

**SİİRT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**4-KLORO-2-NİTROFENOL VE SALİSİLALDEHİT'TEN**  
**YENİ SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ, ÇEŞİTLİ**  
**KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI VE GAUSSİAN**  
**PROGRAMIYLA TEORİK NMR HESAPLAMALARI**

**Abdussamet ÖZTOMSUK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**SİİRT**

**2013**

T.C. SİİRT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ  
SİİRT

Abdussamet ÖZTOMSUK tarafından yapılan “4-Kloro-2-Nitrofenol ve Salisilaldehit’ten Yeni Schiff Bazlarının Sentezi, Çeşitli Komplekslerinin Hazırlanması ve Gaussian Programıyla Teorik NMR Hesaplamaları” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Hamdi TEMEL  
Üye : Doç. Dr. Salih İLHAN  
Üye : Doç. Dr. Abdulkadir LEVENT  
Üye : Yrd. Doç. Dr. Sadin ÖZDEMİR  
Üye : Yrd. Doç. Dr. Veysi OKUMUŞ

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 07/05/2013

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

07/05/2013

Doç. Dr. Selçuk YILDIRIM

Enstitü Müdürü

## TEŞEKKÜR

Bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, her zaman bana destek olan sayın danıőmanım, değerli hocam Sayın Doç. Dr. Salih İLHAN'a, yüksek lisans öğrenimim süresince desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Hacı BAYKARA'ya, analizlerde ve sonuçların yorumlanmasında bana yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Abdulkadir LEVENT'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Sadi ÖZDEMİR'e ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Veysi OKUMUŞ'a teşekkür ederim. Ayrıca çalıőmalarım boyunca bana destek olan Arő. Gör. M. Salih SEYİTOĞLU'na ve Arő. Gör. Osman TEKTAŐ'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen aileme teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalıőmayı 2011-SİÜFEB-YL1 nolu proje ile destekleyen Siirt Üniversitesi BAP proje birimine teőekkürü bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	I
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	II
<b>ÖZET</b> .....	V
<b>ABSTRACT</b> .....	VII
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	IX
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	XII
<b>KISALTMA VE SİMGELER</b> .....	XVI
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1. Koordinasyon Kimyası.....	1
1.2. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması.....	2
1.3. Schiff Bazlarının Sentezi.....	4
1.4. Schiff Bazlarında Gözlenen Genel Özellikler.....	6
1.5. Antioksidan Çalışmalar.....	6
<b>2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR</b> .....	9
<b>3. MATERYAL ve METOT</b> .....	29
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	29
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	29
3.3. Metot.....	29
3.3.1. DPPH Serbest Radikal Süpürme Aktivite Testi.....	29
3.3.2. Demir Şelatlama Aktivite Testi.....	30
3.3.3. Elektrokimyasal Yöntem.....	31
3.3.4. Teorik NMR Hesaplamaları.....	32
<b>4. DENEYSEL KISIM VE BULGULAR</b> .....	33
<b>4.1.</b> 1,2-bis(4-kloro-2-nitrofenoksi)etan sentezi.....	33
<b>4.2.</b> 1,3-bis(4-kloro-2-nitrofenoksi)propan sentezi.....	33

4.3.	1,2-bis(4-kloro-2-aminofenoksi)etan sentezi.....	34
4.4.	1,3-bis(4-kloro-2-aminofenoksi)propan.....	34
4.5.	N,N'-bis(5-bromo-2-hidroksi-salisilaldehiden)-1,2-bis(4-kloro-2-aminofenoksi)etan Sentezi.....	35
4.6.	N,N'-bis(5-bromo-2-hidroksi-salisilaldehiden)-1,3-bis(4-kloro-2-aminofenoksi)propan Sentezi.....	36
4.7.	S1 Cu(II) kompleksinin Sentezi.....	36
4.8.	S1 Ni(II) kompleksinin Sentezi.....	37
4.9.	S1 Co(II) kompleksinin Sentezi.....	38
4.10.	S1 Zn(II) kompleksinin Sentezi.....	39
4.11.	S1 Mn(II) kompleksinin Sentezi.....	39
4.12.	S1 Ti(III) kompleksinin Sentezi.....	40
4.13.	S1 V(III) kompleksinin Sentezi.....	41
4.14.	S1 Fe(III) kompleksinin Sentezi.....	42
4.15.	S2 Cu(II) kompleksinin Sentezi.....	42
4.16.	S2 Ni(II) kompleksinin Sentezi.....	43
4.17.	S2 Co(II) kompleksinin Sentezi.....	44
4.18.	S2 Zn(II) kompleksinin Sentezi.....	44
4.19.	S2 Mn(II) kompleksinin Sentezi.....	45
4.20.	S2 Ti(III) kompleksinin Sentezi.....	46
4.21.	S2 V(III) kompleksinin Sentezi.....	47
4.22.	S2 Fe(III) kompleksinin Sentezi.....	47
5.	<b>SONUÇ VE TARTIŞMA</b> .....	49
5.1.	IR Spektrumlarının Yorumlamaları.....	49
5.1.1.	S1 ve S2 Ligantlarının IR Spektrumları.....	49
5.1.2.	S1 in Metal Komplekslerinin IR Spektrumları.....	50
5.1.3.	S2 in Metal Komplekslerinin IR Spektrumları.....	50
5.2.	Manyetik Süsseptibilite Ve İletkenlik Ölçümleri.....	51

5.2.1.	S1 ve Komplekslerinin Manyetik Süsseptibilite ve İletkenlik Ölçümleri.	51
5.2.2.	S2 ve Komplekslerinin Manyetik Süsseptibilite ve İletkenlik Ölçümleri.....	51
5.3.	TGA Termogramlarının Yorumları.....	51
5.3.1.	S1 ve S2 Ligantlarının TGA Yorumlamaları.....	51
5.3.2.	S1 Komplekslerinin TGA Yorumlamaları.....	52
5.3.3.	S2 Komplekslerinin TGA Yorumlamaları.....	54
5.4.	NMR Spektrumları.....	57
5.4.1.	S1 ve S2 Ligantlarının NMR Spektrumları.....	57
5.4.2.	S1 Komplekslerinin NMR Spektrumları.....	57
5.4.3.	S2 Komplekslerinin NMR Spektrumları.....	58
5.5.	UV-VIS Spektrumları.....	58
5.5.1.	S1 ve Kompleksleri.....	58
5.5.2.	S2 ve Kompleksleri.....	59
5.6.	DPPH Radikal Süpürme Aktivitesi ve Metal Şelatlama Aktivitesi.....	60
5.6.1.	S1 ve S2 Ligantlarının DPPH Radikal Süpürme Aktiviteleri.....	60
5.6.2.	S1 Komplekslerinin DPPH Radikal Süpürme Aktiviteleri.....	60
5.6.3.	S2 Komplekslerinin DPPH Radikal Süpürme Aktiviteleri.....	61
5.6.4.	S1 ve S2 Ligantlarının Metal Şelatlama Aktiviteleri.....	62
5.6.5.	S1 Komplekslerinin Metal Şelatlama Aktiviteleri.....	62
5.6.6.	S2 Komplekslerinin Metal Şelatlama Aktiviteleri.....	63
5.7.	Voltametik Analiz Sonuçları Ve Değerlendirmesi.....	64
5.8.	Teorik NMR Hesaplamaları.....	85
6.	<b>KAYNAKLAR</b> .....	96
7.	<b>SPEKTRUMLAR</b> .....	102
	ÖZGEÇMİŞ.....	159

## ÖZET

### 4-KLORO-2-NİTROFENOL VE SALİSİLALDEHİT'TEN YENİ SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ, ÇEŞİTLİ KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI VE GAUSSIAN PROGRAMIYLA TEORİK NMR HESAPLAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ABDUSSAMET ÖZTOMSUK

SIİRT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

2013

Bu çalışmada, nitro bileşikleri, DMF ortamında 4-kloro-2-nitrofenol ile 1,2-dibrometan ve 1,3-dibrompropan bileşiklerinin reaksiyonuyla hazırlandı. Sentezlenen bileşikler hidrazinhidrat ile indirgeme yapılarak Pd/C katalizörlüğünde 1,2-bis(4-kloro-2-aminofenoksi)etan ve 1,3-bis(4-kloro-2-aminofenoksi)propan aminleri elde edildi. Daha sonra 1,2-bis(4-kloro-2-aminofenoksi)etan ve 1,3-bis(4-kloro-2-aminofenoksi)propan aminleri ile aldehit olarak kullandığımız 5-bromosalisilaldehit reaksiyona sokularak N,N'-bis(5-bromo-2-hidroksi-salisilaldehiden)-1,2-bis(4-kloro-2-aminofenoksi)etan ve N,N'-bis(5-bromo-2-hidroksi-salisilaldehiden)-1,3-bis(4-kloro-2-aminofenoksi)propan Schiff bazları elde edildi. Schiff bazları; Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, TiCl<sub>3</sub>, VCl<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O metal tuzları ile DMF ortamında reaksiyona sokularak metal kompleksleri elde edildi.

Ligandların ve komplekslerin yapıları Elementel Analiz, Manyetik Süsseptibilite, FTIR, UV-Vis, İletkenlik ölçümleri, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu ve TGA ile karakterize edildi. Ayrıca Antioksidan çalışmaları, Teorik NMR hesaplamaları, Dönüşümlü Voltametri çalışmaları yapıldı.

Antioksidan alışmalar olarak ligant ve komplekslerin DPPH radikal süpürme aktivitesi ve metal şelatlama aktiviteleri ölçüldü. Dönüşümlü voltametri analizlerinde ise ligant ve komplekslerin, belirli bir gerilim aralığında ve sabit bir gerilim tarama hızında, indirgenme-yükseltgenme basamakları belirlendi. Teorik NMR hesaplamalarında ise ligantların deneysel ve teorik NMR değerleri karşılaştırılıp önerilen yapıların doğruluğu tartışıldı.

**Anahtar Kelimeler:** 4-kloro-2-nitrofenol, 5-bromosalisilaldehit, Schiff bazları, Schiff bazları kompleksleri, dönüşümlü voltametri, antioksidan çalışmalar, teorik NMR hesaplamaları.



## ABSTRACT

SYNTHESIS OF NOVEL SCHIFF BASES DERIVED FROM 4-CHLORO-2-NITROPHENOL AND SALICYLALDEHYDE; PREPARATION THEIR METAL COMPLEXES, AND THEORETICAL NMR COMPUTATIONS BY GAUSSIAN PROGRAM

MSc THESIS

ABDUSSAMET ÖZTOMSUK

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY OF SIIRT

2013

In this study, nitrogen compounds were prepared by reaction of 4-chloro-2-nitrophenol with 1,2-dibromoethane and 1,3-dibromopropane in DMF medium. Then 1,2-bis(4-chloro-2-aminophenoxy)ethane and 1,3-bis(4-chloro-2-aminophenoxy)propane amines were synthesized by the reduction of nitrogen compounds with hydrazinhydrate and Pd/C. Then Schiff bases N,N'-bis(5-bromo-2-hydroxy-salicylaldehydene)-1,2-bis(4-chloro-2-aminofenoxy)ethane and N,N'-bis(5-bromo-2-hidroxy-salicylaldehydene)-1,3-bis(4-chloro-2-aminofenoxy)prophane were synthesized by reaction of 1,2-bis(4-chloro-2-aminofenoxy)ethane and 1,3-bis(4-chloro-2-aminofenoxy)prophane with 5-bromosalicylaldehyde. Then their complexes were synthesized by the reaction of the Schiff bases and metal salts, such as  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in DMF medium.

The structure of the ligands and their complexes were characterized by Elemental Analysis, Magnetic Susseptibility, FT-IR, UV-Vis, Conductance Measurements,  $^1\text{H}$ -NMR and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra and TGA techniques. In addition,

antioxidant studies, theoretical NMR computations, and cyclic voltammetry studies were also done.

Ligand and complexes were studied for their antioxidant activity by investigating DPPH radical scavenging effect and metal chelating effect on ferrous ion. As well as ligand and complexes were studied cyclic voltammetry by electrochemical behaviors which redox reactions analyse. Theoretical NMR computations were calculated and compared experimental and theoretical values of ligands and discussion to confirm the suggested structures.

**Key words:** 4-chloro-2-nitrophenol, 5-bromosalicylaldehyde, Schiff bases, Schiff base complexes, cyclic voltammetry, antioxidant studies, theoretical NMR calculations.

## ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>	<u>SAYFA</u>
Çizelge 5.1.1. S1 ve S2 Ligantlarının IR Spektrum verileri	49
Çizelge 5.3.1. S1 ve Komplekslerin TGA hesaplamaları	53
Çizelge 5.3.2. S2 ve Komplekslerin TGA hesaplamaları	56
Çizelge 5.5.1. S1 ligandı ve komplekslerinin UV verileri	58
Çizelge 5.5.2. S2 ligandı ve komplekslerinin UV verileri	59
Çizelge 5.7.1. Bileşiklerin Ag/AgCl referans elektroduna karşı 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında elde edilen voltametrik sonuçlar	84
Çizelge 5.8.1. S1 kodlu bileşiğin deneysel ve karşılık gelen teorik proton NMR değerleri	85
Çizelge 5.8.2. S2 kodlu bileşiğin deneysel ve karşılık gelen teorik <sup>1</sup> H-NMR değerleri	88
Çizelge 5.8.3. S2 kodlu bileşiğin deneysel ve karşılık gelen teorik proton <sup>13</sup> C-NMR değerleri	90
Çizelge 5.8.4. Deneysel ve teorik NMR değerleri arasında yapılan regresyon analizi sonuçları	92
Çizelge 7.1. S1 IR spektrumu	103
Çizelge 7.2. SK1 IR spektrumu	104
Çizelge 7.3. SK2 IR spektrumu	105
Çizelge 7.4. SK3 IR spektrumu	106
Çizelge 7.5. SK4 IR spektrumu	107
Çizelge 7.6. SK5 IR spektrumu	108
Çizelge 7.7. SK6 IR spektrumu	109
Çizelge 7.8. SK7 IR spektrumu	110
Çizelge 7.9. SK8 IR spektrumu	111
Çizelge 7.10. S2 IR spektrumu	112

<b>Çizelge 7.11.</b>	S2K1 IR spektrumu	113
<b>Çizelge 7.12.</b>	S2K2 IR spektrumu	114
<b>Çizelge 7.13.</b>	S2K3 IR spektrumu	115
<b>Çizelge 7.14.</b>	S2K4 IR spektrumu	116
<b>Çizelge 7.15.</b>	S2K5 IR spektrumu	117
<b>Çizelge 7.16.</b>	S2K6 IR spektrumu	118
<b>Çizelge 7.17.</b>	S2K7 IR spektrumu	119
<b>Çizelge 7.18.</b>	S2K8 IR spektrumu	120
<b>Çizelge 7.19.</b>	S1 UV spektrumu	121
<b>Çizelge 7.20.</b>	SK1 UV spektrumu	122
<b>Çizelge 7.21.</b>	SK2 UV spektrumu	123
<b>Çizelge 7.22.</b>	SK3 UV spektrumu	124
<b>Çizelge 7.23.</b>	SK4 UV spektrumu	125
<b>Çizelge 7.24.</b>	SK5 UV spektrumu	126
<b>Çizelge 7.25.</b>	SK6 UV spektrumu	127
<b>Çizelge 7.26.</b>	SK7 UV spektrumu	128
<b>Çizelge 7.27.</b>	SK8 UV spektrumu	129
<b>Çizelge 7.28.</b>	S2 UV spektrumu	130
<b>Çizelge 7.29.</b>	S2K1 UV spektrumu	131
<b>Çizelge 7.30.</b>	S2K2 UV spektrumu	132
<b>Çizelge 7.31.</b>	S2K3 UV spektrumu	133
<b>Çizelge 7.32.</b>	S2K4 UV spektrumu	134
<b>Çizelge 7.33.</b>	S2K5 UV spektrumu	135
<b>Çizelge 7.34.</b>	S2K6 UV spektrumu	136
<b>Çizelge 7.35.</b>	S2K7 UV spektrumu	137

