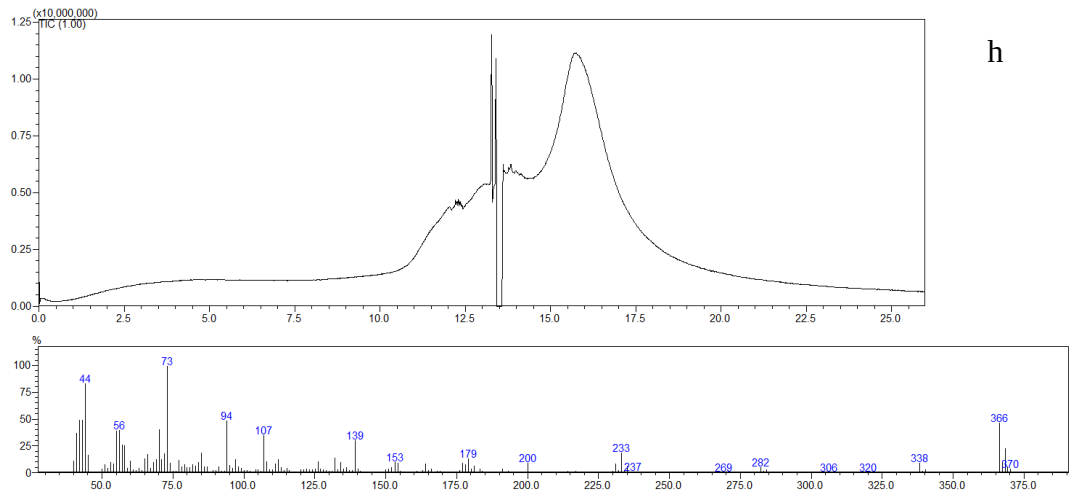
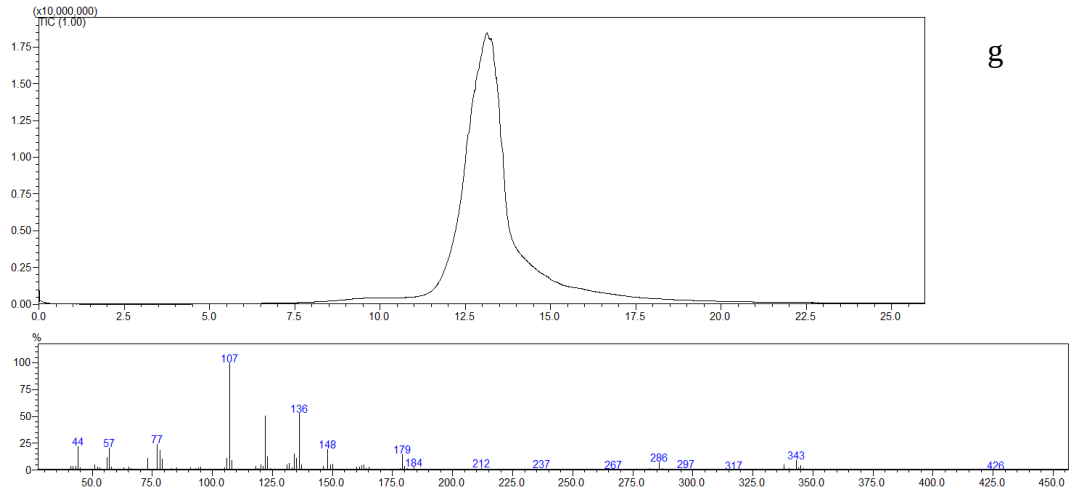
Şekil 4.52 - 'de ise sırasıyla [NiL^H.CdBr₂.(DMF)₂], [NiL^H.CdI₂.(DMF)₂], NiL^H.CoCl₂.(DMF)₂], [NiL^H.ZnBr₂.(DMF)₂], [NiL^H.ZnCl₂.(DMF)₂], [NiL^H.N₃.DMF], [CuL^H.ZnCl₂], [NiLDM^H.ZnBr₂.(DMF)₂] ve [NiLDM^H.CoCl₂.(DMF)₂] koordinasyon bileşiklerinin 70 eV'luk elektronlarla iyonlaştırılmış kütle spektrumları verilmiştir. Şeklin başında dedektöre ulaşan iyon akımları da görülmektedir. Bu iyon akımlarının her noktasında elde edilen m/z değerleri aynı dağılımı vermektedir ve hepsinde m/z=73 temel pik, diğer pik de m/z=44'tedir, bu DMF molekülünün MS spektrumudur. m/z=73 moleküler pik olup diğer fragment ise [(CH₃)₂N⁺] radikal iyonuna aittir. Bundan sonra sıcaklık ne kadar yükselirse yükselsin NiL^H.MX₂.(DMF)₂ kompleksleri için bir iyon akımı gözlenmemekte dolayısıyla bir sinyal de gözlenmemektedir. İndirgenmiş Schiff bazlarının termal parçalanma ürünlerine ait bir veri elimizde mevcut olmadığı gibi literatürde de bu konuda bilgi olmadığından çalışmamızda eksik kalan en önemli nokta burasıdır. Molekülden neden bir iyon akımı oluşmadığı çözülmemiştir. İndirgenmiş Schiff bazlarıyla hazırlanan tüm komplekslerde bu durum görülmektedir.



Şekil 4.52 a.[NiL^H.CdBr₂.(DMF)₂], b.[NiL^H.CdI₂.(DMF)₂], c.[NiL^H.CoCl₂.(DMF)₂]'in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları



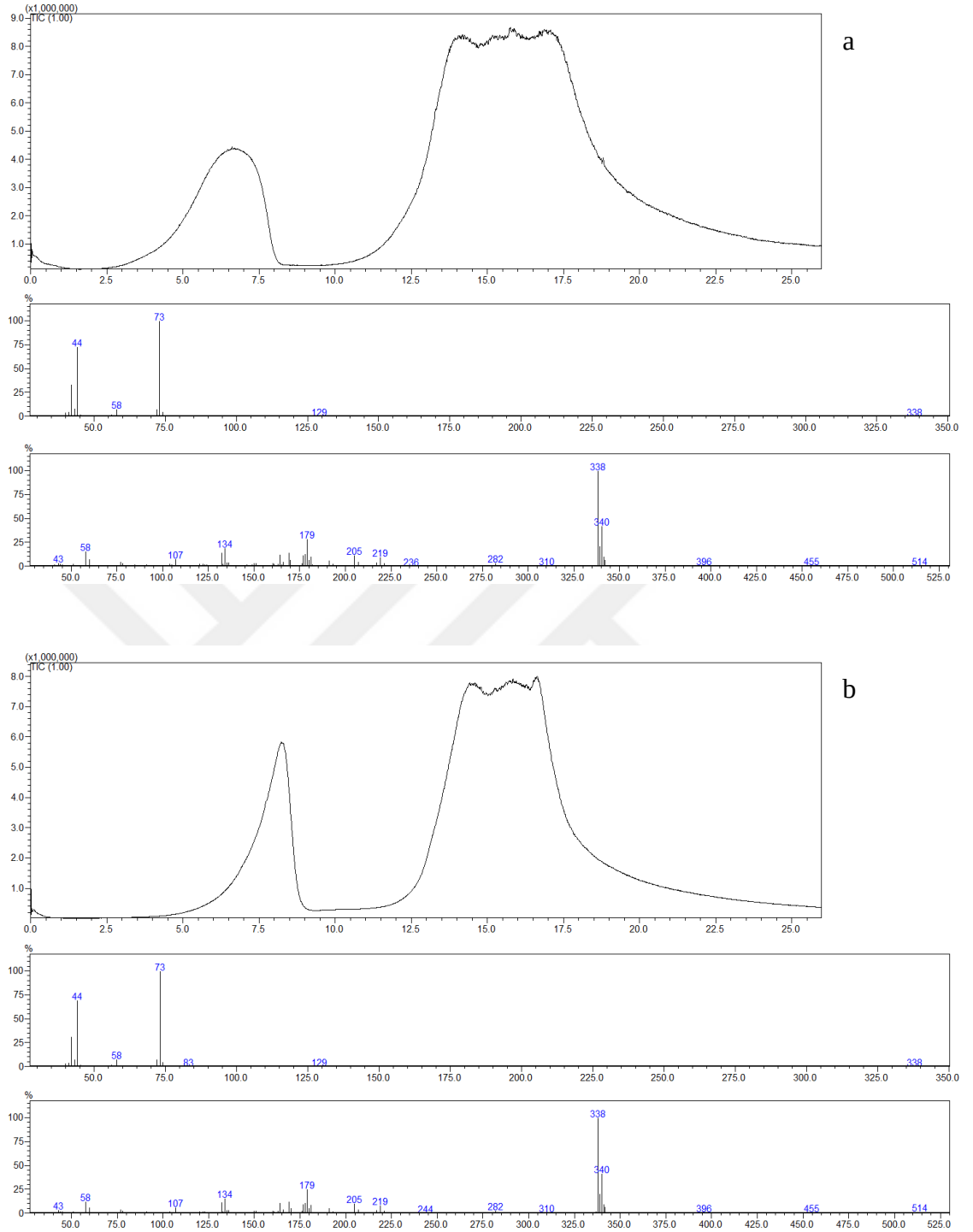
Şekil 4.53 a.[NiL^H.ZnBr₂.(DMF)₂], b.[NiL^H.ZnCl₂.(DMF)₂], c.[NiL^H.N₃.DMF]'in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları



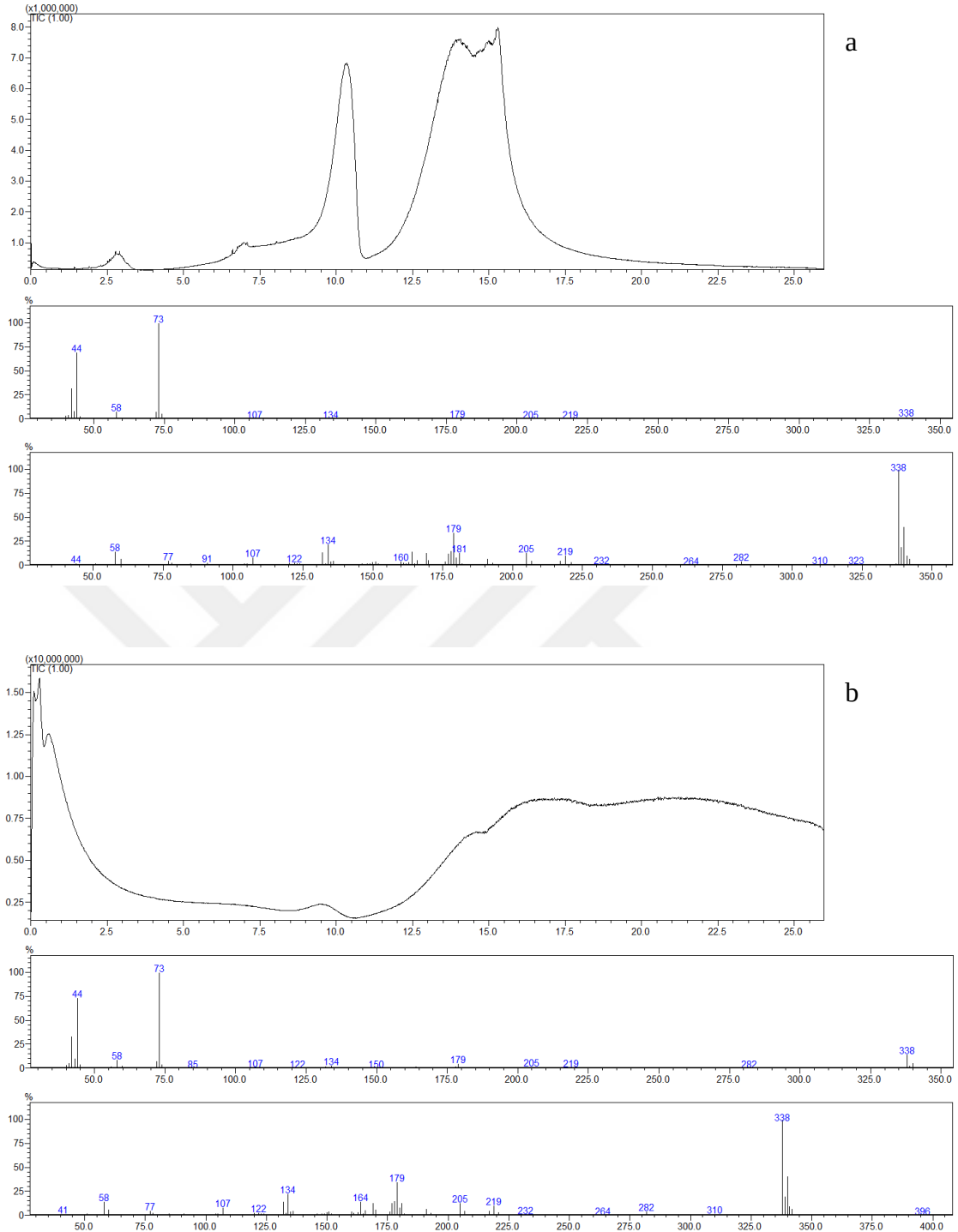
Şekil 4.54 a.[CuL^H.ZnCl₂], b.[NiLDM^H.ZnBr₂.(DMF)₂], c.[NiLDM^H.CoCl₂.(DMF)₂]'in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları

4.6 LH₂ Ligandından Sentezlenen Trinükleer Metal Kompleksleri İçin DeneySEL Bulgular

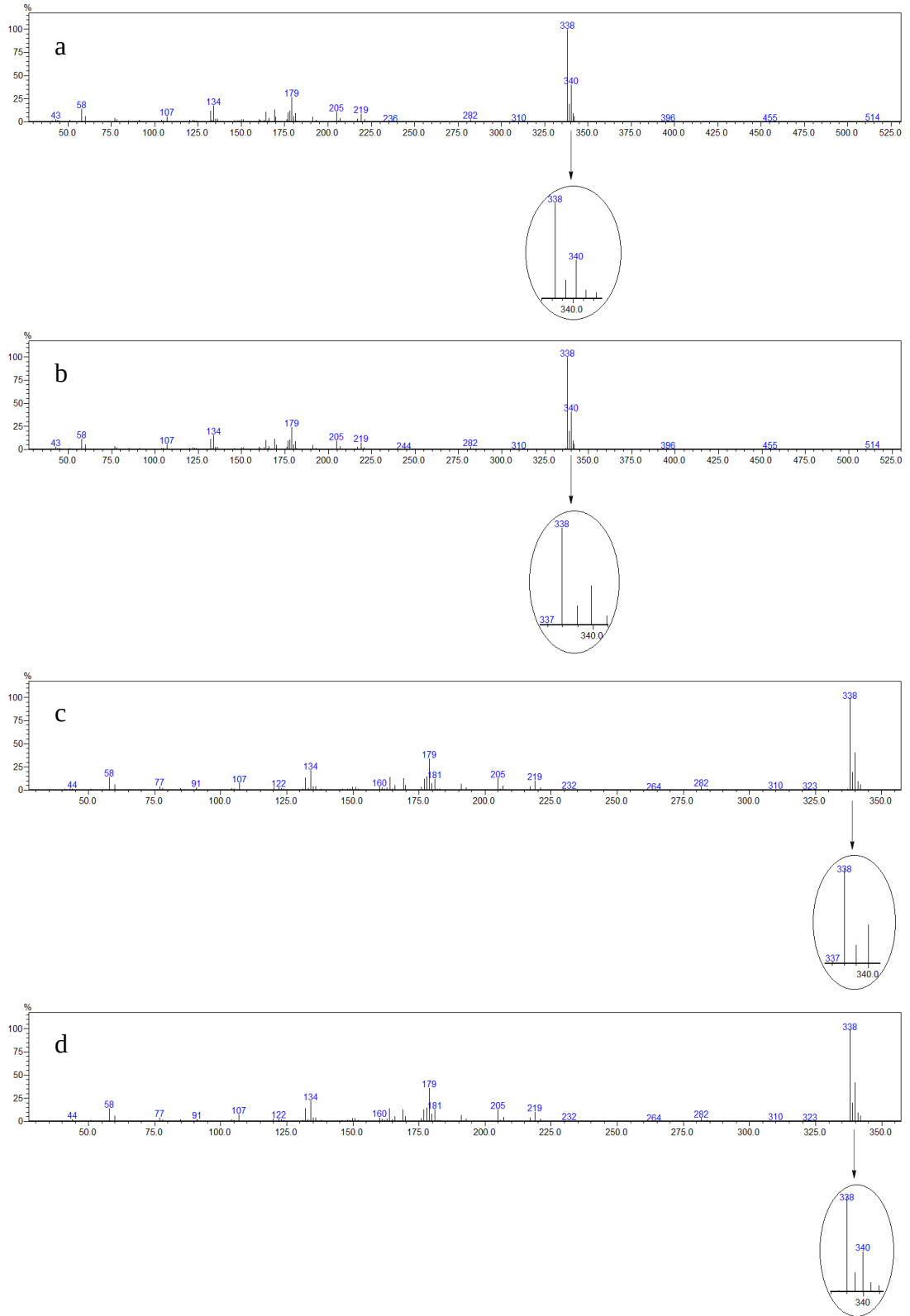
NiL ve CuL mononükleer komplekslerinden yola çıkılarak hazırlanan trinükleer komplekslere bakılacak olursa, hazırlanan trinükleer kompleksler sırasıyla [(NiL)₂.Ni(CH₃COO)₂.(DMF)₂], [(NiL)₂.Cu(CH₃COO)₂.(DMF)₂], [(NiL)₂.Ni(NO₂)₂.(DMF)₂] ve [(NiL)₂.Cu(NO₂)₂.(DMF)₂]’dir. Trinükleer komplekslerde de üç çekirdeği birbirine bağlayan bağlar koordinasyon bağlarıdır. Dinükleer komplekslerden farklı olarak bu komplekslerde iki farklı koordinatif μ -köprüsü vardır. Fenolik oksijenlerle kurulmuş μ -köprülerinin yanında merkezde bulunan metal iyonunun asetat, nitrat gibi taşıdığı anyonların ikinci bir oksijeni uçlardaki Ni(II) kompleksleriyle μ -köprüsü oluşturmaktadır. Bu çalışmada ortaya çıkardığımız öneri koordinasyon bağlarının elektron bombardımanı esnasında kolayca kopması, bu sebepten sadece koordinatif bağ ile oluşmuş olan komplekslerin elektron iyonlaştırma yönteminde moleküler sinyallerinin gözlenme olasılığının olmamasıdır. Bu sebepten NiL ile hazırlanmış olan trinükleer komplekslerin 70 eV ile elde edilmiş kütle spektrumlarında gözlenebilecek en olası sinyaller NiL kompleksinden beklenen sinyallerdir. Şekil 4.55 – 4,56’da bu şekilde hazırlanmış olan maddelerin kütle spektrumları görülmektedir. ⁵⁸NiL ve ⁶⁰NiL sinyalleri arasındaki oran 68,1/26,2=2,6 olmalıdır. Şekil 4.57’de moleküler pik ile izotop piki oranı [(NiL)₂.Ni(CH₃COO)₂.(DMF)₂] için 100/40,05=2,5; [(NiL)₂.Cu(CH₃COO)₂.(DMF)₂] için 100/40,11=2,5; [(NiL)₂.Ni(NO₂)₂.(DMF)₂] için 100/41,07=2,43 ve [(NiL)₂.Cu(NO₂)₂.(DMF)₂] için 100/42,33=2,36 bulunmuştur. Trinükleer Ni(II) komplekslerinin spektrumlarında gözlenen fragmentler m/z=338, 219, 205, 179, 164, 134, 122, 107 ve 77 olup fragmentlerin açıklamaları şekil 4.58’de verilmiştir.



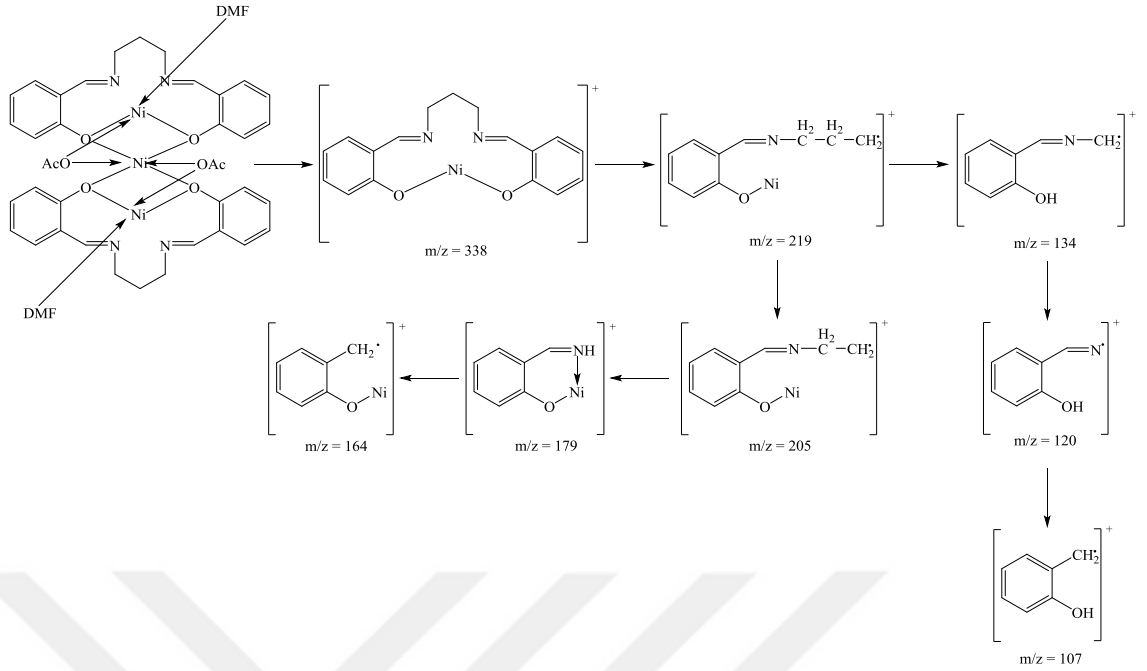
Şekil 4.55 a. $[(\text{NiL})_2.\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2.(\text{DMF})_2]$, b. $[(\text{NiL})_2.\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2.(\text{DMF})_2]$ 'in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları



Şekil 4.56 a. $[(NiL)_2.Ni(NO_2)_2.(DMF)_2]$, b. $[(NiL)_2.Cu(NO_2)_2.(DMF)_2]$ 'in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları



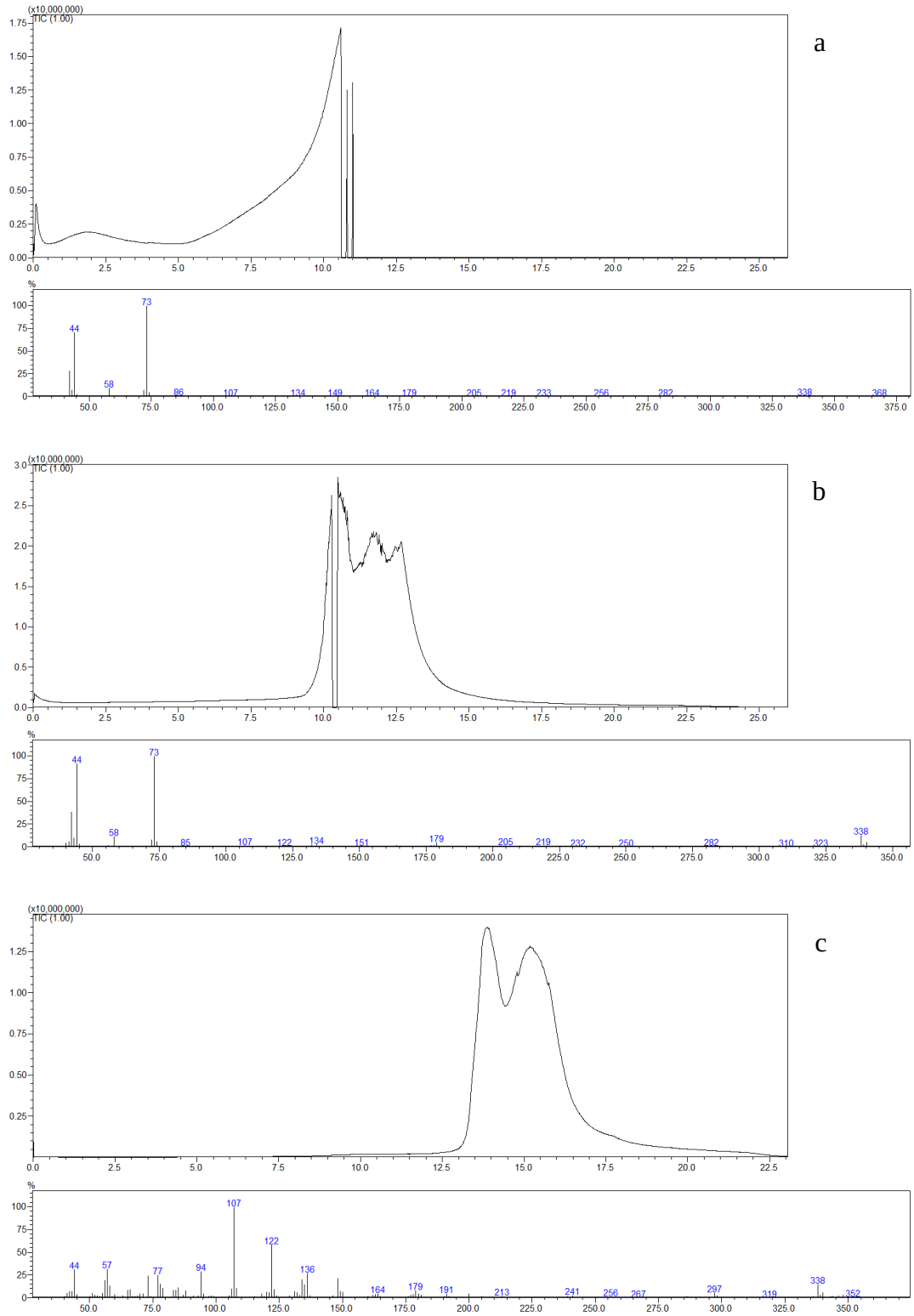
Şekil 4.57 a. $[(\text{NiL})_2.\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2.(\text{DMF})_2]$, b. $[(\text{NiL})_2.\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2.(\text{DMF})_2]$, c. $[(\text{NiL})_2.\text{Ni}(\text{NO}_2)_2.(\text{DMF})_2]$, d. $[(\text{NiL})_2.\text{Cu}(\text{NO}_2)_2.(\text{DMF})_2]$ 'e ait kütle spektrumlarında moleküler pik / izotop piki oranı



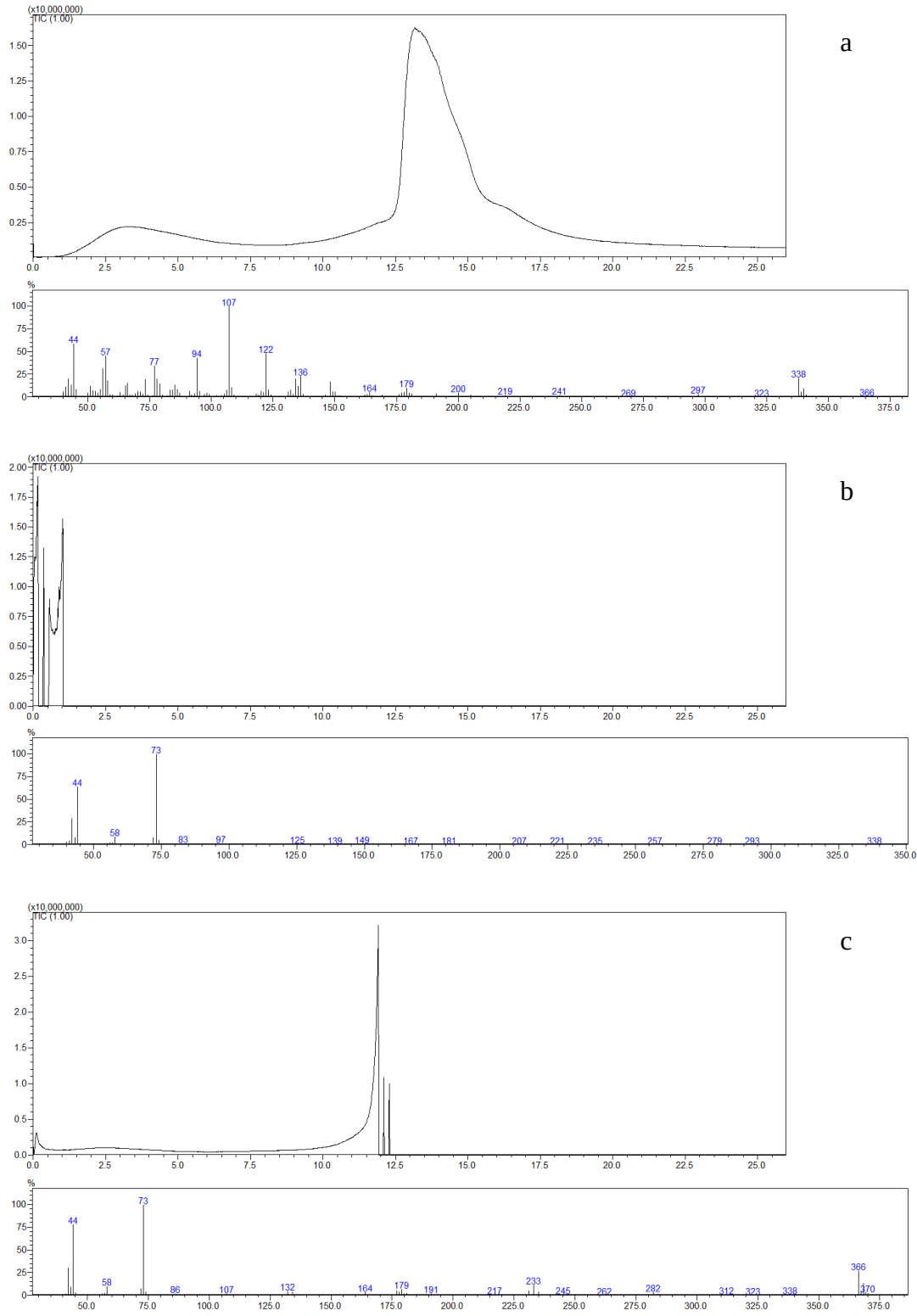
Şekil 4.58 $(\text{NiL})_2.\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2.(\text{DMF})_2$ fragmentleri

4.7 $\text{L}^{\text{H}}\text{H}_2$ ve $\text{LDM}^{\text{H}}\text{H}_2$ Ligandlarından Sentezlenen Trinükleer Metal Kompleksleri İçin DeneySEL Bulgular

İndirgenmiş Schiff bazları olan $\text{L}^{\text{H}}\text{H}_2$ ve $\text{LDM}^{\text{H}}\text{H}_2$ ile hazırlanmış trinükleer komplekslerde önerimiz doğrultusunda beklenen durum dinükleerler komplekslerden beklenenin aynısıdır. İndirgenmiş Schiff bazları ile hazırlanmış dinükleer komplekslerde ne gözleniyorsa trinükleer komplekslerde aynısı gözlenmelidir. Gerçekten de şekil 4.59-4.60'da indirgenmiş Schiff bazları ile elde edilen komplekslerden $(\text{NiL}^{\text{H}})_2.\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2.(\text{DMF})_2$, $(\text{NiL}^{\text{H}})_2.\text{Ni}(\text{NO}_2)_2.(\text{DMF})_2$, $(\text{CuL}^{\text{H}})_2.\text{CuCl}_2$, $(\text{CuL}^{\text{H}})_2.\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NiLDM}^{\text{H}})_2.\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2.(\text{DMF})_2$, $(\text{NiLDM}^{\text{H}})_2.\text{Ni}(\text{NO}_2)_2.(\text{DMF})_2$ 'nin kütle spektrumları görülmektedir. Gözlenecek olan sadece DMF'ye ait olan sinyallerdir.



