

**T.C.  
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AZO BİLEŞİKLERİ İLE KARIŞIK LİGANDLI GEÇİŞ  
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Tezi Hazırlayan  
Neşet ÖZDEMİR**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Fatma KARİPCİN**

**Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Mayıs 2018  
NEVŞEHİR**



**T.C.  
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AZO BİLEŞİKLERİ İLE KARIŞIK LİGANDLI GEÇİŞ  
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Tezi Hazırlayan  
Neşet ÖZDEMİR**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Fatma KARİPCİN**

**Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Mayıs 2018  
NEVŞEHİR**

Prof. Dr. Fatma KARİPCİN danışmanlığında Neşet ÖZDEMİR tarafından hazırlanan "Azo Bileşikleri ile Karışık Ligantlı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

04/05/2018

**JÜRİ**

Başkan : Prof. Dr. Aslıhan KARATEPE



Üye : Prof. Dr. Fatma KARİPCİN



Üye : Doç. Dr. Nalan ÖZDEMİR



**ONAY:**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 10/05/2018... tarih ve... 19.../188... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

14/5.2018  
Prof. Dr. Sahlan ÖZTÜRK  
Enstitü Müdürü  
Enstitü Müdürü



### TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atf yapıldığını bildiririm.



Neşet ÖZDEMİR

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarına başladığım ilk günden başlamak üzere tez çalışmamın planlanmasında, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında hoşgörüsünü, ilgisini, hem maddi hem manevi desteğini esirgemeyen, her zaman engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, saygı değer hocam sayın Prof. Dr. Fatma KARİPCİN' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan, öğrenim hayatım boyunca hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak beni bu günlere getiren, en büyük desteğim olan çok değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

# AZO BİLEŞİKLERİ İLE KARIŞIK LİGANDLI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Neşet ÖZDEMİR

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2018

## ÖZET

Bu çalışmada, heterohalkalı azo boyar ligandları [(4-(2-piridilazo)rezorsinol (PAR) ve 4-(2-tiyazolilazo)rezorsinol (TAR)] ve 1,10-fenantrolin (phen) ya da 2,2'-bipiridin (bpy) gibi ikidişli bazlar kullanılarak yeni mangan(II), kobalt(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları FT-IR spektrumları, termal analiz (TG/DTA), elementel analiz, iletkenlik ve manyetik susseptibilite ölçümleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Molar iletkenlik verileri komplekslerin elektrolitik olup olmadığını göstermiştir. Komplekslerin termal bozunmaları çalışılmıştır. Spektral ve analitik veriler azo ligadlarının üç dişli şelatlaştırıcı ligand olarak davrandığını göstermiş ve tüm metal iyonlarının koordinasyon sayısının altı olduğu bulunmuştur.

*Anahtar Kelimeler: Bipiridin, Fenantrolin, Azo ligandlar, Karışık ligandlı metal kompleksler*

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatma KARİPCİN**

**Sayfa Adedi: 74**

# **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MIXED LIGANDS TRANSITION METAL COMPLEXES WITH AZO COMPOUNDS**

**(M. Sc. Thesis)**

**Neşet ÖZDEMİR**

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**May 2018**

## **ABSTRACT**

In this study, a new manganese(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes with heterocyclic azo dye ligands [(4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) and 4-(2-thiazolylazo)resorcinol (TAR)] and bidentate bases such as 1,10-phenanthroline (phen) and 2,2'-bipyridine (bpy) have been prepared. The structures of the synthesized complexes were characterized by using FT-IR spectra, thermal analysis (TG/DTA), elemental analysis, conductivity and magnetic susceptibility measurements. The molar conductivity data show that the complexes are electrolyts or non-electrolyts. The thermal decomposition for complexes was studied. The spectral and analytical data revealed that azo ligands behave as a tridentate chelating agent and coordination number of all metal ions were found to be six.

***Key Words: Bipyridine, Phenanthroline, Azo ligands, Mixed ligand metal complexes***  
**Thesis Supervisor: Prof. Dr. Fatma KARİPCİN**  
**Page Number: 74**



## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLOLAR LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xiii
1. BÖLÜM	
GİRİŞ.....	1
2. BÖLÜM	
KURAMSAL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI.....	3
2.1. Azo Bileşiklerinin Özellikleri.....	3
2.2. Azo Bileşiklerinde Stereoizomeri.....	4
2.3. Azo Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri.....	7
2.3.1. Kenetleme reaksiyonu.....	7
2.3.2. Aminlere nitro bileşiklerinin katılması.....	9
2.4. 4-(2-Piridilazo)rezorsinol (PAR).....	9

2.5.	4-(2-Tiyazolilazo)rezorsinol (TAR).....	9	
2.6.	2,2'- Bipiridin .....	10	
2.7.	1,10 - Fenantrolin.....	11	
2.8.	Azo Bileşiklerinin Metal Kompleksleri.....	11	
2.9.	Azo Bileşikleri ve Komplekslerinin Kullanım Alanları .....	14	
2.10.	Literatür Araştırması.....	17	
3. BÖLÜM			
MATERYAL – YÖNTEM VE BULGULAR .....			21
3.1.	Kullanılan Maddeler.....	21	
3.2.	Kullanılan Aletler.....	21	
3.3.	Çalışma Metodu .....	22	
3.4.	Deneysel Bölüm .....	22	
3.4.1.	Komplekslerin Sentezi.....	22	
3.4.1.1.	[Cu(PAR)(Bpy)AcO]·H <sub>2</sub> O kompleksinin sentezi.....	22	
3.4.1.2.	[Cu(PAR)(Phen)AcO]·H <sub>2</sub> O kompleksinin sentezi.....	24	
3.4.1.3.	[Cu(TAR)(Bpy)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin sentezi.....	25	
3.4.1.4.	[Cu(TAR)(Phen)H <sub>2</sub> O]AcO kompleksinin sentezi.....	27	
3.4.1.5.	[Co(PAR)(Bpy)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin sentezi.....	28	
3.4.1.6.	[Co(PAR)(Phen)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin sentezi.....	30	
3.4.1.7.	[Co(TAR)(Bpy)H <sub>2</sub> O]AcO kompleksinin sentezi.....	31	

3.4.1.8.	[Co(TAR)(Phen)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin sentezi.....	33	
3.4.1.9.	[Mn(PAR)(Bpy)AcO]·H <sub>2</sub> O kompleksinin sentezi.....	34	
3.4.1.10.	[Mn(PAR)(Phen)AcO]·H <sub>2</sub> O kompleksinin sentezi.....	36	
3.4.1.11.	[Mn(TAR)(Bpy)AcO]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin sentezi.....	37	
3.4.1.12.	[Mn(TAR)(Phen)AcO]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin sentezi.....	39	
3.4.1.13.	[Ni(TAR)(Bpy)AcO]·H <sub>2</sub> O kompleksinin sentezi.....	40	
3.4.1.14.	[Zn(PAR)(Bpy)H <sub>2</sub> O]AcO kompleksinin sentezi.....	42	
3.4.1.15.	[Zn(TAR)(Bpy)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin sentezi.....	43	
4.3.1.16.	[Zn(TAR)(Phen)AcO]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin sentezi.....	45	
4. BÖLÜM			
SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....			47
4.1.	FT-IR Spektrumları.....	47	
4.2.	Manyetik Susseptibilite.....	48	
4.3.	İletkenlik Ölçümleri .....	49	
4.4.	Termal Analiz Ölçümler.....	49	
4.5.	Sonuç ve Öneriler.....	61	
KAYNAKLAR .....			62
ÖZGEÇMİŞ .....			74

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1. Komplekslerin termal analiz (TG/DTA) sonuçları.....	50
--	----



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Cis-azobenzen yapısı.....	5
Şekil 2.2. Trans azobenzen yapısı.....	5
Şekil 2.3. Kenetlenme reaksiyonu.....	7
Şekil 2.4. Kenetlenme konumları.....	8
Şekil 2.5. PAR molekülü.....	9
Şekil 2.6. TAR molekülü.....	10
Şekil 2.7. Bipiridin molekülü.....	10
Şekil 2.8. Fenantrolin molekülü.....	11
Şekil 2.9. C.I. Mordan Yellow molekülü.....	12
Şekil 2.10. C.I. Mordan Red 7 molekülü.....	13
Şekil 2.11. Tartrazin molekülü (E102).....	16
Şekil 2.12. Sunset Sarı molekülü (E110).....	16
Şekil 2.13. Allura Kırmızı molekülü (E129).....	17
Şekil 2.14. Parlak Siyah molekülü (E151).....	17
Şekil 3.1. [Cu(PAR)(Bpy)AcO]·H <sub>2</sub> O kompleksinin yapısı.....	22
Şekil 3.2. [Cu(PAR)(Bpy)AcO]·H <sub>2</sub> O kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	23
Şekil 3.3. [Cu(PAR)(Phen)AcO]·H <sub>2</sub> O kompleksinin yapısı.....	24
Şekil 3.4. [Cu(PAR)(Phen)AcO]·H <sub>2</sub> O kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	25
Şekil 3.5. [Cu(TAR)(Bpy)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin yapısı.....	25

Şekil 3.6. [Cu(TAR)(Bpy)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	26
Şekil 3.7. [Cu(TAR)(Phen)H <sub>2</sub> O]AcO kompleksinin yapısı.....	27
Şekil 3.8. [Cu(TAR)(Phen)H <sub>2</sub> O]AcO kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	28
Şekil 3.9. [Co(PAR)(Bpy)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin yapısı.....	28
Şekil 3.10. [Co(PAR)(Bpy)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	29
Şekil 3.11. [Co(PAR)(Phen)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin yapısı.....	30
Şekil 3.12. [Co(PAR)(Phen)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	31
Şekil 3.13. [Co(TAR)(Bpy)H <sub>2</sub> O]AcO kompleksinin yapısı.....	31
Şekil 3.14. [Co(TAR)(Bpy)H <sub>2</sub> O]AcO kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	32
Şekil 3.15. [Co(TAR)(Phen)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin yapısı.....	33
Şekil 3.16. [Co(TAR)(Phen)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin FT-IR Spektrum.....	34
Şekil 3.17. [Mn(PAR)(Bpy)AcO]·H <sub>2</sub> O kompleksinin yapısı.....	34
Şekil 3.18. [Mn(PAR)(Bpy)AcO]·H <sub>2</sub> O kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	35
Şekil 3.19. [Mn(PAR)(Phen)AcO]·H <sub>2</sub> O kompleksinin yapısı.....	36
Şekil 3.20. [Mn(PAR)(Phen)AcO]·H <sub>2</sub> O kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	37
Şekil 3.21. [Mn(TAR)(Bpy)AcO]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin yapısı.....	37
Şekil 3.22. [Mn(TAR)(Bpy)AcO]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	38
Şekil 3.23. [Mn(TAR)(Phen)AcO]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin yapısı.....	39
Şekil 3.24. [Mn(TAR)(Phen)AcO]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	40
Şekil 3.25. [Ni(TAR)(Bpy)AcO]·H <sub>2</sub> O kompleksinin yapısı.....	40

Şekil 3.26. [Ni(TAR)(Bpy)AcO]·H <sub>2</sub> O kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	41
Şekil 3.27. [Zn(PAR)(Bpy)H <sub>2</sub> O]AcO kompleksinin yapısı.....	42
Şekil 3.28. [Zn(PAR)(Bpy)H <sub>2</sub> O]AcO kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	44
Şekil 3.29. [Zn(TAR)(Bpy)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin yapısı.....	43
Şekil 3.30. [Zn(TAR)(Bpy)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	44
Şekil 3.31. [Zn(TAR)(Phen)AcO]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin yapısı.....	45
Şekil 3.32. [Zn(TAR)(Phen)AcO]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	46
Şekil 4.1. [Cu(PAR)(Bpy)H <sub>2</sub> O]AcO kompleksinin termal analiz diyagramı .....	52
Şekil 4.2. [Cu(TAR)(Bpy)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin termal analiz diyagramı...52	
Şekil 4.3. [Cu(TAR)(Phen)H <sub>2</sub> O]AcO kompleksinin termal analiz diyagramı.....	53
Şekil 4.4. [Co(PAR)(Bpy)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin termal analiz diyagramı...54	
Şekil 4.5. [Co(PAR)(Phen)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin termal analiz diyagramı...54	
Şekil 4.6. [Co(TAR)(Phen)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin termal analiz diyagramı...55	
Şekil 4.7. [Mn(PAR)(Bpy)AcO]·H <sub>2</sub> O kompleksinin termal analiz diyagramı.....	56
Şekil 4.8. [Mn(PAR)(Phen)AcO]·H <sub>2</sub> O kompleksinin termal analiz diyagramı.....	57
Şekil 4.9. [Mn(TAR)(Bpy)AcO]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin termal analiz diyagramı.....	57
Şekil 4.10. [Mn(TAR)(Phen)AcO]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin termal analiz diyagramı.....	58
Şekil 4.11. [Zn(PAR)(Bpy)H <sub>2</sub> O]AcO kompleksinin termal analiz diyagramı.....	59
Şekil 4.12. [Zn(TAR)(Bpy)(H <sub>2</sub> O)]AcO·H <sub>2</sub> O kompleksinin termal analiz diyagramı...59	
Şekil 4.13. [Zn(TAR)(Phen)AcO]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin termal analiz diyagramı.....	60

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

**TG/DTA** Termal Gravimetri-Diferansiyel Termal Analiz

**DMF** N,N-dimetilformamit

**PAR** 4-(2-Piridilazo)rezorsinol

**TAR** 4-(2-Tiyazolilazo)rezorsinol

**FT-IR** Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometresi

**NMR** Nükleer Manyetik Rezonans

**mL** Mililitre

**B.M.** Bohr manyetonu

**Bpy** 2,2'-Bipiridin

**Phen** 1,10 - Fenantrolin

**AcO** Asetat



# 1. BÖLÜM

## GİRİŞ

Azo bileşikleri, molekül yapısında azo grubu ( $—N=N—$ ) bulunan organik bileşiklerdir. Azot atomlarına bağlı atom grupları herhangi bir organik sınıftan olabilir, sanayi açısından çok büyük değer taşıyan ve ticari boyar maddelerin yarısından fazlasını oluşturan azo bileşiklerinde, azot atomlarına bağlı olan bu organik grup, benzen grubu ya da türevleridir. Azo bileşiklerinin yapılarında  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-NO_2$ ,  $-OCH_3$  gibi çok değişik grupların bulunmasıyla bileşiklerin renk, çözünürlük ve erime noktası gibi birçok özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Azo bileşiklerinin ligand olarak kullanılabilmesi için yapılarında bir ya da daha fazla Lewis bazı olarak davranabilecek donor grup bulunmalıdır. Bu gruplar genel de hidroksil, karboksil ya da amino grupları ve azo atomlarından biridir. Azo ligandları hidroksil grubu bulundurmaları durumunda proton iyonlaşarak, amino grupları ya da azot içeren heterohalka bulundurmaları durumunda ise azot üzerindeki elektron çiftleri ile metale bağlanırlar [1].

Azo grubu içeren bileşikler ve kompleksleri çok farklı amaçlarla kimyanın çeşitli alanlarında kullanım alanına sahiptirler. Azo bileşikleri özellikle optik bilgi depolamada, biyolojik tıp çalışmalarında ve organik sentez uygulamalarında kullanıldığı kadar, oldukça yoğun renkli oldukları için deri, giysi, gıda, oyuncak, medikal cihazlar, plastikler, kozmetik ürünleri, tekstil boyaları gibi birçok tüketim maddesinde boya ve pigment olarak kullanılmaktadır [2-5]. Ayrıca bu bileşiklerin DNA ve RNA'nın inhibisyonu, protein sentezi gibi birçok biyolojik reaksiyonda da kullanıldıkları bilinmektedir [6,7].

Birçok çalışmada azo bileşiklerinin metal komplekslerinin hetero halkalı yapılar içerdiği bulunmuştur. Yapılarında hetero atomlu halka bulunduran azo bileşiklerinde azo grupları fotokromik özellik gösterir. Bu bileşiklerin yükseltgenme-indirgenme özellikleri vardır, pH'a karşı hassastırlar, azo merkezinde düşük enerji seviyeli  $\pi^*$  molekül orbitallerinin bulunması sebebiyle düşük yükseltgenme basamağındaki metaller ile kararlı kompleksler oluşturabilirler, kompleksometrik titrasyonlarda metal-iyon indikatörü olarak ve tekstil endüstrisinde boya ve pigment olarak kullanılırlar [8-11].

Mono- ve bihalkalı aromatik *o*-hidroksi azo grupları bulunduran organik şelatlaştırıcı ligandların bağlanma özelliği ile ilgili çalışmalar, biyolojik ortamlarda metal iyonlarının taşınmasını sağlayan bazı metal-enzim etkileşimleri için model teşkil etmektedir [12].

Bu çalışmada ligand olarak kullanılan 4-(2-piridilazo)rezorsinol (PAR) ve 4-(2-tiyazolilazo)rezorsinol (TAR) heterohalka ve rezorsinol bulunduran önemli şelatlaştırıcı azo bileşikleridir [13-16]. Heterohalkalı bileşikler kemoterapik madde [17], boyar madde [18,19] ve kopolimer [20] vb. maddelerin yapısında bulunurlar. Heterohalkalı bileşiklerin metal kompleksleri ise kataliz, redoks reaksiyonları, fotoaktivite, organik sentez ve ilaç gibi alanlarda kullanılmaktadır [21-24]. Rezorsinol grubunun ise terapötik ve antiseptik özelliklerinin iyi olduğu bilinmektedir. 4-n-Butil rezorsinol antimikrobiyal etkisinden dolayı cilt kremlerinde kullanılmaktadır. 2-Alkil rezorsinolün ise deri depigmantasyon özelliklerinin olduğu tespit edilmiştir [25-27].

Karışık ligandlı metal kompleksleri koordinasyon kimyasının hızla gelişen bir alanıdır. Bu tür metal komplekslerinin manyetik [28, 29], elektriksel [30, 31], fotolüminesans [14, 32], optik [15, 33] ve antimikrobiyal özellikleri hakkında birçok çalışma bulunmaktadır [16, 34]. N verici içeren ligandların karedüzlem metal kompleksleri kataliz ve biyoinorganik uygulamalar açısından oldukça ilgi çekmektedir [35]. Azot verici ligandlar, özellikle fenantrolin şelat komplekslerin biyolojik özelliklerini artırıcı olarak kullanılan etkili bir maddedir. 1,10-fenantrolin (phen) ve türevlerinin antifungal ve antiviral aktivitelerinin yüksek olduğu bilinmektedir [36, 37].

## BÖLÜM 2

### KURAMSAL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI

#### 2.1. Azo Bileşiklerinin Özellikleri

Yapısında iki ya da daha fazla sayıda aromatik halka ile birlikte, bu halkaları birleştiren ve meydana gelen konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor azo grubu (-N=N-) bulunduran bileşiklere azo bileşikleri adı verilmiştir. Moleküldeki azo grubuna göre mono-, dis-, tris-, tetrakis- azo boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar. Azo grubunu üç veya daha fazla içerenlere poliazo boyarmaddesi de denilir [38]. 1858 yılında Peter Griess tarafından diazolama yönteminin keşfinden sonra bir veya daha fazla azo grubu içeren çok sayıda boyar madde sentezlenmiştir [39]. Başta tekstil sanayi olmak üzere, ilaç, kâğıt, plastik gibi birçok sanayi alanında yaygın olarak kullanılmaktadır [40]. Aromatik azo bileşikleri redoks yada kompleksimetrik titrasyonlarda indikatör olarak da kullanılırlar [41].

Azo boyar maddeleri, boyar maddelerin en önemli sınıflarından birini oluşturmaktadırlar. Günümüzde endüstride kullanılan boyarmaddelerin %80' inde azo grubu bulunmaktadır. Küpe ve kükürt tipi boyar maddeler dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyar maddelerin yapısında azo grubuna rastlanılabilir [42]. Azo grubu içeren bileşiklerin hepsi sentetik olarak elde edilir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Haslık özellikleri de değişiktir. Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Sentezler sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılmasının yanında, başlangıç maddelerinin değiştirilmesiyle sınırsız sayıda ve farklı renk tonlarında azo bileşiği sentezlenebilir.

Azo grubu içeren boyar maddelerin bazıları insan sağlığı açısından zararlıdır ve kullanımları yasaklanmıştır. Kanserojen etki gösteren madde boyar maddeler değil, bunların parçalanması sonucu oluşan arilaminlerdir. Doğal boyarmaddeler sentetik olanlardan 5-10 kat daha pahalıdır ve tekstil maddelerinin boyar madde talebini karşılaması çok zordur [43].

Birçok azo bileşiğinde temel kromojen yapı azobenzendir. Sübstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığında bu bileşik fenilazobenzen olarak adlandırılır. Benzen halkasındaki fenilazo grubunun sübstitüent etkisi, sübstitüe benzen türevleri için kullanılan Hammett bağıntısı yardımıyla belirlenmiştir. Bulunan bu değerler, fenilazo grubunun hem indüktif hem de mezomerik etkiyle elektron çeken bir sübstitüent olarak davrandığını göstermektedir.

Azo grubu üzerinde protonlama  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine ait absorpsiyon maksimumunu batokromik kaydırmaktadır. Hidroksiazobenzene bileşiklerinde hidroksi grubunun asitliği  $-OH$  grubunun konumuna ve azo-hidrazon tautomeri dengesine bağlıdır. *o*-Hidroksiazobenzene bileşiklerinde hem azo tautomerin hem de hidrazon tautomerin molekül içi kuvvetli hidrojen bağı yaptıkları bilinmektedir.

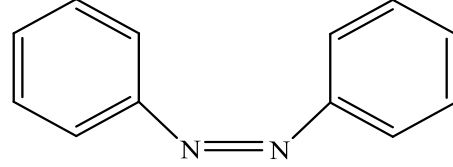
Azo grubunun iki tarafına çeşitli sübstitüe aromatik grupların bağlanmasıyla veya farklı sayıda azo grubunun bulunmasıyla hemen hemen tüm renkler elde edilebilir. Azo grubundaki, azot atomları arasındaki çift bağ nedeniyle, azo bileşiklerinin geometrik izomeri vardır. Bu izomerlerin *orto*- konumlarında hidroksil veya amin gruplarının bulunması durumunda, azo grubu, *orto* konumlu  $-OH$  veya  $-NH_2$  arasında hidrojen bağı yaparak, bileşikler oldukça kararlı *trans* konumunu alırlar.

Bu gruplar aynı zamanda, metal katyonları ile kompleks oluştururlar. Azo grubundaki azot atomları,  $sp^2$  hibritleşmesi ile karbon atomuna bağlanır. Azo boyar maddelerinin yapılarında  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-NO_2$ ,  $-OCH_3$  gibi değişik grupların bulunmasıyla bileşiklerin renk, haslık, çözünürlük ve erime noktası gibi özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Boyar maddelerde bulunan  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-O(CH_2CH_2O)_nH$  gibi oksokrom gruplar boyar maddeye birçok çözücüde kolaylıkla çözünebilme özelliği de sağlamaktadır [43].

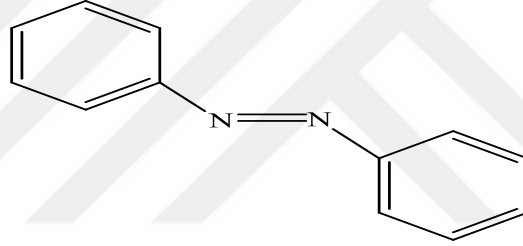
## 2.2. Azo Bileşiklerinde Stereoizomeri

Tüm azo boyar maddeleri en az bir, daha sıklıkla iki tane azo grubuna bağlı aromatik halka içerirler. Azo boyar maddeleri,  $sp^2$  melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu ( $-N=N-$ ) içeren bileşiklerdir, karbon-azot bağ açıları  $120^\circ$  derecedir. Azo grupları, daha çok benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır [44].

Azot atomları arasındaki çift bağ nedeni ile azo bileşikleri geometrik izomeri gösterirler. Aşağıda gösterildiği gibi azobenzenin farklı fiziksel özelliklere sahip *cis*- ve *trans*- izomerleri elde edilmiştir.



Şekil 2.1. *cis*- azobenzen e.n. 71°C



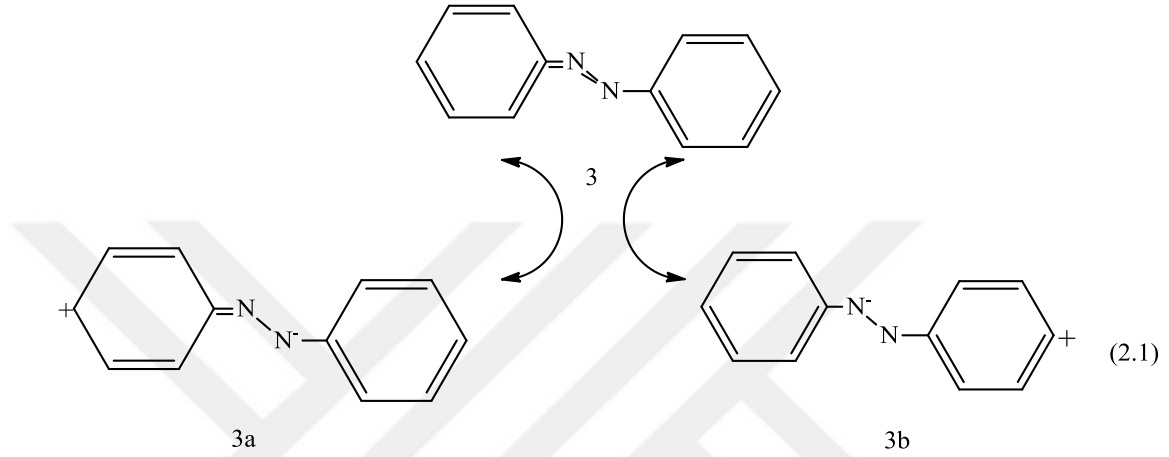
Şekil 2.2. *trans*- azobenzen e.n. 68 °C

*Cis*-(*syn*-) ve *trans*-(*anti*-) azobenzenlerin ışık absorpsiyonları, toksik özellikleri, dipol momentleri birbirinden farklıdır. *Trans*-azobenzenin dipol momenti yoktur. *Cis*-izomerinin dipol momentleri ise ( $\mu = 3,0$  D) dir. Bu iki izomerin erime noktaları, çözünürlükleri, kromatografik davranışları ve kristal yapıları birbirinden farklıdır.

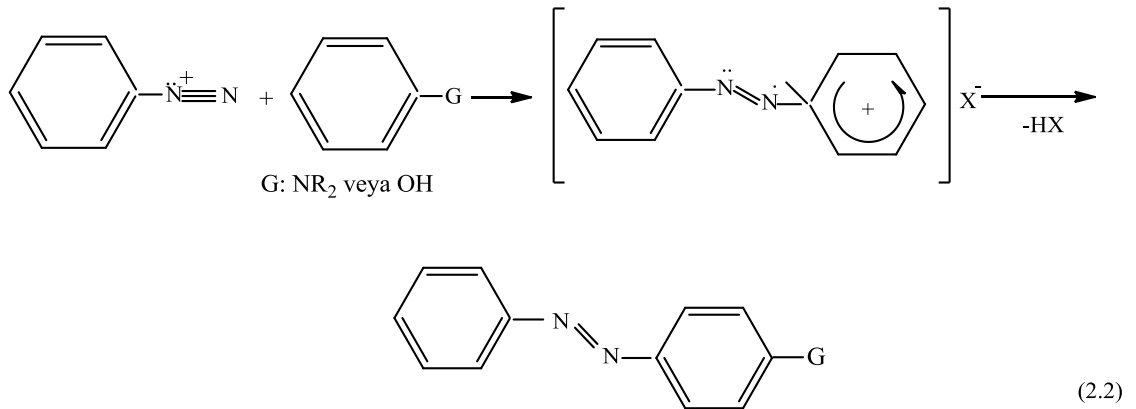
Molekül yapılarında -OH grubu içeren hidroksi azo bileşiklerinde genellikle *cis*-izomeri dayanıksızdır. Bu nedenle izole edilememiştir.