<b>Çizelge 7.36.</b>	S2K8 UV spektrumu	138
<b>Çizelge 7.37.</b>	S1 TGA spektrumu	139
<b>Çizelge 7.38.</b>	SK1 TGA spektrumu	140
<b>Çizelge 7.39.</b>	SK2 TGA spektrumu	141
<b>Çizelge 7.40.</b>	SK3 TGA spektrumu	142
<b>Çizelge 7.41.</b>	SK4 TGA spektrumu	143
<b>Çizelge 7.42.</b>	SK5 TGA spektrumu	144
<b>Çizelge 7.43.</b>	SK6 TGA spektrumu	145
<b>Çizelge 7.44.</b>	SK7 TGA spektrumu	146
<b>Çizelge 7.45.</b>	S2 TGA spektrumu	147
<b>Çizelge 7.46.</b>	S2K1 TGA spektrumu	148
<b>Çizelge 7.47.</b>	S2K3 TGA spektrumu	149
<b>Çizelge 7.48.</b>	S2K4 TGA spektrumu	150
<b>Çizelge 7.49.</b>	S2K7 TGA spektrumu	151
<b>Çizelge 7.50.</b>	S2K8 TGA spektrumu	152
<b>Çizelge 7.51.</b>	S1 <sup>1</sup> H NMR spektrumu	153
<b>Çizelge 7.52.</b>	S1 <sup>13</sup> C NMR spektrumu	154
<b>Çizelge 7.53.</b>	SK4 <sup>1</sup> H NMR spektrumu	155
<b>Çizelge 7.54.</b>	S2 <sup>1</sup> H NMR spektrumu	156
<b>Çizelge 7.55.</b>	S2 <sup>13</sup> C NMR spektrumu	157
<b>Çizelge 7.56.</b>	S2K4 <sup>1</sup> H NMR spektrumu	158

## ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.2.1.	Schiff bazı oluşumunun birinci basamağı	3
Şekil 1.2.2.	Schiff bazı oluşumunun ikinci basamağı	3
Şekil 2.1.	H <sub>3</sub> L Ligandı	10
Şekil 2.2.	1-11 numaralı kompleksler	11
Şekil 2.3.	(a) Co(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin tetrahedral yapısı ve (b) Cu(II) kompleksi için kare düzlem yapısı	12
Şekil 2.4.	[Co(Salen)] kompleksinin termogramı	13
Şekil 2.5.	Schiff bazı ligandının <sup>1</sup> H NMR spektrumu	15
Şekil 2.6.	Schiff bazı komplekslerinin temsili yapısı: a) [M(3,4-Salpyr)] ve b) [M(2,3-Salpyr)], M: Zn, Co, Cu, Mn ve Ni	15
Şekil 2.7.	Schiff bazı ligantlarının yapısı	16
Şekil 2.8.	HL <sup>1</sup> ve HL <sup>2</sup> ligantlarının yapısı	17
Şekil 2.9.	Schiff bazı ligandının oluşumu	18
Şekil 2.10.	Schiff bazı metal kompleks katyonlarının oluşumu	19
Şekil 2.11.	Mantar türlerinin etanolik ekstraktlarının farklı konsantrasyonlardaki metal şelatlama aktivitesi	20
Şekil 2.12.	Ligant ve Cu, Cd, Ni, Zn komplekslerinin DPPH inhibisyon aktivitesi	21
Şekil 2.13.	3, 4, 5, 6 numaralı bileşiklerin DPPH radikal süpürme aktivitesi	22
Şekil 2.14.	3, 4, 5, 6 numaralı bileşiklerin demir iyonu şelatlama aktivitesi	22
Şekil 2.15.	3-6 bileşiklerinin sentez yöntem	23
Şekil 2.16.	L ligandı	24
Şekil 4.1.	1,2bis(4-kloro-2-nitrofenoksi)etan eldesi	33
Şekil 4.2.	1,3bis(4-kloro-2-nitrofenoksi)propan eldesi	34
Şekil 4.3.	1,2bis(4-kloro-2-aminofenoksi)etan eldesi	34

<b>Şekil 4.4.</b>	1,3bis(4-kloro-2-aminofenoksi)propan	35
<b>Şekil 4.5.</b>	S1 eldesi	35
<b>Şekil 4.6.</b>	S2 eldesi	36
<b>Şekil 4.7.</b>	S1 Cu (II) kompleksinin eldesi	37
<b>Şekil 4.8.</b>	S1 Ni (II) kompleksinin eldesi	38
<b>Şekil 4.9.</b>	S1 Co (II) kompleksinin eldesi	38
<b>Şekil 4.10.</b>	S1 Zn (II) kompleksinin eldesi	39
<b>Şekil 4.11.</b>	S1 Mn (II) kompleksinin eldesi	40
<b>Şekil 4.12.</b>	S1 Ti (III) kompleksinin eldesi	41
<b>Şekil 4.13.</b>	S1 V (III) kompleksinin eldesi	41
<b>Şekil 4.14.</b>	S1 Fe (III) kompleksinin eldesi	42
<b>Şekil 4.15.</b>	S2 Cu (II) kompleksinin eldesi	43
<b>Şekil 4.16.</b>	S2 Ni (II) kompleksinin eldesi	43
<b>Şekil 4.17.</b>	S2 Co (II) kompleksinin eldesi	44
<b>Şekil 4.18.</b>	S2 Zn (II) kompleksinin eldesi	45
<b>Şekil 4.19.</b>	S2 Mn (II) kompleksinin eldesi	45
<b>Şekil 4.20.</b>	S2 Ti (III) kompleksinin eldesi	46
<b>Şekil 4.21.</b>	S2 V (III) kompleksinin eldesi	47
<b>Şekil 4.22.</b>	S2 Fe (III) kompleksinin eldesi	48
<b>Şekil 5.6.1.</b>	S1 ve metal komplekslerinin DPPH radikal süpürme aktivitesi	61
<b>Şekil 5.6.2.</b>	S2 ve metal komplekslerinin DPPH radikal süpürme aktivitesi	62
<b>Şekil 5.6.3.</b>	S1 ve metal komplekslerinin demir iyonu şelatlama aktivitesi	63
<b>Şekil 5.6.4.</b>	S1 ve metal komplekslerinin demir iyonu şelatlama aktivitesi	64
<b>Şekil 5.7.1.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M S1 Ligandının 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı	65

<b>Şekil 5.7.2.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M S1 Ligandının farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı	66
<b>Şekil 5.7.3.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M SK1 kompleksinin 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı	67
<b>Şekil 5.7.4.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M SK1 kompleksinin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı	68
<b>Şekil 5.7.5.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M SK2 kompleksinin 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı	69
<b>Şekil 5.7.6.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M SK2 kompleksinin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı	70
<b>Şekil 5.7.7.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M SK3 Kompleksinin 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı	71
<b>Şekil 5.7.8.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M SK3 kompleksinin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı	72
<b>Şekil 5.7.9.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M SK4 kompleksinin 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı	73
<b>Şekil 5.7.10.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M SK4 kompleksinin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı	74
<b>Şekil 5.7.11.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M S2 ligandın 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı	75
<b>Şekil 5.7.12.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M S2 ligandının farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı	76
<b>Şekil 5.7.13.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M S2K1 Kompleksinin 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı	77
<b>Şekil 5.7.14.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M S2K1 kompleksinin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı	78
<b>Şekil 5.7.15.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M S2K2 kompleksinin 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı	79
<b>Şekil 5.7.16.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M S2K2 kompleksinin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı	80
<b>Şekil 5.7.17.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M S2K3 Kompleksinin 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı	81



<b>Şekil 5.7.18.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M S2K3 kompleksinin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı	81
<b>Şekil 5.7.19.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M S2K4 kompleksinin 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı	82
<b>Şekil 5.7.20.</b>	$1 \times 10^{-3}$ M S2K4 kompleksinin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı	83
<b>Şekil 5.8.1.</b>	S1 kodlu bileşiğin optimize 3D görüntüsü	86
<b>Şekil 5.8.2.</b>	S1 kodlu bileşiğin deneysel ve teorik $^1\text{H}$ NMR değerlerinin plotu	86
<b>Şekil 5.8.3.</b>	S1 kodlu bileşiğe ait deneysel ve teorik (HF/6-21G) $^1\text{H}$ NMR plotu	87
<b>Şekil 5.8.4.</b>	S1 kodlu bileşiğe ait deneysel ve teorik (B3LYP/6-311G) $^1\text{H}$ NMR plotu	87
<b>Şekil 5.8.5.</b>	S2 kodlu bileşiğin optimize 3D görüntüsü	89
<b>Şekil 5.8.6.</b>	S2 kodlu bileşiğe ait deneysel ve teorik $^{13}\text{C}$ NMR değerlerinin plotu	90
<b>Şekil 5.8.7.</b>	S2 kodlu bileşiğin deneysel ve teorik $^1\text{H}$ -NMR değerlerinin plotu	91

## KISALTMA VE SİMGELER

DMF : N,N-dimetilformamit

S1 : N,N'-bis(5-bromo-2-hidroksi-salisilaldehiden)-1,2-bis(4-kloro-2-aminofenoksi)etan

S2 : N,N'-bis(5-bromo-2-hidroksi-salisilaldehiden)-1,3-bis(4-kloro-2-aminofenoksi)propan

TGA : Termal Gravimetrik Analiz

IR : Infrared Spektroskopisi

UV-Vis : Görünür Bölge Spektroskopisi

NMR : Nükleer Manyetik Rezonans

DPPH : 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil

## 1. GİRİŞ

Schiff bazları ve geçiş metal kompleksleri koordinasyon kimyasında önemli bir rol oynarlar. Bu yüzden şelat ligantları olarak büyük bir bölümü sert ve yumuşak Lewis bazı arasında bir karakteristik özellik gösterirler. Özellikle Schiff bazı ligantlarının tetradentat geçiş metal kompleksleri kataliz uygulamaları ve enzim modelleri için iyi bir uygulama alanına sahiptir. Bunun yanı sıra Schiff bazları fotosentez, oksijen taşınımı, antitümör, antibakteriyel gibi özellikleri nedeniyle biyokimya, anorganik kimya ve organik kimyada da hep araştırma konusu olmuştur.

Aslında Schiff bazları ‘ayrıcıklı ligant’ olarak düşünülebilir, çünkü aldehit ve amin arasındaki kondenzasyonla kolayca hazırlanabilir [1]. Schiff bazı ligantları birçok farklı metalle koordinasyon oluşturabilir ve bu kompleksler çeşitli oksidasyon basamaklarında kararlıdır.

Son yirmi yıldır araştırmacılar azot ve diğer donörleri içeren Schiff bazı metal kompleksleri üzerinde önemle durmuşlardır. Bu durum, Schiff bazı komplekslerinin elektrokimya ve oksidasyon katalizi gibi birçok alandaki potansiyel uygulamalarından ve biyolojik aktivitelerinden kaynaklanmaktadır [1].

Özet olarak karbonil bileşikleriyle aminlerin kondenzasyonu ile oluşan Schiff bazlarının 1864’te Hugo Schiff tarafından keşfedildiğinden beri çok geniş bir çalışma alanı oluşturduğunu ve her geçen gün bu çalışma alanının genişlediğini söyleyebiliriz.

### 1.1 Koordinasyon Kimyası

Bir merkezi atomun ligant adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe koordinasyon bileşiği veya kompleks adı verilir [2]. Koordinasyon bileşiği adı ‘koordine kovalent bağ’ dan gelmektedir; eskiden bu bağın bir atomdan diğerine bir elektron çifti vermesiyle oluştuğu düşünülmüştü. Koordinasyon bileşikleri genellikle liganttan metale bir elektron çifti verilmesi ile oluştuğundan bu ismin verilmesi uygun düşmüştür [3].

Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyon merkez atomu veya merkez iyonu denir. Bunlar genellikle metal atomu veya

kasyonlarıdır [4]. Ligantların ve metallerin yapısına bağlı olarak metal atomuna 1 den 16 ya kadar atom bağlanabilir, ancak en yaygını 4 ve 6 dır [3].

Merkez atomuna kimyasal bağlarla bağlı ligantların oluşturduğu bölgeye birincil koordinasyon küresi denir. Bileşiklerin formülleri yazılırken birincil koordinasyon küresini oluşturan atom ve moleküller köşeli parantez içine alınır.  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$  ve  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$  örneklerinde olduğu gibi birincil koordinasyon küresi nötr, artı yüklü veya eksi yüklü olabilir. Birincil koordinasyon küresinin dışında, çözücü moleküllerinin oluşturduğu ikincil, üçüncül koordinasyon küreleri de olabilir [4]. Yapılan çalışmalar ve deneyler koordinasyon küresinin daha önemli olduğunu göstermiştir, bu nedenle birinci ve ikinci kelimeleri artık önemini kaybetmiştir [3].

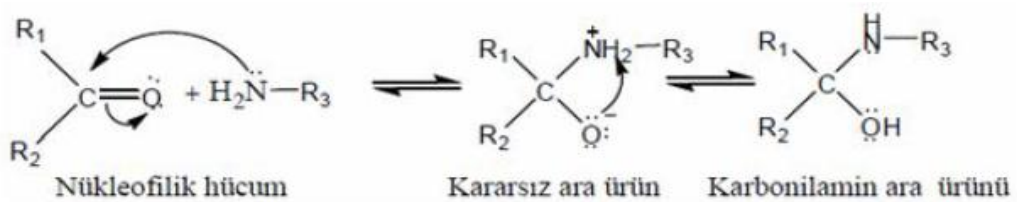
Merkez atomuna bağlı verici atomlarının sayısına koordinasyon sayısı denir. Yukarıda verilen örneklerde nikel ve bakırın koordinasyon sayısı dört, demirinki ise altıdır. Değerlik ile koordinasyon sayısı farklı anlamlar taşımaktadır. Yine yukarıda verilen örneklerde koordinasyon sayıları dört olan komplekslerde nikelin değerliği sıfır, bakırınki +2 dir. Koordinasyon sayısı 6 olan -4 yüklü komplekste demirin değerliği +2 dir [4].

### 1.2. Schiff bazlarının oluşum mekanizması

Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamakta, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonraki aşamada ise azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir protonun bağlanması gerçekleşir [5].

#### 1. Basamak: Katılma

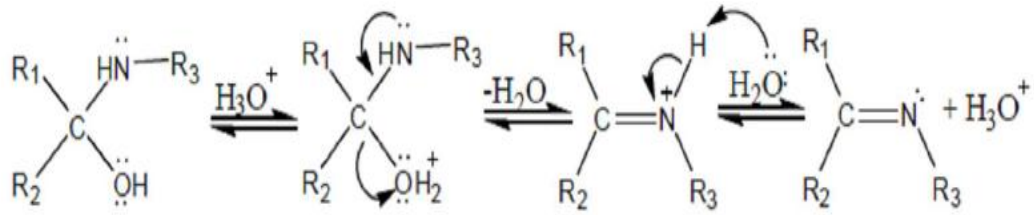
Birincil amin, azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle bir nükleofil olarak davranır. Tepkimenin birinci basamağı, karbon-oksijen  $\pi$  bağının ayrılmasıyla karbonil karbonuna nükleofilik bir hücumdur. Bunun sonucu olarak asidik bir amonyum grubuyla bazik alkoksit anyonu içeren kararsız bir ara ürün oluşturur. Bu ara üründen azottan oksijene hızlı bir elektron geçişi olur. Oluşan karbonil amin orta derecede kararlı bir ara üründür [5, 6].



Şekil 1.2.1. Schiff bazı oluşumunun birinci basamağı

## 2. Basamak: Ayrılma

İkinci basamakta –OH grubu protonlanır ve sonra su olarak ayrılır. Karbonilamin ara ürününün azot ve oksijen atomu hafif baziktir. Oksijenin protonlandırılması ile bir konjuge asit oluşturulur. Protonlandırılmış karbonilamin iyi bir ayrılan grup olan suyu içerir. Bu nedenle molekülden su ayrılır ve aynı anda azottaki ortaklanmamış elektronlar kullanılarak bir karbon-azot  $\pi$  bağı oluşur. Oluşan protonlandırılmış Schiff bazının hızla bir proton kaybetmesi sonucu tepkime ürünü olarak Schiff bazı meydana gelir [5, 6].



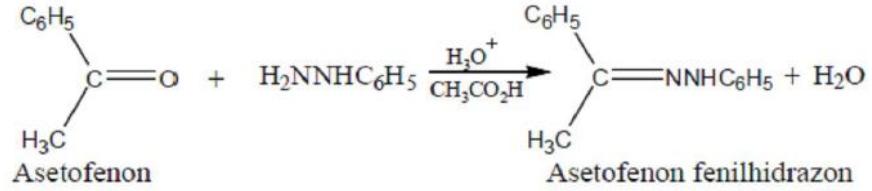
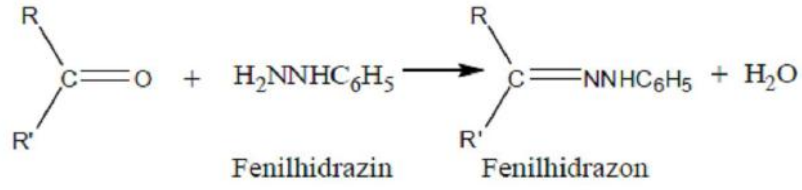
Şekil 1.2.2. Schiff bazı oluşumunun ikinci basamağı

Schiff bazının asit katalizliğinde oluşumu pH'ya bağlı bir tepkimedir. Mekanizmanın birinci basamağında protonlanmamış serbest amin, karbonil grubuna katılır. Çözelti çok asidik olursa amin derişimi ihmal edilecek kadar çok azalır. Bu durumda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyici basamak haline gelir. İkinci basamakta protonlanmış –OH grubu H<sub>2</sub>O olarak ayrılır. İlk basamağın (amin katılmasının) aksine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını artırır. Çünkü –OH<sub>2</sub><sup>+</sup> zayıf bir baz ve kolay ayrılabilen bir grup olup H<sub>2</sub>O şeklinde kolayca ayrılabilir [5, 6].