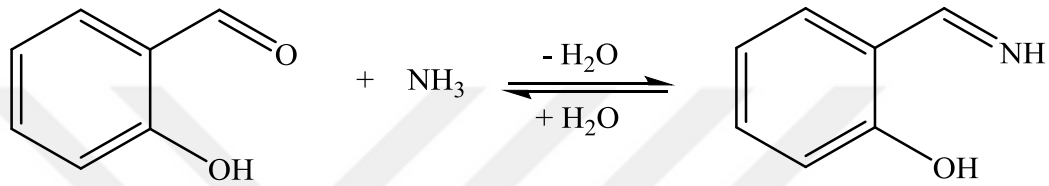
Şekil 4.59 a.(NiL^H)₂.Ni(CH₃COO)₂.(DMF)₂, b.(NiL^H)₂.Ni(NO₂)₂.(DMF)₂, c.(CuL^H)₂.CuCl₂'nin DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları



Şekil 4.60 a.(CuL^H)₂.Cu(NO₃)₂, b.(NiLDM^H)₂.Ni(CH₃COO)₂.(DMF)₂, c.(NiLDM^H)₂.Ni(NO₂)₂.(DMF)₂'nin DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları

4.8 NiSAL, CuSAL ve Ni-salisilalimin, Cu-salisilalimin İçin DeneySEL Bulgular

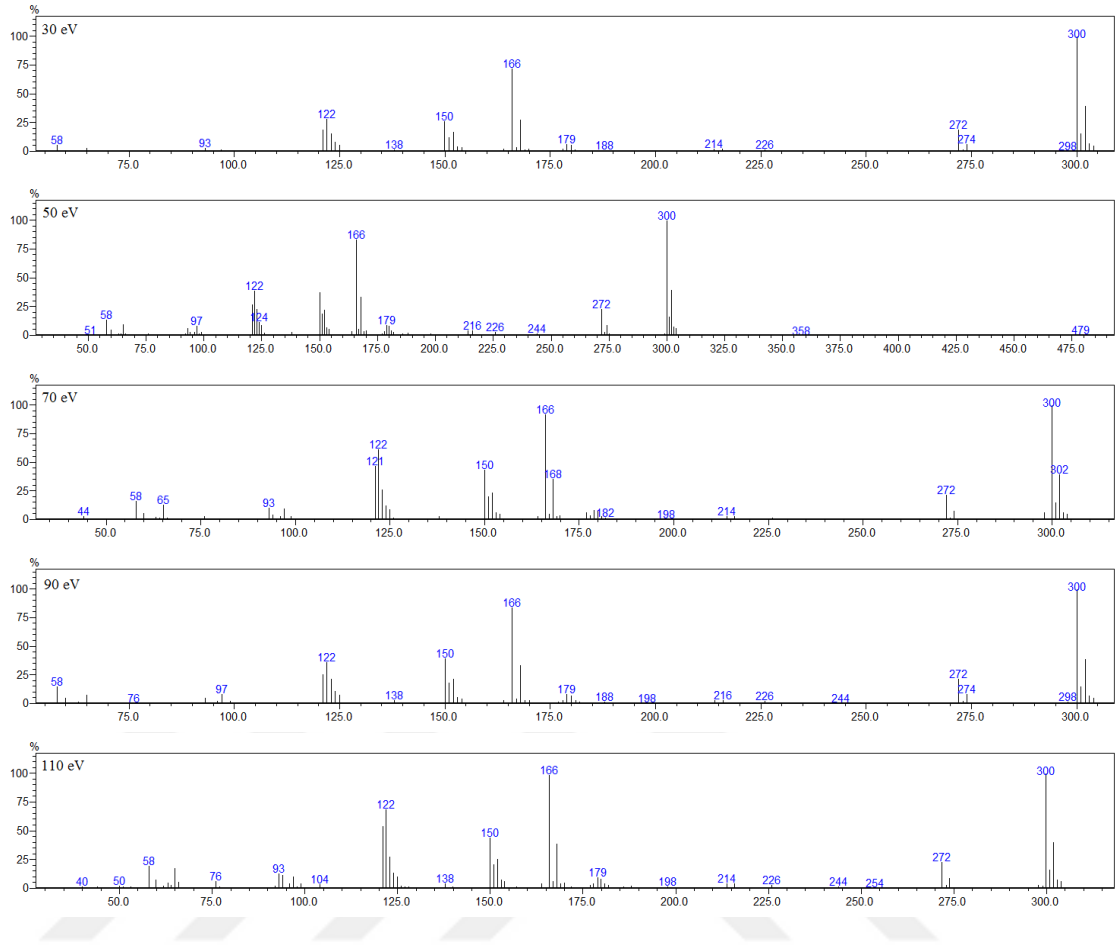
Teorimiz doğru ise bu durumun iki dişli ve üç dişli ligandlarla olan komplekslerde de gözlenmesi gerekir. Bu doğrultuda iki tane iki dişli ligand olabilecek madde ile Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Ligandlardan biri salisilaldehitin kendisidir. Bu maddenin Ni(II) ve Cu(II) ile olan kompleksleri 1960lı yıllardan beri bilinmektedir. Diğer ligand ise salisilaldehit'in NH₃ ile oluşturduğu salisilalimin bileşiğidir (Şekil 4.61).



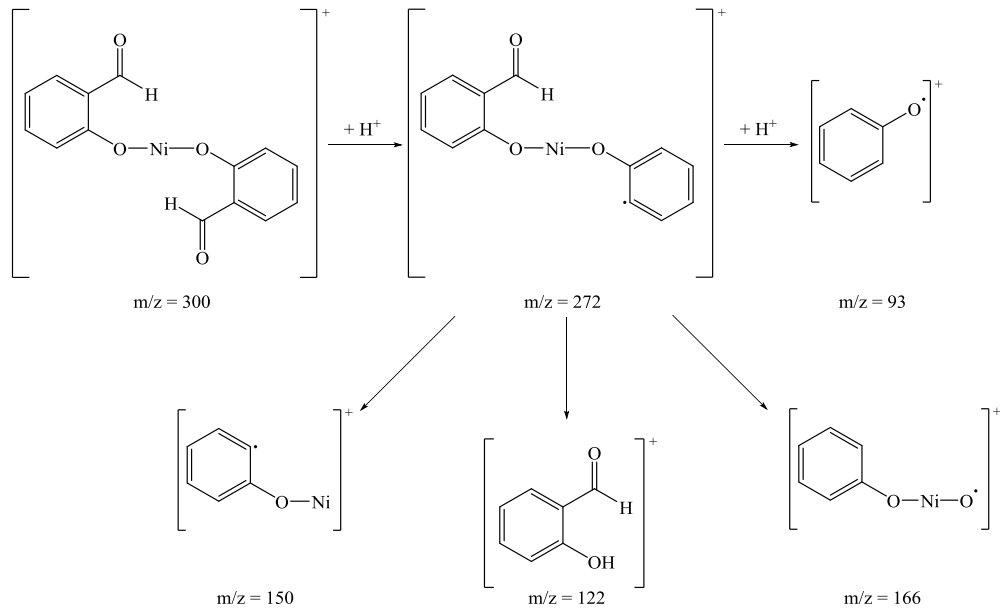
Şekil 4.61 Salisilalimin dengesi

Bu bileşik bu şekilde hiçbir zaman kararlı olmadığı için bu ligandın hazırlanması mümkün değildir. Ancak ortamda bu ligandı oluşturabilecek maddeler varsa Ni(II) veya Cu(II) beraberinde bu ligandın kompleksleri meydana gelir ve kararlı olarak elde edilirler. Önerimiz doğrultusunda düşünülecek olursa bu ligandları metal iyonlarına bağlayan bağlar tıpkı NiL'de veya NiLDM'de olduğu gibi oksijenler üzerinden kurulan kovalent bağlar ve iminik azotlar üzerinden kurulan koordinasyon bağlarıdır. Bu durumda mononükleer komplekslerin moleküler sinyalleri gözlenmelidir. Şekil 4.62, 4.64, 4.66 ve 4.68'de Ni(II) salisilaldehit, Cu(II) salisilaldehit, Ni(II) salisilalimin ve Cu(II) salisilalimin komplekslerinin 30, 50, 70, 90 ve 110 eV ile iyonlaştırılmasından elde edilen kütle spektrumları görülmektedir. Dört komplekste de m/z=300, m/z=305, m/z=298 ve m/z=303 değerlerinde moleküler sinyaller görülmektedir hatta bir tanesi dışındaki spektrumlarda moleküler sinyaller aynı zamanda temel pik durumundadırlar. m/z=302, m/z=307, m/z=300 ve m/z=305'te görülen izotop piklerinin oranı zaten bu sinyallerin moleküler pik olduğunu doğrulamaktadır (Şekil 4.70 – 4.71).

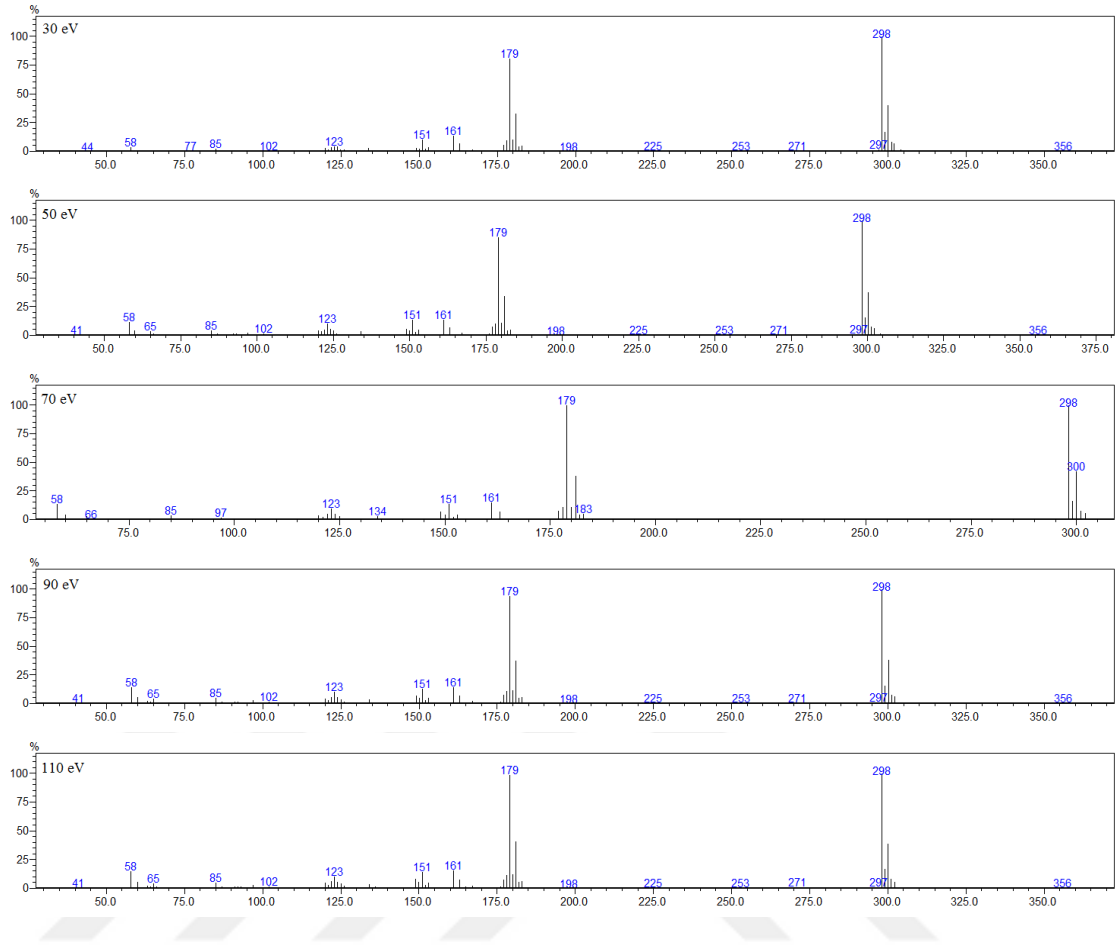
NiSAL, CuSAL, Ni(II)salisilalimin ve Cu(II)salisilalimin komplekslerinin fragmentlerinin açıklaması şekil 4.63, 4.65, 4.67 ve 4.69'da görülmektedir.



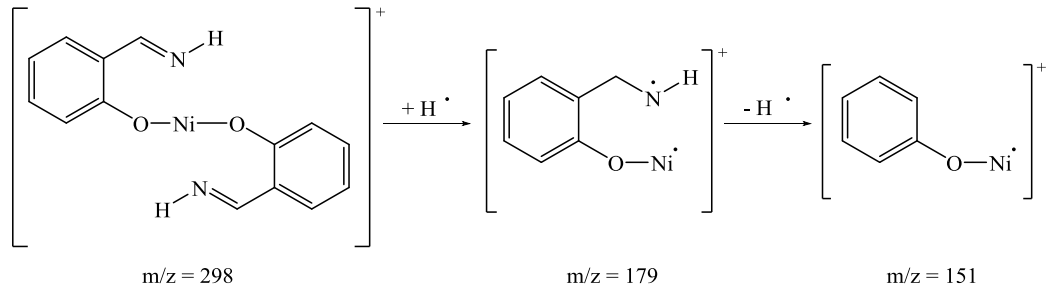
Şekil 4.62 NiSAL'a ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları



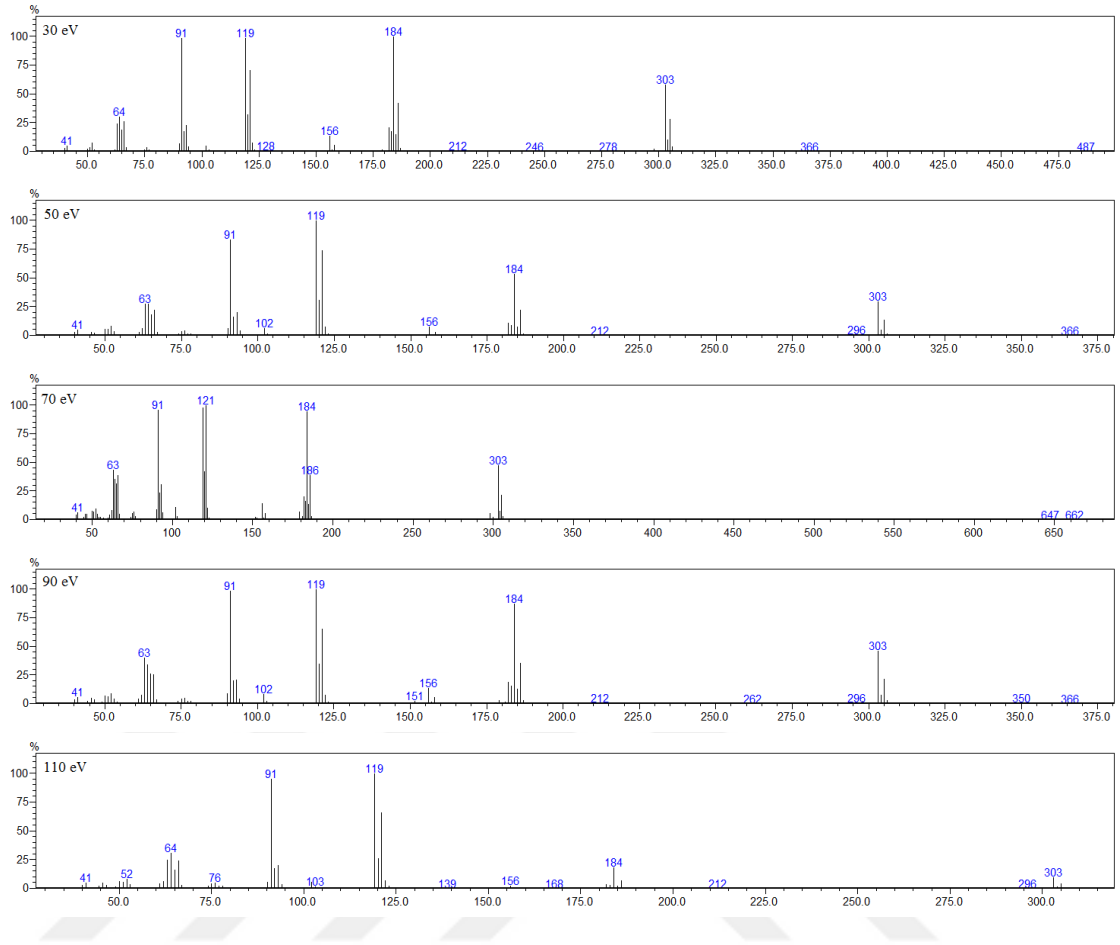
Şekil 4.63 NiSAL'in olası fragmentleri



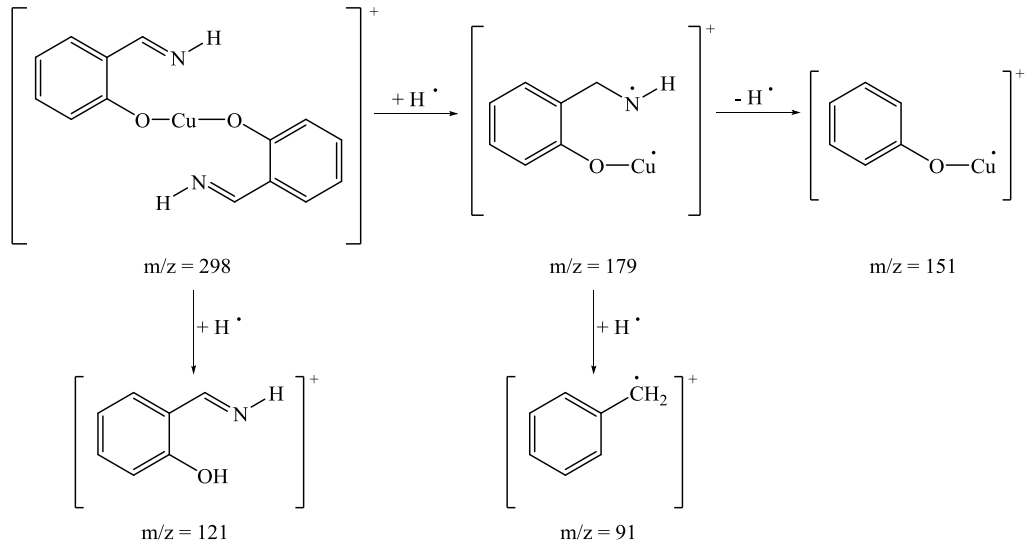
Şekil 4.66 Ni(II) salisilalimin'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları



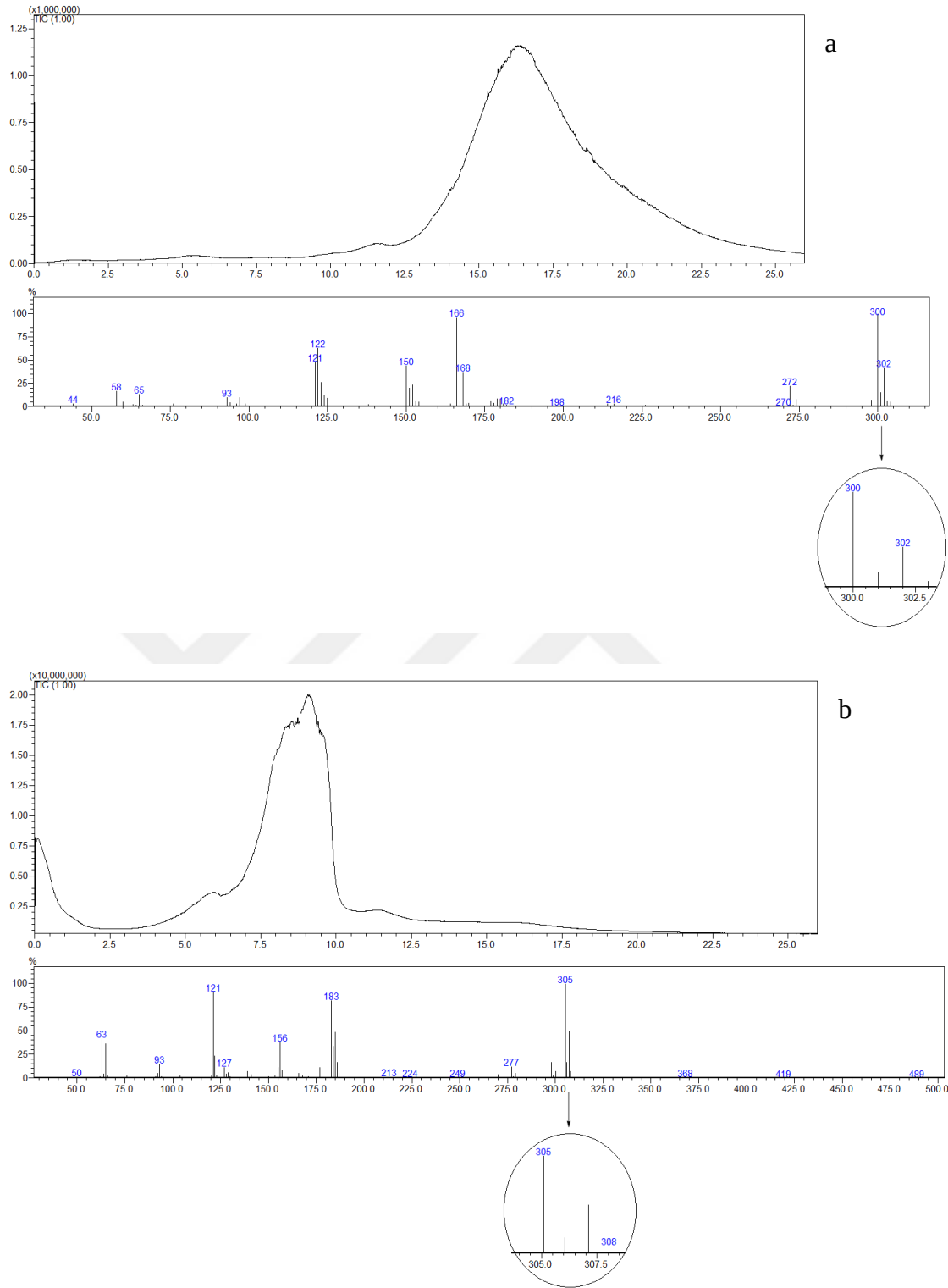
Şekil 4.67 Ni(II) salisilalimin'in olası fragmentleri



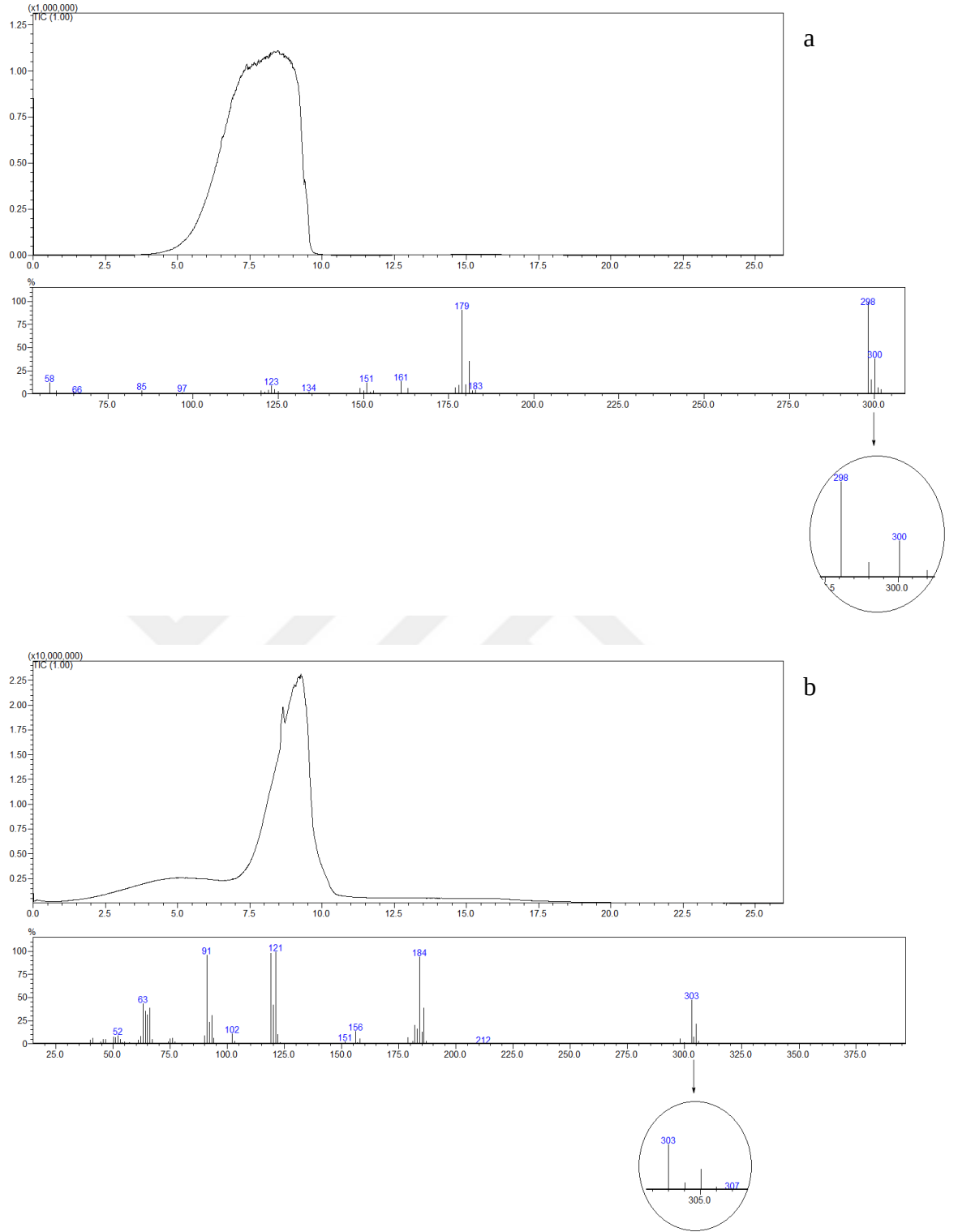
Şekil 4.68 Cu(II) salisilalimin'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları



Şekil 4.69 Cu(II) salisilalimin'in olası fragmentleri



Şekil 4.70 a.NiSAL, b.CuSAL'ın DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları

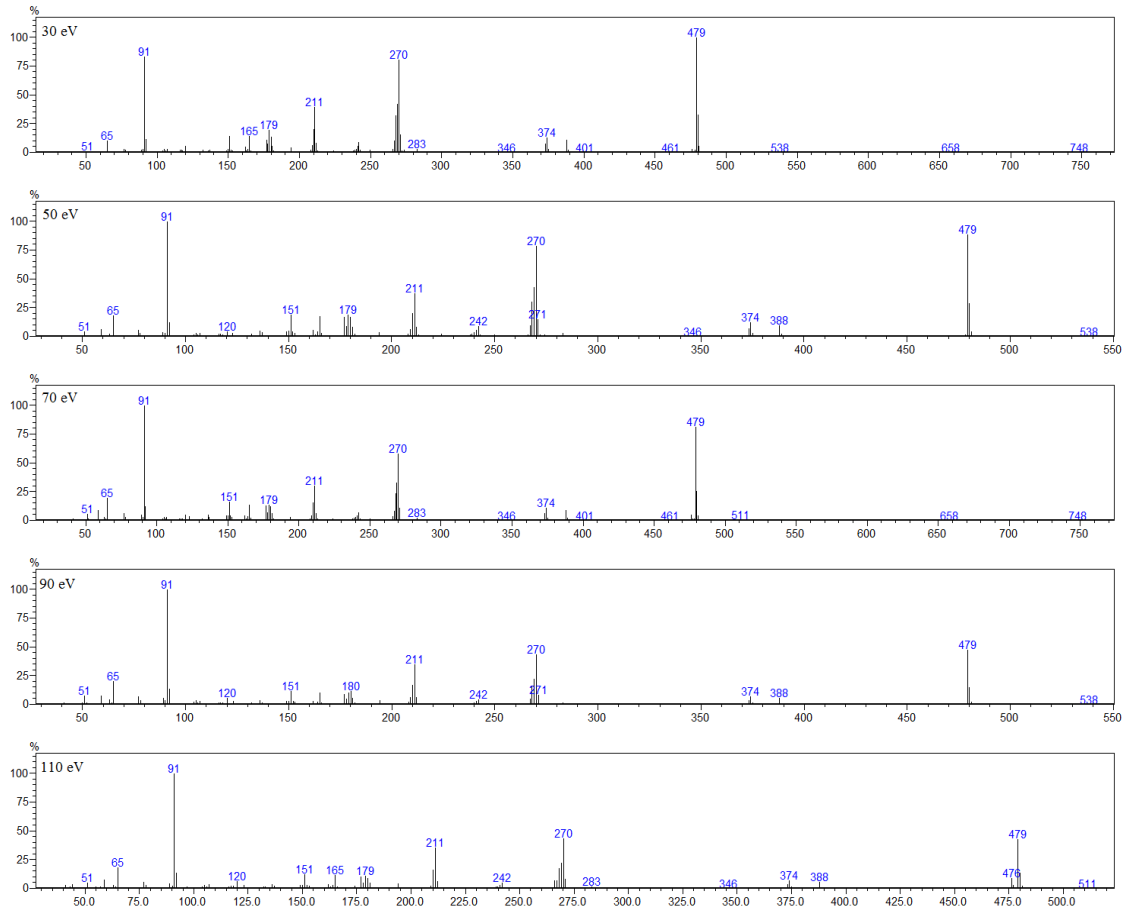


Şekil 4.71 a.Ni(II) salisilalimin, b.Cu(II) salisilalimin'in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları

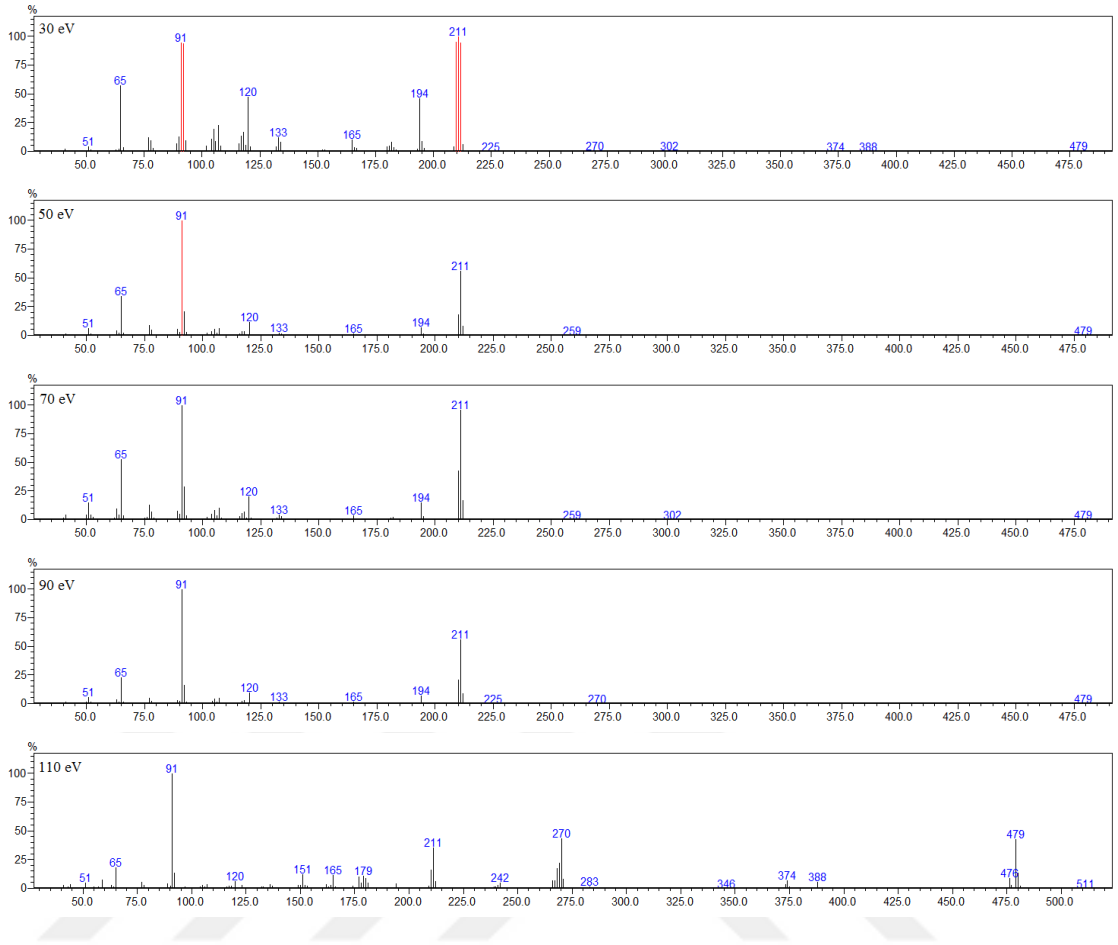
4.9 NSBA ve CoNSBA İçin Deneysel Bulgular

Cu(II) salisilalimin ve Ni(II) salisilalimin'e benzer bir örnek CoNSBA kompleksidir. CoNSBA kompleksi N-(salisiliden)-benzil amin Schiff bazı ile hazırlanmıştır.

Burada da yapı benzerdir ve imin grubuna bağlı hidrojen yerine benzil grubu bağlanmıştır. Moleküler pik $m/z=479$ değerinde net olarak görülmektedir (Şekil 4.72). Aynı şekilde ligand için de $m/z=211$ değerinde moleküler pik görülmektedir (Şekil 4.73).