Azo boyarmaddelerindeki geometrik izomeri bu bileşiklerin fototropi olayı göstermesine sebep olur. Fototropi özellikle sarı ve turuncu renkli boyar maddelerin selüloz asetat gibi polar olmayan elyaf üzerine uygulandığında kuvvetli ışık altında renk tonunda değişiklik göstermesidir. Bu olay ışık altında *trans* şeklinin enerji alarak kısmen *cis* şekline dönmesi ile oluşur. Fototropi yalnızca boyarmaddeler elyafta çözündüğünde geçerlidir [45].

Temel azo kromojen olan *trans*-azo benzen hem çözelti fazında hem de katı fazda düzlemseldir, fakat buhar fazında düzlemsel değildir. Bağ uzunluğu ölçümleri karbon-azot bağ uzunluğunun beklenenden çok az kısa olduğunu ve azot-azot bağının da beklenenden çok az uzun olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, 3a ve 3b deki rezonans yapılarının bir miktar katkısı olduğunu göstermektedir (2.1).



Diazo-Kenetlenme Tepkimelerinde (2.2) diazonyum tuzları bir elektrofilik sübstitüent olarak hareket eder. Kenetlenme bileşeni ise bir nükleofil substrattır. Diazonyum iyonları oldukça zayıf elektrofilik reaktifler olduklarından ancak  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR$  vb. gibi elektron donör substitüentler taşıyan aromatik bileşiklerle reaksiyon verirler. Bu tür bileşikler kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar.

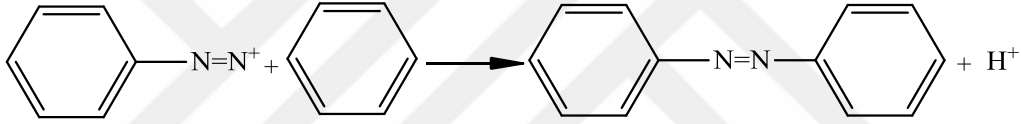


### 2.3. Azo Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri

Azo boyar maddelerinin sentezinde iki ayrı yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan biri, iki ana çıkış maddesinden azo grubu oluşturulması esasına, diğeri ise üzerinde azo grubu bulunan bileşiklere yan gruplar bağlama esasına dayanır.

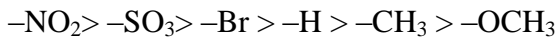
#### 2.3.1. Kenetleme reaksiyonu

Azo grubunu oluşturmak için yapılan kenetleme reaksiyonuna ‘azo kenetlemesi’ denir. Kenetleme reaksiyonlarında (Şekil 2.3), bir diazonyum tuzu uygun bir aromatik veya alifatik kenetleme komponenti ile reaksiyona girerek azo bağıını teşkil eder. Orta derecede asidik sulu çözeltide meydana gelen azo kenetlenmesinde elektrofil karakterli diazonyum, nükleofil kenetlenme komponenti ile birleşir [46].



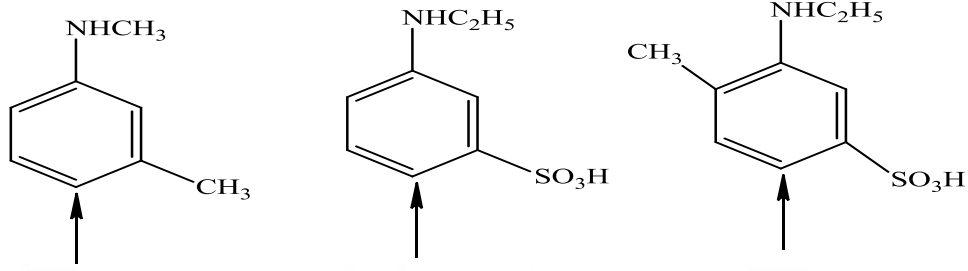
Şekil 2.3. Kenetlenme reaksiyonu

Diazyonyum katyonu aromatik bileşiklerle elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonu verir. Bu reaksiyon nötral veya zayıf asidik ortamda gerçekleşir. Kenetleme reaksiyonu sonucunda azo-bileşikleri elde edilir. Elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonlarında diazyonyum bileşiği ne kadar kuvvetli bir elektrofil ve kenetlenme komponenti de ne kadar kuvvetli bir nükleofil ise kenetlenme o kadar kolay yürür. Aromatik aminlerin nötral halleri bu tür reaksiyonlarda yer alabildiği halde, protonlanmış halleri kenetlenme reaksiyonu veremez. Kenetlenme hızı ve diazyonyum bileşiklerinin elektrofil özellikleri arasındaki ilişki incelenmiş, indüktif ve mezomerik etkilere göre bu ilişki saptanabilmiştir. Ayrıca p-sübstitüe diazyonyum bileşikleri için reaktivitenin şu sıraya göre değiştiği bulunmuştur:



1,3-diaminobenzen bileşikleri çok iyi bir kenetlenme özelliğine sahiptirler. Bu bileşik farklı gruplara sahip azo bileşikleri sentez reaksiyonlarında kenetlenme komponenti olarak geniş ölçüde kullanılmaktadır. Zayıf asidik ortamda meydana gelen bu

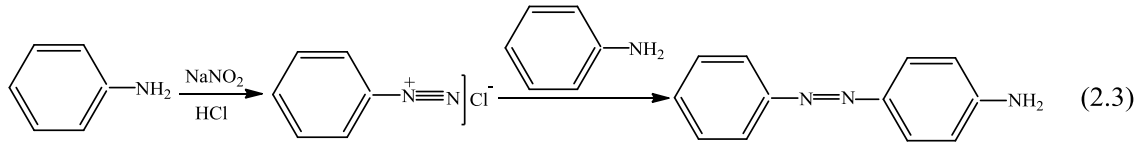
kenetlenme serbest amino grubuna göre *para* konumunda olur. Eğer *para* konumu doluyorsa bu takdirde kenetlenme serbest amino grubuna göre *orto* konumunda meydana gelir. *Meta* konumunda elektron verici özelliklere sahip sübstitüentler, anilinde olduğu gibi kenetlenmenin *para* konumunda olmasını sağlar (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Kenetlenme konumları

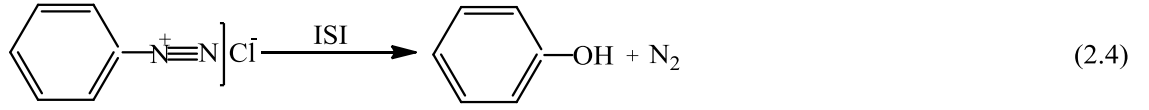
Diazolama reaksiyonu sulu ortamda yapılan bir reaksiyondur. Aromatik aminler suda çözünmediğinden, asitle etkileştirilerek suda çözünebilen tuzlarına dönüştürülürler. Nitröz asit, sodyum nitrit ve hidroklorik asitten reaksiyon ortamında taze hazırlanır. Çünkü nitröz asit kararsızdır, hemen bozulur.

Diazolama reaksiyonunda (2.3) teorikte iki eşdeğer asit kullanılır. Bunlardan 1 eşdeğeri aminden tuz oluşturmak, diğeri sodyum nitritten, nitröz asit hazırlamak için kullanılır. Ancak uygulamada yan reaksiyonu önlemek için asidin biraz aşırısı, örneğin 2,5 eşdeğeri kullanılır. Aksi takdirde, ortam zayıf asidik veya nötr olur ve oluşan diazonyum tuzu henüz diazolanmamış amin ile kenetleme reaksiyonu verir.



Diazolama reaksiyonu soğukta yapılmalıdır. Çünkü diazonyum tuzu sulu çözeltide oda sıcaklığında bile bozunur. Bu nedenle, diazonyum tuzunun oluşturulması esnasında, ortamın sıcaklığı termometre ile kontrol edilmeli ve reaksiyon buz banyosu içerisinde (0-5°C) gerçekleştirilmelidir. Sıcaklık kontrolünü iyi yapılmadığında, diazonyum tuzundan N<sub>2</sub> ayrılarak fenol oluşur (2.4).





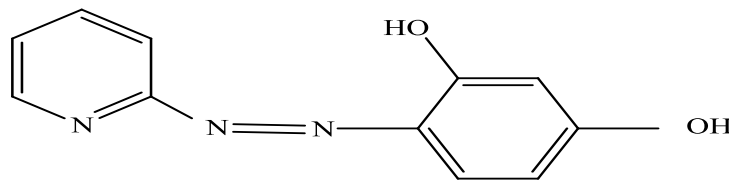
Diazonyum tuzları çok kararlı değildirler, saklanamazlar. Soğukta bile yavaş yavaş azot yitirerek fenole dönüşürler. Bu yüzden kenetleme reaksiyonunun beklenmeden gerçekleştirilmesi gerekir.

### 2.3.2. Aminlere nitro bileşiklerinin katılması

Primer aminler nitröz asitle diazonyum tuzu verirler. Aromatik primer aminlerin oluşturdukları diazonyum tuzları, fenollerin alkali hidroksitlerdeki veya aromatik aminlerin hidroklorik asitteki çözeltileri ile birleştirilirse kırmızı veya portakal rengi, azo boyar maddeler oluşur.

### 2.4. 4-(2-Piridilazo)rezorsinol (PAR)

Rezorsinol'ün türevlerinden biri olan 4-(2-piridilazo)rezorsinol (PAR) (Şekil 2.5) azo grubu bileşiklerinden biridir. PAR organik amfoter bir madde olduğundan asidik ortamda piridin azot atomuna kolaylıkla bir proton bağlanabilirken, bazik ortamda *o*-hidroksi grubunun protonu rahatlıkla ayrılabilir. Bundan dolayı PAR'ın metal iyonlarıyla kompleks oluşum reaksiyonlarında çözeltinin pH'ı oldukça önemlidir [1].

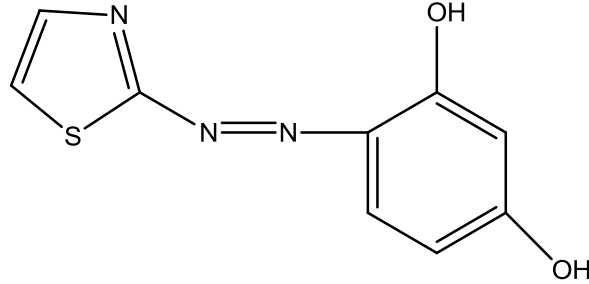


Şekil 2.5. 4-(2-Piridilazo)rezorsinol (PAR)'ün molekül yapısı

### 2.5. 4-(2-Tiyazolilazo)rezorsinol (TAR)

4-(2-Tiyazolilazo)rezorsinol (TAR) (Şekil 2.6) tiyazolilazo grubu içeren bileşiklerin son derece seçici metal kompleksleri kolayca sentezlenebilmekte ve saflaştırılabilmektedirler. Bu yüzden spektrofotometri, HPLC [47, 48] ve CE [49, 50]'de yapılan tayin ve ayırma işlemlerinde ligand olarak kullanılmaktadırlar.

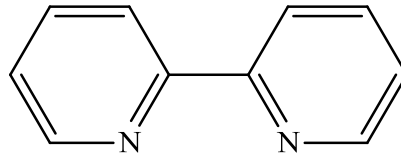
Kompleksleşmede 4-(2-tiyazolilazo)rezorsinolün rezorsinol OH, azo N ve tiyazol N'ü ile geçiş metal iyonlarının birleşmesiyle renkli şelatlar oluşmaktadır [51].



Şekil 2.6. 4-(2-Tiyazolilazo)rezorsinol (TAR)' ün molekül yapısı

### 2.6. 2,2'-Bipiridin

2,2'-Bipiridin (Bpy) (Şekil 2.7) tek bağla bağlanmış iki piridinden meydana gelmiş ve polipiridinlerin en basit türüdür. Beyaz katı halde olan bipiridin çözünürlüğü organik çözücülerde yüksek iken sudaki çözünürlüğü azdır. Koordine olmuş üç bipiridin molekülünden oluşan komplekslere *tris*-bipiridin kompleksleri  $\{[M(Bpy)_3]^{n+}$ , (M = metal iyon; Cr, Fe, Co, Ru, Rh ve benzeri) denir. Bipiridindeki piridin halkaları tek bağ etrafında dönebildiklerinden şelat etkisiyle ikidışli bir ligand olarak davranır [52].



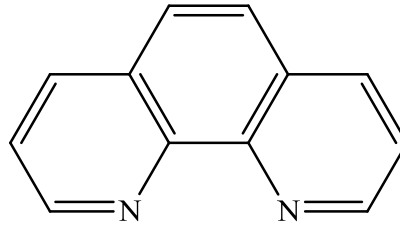
Şekil 2.7. 2,2'-Bipiridin'in molekül yapısı

Bipiridin gibi diimin ligandları da koordinasyon ve supramoleküler kimyada özel bir yere sahiptir. Bu tip ligandlar, uzun ömürlü lüminesans ve yük transfer özellikleri nedeniyle fotokimyada "sensitizer" (uyarı verici) olarak kullanılmaktadırlar [53]. Bipiridin yapıları ve metal katyonları, "self-organisation" (kendiliğinden yapılanma) prosesi sonucu genellikle heliks yapılar oluştururlar [54]. Bipiridinler, bir yüzyıldan fazla süredir geçiş metalleri için oldukça ilginç organik ligandlar olarak bilinmektedir. Özellikle 2,2'-bipiridinler analitik kimya, ilaç kimyası ve enerji dönüşümü gibi alanlarda çokça kullanılmaktadır [55].

Biyolojik sistemlerdeki fonksiyonları, nedeniyle önem kazanan birçok bileşik sınıfı vardır. Bunlar arasında piridin, bipiridin, imidazol, benzimidazol, hidrazin ve hidrazon türevleri biyolojik aktivitelerinin çeşitliliği nedeniyle ayrı bir yer tutar. Funguslardan antiülserlere kadar çok geniş bir spektrumda etkili olan bu türevlerin  $d^{8-10}$  iyonları ile verdikleri koordinasyon bileşikleri birçok çalışmanın konusunu teşkil ettiği gösterilmiştir [56-59]. Polipiridin tipi ligandların üzerindeki substituentlerin değiştirilmesiyle değişik amaçlı, farklı çözünürlük ve optik özelliklere sahip yeni tip modifiye supramoleküler mimarilerin eldesi son zamanlarda en çok ilgi çeken konular arasındadır [59-61].

### 2.7. 1,10-Fenantrolin

1,10-Fenantrolin (Phen) (Şekil 2.8) renksiz kristal yapıda suda az çözünen çift dişli bir ligandır. Phen esaslı çokdişli ligandların bakır(I) kompleksleri Tirozinaz enzimi için biyoeşdeğer model olarak kullanılmak üzere sentezlenmiştir. Tirozinaz enzimi Fenolaz aktivite göstermekle birlikte katekolleri *orto*-kinon yükseltgeci. 2-imino-1,10-fenantrolinil ligandının demir kompleksleri etilen oligomerleştirilmesi için çok uygun katalitik aktiviteye sahiptirler [62].



Şekil 2.8. 1,10-Fenantrolin'in molekül yapısı

### 2.8. Azo Bileşiklerinin Metal Kompleksleri

Koordinasyon bileşiklerinin endüstride, biyolojik sistemlerde ve kimyasal işlemlerdeki önemi bilinmektedir. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki fonksiyonlarının açığa çıkarılması, bu bileşiklerin daha çok araştırılmasına neden olmuştur. Ayrıca günümüzde katalizörlerin kimyasal reaksiyonlardaki önemi sebebiyle, koordinasyon bileşiklerinin bu sahaya katkısı oldukça fazladır. Endüstride kullanılan birçok katalizör esas itibarıyla koordinasyon bileşikleridir. Örneğin Zeigler-Natta katalizörü, alüminyum ve titan komplekslerinden oluşur. Pigment olarak adlandırılan ve

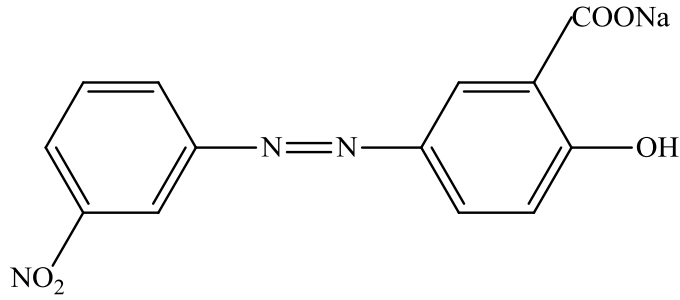
esas itibariyle birer koordinasyon bileşigi olan maddelerin de boya sanayinde önemli kullanım alanları bulunmaktadır [62].

Azo bileşiklerinin metal kompleksi oluşturması için, azo bileşik molekülünün iki ya da daha fazla Lewis bazı olarak davranabilen gruba sahip olması gerekir. Azo bileşik-metal komplekslerinde metal atomu, azo bileşik molekülünden gelen iki donör grup tarafından halka oluşturularak tutulur, buna şelatlaşma denir [63].

Azo asit boyarmaddelerinin bir kısmı metal tuzları ile işlem gördüğünde, elyaf üzerinde suda çözünmeyen veya çok az çözünebilen ve lak olarak adlandırılan metal kompleksleri meydana getirirler. Bu işleme kromlama denir.

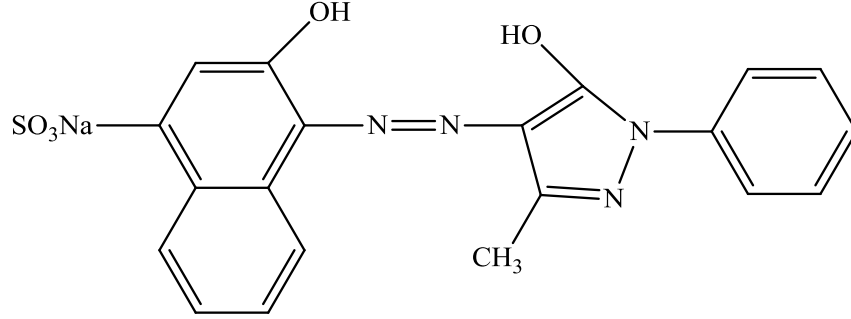
Kromlama işlemi ile boyarmadde molekülündeki hidrofil gruplar metal katyonu ile bir kompleks bileşik yapar. Metal boyarmaddelerin yapısında, kromofor grup olan azo grubuna göre *orto*- konumunda iki hidroksil, bir hidroksil bir amino veya bir hidroksil bir karboksil grupları bulunur. Bu –OH, –NH<sub>2</sub> ve –COOH gruplarındaki elektron çiftleri kompleks oluşumunda rol oynar.

Kompleks oluşturucu grup olarak salisilik asit içeren metal azo kompleksine örnek olarak C.I. Mordan Yellow verilebilir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. C.I. Mordan Yellow molekülünün yapısı

Azo grubuna göre *orto*- yerinde iki hidroksil metal azo kompleksine örnek olarak C.I. Mordan Red 7 verilebilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. C.I. Mordan Red 7 molekülünün yapısı

Bu yapıdaki azo bileşiklerle metallerin kompleks oluşturmasında en büyük dezavantaj işlemin iki basamakta gerçekleştirilmesidir. Tek kademeli metakrom yöntemi ile ancak sınırlı sayıda bileşik sentezlenebilir. Bu nedenle, bu bileşikler daha önceden krom, kobalt, bakır ve nadiren demir katyonları ile kompleks haline getirilerek üretilirler.

Metal azo kompleks bileşikleri daima parlak olmayan tonlardadır. Metal komplekslerinin salisilik asit kompleksleri hariç kompleks oluşturmuş bileşikler, kompleks oluşturmamış bileşiklerle karşılaştırıldığında absorpsiyon bantlarında keskin bir batokromik kayma görülür. Kobalt komplekslerinde bu kayma görülmez.

Metal kompleks boyarmaddelerinde boyarmadde molekülü ile metal iyonu arasında koordine kovalent bağ vardır. Bu bağların oluşması için azot, oksijen gibi dış orbitallerinde ortaklanmamış elektron çifti içeren atomlar, bu elektron çiftlerini metal atomlarıyla ortaklaşa kullanırlar. Buna göre metal kompleksleri iyon veya molekül halde olan ve üzerinde metalin boş olan orbitalini işgal edebilecek en az bir çift elektron taşıyan ligandların yapmış oldukları bileşikler olarak tanımlanır. Elektron veren atoma donör, bu elektronları paylaşan atoma akseptör denir. Koordinatif bağ dönordan akseptöre uzanan bir okla gösterilir. N ve O önemli donör atomlardır, metal atomları ise akseptördür.

Metal atomunun bir molekül azo ligandına şelat oluşturarak bağlanabilmesi için en az iki bağ gereklidir. Koordinasyon sayısı 6 olan komplekslerde metal atomuna maksimum üç azo ligandı bağlanabilir [64].

Azo grubuna *orto*-substitue bir aromatik grup bağlı olan ligandlar, geçiş metalleri ile oldukça kararlı ve renkli kompleksler oluşturabilmektedirler. Bu komplekslerde metal-ligand oranı 1:1 veya 1:2 olabilmektedir. Bu bileşikler, oluşturduğu komplekslerin kararlılığı nedeniyle, ayırma ve ekstraksiyon işlemlerinde tercih edilmektedirler ve özellikle HPLC ve Kapiler Elektroforez yöntemlerinde metallerin ayırma ve tayininde ligand olarak çok kullanılmaktadırlar. Bunun sebepleri:

- 1) Birçok metal iyonu ile yüksek molar absorpsiyona sahip kompleksler oluşturabilmektedirler,
- 2) ok bileşenli sistemler şeklinde de kompleksler oluşturabilmektedirler (farklı yükseltgenme basamağındaki metaller ile ikili, üçlü kompleksler),
- 3) Oluşan kompleksler yüksek kararlılıkları nedeni ile yüksek performanslı yöntemlerde kullanılabilirler,
- 4) Kromatografik ayırmaların hassasiyetini artırmak için bu moleküllerin fonksiyonel grupları değiştirilerek, özellikleri kolayca değiştirilebilir.

Birçok çalışmada azo bileşiklerinin metal komplekslerinin hetero halkalı yapılar içerdiği bulunmuştur. Molekln bu özelliği bazı avantajlar sağlamaktadır. Bunlardan bazıları; azo grupları fotokromik özellik gösterir, yükseltgenme indirgenme özellikleri vardır, pH'a karsı hassastırlar, azo merkezinde düşük enerji seviyeli  $\sigma^*$  molekl orbitallerinin bulunması sebebiyle, düşük yükseltgenme basamağındaki metaller ile kararlı kompleksler oluşturabilirler, kompleksometrik titrasyonlarda metal-iyon indikatörü olarak kullanılırlar, tekstil endüstrisinde boya ve pigment olarak kullanılırlar [65, 66].

## **2.9. Azo Bileşikleri ve Komplekslerinin Kullanım Alanları**

Azo grubu içeren bileşikler ve kompleksleri, çok farklı amaçlarla kimyanın çeşitli alanlarında kullanım alanına sahiptirler. Boyar madde olarak da kullanılan azo bileşiklerinin metal içeren bazı biyolojik reaksiyonlarda ligand olarak görev yaptığı bilinmektedir. Metal(II)-azo kompleksleri, siyanin boyalarına göre son zamanlarda daha fazla ilgi çekmektedirler. Bunun nedeni; ışığa karşı daha kararlı olmaları, sbstituent gruba bağlı olarak dalga boyu kontrollerinin daha kolay yapılabilmesi, çok iyi termal

kararlılığa sahip olmaları ve birçok organik çözücüdeki çözünürlüklerinin iyi olmasıdır [67-69].

Azo bileşikleri; tekstil, ilaç, kağıt, plastik, boya ve kozmetik endüstrisinde kullanılır. Ayrıca; kimyasal analizlerde (indikatör olarak), matbaacılıkta (mürekkep olarak), biyolojik araştırmalarda (hücre boyanmasında) ve gıdalarda (renkleştirici olarak) kullanılan bileşiklerdir. Azo metal kompleksleri inorganik ve koordinasyon kimyası açısından önemlidir. Ligand olarak geçiş metalleri ile koordinasyon sayısı farklı sağlam kompleksler oluştururlar. Kompleks oluşturma özelliklerinden yararlanılarak eser metal analizlerinde de kullanılabilirler [70, 71].

Metal kompleks boyaları matbaacılıkta ve birçok farklı sektörde (resim, tekstil, mordan) kullanılmaktadır. Ayrıca azo boyaları metal iyonlarının kompleksometrik titrasyonlarında kullanılır. En önemli metal-kompleks boyaları; *o*-karboksihidroksiazoz, *o*-hidroksiaminoazo ve *o*-dihidroksiazoz ve *o*-karboksihidroksi-azometin boyalarından sentezlenir. Halkalı grup, çoğunlukla benzen, naftalin ya da pirazolon gibi aromatik bir yapıya sahiptir, fakat piridin, tiyazol gibi heterosiklik halkalı azo ligandlarında kullanılmaktadır. Boyaların hepsi üç dişli ligandlardır ve metal iyonları ile üç bağ oluştururlar.

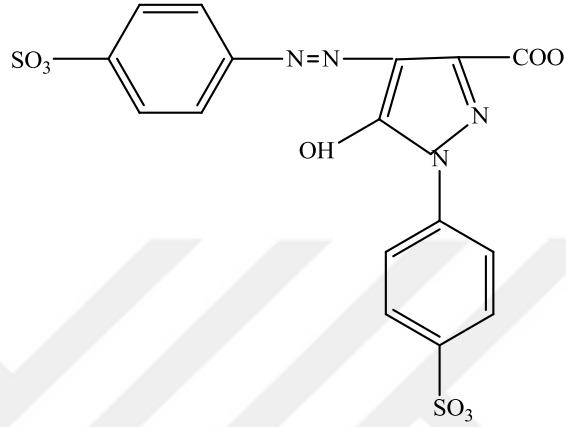
Heterosiklik halkalar içeren azo bileşiklerinin bir kısmı kanser tedavisinde kullanılmakta ve çoğunun önemli biyolojik etkinliğe sahip olduğu bilinmektedir. Aspirin, asetaminofen ve kafein bileşikleri içeren ağrı kesiciler migren tedavisinde kullanılmaktadır [72].

Azo grubu içeren bileşikler genel olarak akademik çalışmalar ve endüstride kullanım açısından çok önemlidir. Azo türevleri ve metal kompleksleri sentetik deri ve vinil polimerlerin boyanmasında çok önemlidir. Diğer taraftan, azobileşikleri kanser tedavisinde, DNA ve RNA inhibisyonu, azot tespiti, protein sentezi gibi biyolojik reaksiyonlar içinde önemli olduğu bilinmektedir [73].

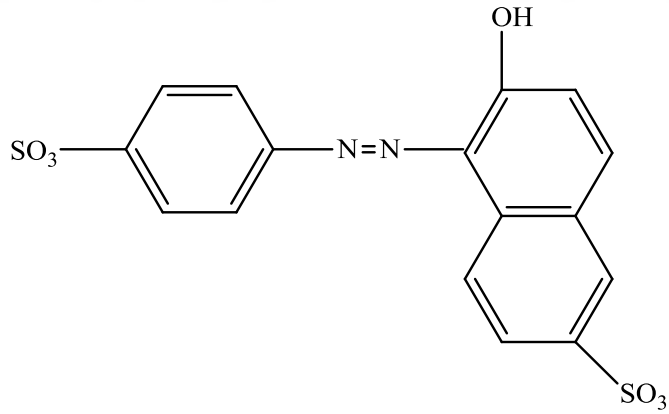
Sentetik organik boya endüstrisinin en eski sınıf boyalarından olan azo bileşikleri, tekstil liflerinin boyanması, organik sentezler, biyomedikal çalışmalar gibi gelişmiş

uygulamalarda, sıvı kristal ekranlar, elektrooptik araçlar ve yazıcı mürekkebi gibi yüksek teknoloji alanlarında da kullanılmaktadırlar [74].