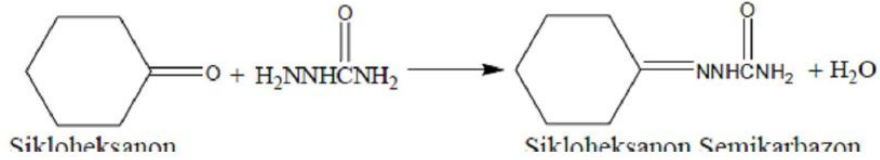
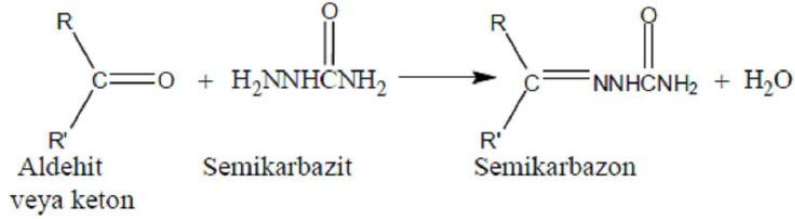
Asitliğin yüksek olması 2. basamağın daha hızlı, ancak 1. basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla 1. basamak daha hızlı, 2. Basamak ise daha yavaş yürür. En uygun (optimum) pH bu iki aşırı ucun arasındaki pH'tır (pH 3-5 arası). Uygun pH'da tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'da aminin bir kısmı protonlanmıştır, ama nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin vardır. Bu pH'da yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için de yeterli asit vardır [5, 6].

### 1.3. Schiff bazlarının sentezi





#### 4. Aldehit veya ketonların semikarbazit ile tepkimesinden



Schiff bazlarının yapısındaki  $-\text{N}=\text{C}-$  grubunun düzlem içi titreşimlerinden ileri gelen absorpsiyonlar, çevresindeki elektronik değişikliklere karşı çok duyarlı olup iminlerde yaklaşık  $1640\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  de gözlemlenir [5].

#### 1.4. Schiff Bazlarında Gözlenen Genel Özellikler

Hidroksil grubu içeren Schiff bazlarının FT-IR spektrumları, karakteristik  $\nu(\text{C}=\text{N})$  ve  $\nu(\text{OH})$  frekanslarının gözlemlenmesi amacıyla alınır. Ayrıca, orto-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki muhtemel hidrojen bağı şiddetli hidrojen bağından dolayı gözlenmemektedir [5]. Azometin azotu ile yapılan hidrojen bağından dolayı oluşan konjuge-

şelat halka sisteminin yaklaşık 2700-2800  $\text{cm}^{-1}$  aralığında bandı gözlenir ve 3500  $\text{cm}^{-1}$  üzerinde  $\pi$  bağında –OH grubuna ait yayvan bir pik gözlenir. Kompleks oluşumu ile –OH bandı kaybolur [5].

### 1.5. Antioksidan Çalışmaları

Antioksidanlar, hücreye zarar veren serbest radikallerle reaksiyona girerek bunların başlattığı zincir reaksiyonu durduran ve böylece vücudumuzdaki hayati bileşenler olan hücre zarı, nükleik asit, protein, lipit ve karbonhidratların zarar görmesini engelleyen moleküllerdir [7]. Bir başka tanıma göre de antioksidan, okside edilebilen substrata nazaran düşük konsantrasyonlarda bulunduğu zaman o substratın oksidasyonunu anlamlı bir şekilde geciktiren ya da önleyen bir madde olarak tanımlanabilir. Oksijen, metabolik olayların akışı içerisinde ortaklanmamış elektron taşıyan bazı atom veya moleküllere çevrilmesi sonucunda serbest oksijen radikalleri ve türevleri, kısaca serbest radikaller olarak adlandırılan oldukça reaktif ürünlere dönüşmektedir. Aerobik canlılarda oksijenden kaynaklanan serbest radikallerin oluşumu kaçınılmazdır. Ömürleri çok kısa olmasına rağmen içerdikleri paylaşılmamış elektronlar nedeniyle serbest radikaller lipid, karbonhidrat, protein ve nükleik asitler gibi makro moleküllerle etkileşmekte, hücre yapı ve organellerinde, bunların fonksiyonlarında önemli değişikliklere neden olmaktadır. Bu olay oksidatif stres ve oksidatif hasar olarak adlandırılmaktadır. Oksidatif stres sonucu oluşan oksidatif hasar, yaşlanma, kardiyovasküler hastalıklar, immun sistem hastalıkları, dejeneratif hastalıklar ve kanser gibi doku fonksiyonunun bozulması ile karakterize hastalıkların başlıca nedeni olarak görülmektedir [8]. Reaktif oksijen türleri insan vücudunda normal metabolik prosesler sonucunda sürekli olarak üretilmektedir [9]. Birçok fizyolojik proseste önemli bir rol oynayan oksijen serbest radikallerinin, vücuttaki birçok oksidatif biyokimyasal reaksiyonun başlıca yan ürünü olduğu ve biyolojik moleküllere etki ederek çeşitli hastalıklara neden olan hücre ya da doku hasarına yol açtığı bilinmektedir [10, 11]. Anlatılan bu olayların engellenmesinde antioksidanların rolü; aktif oksijen oluşumunu engelleyerek ya da oluşan aktif oksijenleri temizleyerek oksidasyonu teşvik ettiği hasarları hücre bazda engelleyerek, dejeneratif hastalıkların oluşumunu durdurmaktadır [9]. Dış kaynaklı aktif oksijen türevleri, UV radyasyon, sigara dumanı, hava kirleticileri, ozon, organik çözücüler ve pestisitler tarafından oluşturulabilir [11].

Antioksidanlar, besinlerde doğal olarak bulunduğu gibi sentetik olarak da üretilerek besinlere ilavesi halinde, otoksidasyondan kaynaklanan ve besinlerin renk, koku ve tatlarında

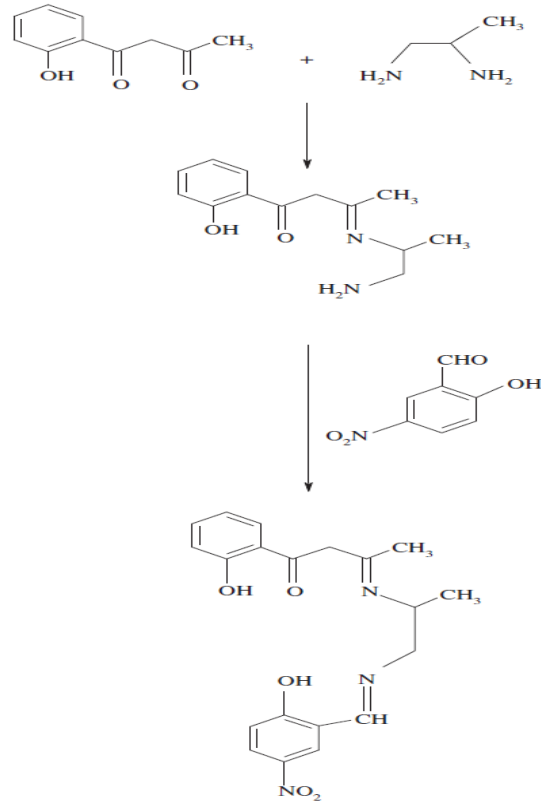


meydana gelen bozulmaları önlemek için de katkı maddesi olarak kullanılabilir. Antioksidan grubu katkı maddeleri, gıda sanayiinde bitkisel ve hayvansal yağ içeren maddelerin üretimi, taşınması ve pazarlanması sırasında meydana gelecek otoksidasyondan kaynaklanan zararları önlemede en önemli katkı maddeleridir. Bunların önemli özellikleri, ortamda pek az miktarda, binde ve hatta onbinde bir oranında bulunsalar bile etkin olmalarıdır. Antioksidanlar; doğal ve sentetik olarak iki gruba ayrılarak incelenir. Doğal antioksidanlar, besinlerde var olan ve besinlerin bozunma, ekşime, renk değiştirme gibi reaksiyonlarını önleyen maddelerdir. Bu doğal antioksidanlara ek olarak sentetik antioksidanlar da üretilerek besinlere katkı maddesi olarak eklenir ve bu tür olumsuzlukların önüne geçilmeye çalışılır. En çok kullanılan sentetik antioksidanlar fenolik antioksidanlardır. Fenolik bileşikler serbest radikalleri tutma, lipid peroksidasyonunu önleme, anti-inflamatuar hareketler ve siklo-oksigenaz, lipoksigenaz ve fosfolipaz A2 gibi enzimleri inhibe etme gibi birçok özelliklere sahip olmasının yanında, yakın zaman önce de LDL oksidasyonunun etkin inhibitörü olarak gösterilmişlerdir [12, 13].

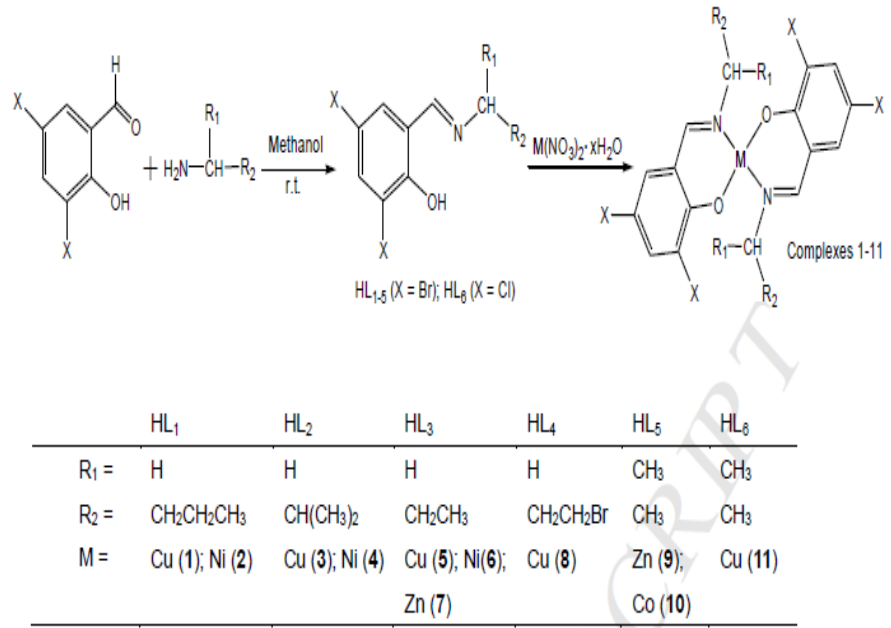
Canlı organizmanın serbest radikallerin etkisinden korunması için antioksidatif korunma sistemine sahip olduğu bilinmektedir. Bazı durumlarda antioksidatif koruyucu sistemin iyi çalışmamasından dolayı, serbest radikallerin vücutta fazlaştığı görülür yani organizmada prooksidant-oksident dengesi prooksidanlar lehine bozulur bu olaya oksidatif stres adı verilir. Son yıllarda sentetik antioksidanların yan etkilerinin görülmeye başlaması nedeniyle besin kimyası ve koruyucu tıbbın, doğal antioksidanlara ilgisi artmıştır. Fenolik maddeler doğal antioksidanların en önemli gruplarını oluştururlar. En yaygın fenolik antioksidanlar, flavonoidler, sinnamik asit türevleri, kumarinler, tokoferoller ve fenolik asitlerdir [14].

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Magdy Shebl ve çalışma arkadaşları o-asetoasetilfenol ve 1,2 diaminopropanı 1:1 oranında reaksiyona sokularak,  $N_2O_3$  donörlü,  $H_3L$  Schiff bazı ligandını elde etmişlerdir. Ligandın yapısını, fenolik OH grubundaki oksijenin, azometin grubundaki azot atomlarının ve ketonik gruptaki oksijenin yerini analitik ve spektroskopik analizlerle (IR,  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR) açığa kavuşturmuşlardır. Ligant metal tuzlarıyla reaksiyona sokularak  $[M(HL)]$  ( $M=Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$ ) mono ve homo-binükleer kompleksler elde etmişlerdir. Sentezlenen komplekslerin yapısı elementel ve termal analiz, IR,  $^1H$ ,  $^{13}C$  NMR, kütle ve elektronik spektrum ayrıca iletkenlik ve manyetik moment ölçümleri gibi çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonucunda;  $Cu(II)$ ,  $Co(II)$  ve  $Ni(II)$  kompleksleri için kare düzlem ve oktahedral geometriler önerilmiştir,  $Fe(III)$  ve  $VO_2^+$  kompleksleri için oktahedral geometri önerilmiştir ve Uranyum(VI) iyonu kompleksleri için sekizli koordinasyon önerilmiştir. Schiff bazı ve metal komplekslerinin gram pozitif bakteri, gram negatif bakteri ve mantara karşı antimikrobiyal aktivitesi belirlenmiştir. Ligant ve bazı komplekslerin biyolojik aktivitesi olduğu saptanmıştır [15].

Şekil 2.1. H<sub>3</sub>L Ligandı

Youngming Cui ve çalışma arkadaşları 3,5-dibromsalisilaldehit/3,5-diklorosalisilaldehit kullanılarak elde edilen Schiff bazı ligantlarının tek kristal X-ray analiziyle belirlenmiş 11 mononükleer bakır(II), nikel(II), çinko(II) ve kobalt(II) komplekslerini sentezlemişler.  $[\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{NO})_2]$  (**1**),  $[\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{NO})_2]$  (**2**),  $[\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{NO})_2]$  (**4**),  $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{NO})_2]$  (**5**),  $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{NO})_2]$  (**6**),  $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_3\text{NO})_2]$  (**8**) ve  $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_{12}\text{NO})_2]$  (**11**) komplekslerinin kristal yapısı metal merkezinde karedüzlem geometri göstermiş olduğunu ve  $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{NO})_2]$  (**7**),  $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{NO})_2]$  (**9**) ve  $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{NO})_2]$  (**10**) komplekslerinin bozulmuş tetrahedral geometri gösterdiğini söylemişlerdir.

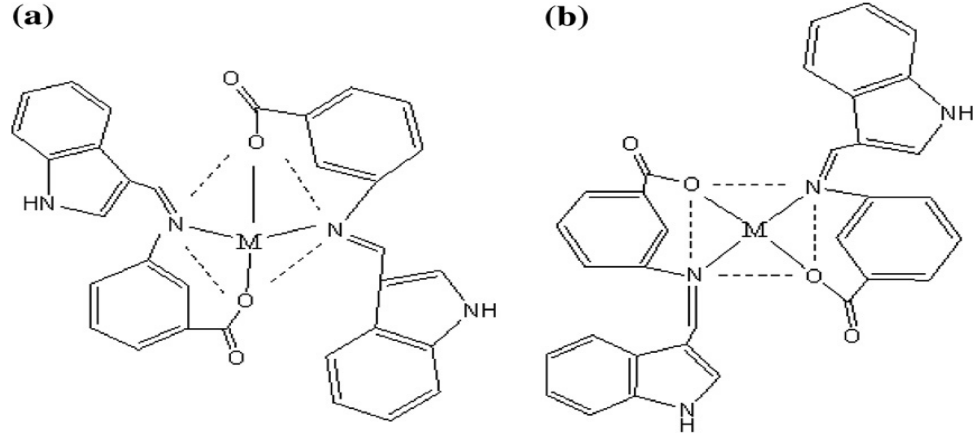


Şekil 2.2. 1-11 numaralı kompleksler

Schiff bazı metal kompleksleri tek kristal X-ray difraksiyonu, FTIR spektroskopi ve elemental analiz yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Bu kompleksler  $\nu(\text{C}=\text{N})$  için tayini mümkün  $1626\text{-}1603\text{ cm}^{-1}$  de güçlü pikler verdiğini söylemişlerdir. Metal atomlarının etkisiyle Schiff bazı ligandının amino absorpsiyon piki zayıflamış ve kaymış olduğunu söylemişlerdir.  $1516$  ve  $1505\text{ cm}^{-1}$  de benzen halkasındaki  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimleri görüldüğünü söylemişlerdir. Ayrıca  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  arasında birçok zayıf bandın olduğunu ve bunun çoğunlukla aromatik C-H gruplarından kaynaklandığını söylemişlerdir. Sentezlenen Schiff bazı komplekslerinin  $484\text{-}430\text{ cm}^{-1}$  ve  $542\text{-}513\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde zayıf bandlar olduğunu söyleyerek bunların  $\nu(\text{M-O})$  ve  $\nu(\text{M-N})$  gruplarına ait olduğunu ve böylece komplekslerin doğru sentzlendiğini söylemişlerdir [16].