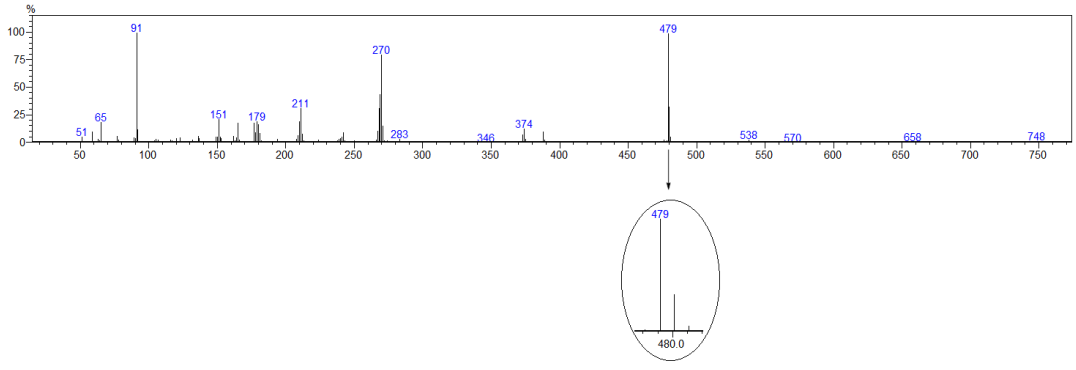


Şekil 4.72 CoNSBA'a ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları

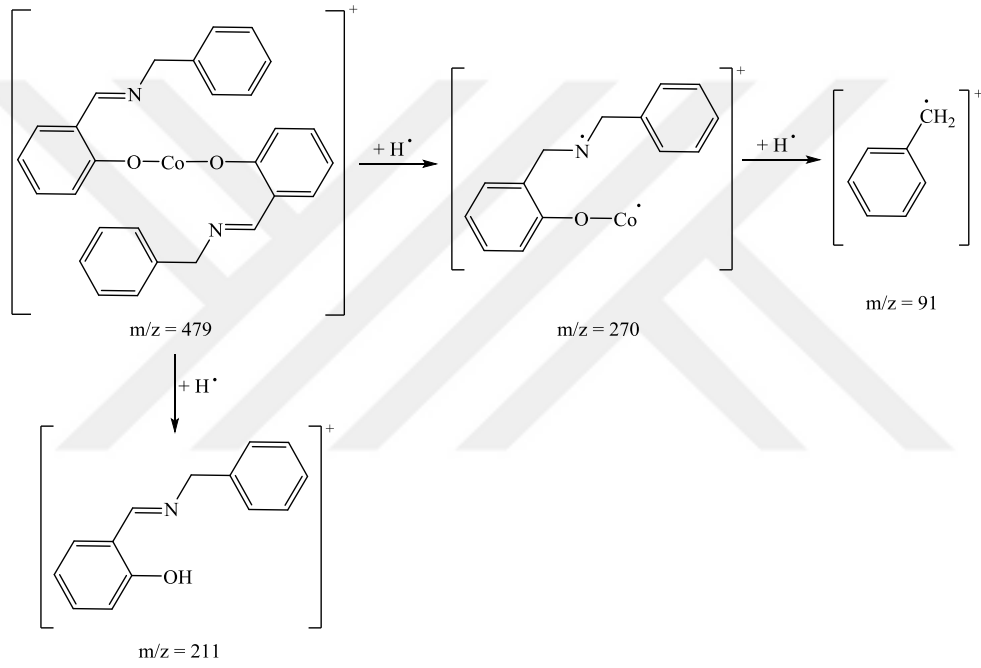


Şekil 4.73 NSBA'a ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları

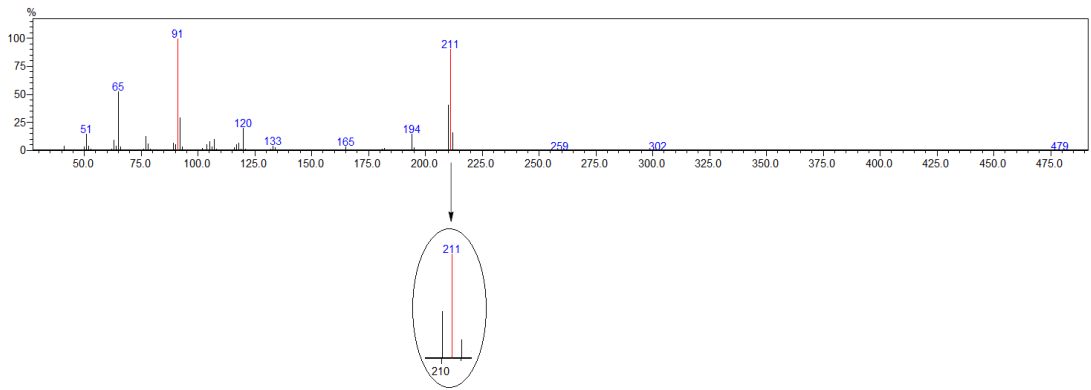
Co elementinin doğada ^{59}Co izotopundan başka izotopu bulunmadığından $m/z=480$ 'de gözlenen izotop piki sadece ^{13}C kaynaklı olmalıdır ve molekülde 28 C atomu bulunduğundan M+1 piki moleküler pikin yaklaşık %3,2'si civarında olması beklenir, gerçekten de M+1 sinyali moleküler sinyalin %3,01'idir. Aşağıdaki şekil 4.74–4.76'da CoNBSA kompleksinin ve ligandın moleküler pik ile izotop piki oranları, şekil 4.75-4.77'de ise olası fragmentleri verilmiştir.



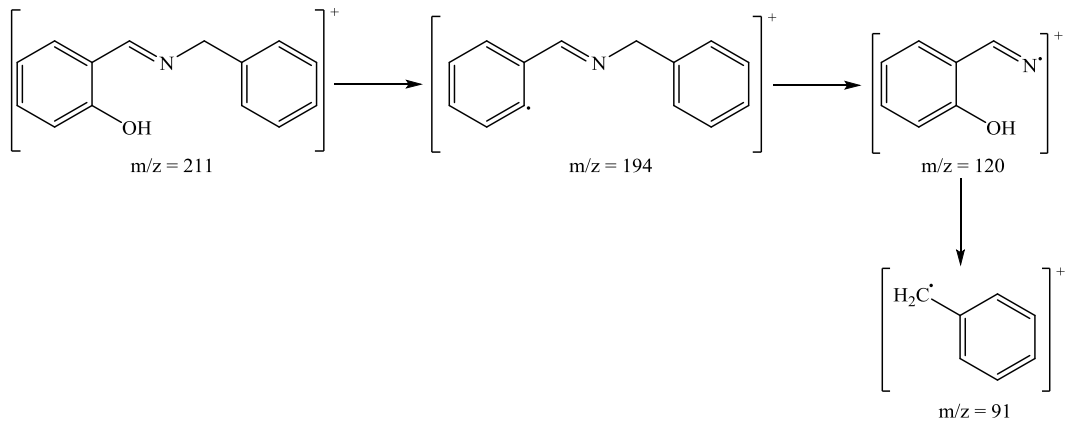
Şekil 4.74 CoNSBA'a ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı



Şekil 4.75 CoNSBA'nın olası fragmentleri



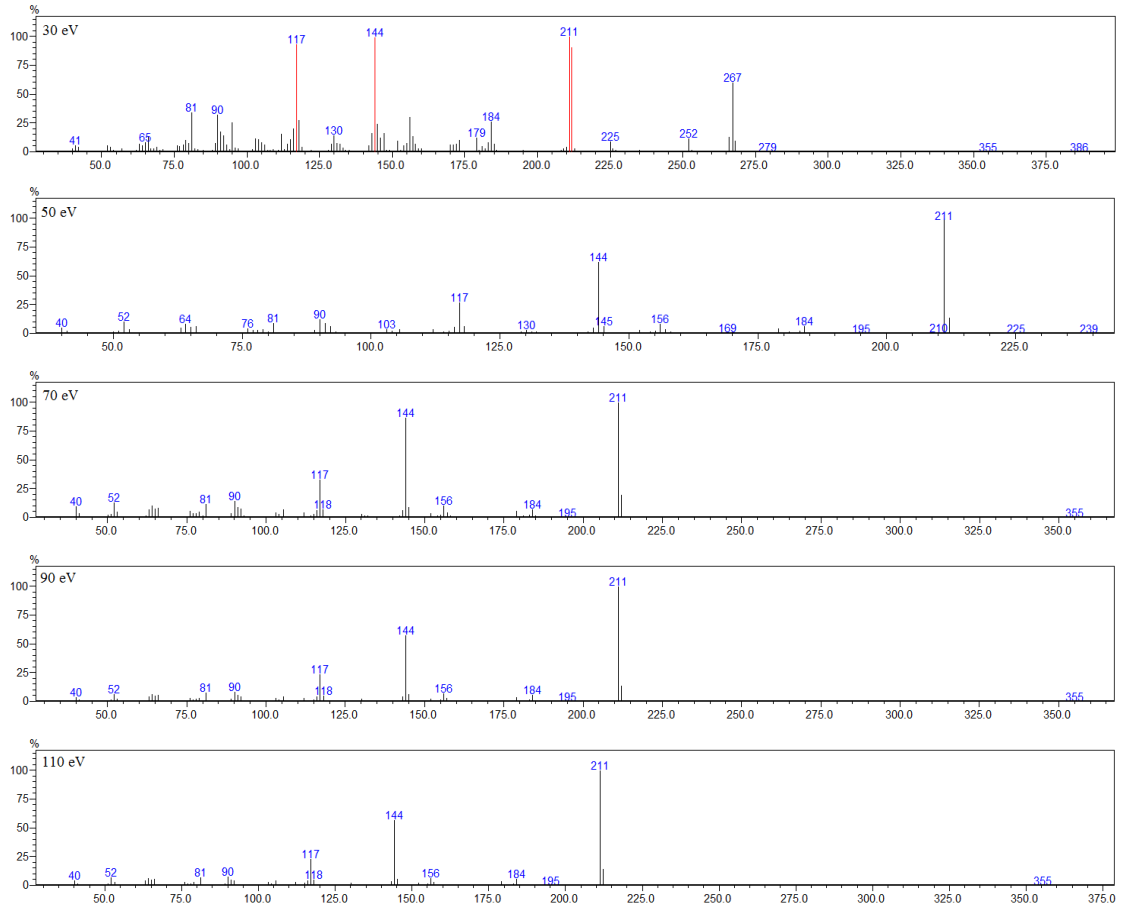
Şekil 4.76 NSBA'a ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı



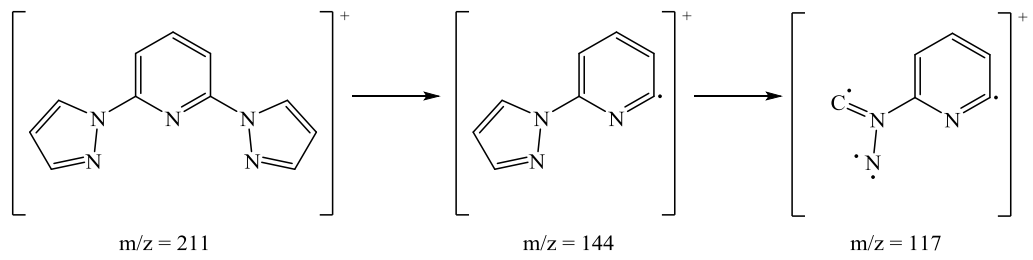
Şekil 4.77 NSBA'nın olası fragmentleri

4.10 pp, NippCl₂, [Nipp(N₃)₂]₂ ve dmpp NidmppCl₂, [Nidmpp(N₃)₂]₂ İçin Deneysel Bulgular

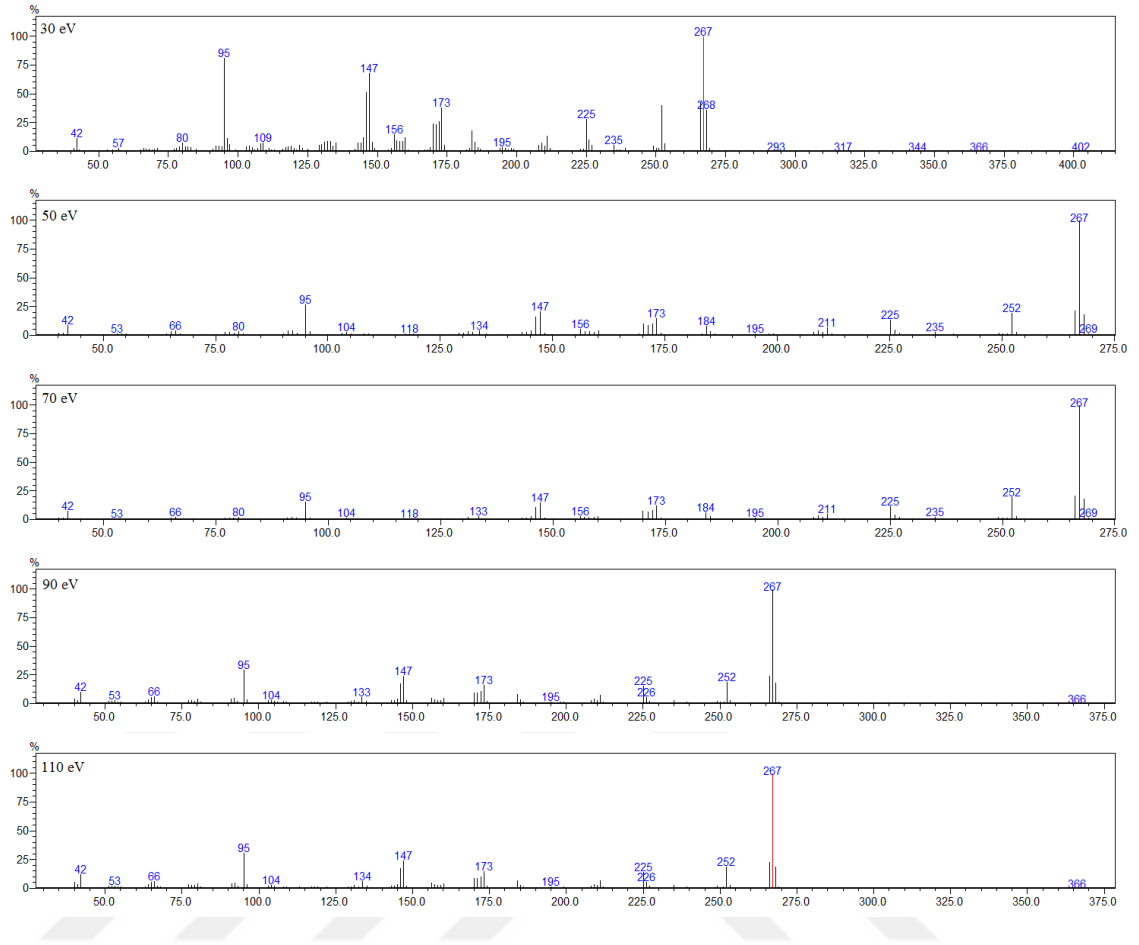
Bu tez çalışmasında, sadece koordinasyon bağı taşıyan koordinasyon bileşiklerine verilen en iyi örnek pirazolilpiridinlerle hazırlanan komplekslerdir. Pirazolilpiridinler literatürde çok sık yer alan NNN tipinde ligandlardır. Diğer NNN tipindeki ligandlara oranla kolay hazırlandıkları için koordinasyon kimyası literatürlerinde sık rastlanan ligandlardır. İlk olarak 1990 yılında sentezlenmişlerdir. Bu ligandlardan pp ve dmpp'nin 30, 50, 70, 90 ve 110 eV'luk elektronlarla alınmış kütle spektrumları şekil 4.78-4.80'de verilmiştir. pp ve dmpp ligandlarının olası kütle fragmentleri ise şekil 4.79-4.81'de verilmiştir.



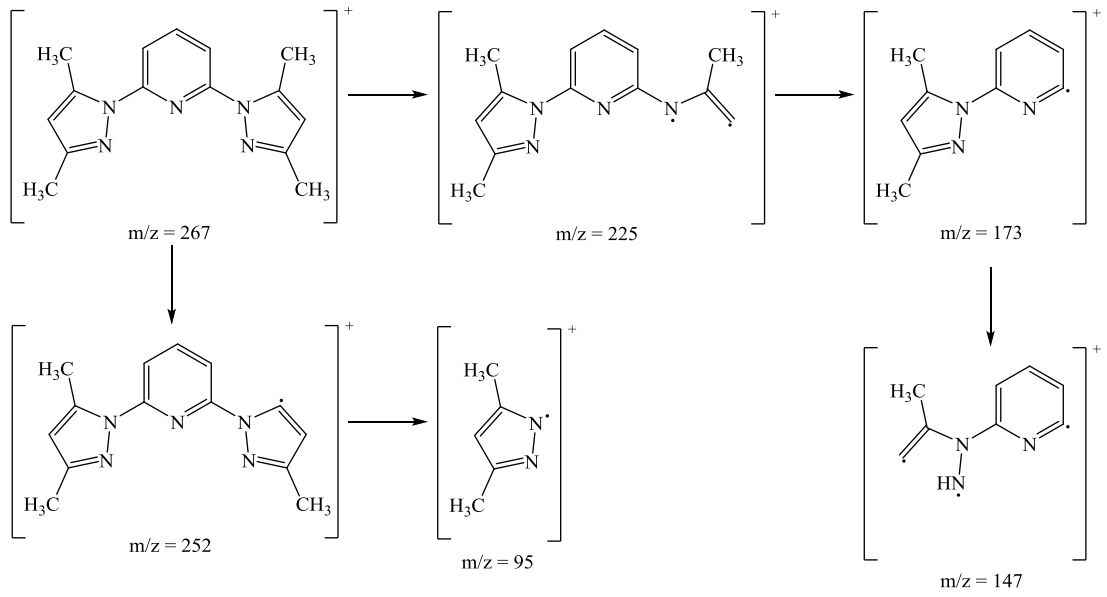
Şekil 4.78 pp'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları



Şekil 4.79 pp'nin olası fragmentleri

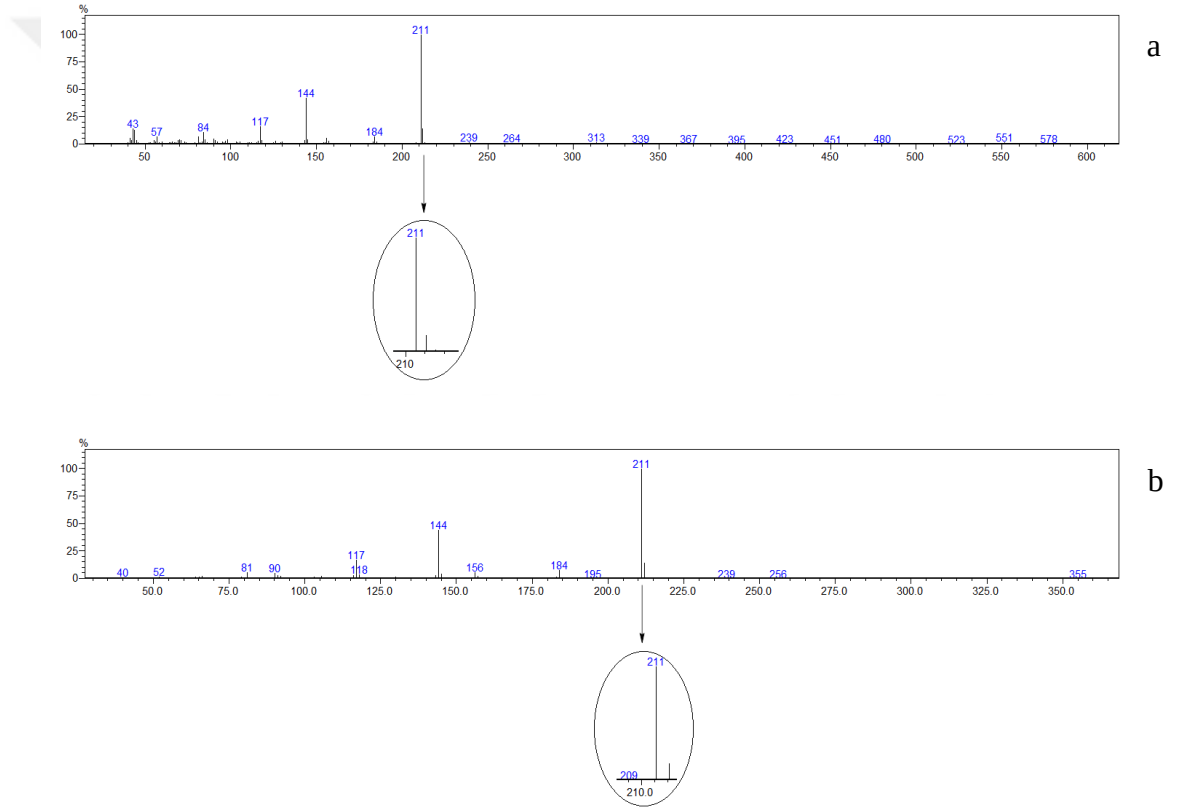


Şekil 4.80 dmpmp'e ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları

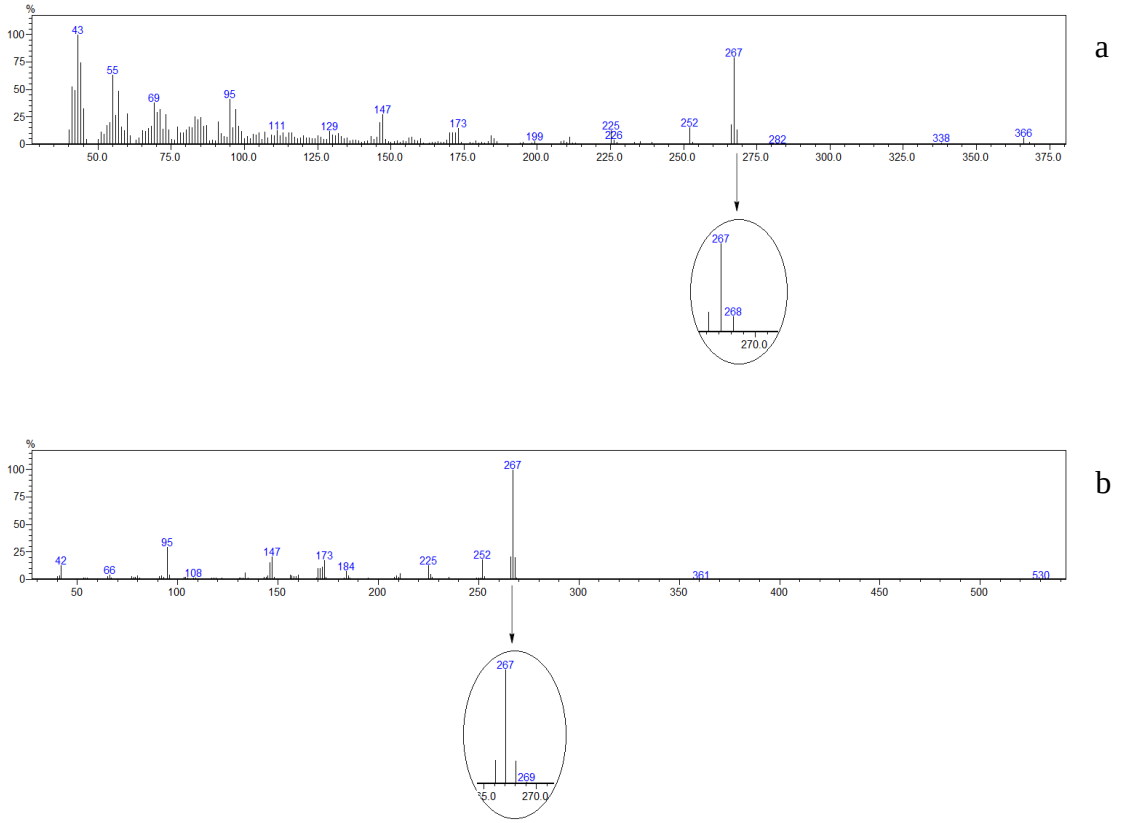


Şekil 4.81 dmpmp'nin olası fragmentleri

Bu ligandlarla yapılan koordinasyon bileşiklerinin 70 eV'ta kaydedilmiş kütle spektrumları şekil 4.82-4.83'te görülmektedir. Dikkat edilecek olursa [NippCl₂], [Nipp(N₃)₂]₂, [NidmppCl₂] ve [Nidmpp(N₃)₂]₂ koordinasyon bileşiklerinin 70 eV'luk elektronlarla alınan kütle spektrumlarındaki dağılım pp ve dmpp ligandlarınıninki ile hemen hemen aynıdır. Ni(II) iyonu ile ligand arasındaki bağlar tamamen koordinatif bağlar olduğu için elektron bombardımanı sonucunda ligand metal bağı hemen kopacağından ligandın kütle fragmentlerinin gözlenmesi beklenmektedir. pp ve dmpp ile hazırlanan koordinasyon bileşikleri bazen dinükleer bazen mononükleerdir, bu durum biraz anyona bağlı olarak meydana gelmektedir.



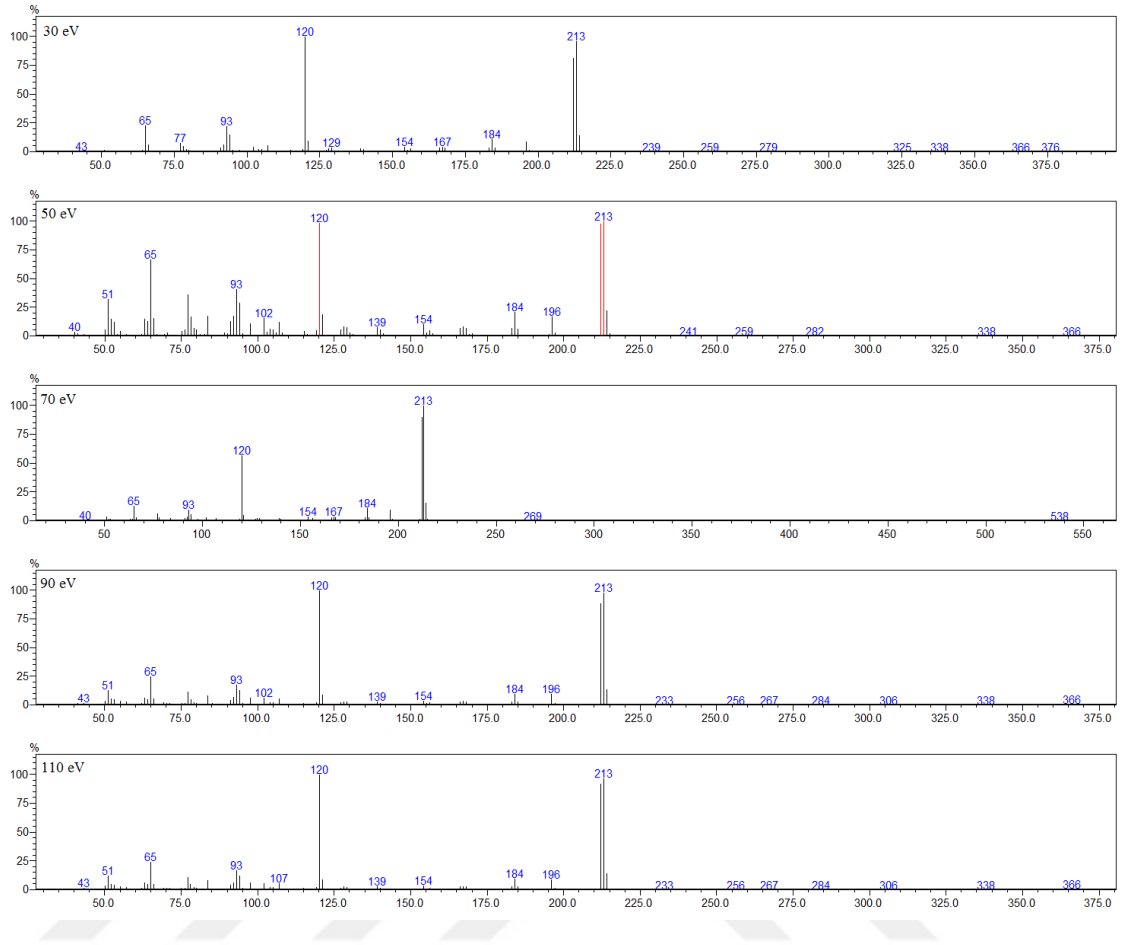
Şekil 4.82 a.[NippCl₂], b.[Nipp(N₃)₂]₂'e ait kütle spektrumlarında moleküler pik / izotop piki oranı



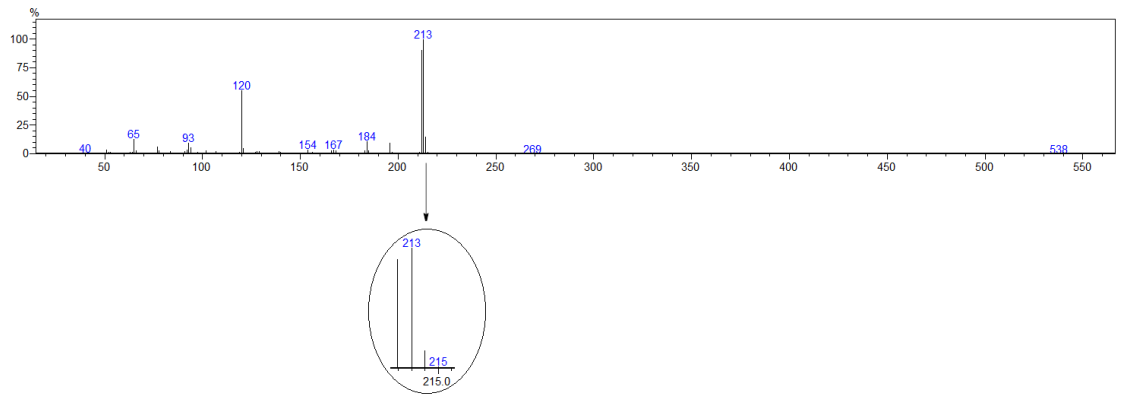
Şekil 4.83 a.[NidmppCl₂], b.[Nidmpp(N₃)₂]₂'e ait kütle spektrumlarında moleküler pik / izotop piki oranı

4.11 SAP ve NiSAP:pip, NiSAP:Et₂NH, NiSAP:NH₃ İçin Deneyisel Bulgular

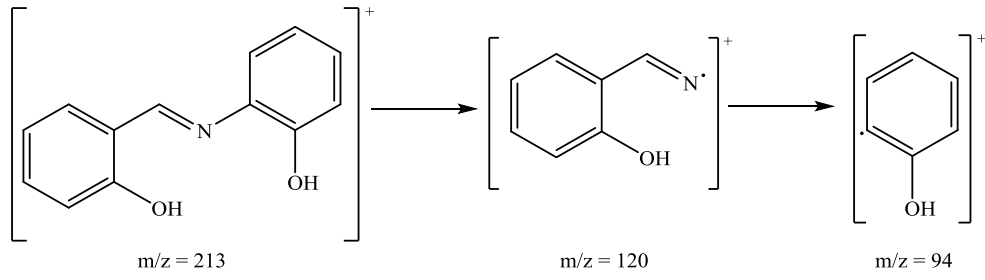
SAP, ONO tipinde bir Schiff bazı olup salisilaldehitin 2-amino fenol ile kondenzasyonu ile elde edilmiştir. SAP'ın 30, 50, 70, 90 ve 110 eV enerjili elektronlarla iyonlaştırılması sonucu elde edilen kütle spektrumları şekil 4.84'te görülmektedir. SAP yapısında 13 C atomu bulunduğu için tüm molekülde ¹³C bulunma olasılığı $1,1 \times 13 = 15,6\%$ 'dır, dolayısıyla moleküler pik ile izotop piki arasındaki oran 6,99 olmalıdır. Şekil 4.85 incelendiğinde bu oran $100/16,06=6,23$ bulunmuştur. SAP'ın kütle spektrumunda görülen fragmentlerin açıklaması şekil 4.86'da verilmiştir.



Şekil 4.84 SAP'a ait 30, 50, 70, 90 ve 110 eV kütle spektrumları

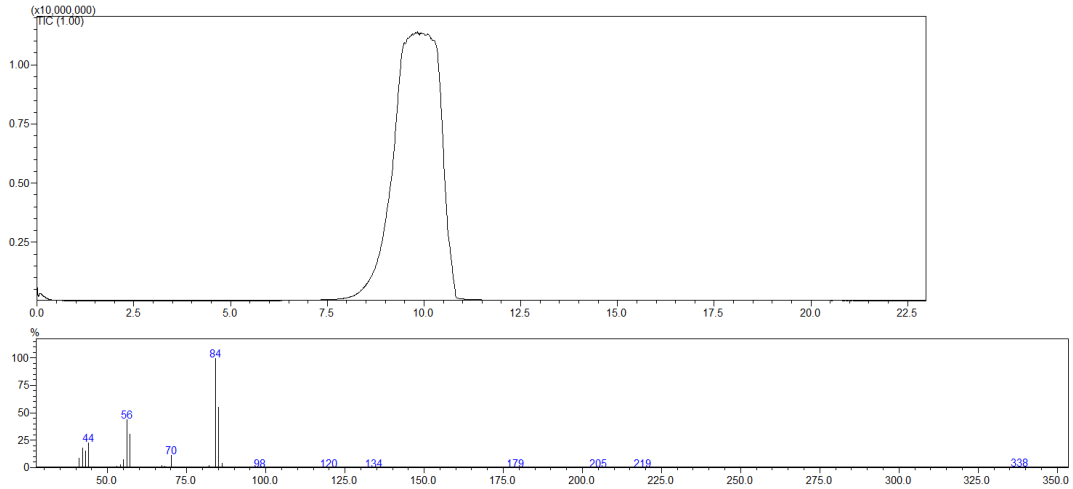


Şekil 4.85 SAP'a ait kütle spektrumunda moleküler pik / izotop piki oranı

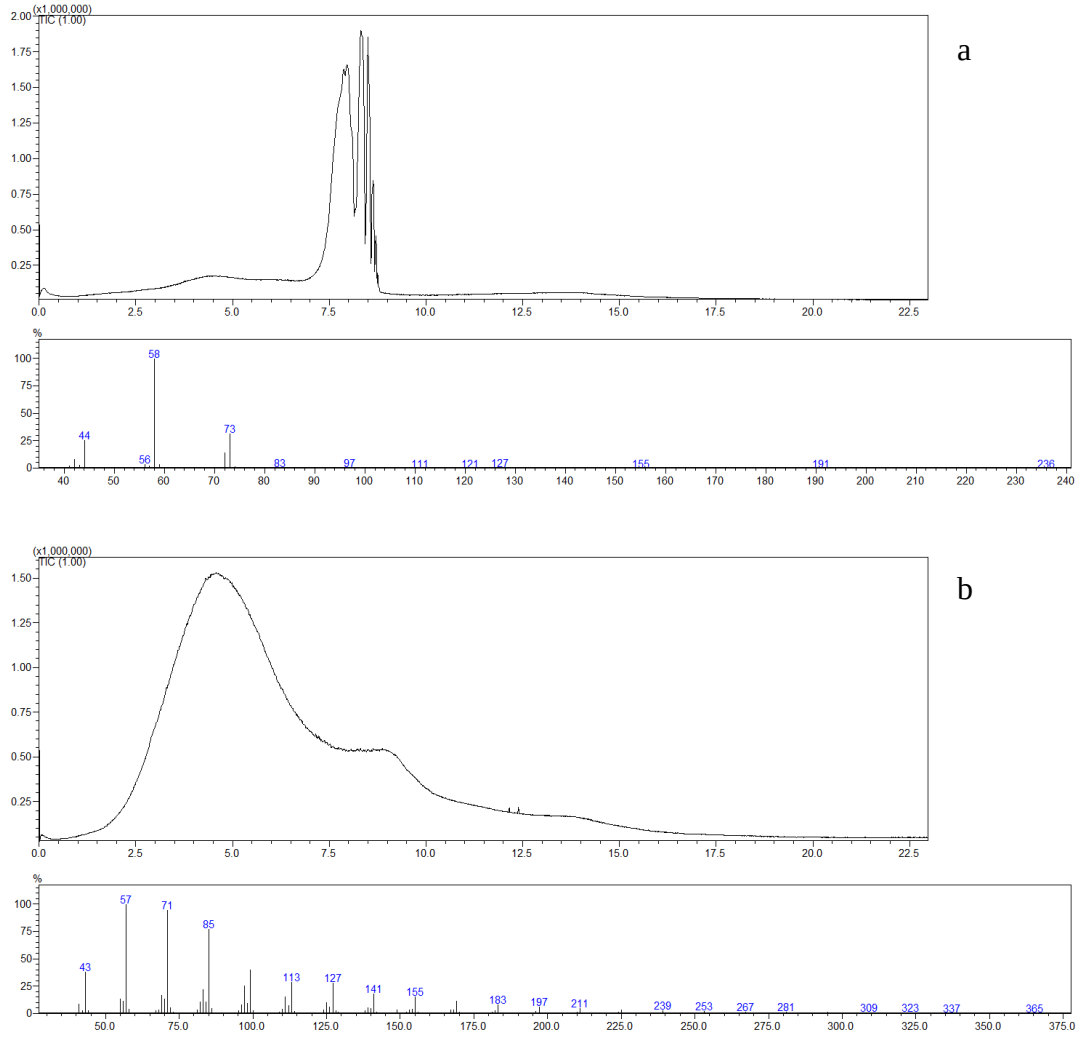


Şekil 4.86 SAP'ın olası fragmentleri

NiSAP kompleksinde, her bir Ni(II) iyonu bir azot ve beş oksijenle koordinasyon halindedir, tüm Ni(II) iyonları tabakalar halinde koordine olmuştur. Bu büyük molekülün iyonlaştırılması oldukça güçtür. Piperidin, Et₂NH ilavesi ile azotun, koordine olmuş oksijen atomunu iterek büyük molekülü parçalaması düşünülse de piperidin'in 170 °C, Et₂NH'ın 240 °C'de yapıdan uzaklaşması sebebiyle bu mümkün olmamıştır (Şekil 4.87).