Endüstride katkı maddesi olarak kullanılmakta olan bazı azo bileşikleri aşağıda verilmiştir (Şekil 2.11 - 2.14).

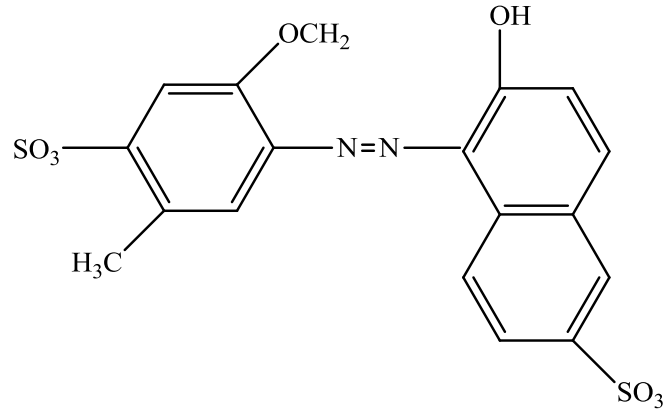


Şekil 2.11. Tartrazin molekül yapısı (E102)

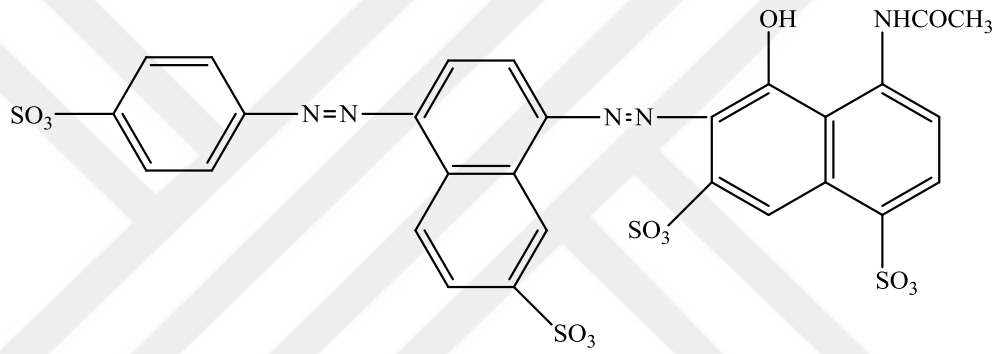


Şekil 2.12. Sunset Sarı molekül yapısı (E110)





Şekil 2.13. Allura Kırmızı molekül yapısı (E129)



Şekil 2.14. Parlak Siyah molekül yapısı (E151)

## 2.10. Literatür Araştırması

Azo grubu içeren bileşikler ve kompleksleri, farklı amaçlarla kimyanın çeşitli alanlarında kullanım alanına sahiptirler. Boyarmadde olarak da kullanılan azo bileşikleri ve metal komplekslerinin bazı biyolojik reaksiyonlarda ligand veya etkin madde olarak görev yaptığı bilinmektedir. Azo kompleksleri ile ilgili bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Kılınçarslan (1999), 2-klor-4-nitro-2-hidroksi-5-*ter*-butil azobenzen, 2-klor-4-nitro-2-hidroksi-5-*sec*-butil azobenzen, 4-nitro-2-hidroksi-5-*ter*-butil azobenzen azo boyarmaddelerinin Cu, Co ve Ni geçiş metalleri ile komplekslerini sentezlemiştir. Bu komplekslerin yapıları elementel analiz, IR, UV-vis, Job metodu, manyetik süsseptibilite ölçümleri gibi yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır [62].

Bozok (2005), suda kolay çözünen, suya ve ışığa dayanıklı yüksek saflıkta yeni bir azo ligandı ve Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlenmiştir. Analitik ve spektroskopik yöntemlerle bileşiklerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sentezlenen kompleksler tekstil elyaflarına (selülozik elyaf, pamuk ve viskon) uygulanarak uluslararası standartlardan Marks & Spencer ve ISO 105'e göre yıkama, ter, sürtme ve ışık haslıkları incelenmiştir. Çalışma sonucunda amaca uygun olarak suda çok kolay çözünen, yıkama haslığı yüksek, boyama sonucunda açık renkler veren reaktif boyarmadde ve metal kompleksleri elde edilmiştir [39].

Çanakçı ve arkadaşları (2006), 2,7-dihidroksi ve 1,6-dihidroksinaftalin içeren azo boyarmaddeleri sentezlemiş ve bu komplekslerin oksidatif polikondensasyon yöntemi kullanılarak polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen monomer ve polimerlerin Co(II), Cu(II), Ni(II) metal iyonları ile kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bütün azo boyarmaddelerinin yapıları FT-IR, UV-vis, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR ve Elementel analiz teknikleri ile incelenmiştir. Boyarmaddelerin pamuklu kumaş üzerindeki renk haslıkları tespit edilmiş. Ayrıca antibakteriyal ve antifungal etkileri Gram (-) ve Gram (+) bakteriler üzerinde incelenmiştir [45].

Kabalıcılar (2007), 4-(2-piridilazo)rezorsinol (PAR) ve 4-(2-tiyazolilazo)rezorsinol (TAR)'ün pKa değerlerini, % 50, % 60 ve % 70 (v/v) metanol-su ikili karışımlarında 25 °C de potansiyometrik yöntemle tayin etmiştir. pKa değerlerinin çalışılan bileşim aralığında değişimi incelenmiştir [50]. Ayrıca çalışmada bu iki azo ligandının çeşitli geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlenip, yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler yardımıyla aydınlatılmıştır. Ayrıca komplekslerin termal bozunmaları, TG/DTA diyagramlarından faydalanılarak incelenmiştir [1, 75].

Ahmed ve çalışma arkadaşları (2011) yaptıkları çalışmada, *p*-aminobenzoik asit, *o*-anisidin, *o*-nitroanilin ve *p*-bromoanilin ile salisilaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşan maddelerin üre ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu yeni azo-azometin ligandları elde etmişlerdir ve bu ligandların Ag(I), Cu(II), Zn(II) ve Hg(II) komplekslerini hazırlamışlardır. Serbest ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, <sup>1</sup>H NMR ve UV-vis spektrumları kullanılarak aydınlatılmıştır. Elektrolit olan ve olmayan türler molar iletkenlik ölçümlerine dayalı olarak tespit edilmiştir. Bileşiklerin termal

özellikleri TG/DTA ölçümleri ile tespit edilmiş, komplekslerin kararlılık sabitleri potansiyometrik yöntemlerle tespit edilmiştir [72].

Alaghaz ve çalışma arkadaşları (2014) azo grubu bulunduran Schiff bazı ligandları sentezlemişler. Bu liganların Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II), Pt(IV), Fe(III) ve Cr(III) metal iyonlarıyla yeni komplekslerini elde etmişlerdir. Manyetik susseptibilite, iletkenlik ölçümleri yanı sıra elementel, spektroskopik ve termal analizler yeni hazırlanan ligan ve komplekslerin yapısını aydınlatmak için kullanılmıştır. Ayrıca bileşiklerin çeşitli bakteri ve mayalara karşı antimikrobiyal aktiviteleride incelenmiştir [74]. Bu tür ligandlar ve komplekslerinin sentezi ve antimikrobiyal aktiviteleri üzerine yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır [76-80].

4-(2-Piridilazo)rezorsinol ve 4-(2-tiyazolilazo)rezorsinol gibi özellikle tiyazolilazo ve piridilazo grubu bulunduran azo boyar maddeleri birçok metalle kararlı kompleksler oluşturabilmektedirler. Bu özelliklerinden dolayı gerek çözücü ortamında yapılan analitik çalışmalarda gerekse katı olarak elde edilen komplekslerin sentezinde uzun süredir ligan olarak kullanılmaktadır. Bu tür ligandların çözelti ortamında kompleksleri oluşturularak, komplekslerin kararlılık sabitlerinin ve bu konudaki bazı parametrelerin hesaplanması ile ilgili çalışmalarda bulunmaktadır [81, 82]. Ayrıca katı komplekslerin elde edilip termal, katalitik ve biyolojik aktive özelliklerinin incelendiği çalışmalarda bulunmaktadır[83-89].

Son yıllarda azo ligandları ile birlikte başka ligandlar kullanılarak sentezlenen komplekslerle ilgili çalışmalar yapılmaktadır [90, 91]. Bu tür komplekslerin her iki liganın da özelliklerini taşıdığı için biyolojik, katalitik olarak daha etkin olduğu görülmüştür. Bu konuda yapılmış bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Yamgar ve çalışma arkadaşları (2011) üç farklı tiyazolilazo liganı ile azid ya da tiyosiyonat ligandları kullanarak karışık liganlı Cd(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezleyip spektral karakterizasyonlarını yapmışlar, termal ve fotoluminesans özelliklerini incelemişlerdir [92].

Azo ligandları ile 2,2'-bipiridin, 1,10-fenantrolin gibi çift dişli liganlardan elde edilen karışık ligandlı geçiş metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve çeşitli fiziksel özelliklerini ve biyolojik aktivitelerini inceleyen çalışmalarda bulunmaktadır [93-95].

Sastry ve çalışma arkadaşları (1990), 4-(2-piridilazo)rezorsinol ligandı ile Co(III), Ni(II) ve Zn(II) nitrat tuzları kullanarak 1,10-fenantrolin ve 2,2'-bipiridin içeren karışık ligandlı kompleksler sentezlemiş ve karakterizasyonlarını yapmışlardır. Bu çalışmada asetat tuzları kullanılmış, ayrıca azo ligandı olarak 4-(2-tiyazolilazo)rezorsinol kullanılarak da karışık ligandlı kompleksler sentezlenmiştir [96].

Sau ve Byabartta (2015) çalışmalarında çeşitli azo ligandları ve 1,10-fenantrolin kullanarak karışık ligandlı bakır kompleksleri sentezleyip spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonlarını yapmışlar, elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir [97].

Yukarıda bazıları verildiği gibi, literatürlerde PAR, TAR ya da benzer ligandlar ile metal komplekslerinin sentezi ve bu bileşiklerin biyolojik, termal, katalitik özellikleri ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Ayrıca azo ligandları ile birlikte başka ligandların kullanıldığı karışık ligandlı metal kompleksleri ile ilgili çalışmalarda bulunmaktadır. Fakat azo ligandı olarak PAR, TAR ile 2,2'-bipiridin, 1,10-fenantrolin ligandları ve bizim kullandığımız tüm metal tuzları ile kompleksleri ve bunların çeşitli yöntemler kullanılarak karakterizasyonu ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada PAR ve TAR ligandları ile karışık ligandlı azo Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiş ve sentezlenen tüm komplekslerin yapıları ve bazı özellikleri, çeşitli spektroskopik ve termal yöntemler kullanılarak belirlenmiştir.

## BÖLÜM 3

### MATERYAL – YÖNTEM VE BULGULAR

#### 3.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich gibi firmalardan temin edildi. Deneyleerde PAR, TAR,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aseton, metanol, 2,2- bipiridin, 1,10-fenantrolin, kullanıldı.

#### 3.2. Kullanılan Aletler

IR Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrometresi

Nevşehir Hacıbekaş Veli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-  
NEVŞEHİR

Elementel Analiz: LECO CHNS-932 Elementel Analiz Cihazı

Süleyman Demirel Üniversitesi Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve  
Uygulama Merkezi- ISPARTA

Termal Analiz: Perkin Elmer Diamond TG DTA Termal Analiz Cihazı

Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi- KAYSERİ

Manyetik Susseptibilite: Alfa Manyetik Susseptibilite Cihazı

Nevşehir Hacıbekaş Veli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-  
NEVŞEHİR

Erime Noktası Tayini: EZ-MeltAutomated Melting Point Apparatus

Nevşehir Hacıbekaş Veli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-  
NEVŞEHİR

İletkenlik Ölçümleri: WTW COND 3110 SET1 İletkenlik ölçüm cihazı

Nevşehir Hacıbekaş Veli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-  
NEVŞEHİR

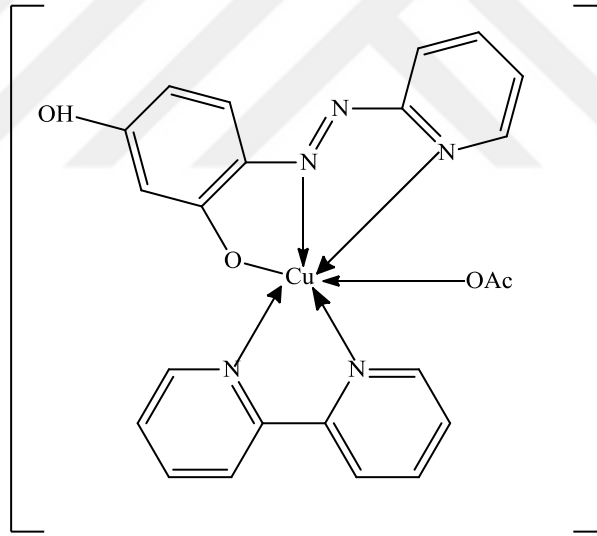
### 3.3. Çalışma Metodu

Bu çalışmada PAR ve TAR azo ligandı olarak, ikincil ligand olarak ise 2,2'-bipiridin ve 1,10-fenantrolin çift dişli ligandları kullanılmıştır. Bu ligandların Mn(II), Co(II), Ni(II) Cu(II) ve Zn(II) asetat tuzları ile reaksiyonundan karışık ligandlı azo kompleksleri benzer literatürlerden faydalanılarak elde edilmiştir [96-98]. Elde edilen tüm maddelerin yapıları FT-IR, element analizi, iletkenlik ölçümleri, TG/DTA, manyetik susseptibilite yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

### 3.4. Deneysel Bölüm

#### 3.4.1. Komplekslerin sentezi

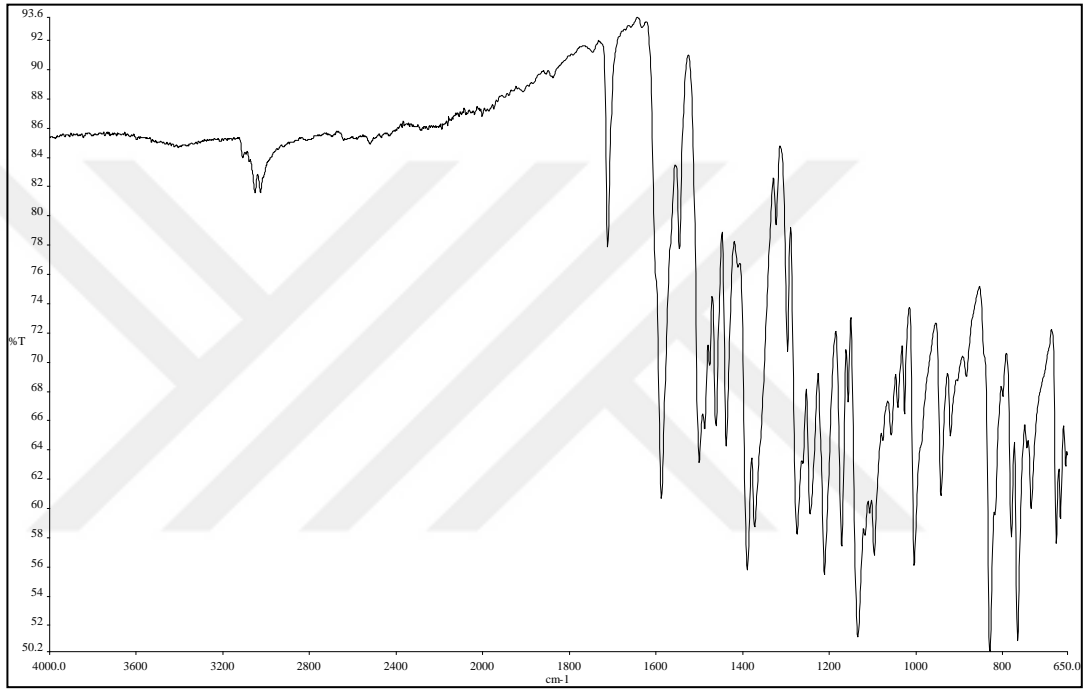
##### 3.4.1.1 [Cu(PAR)(Bpy)AcO]·H<sub>2</sub>O (1) kompleksinin sentezi



Şekil 3.1. [Cu(PAR)(Bpy)AcO]·H<sub>2</sub>O kompleksinin yapısı

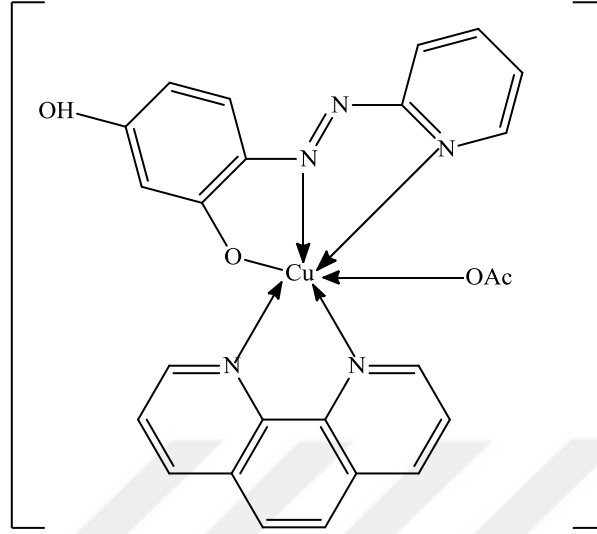
PAR (0,9 mmol; 0,194 g) 25 mL asetonunda çözüldü. Geri soğutucu altında 30 dakika 50°C'de ısıtılıp karıştırıldı. Bu çözeltinin üzerine 15 mL metanolde çözülen Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0,9 mmol; 0,18 g) ve 15 mL asetonunda çözülen 2,2'-bipiridin (0,9 mmol; 0,14 g) eklendi. Oluşan bu kırmızı-pembe renkli karışım 3 saat 50°C'de karıştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gün bekletildi. Çöken madde süzildükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.

Renk koyu pembe, verim = % 21, erime noktası = 238 °C, molekül ağırlığı = 510,97 g/mol, molekül formülü =  $C_{23}H_{21}N_5O_5Cu$ , element analizi teorik (deneysel): % C: 54,06(53,67); H: 4,14 (4,03); N: 13,71(14,42), B.M( $\mu_{eff}$ ) = 1,69; İletkenlik ( $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ ) = 9,5; IR ( $cm^{-1}$ ) (Şekil 3.2)  $\nu(C=N)$  1587  $\delta$ ;  $\nu(N=N)$  1545  $\delta$ ;  $\nu(bpy)$  1499 o;  $\nu(AcO)$  1388, 1437 o;  $\nu(C-O)$  1211  $\delta$ ;  $\nu(H_2O)$  779  $\delta$ . o(IR): orta,  $\delta$ (IR): şiddetli, g(IR): geniş, z(IR): zayıf.



Şekil 3.2.  $[Cu(PAR)(Bpy)AcO] \cdot H_2O$  kompleksinin FT-IR Spektrumu

### 3.4.1.2. [Cu(PAR)(Phen)AcO]·H<sub>2</sub>O (2) kompleksinin sentezi

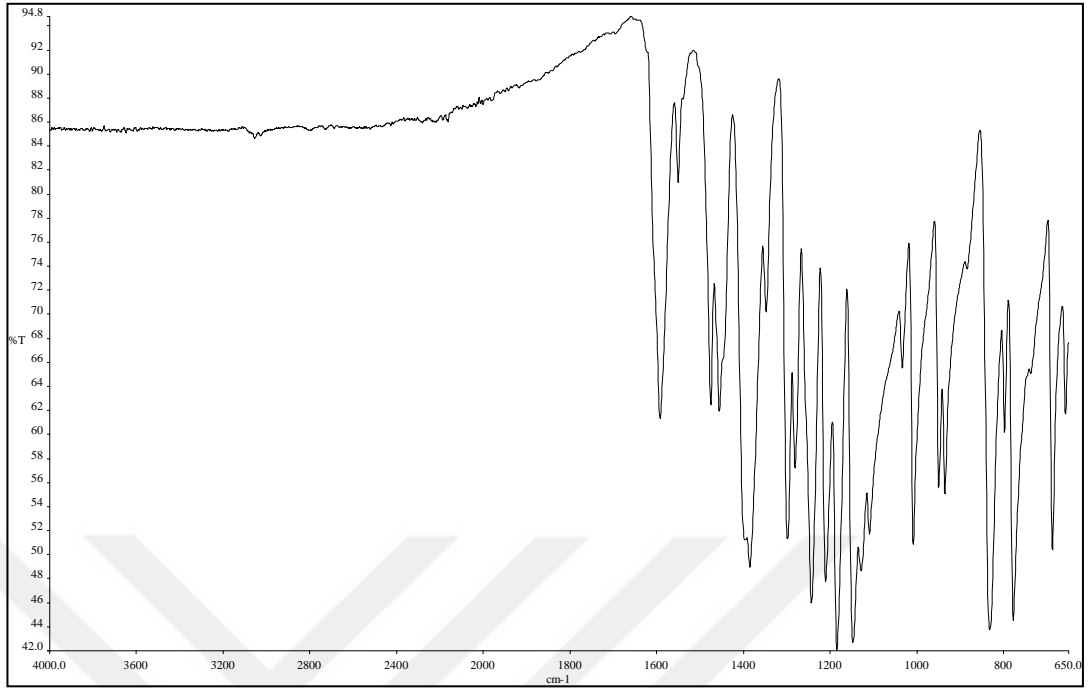


Şekil 3.3. [Cu(PAR)(Phen)AcO]·H<sub>2</sub>O kompleksinin yapısı

PAR (1,8 mmol; 0,387 g) 25 mL asetonda çözüldü. Geri soğutucu altında 30 dakika 50°C’de ısıtılıp karıştırıldı. Bu çözeltinin üzerine 15 mL metanolde çözülen Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (1,8 mmol; 0,359 g) ve 15 mL asetonda çözülen 1,10- fenantrolin (1,8 mmol; 0,356 g) eklendi. Oluşan bu kırmızı-kahverengi renkli karışım 3 saat 50°C’de karıştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gün bekletildi. Çöken madde süzildükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.

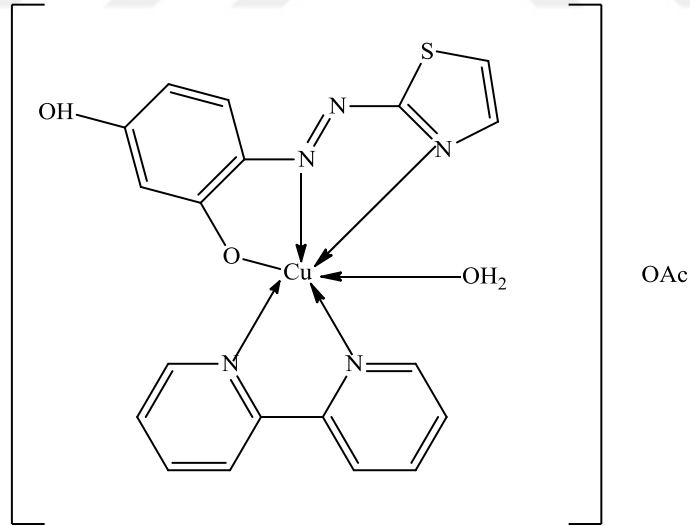
Renk= koyu kırmızı-siyah, verim= % 25,31; erime noktası >350 °C, molekül ağırlığı = 535,01 g/mol, molekül formülü = C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>Cu, element analizi teorik (deneysel) % C: 56,12(49,79); H: 3,96(2,93); N: 13,09(17,22), B.M(μ<sub>eff</sub>)= 1,65; İletkenlik (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>)= 14,9; IR (cm<sup>-1</sup>) (Şekil 3.4) ν(C=N) 1590 ş; ν(N=N); 1550 ş; ν(Phen) 1474 d; ν(AcO) 1385, 1420 ş; ν(C-O) 1208 ş; ν(H<sub>2</sub>O) 668 z; ν(M-O); 656 z.





Şekil 3.4. [Cu(PAR)(Phen)AcO]·H<sub>2</sub>O kompleksinin FT-IR Spektrumu

### 3.4.1.3. [Cu(TAR)(Bpy)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O (3) kompleksinin sentezi

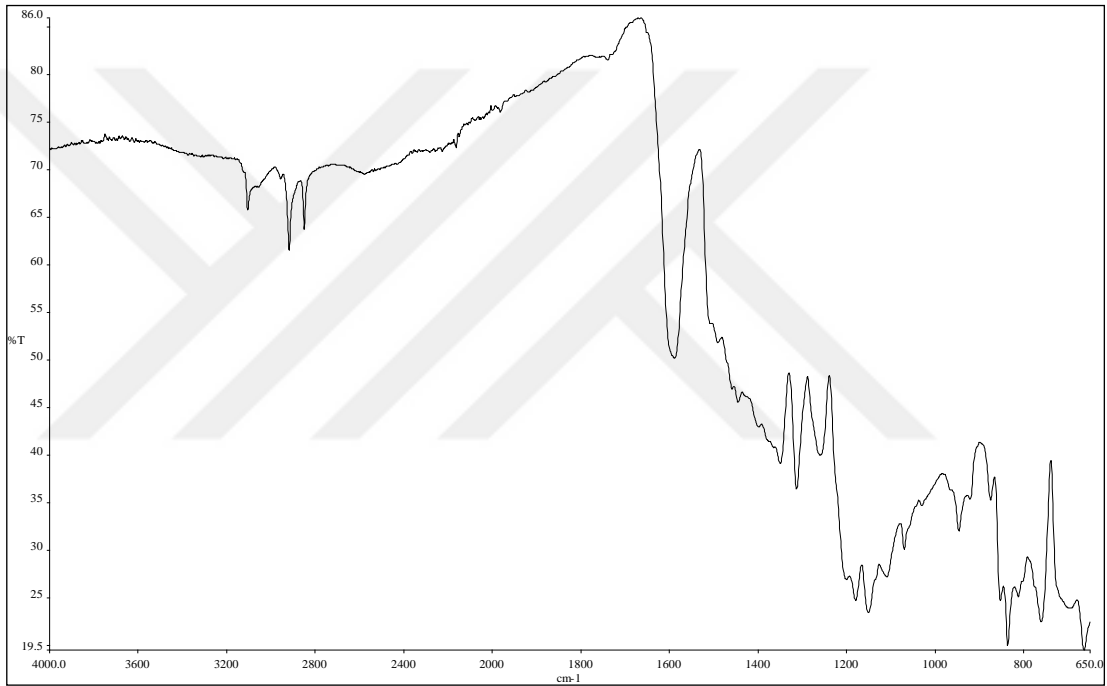


Şekil 3.5. [Cu(TAR)(Bpy)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O kompleksinin yapısı

TAR (1,8 mmol; 0,398 g) 25 mL asetonunda çözüldü. Geri soğutucu altında 30 dakika 50°C'de ısıtılıp karıştırıldı. Bu çözeltinin üzerine 15 mL metanolde çözülen Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (1,8 mmol; 0,359 g) ve 15 mL asetonunda çözülen 2,2'-bipiridin (1,8 mmol; 0,28 g) eklendi. Oluşan bu kırmızı-pembe renkli karışım 3 saat 50°C'de

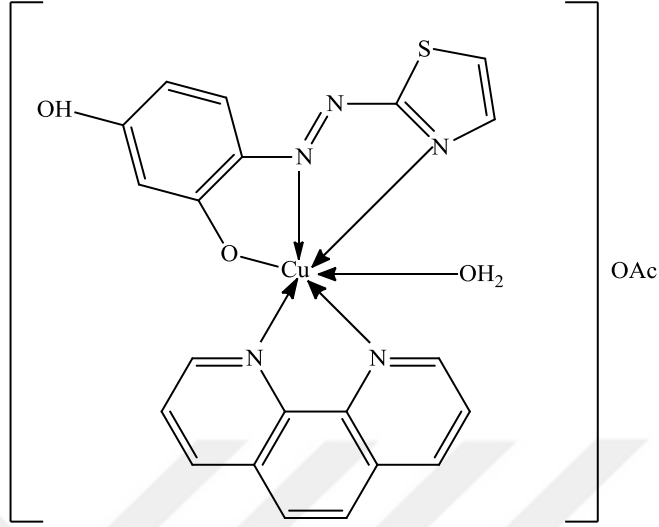
karıştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gün bekletildi. Çöken madde süzöldükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.