Madhavan Sivasankaran Nair ve arkadaşları indol-3-karboksaldehit ve m-aminobenzoikasitten Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) Schiff bazı kompleksleri elde etmişlerdir. Sentezlenen bileşikler elemental analiz, molar iletkenlik, IR, UV-Vis, manyetik moment, XRD ve SEM yöntemleriyle karakterize edilmiştir. IR sonuçlarının azometin azot ve karboksilato oksijen atomları içeren ligandın bidentat yapıda olduğunu kanıtladığını söylemişlerdir. Elektronik spektrumlar ve manyetik moment ölçüm sonuçları Co(II), Ni(II) komplekslerinin tetrahedral geometri

gösterirken Cu(II) kompleksinin kare düzlem geometride olduğunu gösterdiğini söylemişlerdir.



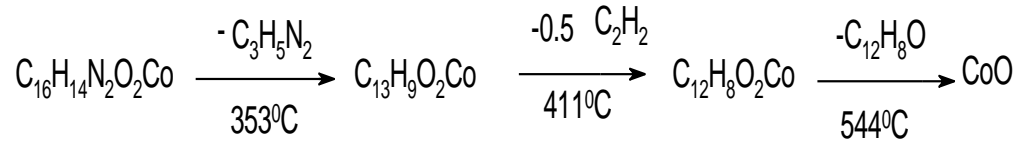
**Şekil 2.3.** (a) Co(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin tetrahedral yapısı ve (b) Cu(II) kompleksi için kare düzlem yapısı

IR spektrum verileri ligandın azometin azotu ve karboksilato oksijen atomları ile metale bidentat olarak koordine olduğunu göstermiştir. DNA boşluk aktiviteleri de komplekslerin ligantlardan daha fazla aktivite gösterdiğini ve sıralamanın şu şekilde olduğunu söylemişlerdir [17]:

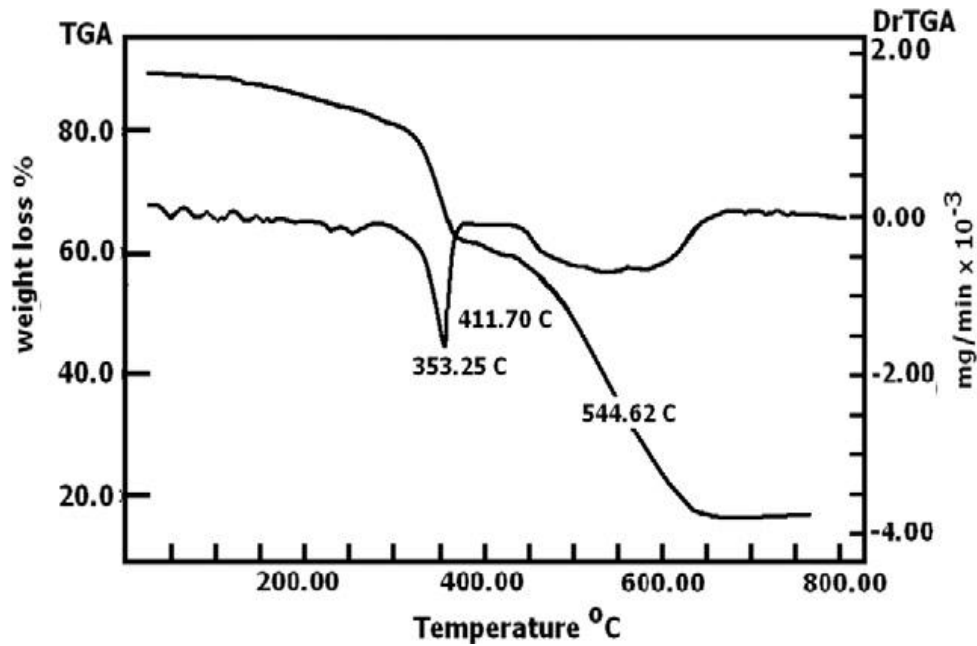


Adel A.A Emara ve arkadaşları DMF ve kloroform çözücülerini kullanarak tetradentat Schiff bazı ligantlarının Mn(II), Co(II) ve karedüzlem Cu(II) komplekslerinin oksijen affinitesini incelemişlerdir. Schiff bazı ligantlarını etilendiaminle salisilaldehiti 1:2 oranında o-hidroksiasetofenon yada asetilaseton ile reaksiyona sokarak elde etmişlerdir. Karedüzlem kompleksleri, Schiff bazı ligantlarının Mn(II) asetat, Co(II) nitrat ve Ni(II) nitrat tuzlarıyla azotlu ortamda kuru etanol içinde tepkimeye sokarak elde etmişlerdir. Kompleksler DMF içinde kloroformda olduğundan daha fazla oksijen affinitesi gösterdiğini söylemişlerdir.

[Co(Salen)] kompleksi için termal gravimetrik analiz, kompleksin termal kararlılığı hakkında bilgi vermiştir. Kompleksin TGA eğrileri aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi 3 ana safhada bölünebilmektedir. Bozunma şekli aşağıda gösterilmektedir.



İlk aşamada 311-380 °C de kompleks bozunmaya başlamış ve C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub> kaybolmuştur. İkinci aşamada 381-446 °C de ½ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> kaybolmuştur. Son aşamada 447-659 °C C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O kaybolmuştur [18].



Şekil 2.4. [Co(Salen)] kompleksinin termogramı

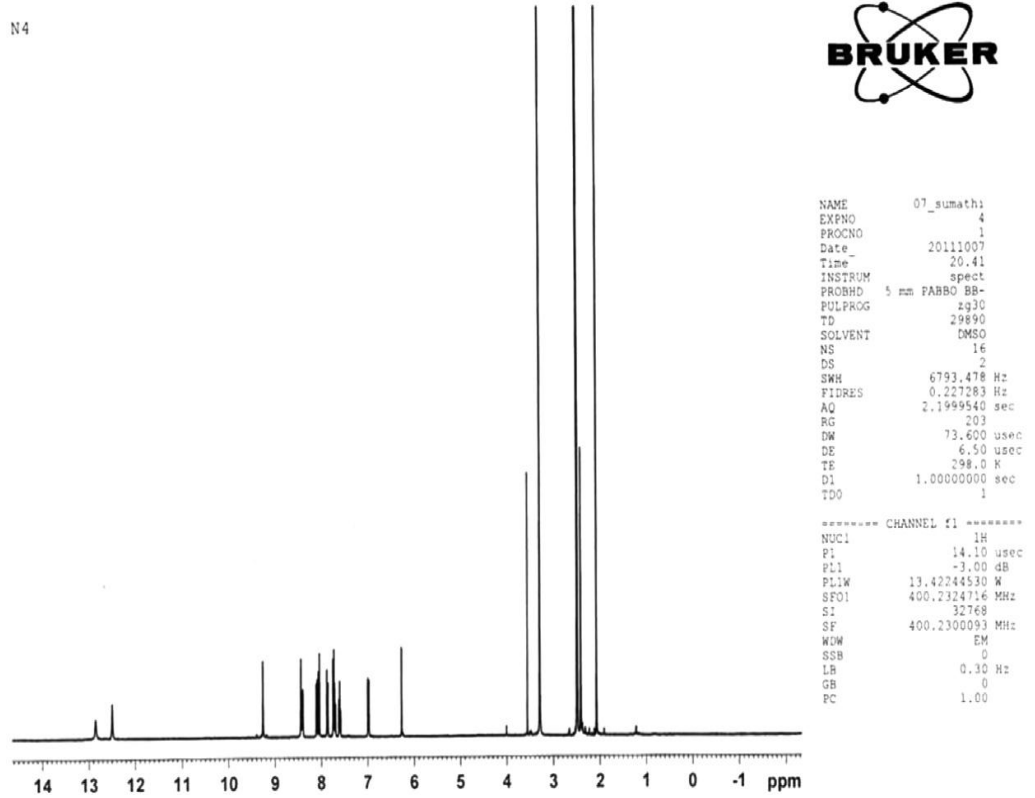
M.M Omar ve arkadaşları 4-aminoantipirin ve 2-aminobenzoik asit reaksiyonundan yeni bir Schiff bazı (HL) elde etmişlerdir. Bu ligandı elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H-NMR ve kütle spektrumu analizleriyle karakterize etmişlerdir. Metal kompleksleri ise elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H-NMR, katı reflaktansı, manyetik moment, molar iletkenlik ve termal analiz ile karakterize etmişlerdir. Molar iletkenlik ölçümleriyle tüm metal şelatların elektrolit olmadığını belirtmişlerdir. IR spektrumları göstermiştir ki HL, metal iyonlarına azometin azotu, amino azotu ve protonsuz karoksil-O ile tridentat olarak koordine olmuştur. Katı reflaktans ve manyetik spektrumlarından komplekslerin geometrik yapısının oktahedral olduğunu bulmuşlardır. Bu

komplekslerin termal davranışları göstermiştir ki hidratlı kompleksleri ilk aşamada su moleküllerini kaybetmiştir. Daha sonraki aşamada ligant ve moleküllerin aniden bozunması görülmüştür.

Kompleksler DMF’de çözülmüş ve  $10^{-3}$  M’lık çözeltiler hazırlanıp 25 °C’de molar iletkenlikler ölçümlerini yapmışlardır. Sonuçlardan görüleceği üzere HL ligandının Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinin molar iletkenlik değerleri 7.99 ile 13.22  $\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$  aralığında değişmektedir. Komplekslerin noniyonik fakat Th(IV) kompleksinin 162.9  $\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$  değeri ölçülerek iyonik karakterde olduğu bulunmuştur [19].

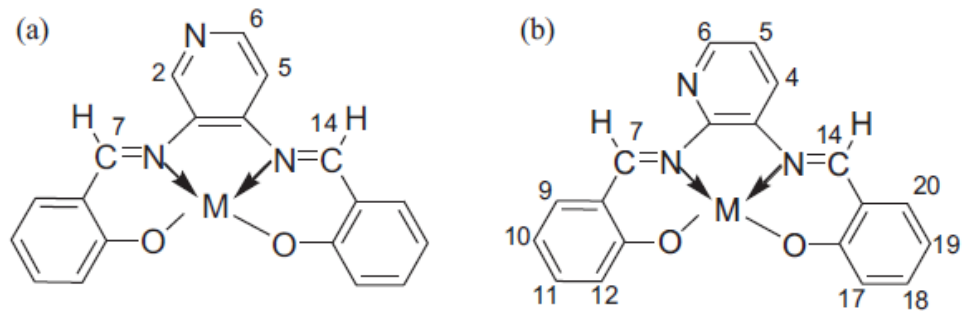
M.B Halli ve arkadaşları naftofuran-2-karbohidrazit ile 8-formil-7-hidroksi-4-metilkumarin kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazının  $\text{ML}_2$  tipi komplekslerini sentezlemişlerdir (M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) ve L= Schiff bazı). Kompleksleri IR, UV-Vis,  $^1\text{H-NMR}$ , kütle spektrumu, termal ve manyetik ölçüm çalışmalarıyla karakterize etmişlerdir. Analizlerde molar iletkenlik değerleri komplekslerin elektrolitik olmadığını göstermiştir. Schiff bazı ve metal komplekslerinin antibakteriyel ve antifungal aktivitelerini MIC metodu ile incelemişlerdir. Komplekslerin DNA boşluk aktivitelerini agaroz jel elektroforesiz yöntemiyle çalışmışlardır. Ayrıca ligand ve komplekslerin antioksidan aktivite çalışmalarını yapmışlardır.

Ligandın  $^1\text{H-NMR}$  spektrum çalışmaları DMSO- $d_6$  da yapılmıştır. Schiff bazında -OH- grubundaki fenolik proton  $\delta$  (12.85)(s,1H) de sinyal vermiştir ve azometin protonu  $\delta$  (9.26)(s,1H) da sinyal vermiştir. Komplekslerde aromatik protonlar d (6.26-8.44) (m,13H) aralığına kaymışlardır. Ayrıca  $\delta$  (2.48) deki keskin singlet metil protonuna aittir. Bu sonuçların da öngörülen geometriyi desteklediğini söylemişlerdir [20].



Şekil 2.5. Schiff bazı ligandının  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Mozaffer Asadi ve arkadaşları  $[\text{M}(\text{Salpyr})]$  formülünde 5 yeni kompleks sentezlemişlerdir. Buradaki  $\text{M}=\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$  ve  $\text{Salpyr}=\text{N,N-bis(salisilidin)-2,3-}$  ve  $3,4\text{-diiminopiridin}$ 'dir. Sentezlenen kompleksler  $^1\text{H-NMR}$ , IR, elemental analiz ve UV-vis spektroskopisi teknikleriyle karakterize etmişlerdir. UV-vis spektrofotometresi kullanılarak yapıların termodinamik serbest enerjisi ölçülmüştür.



Şekil 2.6. Schiff bazı komplekslerinin temsili yapısı: a)  $[\text{M}(3,4\text{-Salpyr})]$  ve b)  $[\text{M}(2,3\text{-Salpyr})]$ ,  $\text{M}$ :  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$  ve  $\text{Ni}$



Sentezlenen ligantların  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda metin protonlarının iki singleti ve hidroksil protonunun iki singleti görülmüştür. Komplekslerde yaklaşık  $\delta=12$  ppm'de hidroksilin proton sinyalleri kaybolmuştur ve bu durum da Schiff bazının metalle koordine olduğunu göstermiştir. Komplekslerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda nerdeyse tüm hidrojen atomları farklı sinyaller göstermiştir, bunun nedeni de ligantın metale koordine olduğunda yapının iskeletindeki değişimdir.  $\delta=6.5-9.1$  ppm arasındaki sinyaller Schiff bazının piridil grubuna aittir. Ayrıca  $\delta=6.6-7.4$  ppm aralığında görülen pikler de aromatik protonlara ait olup yapıyı desteklemektedir. Komplekslerin  $\delta=8.2-9.4$  arasındaki pikleri azometin protonlarının rezonansına ait olduğunu gözlemlemişlerdir [21].

Gehad G. Mohamed ve arkadaşları sülfametrol ve varilaldehitten Schiff bazı ve metal komplekslerini sentezlemişler ve sentezledikleri bileşikleri IR, katı reflaktansı, elemental analiz, manyetik moment, molar iletkenlik ve termal analiz ile karakterize etmişlerdir. Elemental analiz verilerine göre metal kompleksleri genel formül olan  $[\text{MCl}_3(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})].3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Cr(III)}, \text{Fe(III)}$ ) ve  $[\text{MCl}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_2].y\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$  ve  $\text{Zn(II)}$ ,  $y=0-3$ ) şekline uymaktadır. IR spektrumları HL ligantının metal iyonlarına bağlandığını göstermiştir. Komplekslerin bozunma ve termal dehidratasyonu Coats-Redfern eşitliği uygulanarak integral metoduyla çalışılmıştır. Tüm metal komplekslerin nonelektrolit olduğunu bulmuşlardır. Manyetik ve katı reflaktans spektrumları komplekslerin oktahedral geometride olduğunu göstermiştir.