Şekil 4.87 NiSAP:piperidin'in DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları



Şekil 4.88 a. NiSAP:Et₂NH, b. NiSAP:NH₃'ın DI içinde verdiği iyon akımları ve bu iyon akımlarına karşılık gelen kütle spektrumları

5. SONUÇ

Elektron impakt (EI) yönteminde çarpışma esnasında elektron atomik orbitallerde veya molekül orbitallerinde bulunan bir elektronu kendisi ile birlikte molekülden ayırır, bu iyonlaştırma sırasında enerjisinin bir kısmını moleküle transfer eder, işte bu transferde aktarılan enerji ne kadar yüksek ise ve koordinasyon bileşiği ne kadar kararlı ise fragmentasyon o oranda az gerçekleşir. ONNO, ON, OO tipindeki Schiff bazlarıyla hazırlanan komplekslerde oksijen ile oluşan bağ kovalent bağ olduğundan molekülün fragmentasyon olasılığı azalmıştır. Bundan dolayı bu LH₂, LDMH₂, TRENSAL, NSBA, salisilaldehit ve salisilalimin ligandları ile hazırlanan mononükleer komplekslerin moleküler kütleleri elektron impakt iyonlaştırma ile gözlenebilmiştir. Ayrıca bu komplekslerin 30, 50, 70, 90 ve 110 eV enerjili elektronlarla iyonlaştırılmış kütle spektrumları incelendiğinde bu maddelerin fragmentasyonlarının bu aralıktaki elektronlardan çok fazla etkilenmedikleri görülmüştür. Bu durum komplekslerin kararlılığını gösteriyor şeklinde yorumlanmıştır.

Bununla birlikte, NNN tipindeki pp ve dmpp ligandlar da metal iyonu ile sadece koordinasyon bağı yaptığından ve metale bağlanmaları yüksek bir kararlılık kazandırmadığından komplekslere ait moleküler sinyaller gözlenenemiştir. Metal iyonuna sadece koordinasyon bağı ile bağlanan ligandlar koordinasyon bileşiğinin kazandığı az bir enerji ile metalden ayrılmıştır. pp ve dmpp ile hazırlanan komplekslerde elektron impakt iyonlaştırmada dedekte edilenin yalnızca ligand olmuştur. Beklendiği gibi moleküler pikin gözlenenemiştir, ligandın metal iyonundan ayrılmasıyla ligandın moleküler pikleri ve fraksiyonları gözlenmiştir.

ONO tipinde bir Schiff bazı olan SAP ile yapılan çalışmada, Ni(II) iyonları tabakalar halinde koordine olmuştur. Piperidin, Et₂NH ve NH₃ ilavesi ile azotun, koordine olmuş oksijen atomunu iterek büyük molekülü parçalaması düşünülse de piperidin'in 170 °C, Et₂NH'in 240 °C'de yapıdan uzaklaşması sebebiyle bu mümkün olmamıştır. NiSAP kompleksi farklı iyonlaştırma potansiyelleri ile de iyonlaştırılamamıştır.

LH₂ ligandı ile sentezlenen dinükleer koordinasyon bileşiklerinde bir CdX₂, CoX₂, ZnX₂, CuX₂ veya HgX₂ tuzu fenolik oksijenler üzerinden μ -köprüsü teşkil ederek ML (M=metal; L=ligand) molekülüne koordine olmuştur; ancak fenolik oksijenlerin elektronlarını kendine doğru yönlendirdiğinden fenolik oksijenlerin merkez atomuna verdiği elektron yoğunluğunu azaltmaktadır. Bu eksikliğin giderilebilmesi için merkez atomu iki çözücü molekülünü oksijenleri üzerinden koordinatif olarak kendine bağlamıştır. Çözücü ve merkez atomu arasındaki koordinatif bağlar termal olarak kırılabilirdiğinden çözücü molekülleri serbest kalmış ve elektronların etkisi ile iyonlaşmıştır. Devamlı yükselen DI sıcaklığından dolayı dinükleer kompleksler bozulmaya başlamış ve 70 eV'luk elektronların etkisi ile ilk iyonlaşan çözücü molekülleri olup hemen dedekte edilmişlerdir. Geriye kalan kalıntıda ML (M=metal; L=ligand) kaldığından daha yüksek sıcaklıkta elde edilen kütle spektrumu mononükleer kompleksinki ile aynı olmuştur.

Trinükleer komplekslerde de üç çekirdeği birbirine bağlayan bağlar koordinasyon bağlarıdır. Dinükleer komplekslerden farklı olarak bu komplekslerde iki farklı koordinatif μ -köprüsü bulunmaktadır. Fenolik oksijenlerle kurulmuş μ -köprülerinin yanında merkezde bulunan metal iyonunun asetat, nitrat gibi taşıdığı anyonların ikinci bir oksijeni uçlardaki ML (M=metal; L=ligand) kompleksleriyle μ -köprüsü oluşturmuştur. Bu çalışmada ortaya çıkardığımız koordinasyon bağlarının elektron bombardımanı esnasında kolayca kopması, bu sebepten sadece koordinatif bağ ile oluşmuş olan komplekslerin elektron iyonlaştırma yönteminde moleküler sinyallerinin gözlenme olasılığının olmamasıdır. Bu sebepten trinükleer komplekslerin 70 eV ile elde edilmiş kütle spektrumlarında gözlenen sinyaller, mononükleer kompleksten beklenen sinyaller olmuştur.

LH₂ ve LDMH₂ Schiff bazlarının indirgenmesiyle elde edilen L^HH₂ ve LDM^HH₂ indirgenmiş Schiff bazlarıyla ilgili yayınlanan tüm kompleksler polinükleer komplekslerdir. İndirgenmiş Schiff bazlarının mononükleer komplekslerinin neden kararlı olmadıkları anlaşılamamıştır. Oysa Schiff bazı kompleksleriyle benzer yapıdadırlar ve dinükleer kompleksler, iki fenolik oksijen üzerinden μ -köprüsü ile Zn(II), Cd(II) veya Co(II) iyonuna bağlanarak oluşmaktadır. Buna karşın merkez

atomunun azalan elektron yoğunluğu için iki çözücü molekülünün oksijenini koordinatif olarak bağlamıştır. Çözücü molekülleri yapıdan uzaklaşınca elektron yoğunluğu dengesizleştiğinden, indirgenmiş Schiff bazlarıyla elde edilen bileşiklerde mononükleer komplekse ait moleküler sinyal gözlenememiştir. İndirgenmiş Schiff bazları ile hazırlanmış trinükleer komplekslerde önerimiz doğrultusunda beklenen durum dinükleerler komplekslerden beklenenin aynısı olmuştur.

Salisilaldehit ve salisilalimin Schiff bazlarıyla hazırlanan NiSAL, CuSAL, Ni(II) salisilalimin ve Cu(II) salisilalimin komplekslerinde önerimiz doğrultusunda bu ligandları metal iyonlarına bağlayan bağlar oksijenler üzerinden kurulan kovalent bağlar ve iminik azotlar üzerinden kurulan koordinasyon bağlarıdır. Bu nedenle mononükleer komplekslerin moleküler sinyalleri gözlenebilmiştir. CoNSBA kompleksinde de yapı benzerdir ve imin grubuna bağlı hidrojen yerine benzil grubu bağlanmıştır ve bu sebeple moleküler sinyaller gözlenebilmiştir.

Sentezlenen tüm metal komplekslerinde gözlenen moleküler pik ile izotop piki oranı hesaplanan değer ile uyum içerisindedir. Farklı iyonlaştırma potansiyellerinin uygulanmasının fragmentasyonu çok fazla etkilemediği görülmüştür.

Yapılan çalışmanın, metal iyonunun O donör atomu üzerinden Schiff bazı ligandına kovalent bağlanmasıyla moleküler sinyalin gözlenebileceği, ancak koordinasyon bileşiğinde ligand ile metal iyonu arasındaki bağların koordine bağ olması durumunda sadece liganda ait sinyallerin gözlenebileceğini açıklaması sebebiyle literatüre katkı yapabileceği düşünülmüştür.

KAYNAKLAR

- Abu Al-Nasr, A.K. and Ramadan, R.M. 2013. Spectroscopic studies and biological activity of some transition metal complexes of unusual Schiff base. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 105, 14-19.
- Aksu, M., Durmus, S., Sari, M., Emregul, K.C., Svoboda, I., Fuess, H. and Atakol, O. 2007. Investigation on the thermal decomposition some heterodinuclear NiII - MII complexes prepared from ONNO type reduced Schiff base compounds (MII = ZnII, CdII). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 90(2), 541–547.
- Atakol, O., Boca, R., Ercan, I., Ercan, F., Fuess, H., Haase, W. and Herchel, R. 2006. Magnetic properties of trinuclear Ni–M–Ni complexes, M = Mn, Co and Ni. *Chemical Physics Letters*, 423(1-3), 192-196.
- Biswas, A., Drew, M.G.B. and Ghosh, A. 2010. Nickel(II) and copper(II) complexes of unsymmetrical tetradentate reduced Schiff base ligands. *Polyhedron* 29, 1029–1034.
- Biswas, S. and Ghosh, A. 2011. Synthesis and crystal structure of a heterometallic tetra-nuclear copper(II)–cadmium(II) complex and its anion modulated conversion into a trinuclear species. *Polyhedron*, 30, 676–681.
- Biswas, S. and Ghosh, A. 2012. A novel 1D chain of azido bridged copper(II) with a salen-type di-Schiff base ligand. *Journal of Molecular Structure*, 1019, 32–36.
- Biswas, S., Saha, R. and Ghosh, A. 2012. Copper(II)–Mercury(II) Heterometallic Complexes Derived from a Salen-Type Ligand: A New Coordination Mode of the Old Schiff Base Ligand. *Organometallics*, 31; 3844–3850.
- Brodowska, K. and Łodyga-Chruścińska, E. 2014. Schiff Bases – Interesting Range Of Applications in various fields of science. *CHEMIK*, 68(2), 129–134.
- Costes, J.P., Dahan, F., Dupuis A. and Laurent, J.P. 1998. Bridging ability of a novel polydentate ligand (H₂L) comprising an oxime function. Structures of a mononuclear precursor [NiL] and a dinuclear Cu^{II}₂ complex. Magnetic properties of mononuclear (Ni^{II} and Cu^{II}), dinuclear (Cu^{II}₂, Ni^{II}₂, Ni^{II}Cu^{II} and Cu^{II}Cr^{III}) and trinuclear (Cu^{II}₃, Cu^{II}Mn^{II}Cu^{II} and Cu^{II}Zn^{II}Cu^{II}) complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1307–1314.
- Denizli, G. 2012. Schiff Bazlarının Kütle Spektrometresi İle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

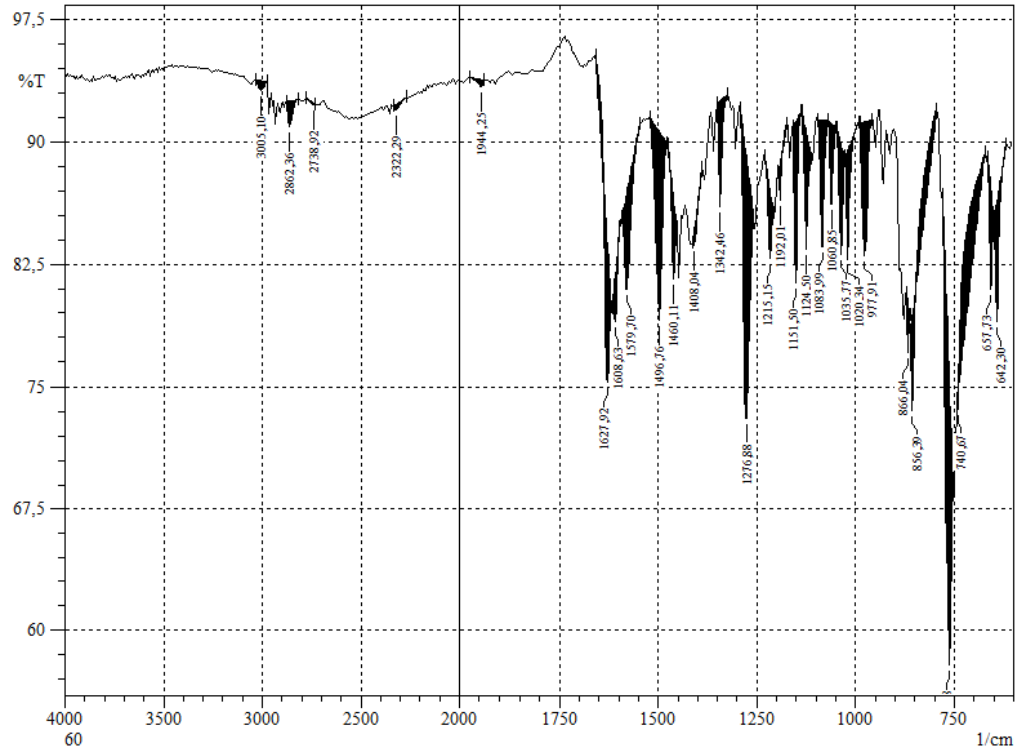
- Drew, M.G.B., Prasad, R.N. and Sharma, R.P. 1985. Structures of (N,N'-trimethylenedisalicylideneaminato) nickel(II) (1) and (N,N'-trimethylene disalicylidene aminato) copper(II) (2). *Acta Crystallographica Section C*, 41, 1755-1758.
- Durmus, S., Tatar, I., Arıcı, C., Dincer, N., Atakol, O. Svoboda, I. and Fuess, H. 2005. Two new mononuclear Ni(II) complexes with reduced ONNO type Schiff base. *Zeitschrift für Kristallographie*, 220(11), 977-982.
- Düzgün, E. 2007. Hetero Çok Çekirdekli Komplekslerden Elektrokimyasal Yöntemler Yardımıyla Hazırlanan Malzemelerin İncelenmesi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ebrahimi, H.P., Hadi, J.S., Abdulnabi, Z.A. and Bolandnazar, Z. 2014. Spectroscopic, thermal analysis and DFT computational studies of salen-type Schiff base complexes. *Spectrochimica Acta Part A*, 117, 485-492.
- Ekman, R., Silberring, J. Westman-Brinkmalm, A.M. and Kraj, A. 2009. Mass Spectrometry- Instrumentation, Interpretation and Applications. J. Wiley and Sons, 388, USA.
- Elerman, Y., Kabak, M. and Atakol, O. 1993. An N,N'-bis(salicylidene)-1,3-propanediamine-nickel complex. *Acta Crystallographica Section C*, 49(11), 1905- 1906.
- Ercan, F., Atakol, O., Svoboda, I. and Fuess, H. 2002. Three heterotrinnuclear Schiff base complexes of nickel(II) with cobalt(II), copper(II) and manganese(II). *Acta Crystallographica Section C*, 58(3), 193-196.
- Henderson, W. and McIndoe, J.S. 2005. Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds. J. Wiley and Sons, 296, England.
- Irving, H. and Williams, R.J.P. 1953. The stability of transition-metal complexes. *Journal of Chemical Society Part III*, 3192.
- Jasiewicz, B., Pospieszny, T. and Wyrzykiewicz, E. 2012. Mass spectrometry of metal complexes of bis-quinolizidine alkaloids: EI and ESI mass spectral study of Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} and Zn^{+2} 2-methylsparteine complexes. *J. Mass. Spectrom*, 47, 347– 351.
- Kaya, F.N.D., Svoboda, I., Atakol, O, Ergun, U., Kenar, A., Sari, M. and Emregul, K.C. 2008. Nickel(II) complexes prepared from NNN type ligands and pseudohalogens. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92(2), 617-624.
- Kufelnicki, A., Tomyń, S.V., Moroz, Y.S., Haukka, M., Jaciubek-Rosińska, J. And Fritzky, I.O. 2012. Synthesis of cobalt(III) complexes with new oxime-containing Schiff base ligands and metal–ligand coordination in solution. *Polyhedron*, 33 (1), 410-416.

- Kumar, A. 2006. Synthesis and biological evaluation of novel heterocyclic analogues. Thesis, Punjab Technical University, India.
- Mahmoud, W.H., Omar, M.M. and Sayed F.N. 2016. Synthesis, spectral characterization, thermal, anticancer and antimicrobial studies of bidentate azo dye metal complexes. *J Therm Anal Calorim.*, 124, 1071–1089.
- Mahmoud, W.H., Reem, G. D. and Mohamed. G.G. 2015. Novel Schiff base ligand and its metal complexes with some transition elements. Synthesis, spectroscopic, thermal analysis, antimicrobial and in vitro anticancer activity. *Applied Organometallic Chemistry*, 30, 221-230.
- Maity, D., Chattopadhyay, S., Ghosh, A., Drew, M.G.B. and Mukhopadhyay, G. 2009. Syntheses, characterization and X-ray crystal structures of Ni(II) complexes of tridentate monocondensed and tetradentate didcondensed Schiff bases. *Polyhedron* 28, 812–818.
- Matin, S.J. and Khojasteh, R.R. 2015. Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activities of Cr(III), Co(III), Ni(II), and Mn(III) Complexes of Heptadentate Schiff Base Ligand Derived from Tris(2-aminoethyl)amine¹. *Russian Journal of General Chemistry*, 85(7), 1763–1767.
- Miessler, G.L. and Tarr, D.A. 1999. *Inorganic Chemistry*. Prentice-Hall, 642, USA.
- Mohamed, G.G., Zayed, E.B. and Hindy, A.M.M. 2015. Coordination behavior of new bis Schiff base ligand derived from 2-furancarboxaldehyde and propane-1,3-diamine. Spectroscopic, thermal, anticancer and antibacterial activity studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 145, 76–84.
- Nagesh, G.Y., Mahendra Raj, K. and Mruthyunjayaswamy, B.H.M. 2015. Synthesis, characterization, thermal study and biological evaluation of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of Schiff base ligand containing thiazole moiety. *Journal of Molecular Structure*, 1079, 423–432.
- Nazır, H., Akben, N.S., Ates, M.B., Sozeri, H., Ercan, I., Atakol, O. And Ercan, F. 2006. Synthesis, crystal structure and magnetic behaviour of a mononuclear Fe(III) : Schiff base metal complex. *Zeitschrift für Kristallographie*, 221(4), 276-280.
- Ourari, A., Ouennoughi, Y., Aggoun, D., Mubarak, M.S., Pasciak, E.M. and Peters, D.G. 2014. Synthesis, characterization, and electrochemical study of a new tetradentate nickel(II)-Schiff base complex derived from ethylenediamine and 5'-(N-methyl- N-phenylaminomethyl)-2'-hydroxyacetophenone. *Polyhedron*, 67, 59-64.

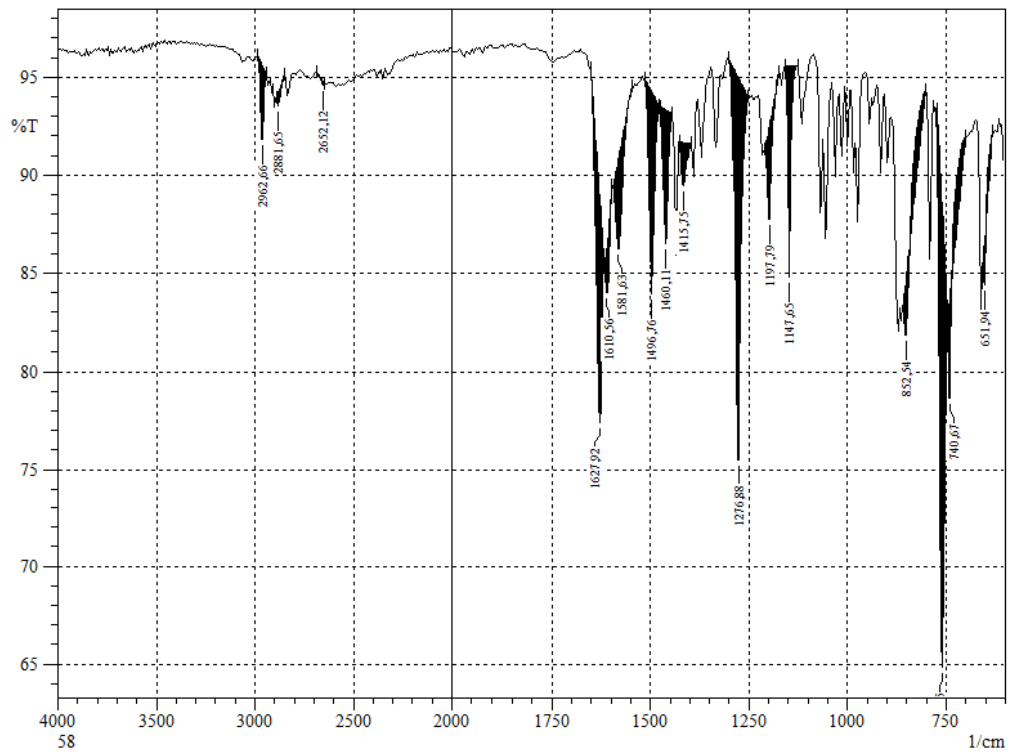
- Pires, B.M., Silva, D.M., Visentin, L.C., Rodrigues, B.L., Carvalho, N.M.D. and Faria1, R.B. 2015. Synthesis and Characterization of Cobalt(III), Nickel(II) and Copper(II) Mononuclear Complexes with the Ligand 1,3-bis[(2-aminoethyl)amino]-2-propanol and Their Catalase-Like Activity. *Plos One*, 10(9), doi:10.1371/journal.pone.0137926.
- Puthilibal, G. 2008. Synthesis and characterization of schiff base complexes: spectral, electrochemical, Antibacterial and DNA binding studies. Thesis, Bharath University, India.
- Sadeek, S.A., El-Attar, M.S. and Abd El-Hamid, S.M. 2013. Preparation and characterization of new tetradentate Schiff base metal complexes and biological activity evaluation. *Journal of Molecular Structure*, 1051, 30-40.
- Schildcrout, S.M., Srihari, S. and Masnovi, J. 1995. Comparative Chemical-Ionization and Electron-Ionization Mass Spectra of Salen Complexes with Metals of the First Transition Series. *Inorganic Chemistry*, 34, 4117.
- Shakya, P.R., Singh, A.K. and Rao, T.R. 2012. Synthesis and characterization of lanthanide(III) complexes with a mesogenic Schiff-base, N,N'-di-(4-decyloxy salicylidene)-2',6'-diaminopyridine. *Materials Science and Engineering: C*, 32(7), 1906-1911.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Crouch, S.R. 2007. Principles of Instrumental Analysis 6th edition. Thomson Brooks/Cole, 1016, USA.
- Słomińska, B., Chaładaja, W. and Danikiewicz, W. 2014. Assessment of the various ionization methods in the analysis of metal salen complexes by mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.*, 49, 392–399.
- Soliman, A.A., Saadia A.A. and Orabi, A. 2006. Spectral and thermal studies of some chromium and molybdenum complexes with ONO donor Schiff bases. *Spectrochimica Acta Part A*, 65, 841-845.
- Tyagi, P., Chandra, S., Saraswat, B.S., Yadav, D. 2015. Design, spectral characterization, thermal, DFT studies and anticancer cell line activities of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of Schiff bases derived from 4-amino-5-(pyridin-4-yl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 145, 155–164.
- Ulku, D., Ercan, F., Atakol, O. and Dincer, F.N. 1997. Bis{([mu]-acetato)[[mu]-bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato](dimethylsulfoxide)nickel(II)}nickel(II). *Acta Crystallographica Section C*, 53(8), 1056-1057.
- Zayed, E.M., Mohamed, G.G: and Hindy, A.M.M. 2015. Transition metal complexes of novel Schiff base. *J Therm Anal Calorim*, 120, 893–903.