Renk= koyu pembe, verim= % 69, erime noktası >350 °C, moleköl ağırlığı = 534,99 g/mol, moleköl formölü = C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>SCu, element analizi teorik(deneysel) % C: 48,79 (48,32); H: 3,70(3,28); N: 13,55(13,79); S: 6,20(5,87), B.M( $\mu_{\text{eff}}$ )= 1,69; İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) = 65,6; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Şekil 3.6)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1591 ş;  $\nu(\text{bpy})$  1587 ş;  $\nu(\text{N}=\text{N})$  1550 ş;  $\nu(\text{AcO})$  1438, 1349 ş;  $\nu(\text{C}-\text{O})$  1242 ş;  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  760 z;  $\nu(\text{M}-\text{O})$ ; 650 z.



Şekil 3.6. [Cu(TAR)(Bpy)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O kompleksinin FT-IR Spektrumu

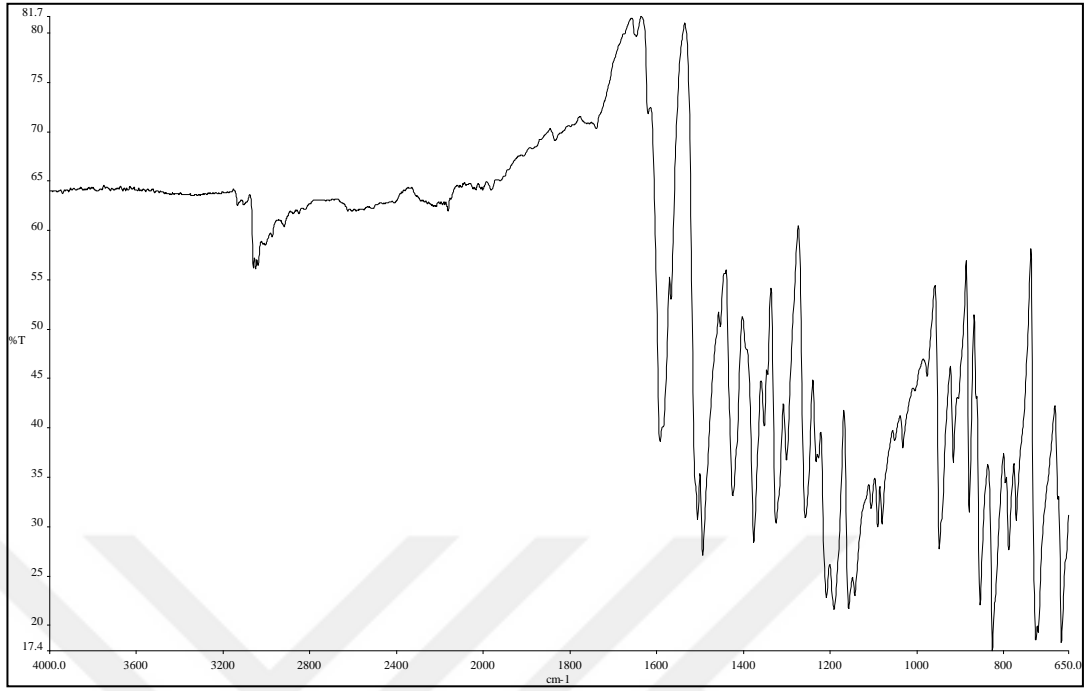
#### 3.4.1.4. [Cu(TAR)(Phen)H<sub>2</sub>O]AcO (4) kompleksinin sentezi



Şekil 3.7. [Cu(TAR)(Phen)H<sub>2</sub>O]AcO kompleksinin yapısı

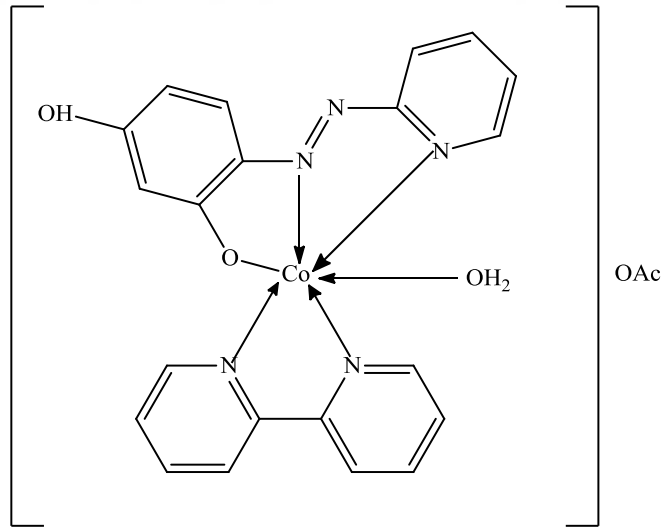
TAR (1,8 mmol; 0,398 g) 25 mL asetonda çözüldü. Geri soğutucu altında 30 dakika 50°C’de ısıtılıp karıştırıldı. Bu çözeltinin üzerine 15 mL metanolde çözülen Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (1,8 mmol; 0,359 g) ve 15 mL asetonda çözülen 1,10- fenantrolin (1,8 mmol; 0,356 g) eklendi. Oluşan bu kırmızı-pembe renkli karışım 3 saat 50°C’de karıştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gün bekletildi. Çöken madde süzildükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.

Renk= koyu yeşilimsi-siyah, verim= % 33,78; erime noktası = 240 °C, molekül ağırlığı = 541,04 g/mol, molekül formülü = C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>SCu, element analizi teorik (deneysel) % C: 51,06(50,87); H: 3,54(3,84); N: 12,94(12,72); S: 5,93(6,28), B.M(μ<sub>eff</sub>)= 1,85; İletkenlik (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>)=50,9; IR (cm<sup>-1</sup>) (Şekil 3.8) ν(C=N) 1591 ş; ν(phen) 1505 ş; ν(N=N) 1493 ş; ν(AcO) 1375, 1424 ş; ν(C-O) 1208 ş; ν(H<sub>2</sub>O) 774 z; ν(M-O) 666 z.



Şekil 3.8. [Cu(TAR)(Phen)H<sub>2</sub>O]AcO kompleksinin FT-IR Spektrumu

#### 3.4.1.5. [Co(PAR)(Bpy)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O (5) kompleksinin sentezi

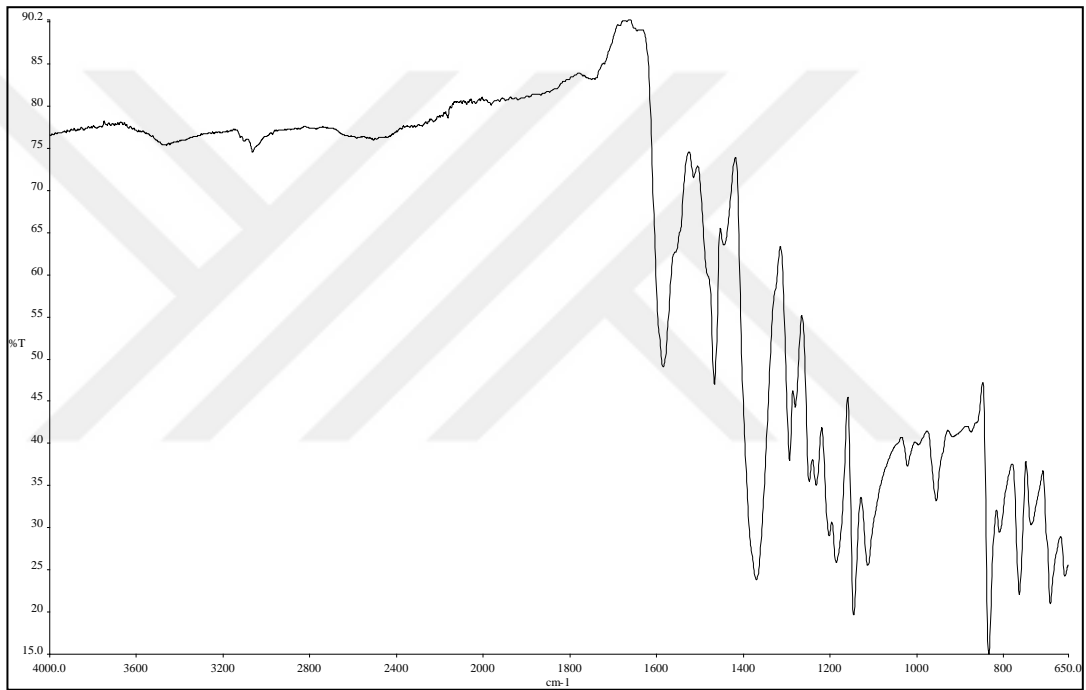


Şekil 3.9. [Co(PAR)(Bpy)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O kompleksinin yapısı

PAR (1,5 mmol; 0,323 g) 25 mL asetonda çözüldü. Geri soğutucu altında 30 dakika 50°C'de ısıtılıp karıştırıldı. Bu çözeltinin üzerine 15 mL metanolde çözülen Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1,5 mmol; 0,374 g) ve 15 mL asetonda çözülen 2,2'- bipyridin (1,5 mmol; 0,234 g) eklendi. Oluşan bu kırmızı-pembe renkli karışım 3 saat 50°C'de

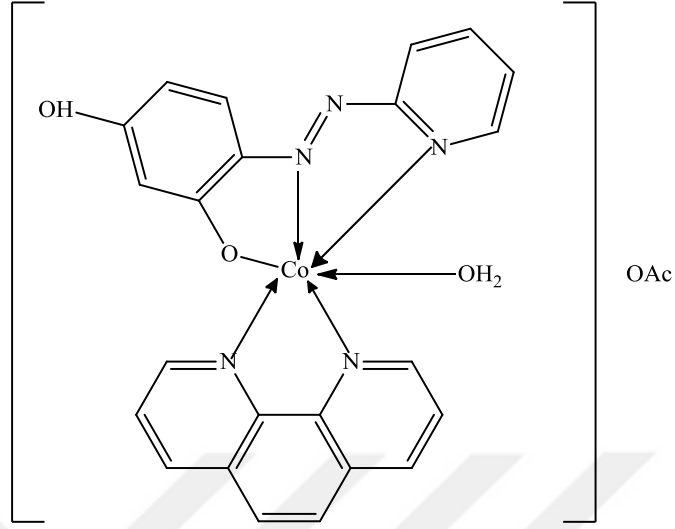
karıştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gün bekletildi. Çöken madde süzöldükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.

Renk = koyu mor - siyah, verim = % 58, erime noktası >350 °C, moleköl ağırlığı = 524,38 g/mol, moleköl formölü = C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>Co, element analizi teorik(deneysel) % C: 54,55(54,18); H: 4,18(3,63); N: 13,83(13,66), B.M( $\mu_{\text{eff}}$ )= 1,33; İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )= 51,2; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Şekil 3.10)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1584 ş;  $\nu(\text{bpy})$  1466 d;  $\nu(\text{AcO})$  1466, 1369 ş;  $\nu(\text{C}-\text{O})$  1231 ş;  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  763 z;  $\nu(\text{M}-\text{O})$ ; 692 z.



Şekil 3.10. [Co(PAR)(Bpy)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O kompleksinin FT-IR Spektrumu

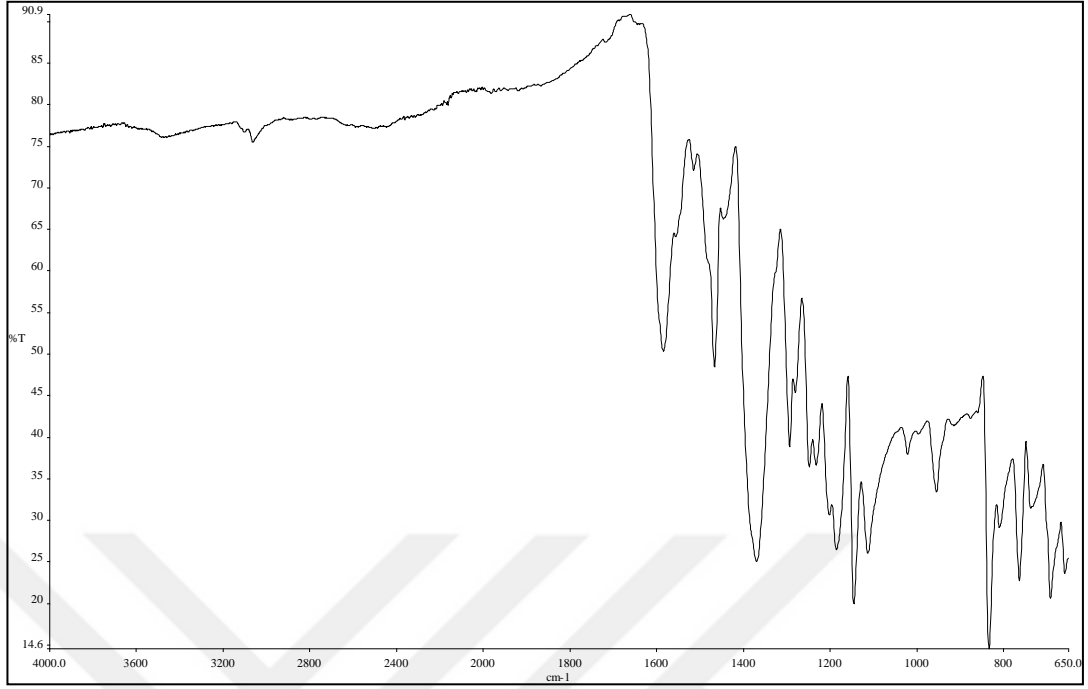
### 3.4.1.6. [Co(PAR)(Phen)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O (6) kompleksinin sentezi



Şekil 3.11. [Co(PAR)(Phen)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O kompleksinin yapısı

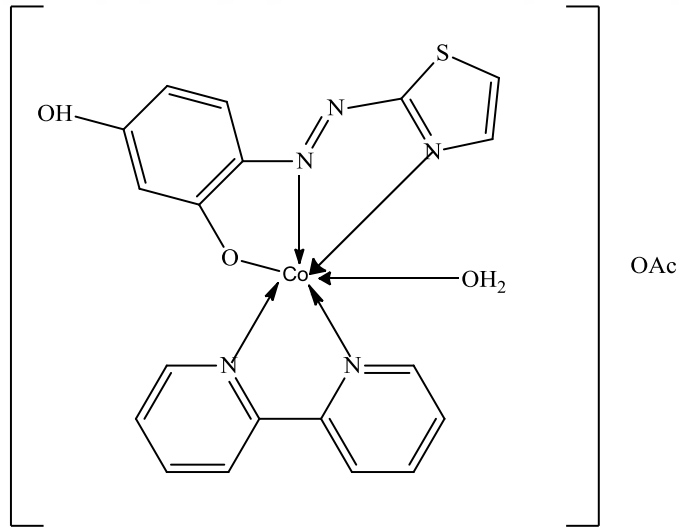
PAR (1,5 mmol; 0,323 g) 25 mL asetonda çözüldü. Geri soğutucu altında 30 dakika 50°C’de ısıtılıp karıştırıldı. Bu çözeltinin üzerine 15 mL metanolde çözülen Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1,5 mmol; 0,474 g) ve 15 mL asetonda çözülen 1,10- fenantrolin (1,5 mmol; 0,297 g) eklendi. Oluşan bu kırmızı-kahverengi renkli karışım 3 saat 50°C’de karıştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gün bekletildi. Çöken madde süzildükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.

Renk= koyu siyah, verim= % 36, erime noktası >350 °C, molekül ağırlığı = 548,40 g/mol, molekül formülü = C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>Co, element analizi teorik(deneysel) % C: 56,6 (56,86); H: 3,99(3,74); N: 13,20(13,13), B.M(μ<sub>eff</sub>)= 1,08; İletkenlik (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>)= 48,3; IR (cm<sup>-1</sup>) (Şekil 3.12) ν(C=N) 1584 ş; ν(N=N) 1511 ş; ν(phen) 1466 d; ν(AcO) 1369, 1430 z; ν(C-O) 1231 ş; ν(H<sub>2</sub>O) 760 z; ν(M-O) 691 z.



Şekil 3.12. [Co(PAR)(Phen)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O kompleksinin FT-IR Spektrumu

### 3.4.1.7. [Co(TAR)(Bpy)H<sub>2</sub>O]AcO (7) kompleksinin sentezi

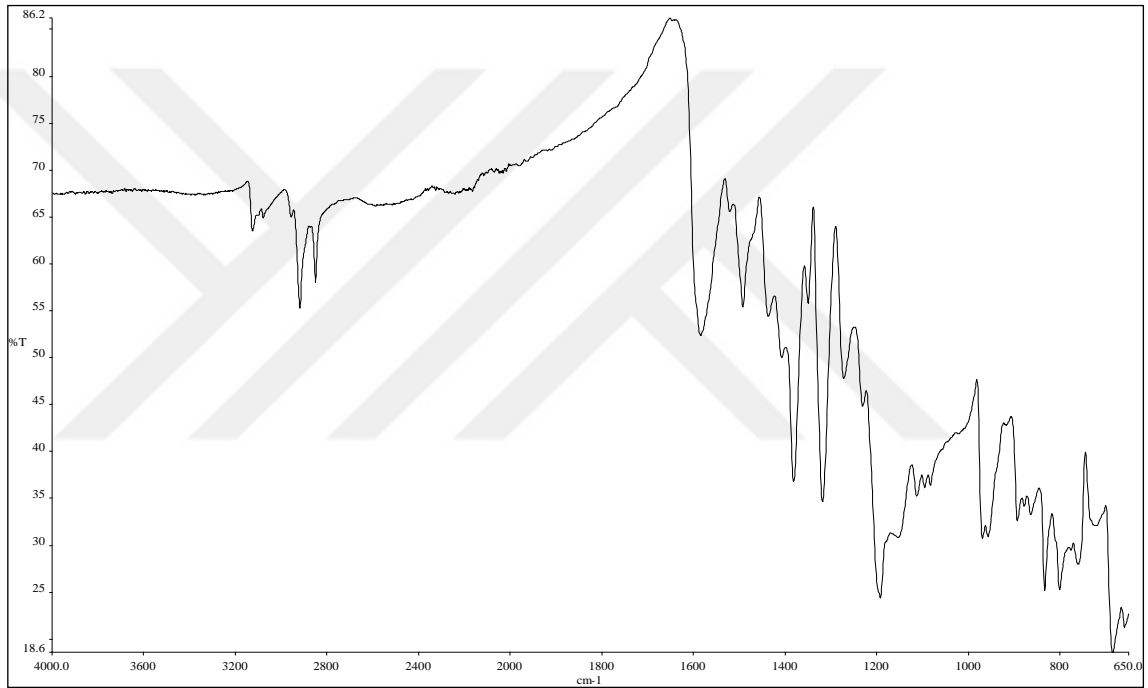


Şekil 3.13. [Co(TAR)(Bpy)H<sub>2</sub>O]AcO kompleksinin yapısı

TAR (0,9 mmol; 0,199 g) 25 mL asetonunda çözüldü. Geri soğutucu altında 30 dakika 50°C'de ısıtılıp karıştırıldı. Bu çözeltinin üzerine 15 mL metanolde çözülen Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,9 mmol; 0,224 g) ve 15 mL asetonunda çözülen 2,2'- bipyridin (0,9 mmol; 0,14 g) eklendi. Oluşan bu kırmızı-pembe renkli karışım 3 saat 50°C'de

karıştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gün bekletildi. Çöken madde süzüldükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.

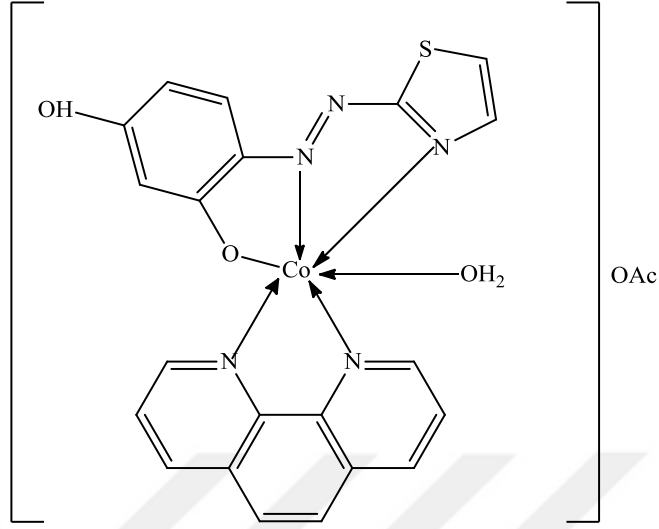
Renk= koyu pembe, verim= % 94, erime noktası >350 °C, molekül ağırlığı = 512,39 g/mol, molekül formülü = C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>SCo, element analizi teorik(deneysel) % C: 49,23(48,79); H: 3,73(4,70); N: 13,67(12,09); S: 6,26(6,19), B.M( $\mu_{\text{eff}}$ )= 1,23, İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )= 70,1; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Şekil 3.14)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1583  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{bpy})$  1491  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{AcO})$  1381, 1436  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}-\text{O})$  1229  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  800  $\text{cm}^{-1}$ .



Şekil 3.14. [Co(TAR)(Bpy)H<sub>2</sub>O]AcO kompleksinin FT-IR Spektrumu



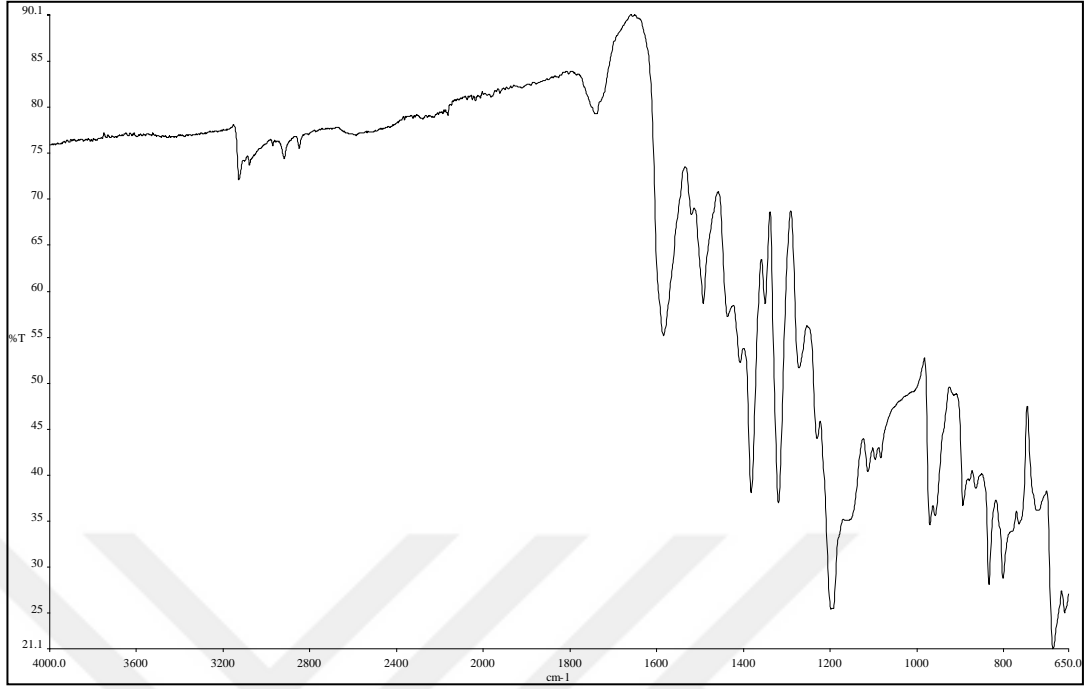
### 3.4.1.8. [Co(TAR)(Phen)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O (8) kompleksinin sentezi



Şekil 3.15. [Co(TAR)(Phen)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O kompleksinin yapısı

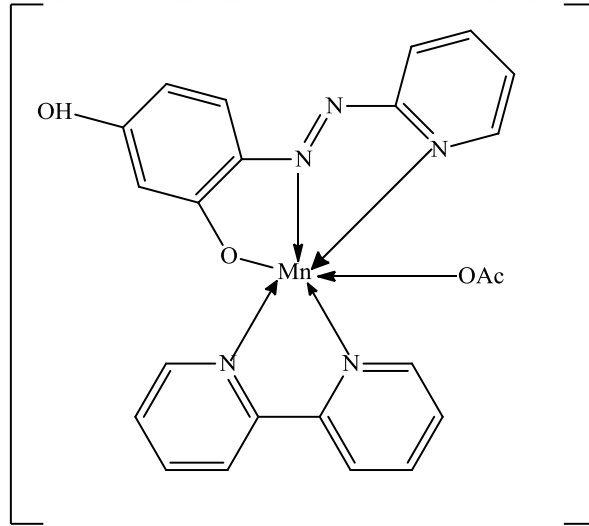
TAR (1,8 mmol; 0,398 g) 25 mL asetonda çözüldü. Geri soğutucu altında 30 dakika 50°C'de ısıtılıp karıştırıldı. Bu çözeltinin üzerine 15 mL metanolde çözülen Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1,8 mmol; 0,448 g) ve 15 mL asetonda çözülen 1,10- fenantrolin (1,8 mmol; 0,356 g) eklendi. Oluşan bu kırmızı-kahverengi renkli karışım 3 saat 50°C'de karıştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gün bekletildi. Çöken madde süzildükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.

Renk= koyu yeşil-siyah, verim = % 31,06; erime noktası >350 °C, molekül ağırlığı = 554,42 g/mol, molekül formülü = C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>SCo, element analizi teorik(deneysel) % C: 51,50(51,83); H: 3,57(3,48); N: 13,06(12,89); S: 5,98(5,81), B.M(μ<sub>eff</sub>)= 1,45; İletkenlik (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>) = 69,3; IR (cm<sup>-1</sup>) (Şekil 3.16) ν(C=N) 1583 ş; ν(phen) 1492 ş; ν(AcO) 1381, 1492 z; ν(C-O) 1271 ş; ν(H<sub>2</sub>O) 801 z; ν(M-O) 723 z.