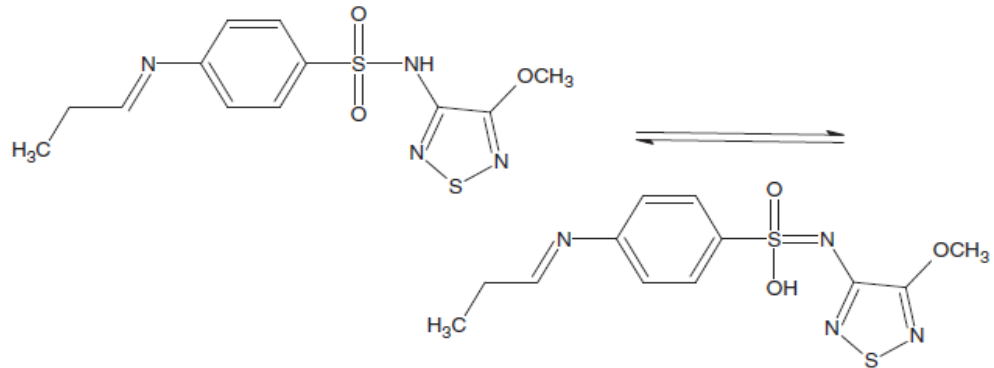
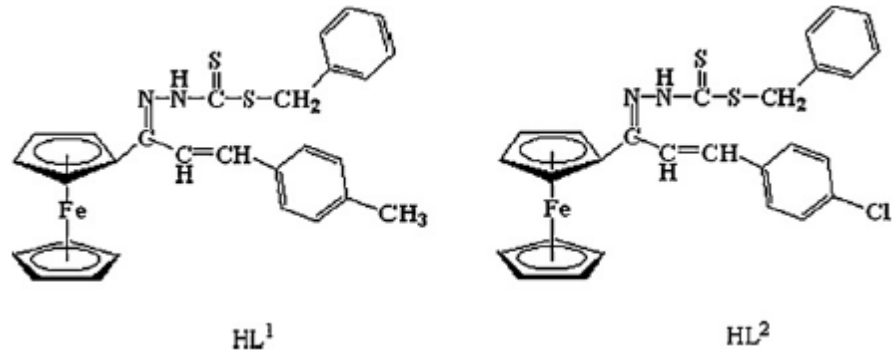


Fig. 1. Structure of Schiff base ligand (HL).

## Şekil 2.7. Schiff bazı ligantlarının yapısı

Kompleksler DMF içinde çözünüp  $10^{-3}$ M lık çözeltileri hazırlanıp  $25^{\circ}\text{C}$  de molar iletkenlikleri ölçülmüştür. Komplekslerin molar iletkenlik değerliklerinin  $9.18-23.83 \Omega^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$  aralığında olduğu bulunmuştur ki bu değerler de komplekslerin iletken olmadığını göstermiştir [1].

Yu-Ting-Liu ve arkadaşları S-benzil-N-(1-ferrosenil-3-(4-metilbenzen)akrilketon) ditiyo-karbazat bileşiğinden HL1 ve S-benzil-N-(1-ferrosenil-3-(4-klorobenzen) akrilketon) ditiyo-karbazat bileşiğinden HL2, bunlardan da metal (II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen tüm bileşikleri çeşitli spektroskopik teknikler kullanarak karakterize etmişlerdir. Molar iletkenlik verileri şelatların iletken olmadığını göstermiştir. IR spektrumları Schiff bazlarının metale N,S donörleriyle bidentat olarak metale bağlandığını göstermiştir. Çalışmalar sonucunda çinko(II)'nin bileşiklerinin ve bakır(II)'nin kompleksinin antifungal aktivitesinin daha fazla olduğu görülmüştür.

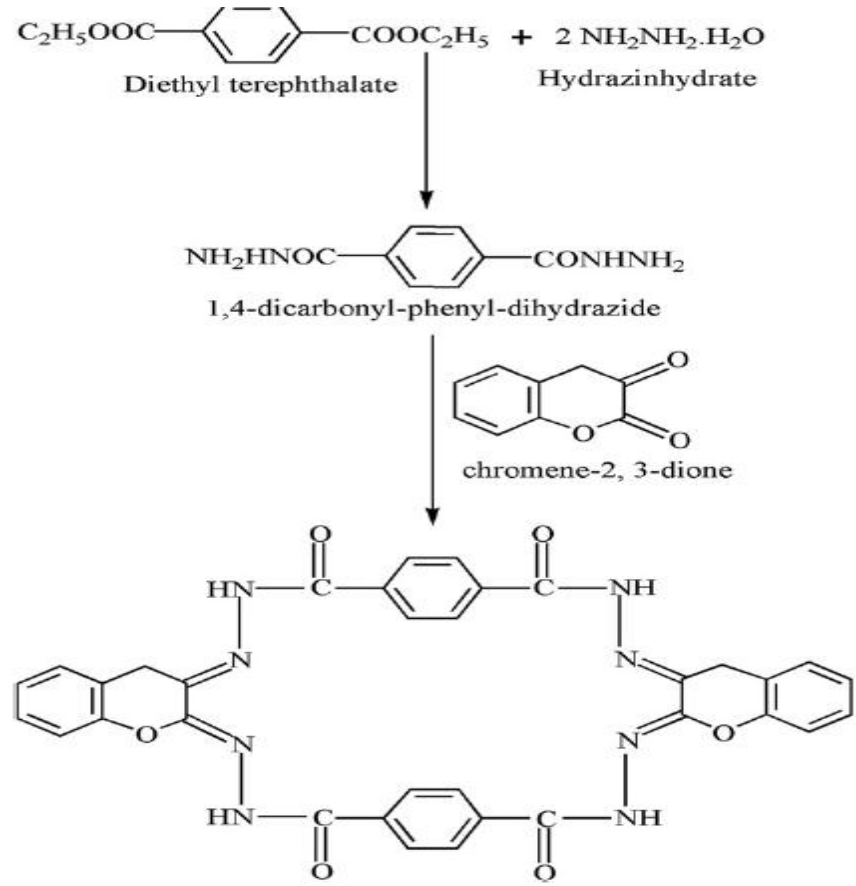


Şekil 2.8. HL<sup>1</sup> ve HL<sup>2</sup> ligantlarının yapısı

Metal(II) komplekslerinin molar iletkenlik değerleri  $25^{\circ}\text{C}$  de ve  $1 \times 10^{-3}$ M DMSO içerisinde çözeltileri hazırlanarak ölçülmüştür ve  $6.53-9.87 \Omega^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$  arasında değerler elde edilmiştir. Bu değerler sentezlenen tüm komplekslerin iletken olmadığını göstermiştir [22].

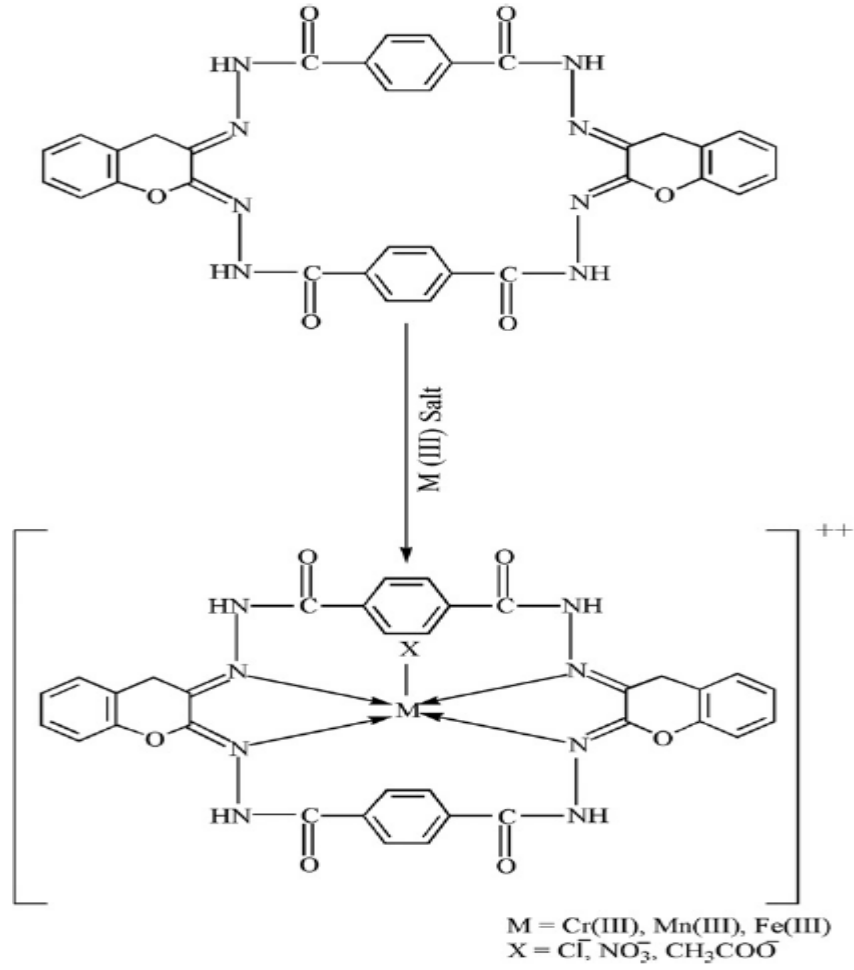
Gajendra Kumar ve arkadaşları 1,4-dikarbonil-fenil-dihidrazid ve kromen-2,3-diyon reaksiyonuyla bir Schiff bazı ligandı sentezlemişler, bu sentezlenen liganttan da metanolik ortamda Cr(II), Mn(II), Fe(III) metal tuzlarıyla reaksiyona sokularak metal kompleksleri sentezlemişlerdir. Schiff bazı ve metal kompleksleri elementel analiz, iletkenlik ölçümleri, manyetik ölçümleri ile karakterize edilmiş ve ayrıca yapısal

konfigürasyonu çeşitli spektroskopik tekniklerle (elektronik,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , GCMS) bulunmuştur. Komplekslerin elektronik spektrumu metalin geometrisinin kare piramit yapıda olduğunu göstermiştir. Ayrıca komplekslerin antimikrobiyal aktiviteleri de ölçülmüştür [23].



Scheme 1. Formation of Schiff base ligand.

Şekil 2.9. Schiff bazı ligandının oluşumu



**Scheme 2.** Formation of Schiff base metal complex cation.

**Şekil 2.10.** Schiff bazı metal kompleks katyonlarının oluşumu

Mahfuz Elmastas ve arkadaşları kurutulmuş *Agaricus bisporus*, *Polyporus squamosus*, *Pleurotus ostreatus*, *Lepista nuda*, *Russula delica*, *Boletus badius* ve *Verpa conica*'nın metanolik ekstraktlarını serbest radikal süpürme, süperoksit anyon radikal süpürme, toplam antioksidant aktivitesi, metal şelatlama aktivitesi gibi farklı yöntemler içeren antioksidant aktivitelerini analiz etmişlerdir. Bu çeşitli antioksidant aktivitelerini bütildihidroksianisol(BHA), bütildihidroksitoluen(BHT) ve  $\alpha$ -tokoferol gibi standart antioksidantlarla kıyaslama yapmışlardır. Mantar türlerinin ve standartların DPPH serbest radikal süpürme aktiviteleri verilen sırada azaldığı görülmüştür:

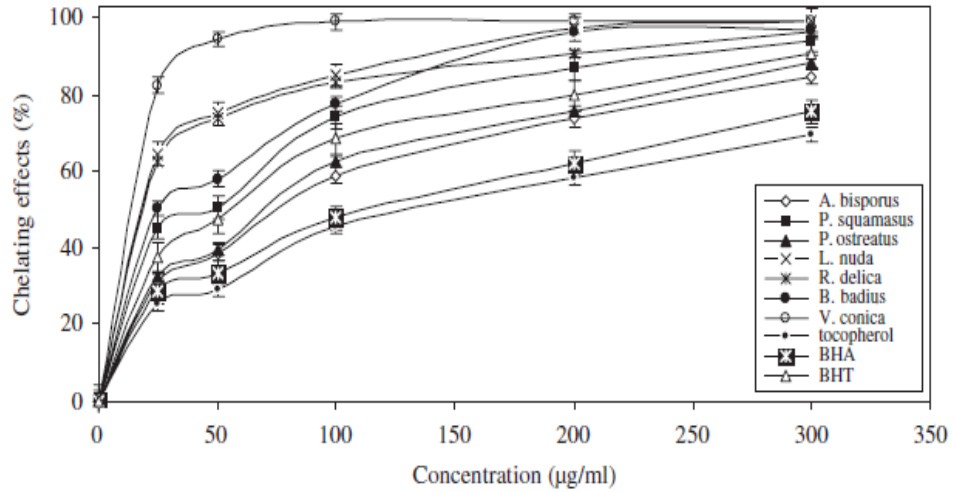
BHA >  $\alpha$ -tokoferol > *Lepista nuda* > *Russula delica* > *Polyporus squamosus* > *Pleurotus ostreatus* > *Agaricus bisporus* > *Verpa conica* > *Boletus badius*

Mantar türlerinin ve standartların metal şelatlama aktiviteleri verilen sırada azaldığı görülmüştür:

Verpa conica > Lepista nuda > Russula delica > Boletus badius > Polyporus squamosus > BHT > Pleurotus ostreatus > Agaricus bisporus > BHA >  $\alpha$ -tokoferol

Bu çalışmada mantar türlerinin metanolik ekstraktları ve standart antioksidant bileşikleri ferrozin bileşiği ve demir iyonunun yapısında araya girmiş olduğu saptanmıştır. Şekil 2.11.'de görüldüğü gibi  $Fe^{2+}$  kompleksinin yapısı mantar türlerinin metanolik ekstraktları tarafından değiştirilmiştir.  $Fe^{2+}$  kompleksinin absorbansı miktara bağlı (25, 50, 100, 200, 300 mg/ml) olarak doğrusal olarak azalmakta olduğunu söylemişlerdir. Mantar türlerinin metanolik ekstraktlarının metal şelatlama kapasitesi yüzde değer olarak aşağıda verildiği gibi olduğu görülmüştür [24]:

Russula delica:%83.2, Boletus badius:%77.6, Agaricus bisporus:%58.5, Polyporus squamosus:%74.2, Pleurotus ostreatus:%62.5, Lepista nuda:%85.0, Verpa conica:%99.1, BHA:%47.8,  $\alpha$ -tokoferol:%45.7, BHT: %68.5

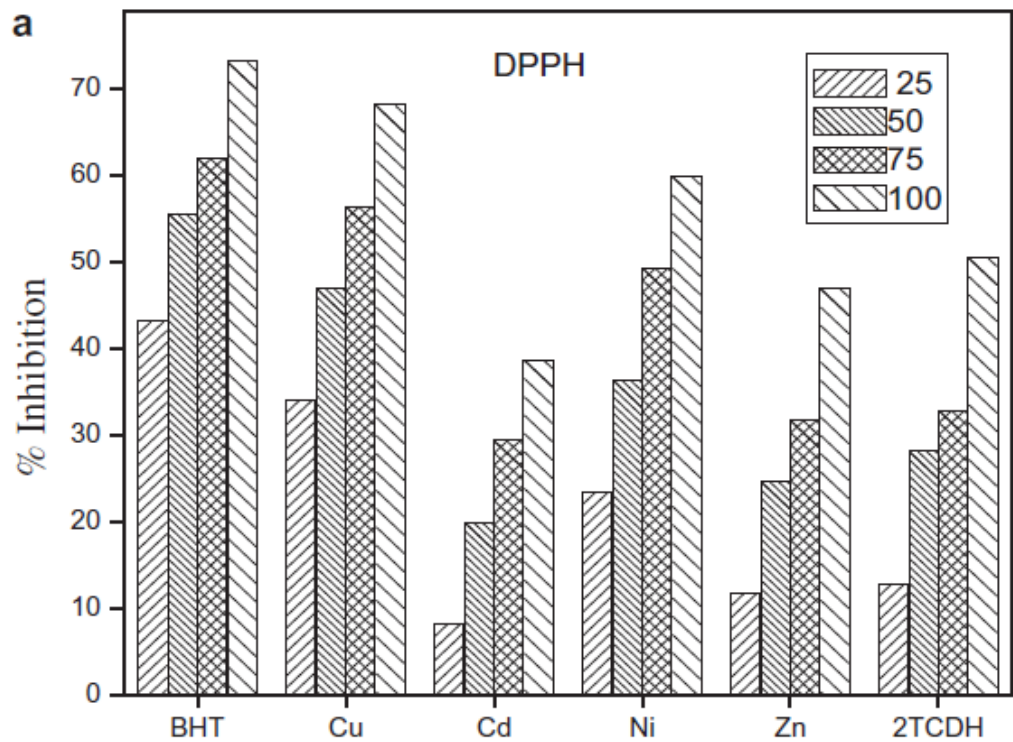


**Şekil 2.11.** Mantar türlerinin etanolik ekstraktlarının farklı konsantrasyonlardaki metal şelatlama aktivitesi

Y. Harinath ve arkadaşları 5-metiltiyofen-2-karboksialdehit-karbohidrazon ve bu Schiff bazının Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlemiş ve bu bileşiklerin spektral karakterizasyonlarını ve antioksidant çalışmalarını yapmışlardır.

Antioksidant çalışması olarak hızlı bir teknik olan ve standart bir antioksidant çalışmasında genel olarak kullanılan DPPH radikal süpürme aktivitesi kullanılmıştır.

Sentezlenen Schiff bazının ve komplekslerinin DPPH radikal süpürme aktiviteleri in vitro metod ile çalışılmış ve sonuçların kıyaslaması aşağıda verilmiştir. Başlangıçta serbest ligant çok az DPPH aktivitesi göstermiştir. Daha sonra ligant Cu, Ni, Cd, Zn metal iyonlarıyla kompleksleşmeye başlayınca DPPH aktivitesinde gözle görülür bir artış meydana gelmiştir. En yüksek DPPH aktivitesini Bakır kompleksi, ardından da Nikel kompleksi göstermiştir [25].