EK 1 IR Spektrumları

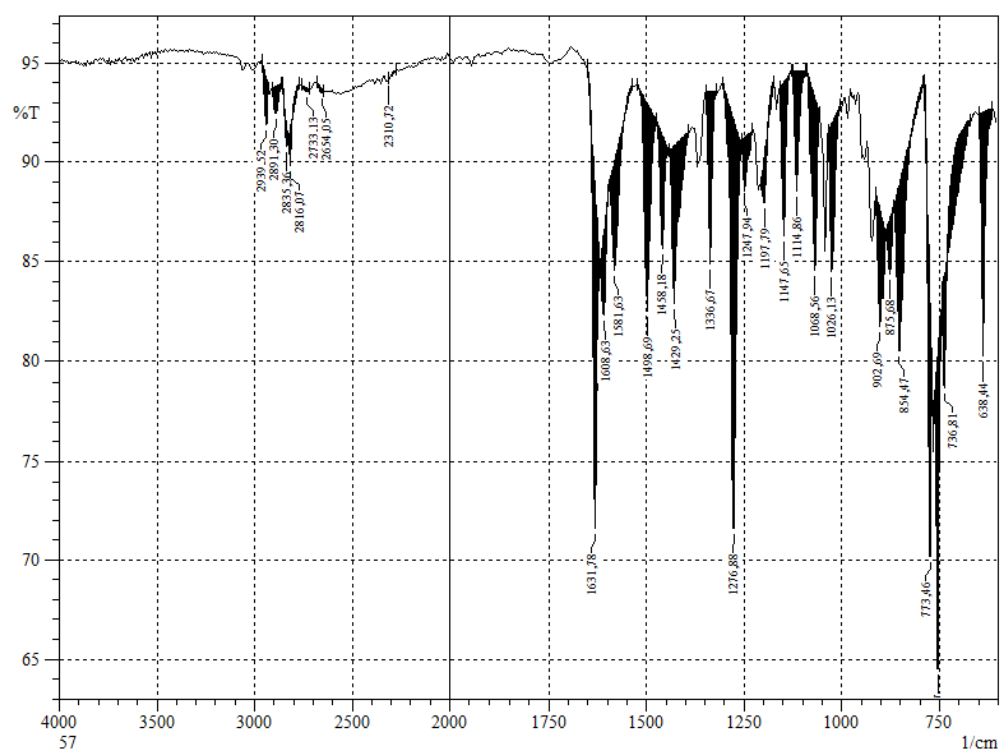
LH₂



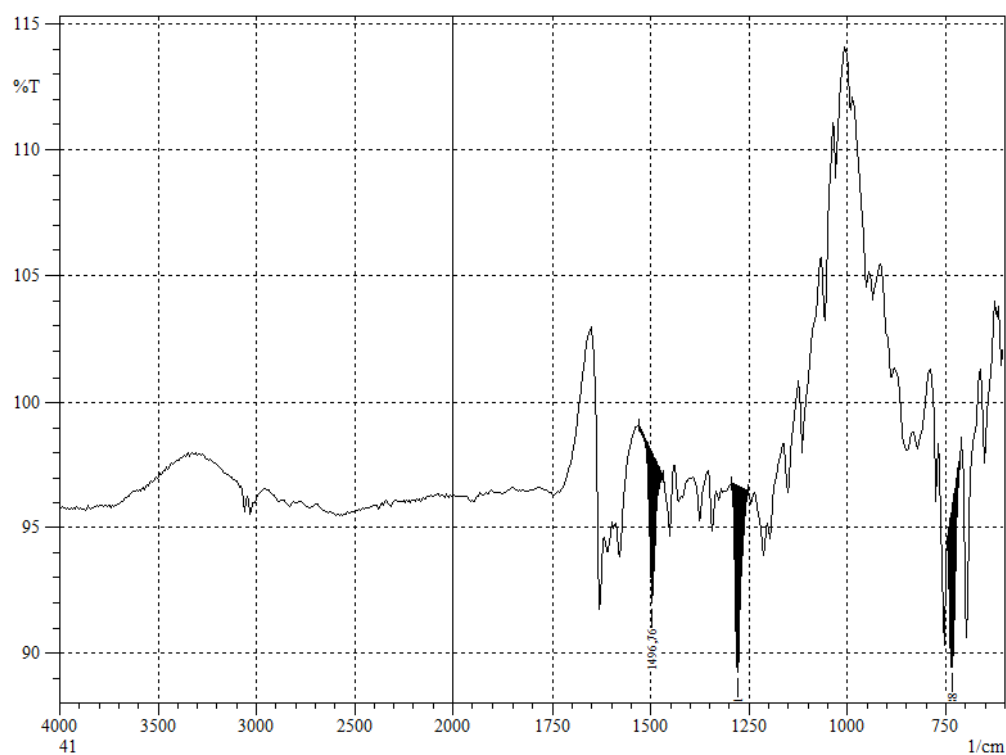
LDMH₂



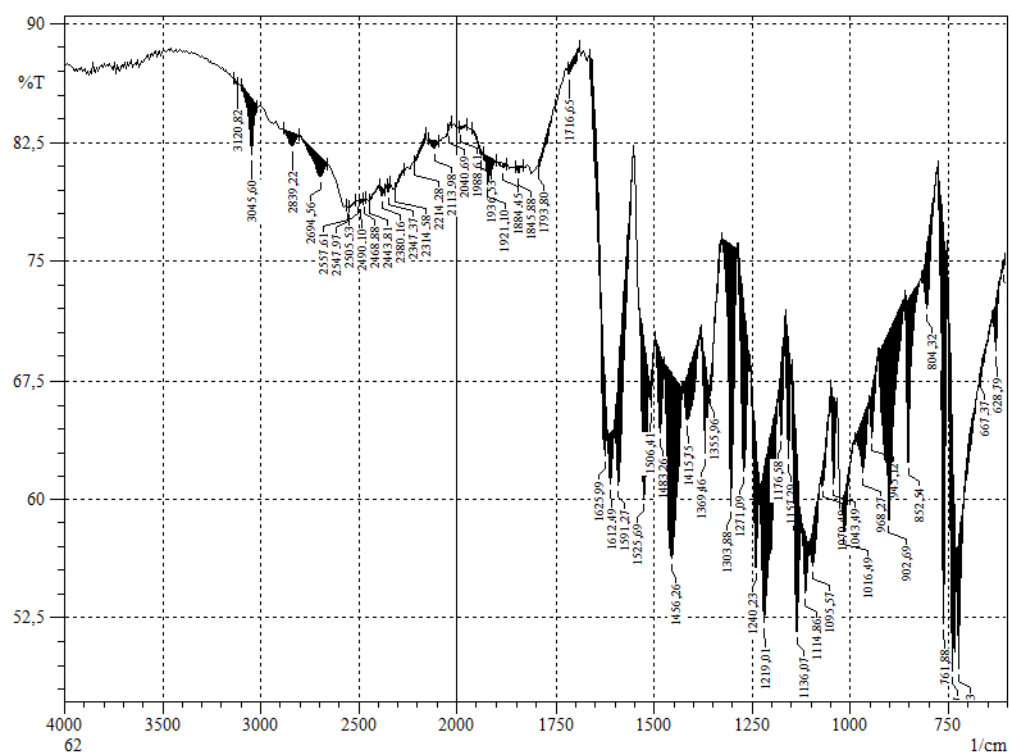
Trensal



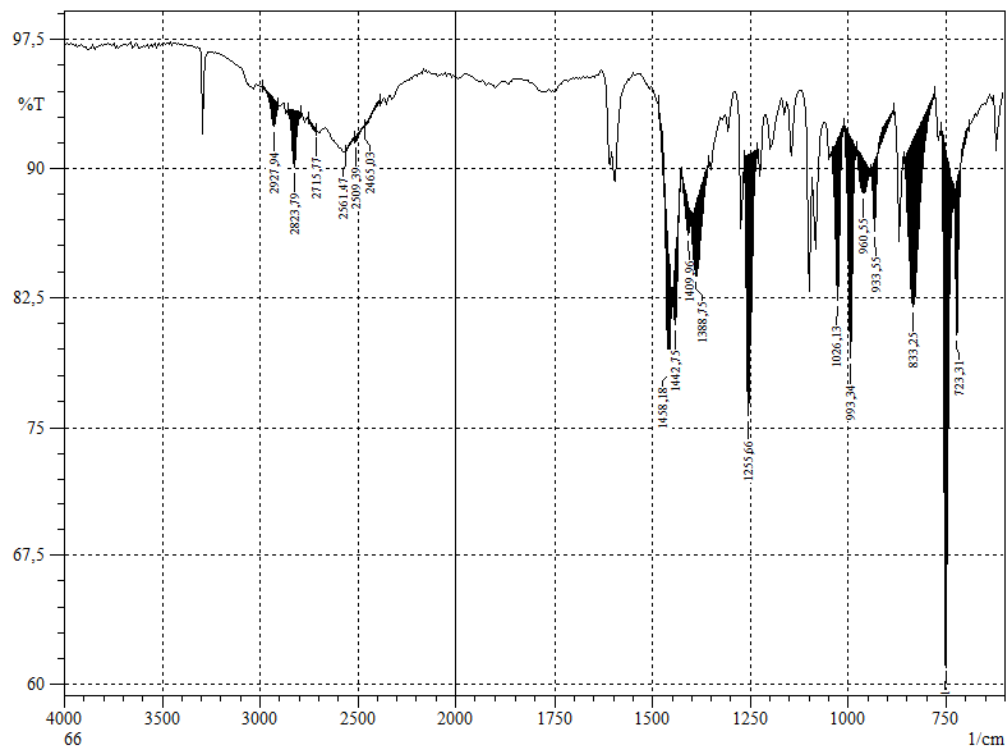
NSBA



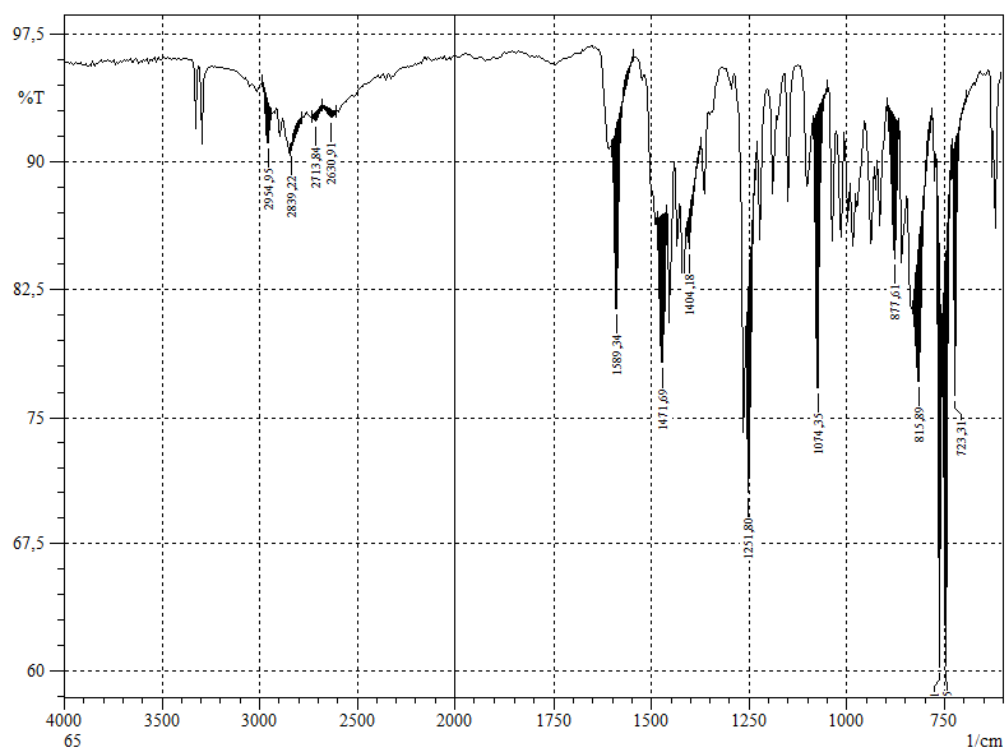
SAP



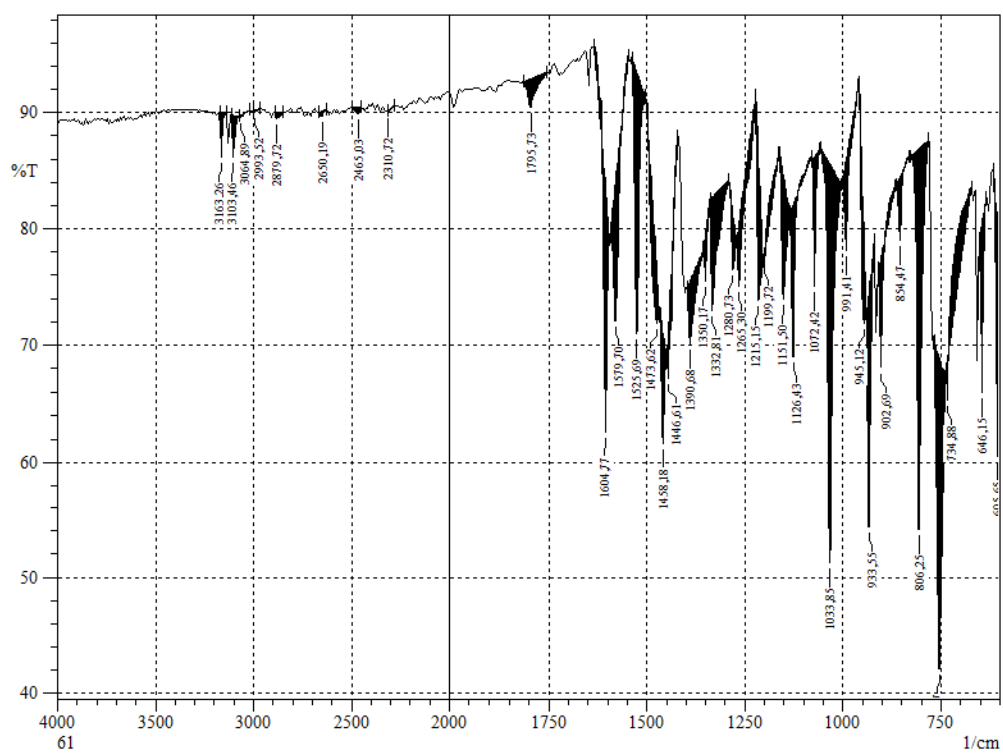
$\text{L}^{\text{H}}\text{H}_2$



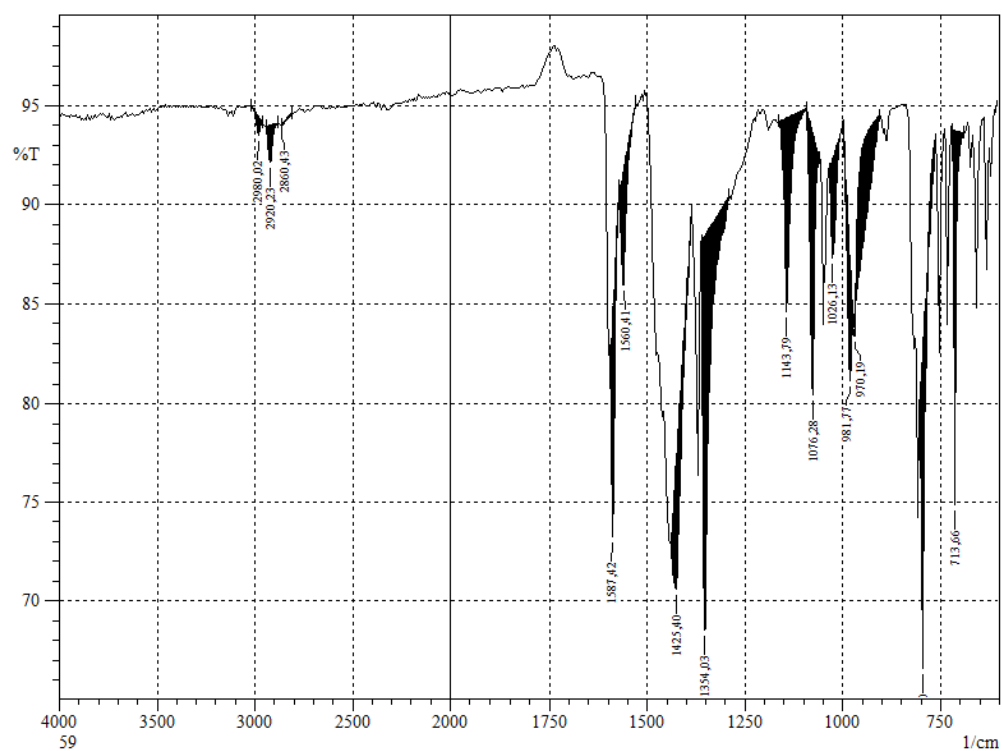
LDM^HH₂



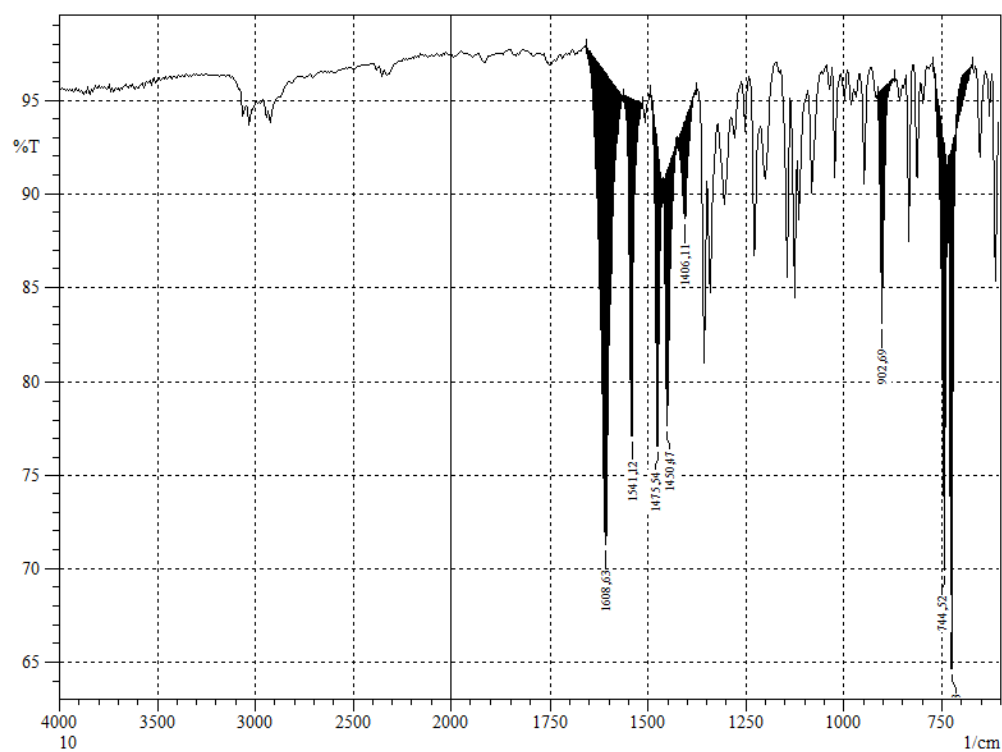
PP



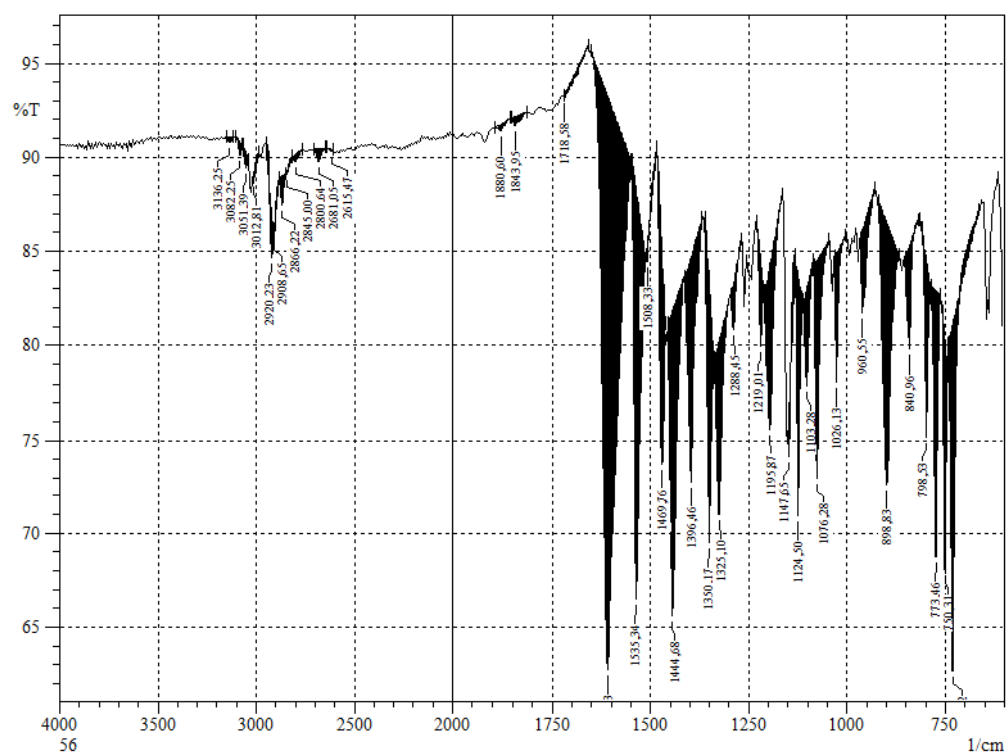
dmpp



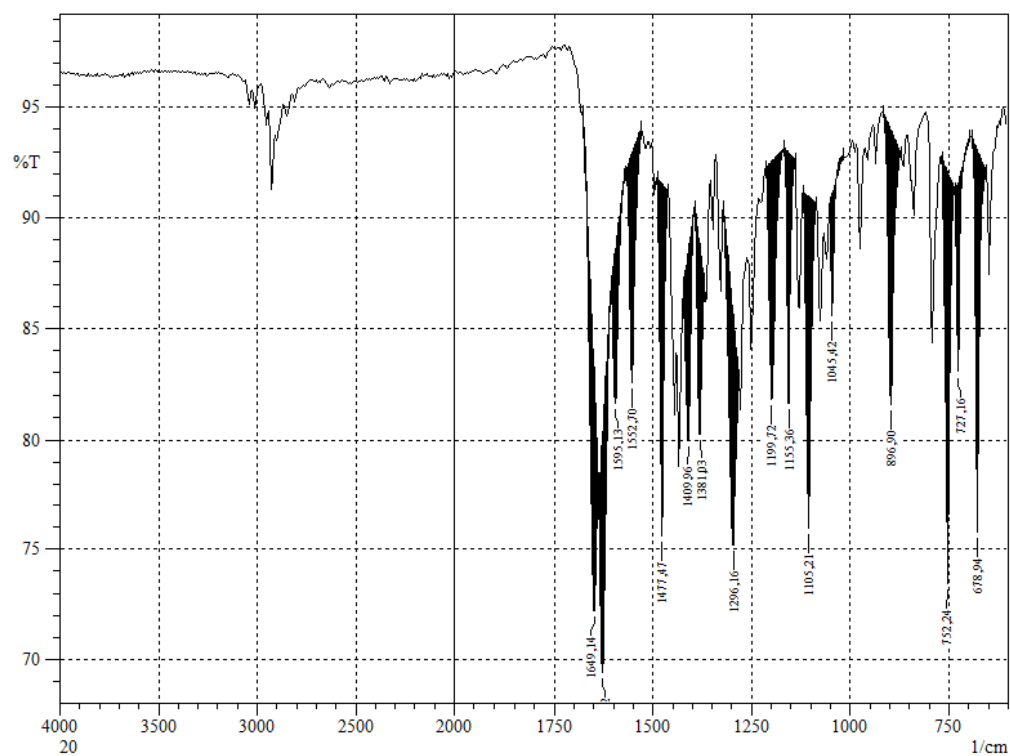
NiL

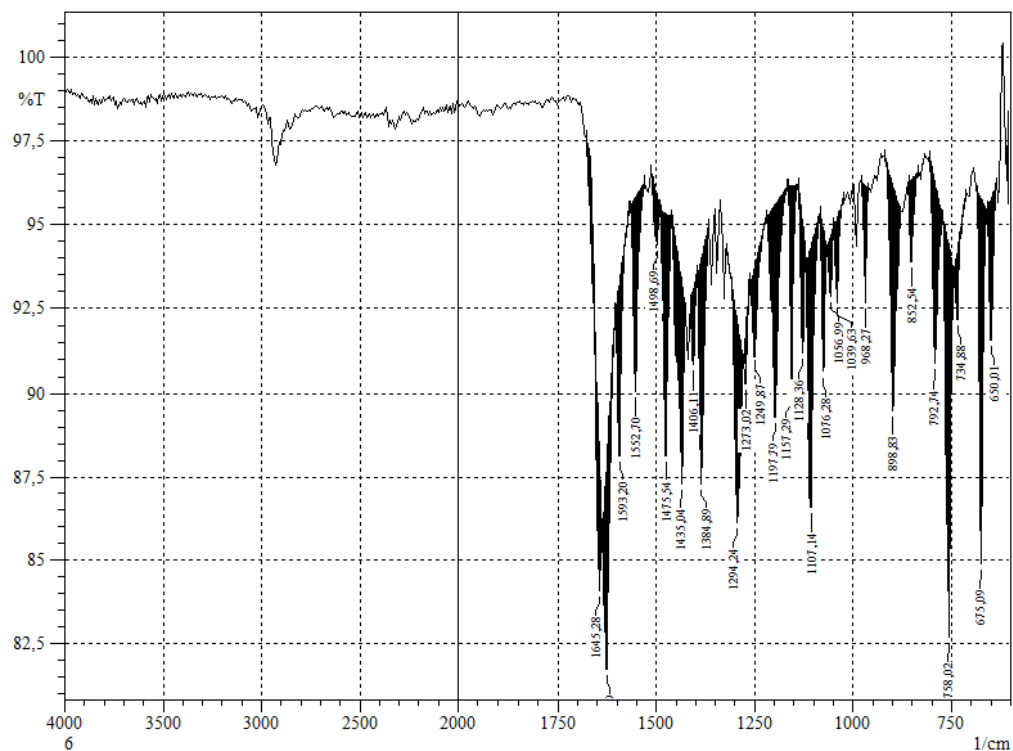
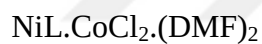
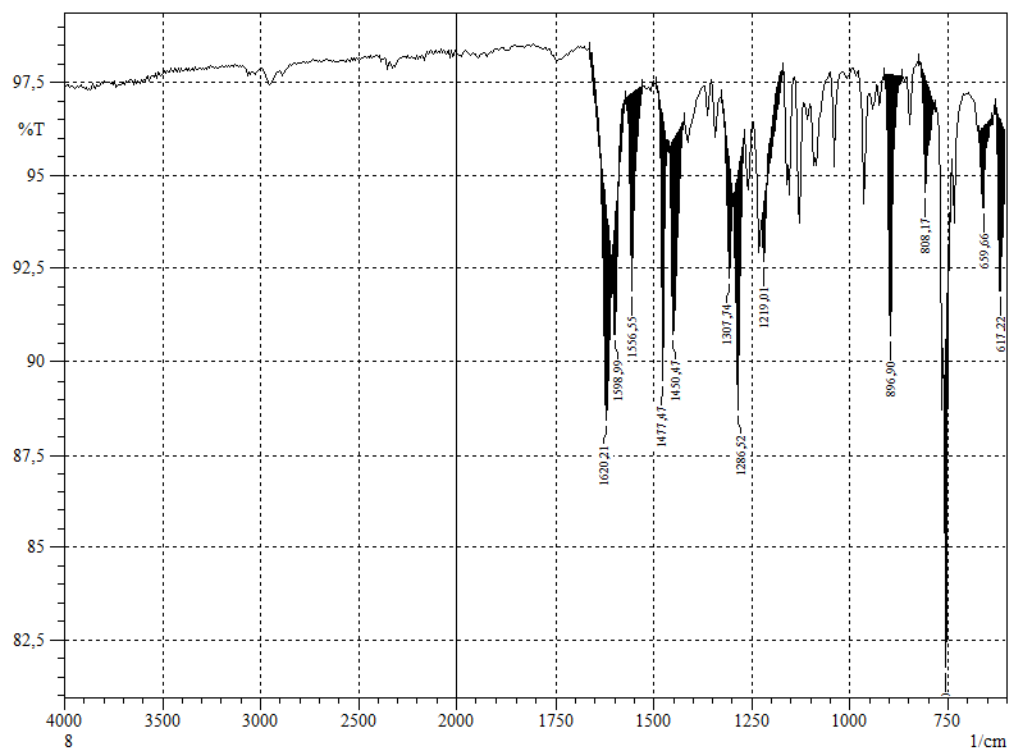
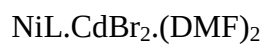


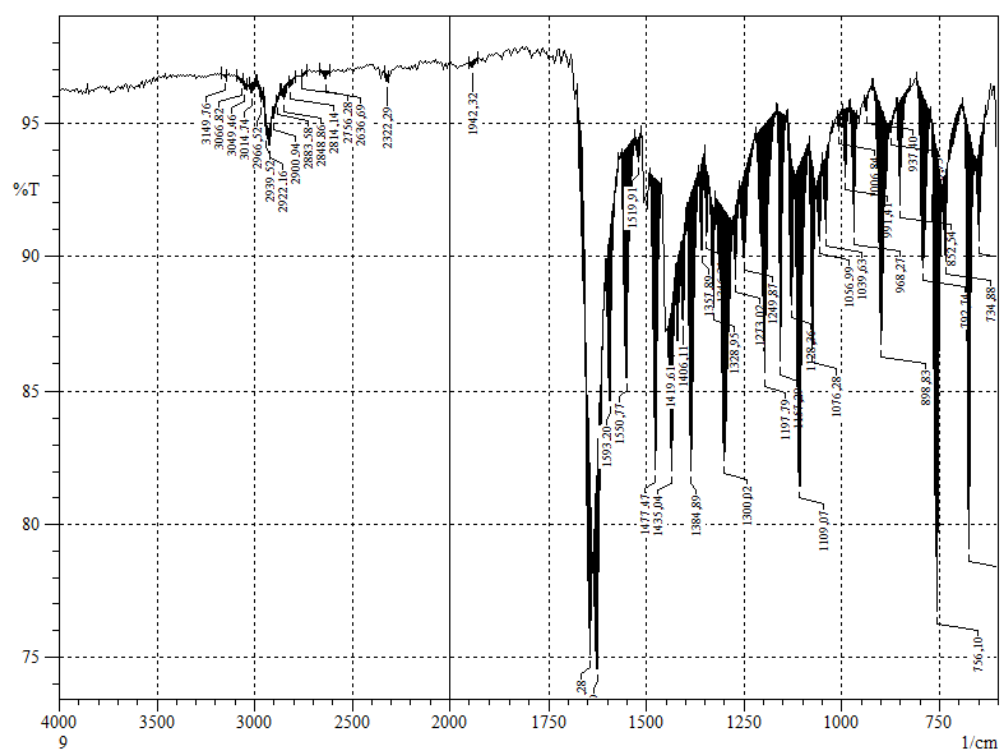
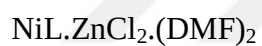
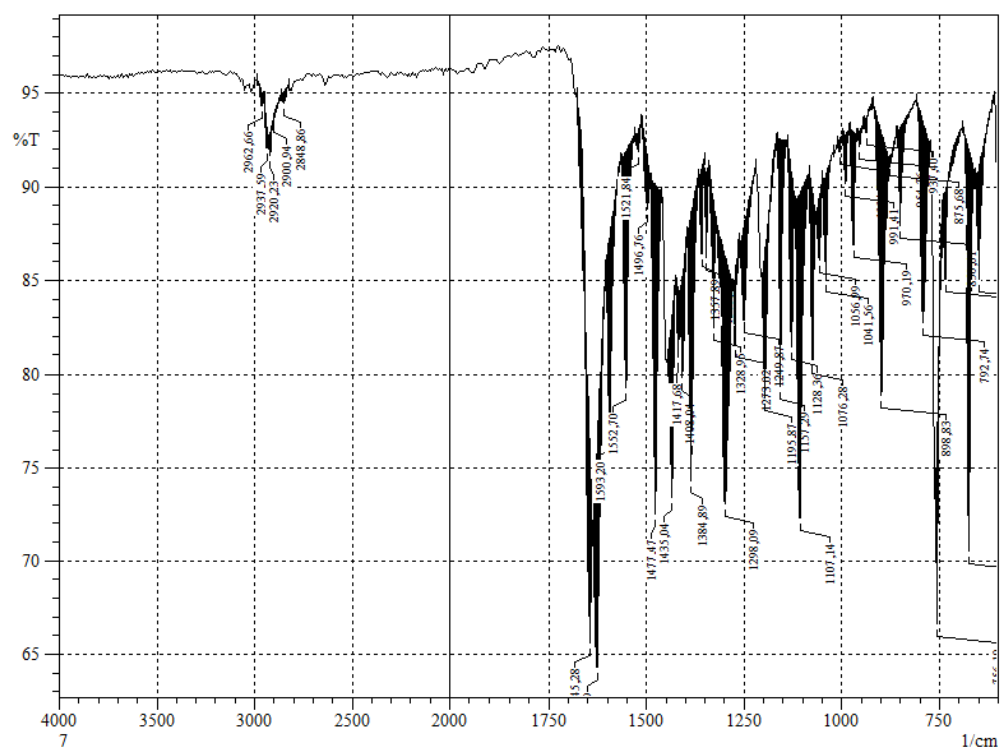
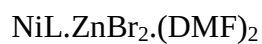
CuL