Şekil 3.16. [Co(TAR)(Phen)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O kompleksinin FT-IR Spektrumu

#### 3.4.1.9. [Mn(PAR)(Bpy)AcO]·H<sub>2</sub>O (9) kompleksinin sentezi

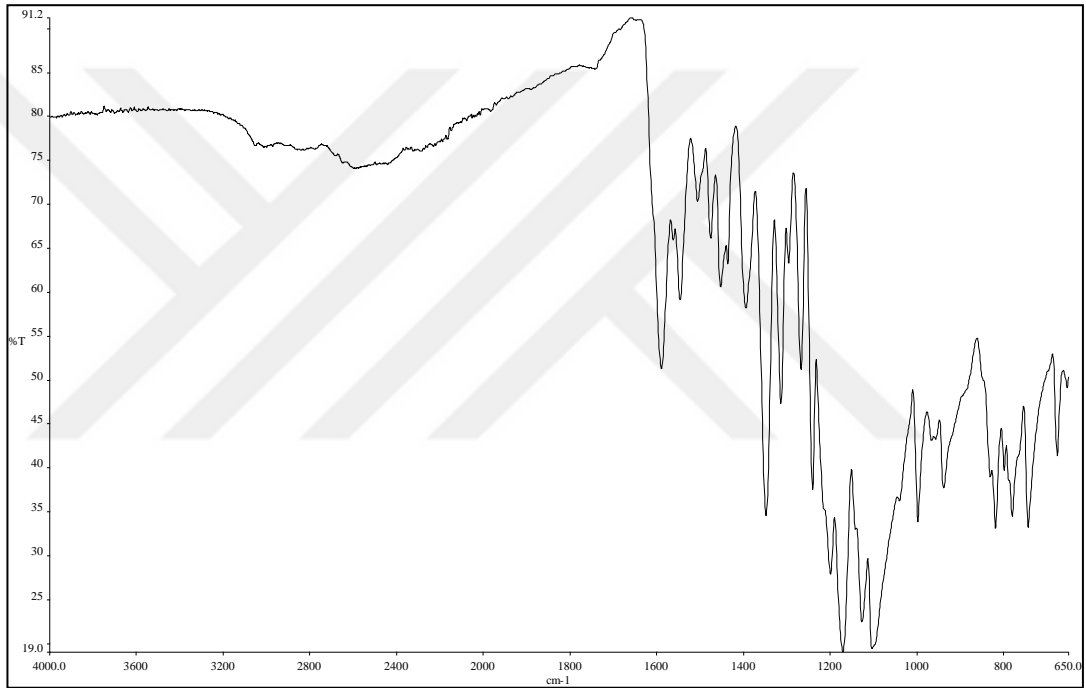


Şekil 3.17. Mn(PAR)(Bpy)AcO]·H<sub>2</sub>O kompleksinin yapısı

PAR (1,5 mmol; 0,323 g) 25 mL asetonda çözüldü. Geri soğutucu altında 30 dakika 50°C'de ısıtılıp karıştırıldı. Bu çözeltinin üzerine 15 mL metanolde çözülen Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1,5 mmol; 0,368 g) ve 15 mL asetonda çözülen 2,2'-bipiridin (1,5 mmol; 0,234 g) eklendi. Oluşan bu kırmızı-pembe renkli karışım 3 saat 50°C'de

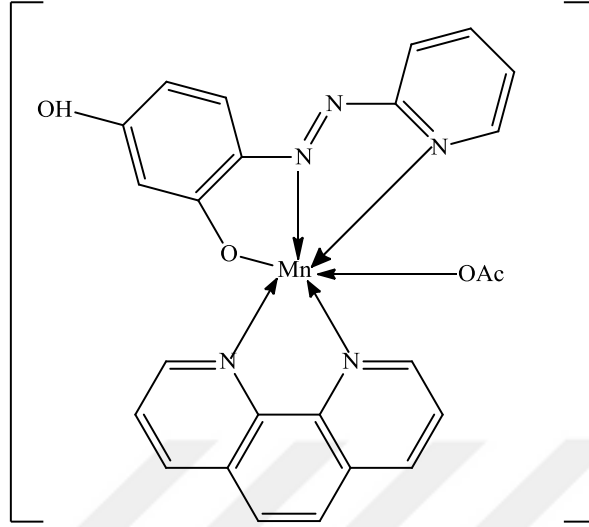
karıştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gün bekletildi. Çöken madde süzöldükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.

Renk= koyu siyah, verim= % 35, erime noktası >350 °C, moleköl ağırlığı = 502,38 g/mol, moleköl formölü = C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>Mn, element analizi teorik(deneysel) % C: 54,99 (54,84); H: 4,21(3,75); N: 13,94(14,30), B.M( $\mu_{\text{eff}}$ )= 4,83; İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )= 14,1; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Şekil 3.18);  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1588 ş;  $\nu(\text{N}=\text{N})$  1545 ş;  $\nu(\text{bpy})$  1452 d;  $\nu(\text{AcO})$  1394, 1435 ş;  $\nu(\text{C}-\text{O})$  1240 ş;  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  798 z;  $\nu(\text{M}-\text{O})$  676 z.



Şekil 3.18. Mn(PAR)(Bpy)AcO]·H<sub>2</sub>O kompleksinin FT-IR Spektrumu

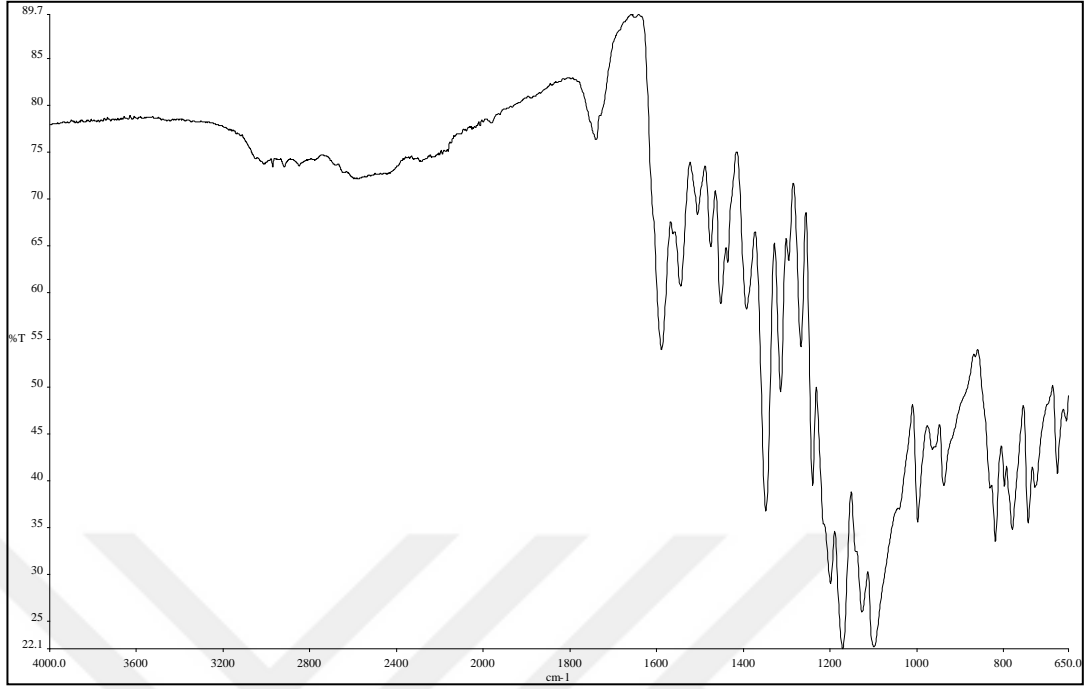
### 3.4.1.10 [Mn(PAR)(Phen)AcO]·H<sub>2</sub>O (10) kompleksinin sentezi



Şekil 3.19. [Mn(PAR)(Phen)AcO]·H<sub>2</sub>O kompleksinin yapısı

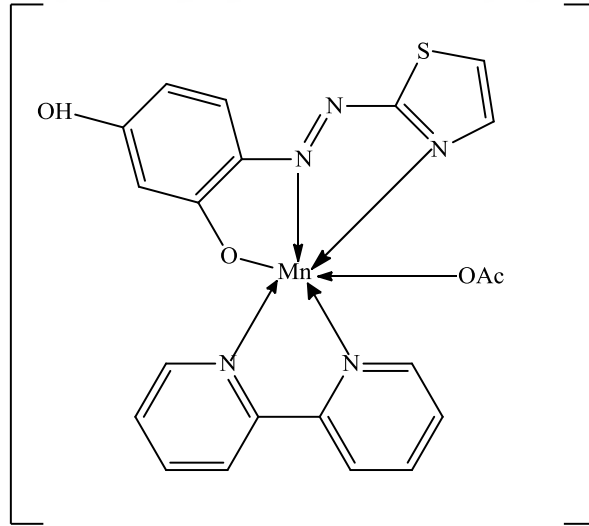
PAR (1,5 mmol; 0,323 g) 25 mL asetonda çözüldü. Geri soğutucu altında 30 dakika 50°C’de ısıtılıp karıştırıldı. Bu çözeltinin üzerine 15 mL metanolde çözülen Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1,5 mmol; 0,368 g) ve 15 mL asetonda çözülen 1,10- fenantrolin (1,5 mmol; 0,297 g) eklendi. Oluşan bu kırmızı-kahverengi renkli karışım 3 saat 50°C’de karıştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gün bekletildi. Çöken madde süzildükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.

Renk= koyu pembe - siyah, verim= % 26,94; erime noktası >350 °C, molekül ağırlığı = 526,40 g/mol, molekül formülü = C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>Mn, element analizi teorik(deneysel) % C: 57,04(57,31); H: 4,02(3,88); N: 13,30(13,78), B.M(μ<sub>eff</sub>)= 5,96; İletkenlik (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>)=15,8; IR (cm<sup>-1</sup>) (Şekil 3.20 ) ν(C=N) 1588 ş; ν(N=N) 1545 ş; ν(phen) 1475 d; ν(AcO) 1347, 1451 ş; ν(C-O) 1198 ş; ν(H<sub>2</sub>O) 818 z; ν(M-O); 676 z.



Şekil 3.20. [Mn(PAR)(Phen)AcO]·H<sub>2</sub>O kompleksinin FT-IR Spektrumu

#### 3.4.1.11. [Mn(TAR)(Bpy)AcO]·2H<sub>2</sub>O (11) kompleksinin sentezi

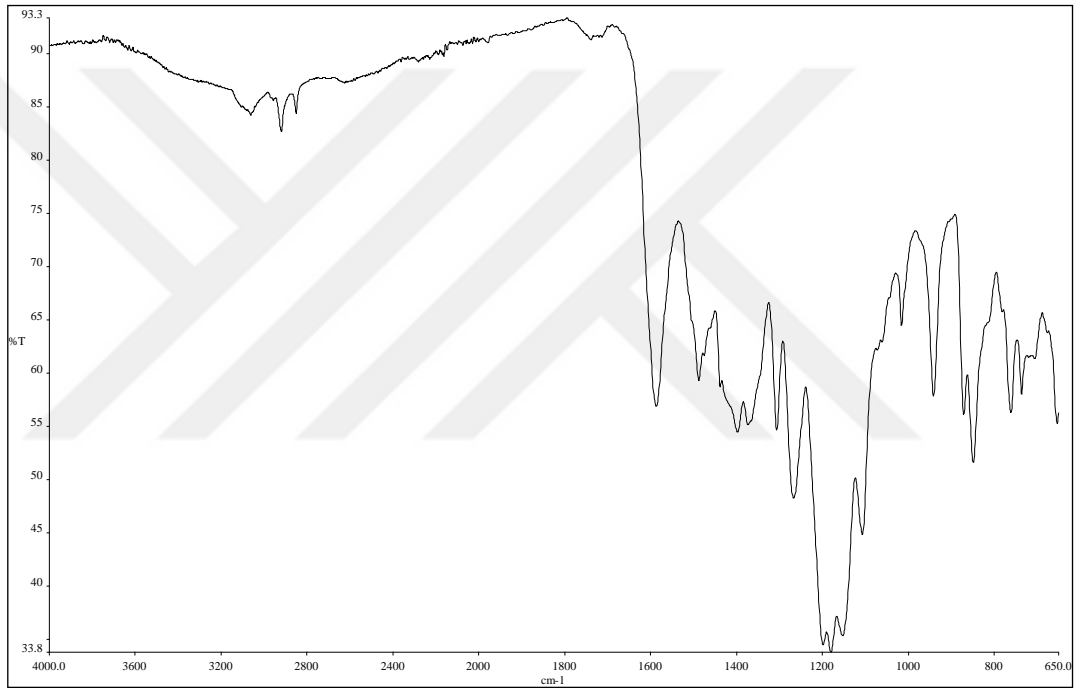


Şekil 3.21. [Mn(TAR)(Bpy)AcO]·2H<sub>2</sub>O kompleksinin yapısı

TAR (1,5 mmol; 0,332 g) 25 mL asetonda çözüldü. Geri soğutucu altında 30 dakika 50°C'de ısıtılıp karıştırıldı. Bu çözeltinin üzerine 15 mL metanolde çözülen Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1,5 mmol; 0,368 g) ve 15 mL asetonda çözülen 2,2'-bipiridin (1,5 mmol; 0,234 g) eklendi. Oluşan bu kırmızı-pembe renkli karışım 3 saat 50°C'de

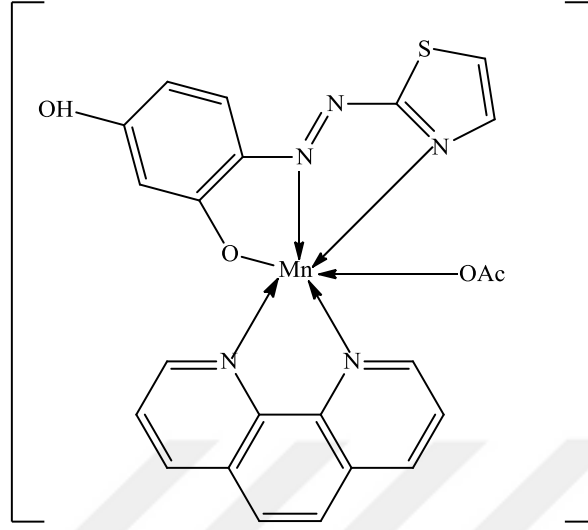
karıştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gün bekletildi. Çöken madde süzöldükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.

Renk= koyu kırmızı, verim= % 41, erime noktası >350 °C, moleköl ağırlığı = 526,41 g/mol, moleköl formölü = C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>SMn, element analizi teorik(deneysel) % C: 49,61 (49,20); H: 3,77(4,25); N:13,78(14,25); S: 6,31(6,25), B.M( $\mu_{\text{eff}}$ )= 5,08; İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )= 17,6; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Şekil 3.22)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1586 ş;  $\nu(\text{N}=\text{N})$  1487 ş;  $\nu(\text{bpy})$  1397 z;  $\nu(\text{AcO})$  1372, 1397 z;  $\nu(\text{C}-\text{O})$  1210 ş;  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  761 z;  $\nu(\text{M}-\text{O})$  650 z.



Şekil 3.22. [Mn(TAR)(Bpy)AcO]·2H<sub>2</sub>O kompleksinin FT-IR Spektrumu

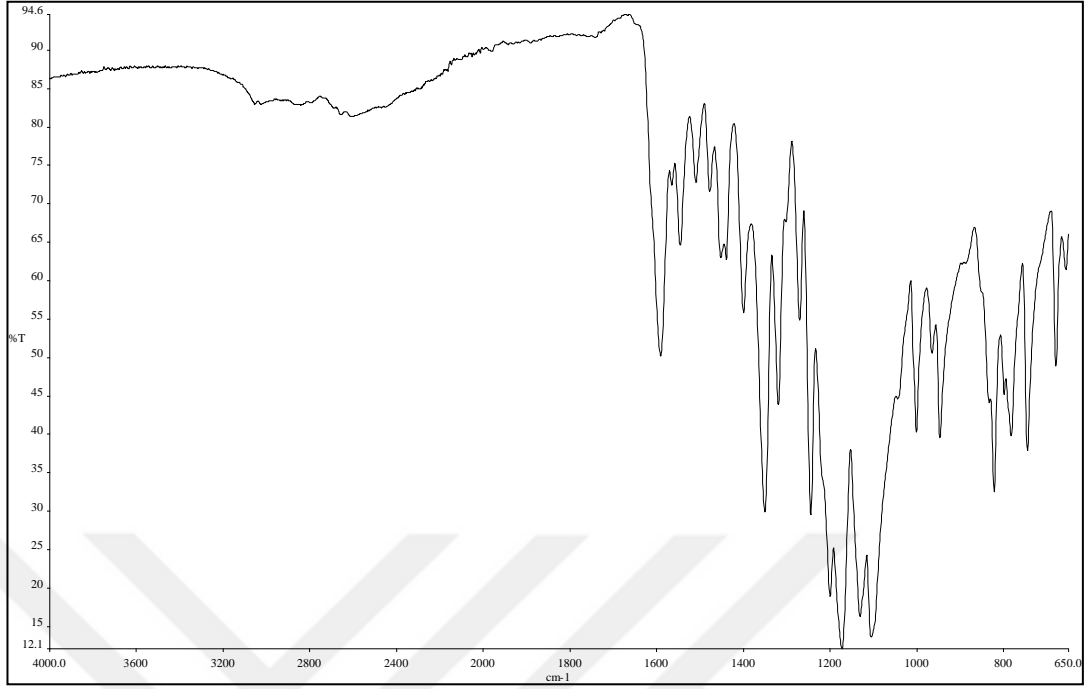
### 3.4.1.12. [Mn(TAR)(Phen)AcO]·2H<sub>2</sub>O (12) kompleksinin sentezi



Şekil 3.23. [Mn(TAR)(Phen)AcO]·2H<sub>2</sub>O kompleksinin yapısı

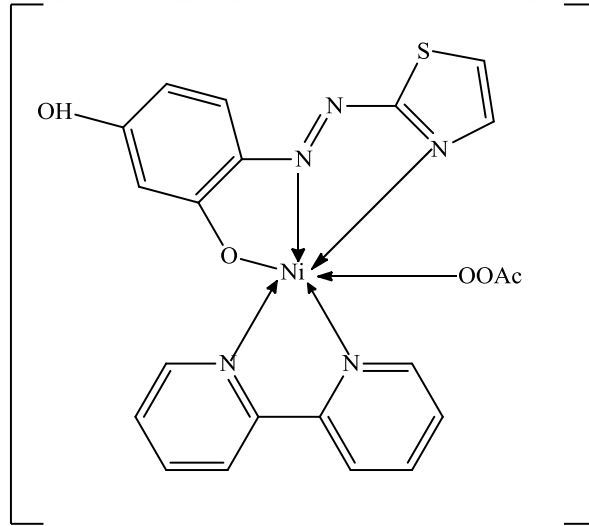
TAR (1,8 mmol; 0,398 g) 25 mL asetonda çözüldü. Geri soğutucu altında 30 dakika 50°C’de ısıtılıp karıştırıldı. Bu çözeltinin üzerine 15 mL metanolde çözülen Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1,8 mmol; 0,441 g) ve 15 mL asetonda çözülen 1,10- fenantrolin (1,8 mmol; 0,356 g) eklendi. Oluşan bu kırmızı-pembe renkli karışım 3 saat 50°C’de karıştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gün bekletildi. Çöken madde süzüldükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.

Renk= koyu pembe, verim= % 31, erime noktası >350 °C, molekül ağırlığı = 550,44 g/mol, molekül formülü = C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>SMn, element analizi teorik(deneysel) % C: 51,88 (51,60); H: 3,60(3,31); N: 13,15(13,81);S: 6,02(6,40), B.M(μ<sub>eff</sub>)= 1,76; İletkenlik (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>)= 20,0; IR (cm<sup>-1</sup>) (Şekil 3.24) ν(C=N) 1590 ş; ν(N=N) 1545 ş; ν(phen) 1477 z; ν(AcO) 1399, 1439 g; ν(C-O) 1269 g; ν(H<sub>2</sub>O) 782 z; ν(M-O) 744 z.



Şekil 3.24. [Mn(TAR)(Phen)AcO]·2H<sub>2</sub>O kompleksinin FT-IR Spektrumu

#### 4.3.1.13. [Ni(TAR)(Bpy)AcO]·H<sub>2</sub>O (13) kompleksinin sentezi



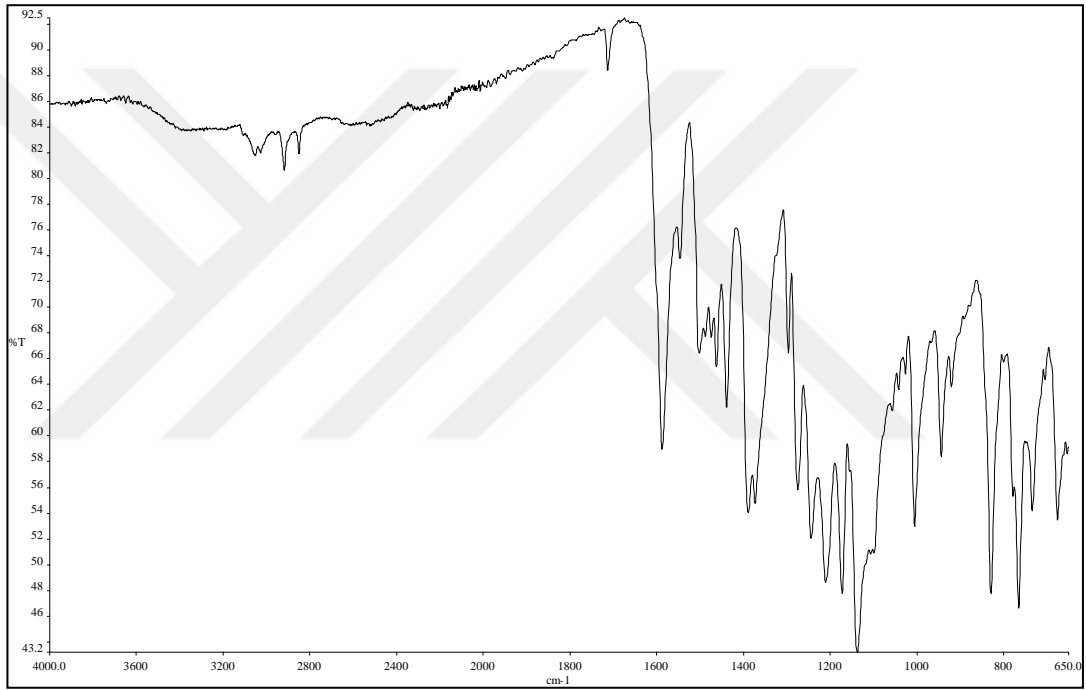
Şekil 3.25. [Ni(TAR)(Bpy)AcO]·H<sub>2</sub>O kompleksinin yapısı

TAR (0,9 mmol; 0,199 g) 25 mL asetonda çözüldü. Geri soğutucu altında 30 dakika 50°C'de ısıtılıp karıştırıldı. Bu çözeltinin üzerine 15 mL metanolde çözülen Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,9 mmol; 0,224 g) ve 15 mL asetonda çözülen 2,2'- bipyridin (0,9 mmol; 0,140 g) eklendi. Oluşan bu kırmızı-kahverengi renkli karışım 3 saat



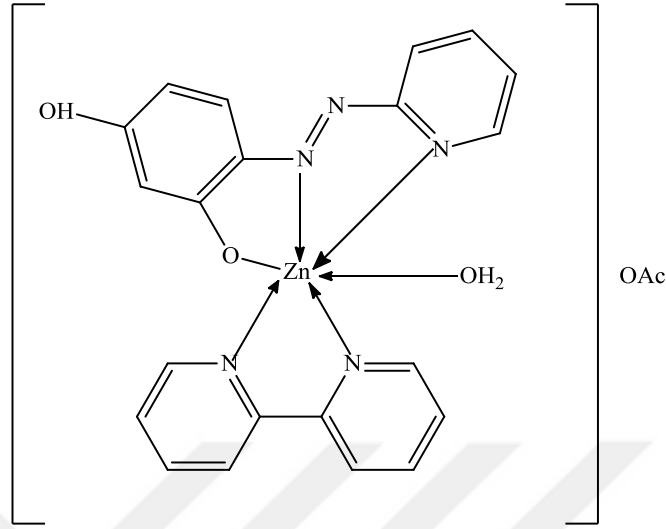
50°C’de karıştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gün bekletildi. Çöken madde süzildükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.

Renk= koyu mor-siyah, verim= % 10, erime noktası >350 °C, molekül ağırlığı = 512,15 g/mol, molekül formülü = C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>SNi, element analizi teorik(deneysel) % C: 49,25 (48,90); H: 3,74(4,20); N: 13,67(13,20); S: 6,26(6,65), B.M(μ<sub>eff</sub>)= 2,68; İletkenlik (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>) = 18,0; IR (cm<sup>-1</sup>) (Şekil 3.26) ν(C=N) 1587 ş; ν(N=N) 1546 ş; ν(bpy) 1501 ş; ν(AcO) 1388, 1438 ş; ν(C-O) 1210 ş; ν(H<sub>2</sub>O) 734 z; ν(M-O) 675 z.



Şekil 3.26. [Ni(TAR)(Bpy)AcO]·H<sub>2</sub>O kompleksinin FT-IR Spektrumu

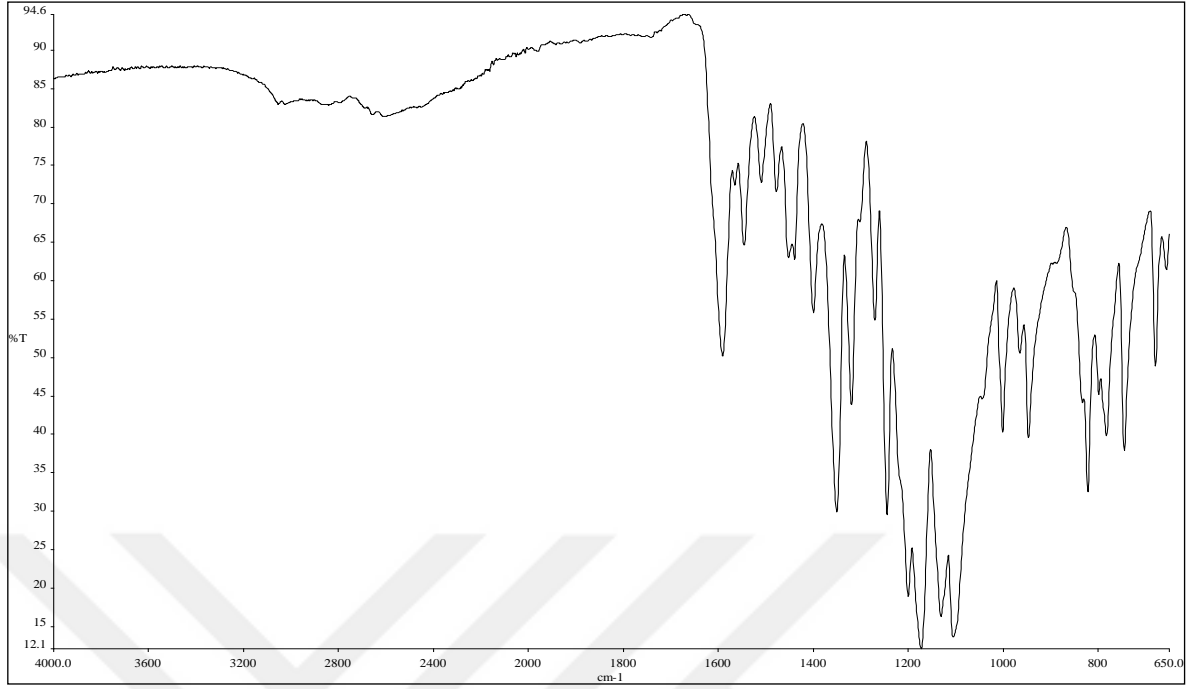
### 3.4.1.14 [Zn(PAR)(Bpy)H<sub>2</sub>O]AcO (14) kompleksinin sentezi



Şekil 3.27. [Zn(PAR)(Bpy)H<sub>2</sub>O]AcO kompleksinin yapısı

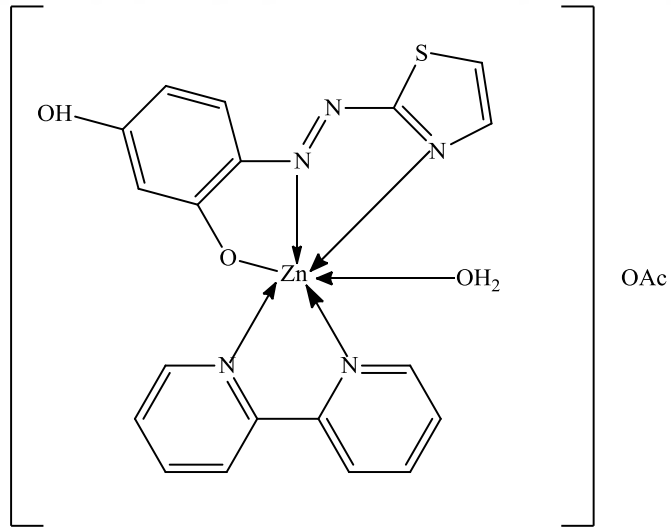
PAR (1,5 mmol; 0,322 g) 25 mL asetonunda çözüldü. Geri soğutucu altında 30 dakika 50°C'de ısıtılıp karıştırıldı. Bu çözeltinin üzerine 15 mL metanolde çözülen Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (1,5 mmol; 0,329 g) ve 15 mL asetonunda çözülen 2,2'-bipiridin (1,5 mmol; 0,234 g) eklendi. Oluşan bu kırmızı-pembe renkli karışım 3 saat 50°C'de karıştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gün bekletildi. Çöken madde süzüldükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.