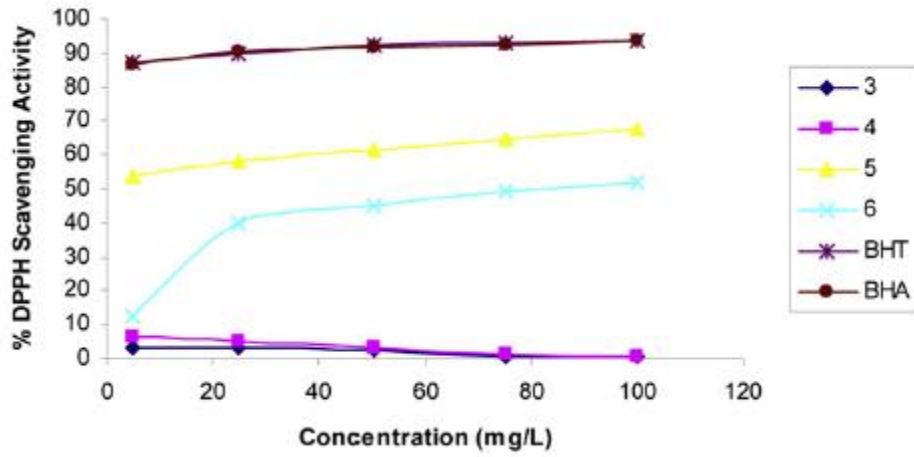
Şekil 2.12. Ligant ve Cu, Cd, Ni, Zn komplekslerinin DPPH inhibisyon aktivitesi

M. Salih Ağırtaş ve arkadaşları 3,4,5-trimetoksibenziloksi-süstitüentli metal(II) fitalosiyenin çalışmışlardır. Bileşiğin sentezi yapılmış ayrıca karakterizasyonu ve antioksidant aktiviteleri üzerinde çalışmışlardır.

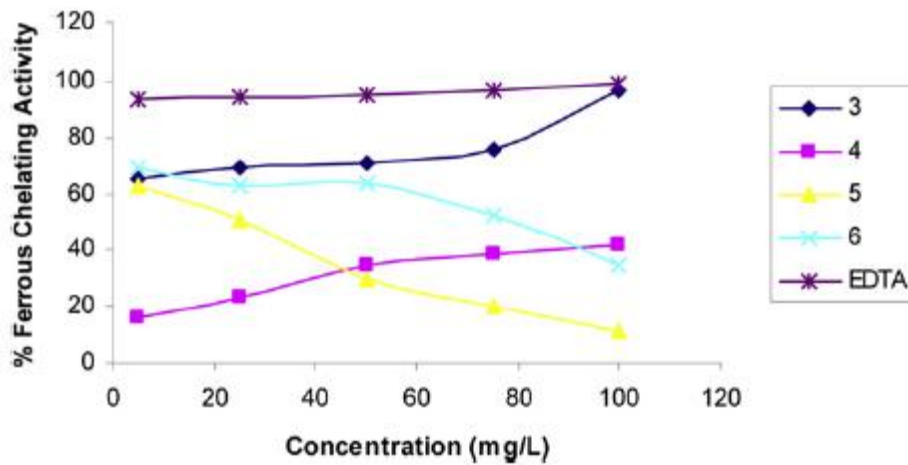
Antioksidant aktivite olarak DPPH radikal süpürme aktivitesi ve Demir iyonu şelatlama aktivitesi çalışmışlardır.

Sentezlenen bileşiklerin DPPH aktiviteleri grafik olarak aşağıda verilmiştir. Sentezlenen 6 numaralı bileşiğin DPPH aktivitesi, 5 mg/L den 100 mg/L ye kadar artan konsantrasyonlarda, %12.7 den %51.6'ya yükselmiş; 5 numaralı bileşik ise %53.9'dan %67.9'a yükselmiştir. En yüksek DPPH aktivitesini 5 numaralı bileşiğin gösterdiğini bulmuşlardır.

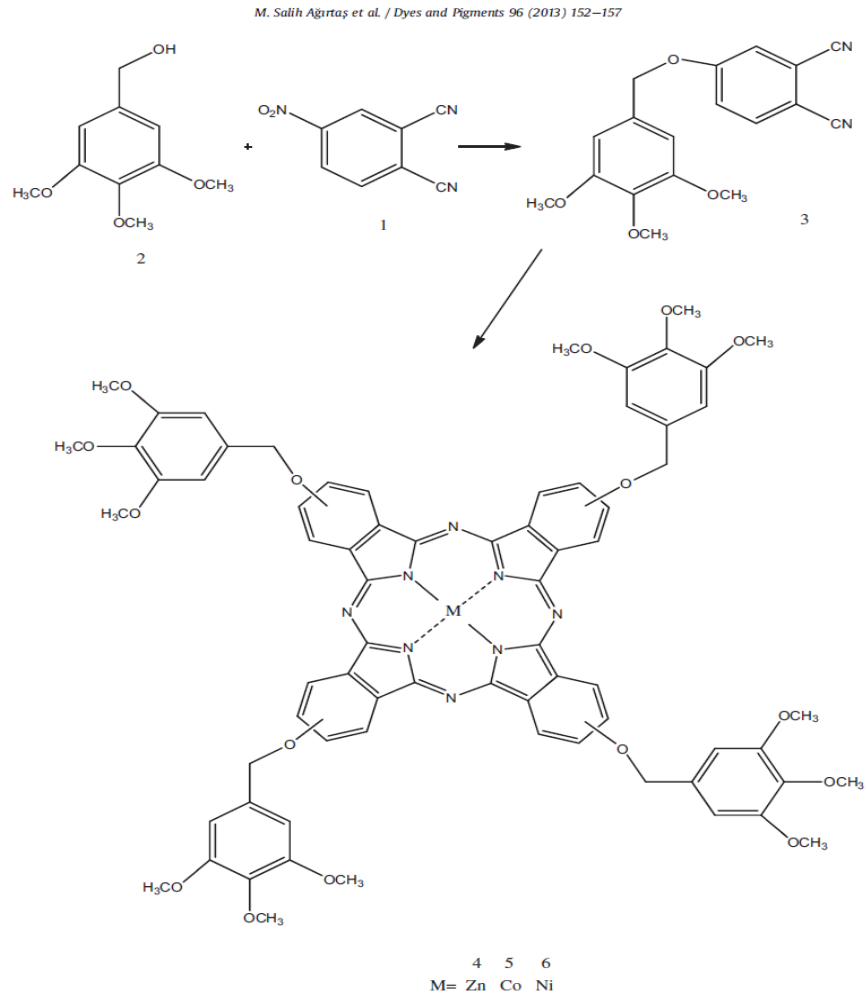
Yapılan çalışmalarda sentezlenen bileşiklerin demir iyonu şelatlama aktiviteleri de belirlenmiş ve en yüksek şelatlama aktivitesini %96.7 ile 3 numaralı bileşiğin gösterdiğini belirlemişlerdir. Diğer bileşiklerin şelatlama aktiviteleri sırasıyla şu şekilde verilmiştir: 3 > 6 > 5 > 4 [26].



Şekil 2.13. 3, 4, 5, 6 numaralı bileşiklerin DPPH radikal süpürme aktivitesi (%)



Şekil 2.14. 3, 4, 5, 6 numaralı bileşiklerin demir iyonu şelatlama aktivitesi



Scheme 1. The route for the synthesis of compounds 3–6.

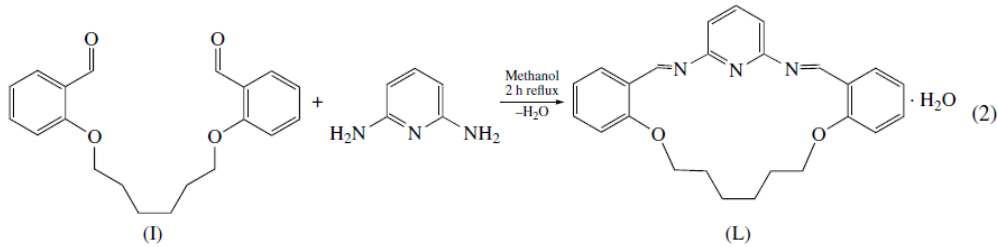
### Şekil 2.15. 3-6 bileşiklerinin sentez yöntemi

Salih İlhan, salisilaldehit ve  $K_2CO_3$  ile 1,6-dibromoheksan'dan 1,6-bis(2-formilfenil)heksan elde etmiştir. Daha sonra bu bileşiği 2,6-diaminopridin ile reaksiyona sokarak Schiff bazı (L) sentezlemiştir. Sentezlenen Schiff bazı bileşiğinin, bazı metal tuzlarının reaksiyonuyla Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve La(III) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ligant ve kompleksler; IR,  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite, iletkenlik ölçümleri ve kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Tüm komplekslerin diyamanyetik ve Cu(II) kompleksinin binükleer olduğu tespit edilmiştir.



Komplekslerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumları DMSO- $d^6$  çözeltisinde alınmıştır. Spektrumlarda 10.40 ppm'de imin protonları, 6.90-7.90 ppm aralığında aromatik protonlar, 1.55 ppm'de  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  protonları, 1.85 ppm'de  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  protonları, 4.20 ppm'de  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  protonları gözlemlenmiştir. Ligant ve komplekslerin  $^1\text{H}$  NMR değerleri hemen hemen aynı değerdedir. Ancak komplekslerdeki  $\text{CH}=\text{N}$  piki liganttakine göre kayma göstermiştir.

Yapılan karakterizasyon sonucu La(III) kompleksinin muhtemelen oktahedral geometride, Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinin muhtemelen tetrahedral geometride, Ni(II) kompleksinin kare düzlem geometride ve Pb(II) kompleksinin kare piramit geometride olduğu sonucuna varmıştır [37].



**Şekil 2.16.** L ligandı

Salih İlhan ve çalışma arkadaşları 2,6-diaminopridin ve 1,6-bis(2-formilfenil)hekzan'ın reaksiyonuyla makrosiklik bir Schiff bazı elde etmişlerdir. Sonra bu ligant ile  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzları reaksiyona sokularak Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve La(III) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen ligant ve kompleksler; IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite, molar iletkenlik ölçümleri ve kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

Komplekslerin DMSO içerisinde çözeltileri hazırlanıp iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Sonuç olarak Cu, Cd ve Pb komplekslerinin iletkenlik değerlikleri sırasıyla, 197, 169 ve 88  $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  olarak tespit edilerek bu komplekslerin elektrolit oldukları sonucuna varılmıştır. Diğer komplekslerin ise elektrolit olmadığı tespit edilmiştir [38].

Hamdi Temel ve Salih İlhan DMF içerisinde 1,4-bis-(o-aminofenoksi)bütan ve salisilaldehit'ten  $N_2O_2$  donörlü bir Schiff bazı ve bu Schiff bazının Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen ligant ve kompleksler; IR,  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite, molar iletkenlik ölçümleri ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir.

Tüm komplekslerin DMF içerisinde  $10^{-3}$  M çözeltileri hazırlanarak elektronik spektrumları alınmıştır. Schiff bazının spektrumunda 275-395 nm aralığında iki absorpsiyon piki verdiğini söylemişlerdir. Schiff bazı ligandının spektrumunda 221-280 nm aralığındaki aromatik bantta benzen halkasındaki  $\pi-\pi^*$  geçişleri olduğunu, 450 nm'de ise iminodaki  $\pi-\pi^*$  geçişi olduğunu söylemişlerdir. Uzun dalga boyları molekül içi yük transfer geçişlerine, kısa dalga boyları ise C=N bağındaki  $\pi-\pi^*$  geçişlerine karşılık gelmekte olduğunu söylemişlerdir [39].

Salih İlhan ve çalışma arkadaşları 2,6-diaminopridin ve 1,2-bis(2-karboksialdehit fenoksi)etan'ın reaksiyonuyla yeni bir makrosiklik Schiff bazı elde etmişlerdir. Sonra sentezlenen ligantın Cu(II), Ni(II), Pb(II), Co(II) ve La(III) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen ligant ve metal kompleksleri elementel analiz, IR,  $^1H$  ve  $^{13}C$ -NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite, iletkenlik ölçümleri, kütle spektroskopisi, termal gravimetrik analiz ve siklik voltametri yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Tüm komplekslerin diyamanyetik ve Cu(II) kompleksinin binükleer olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca Co(II)'nin oksitlenerek Co(III)'e yükseltgendiğini söylemişlerdir.

Ni(II), Co(III) ve Cu(II) komplekslerinin siklik voltametri yöntemiyle elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Analizi 0.1 M TEAP içeren DMSO çözeltisi içerisinde yapmışlar ve elektrot olarak Ag/AgCl kullanmışlardır. Nikel kompleksi yarı tersinir indirgeme gösterirken bakır ve cobalt kompleksleri tersinmez indirgeme göstermiştir [40].

Salih İlhan ve Hamdi Temel, 2,6-diaminopridin ile 1,3-bis(2-karboksialdehit fenoksi)propan'ın reaksiyonuyla yeni bir makrosiklik Schiff bazı elde etmişlerdir. Sonra bu ligantın Cu(II), Ni(II), Pb(II), Co(III) ve La(III) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen ligant ve metal kompleksleri elementel analiz, IR,  $^1H$  ve  $^{13}C$ -NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite, iletkenlik ölçümleri, kütle spektroskopisi ve siklik voltametri yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Tüm komplekslerin diyamanyetik ve Cu(II) kompleksinin binükleer

olduğunu söylemişlerdir. Binükleer kompleksin diyamanyetik davranışının, çok güçlü anti-ferromanyetik etkileşimin neden olması ile açıklanabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca Co(II)'nin oksitlenerek Co(III)'e yükseltgendiğini söylemişlerdir.

Ligandın  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları DMSO- $d^6$  çözeltisinde alınmıştır. Serbest ligandın  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda 10.4 ppm'de imin protonları, 7.1-8.0 ppm aralığında aromatik protonlar ve 3.4 ppm'de  $\text{H}_2\text{O}$  protonu pik vermiştir. Serbest ligandın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda 161.3 ppm'de imin karbonu, 65.6 ppm'de  $\text{OCH}_2$  karbonu ve 189.8 ppm'de pridin karbonunun pik verdiğini söylemişlerdir. Komplekslerin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarının ligant ile aynı değerlerde olduğunu söylemişlerdir [41].

Salih İlhan ve Hamdi Temel, 2,6-diaminopridin ile 1,4-bis(2-karboksialdehit fenoksi)bütan'ın reaksiyonuyla yeni bir makrosiklik Schiff bazı elde etmişlerdir. Sonra bu ligantın Cu(II), Ni(II), Pb(II), Co(III) ve La(III) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen ligant ve metal kompleksleri elementel analiz, IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite, iletkenlik ölçümleri, kütle spektroskopisi ve termal gravimetrik analiz yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Tüm komplekslerin diyamanyetik ve Cu(II) kompleksinin binükleer olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca Co(II)'nin oksitlenerek Co(III)'e yükseltgendiğini söylemişlerdir.

Ligandın IR spektrumunda  $1700\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\text{C}=\text{O}$  pikinin kaybolup  $1685\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}=\text{N}$  pikinin oluşması ligandın oluştuğunu göstermektedir. Tüm komplekslerin IR spektrumunda  $1615\text{-}1684\text{ cm}^{-1}$  aralığında  $\text{C}=\text{N}$  piki görülmektedir ve görüldüğü üzere liganda göre yaklaşık  $2\text{-}70\text{ cm}^{-1}$  aralığında daha düşük enerji seviyesine bir kayma olmuştur. Bu olay metal iyonlarının azometindeki azotlara bağlanması sonucu olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca ligantta  $3383\text{ cm}^{-1}$ 'de su molekülünden kaynaklanan zayıf bir OH piki görülürken, komplekslerde ise  $3328\text{-}3379\text{ cm}^{-1}$ 'de yayvan bir pik görülmüştür [42].

Salih İlhan ve çalışma arkadaşları 2,6-diaminopridin ile 1,7-bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan'ın reaksiyonuyla yeni bir makrosiklik Schiff bazı elde etmişlerdir. Sonra bu ligantın Cu(II), Ni(II), Pb(II), Co(III) ve La(III) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen ligant ve metal kompleksleri elementel analiz, IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite, iletkenlik ölçümleri, termal gravimetrik

analiz, kütle spektroskopisi ve siklik voltametri yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Tüm komplekslerin diyamanyetik ve Cu(II) kompleksinin binükleer olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca Co(II)'nin oksitlenerek Co(III)'e yükseltgendiğini söylemişlerdir. Elektrokimyasal davranışlarına bakıldığında nikel kompleksi yarıtersinir indirgeme gösterirken, bakır ve kobalt kompleksinin tersinmez indirgeme gösterdiğini saptamışlardır.