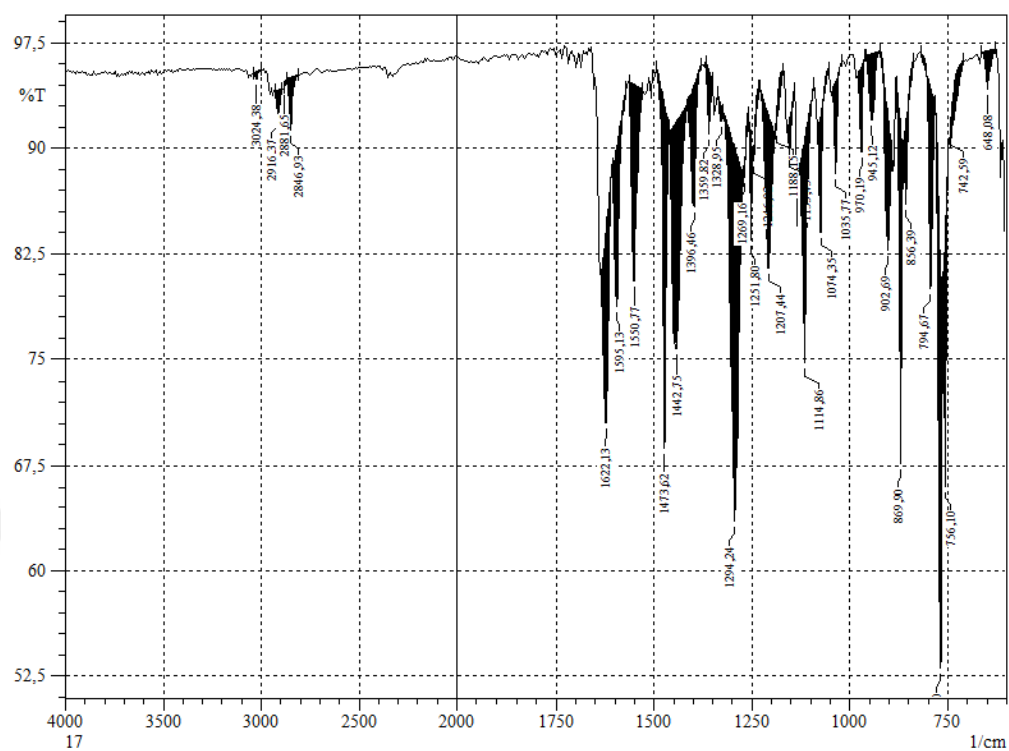
NiL.CdI₂.(DMF)₂



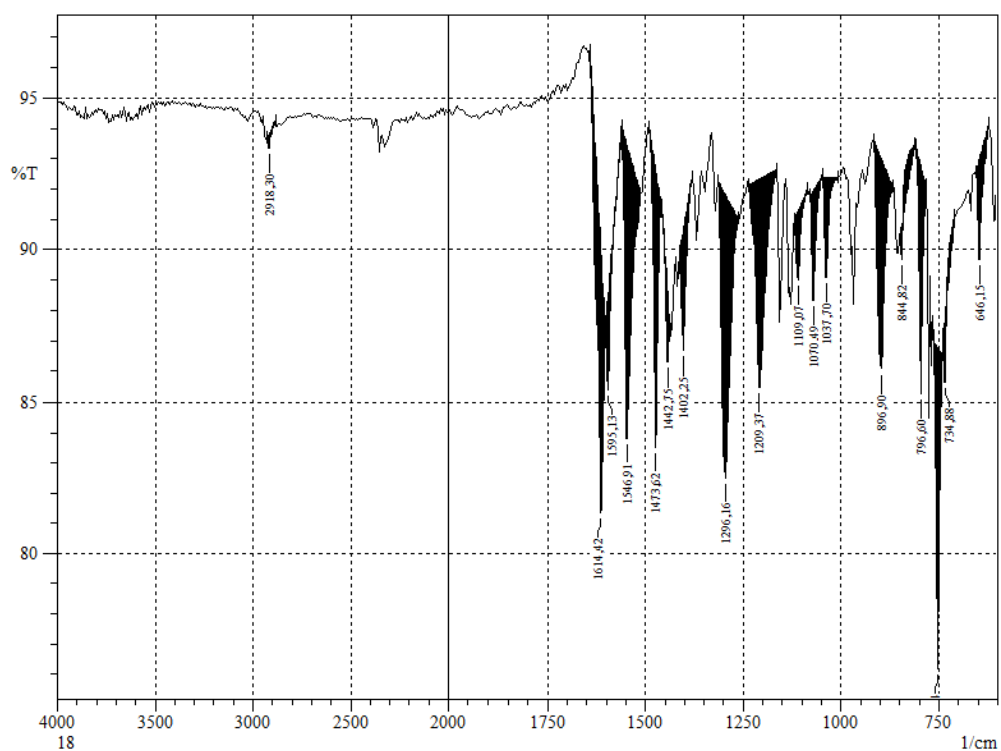




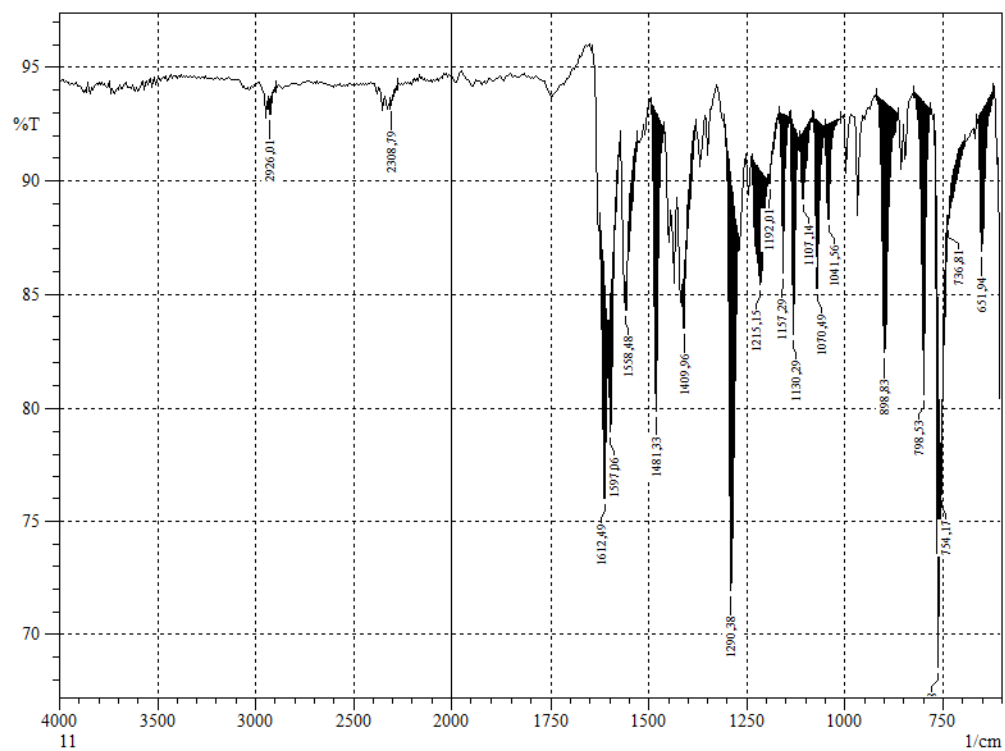
CuL.CuCl₂



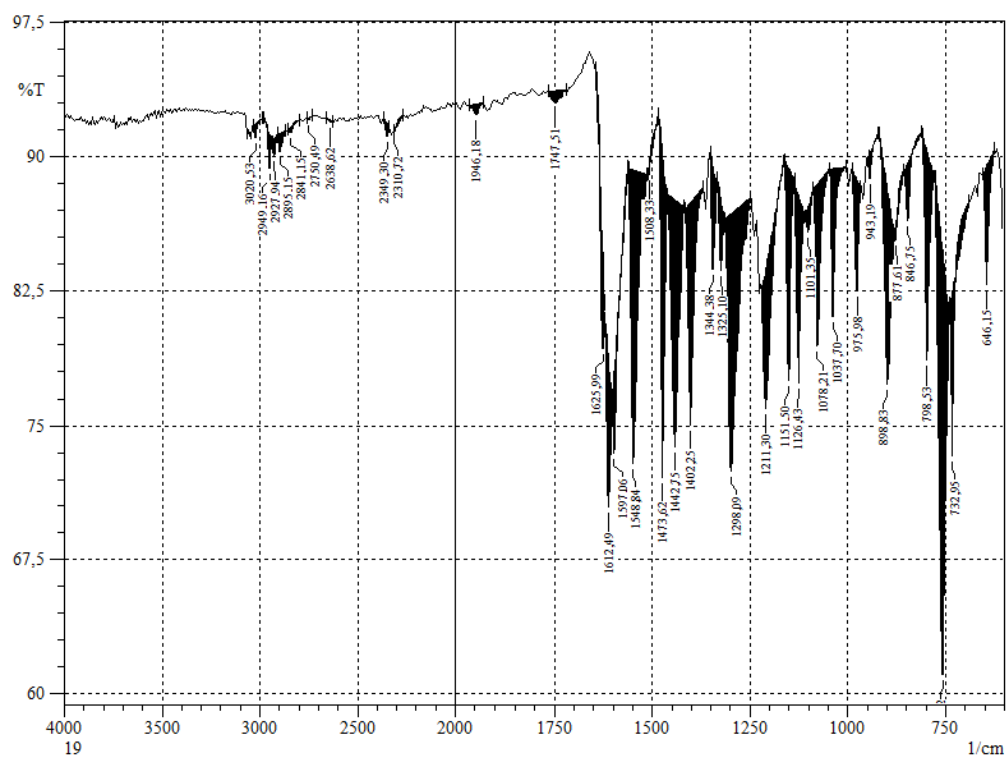
CuL.CdI₂

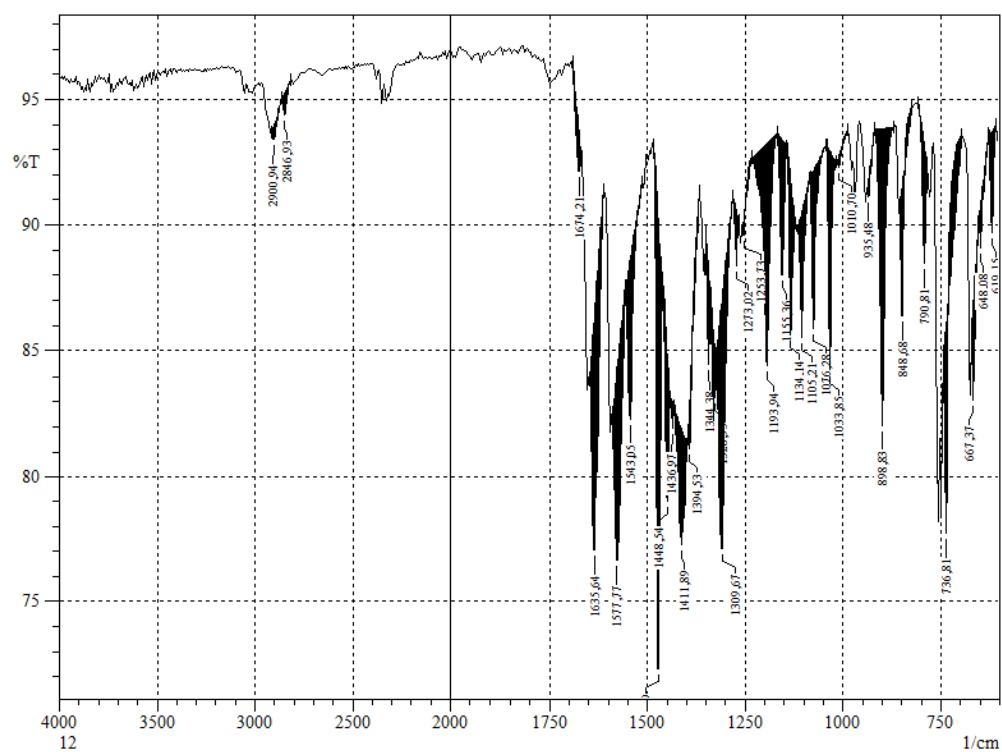
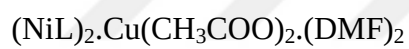
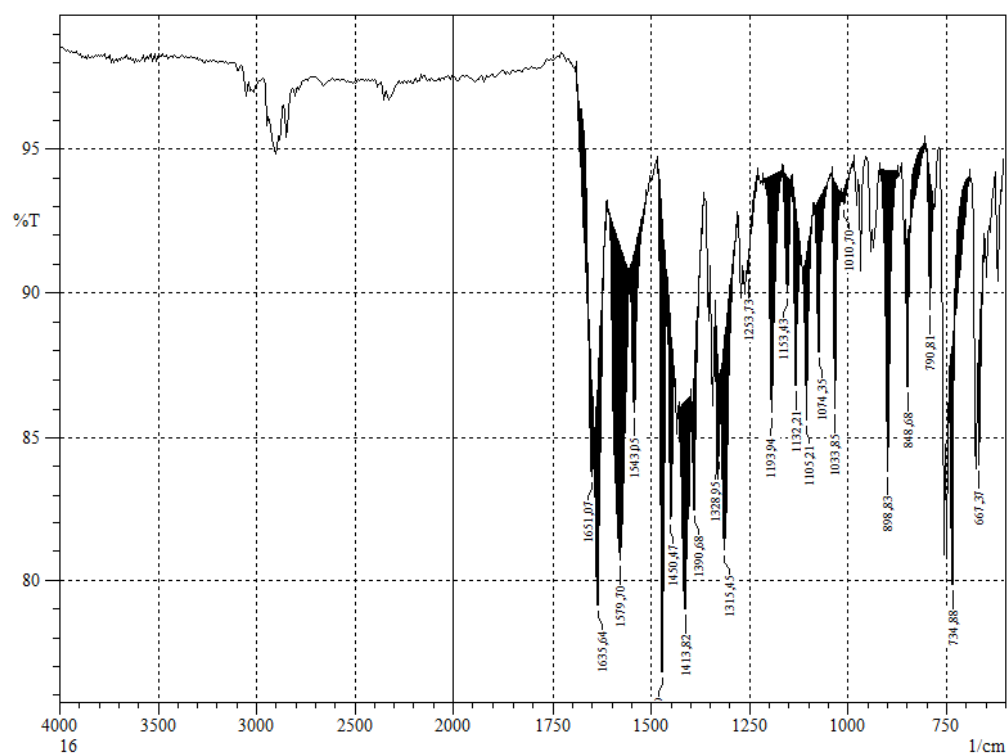
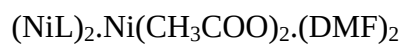


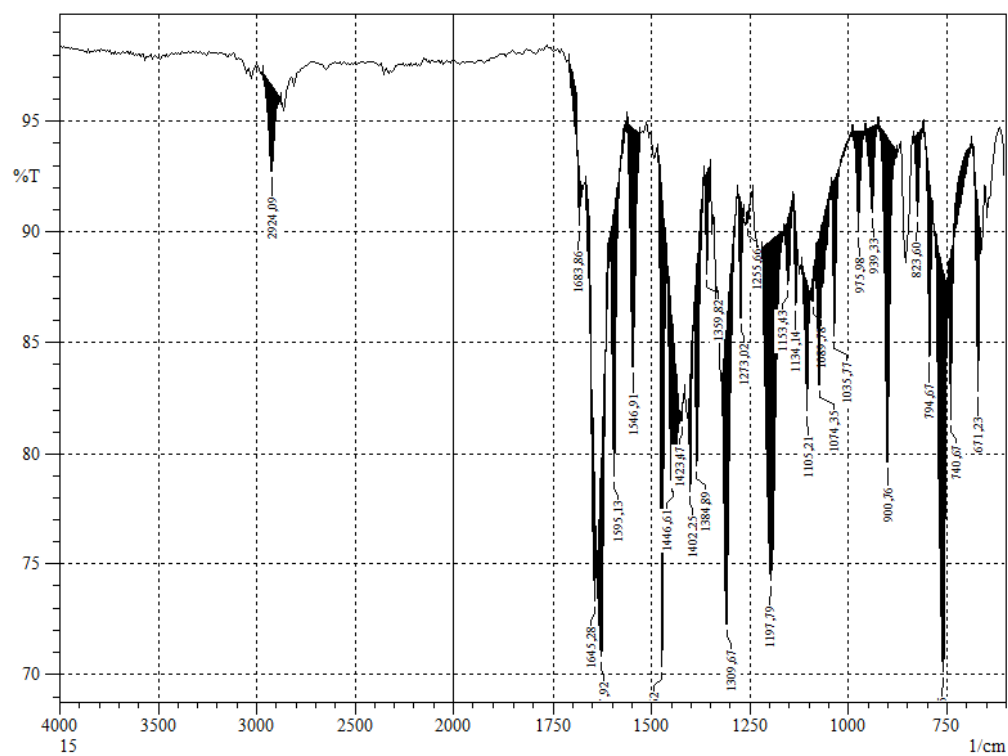
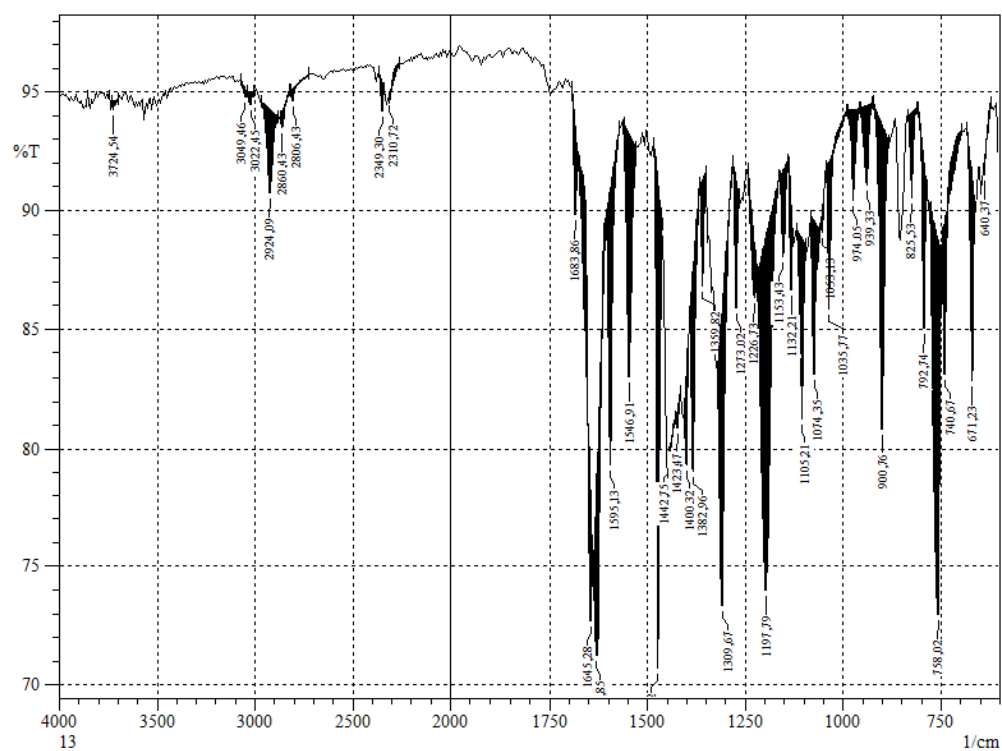
CuL.ZnBr₂