Renk= koyu kırmızı, verim= % 63; erime noktası >350 °C, molekül ağırlığı = 512,83 g/mol, molekül formülü = C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>Zn, element analizi teorik(deneysel) % C: 53,87(54,13); H: 4,13(3,93); N: 13,66(13,09), İletkenlik (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>)= 33,2; B.M(μ<sub>eff</sub>)=6,6; IR (cm<sup>-1</sup>) (Şekil 3.28); ν(C=N) 1588 ş; ν(N=N) 1488 ş; ν(bpy) 1452 d; ν(AcO) 1435, 1394 z; ν(C-O) 1269 ş; ν(H<sub>2</sub>O) 720 z; ν(M-O) 661 z.



Şekil 3.28. [Zn(PAR)(Bpy)H<sub>2</sub>O]AcO kompleksinin FT-IR Spektrumu

#### 3.4.1.15. [Zn(TAR)(Bpy)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O (15) kompleksinin sentezi

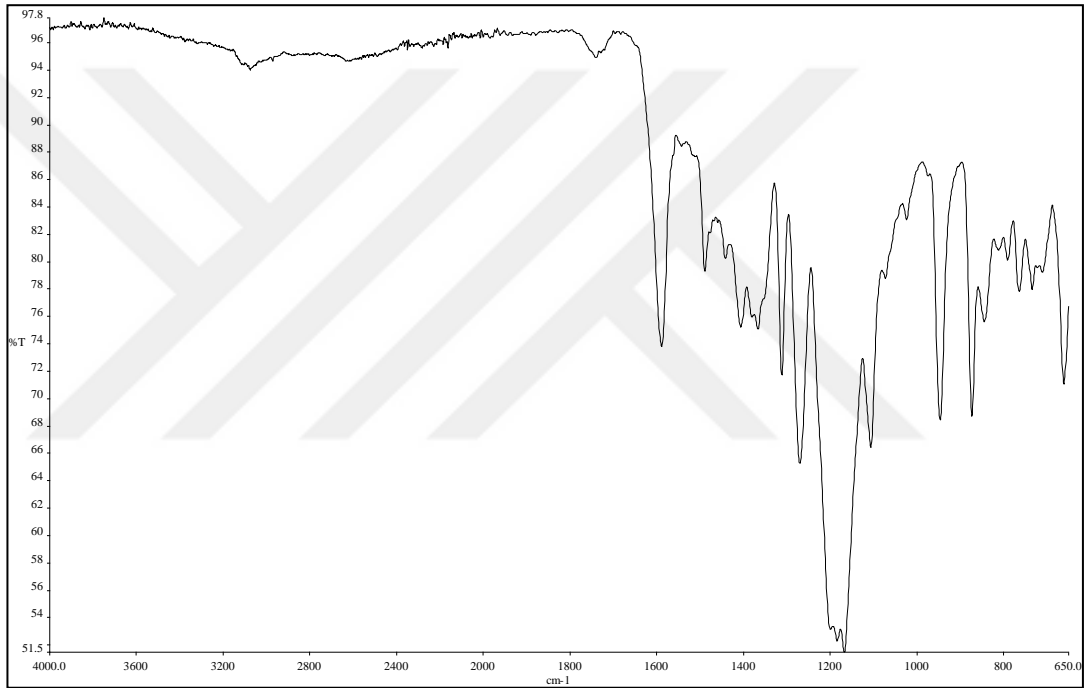


Şekil 3.29. [Zn(TAR)(Bpy)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O kompleksinin yapısı

TAR (1,8 mmol; 0,398 g) 25 mL asetonda çözüldü. Geri soğutucu altında 30 dakika 50°C'de ısıtılıp karıştırıldı. Bu çözeltinin üzerine 15 mL metanolde çözülen Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (1,8 mmol; 0,395 g) ve 15 mL asetonda çözülen 2,2'-bipiridin (1,8 mmol; 0,28 g) eklendi. Oluşan bu kırmızı-pembe renkli karışım 3 saat 50°C'de

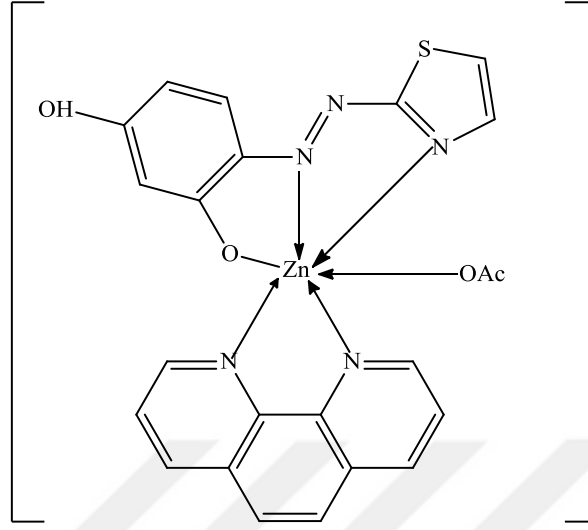
karıştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gün bekletildi. Çöken madde süzüldükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.

Renk= koyu kırmızı-siyah, verim= % 6, erime noktası >350 °C, molekül ağırlığı = 536.84 g/mol, molekül formülü = C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>SZn, element analizi teorik(deneysel) % C: 48,61(48,94); H: 3,69(3,73); N: 13,50(13,82); S: 6,18(6,02), İletkenlik (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>) = 32,6; IR (cm<sup>-1</sup>) (Şekil 3.30) ν(C=N) 1588 ş; ν(N=N) 1488 d; ν(bpy) 1406 z; ν(AcO) 1406, 1365 z; ν(C-O) 1269 ş; ν(H<sub>2</sub>O) 734 z; ν(M-O) 661 z.



Şekil 3.30. [Zn(TAR)(Bpy)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O kompleksinin FT-IR Spektrumu

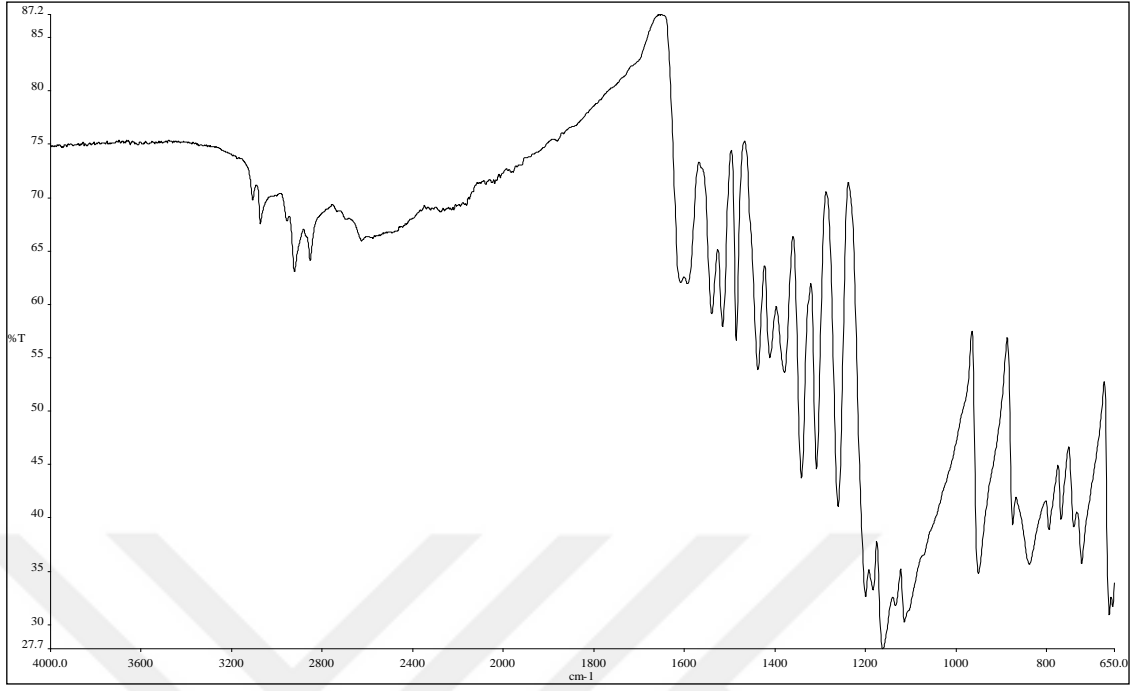
### 3.4.1.16. [Zn(TAR)(Phen)AcO]·2H<sub>2</sub>O (16) kompleksinin sentezi



Şekil 3.31. [Zn(TAR)(Phen)AcO]·2H<sub>2</sub>O kompleksinin yapısı

TAR (1,5 mmol; 0,332 g) 25 mL asetonda çözüldü. Geri soğutucu altında 30 dakika 50°C’de ısıtılıp karıştırıldı. Bu çözeltinin üzerine 15 mL metanolde çözülen Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (1,5 mmol; 0,329 g) ve 15 mL asetonda çözülen 1,10- fenantrolin (1,5 mmol; 0,297 g) eklendi. Oluşan bu kırmızı-kahverengi renkli karışım 3 saat 50°C’de karıştırıldı. Bu çözelti buzdolabında bir gün bekletildi. Çöken madde süzildükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.

Renk= koyu kırmızı-kahve, verim= %42, erime noktası >350 °C, molekül ağırlığı = 536,86 g/mol, molekül formülü = C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>SZn, element analizi teorik (deneysel) % C: 48,61(48,78); H: 3,69(3,63); N: 13,50(13,83); S: 6,18(6,39), İletkenlik (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>)= 21,7; IR (cm<sup>-1</sup>) (Şekil 3.32) ν(C=N) 1592 ş; ν(N=N) 1539 ş; ν(phen) 1515 z; ν(AcO) 1437, 1378 z; ν(C-O) 1199 ş; ν(H<sub>2</sub>O) 722 z; ν(M-O) 652 z.



Şekil 3.32. [Zn(TAR)(Phen)AcO]·2H<sub>2</sub>O kompleksinin FT-IR Spektrumu

## 4. BÖLÜM

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada PAR ve TAR başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Başlangıç maddelerine 2,2'-bipiridin ve 1,10-fenantrolin maddeleri eşliğinde mangan(II), kobalt(II) ve nikel(II) asetat tetrahidrat, çinko(II) asetat dihidrat, bakır(II) asetat monohidrat, gibi metal tuzları ilave edilerek karışık ligandlı azo metal kompleksleri elde edilmiştir.

Sentezlenen metal kompleksleri farklı fiziksel teknikler ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları FT-IR spektrum verileri, termal analiz, elementel analiz ile C, N, S ve H tayini, iletkenlik ve manyetik susceptibilite ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

#### 4.1. FT-IR Spektrumları

Komplekslerinin FT-IR spektrumları alınmış ve elde edilen değerler Bölüm 3.4' te açıklanmıştır. Ligandın ve komplekslerin FT-IR spektrumları literatürde bulunan benzer bileşiklerin spektrumlarıyla karşılaştırılıp yapıları aydınlatılmıştır.

Serbest ligandlarda  $1187\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen  $\nu(\text{C-O})$  gerilme bandının komplekslerde daha yüksek frekansa kayması ( $1198\text{-}1286\text{ cm}^{-1}$ ), şelatlarda protonu ayrılmış fenolik OH grubunun olduğunu gösterir. PAR ligandının  $\nu(\text{N=N})$  gerilme bandı  $1594\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. Bu bandın daha düşük frekansta ( $1487\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ ) gözlenmesi azo grubundaki azotun komplekse koordine olduğunu göstermektedir [99-101].

PAR ligandının IR spekturumunda piridin azotunun  $\nu(\text{C=N})$  bağından dolayı  $1631\text{ cm}^{-1}$  de keskin bir bant görülmektedir. Komplekslerde bu bandın düşük frekansa kayması halkadaki azot atomunun metal iyonlarına koordinasyonunu gösterir. Piridin gerilme titreşimi  $1478\text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir. Komplekslerinde bu titreşimlerin daha yüksek frekanslara kayması piridin azot atomundan bağlanmayı gösterir [100,101].

Tiyazol azotunun  $\nu(\text{C=N})$  gerilme titreşimi, serbest ligandda  $1630\text{ cm}^{-1}$  de şiddetli bir bant olarak ortaya çıkmıştır. Komplekslerde  $\nu(\text{C=N})$  bandının daha düşük frekanslara

(1584-1591  $\text{cm}^{-1}$ ) kayması metal iyonlarına heterosiklik halkadaki N atomunun koordine olduğunu göstermektedir. Komplekslerde (N=N) bandının daha düşük frekanslara kayması (1487-1550  $\text{cm}^{-1}$ ) metal iyonlarına azo grubu azot atomundan koordinasyonu gösterir. Serbest ligandda 1273  $\text{cm}^{-1}$  de görülen şiddetli band  $\nu(\text{C-O})$  gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [102].

Karışık ligandlı komplekslerde azo ligandlarında görülen kaymalar yanında serbest phen (1583, 1475  $\text{cm}^{-1}$ ) ve bpy (1588, 1406  $\text{cm}^{-1}$ ) ligandlarında C-C ve C-N titreşimlerinde de kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymalar phen ve bpy ligandlarındaki piridin halkalarındaki azot atomundan metale koordinasyonu gösterir [96].

Sentezlenen polimerik komplekslerde 3200-3400  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pike ek olarak 761-818 ve 668-670  $\text{cm}^{-1}$  aralıklarında koordine suya ait eğilme titreşimlerinin çıkması yapıda metal atomuna koordine olmuş su moleküllerinin varlığına işaret etmektedir [103,104].

Komplekslerin FT-IR spektrumlarında ise metal iyonuna tek dişli olarak koordine olmuş asetat grubuna karşılık gelen pikler ortaya çıkmıştır. Bu komplekslerde 1406-1492  $\text{cm}^{-1}$  ve 1347-1399  $\text{cm}^{-1}$  aralıklarında iki pik gözlenmesi koordine asetat grubunun bulunduğunu göstermektedir [105].

## 4.2. Manyetik Susseptibilite

Manyetik susseptibilite ölçümleri, komplekslerin geometrik yapısı hakkında bilgi vermektedir. Sentezlenen komplekslerin manyetik momentleri oda sıcaklığında ölçülmüş ve Zn(II) hariç tüm komplekslerin paramanyetik özellik gösterdikleri tespit edilmiştir. Zn(II) kompleksleri ise diamanyetik özellik göstermektedir.

Co(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri 1,08-1,45 B.M. arasında değişmekte olup düşük spin oktahedral kobalt(II) ( $d^7$ ) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerine uymaktadır. Sentezlenen Cu(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri 1,69-2,19 B.M. aralığında olup  $d^9$  yapılarında teorik olarak tek elektrona karşılık gelen 1,73 BM değerine uymaktadır. Mn(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri ise 5,08-5,96 B.M. arasında değişmektedir. Bu değer yüksek spin oktahedral Mn(II) komplekslerinin teorik manyetik susseptibilite değeri



(5,91 B.M) ile uyumludur. Ni(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 2,68 B.M. çıkmıştır. Ölçülen değer oktahedral Ni(II) kompleksi için beklenen 2,83 BM değeriyle uyum içindedir. Komplekslerin ölçülen manyetik susseptibilite değerlerinin beklenen değerlere yakın çıktığı gözlenmiştir [106-108].

### 4.3. İletkenlik Ölçümleri

Sentezlenen tüm komplekslerin iletkenlikleri DMF ile  $1 \times 10^{-3} M$ 'lık çözeltileri hazırlanarak oda sıcaklığında ölçülmüştür. Molar iletkenlikleri  $9,5-21,7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  arasında olan komplekslerin (1, 2, 9-13, 16 ) non-elektrolit,  $32,6-70,1 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  arasında olan değiştiği gösterilen komplekslerin ( 3-8, 14, 15) ise elektrolit oldukları tespit edilmiştir [109-111].

### 4.4. Termal Analiz Ölçümleri

Sentezlenen karışık ligandlı Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin termal analizleri (TG/DTA) oda sıcaklığı ile  $1000^\circ\text{C}$  arasında ve azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

Metal komplekslerinin termal analiz diyagramları incelendiği zaman (Tablo 4.1) genellikle  $1000^\circ\text{C}$ ' de TG hesaplamalarına göre kalıntı olarak metal oksitlerin kaldığı gözlemlenmektedir.

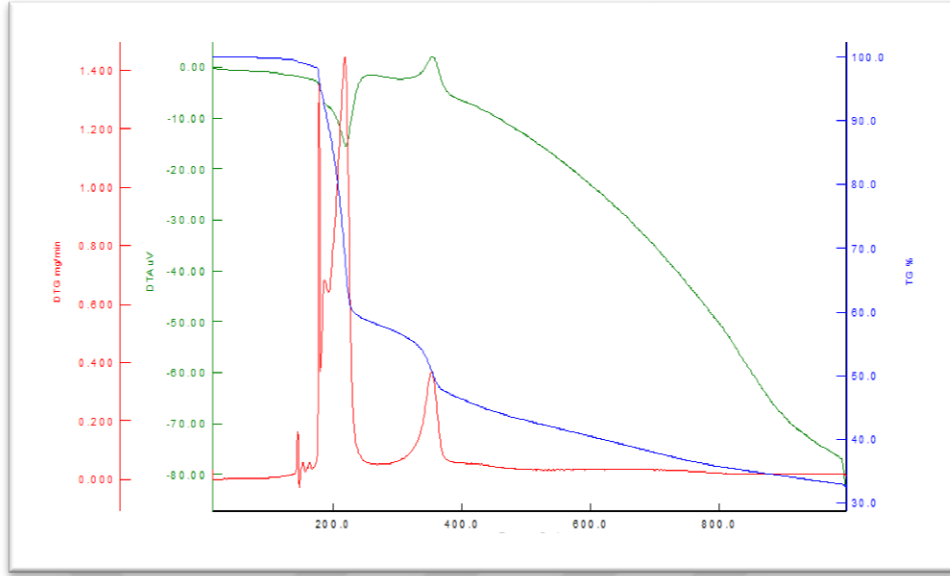
$[\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_5\text{Cu}]$  genel formülüne sahip  $[\text{Cu}(\text{PAR})(\text{Bpy})\text{H}_2\text{O}]\text{AcO}$  (1) kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.1) ilk basamakta  $25-169^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında tahmini % 2,85'lik kütle kaybı ile 1 mol su molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 3,50). İkinci basamakta  $169-230^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında tahmini % 37,15' lük kütle kaybı yapıdan bipiridin grubunun ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 30,56). Üçüncü basamakta ise  $230-1000^\circ\text{C}$  sıcaklık arasında %33,33' lik kütle kaybı ise PAR molekülünün yapıdan kopmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 32,20). Son olarak molekülde kalıntı olarak  $\text{Cu}_2\text{O}$  kaldığı gözlemlenmiştir.

Tablo 4.1. Komplekslerin termal analiz (TG-DTG) sonuçları

Kompleks No	TG aralığı (°C)	DTG max (°C)	Tahmin edilen (hesaplanan, %)		Değişim	Metalik kalıntı
			Kütle Kaybı	Toplam kütle kaybı		
1	25-169	145	2,85 (3,5)		1 H <sub>2</sub> O Kaybı	
	169-230	218	37,15 (30,56)		Bipiridin kaybı	
	230-1000		33,33 (32,2)	73,33	PAR kaybı	Cu <sub>2</sub> O
3	25-183	44,45	6 (6,96)		2 H <sub>2</sub> O kaybı	
	183-483	281	82 (73)	88	Bipiridin,TAR ve AcO kaybı	CuO
4	25-215	210	3,75 (3,32)		1 H <sub>2</sub> O kaybı	
	215-400	308	28,75 (30,50)		TAR kaybı	
	400-1000		17,50 (19,76)	50	Fenantrolin kaybı	Bozunma devam ediyor
5	25-308	60	7,5 (7,10)		2 H <sub>2</sub> O kaybı	
	308-753		46,25 (42,99)	53,75	PAR ve AcO kaybı	Bozunma devam ediyor
6	25-317	40	10 (6,78)		2 H <sub>2</sub> O kaybı	
	317-617		78 (77,94)	88	PAR, AcO ve Fenantrolin kaybı	CoO
8	25-267	40	8 (6,76)		2 H <sub>2</sub> O kaybı	
	267-667		78 (78,19)	86	TAR, AcO Fenantrolin kaybı	CoO
9	25-262	55	3 (3,58)		1 H <sub>2</sub> O kaybı	
	262-815		40 (42,8)	43	PAR ve AcO kaybı	Bozunma devam ediyor

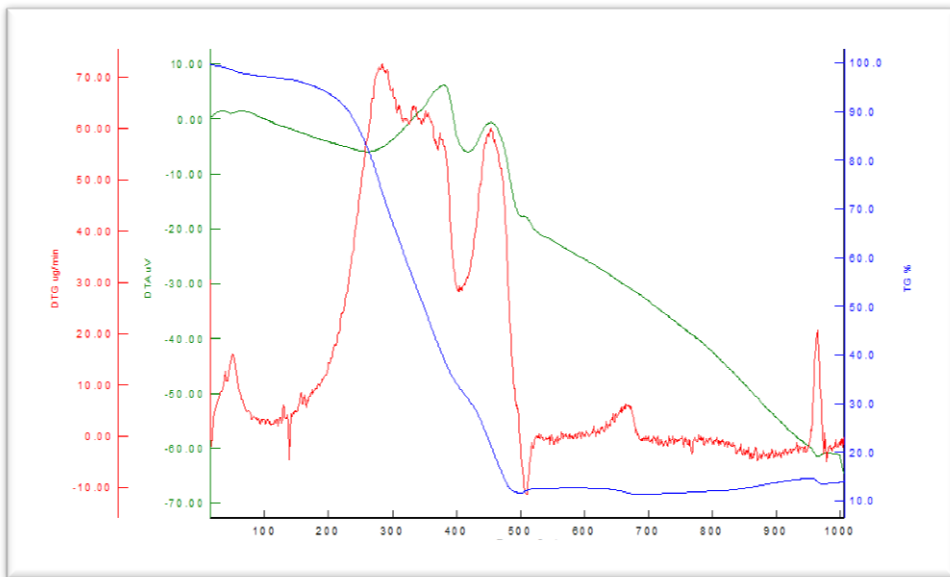
Tablo 4.1. Komplekslerin termal analiz (TG/DTA) sonuçları (devam)

Kompleks	TG aralığı (°C)	DTG max (°C)	Tahmin edilen (hesaplanan, %)		Değişim	Metalik kalıntı
			Kütle Kaybı	Toplam kütle kaybı		
10	25-271	50	4 (3,41)		1 H <sub>2</sub> O kaybı	
	271-856	325	39 (40,88)		PAR ve AcO kaybı	
	856-1000		22 (20,45)	65	Fenantrolin kaybı	Bozunma devam ediyor
11	25-200	36,5	6,25 (7,08)		2 H <sub>2</sub> O kaybı	
	200-1000		51,25 (43,51)	64,64	Bipiridin, AcO ve TAR kaybı	Bozunma devam ediyor
12	25-231	60	7,14 (6,76)		2 H <sub>2</sub> O kaybı	
	231-508	373	38,50 (37,22)		Fenantrolin ve AcO kaybı	
	508-1000		25,70 (25,05)	71,34	TAR kaybı	MnO <sub>2</sub>
14	25-217	50	48,75 (42)		2H <sub>2</sub> O, AcO Bipiridin kaybı	
	217-483		36,25 (36)	85	PAR kaybı	ZnO
15	25-233	60	8 (6,93)		2 H <sub>2</sub> O kaybı	
	233-1000		77 (72)	85	Bipiridin, AcO ve TAR kaybı	ZnO
16	25-300	55	5,05 (6,93)		2 H <sub>2</sub> O kaybı	
	300-1000		40 (38,56)	45,05	TAR ve AcO kaybı	Bozunma devam ediyor



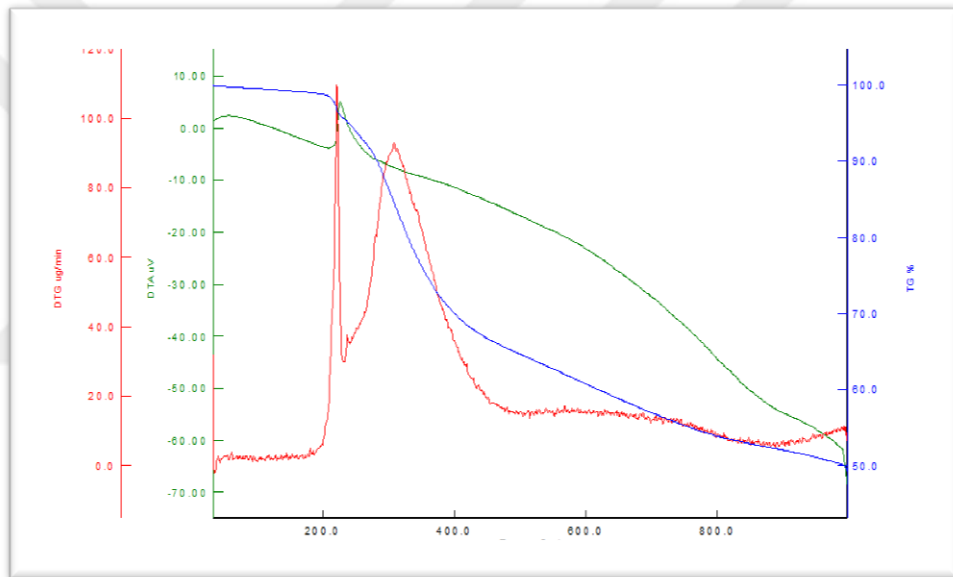
Şekil 4.1. [Cu(PAR)(Bpy)H<sub>2</sub>O]AcO kompleksinin termal analiz diyagramı

[C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>SCu] genel formülüne sahip [Cu(TAR)(Bpy)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O (3) kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.2) ilk basamakta 25-183 °C sıcaklık aralığında tahmini % 6,00 'lık kütle kaybı ile 2 mol su molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 6,96). İkinci basamakta 183-483 °C sıcaklık aralığında tahmini % 82,0 'lik kütle kaybı yapıdan AcO<sup>-</sup>, bipyridin ve TAR grubunun ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 73,00). Son olarak molekülde kalıntı olarak CuO kaldığı gözlemlenmiştir.