Ligandın DMSO-DMF (1:1) karışımındaki çözeltisinin UV spektrumları alınmış ve 276, 321, 376 nm'de pik verdiği gözlemlenmiştir. Bu pikler de benzen ve diğer kromofor grupların varlığını göstermektedir. Kompleksler düşük çözünübilirlik gösterdiği için d-d geçişleri gözlenememiştir. 320-380 nm aralığında liganttan metale yük aktarım geçişleri, 270-280 nm aralığında ise ligant içindeki yük geçişleri gözlemlenmektedir [43].

Hamdi Temel ve Salih İlhan, 2,6-diaminopridin ile  $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve salisilaldehitten kloroform-metanol ortamında 10 tane yeni Zn(II) kompleksi sentezlemişlerdir. Sentezlenen kompleksleri elementel analiz, IR,  $^1H$  ve  $^{13}C$ -NMR, UV-Vis, manyetik süsptibilite, iletkenlik ölçümleri ve kütle spektroskopisi yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Karakterizasyon sonucu bu komplekslerin dörtlü koordinasyonlu tetrahedral geometri yapısında oldukları sonucuna varılmıştır.

Bileşiklerin molar iletkenlik değerleri 27-44  $\Omega^{-1}mol^{-1}cm^2$  aralığında bulunmuştur. Bu durumun da sentezlenen komplekslerin elektrolit olmadığını gösterdiğini söylemişlerdir [44].

Salih İlhan, 1,6-dibromohekzan ile salisilaldehit ve  $K_2CO_3$ 'ten 1,6-bis(2-formilfenil)hekzan bileşimini sentezlemiş ve bu bileşik ile 2,6-diaminopridini reaksiyona sokarak ligand (L) elde etmiştir. Sonra bu ligand ile  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  tuzları reaksiyona sokularak sırasıyla Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve La(III) komplekslerini sentezlemiştir. Sentezlenen ligand ve metal kompleksleri elementel analiz, IR,  $^1H$  ve  $^{13}C$ -NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite, iletkenlik ölçümleri ve kütle spektroskopisi yöntemleriyle karakterize etmiştir. Tüm komplekslerin diyamanyetik ve Cu(II) kompleksinin binükleer olduğunu söylemiştir. Binükleer kompleksin diyamanyetik

davranışının, çok güçlü anti-ferromanyetik etkileşimin neden olması ile açıklanabileceğini belirtmiştir.

Karakterizasyon sonucunda La(III) kompleksinin muhtemelen oktahedral geometride, Ni(II) kompleksinin kare düzlem geometride, Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinin tetrahedral geometride, Pb(II) kompleksinin kare piramit geometride ve Cu(II) kompleksinin de muhtemelen bipiramit yapıda olduğunu tahmin etmişlerdir [45].

Hamdi Temel ve Salih İlhan, 1,4-bis(4-kloro-2-amino-fenoksi)bütan ile salisilaldehitten dört dişli Schiff bazı elde etmişlerdir. Sonra bu Schiff bazının Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen ligant ve metal kompleksleri elementel analiz, IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite, iletkenlik ölçümleri yöntemleriyle karakterize etmiştir. Bu analizler sonucunda komplekslerin dörtlü koordinasyon yapısında olduğu kanısına varmışlardır.

Ligandın IR spektrumunda  $2732\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen yayvan pikin molekül içi hidrojen bağından kaynaklanan OH gerilme titreşimi olduğunu ve bu pikin komplekslerin IR spektrumunda kaybolduğunu belirtmişlerdir. Ligandın IR spektrumunda  $1255\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik fenolik C-O gerilmesine ait bir piktir. Normalde  $1234\text{-}1244\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen bu pikin  $1255\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmesi salisilidenanilin oluştuğunu göstermektedir demişlerdir. Ligandın IR spektrumunda  $1614\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen C=N gerilme titreşimine ait pik komplekslerde daha düşük değerlere kaydığını belirtmişlerdir [46].

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

4-kloro-2-nitrofenol,  $\text{KHCO}_3$ , 1,2-dibromoetan, N,N dimetil formamit (DMF)(Sigma-Aldrich), etilalkol(Sigma-Aldrich), 1,3-dibromopropan, 1,4-dibromobütan, 1,6-dibromoheksan, Pd/C( %5'lik), hidrazin hidrat, 5-bromo salisilaldehit,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck), Salisil aldehit, 4-nitrofenol, 3-hidroksibenzaldehit, Demir(III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ), DPPH (1,1-Difenil 2-pikril hidrazil), Trolox, Demir (II) Klorür ( $\text{FeCl}_2$ ), Ferrozin, Askorbik Asit, EDTA.

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

WiseVen Vakum Etüv, Mettler Toledo Kondüktometre, Stuart SMP40 erime noktası tayin cihazı, JM manyetik süssebilite ölçüm cihazı, EXSTAR S II TG/DTA 6300, PerkinElmer spektrum100 FT-IR Spektrofotometre, PerkinElmer Lambda 750 UV/VIS Spektrometre.

#### 3.3. Metod

Kullanılan aldehitlerin, elde edilen Schiff bazlarının ve komplekslerinin sentezi deneysel kısımda verilmiştir.

##### 3.3.1. DPPH Serbest Radikali Süpürme Aktivite Testi

Ligant ve komplekslerin etanolik ekstraktlarının DPPH radikali söndürme aktiviteleri Blois metoduna göre yapıldı. Bu deneme için her bir tüpe 0,1 mM DPPH' in metanol çözeltisinden 1 mL alınarak, 3mL' lik farklı konsantrasyonlardaki (5-100 mg/L) ligant ve komplekslerin üzerine ilave edildi ve tüpler hızlı bir şekilde sallandıktan sonra ışık görmeyen yerde 30 dakika oda sıcaklığında inkübasyona bırakıldıktan sonra 517 nm' de absorbanslar ölçüldü. Kör çözeltisi için 1 mL DPPH üzerine 3 mL metanol konulurken, kontrol çözeltisi olarak da DPPH çözeltisi kullanıldı.

**Deneyin prensibi;** Hazırlanan DPPH çözeltisi 517 nm' de maksimum absorbands gösteren koyu mor bir renk oluşturur. Bu DPPH çözeltisi antioksidan madde veya maddeler içeren bir solüsyona katıldığında bu koyu mor renk zamanla rengini kaybetmeye başlar. Bu da antioksidan maddelerin DPPH radikalini söndürdüğünün kanıtıdır. Bu işlemi de ya ondan hidrojen atomu kopararak yada ona elektron vererek gerçekleştirirler. Böylelikle onları renksiz ve ağartılmış moleküller haline getirirler. (2,2-difenil-1-hidrazin veya hidrazinin farklı analogları) bu da 517 nm' de absorbands değerinin azalmasına yol açar. Absorbans değerindeki en hızlı azalma en iyi antioksidan potansiyelinin göstergesidir. DPPH serbest radikali süpürme yüzdesi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Yüzde inhibisyon} = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100$$

( $A_0$  : Kontrol Absorbansı,  $A_1$  : Numune Absorbansı)

### 3.3.2. Demir Şelatlama Aktivite Testi

Ligant ve komplekslerin metanolik ekstraktlarının demir bağlama aktiviteleri Dinis ve arkadaşları tarafından belirlenen metotla yapılmıştır. Ligant ve komplekslerin değişik konsantrasyonlarındaki (5-100 mg/L) etanolik ekstraktlarının her birinden 1'er mL alınarak 0.05 ml' lik 2 mM'lık  $\text{FeCl}_2$  solüsyonuna eklenir. Reaksiyon, 5 mM'lık 0.2 mL ferrozine ( $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{NaO}_6\text{S}_2$ ) eklenmesiyle başlatılır. Toplam hacim metanol ile 5 mL'ye tamamlandıktan sonra çözelti hızlı bir şekilde karıştırılır ve 10 dk. oda sıcaklığında bırakılır. 562 nm'de absorbands değerler okunur. Kör için 0,05 ml  $\text{FeCl}_2$  üzerine toplam hacim 4 ml olacak kadar metanol eklenilir. Standartlara da (EDTA) aynı işlemler uygulanır. 562 nm'de spektrofotometrede ölçümler alınır. Kontrol çözeltisi olarak, çözeltiler eklenmeden 200 µl ferrozin (5 mM) üzerine 50 µl  $\text{FeCl}_2$  (2 mM) ve

3,75 ml metanol ilave edildi. Daha sonra çözeltilerin absorbanları 562 nm de spektrofotometrik olarak ölçülür.

**Deneyin prensibi;** Demir iyonlarının indikatörü olan ferrozinin demir iyonlarıyla kompleks oluşturarak solüsyonun magenta rengini almasına sebep olur ve bu solüsyon 562 nm' de maksimum absorban verir. Ligant ve komplekslerin çözeltilerinin ve standart antioksidant maddelerin aktiviteleri, ferrozin molekülüyle rekabet edip demir iyonlarını bağlayarak ferrozin-Fe<sup>2+</sup> kompleksini oluşturur veya oluşan komplekslerden demir iyonlarını bağlayarak engellemesi ve 562 nm' de maksimum absorban veren rengin giderek ağarması ve absorban değerinin giderek azalması esasına dayanmaktadır. En düşük absorban değeri en yüksek demir iyonlarını bağlama aktivitesini işaret etmektedir. Aşağıdaki formüle göre demir şelatlama yüzdeleri hesaplanmıştır.

$$\text{Demir şelatlama yüzdesi} = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100$$

(A<sub>0</sub> : Kontrol Absorbansı, A<sub>1</sub> : Numune Absorbansı)

#### 3.3.3. Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal ölçümler, AUTOLAB PSTAT 128N Electrochemical Analyzer cihazı ile yapıldı. Çalışma elektrodu olarak, camsı karbon elektrot, karşı elektrot olarak plâtin tel ve referans elektrot olarak AgNO<sub>3</sub>'ın asetonitrilde hazırlanmış 0,1 M çözeltisine daldırılmış gümüş tel ve destek elektrolit 0.1 M TEAFB dimetilformamid çözeltisi kullanıldı. Ligand ve kompleksler 1mM DMF çözeltisinde hazırlandı. Elektrokimyasal deneylerde elektrokimyasal analiz cihazları için özel olarak üretilmiş olan tek bölmeli kapaklı bir deney hücresi ile kombine olan Bioanalytical System marka hücre standı kullanılmıştır. Kapağında dört girişi bulunan bu hücrenin üç girişine elektrotlar, dördüncü girişe ise azot gazı göndermek amacıyla teflon bir boru daldırılmıştır. Azot gazının deney hücresine gönderilmesiyle çözeltide çözülmüş halde



bulunan oksijenin uzaklaştırılması sağlanmış olur. Her ölçümden önce 10 dakika azot gazı gönderilmiştir.

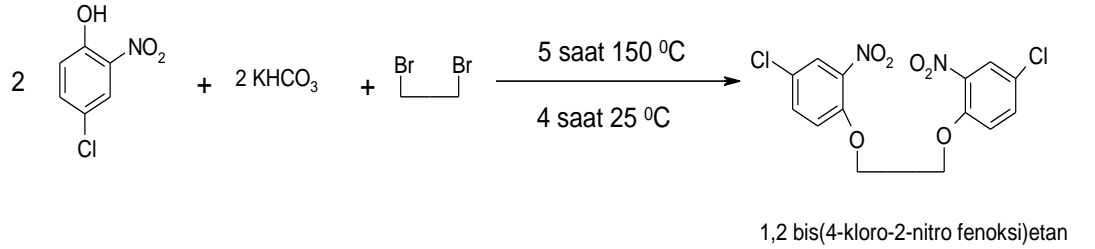
### 3.3.4. Teorik NMR Hesaplamaları

Yapılan bu çalışmada deneysel NMR değerleri ile Gaussian programı kullanılarak hem Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) hem de Hatree-Fock (HF) Metodlarının farklı temel setleri kullanılarak hesaplanan NMR değerleri ile karşılaştırma yapılmıştır. Tüm bileşikler öncelikle DFT metodunun 3LYP/6-311G seviyesinde optimize edilmiş ve daha sonra farklı temel setlerle NMR hesaplamaları yapılmıştır. Referans olarak tetrametilsilana (TMS) ait hem <sup>1</sup>H-NMR hem de <sup>13</sup>C-NMR değerleri kullanılmıştır. Bulunan teorik NMR değerleri ile deneysel NMR değerleri arasında  $deneysel_{NMR} = a \cdot teorik_{NMR} + b$  eşitliği kullanılarak lineer regresyon analizi de ayrıca yapılmıştır.

## 4.DENEYSEL KISIM VE BULGULAR

### 4.1. 1,2-bis(4-kloro-2-nitrofenoksi)etan sentezi

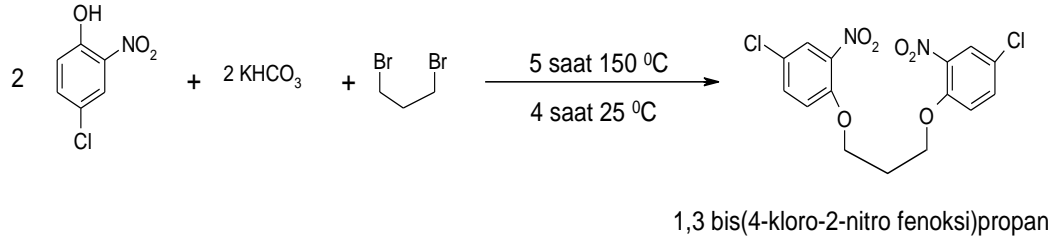
Tek boyunlu 500 ml'lik balona 20 gr  $\text{KHCO}_3$  (0,2 mol) alınıp 80 ml DMF'de çözüldü. Daha sonra 100 ml'lik behere alınan 34.7 gr 4-kloro2-nitrofenol 40 ml DMF'de çözüldü ve balona eklendi. Yaklaşık 30 dk kaynatıldı ve sonra 0.1 mol (18.8 gr) 1,2-dibrometan eklendi ve 5 saat  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'ta yağ banyosunda reflaks edildi. 4 saat da oda sıcaklığında reaksiyon devam ettirildi. Daha sonra balona ağzına kadar saf su eklenip buzdolabında bekletildi. Soğuduktan sonra süzüldü ve etil alkolden kristallendirildi. Erime noktası:  $129\text{-}135\text{ }^\circ\text{C}$ , Verim: 27.5 gr (%74).



Şekil 4.1. 1,2bis(4-kloro-2-nitrofenoksi)etan eldesi

### 4.2. 1,3-bis(4-kloro-2-nitrofenoksi)propan sentezi

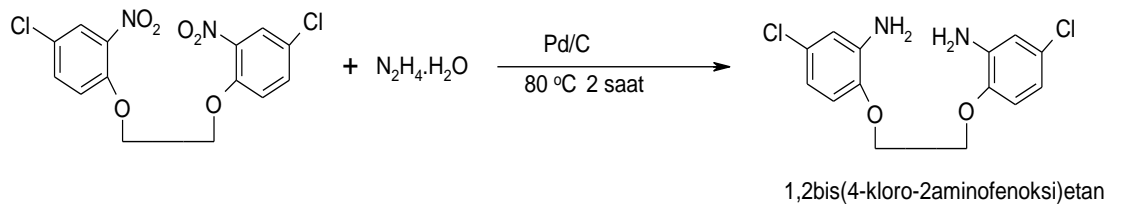
Tek boyunlu 500 ml'lik balona 20 gr  $\text{KHCO}_3$  (0,2 mol) alınıp 80 ml DMF'de çözüldü. Daha sonra 100 ml'lik behere alınan 34.7 gr 4-kloro2-nitrofenol 40 ml DMF'de çözüldü ve balona eklendi. Yaklaşık 30 dk kaynatıldı ve sonra 0.1 mol (10.2 ml) 1,3-dibromopropan eklendi ve 5 saat  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'ta yağ banyosunda reflaks edildi. 4 saat da oda sıcaklığında reaksiyon devam ettirildi. Daha sonra balona ağzına kadar saf su eklenip buzdolabında bekletildi. Soğuduktan sonra süzüldü ve etil alkolden kristallendirildi. Erime noktası:  $112\text{-}116\text{ }^\circ\text{C}$ , Verim: 29 gr (%75).