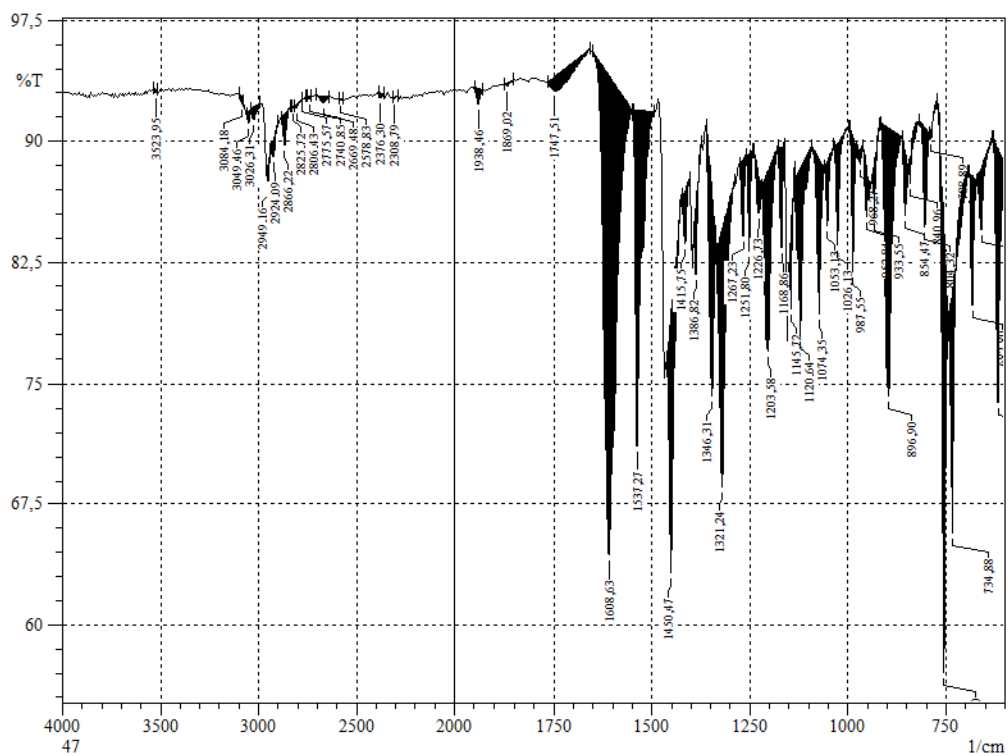
CuL.HgCl₂



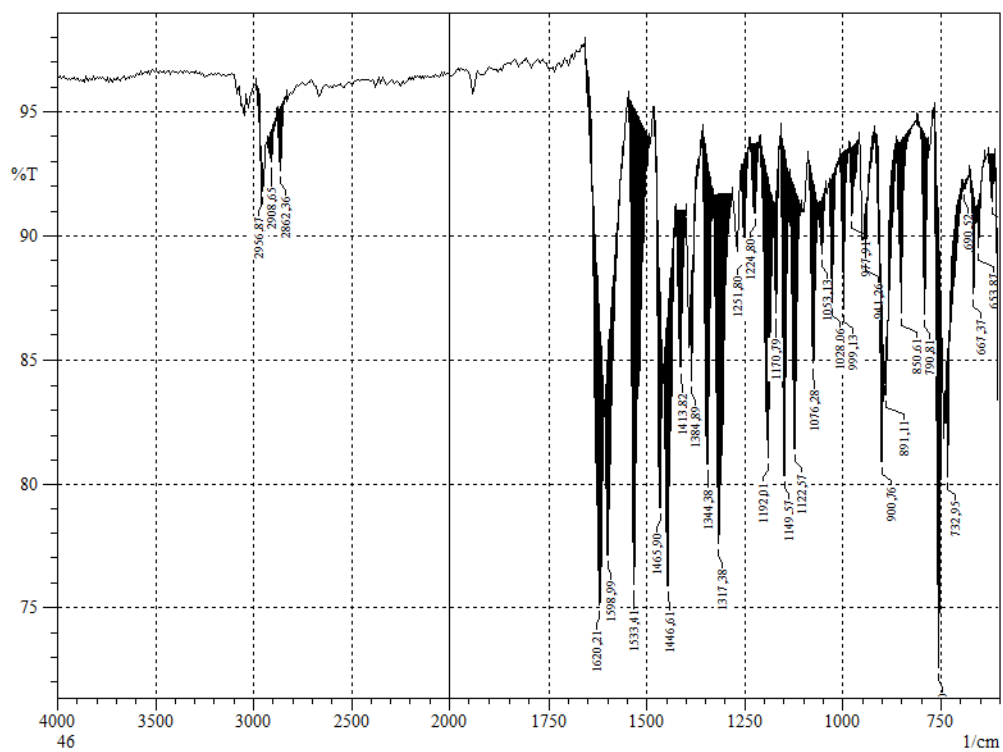




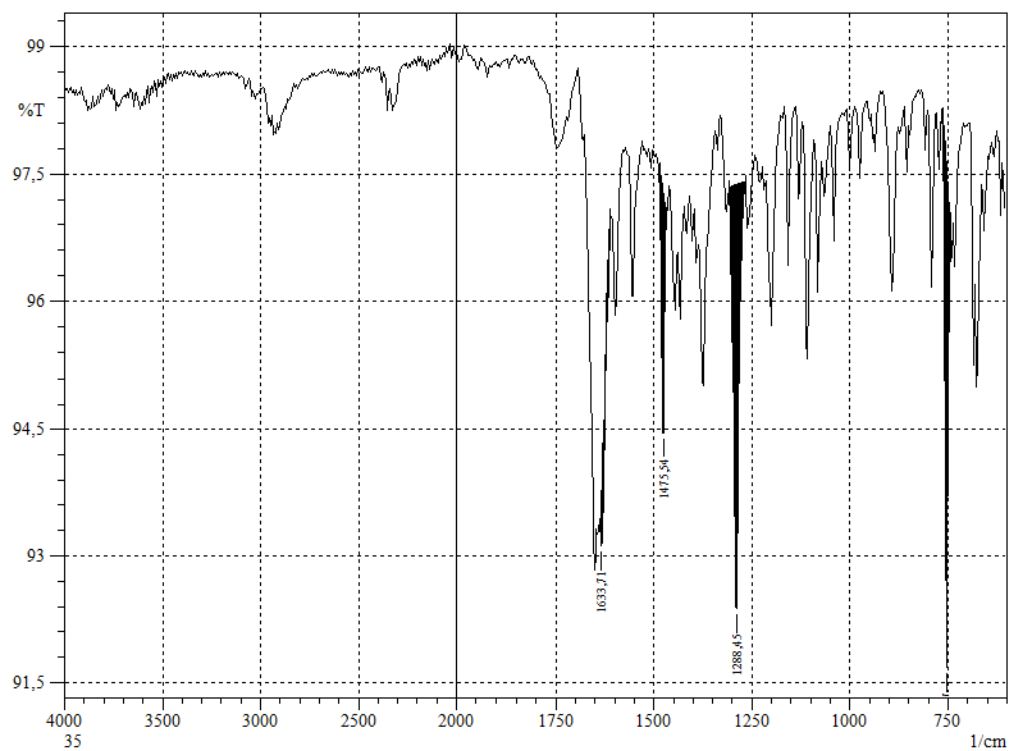
NiLDM



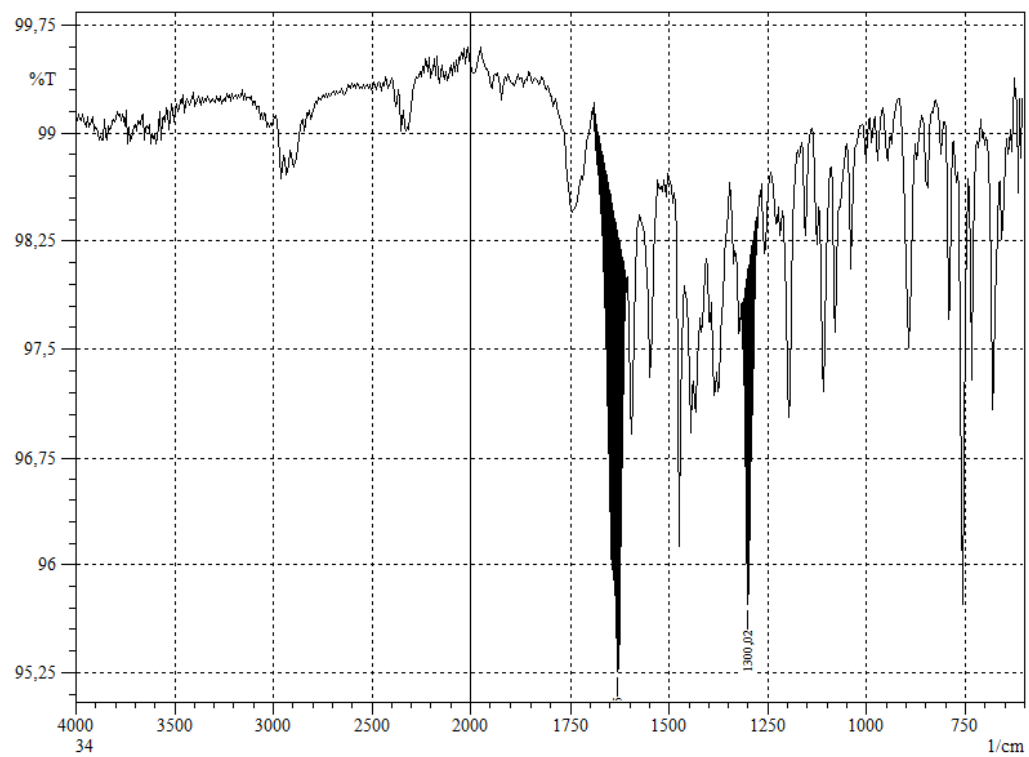
CuLDM



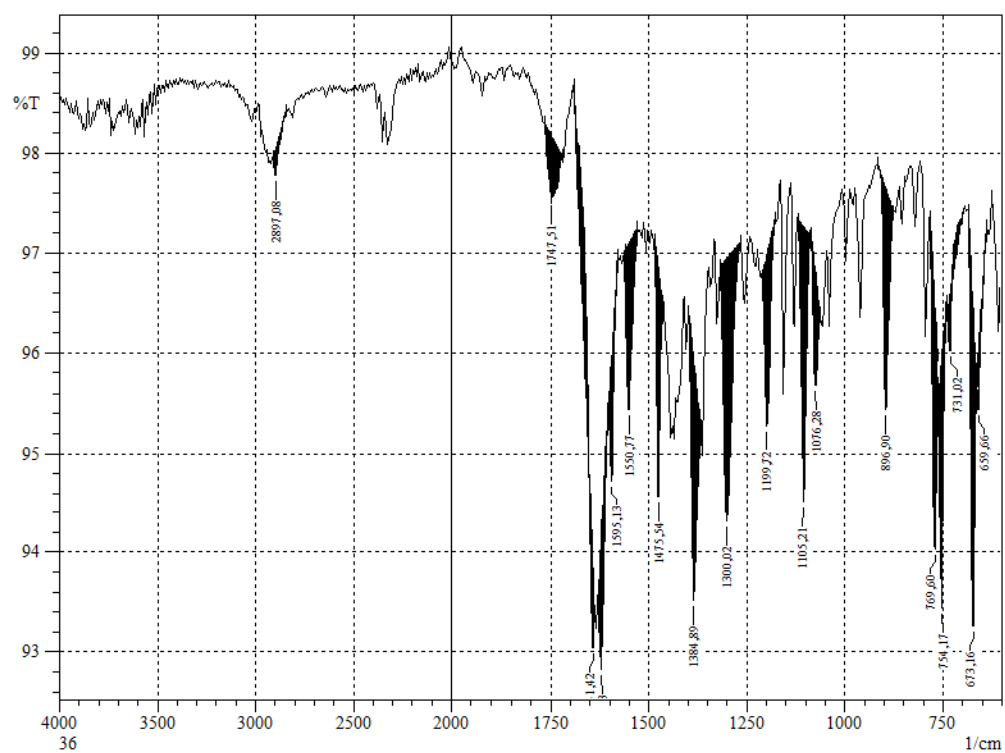
NiLDM.CdI₂.(DMF)₂



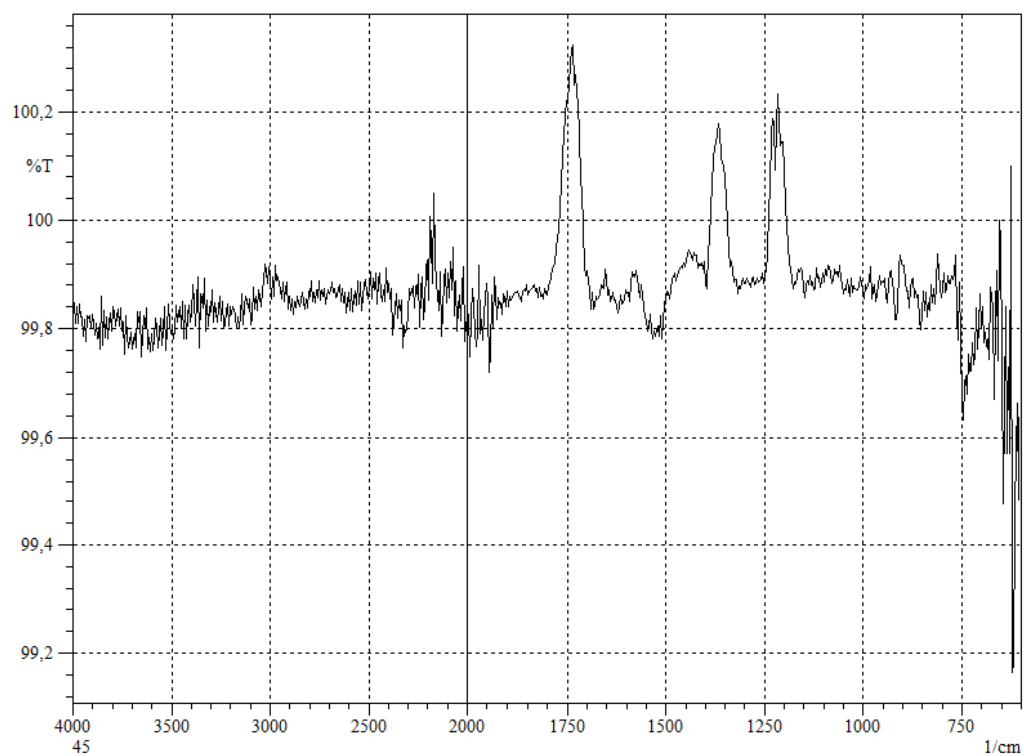
NiLDM.CdCl₂.(DMF)₂



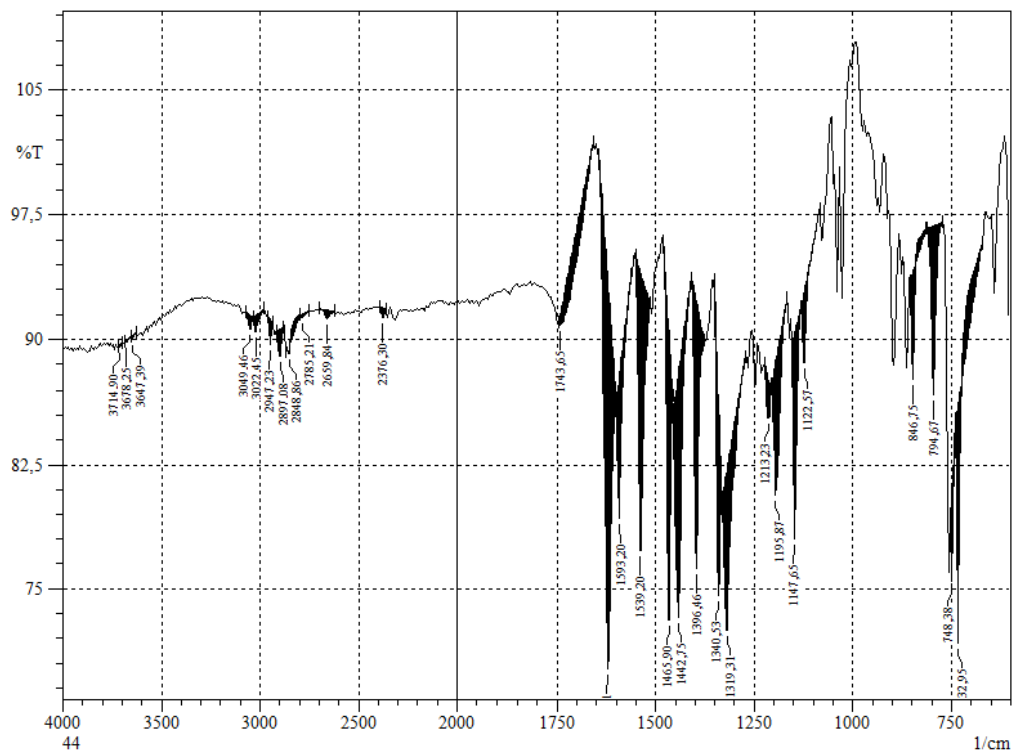
NiLDM.ZnBr₂.(DMF)₂



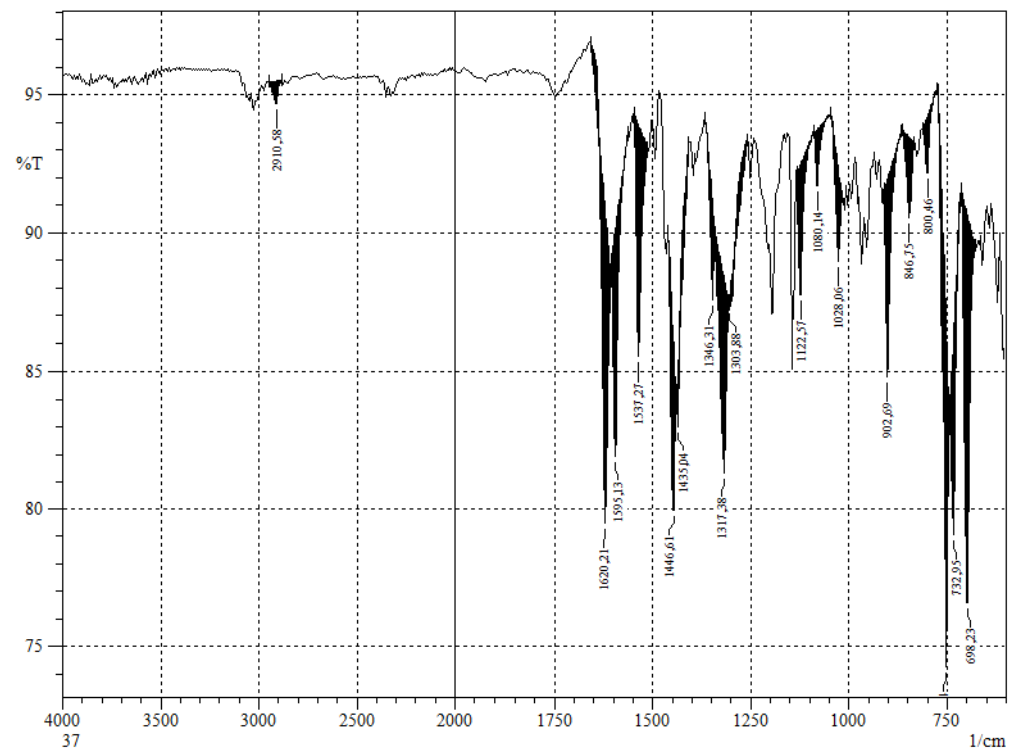
Co-trensal



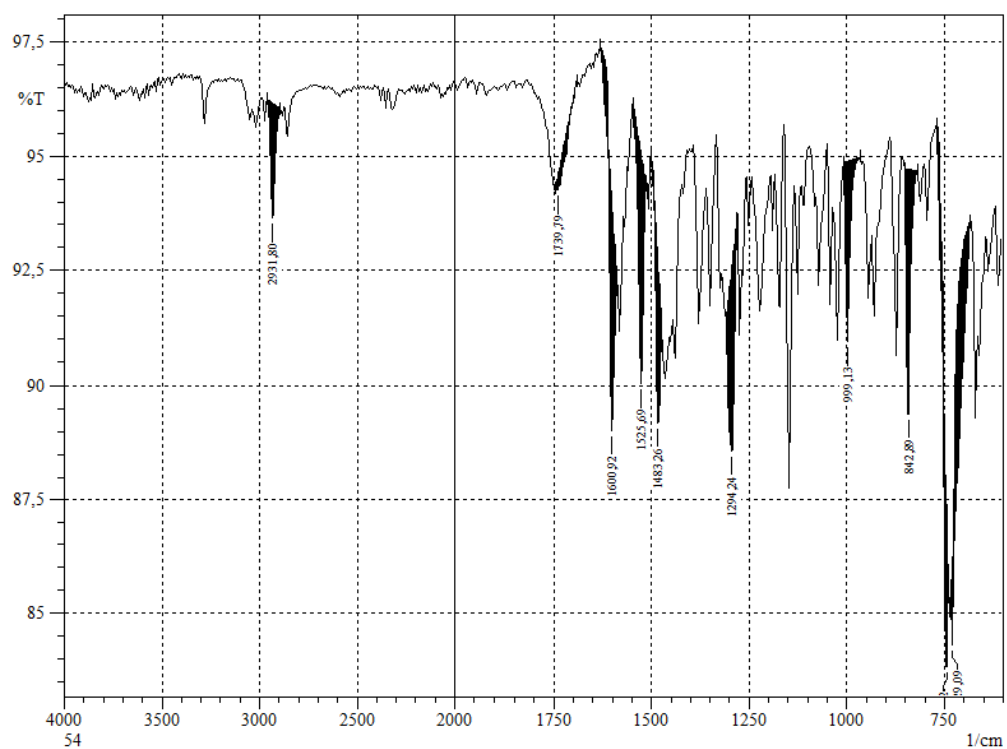
Fe-trensal



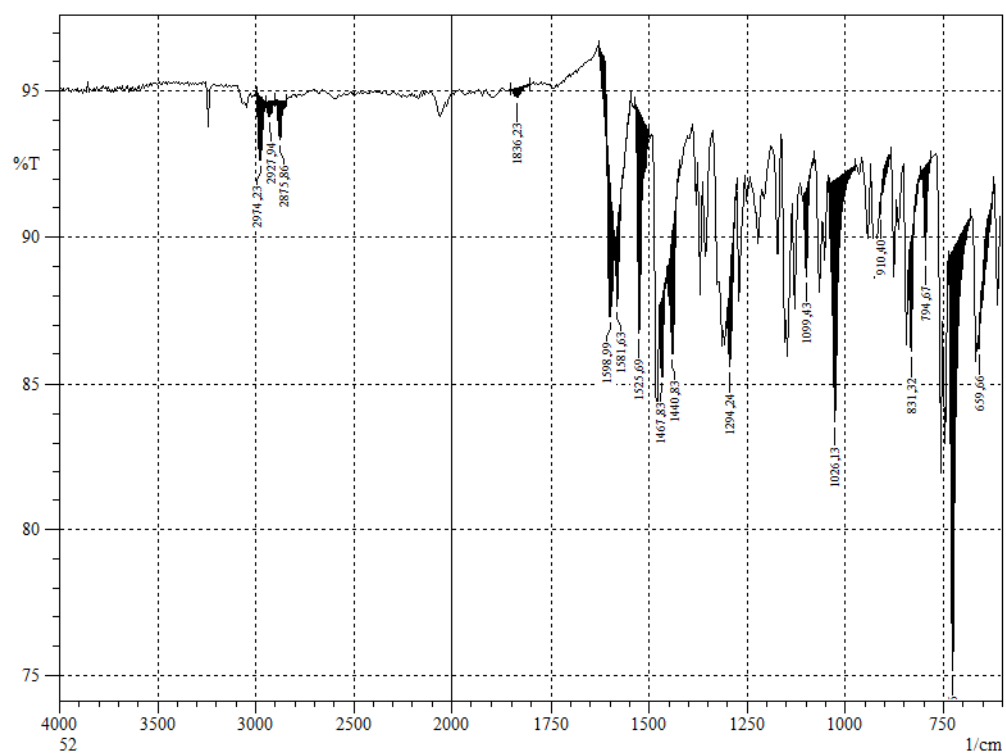
CoNSBA



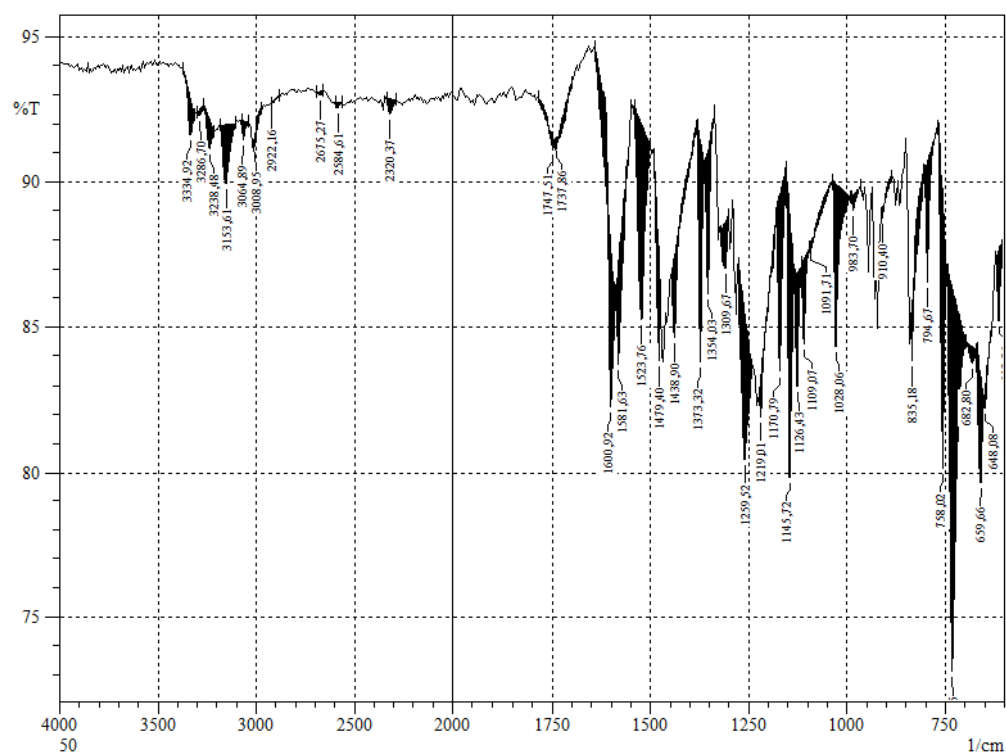
NiSAP:piperidin



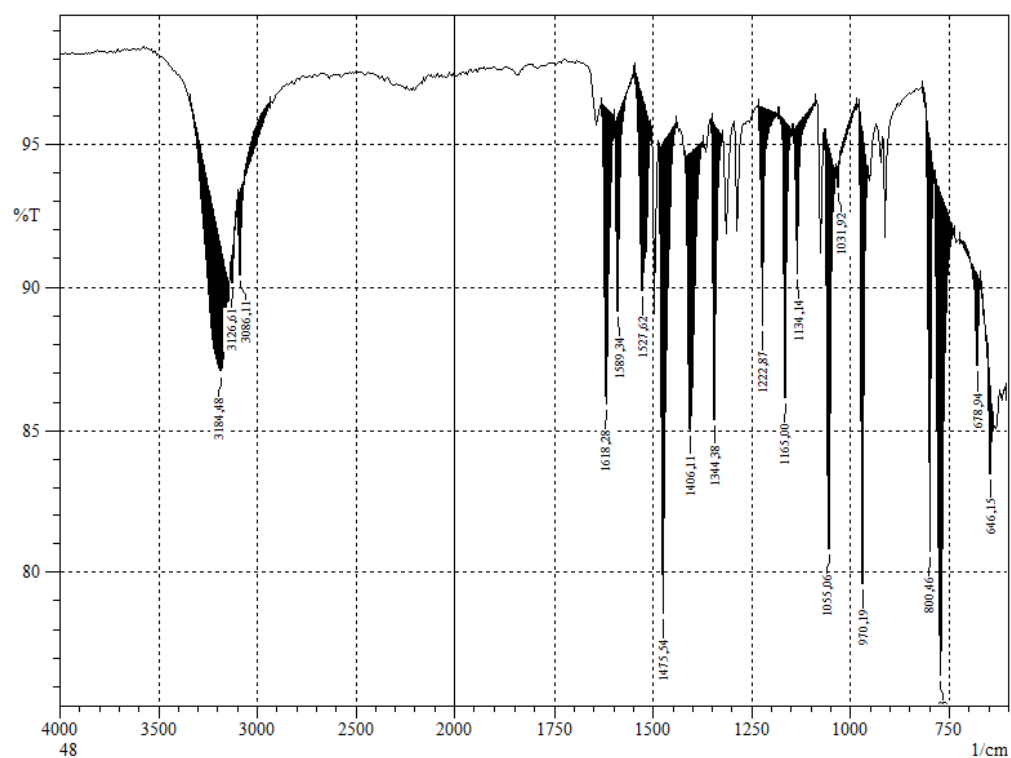
NiSAP:et₂NH

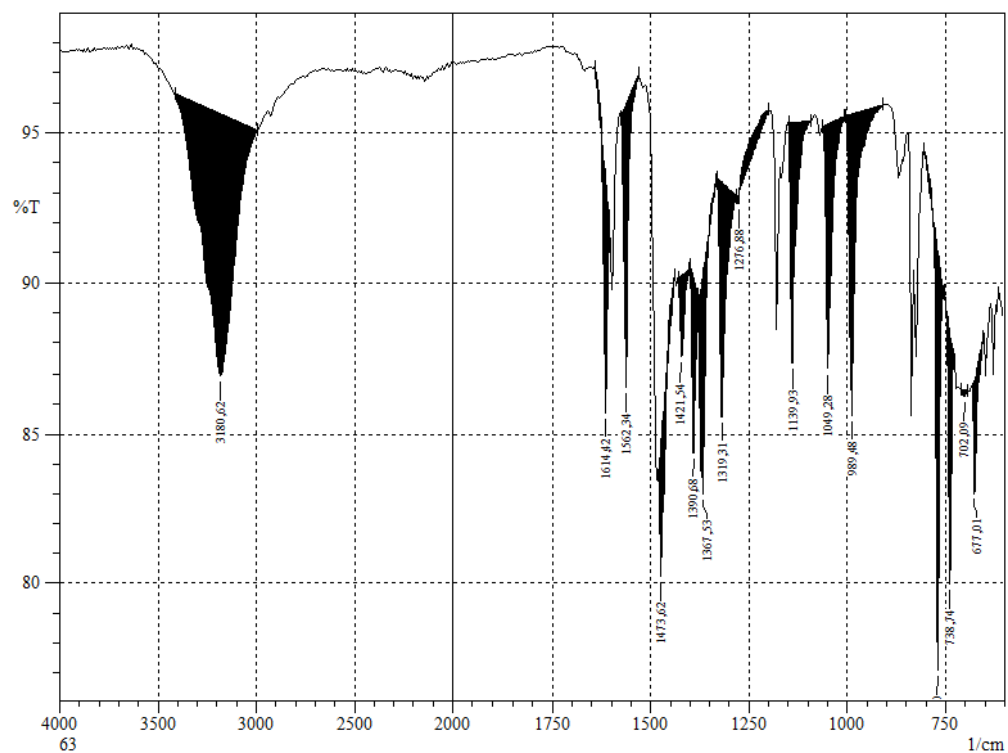
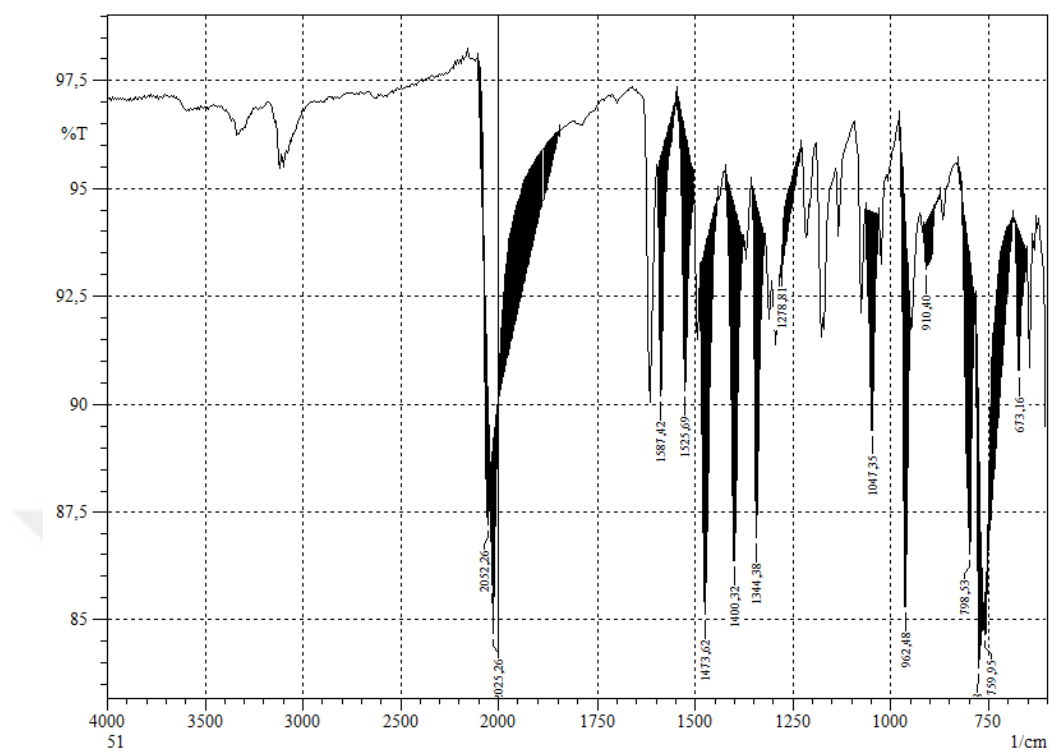
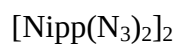


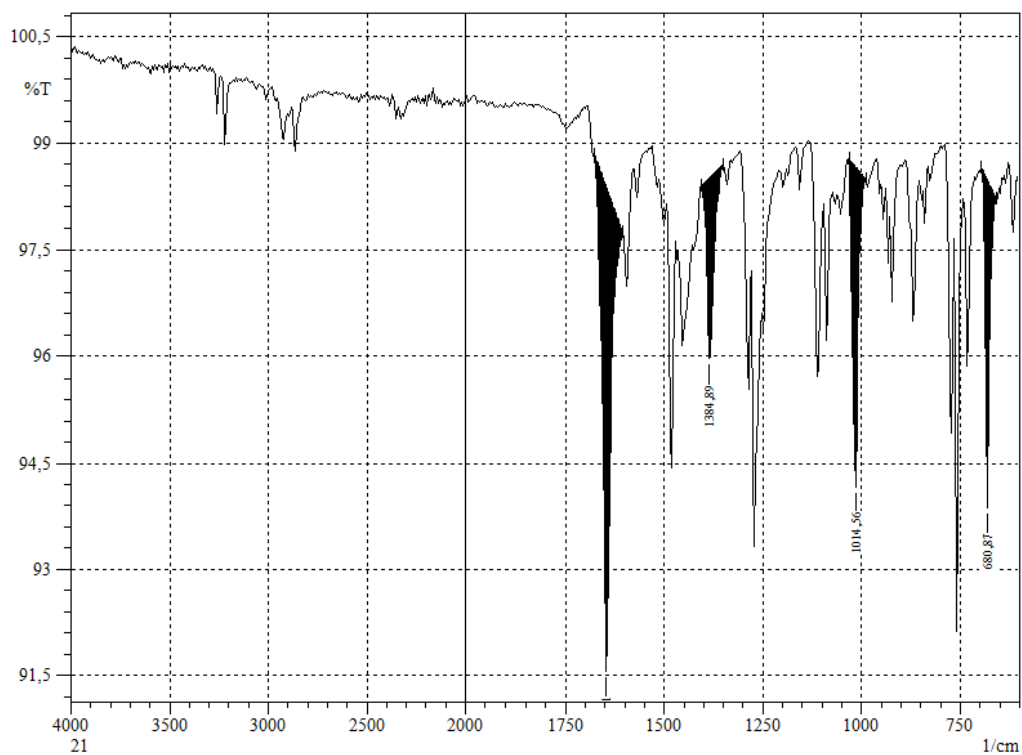
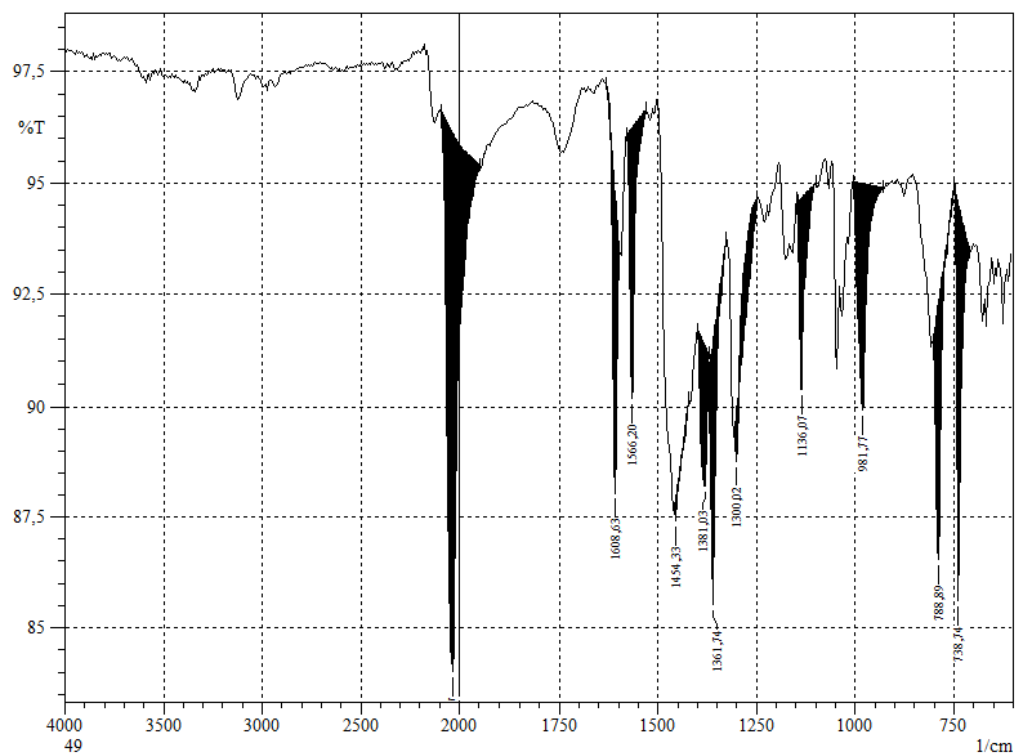
NiSAP:NH₃

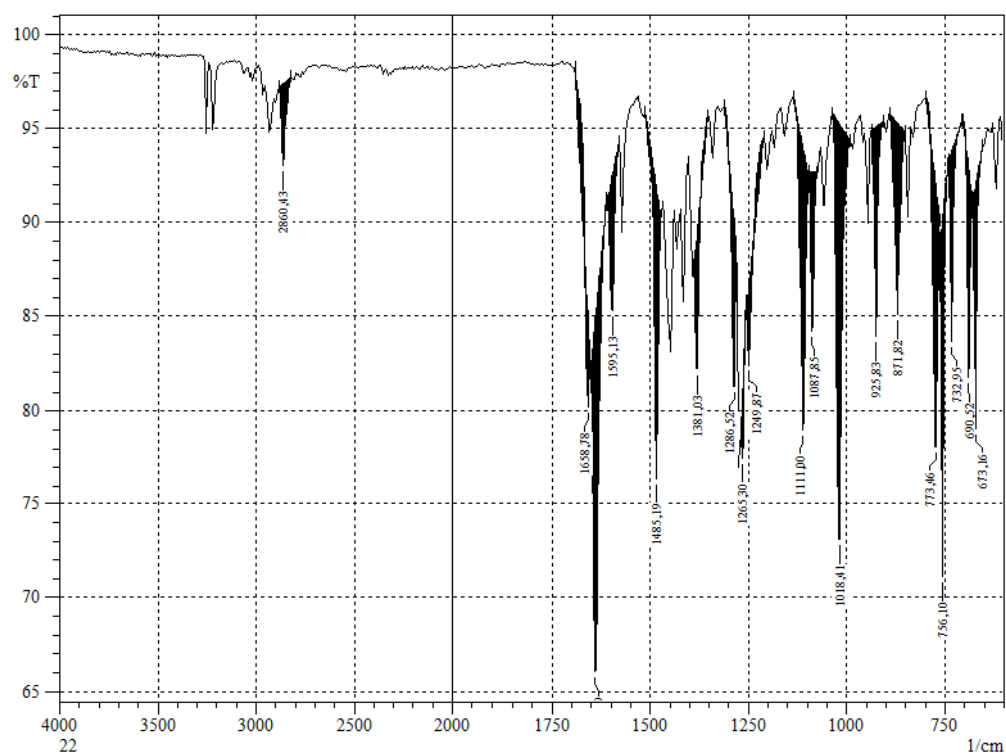
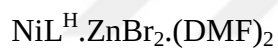
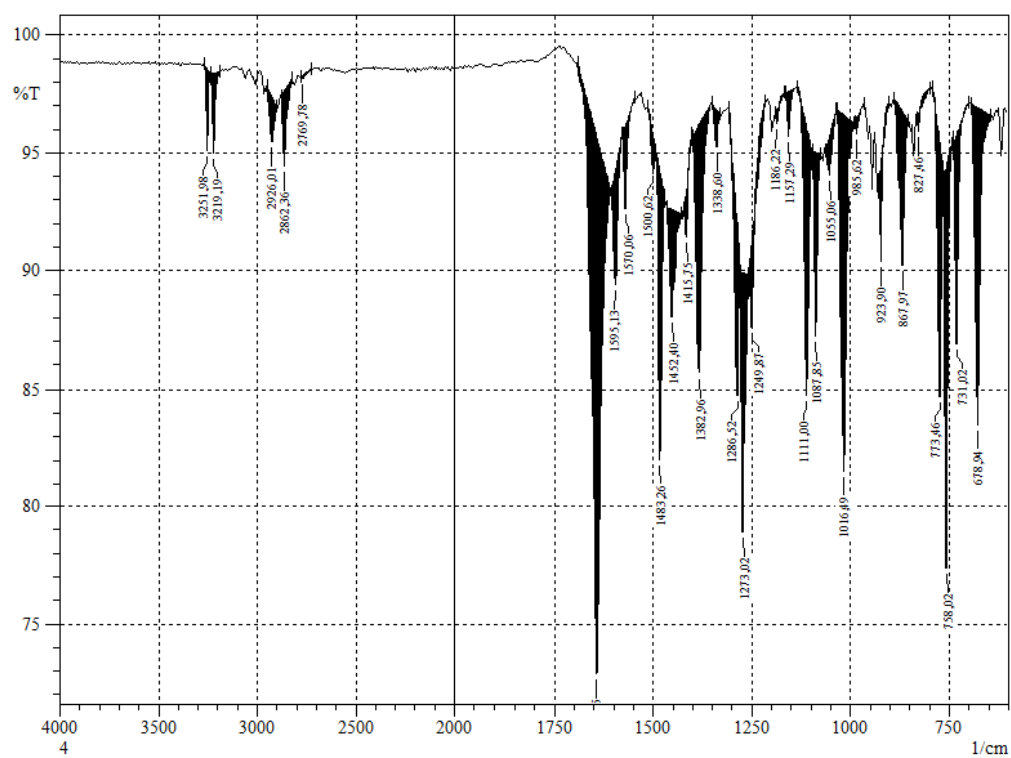
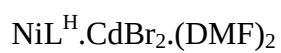


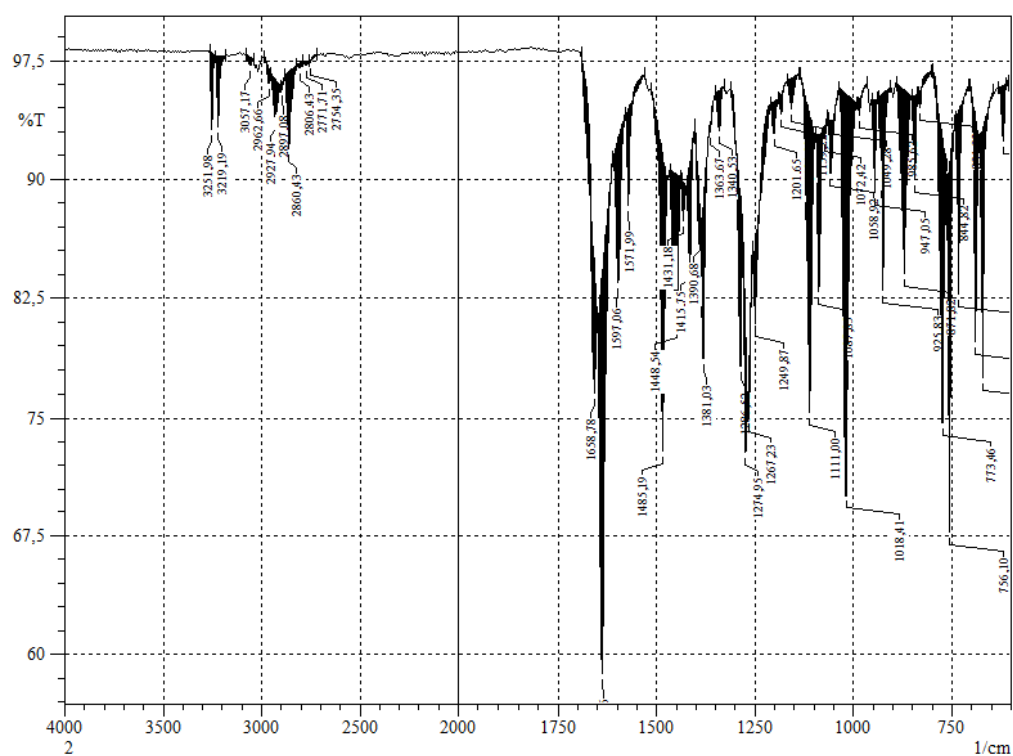
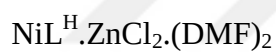
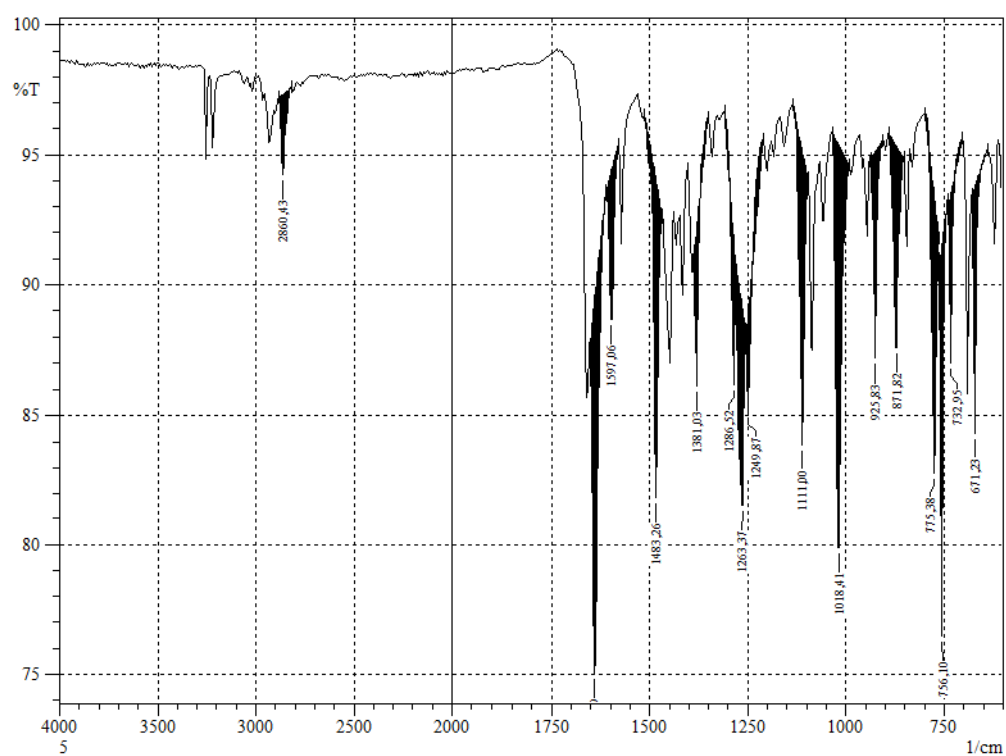
NippCl₂

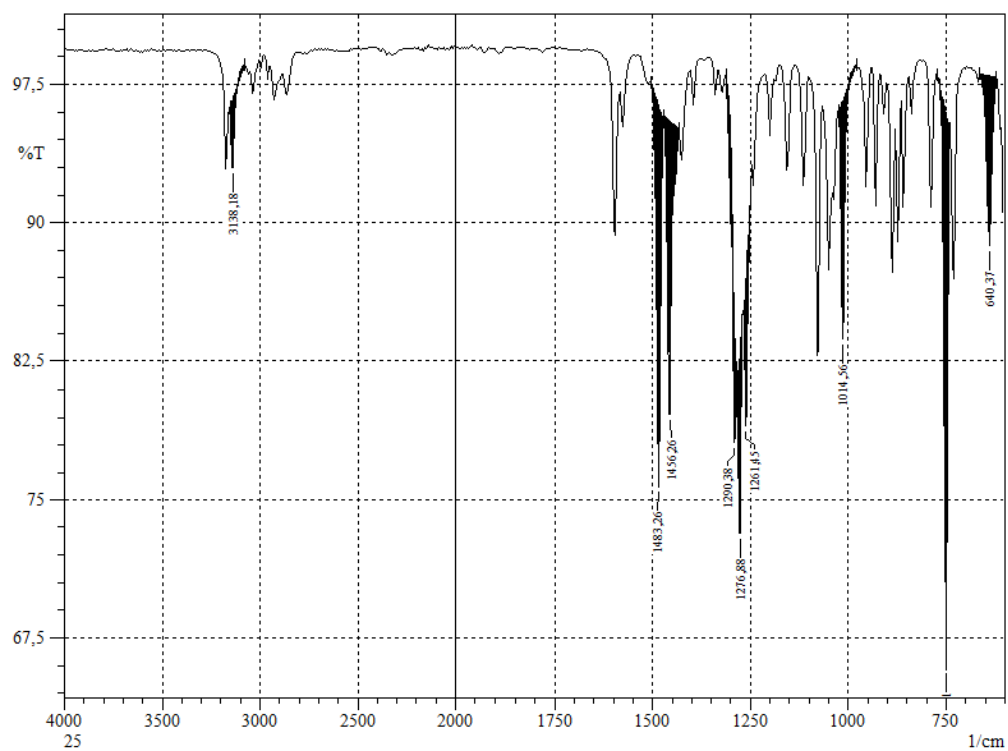
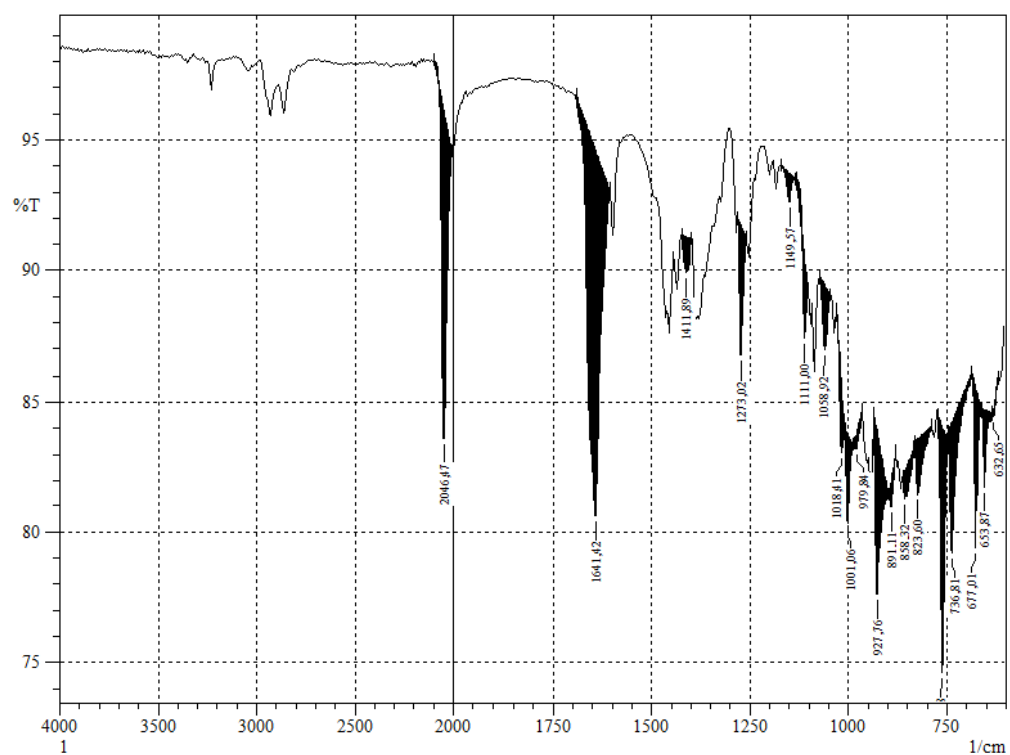
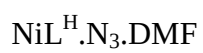