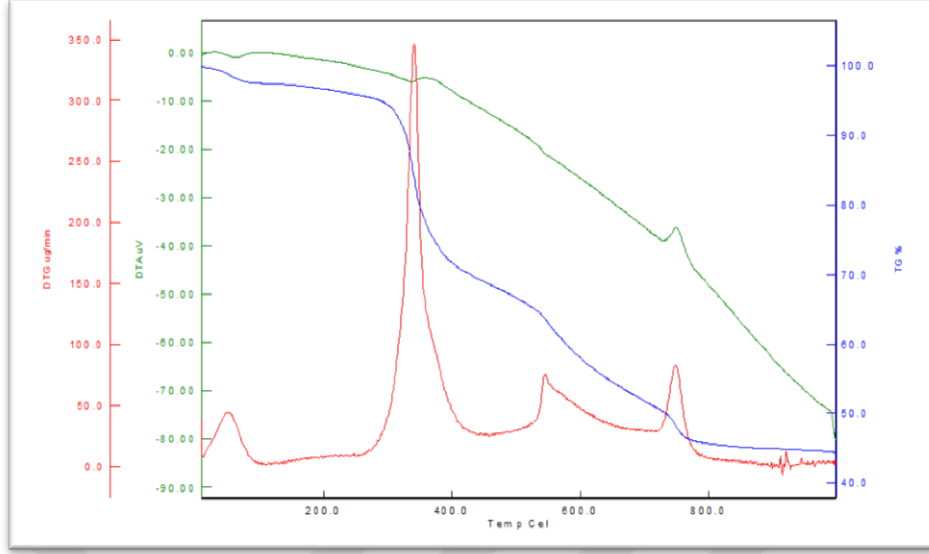
Şekil 4.2. [Cu(TAR)(Bpy)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O kompleksinin termal analiz diyagramı

[C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>SCu] genel formülüne sahip [Cu(TAR)(Phen)H<sub>2</sub>O]AcO (4) kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.3) ilk basamakta 25-215 °C sıcaklık aralığında tahmini % 3,75'lik kütle kaybı ile 1 mol su molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 3,32). İkinci basamakta 215-400 °C sıcaklık aralığında tahmini % 28,75' lük kütle kaybı yapıdan TAR grubunun ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 30,50). Üçüncü basamakta ise 400-1000 °C sıcaklık arasında % 17,50' lik kütle kaybı ise fenantrolin moleküllerinin yapıdan kopmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 19,76). Bozunmanın devam ettiği gözlemlenmiştir.



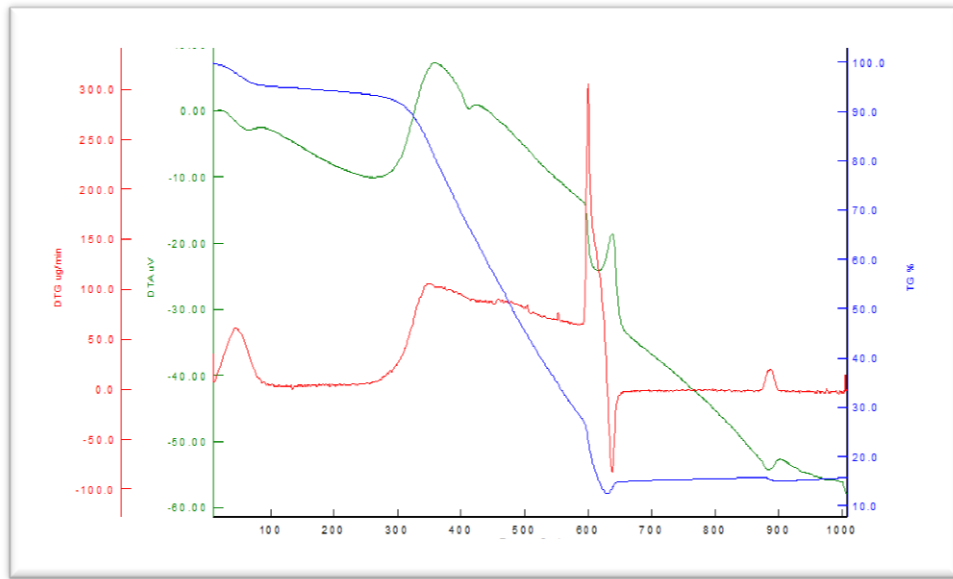
Şekil 4.3. [Cu(TAR)(Phen)H<sub>2</sub>O]AcO kompleksinin termal analiz diyagramı

[C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>Co] genel formülüne sahip [Co(PAR)(Bpy)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O (5) kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.4) ilk basamakta 25-308 °C sıcaklık aralığında tahmini % 7,50' lik kütle kaybı ile 2 mol su molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 7,10). İkinci basamakta 308-753 °C sıcaklık aralığında tahmini % 46,25' lik kütle kaybı yapıdan PAR grubunun ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 42,99). Bozunmanın devam ettiği gözlemlenmiştir.



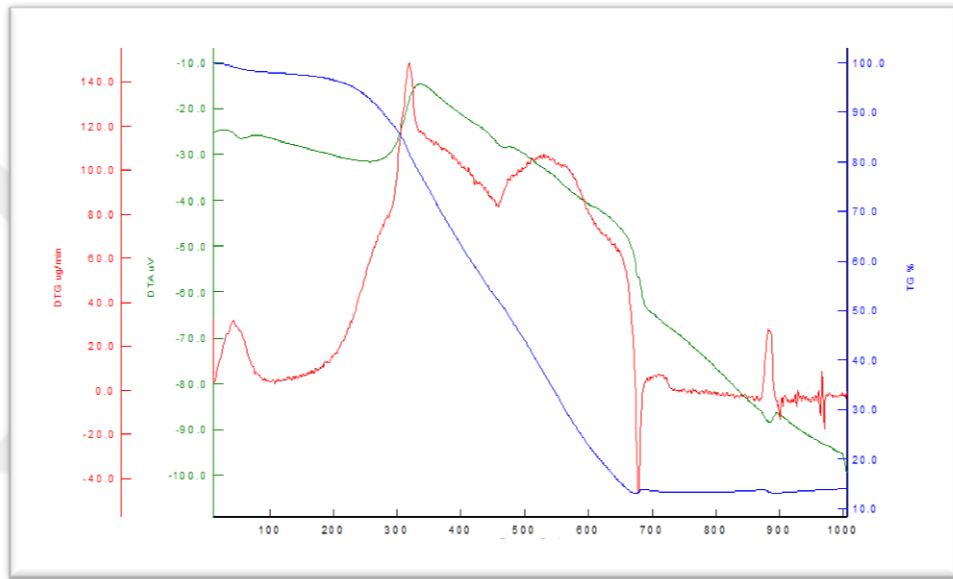
Şekil 4.4. [Co(PAR)(Bpy)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O kompleksinin termal analiz diyagramı

[C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>Co] genel formülüne sahip [Co(PAR)(Phen)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O (6) kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.5) ilk basamakta 25-317 °C sıcaklık aralığında tahmini % 10,00 'luk kütle kaybı ile 2 mol su molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 6,78). İkinci basamakta 317-617 °C sıcaklık aralığında tahmini % 78,00 ' lik kütle kaybı yapıdan AcO<sup>-</sup>, PAR ve fenantrolin grubunun ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 77,94). Son olarak molekülde kalıntı olarak CoO kaldığı gözlemlenmiştir.



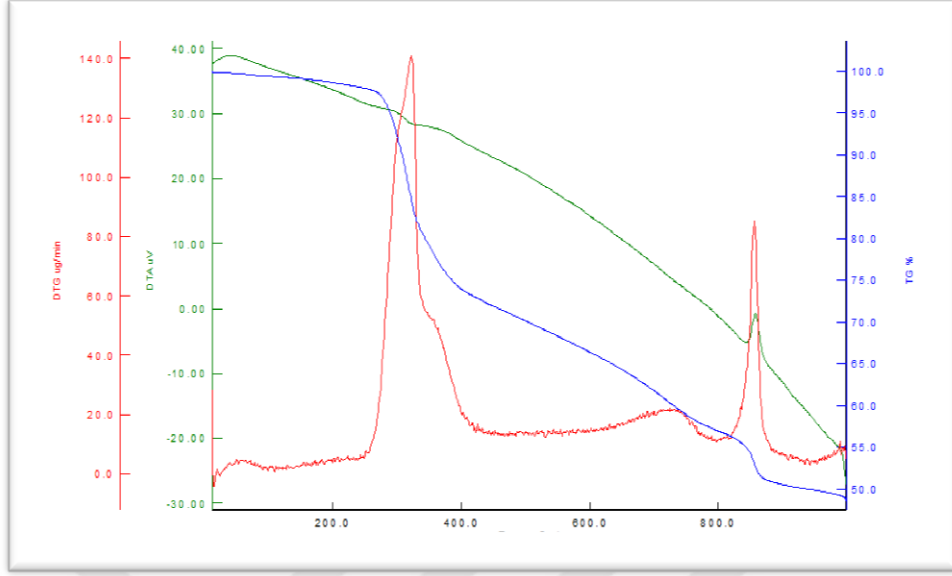
Şekil 4.5. [Co(PAR)(Phen)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O kompleksinin termal analiz diyagramı

[C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>SCo] genel formülüne sahip [Co(TAR)(Phen)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O (8) kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.6) ilk basamakta 25-267 °C sıcaklık aralığında tahmini % 8,00 'lik kütle kaybı ile 2 mol su molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 6,76). İkinci basamakta 267-667 °C sıcaklık aralığında tahmini % 78,00 ' lik kütle kaybı yapıdan AcO<sup>-</sup>, TAR ve fenantrolin grubunun ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 78,19). Son olarak molekülde kalıntı olarak CoO kaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.6. [Co(TAR)(Phen)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O kompleksinin termal analiz diyagramı

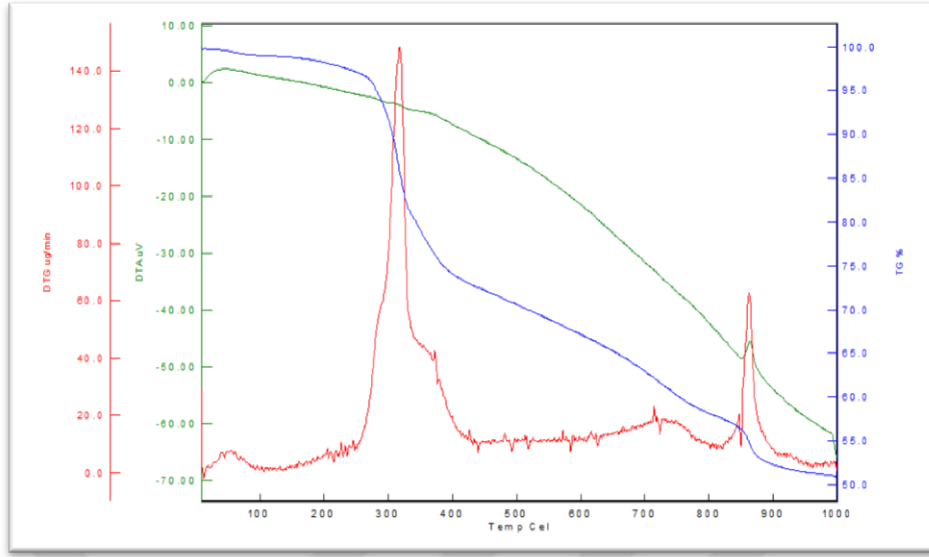
[C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>Mn] genel formülüne sahip Mn(PAR)(Bpy)AcO·H<sub>2</sub>O (9) kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.7) ilk basamakta 25-262 °C sıcaklık aralığında tahmini % 3,00 'lük kütle kaybı ile 1 mol su molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 3,58). İkinci basamakta 262-815 °C sıcaklık aralığında tahmini % 40,00 'lık kütle kaybı yapıdan AcO<sup>-</sup> ve PAR grubunun ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 42,80). Bozunmanın devam ettiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7. Mn(PAR)(Bpy)AcO]·H<sub>2</sub>O kompleksinin termal analiz diyagramı

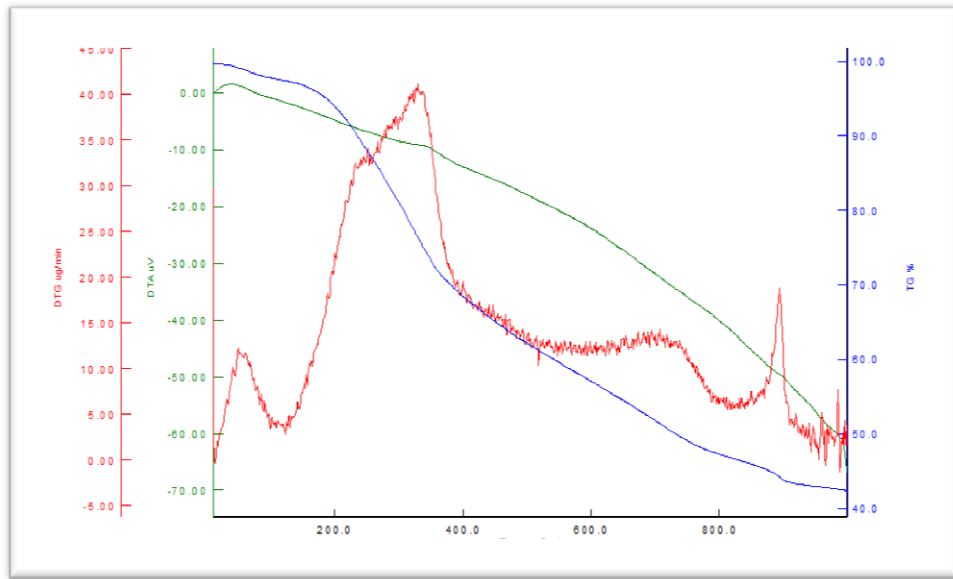
[C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>Mn] genel formülüne sahip [Mn(PAR)(Phen)AcO]·H<sub>2</sub>O (10) kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.8) ilk basamakta 25-271 °C sıcaklık aralığında tahmini % 4,00 'lük kütle kaybı ile 1 mol su molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 3,41). İkinci basamakta 271-876 °C sıcaklık aralığında tahmini % 39' lük kütle kaybı yapıdan AcO<sup>-</sup> ve PAR grubunun ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 40,88). Üçüncü basamakta ise 856-1000 °C sıcaklık arasında % 22,00 ' lik kütle kaybı fenantrolin molekülünün ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 20,45). Bozunmanın devam ettiği gözlemlenmiştir.





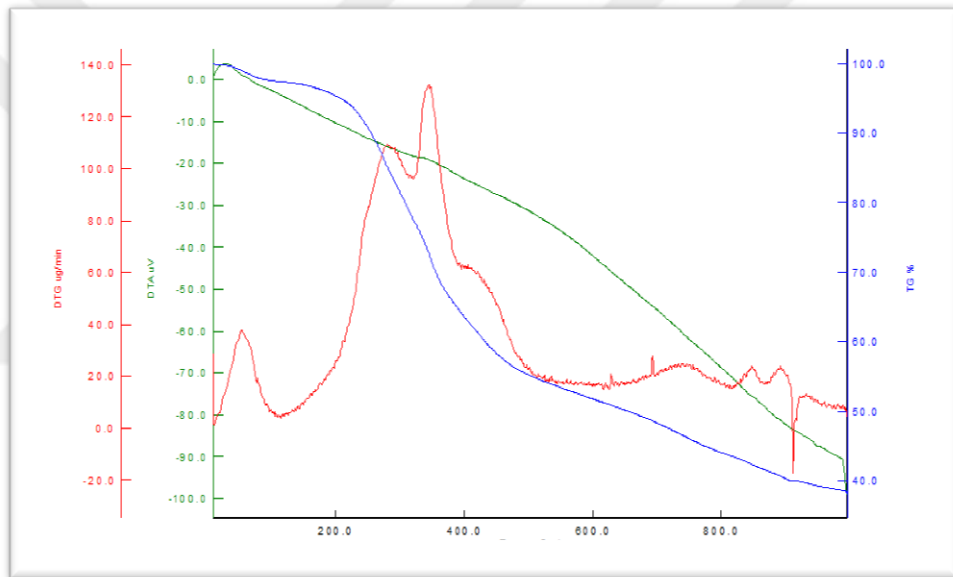
Şekil 4.8. [Mn(PAR)(Phen)AcO]·H<sub>2</sub>O kompleksinin termal analiz diyagramı

[C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>SMn] genel formülüne sahip [Mn(TAR)(Bpy)AcO]·2(H<sub>2</sub>O) (11) kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.9) ilk basamakta 25-200 °C sıcaklık aralığında tahmini % 6,25 'lik kütle kaybı ile 2 mol su molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 7,08). İkinci basamakta 200-1000 °C sıcaklık aralığında tahmini % 51,25 'lik kütle kaybı yapıdan AcO<sup>-</sup>, bipiridin ve TAR grubunun ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 43,51). Bozunmanın devam ettiği gözlemlenmiştir.



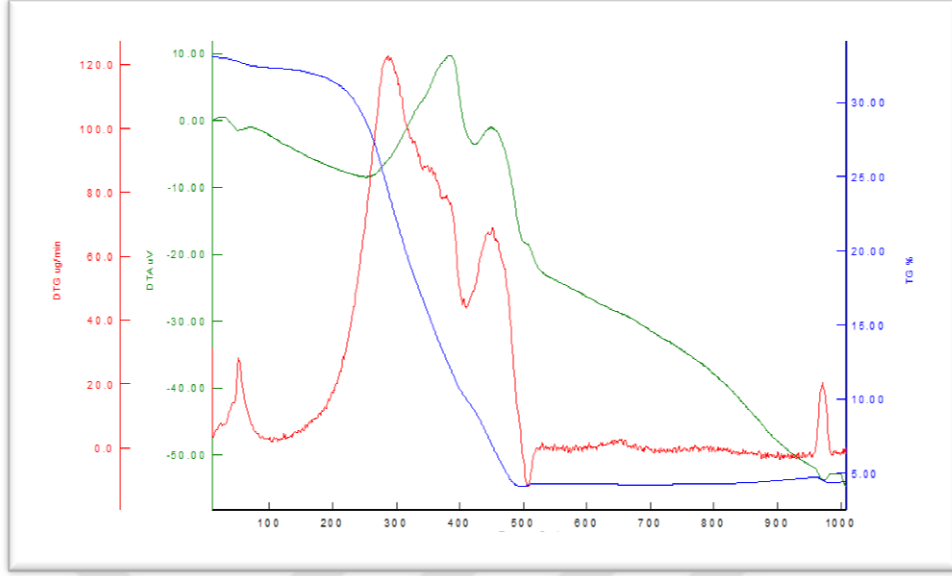
Şekil 4.9. [Mn(TAR)(Bpy)AcO]·2(H<sub>2</sub>O) kompleksinin termal analiz diyagramı

[C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>Mn] genel formülüne sahip [Mn(TAR)(Phen)AcO]·2(H<sub>2</sub>O) (12) kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.10) ilk basamakta 25-231 °C sıcaklık aralığında tahmini % 7,14'lik kütle kaybı ile 2 mol su molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 6,76). İkinci basamakta 231-508 °C sıcaklık aralığında tahmini % 38,50' lük kütle kaybı yapıdan AcO<sup>-</sup> ve fenantrolin grubunun ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 37,22). Üçüncü basamakta ise 508-1000 °C sıcaklık arasında % 25,70' lik kütle kaybı ise TAR moleküllerinin yapıdan kopmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 25,05). Son olarak molekülde kalıntı olarak MnO<sub>2</sub> kaldığı gözlemlenmiştir.



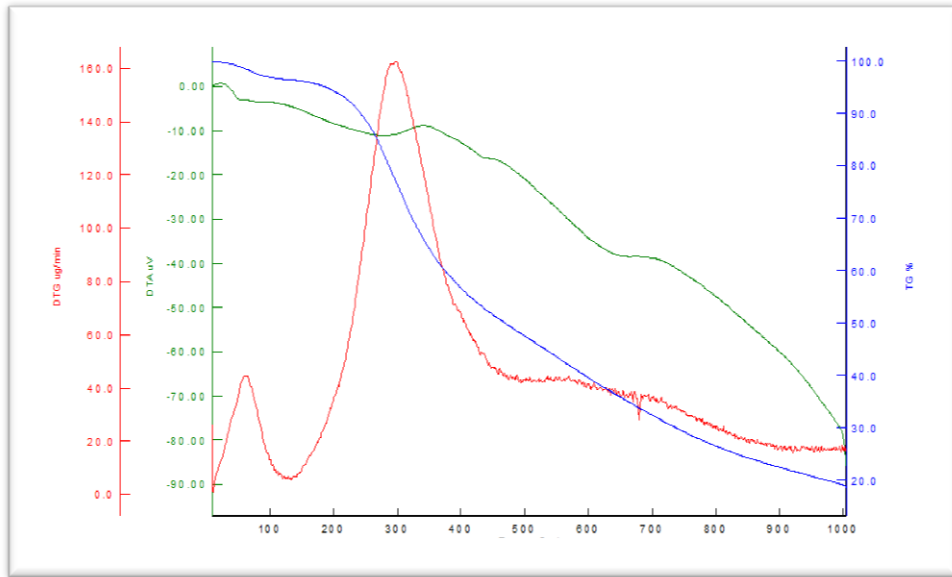
Şekil 4.10. [Mn(TAR)(Phen)AcO]·2(H<sub>2</sub>O) kompleksinin termal analiz diyagramı

[C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>Zn] genel formülüne sahip [Zn(PAR)(Bpy)H<sub>2</sub>O]AcO (14) kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.11) ilk basamakta 25-217 °C sıcaklık aralığında tahmini % 48,75 'lik kütle kaybı ile 2 mol su, AcO ve bipyridin molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 42,00). İkinci basamakta 217-483 °C sıcaklık aralığında tahmini % 36,25 ' lik kütle kaybı yapıdan PAR grubunun ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 36,00). Son olarak molekülde kalıntı olarak ZnO kaldığı gözlemlenmiştir.



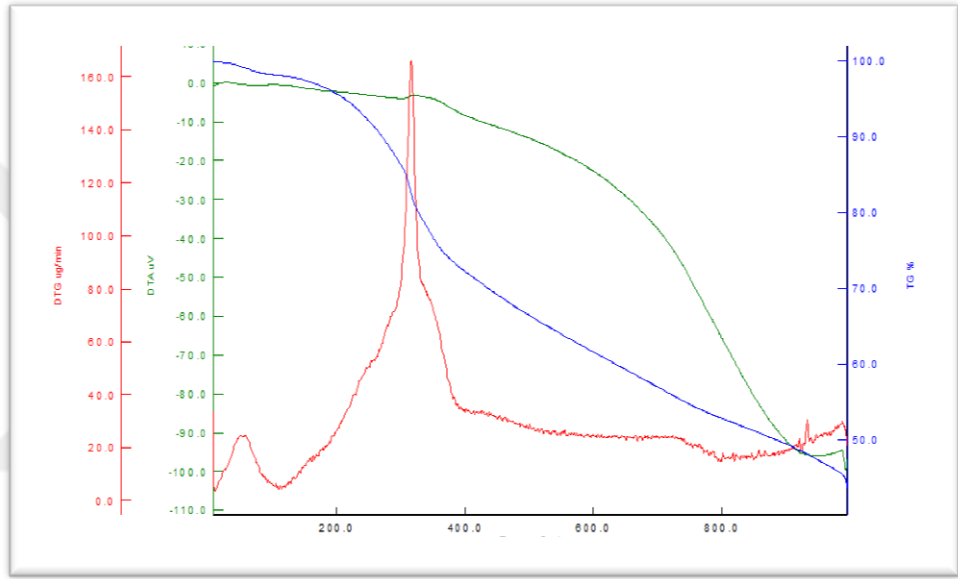
Şekil 4.11. [Zn(PAR)(Bpy)H<sub>2</sub>O]AcO kompleksinin termal analiz diyagramı

[C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>SZn] genel formülüne sahip [Zn(TAR)(Bpy)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O (15) kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.12) ilk basamakta 25-233 °C sıcaklık aralığında tahmini % 8,00'lik kütle kaybı ile 2 mol su molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 6,93). İkinci basamakta 233 – 1000 °C sıcaklık aralığında tahmini % 77,00' lik kütle kaybı yapıdan AcO<sup>-</sup>, bipiridin ve TAR grubunun ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %72,00). Son olarak molekülde kalıntı olarak ZnO kaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.12. [Zn(TAR)(Bpy)(H<sub>2</sub>O)]AcO·H<sub>2</sub>O kompleksinin termal analiz diyagramı

[C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>SZn] genel formülüne sahip [Zn(TAR)(Phen)AcO]·2(H<sub>2</sub>O) (16) kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.13) ilk basamakta 25-300 °C sıcaklık aralığında tahmini % 5,05 'lik kütle kaybı ile 2 mol su molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 6,93). İkinci basamakta 300-1000 °C sıcaklık aralığında tahmini % 40,00 ' lık kütle kaybı yapıdan AcO<sup>-</sup> ve TAR grubunun ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 38,56). Bozunmanın devam ettiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.13. [Zn(TAR)(Phen)AcO]·2(H<sub>2</sub>O) kompleksinin termal analiz diyagramı

#### 4.5. Sonuç ve Öneriler

- Bu çalışmada, Azo ligandları (PAR ve TAR) ile 2,2'-bipiridin ya da 1,10-fenantrolin ligand olarak kullanılarak Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri ile karışık ligandlı metal kompleksleri sentezlendi. Stokiyometrilere elementel analiz, spektroskopik özellikleri IR spektroskopisi, manyetik özellikleri manyetik susseptibilite ölçümleri, termal özellikleri TG/DTA tekniği ile, elektrolitik özellikleri de molar iletkenlik ölçümleriyle aydınlatıldı.
- Komplekslerin hesaplanan manyetik momentlerinin teorik değerler ile uyumlu olduğu görüldü.
- Komplekslerin spektroskopik özellikleri incelendiğinde, bantların kaybolması, yeni bantların oluşması, bantların yüksek veya düşük alana kayması metal iyonlarının ligand ile koordinasyon bağı oluşturduğunu göstermektedir.
- Komplekslerin termogravimetrik analiz diyagramlarında görülen kütle kayıplarının önerilen yapıyla uyum içinde olduğu ve 1000 °C'de maddelerin parçalanarak geriye metal oksitlerin kaldığı belirlendi.
- DMF içerisinde molar iletkenlikleri ölçülen komplekslerin iyonik olup olmadıkları tespit edildi.
- Komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına yönelik yapılan çalışmalarda elde edilen veriler, literatür bilgileri ile değerlendirildiğinde komplekslerin oktahedral geometriye olduğu önerildi.
- Kompleks yapılarının çeşitli çözeltilerde kristallendirme işlemi denendi fakat X ışınları için uygun kristaller elde edilemedi. Daha farklı kristallendirme teknikleri ve çözücüler kullanılarak uygun kristal elde edilmesi durumunda tek kristal X-ışınları yöntemi ile kesin yapı tespit edilebilecektir.
- Çalışmanın devamında karışık ligandlı komplekslerin biyolojik, farmakolojik aktivite gösterdiği literatürlerden bilindiği için biyolojik ve farmakolojik aktivitelerinin incelenmesi düşünülmektedir.
- Karışık ligandlı daha farklı komplekslerin sentezi yapılabilir.
- Karışık ligandlı kompleksler çeşitli reaksiyonlarda katalitik etki göstermektedir, elde edilen komplekslerin katalitik çalışmaları da yapılabilir.