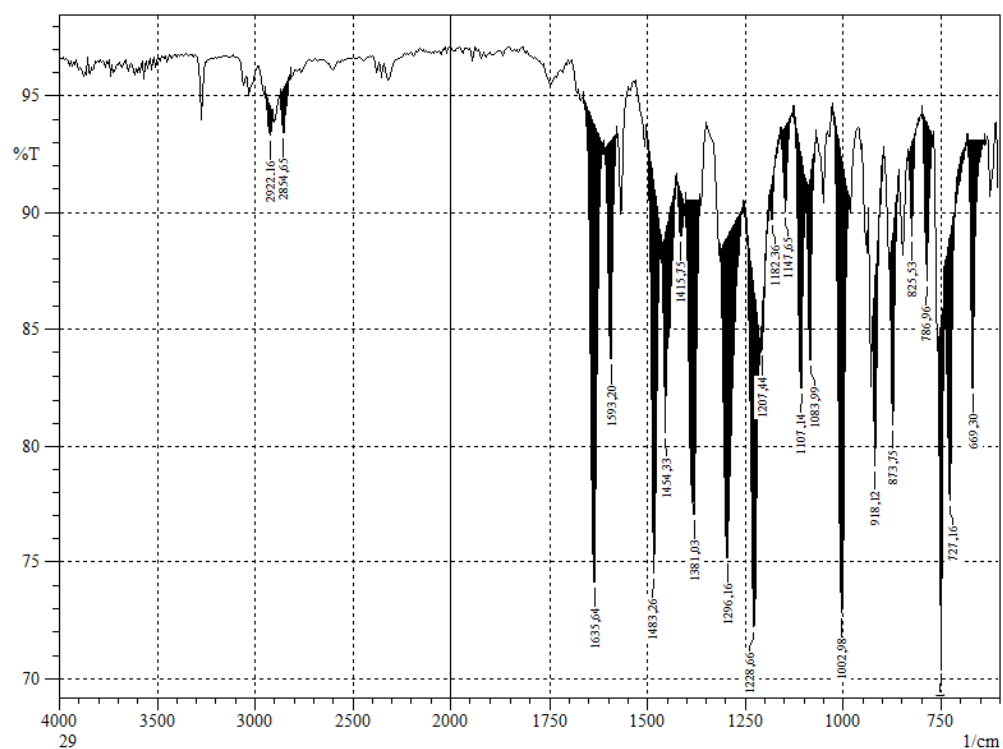
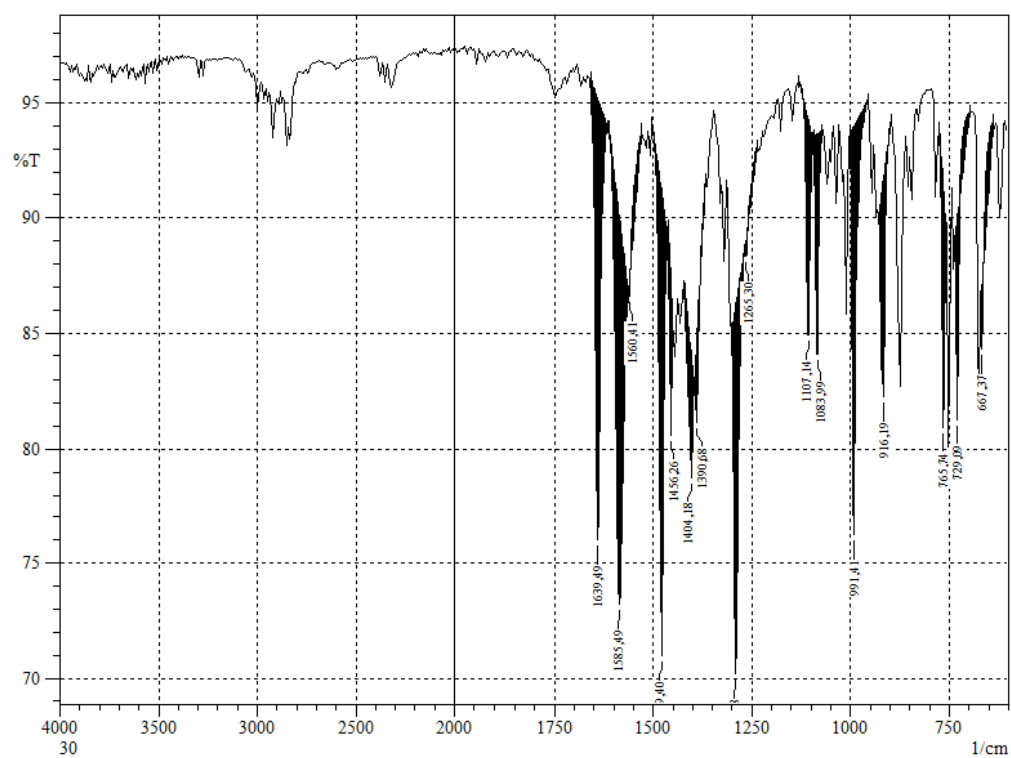
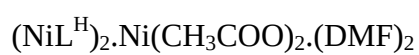


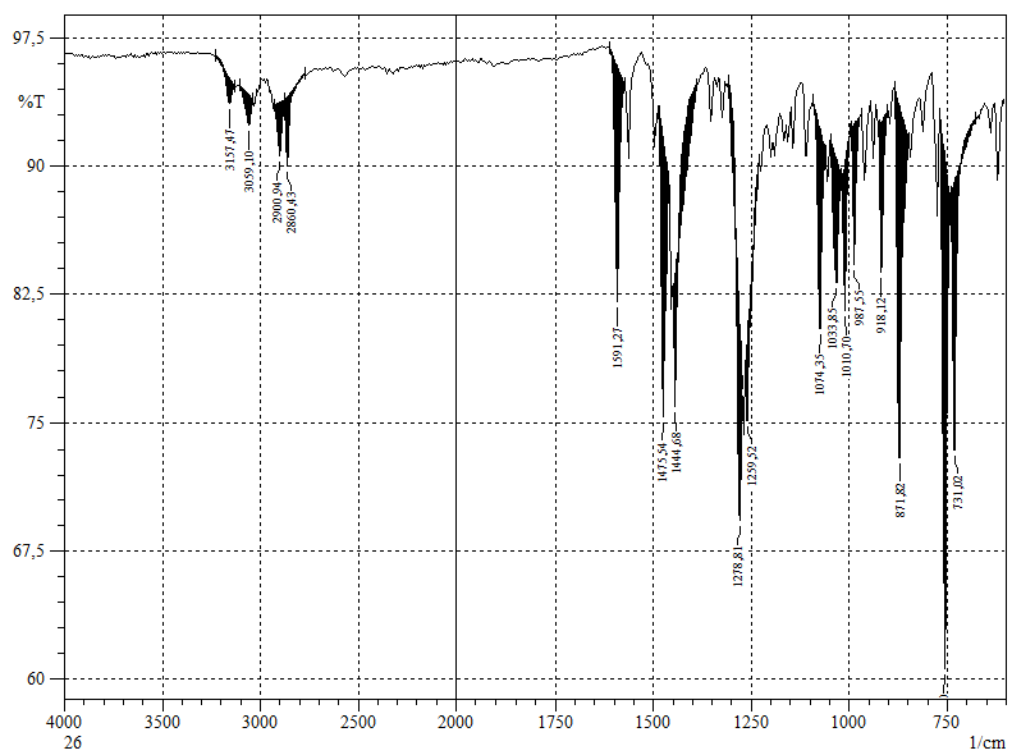
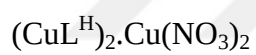
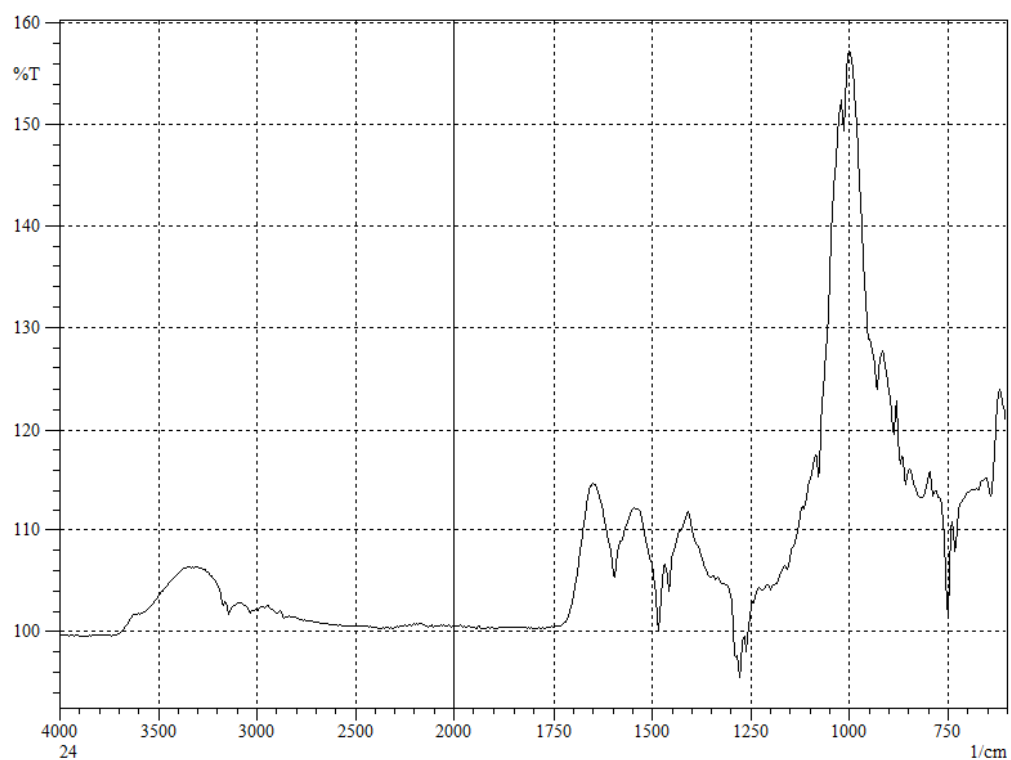
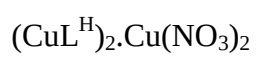


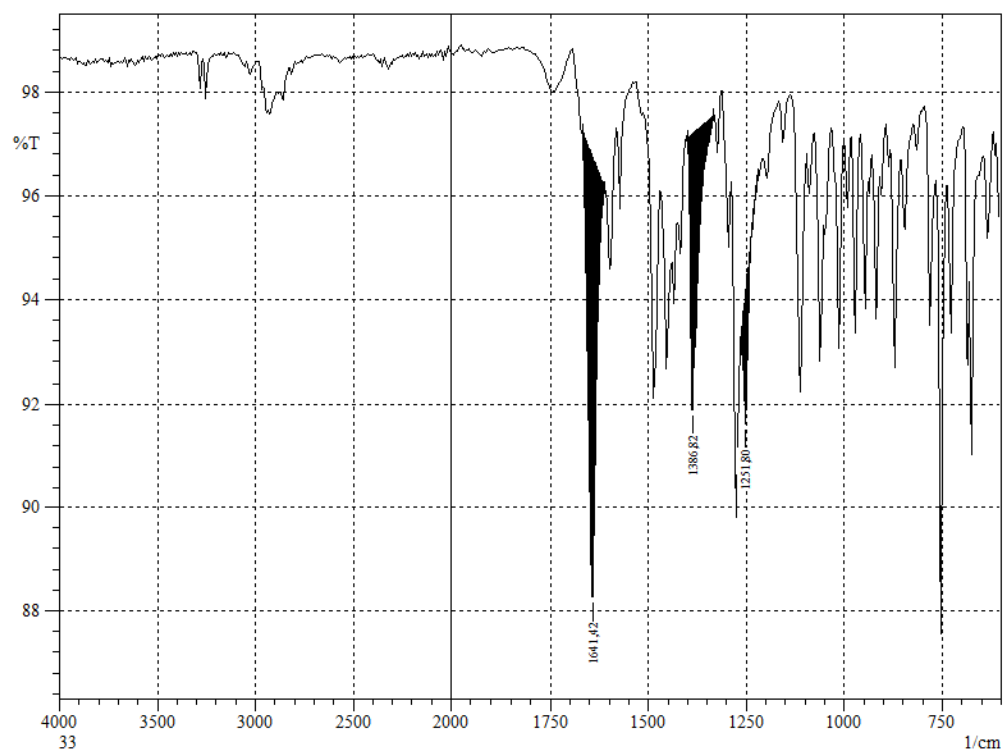
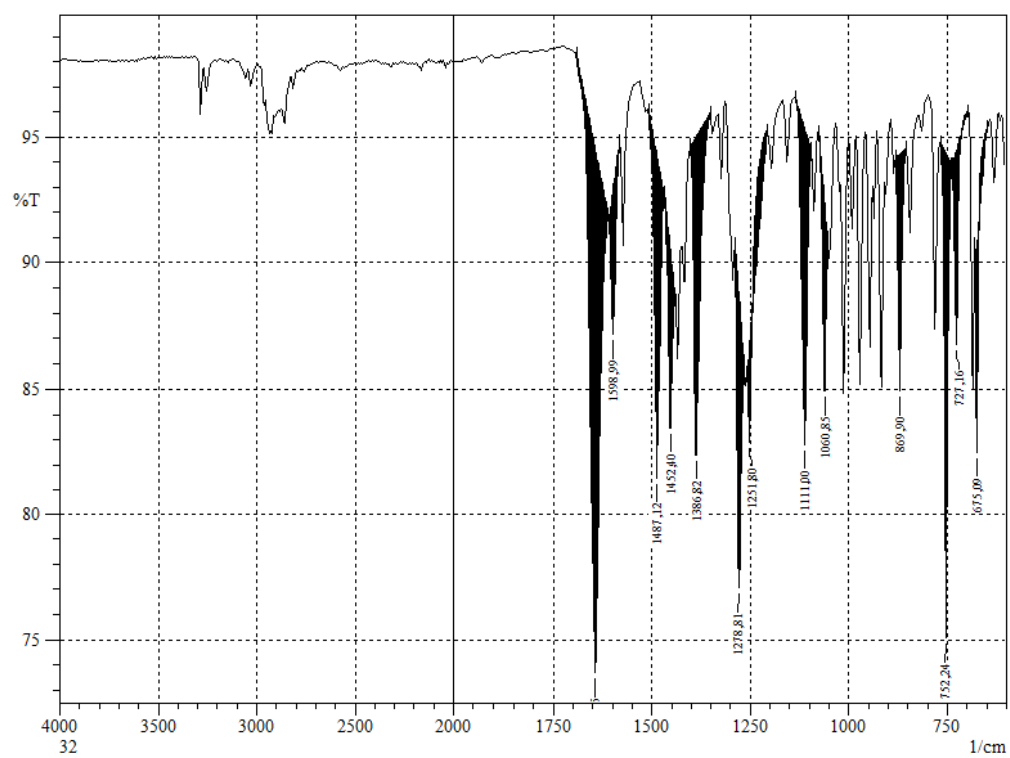


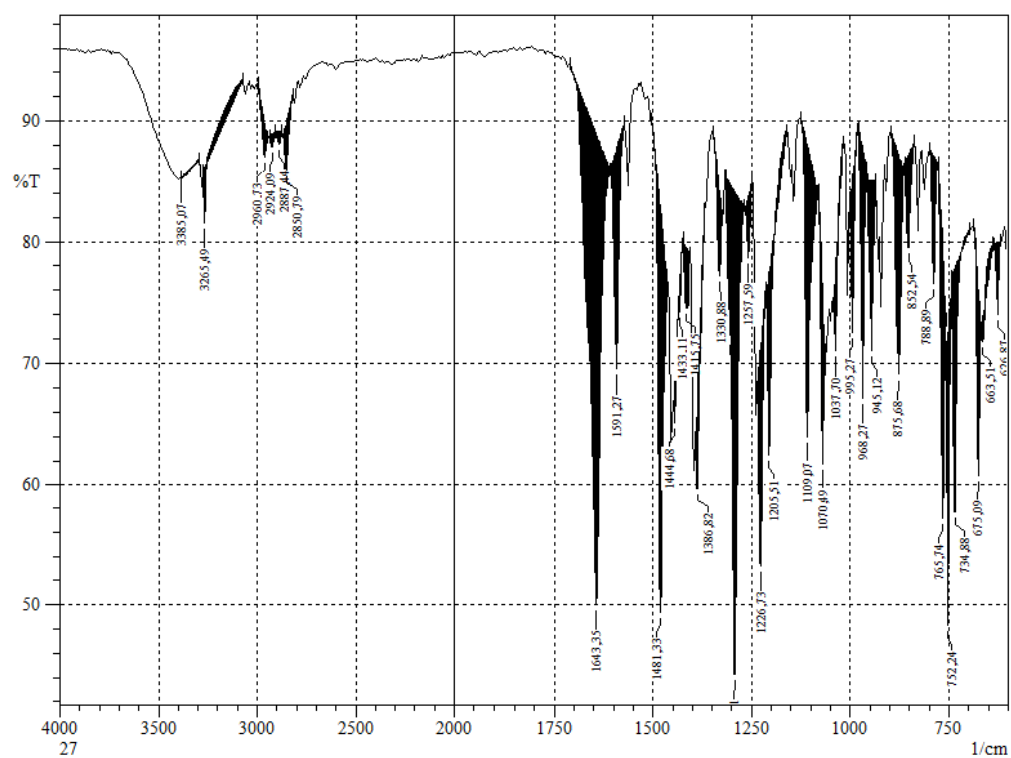
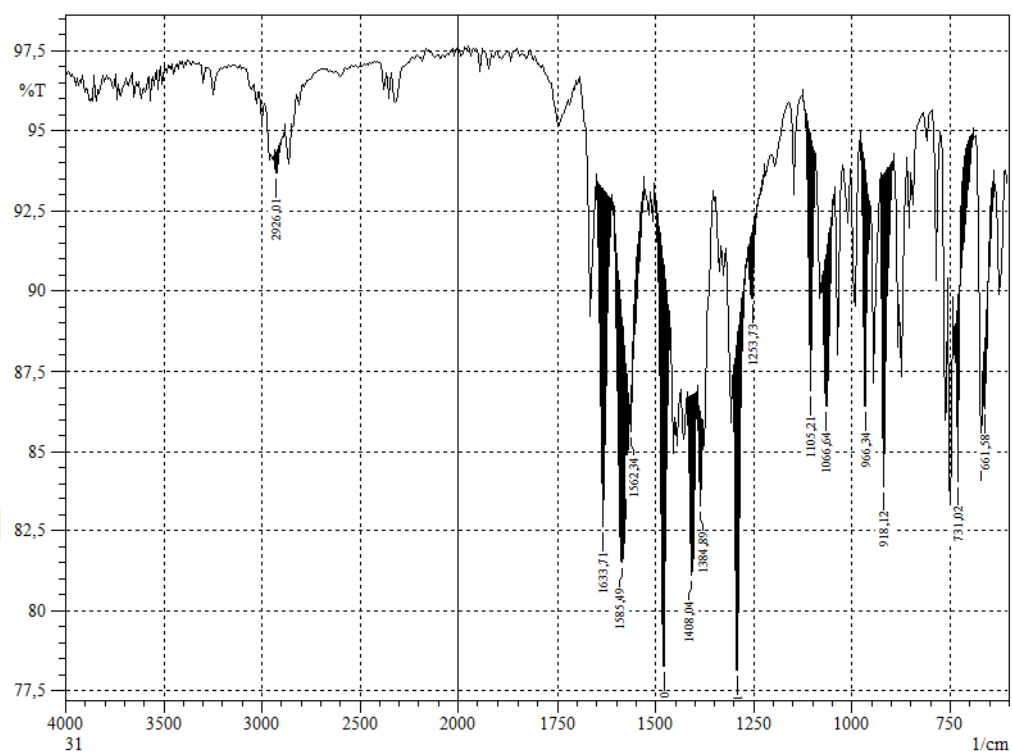




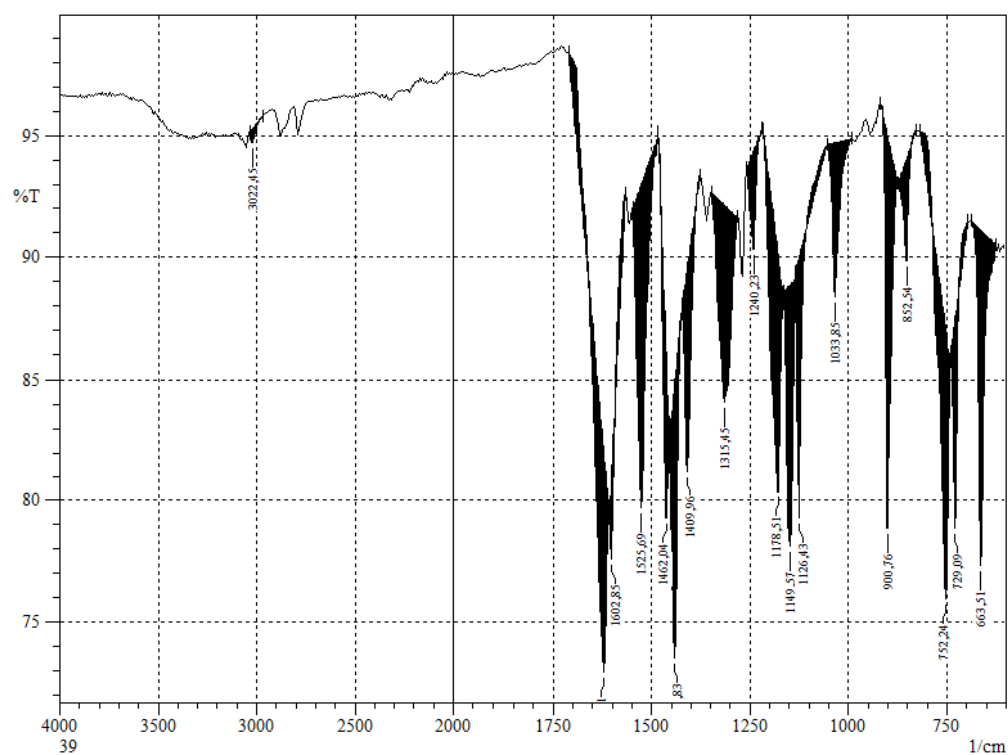




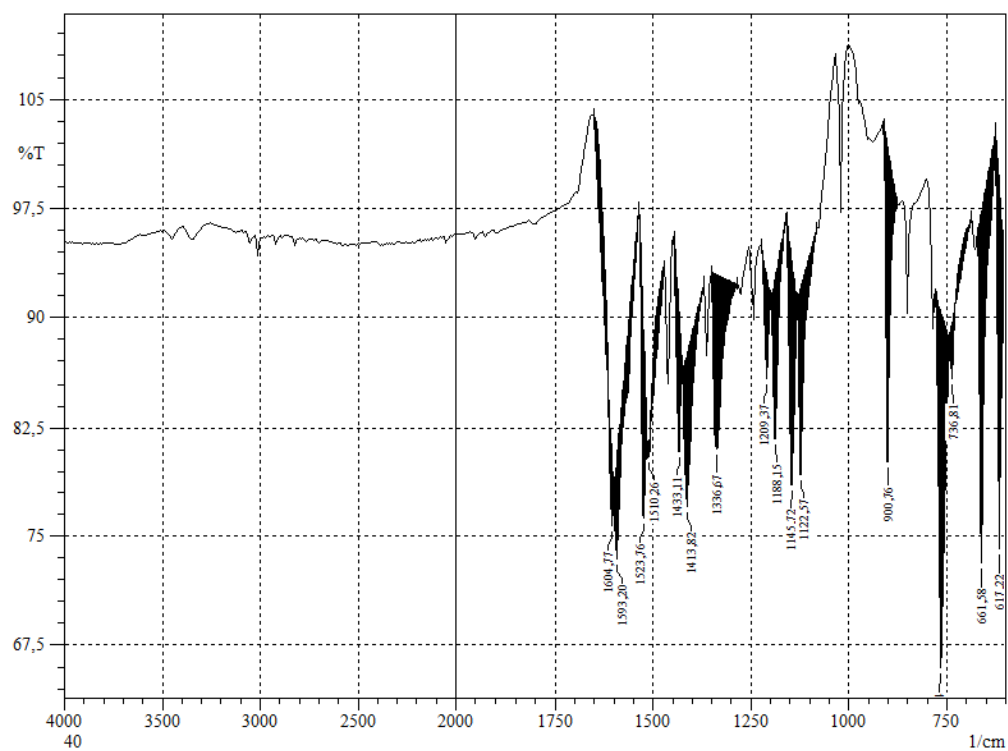




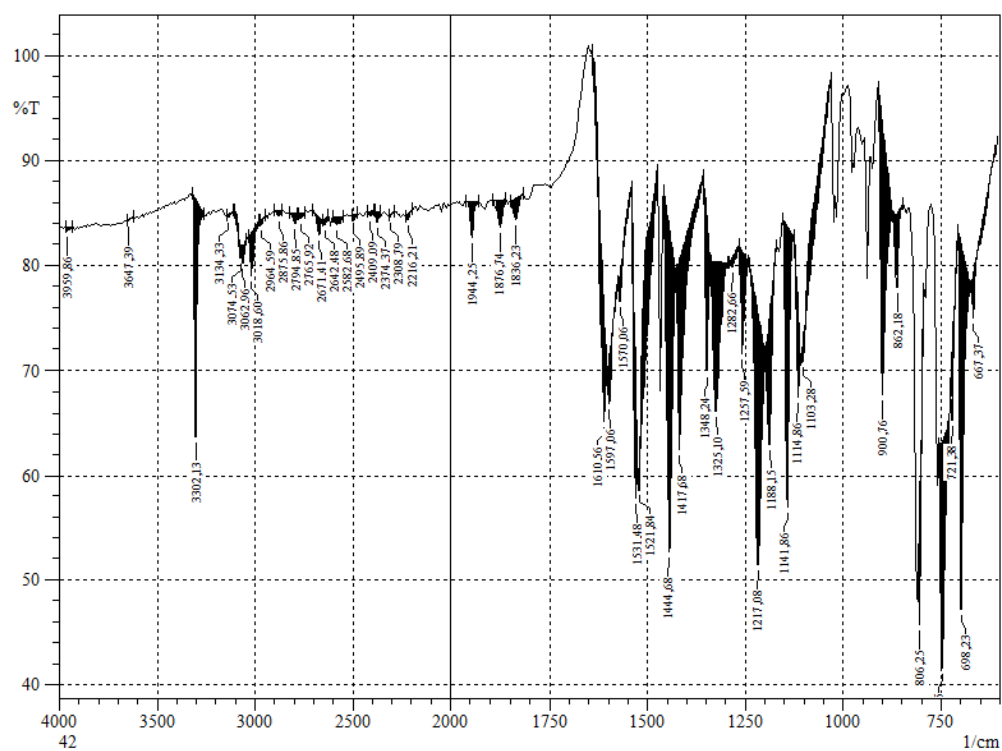
NiSAL



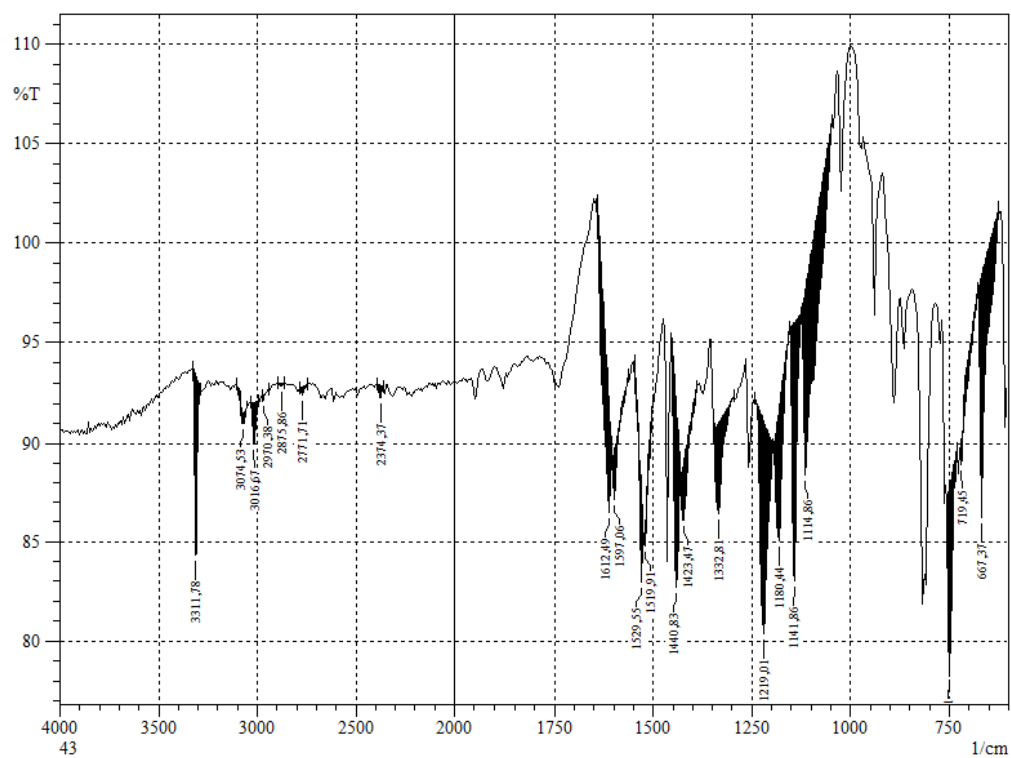
CuSAL



Ni-salisilalimin



Cu-salisilalimin



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Emine Kübra İNAL
Doğum Yeri :Adapazarı/SAKARYA
Doğum Tarihi :17.10.1985
Yabancı Dili :İngilizce

Eğitim Durumu

Lise :Sakarya Anadolu Lisesi (1996-2000)
Dr. Rıdvan Ege-Dr. Binnaz Ege Anadolu Lisesi (2000-2003)
Lisans :Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2007)
Yüksek Lisans:Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya ABD
(Eylül 2007-Şubat 2011)

Çalıştığı Kurum

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-Araştırma Görevlisi (2009)

Yayınlar (SCI-Expanded)

Saygılı R., Ulus, R., Yeşildağ, İ., **İnal, E.K.**, Kaya, M., Kalfa, O.M., Zeybek, B. 2015. Synthesis Of Some 1, 8-Dioxoacridine Carboxylic Acid Derivatives And The Determination Of Their İonization Constants In Ethanol–Water Mixtures, Journal Of Molecular Structure, 1083; 252-259.

Öz, S., Ergun, Ü., Yakut, M., Svoboda, I., Atakol, A., **İnal, E.K.**, Yılmaz, N., Atakol, O. 2014. Synthesis, Crystal Structure, Chromatographic Seperation, And Thermogravimetric İnvestigation Of A ONNO Type Asymmetric Schiff Base And Its Trinuclear Complexes. Russian Journal Of Coordination Chemistry, 40(8), 571-582.

Yücel, A., **İnal, E.K.**, Akay, M.A., Öz, S., Atakol, O. 2011. Chromatographic Determination Of Stabilizer İn Nitrocellulose Based Propellants (A New Extraction Based Chromatographic Method For The Determination Of Stabilizers İn Propellants). Central European Journal Of Energetic Materials. 2011, 8(3); 183-192.

Özkaramete, E., Şenocak, N., **İnal, E.K.**, Öz, S., Svoboda, I., Atakol, O. 2013. Experimental And Computational Studies On The Thermal Degradation Of Nitroazidobenzenes. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 38; 113-119.

Kunduracı, M., Özkaramete, E., Yılmaz, N., Öz, S., **İnal, E.K.**, Atakol, O. 2013. Some New Energetic Benzaldoximes. Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry, 2013, 112(3); 1587-1599.

Hakemli Dergiler

İnal, E.K., Öz, S., Atakol, A., Akay, M.A. 2013. Liquid-Liquid Extraction Based Simple Trans-Resveratrol Analysis in Wine Samples Using HPLC. Süleyman Demirel University Journal of Science (e-journal), 8(1).

Denizli, G., Atakol, A., Öz, S., **İnal, E.K.**, Akay, M.A. 2013. The Effect of o-Substituents on Mass Spectra of Schiff Bases Synthesized from Salicylaldehydes. Süleyman Demirel University Journal of Science (e-journal), 8(1).

Uluslararası Kongre Sunum

İnal, E.K., Yücel, A., Anlı, E., Atakol, O., Akay, M.A. 2010. A New Extraction Based Method for the Analysis of Resveratrol. 7th Aegean Analytical Chemistry Days, 29 Eylül-3 Ekim 2010, Lesvos, Greece, P3-15.

Yücel, A., **İnal, E.K.**, Öz, S., Durmuş, S., Atakol, O., Akay, M.A. 2010. A New Extraction Based Chromatographic Method for the Analysis of Stabilizers in Explosive Material. 7th Aegean Analytical Chemistry Days, 29 Eylül-3 Ekim 2010, Lesvos, Greece, P3-16.

İnal, E.K., Denizli G.; Ergun, U.; Akay M.A.; Atakol, O.; Ergun, E. 2012. The Effect of o-Substituent on Mass Spectrums of Schiff Bases Prepared from Salicylaldehyde. 4th EuCheMS Chemistry Congress, 26-30 Ağustos 2012, Prague-Czech Republic, P-0539.

Oz, S.; Ozkaramete, E.; **İnal, E.K.**; Svoboda, I.; Atakol, O.; Akay, M.A.. 2012. Experimental and Computational Studies on the Thermal Decomposition of Nitroazidobenzenes. 4th EuCheMS Chemistry Congress, 26-30 Ağustos 2012, Prague-Czech Republic, P-0561.

Sen, N.; Oz, S.; Atakol, A.; **İnal, E.K.** 2013 The Chromatographic Determination of Azido and Nitro Compounds. 6th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, 10-14 Eylül 2013, Trabzon, P-267.

İnal, E.K., Atakol, O., Yılmaz, N., Yazıcıoğlu, M., Akay, M.A. 2014. The Investigation Of Mass Fragments Formed Via Electron Impact Ionization From Polynuclear Ni(II) And Cu(II) Complexes. 9th Aegean Analytical Chemistry Days, 29 Eylül-3 Ekim, Chios-Greece, P2-38

Yiğiter, A.Ö., Kunduracı, M., Atakol, A., Akay, M.A., **İnal, E.K.**, Atakol, O. 2014. The Investigation Of Nitrogen Rich Hetero-Ringed Energetic Materials Having Picryl Group By Liquid Chromatography And Thermal Analysis Methods. 9th Aegean Analytical Chemistry Days, 29 Eylül-3 Ekim, Chios- Greece, P4-03.