## KAYNAKLAR

1. Kabalcılar, E., “Bazı Azo Bileşiklerinin Metal Şelatlarının Potansiyometrik, Spektroskopik ve Termal Çalışmaları”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.1-2, 2007.
2. Garrigos, M.C., Reche F., Marin, J., “Determination of aromatic amines formed from azo colorants in toy products” *Chromatogr. A*, 309-317, 2002.
3. Li, X., Wu Y., Gu, D., Gan, F., “Spectral, thermal and optical properties of metal(II)–azo complexes for optical recording media” *Dyes Pigm.*, 86(2) 182-189, 2010.
4. Karaman Y., Menek N., Bicer, F.A., Olmez H., “Voltammetric Investigations of 2,2'-Azobispyridine Zinc(II) and Nickel(II) Complexes” *Int. J. Electrochem. Sci.* 10, 3106-3116, 2015.
5. Saeyda A., Sanaa M., Magdy W., Esam M., “Evaluation of their biological activity on some land snail species” *J. Mol. Struct.*, 1099, 567-578, 2015.
6. Badea, M., Olar, R., Cristurean, E., Marinescu, D., Emandi, A., Budrugaec, P., Therm, J., “Thermal stability study of some azo-derivatives and their complexes, Part 2. New azo-derivative pigments and their Cu(II) complexes” *J. Therm. Anal. Calorim.*, 77 (3) 815–824, 2004.
7. Ahmed I.S., Moustafa M.M., Abd El Aziz M.M., “Mono and binuclear Ag(I), Cu(II), Zn(II) and Hg(II) complexes of a new azo-azomethine as ligand: Synthesis, potentiometric, spectral and thermal studies” *Spectrochim. Acta, Part A.*, 78, 1429–1436, 2011.
8. Huang, F., Wu, Y., Gu, D., Gan, F., “Synthesis, Spectroscopic and Thermal Properties of Nickel(II) Azo Complexes with Blue-Violet Light Wavelength.” *Dyes and Pigments.*, 66, 77-82, 2005.
9. Fan, X., Zhu, C., “Syntheses of Three New Benzoic Acid-Type Thiazolylazo Reagents and Their Application to Spectrophotometric Determination of Microamounts of Nickel”, *Microchem. J.*, 59, 284–293, 1998.
10. Mathur, T., Ray, U.S., Liou, J.-C., Wu., J.S., Lu, T.-H., Sinha, C., “Manganese(II) Complexes of Pyridyl-Azo-Imidazoles. Single Crystal X-Ray Structures of 30-PyaiH and [Mn(30-PyaiEt)4](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (30-PyaiH = 2-(30-

- Pyridylazo)imidazole; 30-PyaiEt = 1-Ethyl-2-(30-pyridylazo)imidazole”, *Polyhedron.*, 24, 739–746, 2005.
11. Abdelaal, H.A., “On the bulk temperatures of dry rubbing metallic solid pairs International communications in heat and mass transfer”, *Int. J. Heat Mass Transfer.*, 26, 587-596, 1999.
  12. Dhar, S., Nethaji, M. and Chakravarty, A.R., “ Effect of Charge Transfer Bands on the Photo-Induced DNA Cleavage Activity of [1-(2-Thiazolylazo)-2-nophtholato]copper(II) complexes” *J. Inorg. Biochem.*, 99, 805-812, 2005.
  13. Bervra ,H., Sola ,J; Vinas , Vinas J.M.; *Trans.Met.Chem.*, (10), 233-237, 1985.
  14. Rahaman, S.H., Fun, H.K., Ghosh, “Synthesis, structures and reactivity of triosmium clusters containing terminal pyrazines, bridging hydroxy and methoxycarbonyl ligands” *Polyhedron.*, 18, 3074, 2005.
  15. Bie, H.Y., Yu, J.H., Xu, J.Q., Lu, J., Li, Y., Cui, X.B., Zhang, X., Sun, Y.H., Pan, L.H., “Synthesis, structure and non-linear optical property of a copper(II) thiocyanate three-dimensional supramolecular compound” *J. Mol.Struct.*. 107-112, 2003.
  16. Yamgar, B.A., Sawant, V.A., Bharate, B.G., Chavan, S.S., “Synthesis, spectral characterization, thermal and photoluminescence properties of Zn(II) and Cd(II)-azido/thiocyanato complexes with thiazolylazo dye and 1,2 bis(diphenylphoshino)ethane” *Spectrochim. Acta, Part A.*, 102–106, 2011.
  17. Panda, H., Jaiswal, A.S., Corsino, P.E., Armas, M.L., Law, B.K., Narayan, S., “Amino acid Asp181 of 5'-flap endonuclease 1 is a useful target for chemotherapeutic development” *Biochemistry* 48(42), 9952, 2009.
  18. Hanna, M.A., Al-Sarawy, A.A., Rashed I.G., Wali F.K.M., “Novel symmetrical and asymmetrical disaryl hydrazono sulphur-containing direct dyes as possible alternatives for benzidine-based dyestuffs” *Dyes Pigm.*, 75(3) ,556-566, 2007.
  19. Karci, F., Sener, N., Yamac, M., Sener, I., Demircli, A., “The synthesis, antimicrobial activity and absorption characteristics of some novel heterocyclic disazo dyes” *Dyes Pigm.*, 80, 47-52, 2009.
  20. Gelbard, G., “Organic Synthesis by Catalysis with Ion-Exchange Resins” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 8468–8498, 2005.
  21. Mani, F., “ Model systems containing pyrozole chelates and related groups: recent developments and perspectives. *Coord. Chem. Rev.*, 120, 325-359, 1992.

22. Patai, S., (Ed.), "The Synthesis of 2,4 - Quinazolinedione And Some of Its 3-Aryl Substituted Derivatives" *The Chemistry of Diazonium & Diazo Groups*, John Wiley & Sons, New York, 13-16, 1978.
23. A.R. Katritzky, C.W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry.*, 4, Oxford, 56, 1984.
24. Dutta, P., Mondal, S., Roy, S., Lopez-Torres, E., Sinha, C., "The structural characterization and DNA binding of pyridyl-azo-acetylacetonato complexes of zinc(II), cadmium(II) and mercury(II)" *Polyhedron*, (89), 203–212, 2015.
25. Gadgil, R.V., Bijan, H., "Process for Preparation of Cosmetic Active" (*India Lever Limited*). *Pct.*, 2004.
26. Bollinger, N.G., Theodore Goodson, Jr., Herron, D.K., "Preparation of acetophenone derivatives as inflammation inhibitors", S. 22 pp. *Cont.-in-part of US Ser. No. (2)*, 542, 1990.
27. Pandya, J.H., Jadeja, R.N., Ganatra, K.J., "Spectral characterization and biological evaluation of Schiff bases and their mixed ligand metal complexes derived from 4,6-diacetylresorcinol" *J. Saud. Chem. Soc.*, 18, 190–199, 2014.
28. Maurya R.C., Sharma P., Sutradhar D., *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 33(4) 669, 2003.
29. Li, Y.T., Yan, C.W. Zhu, C.Y., Guan, H.S., *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 34 (7), 1165-1179, 2004.
30. Aydogdu, Y., Yakuphanoglu, F., Aydogdu, A., Tas, E., Cukurovali, A., "Solid state electrical conductivity properties of copper complexes of novel oxime compounds containing oxolane ring" *Mater. Lett.* 57, 3755-3760, 2003.
31. Vriezema, D.M., Hoogboom, J., Velonia, K., Takazawa, K., Christianen, P.C.M., Maan, J.C., Rowan, A.E., Nolte, R.J.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 772-776, 2003.
32. De Silva, A.P., Gunarathe, H.Q.N., McCoy, C.P., "Molecular photoionic and logic gates with bright fluorescence and "Off-On" digital action" *Am. J. Chem. Soc.*, 119, 7891-7892 1997.
33. Raposo, M.M.M., Sousa, A.M.R.C., Kirsch, G., Cardoso, P., Belsey, M., Gomes, E.D., Fonserca, A.M.C., "Synthesis and Characterization of Dicyanovinyl-Substituted Thienylpyrroles as New Nonlinear Optical Chromophores" *Org. Lett.*, 8, 3681-3684, 2006.



34. Xu, X.Y., Xu, T.T., Gao, J., Wang, M.Y., Niu, S.R., Ni, S.S., Xu, G.X., "Synthesis and Crystal Structure of  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{bipy})[\text{Zn}_4(\text{bipy})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Mo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{36}(\text{PO}_4)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ " *Inorg. Met. Org. Chem.*, 36, 681-682, 2004.
35. El-Sonbati, A.Z., Diab, M.A., Belal, A.A.M., Morgan, Sh.M., "Supramolecular structure and spectral studies on mixed-ligand complexes derived from  $\beta$ -diketone with azodye rhodanine derivatives" *Spectrochim. Acta, Part A.*, 99, 353–360, 2012.
36. Tarushi, A., Karafrou, Z., Kljun, J., Turel, I., Psomas., G., Papadopoulos, A.N., Kessissoglou, D.P., "Antioxidant capacity and DNA-interaction studies of zinc complexes with a non-steroidal anti-inflammatory drug, mefenamic acid" *J. Inorg. Biochem.*, 128, 85–96, 2013.
37. Tabrizi, L., McArdle, P., Ektefan, M., Chiniforoshan, H., "Synthesis, crystal structure, spectroscopic and biological properties of mixed ligand complexes of cadmium(II), cobalt(II) and manganese(II) valproate with 1,10-phenanthroline and imidazole" *Inorg. Chim. Acta.*, 439, 138–144, 2016.
38. Marmara Üniversitesi, *Boyar Madde Kimyası*, Yayın No: 482., 52-54, 1990.
39. Bozok N., "Vinil Sülfon ve Flor Grubu içeren reaktif boyarmadde sentezi ve metal kompleksleri" *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Adana, 2005.
40. Badea, M., Olar, R., Cristuruen E., "Thermal stability study of some azo – derivatives and their complex: part 2" *J. Therm. Anal. Calorim.*, 77, 815-824, 2004.
41. Refat, M.S., İbrahim, H.K., "Synthesis and spectroscopic studies of some transition metal complexes of a novel Schiff base ligand derived from o- amino benzoic acid" *Spectrochim. Acta, Part A.*, 65, 1208-1220, 2006.
42. Zolinger, H., "Methods Of Preparing Diazo Compounds, Azo And Diazo Chemistry, 15". *Color Chem. 2nd E.*, VCH, Werheim, Zurich:Wiley, New York 1991.
43. Aktan, E., "Heterosiklik bileşen içeren yeni dispers azo boyarmaddelerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması" *Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Ankara, 2008.

44. Ertan. N., "Synthesis of Some Hetarylazopyralozone dyes and Solvent effects on their Absorbtion spectra" *Dyes Pigm.*, 44, 41-48, 1999.
45. Çanakçı, D., "Oligofenol Diazo Bileşikleri ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu". *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Adana, 2006.
46. Mathur, T., Ray, U.S., Liou, J.-C., Wu., J.S., Lu, T.-H., Sinha, C., "Manganese(II) Complexes of Pyridyl-Azo-Imidazoles. Single Crystal X-Ray Structures of 30-PyaiH and [Mn(30 PyaiEt)4](ClO4)2 (30-PyaiH = 2-(30-Pyridylazo)imidazole; 30-PyaiEt = 1-Ethyl-2-(30 pyridylazo)imidazole)", *Polyhedron*, 24, 739–746, 2005.
47. Shepherd, R.E., "Chromatographic and Related Electrophoretic Methods in the Separation of Transition Metal Complexes or Their Ligands Coordination" *Chem. Rev.*, 247, 147–184, 2003.
48. Visser, A.E., Griffin, S.T., Hartman, D.H., Rogers, R.D., "Naphthol-andresorcinol-based azo dyes as metal ion complexants in aqueous biphasicsystems". *J. Chromatogr. B*, 743, 107–114, 2000.
49. Evans III, L., Collins, G.E., "Separation of Uranium(VI) and Transition Metal \_ons with 4-(2-Thiazolylazo)resorcinol by Capillary Electrophoresis". *J.Chromatogr. A*, 911, 127–133, 2001.
50. Wang, H., Zhang H-S., Cheng, J-K., "Studies on 2-(2-Thiazolylazo)-5-diethylaminophenol as a Precolumn Derivatizing Reagent in the Separation of Platinum Group Metals by High Performance Liquid Chromatography", *J.Chromatogr A*, 48, 1–7, Talanta, 1999.
51. Alessio, E., Macchi, M., Heath, S.L., Marzilli, L.G. "Ordered Supramolecular Porphyrin Arraysfrom a Building Block Approach Utilizing Pyridiylporphyrins and Peripheral Ruthenium Complexes and Identificationof a New Type of Mixed-Metal Building Block". *Inorg. Chem.*, 36, 5614-5623, 1997.
52. Dholakia, S., Gillard, R. D., Wimmer, F.L. "N-Methyl-2,2'-bipyridylium complexes: Synthesis and Cyclometallation of M(bpyMe)X3 (M = Pt, Pd; X= Cl, Br)". *Inorg. Chim. Acta.*, 69, 179-181, 1983.
53. Kalyanasundaram K., "Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)ruthenium(II) and its analogs", *Coord. Chem. Rev.*, 46, 159-244, 1982.

54. Piguet C, Bernardinelli G and Hopfgartner G., "Helicates as versatile supramolecular complexes", *Chem. Rev.*, 97, 2005-2062, 1997.
55. Schubert X., Eschbaumer U.S., Heler M., "Stille-typed cross coupling-an efficient way to various symmetrically and unsymmetrically substituted methyl-bipyridines", *Org. Lett.*, 2, 3373- 3376, 2000.
56. Atabay N.M., Dulger B., Guçin F., "Synthesis and investigation of antimicrobial activity of some bis-benzimidazole-derived chelating agents", *Eur. J. Med. Chem.*, 38 (10): 875-881, 2003.
57. Yang X.P., Kang B.S., Wong K, Su C.Y., Liu H.Q., "Syntheses, Crystal Structures, and Luminescent Properties of Lanthanide Complexes with Tripodal Ligands Bearing Benzimidazole and Pyridine Groups", *Inorg. Chem.*, 42, 169-179, 2003.
58. Kılıçgil A.G., Altanlar N., "Synthesis and Antifungal Properties of Some Benzimidazole Derivatives", *Turk. J. Chem.*, 30, 223-228, 2006.
59. Piguet C., Bernardinelli G. and Hopfgartner G., "Helicates as versatile supramolecular complexes", *Chem. Rev.*, 97, 2005-2062, 1997.
60. Albrecht M., "Let's Twist Again Double-Stranded, Triple-Stranded, and Circular Helicates", *Chem. Rev.*, 101, 3457-3497, 2001.
61. Lehn J.M., "Of particular interest are the Nobel lectures of the two currently active researchers. See "Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives: Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices, Angew", *Chem. Int. Ed. Engl.*, 27, 89- 112, 1988.
62. Kılınçarslan, R., "Yeni Bazı Azo Boyarmaddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması", *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, 78 s., 1999.
63. Güner S., "Kompleks boyarmaddeler ve Spektroskopik İncelemeleri" *Bitirme Çalışması*, 1984.
64. Platt, J.R., "Spectroscopic moment: a parameter of substituent groups determining aromatic ultraviolet intensities". *The Journal of Chemical Physics*, 19-263, 1951.
65. Abdelaal, M.Y., Kenawy. I.M.M., Hafez, M.A.H., "Chemical Modification of Chloromethylated Polystyrene with Pyridylazo-Naphthol" *J. App. Poly. Sci.*, 77, 3044-3048, 1999.

66. Mathur, T., Ray, U.S., Liou, J.-C., Wu., J.S., Lu, T.-H., Sinha, C., “Manganese(II) Complexes of Pyridyl-Azo-Imidazoles. Single Crystal X-Ray Structures of 30-PyaiH and  $[Mn(30\ PyaiEt)_4](ClO_4)_2$  (30-PyaiH = 2-(30-Pyridylazo)imidazole; 30-PyaiEt = 1-Ethyl-2-(30 pyridylazo)imidazole)”, *Polyhedron*, 24, 739–746, 2005.
67. Dolaz, M., “Fosfonil Grubu İçeren Yeni Azo-Bileşiklerinin ve Bunların Metal Komplekslerinin Araştırılması”, *Ankara Üniversitesi, Doktora Tezi*, 2005.
68. Huang, F., Wu, Y., Gu, D., Gan, F., “Synthesis, Spectroscopic and Thermal Properties of Nickel(II) Azo Complexes with Blue-Violet Light Wavelength”, *Dyes Pigm.*, 66, 77-82, 2005.
69. Fan, X., Zhu, C., “Syntheses of Three New Benzoic Acid-Type Thiazolylazo Reagents and Their Application to Spectrophotometric Determination of Microamounts of Nickel” *Microchem. Journal*, 59, 284–293, 1998.
70. Florence T.M., “Polarography of azo compounds and their metal complexes”. *J. Electroanal. Chem.*, 52, 115-132, 1974.
71. Çanakçı, D., Serin, S., “Yeni pigment azo boyarmaddelerinin ve bakır, kobalt ve nikel komplekslerinin sentezi”. *Çukurova Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 27(4), 27-36, 2012.
72. Feng J.D., “Theoretical Studies on Electronic Spectra and second-order Nonlinear optical properties of barbituric acid derivatives substituted with Schiff base”, *Chin. J. Chem.*, 24, 119-123, 2006.
73. Badea, M., Olar, R., Cristurean, E., Marinescu, D.; Emandi, A.; Budrugaec, “New Azo-derivative pigments and their Cu(II) complexes”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 77(3), 815–24, 2004.
74. Bal, M. “Yeni Azo-Schiff Bazı Türü Ligand ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Genotoksik Özelliklerin İncelenmesi”, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 121 s, 2010.
75. Karipcin F., Dede B., Özkorucuklu S.P., Kabalcılar E., “Mn(II), Co(II) and Ni(II) complexes of 4-(2-thiazolylazo)resorcinol: Syntheses, characterization, catalase-like activity, thermal and electrochemical behaviour” *Dyes Pigm.* 84:1, 14-18, 2010.

76. Alghool S., "Metal complexes of azo coumarin derivative: synthesis, spectroscopic, thermal, and antimicrobial studies", *J. Coord. Chem*, 63(18) 3322-3333, 2010.
77. Kakanejadifard A., "Selective dispersive liquid-liquid microextraction and preconcentration of Ni(II) into a micro droplet followed by ETAAS determination using a yellow Schiff's base bisazanyl derivative" *Mater Sci Eng C*, 33(2): 916-922, 2013.
78. Eren T., Kose M., Kurtoglu N., Ceyhan G., McKee V., Kurtoglu M., "An azo-azomethine ligand and its copper(II) complex: Synthesis, X-ray crystal structure, spectral, thermal, electrochemical and photoluminescence properties" *Inorg. Chim. Acta.*, 430, 268-279, 2015.
79. Özkan G., Köse M., Zengin H., McKee V., Kurtoglu M., "A new Salen-type azo-azomethine ligand and its Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes: Synthesis, spectral characterization, crystal structure and photoluminescence studies" *Spect. chim. Acta, Part A.*, 5, 966-973, 2015.
80. Olia F.K., Sayyahi S., Taheri N., "An Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle-supported Mn (II)-azo Schiff complex acts as a heterogeneous catalyst in alcoholysis of epoxides" *C. R. Chem*, 20, 370-376, 2017.
81. Molina, A., Athanasiadou, G. E., & Nix, A. R., "The automatic location of base-stations for optimised cellular coverage : a new combinatorial approach", *Exp. Bris. Res.*, 10:110, 606 – 610, 1999
82. Kocyla A., Pomorski A., Kręzel A., "Molar absorption coefficients and stability constants of metal complexes of 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR): Revisiting common chelating probe for the study of metalloproteins" *J Inorg Biochem.*, 152, 82-92, 2015.
83. Masoud A., Roya K., Hassan A., "Zinc and copper status in children with high family risk of premature cardiovascular disease" *Anal. Saud. Med.*, 22, 2002.
84. Mathur T., Ray U.S., Liou J.C., Wu J.S., Lu T.H., Sinha C., "Manganese(II) complexes of pyridyl-azo-imidazoles. Single crystal X-ray structures of 3'-PyaiH and [Mn(3'-PyaiEt)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (3'-PyaiH = 2-(3'-pyridylazo)imidazole; 3'-PyaiEt = 1-ethyl-2-(3'-pyridylazo)imidazole)" *Polyhedron* 24: 6, 2005, 739-746, 2005.

85. Leopold G., Szabo L., Pimau A., Aluaş M., Leopold L., Cozar O., “Raman spectroscopic and DFT theoretical study of 4-(2-pyridylazo)resorcinol and its complexes with zinc(II) and copper(II)” *J. Mol. Struct.*, 919: 1–3, 94-99, 2009.
86. Zhang G., Wang S., Ma J.S., Yang G., “Syntheses, characterization and third-order nonlinear optical properties of a class of thiazolylazo-based metal complexes” *Inorg. Chim. Acta*, 384, 97–104, 2012.
87. Plotek M., Starosta R., Nitek W., Komarnicka U.K., Stochel G., Kyziol A., “Synthesis and characterization of copper(I) coordination compounds with (1-(2-pyridylazo)-2-naphthol) and (4-(2-pyridylazo)resorcinol)” *Polyhedron*, 68, 357-364, 2014.
88. Romeika J.M., Spurgeon C.L., Yan F., “Spectroscopic studies of micelle-enhanced ligand exchange of gallium (III)/4-(2-pyridylazo) resorcinol complex by calf thymus DNA” *Spect. chim. Acta, Part A.*, 117, 120-126, 2014.
89. Piyasaengthong A., Boonyalai N., Suramit R., Songsasen A., “Synthesis, characterization, and pepsin inhibition study of Au(III)–3-(2'-thiazolylazo)-2,6-diaminopyridine complex” *Inorg. Chem. Commun.*, 59, 88-90, 2015.
90. Al-Noaimi M., Awwadi F.F., Mansi A., Abdel-Rahman O.S., Hammoudeh A., Warad I., “Ruthenium(II) bipyridine complexes bearing new keto–enol azoimine ligands: Synthesis, structure, electrochemistry and DFT calculations” *Spectrochim. Acta, Part A*, 135, 828–839, 2015.
91. Song W., Cui X., Wang X., Liang L., Yang E., Zhao X., “Structural diversity of Zn(II)/Cd(II) coordination polymers constructed from mixed ligand systems of conformationally flexible azo functionalized bis-imidazolate and dicarboxylates” *Polyhedron*, 127, 266–277, 2017.
92. Yamgar R., “Synthesis and Fluorescence properties of Schiff bases of 4-hydroxy-3-methoxy-5-nitrobenzaldehyde” *J. Chem. Pharm. Res.*, 3(6):1045-1054, 2011.
93. Mashaly M.M., Ramadan A.T., El-Shetary B.A., Dawoud A.K., “Azo Complexes of Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Th(IV), and UO<sub>2</sub>(VI) Ions. Mixed-Ligand Complexes, Pyrolysis Products and Biological Activity” *Inorg. Met-Org. Chem.*, 34:8, 2004.

94. Kırkan B., Gup R., “Synthesis of New Azo Dyes and Copper(II) Complexes Derived from Barbituric Acid and 4-Aminobenzoylhydrazone” *Turkish J. Chem.*, 2008.
95. Hasan A., Kumari N., Singh K., Mishra L., “Mixed ligand complexes of Cu(II)/Zn(II) ions containing (*m*-)/(*p*-) carboxylato phenyl azo pentane 2,4-dione and 2,2'-bipyridine/1,10 phenanthroline: Synthesis, characterization, DNA binding, nuclease and topoisomerase I inhibitory activity” *Spectrochim. Acta, Part A.*, 152, 208-217, 2016.
96. Sastry S.K., “Velocity Distributions of Food Particle Suspensions In Holding Tube Flow: Distribution Characteristics and Fastest-Particle Velocities” *J. Food Sci.*, 55(6), 1703-1710, 1990.
97. Byabartta P., and Sau S., “Copper Oxine Complexes: Synthesis, Spectroscopic Study And Electrochemistry of Copper (II)-Bis Naphthylazo Imidazole/ Benzimidazole/ Pyridine Oxine Complexes” *Journal App. Sci.*, 2(1): 70-85, 2015.
98. Somnath S. and Prithwiraj B., “Copper (II) Phenanthroline complexes: Synthesis, Spectroscopic study and electrochemistry of copper (II)- Bis naphthylazo imidazole/benzimidazole/pyridine phenanthroline complexes”, *Int. J. Curr. Res. Chem. Pharma. Sci.* 2(9): 1–15, 2015.
99. Mohamed, G., El-Dien F., El-Gamel N., “Thermal Behaviour of Metal Complexes of 6-(2-Pyridylazo)-3-acetamidophenol”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 67, 135-146, 2002.
100. Pandey, G., Narang, K.K., “Characterization, Spectral Studies and Antifungal Activity of Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) Complexes with Monosodium 4-(2-Pyridylazo)resorcinol”, *Inorg. Met.-Org. Chem.*, 34(2), 291–311, 2004.
101. Omar, M.M., Mohamed, G.G., “Potentiometric, Spectroscopic and Thermal Studies on the Metal Chelates of 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthalenol” *Spectrochim. Acta Part A*, 61, 929–936, 2005.
102. Hankare, P.P., Chavan, S.S., “Studies on Some Binuclear Metal Complexes with Tetradentate Ligand Derived from 5-(2'-Thiazolylazo)salicylaldehyde and 2 Aminophenol”, *React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 33, 423–434, 2003.

103. Dissouky A.E., Fahmy A., Amer A., "Complexing ability of some  $\gamma$ -lactone derivatives. Thermal, magnetic and spectral studies on cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes and their base adducts" *Inorg. Chim. Acta* 133:2, 311-316, 1987.
104. Diab M.A., El-Sonbati A.Z., El-Shehawy M.S., Moqbal M., "Polymer complexes: XLX. Novel supramolecular coordination modes of structure and bonding in polymeric hydrazone sulphadruugs uranyl complexes" *Spectrochim. Acta Part A*, 75:1, 394-405, 2010.
105. Shauib N.M., Elassar A.Z., El-Dissouky A., "Synthesis and spectroscopic characterization of copper(II) complexes with the polydentate chelating ligand 4,4'-[1,4-phenylenedi(nitrilo)dipente-2-one" *Spectrochim. Acta Part A*, 63:3, 714-722, 2006.
106. Abdel-Nasser M.A. Alaghaz, Yousry A. Ammar, Hoda A. Bayoumi, Sarah A. "Synthesis, spectral characterization, thermal analysis, molecular modeling and antimicrobial activity of new potentially N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> azo-dye Schiff base complexes", *J. Mol. Struct A.*, 29, 2014.
107. Mandal, S., Karmakar, T.K., Ghosh, A., Fleck, M., Bandyopadhyay, D., "Synthesis, crystal structure and antibacterial activity of a group of mononuclear manganese(II) Schiff base complexes", *Polyhedron*, 30 (5), 790–795, 2011.
108. Paris, S. I. M., Laskay, Ü. A., Liang, S., Pavlyuk, O., Tschirschwitz, S., Lönnecke, P., McMills, M. C., Jackson, G.P., Petersen, J.L., Hey-Hawkins, E., Jensen, M.P., "Manganese(II) complexes of di-2-pyridinylmethylene-1,2-diimine di-Schiff base ligands: Structures and reactivity", *Inorg. Chim. Acta*, 363 (13), 3390–3398, 2010.
109. Geary W.J., "The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterization of Coordination Compounds", *Coord. Chem. Rev.*, 1, 81-122, 1971.
110. Geary W.J., "The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds" *Coord. Chem. Rev.*, 7(1), 81-122, 1971.



111. Kandil, S.S., Ali, G.Y., El-Dissouky, A., "Cobalt(II,III) and Copper(II) Complexes of 3 (2-Furylidene)hydrazino-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine", *Trans. Met. Chem.*, 27 (4), 398-406, 2002.



## ÖZGEÇMİŞ

Neşet ÖZDEMİR 1988 yılında Ankara' nın Şereflikoçhisar ilçesinde doğdu. İlköğretimini Şereflikoçhisarda tamamladı. Ortaöğretimini Aksaray Anadolu Öğretmen lisesinde tamamladı. 2007 yılında Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesini kazandı. 5 yıllık eczacılık eğitimini 2012 yılında tamamladı. Aynı yıl Şereflikoçhisar'da Fetih eczanesinde eczane işletmeciliğine başladı ve halen devam etmektedir. 2014 yılında Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı.

Adres: İstiklal Mah. E-90 Karayolu üzeri Cesur Apt. No: 57/4  
Şereflikoçhisar/ANKARA  
Telefon: 0536 524 47 13  
e-posta : nesetozdemir\_06@hotmail.com

### Yayınlar

1. Özkorucuklu S.P., Yıldırım G., Karipcin F., Özdemir N., “4-(2-Tiyazolilazo)rezorsinol ve 2,2'-bipiridin'in Karışık Ligandlı Kompleksleri: Sentezleri, Termal ve Elektrokimyasal Davranışları” *Uluslararası Katılımlı VI. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Burdur, 2017.