**Şekil 4.2.** 1,3bis(4-kloro-2-nitrofenoksi)propan eldesi

#### 4.3. 1,2-bis(4-kloro-2-aminofenoksi)etan sentezi

9.33 gr (25 mmol) 1,2bis(4-kloro-2-nitrofenoksi)etan 250 ml'lik tek boyunlu balona bırakıldı. Daha sonra üzerine 0.75 gr (%5'lik) Pd/C ve 150 ml etil alkol ilave edilerek magnetik karıştırıcı ile 80 °C'de su banyosunda karıştırıldı. Sıcakta bir müddet reflaks edildikten sonra toplam 10 ml olmak üzere azar azar hidrazin hidrat ilave edildi. Reaksiyon 2 saat devam ettirildi. Sonra düzenek sökülüp madde sıcak olarak süzgeç kâğıdından süzüldü. Süzüntü soğuyana kadar difirizde bekletildi. Oluşan amin vakumda süzülüp etil alkolden kristallendirildi. Verim: 4.85 gr (%62), erime noktası: 102-105 °C,  $M_A$ : 313 gr/mol

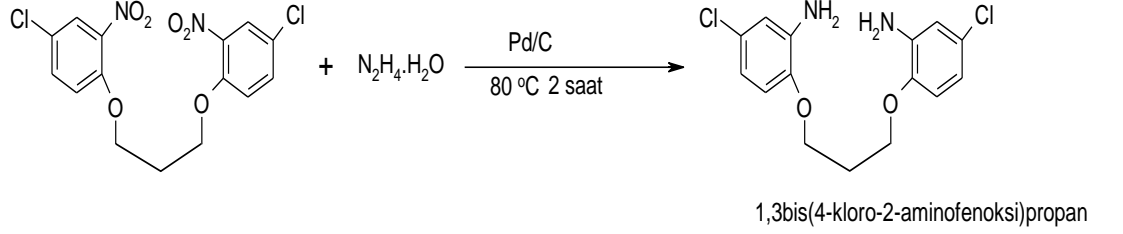


**Şekil 4.3.** 1,2bis(4-kloro-2-aminofenoksi)etan eldesi

#### 4.4. 1,3-bis(4-kloro-2-aminofenoksi)propan

9.65 gr (25 mmol) 1,3bis(4-kloro-2-nitrofenoksi)propan 250 ml'lik tek boyunlu balona bırakıldı. Daha sonra üzerine 0.75 gr (%5 lik) Pd/C ve 150 ml etilalkol ilave edilerek magnetik karıştırıcı ile 80 °C'de su banyosunda karıştırıldı. Sıcakta bir müddet reflaks edildikten sonra toplam 10 ml olmak üzere azar azar hidrazin hidrat ilave edildi. Reaksiyon 2 saat devam ettirildi. Sonra düzenek sökülüp madde sıcak olarak süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntü soğuyana kadar difirizde bekletildi. Oluşan amin vakumda

süzülüp etil alkolden kristallendirildi. Verim: 6.1 gr (%76), erime noktası: 105-108 °C,  $M_A$ : 327 gr/mol

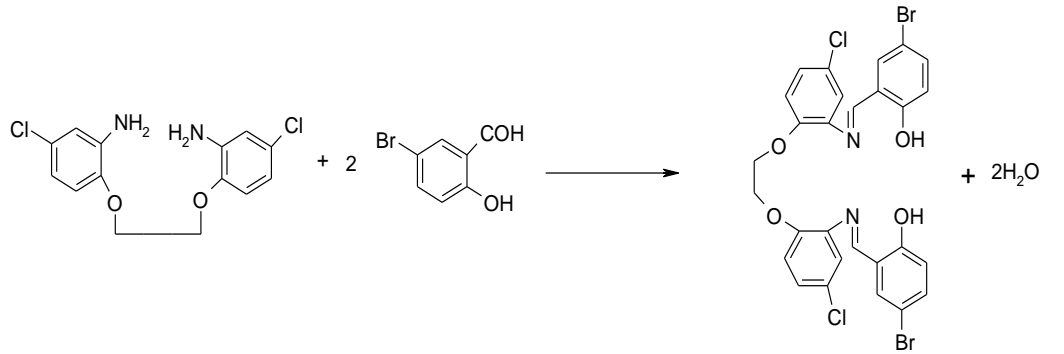


**Şekil 4.4.** 1,3bis(4-kloro-2-aminofenoksi)propan

#### 4.5. N,N'-bis(5-bromo-2-hidroksi-salisilaldehiden)-1,2-bis(4-kloro-2-aminofenoksi)etan Sentezi (S1)

250 ml'lik bir balona 2.20 gr (10 mmol) 1,2bis(4-kloro-2-aminofenoksi)etan alınıp 50 ml etilalkolde çözündürüldü. Daha sonra 50 ml etilalkolde çözünmüş 4.02 gr (20 mmol) 5-bromosalisilaldehit eklenip 2 saat sıcakta reflaks edildi. Daha sonra etilalkol-DMF'de kristallendirme yapıldı.

$M_A$ : 679 gr/mol, Renk: sarı, Verim: 6.0 gr (%88), erime noktası: 240-242 °C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3066  $\nu$ (Ar-CH), 2955, 2891  $\nu$ (Alf.-CH), 1617  $\nu$ (C=N), 1494, 1472  $\nu$ (Ar-C=C), 1285, 1255  $\nu$ (Ar-O), 1177, 1160  $\nu$ (R-O).  $^{13}\text{C}$  NMR (ppm):  $\text{OCH}_2$ : 64.26, OH-C: 161.23, HC=N: 158.17, Aromatik C'lar: 111.04, 119.41, 121.06, 132.04, 135.98.  $^1\text{H}$  NMR (ppm):  $\delta = 4.43$  tekli pik ( $\text{OCH}_2$ ),  $\delta = 6.64$ -7.90 (Ar-H),  $\delta = 8.95$  (HC=N),  $\delta = 13,36$  (OH). UV-vis:  $\lambda_1 = 291$  nm ( $\epsilon=3000$ ),  $\lambda_2 = 366$  nm ( $\epsilon=4000$ ). Elementel Analiz: %C: 49.52 (48.64), % H: 2.97 (3.09), %N: 4.12 (4.87)

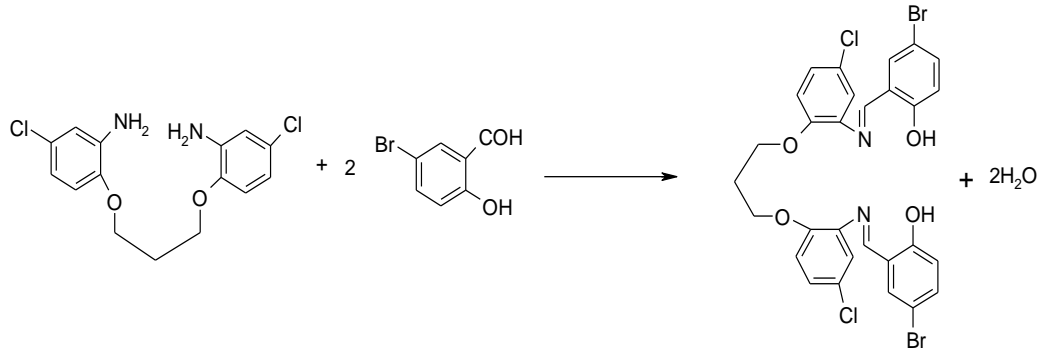


**Şekil 4.5.** S1 eldesi

#### 4.6. N,N'-bis(5-bromo-2-hidroksi-salisilaldehiden)-1,3-bis(4-kloro-2-aminofenoksi)propan Sentezi (S2)

250 ml'lik bir balona 3.27 gr (10 mmol) 1,3bis(4-kloro-2-aminofenoksi)propan alınıp 50 ml etilalkolde çözündürüldü. Daha sonra 50 ml etilalkolde çözülmüş 4.02 gr (20 mmol) 5-bromosalisilaldehit eklenip 2 saat sıcakta reflaks edildi. Daha sonra etilalkol-DMF'de kristallendirme yapıldı.

$M_A$ : 693 gr/mol, Renk: sarı, Verim: 6.7 gr (%96), erime noktası: 165-166 °C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3069  $\nu(\text{Ar-CH})$ , 2930, 2874  $\nu(\text{Alf.-CH})$ , 1679, 1616  $\nu(\text{C=N})$ , 1490, 1470  $\nu(\text{Ar-C=C})$ , 1278, 1248  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1177, 1160  $\nu(\text{R-O})$ .  $^{13}\text{C}$  NMR (ppm):  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ : 28.42,  $\text{OCH}_2$ : 65.31,  $\text{OH-C}$ : 161.27,  $\text{HC=N}$ : 160.75, Aromatik C'lar: 109.83, 113.88, 119.38, 119.76, 121.50, 121.58, 129.18, 134.52, 135.76.  $^1\text{H}$  NMR (ppm):  $\delta = 4.29$  ( $\text{OCH}_2$ , t,  $J=6.1$  Hz),  $\delta = 2.25$  ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ , dd,  $J=6.0$  Hz)  $\delta = 6.9-7.80$  (Ar-H),  $\delta = 8.99$  ( $\text{HC=N}$ ),  $\delta = 14.17$  (OH). UV-vis:  $\lambda_1 = 263$  nm ( $\epsilon=5400$ ),  $\lambda_2 = 273$  nm ( $\epsilon=5100$ ),  $\lambda_3 = 361$  nm ( $\epsilon=6300$ ). Elementel Analiz: %C: 50.25 (54.32), % H: 3.20 (3.79), %N: 4.04 (4.38)

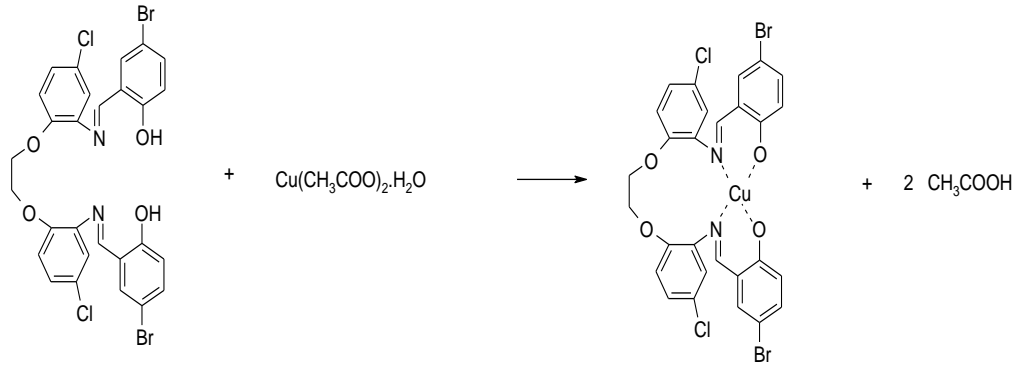


Şekil 4.6. S2 eldesi

#### 4.7. S1 Cu(II) Sentezi

0.679 gr (1 mmol) S1 20 ml DMF'de çözülüp tek boyunlu balona bırakıldı. Daha sonra 0.2 gr  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1 mmol) 10-15 ml DMF'de çözülüp balona ilave edildi. 1 saat ısıtıcıda reflaks edildi. Reflaksın sonunda soğumaya bırakıldı, vakumda süzülme ve etil alkol ile yıkandı.

$M_A$ : 741 gr/mol, verim:0.64 gr (%86), renk: soluk yeşil, erime noktası:141 °C bozunma. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3060  $\nu(\text{Ar-CH})$ , 2926, 2871  $\nu(\text{Alf.-CH})$ , 1607  $\nu(\text{C=N})$ , 1486, 1451  $\nu(\text{Ar-C=C})$ , 1282, 1240  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1162, 1128  $\nu(\text{R-O})$ . UV-vis:  $\lambda_1 = 259 \text{ nm}$  ( $\epsilon=4200$ ),  $\lambda_2 = 267 \text{ nm}$  ( $\epsilon=2200$ ),  $\lambda_3 = 396 \text{ nm}$  ( $\epsilon=1400$ ). Elementel Analiz: %C : 47.87 (45.58), % H : 3.02 (2.61), %N : 3.49 (3.77)  $\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.}) = 1.78$ .

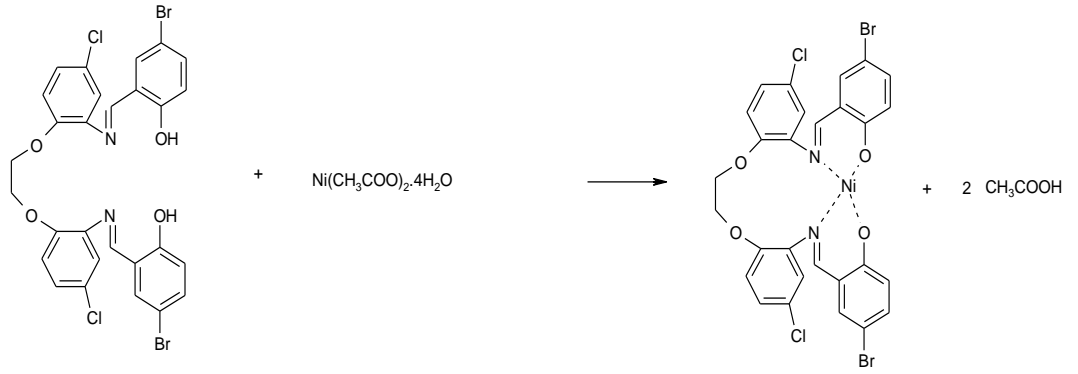


Şekil 4.7. S1 Cu eldesi

#### 4.8. S1 Ni(II) Sentezi

0.679 gr S1 (1 mmol) 20 ml DMF'de çözülüp tek boyunlu balona bırakıldı. Daha sonra 0.249 gr  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol) 10-15 ml DMF'de çözülüp balona ilave edildi. 1 saat ısıtıcıda reflaks edildi. Reflaksın sonunda soğumaya bırakıldı, vakumda süzülde ve etil alkol ile yıkandı.

$M_A$ : 736 gr/mol, verim:0.65 gr (%88), renk: mat sarı, erime noktası: 307-309 °C IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3063  $\nu(\text{Ar-CH})$ , 2923, 2874  $\nu(\text{Alf.-CH})$ , 1668, 1607  $\nu(\text{C=N})$ , 1486, 1450  $\nu(\text{Ar-C=C})$ , 1311, 1240  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1161, 1128  $\nu(\text{R-O})$ . UV-vis:  $\lambda_1 = 257 \text{ nm}$  ( $\epsilon=32000$ ),  $\lambda_2 = 437 \text{ nm}$  ( $\epsilon=2500$ ). Elementel Analiz: %C: 48.16 (47.55), % H: 4.04 (3.65), %N: 3.51 (4.03)  $\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.}) = 2.85$ .

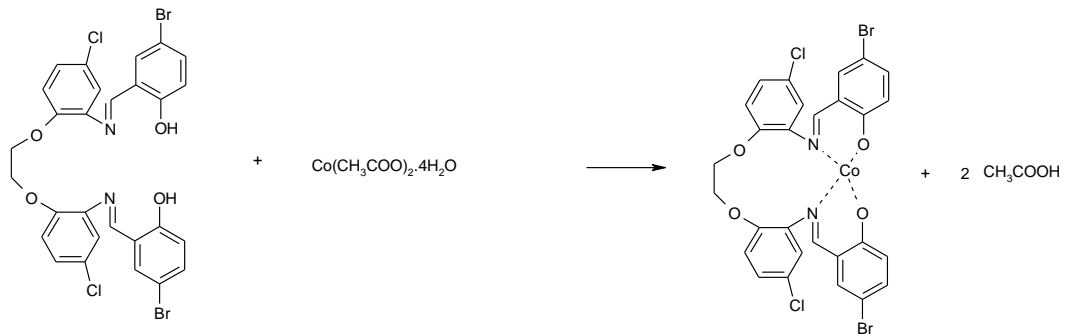


Şekil 4.8. S1 Ni eldesi

#### 4.9. S1 Co(II) Sentezi

0.679 gr S1 (1 mmol) 20 ml DMF’de çözülüp tek boyunlu balona bırakıldı. Daha sonra 0.249 gr  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol) 10-15 ml DMF’de çözülüp balona ilave edildi. 1 saat ısıtıcıda reflaks edildi. Reflaksın sonunda soğumaya bırakıldı, vakumda süzüldü ve etil alkol ile yıkandı.

$M_A$ : 736 gr/mol, verim: 0.60 gr (%81), renk: kahverengi, erime noktası: 219-221  $^{\circ}\text{C}$  IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3062  $\nu(\text{Ar-CH})$ , 2926, 2870  $\nu(\text{Alf.-CH})$ , 1670, 1607  $\nu(\text{C=N})$ , 1488, 1450  $\nu(\text{Ar-C=C})$ , 1262, 1252  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1162, 1128  $\nu(\text{R-O})$ . UV-vis:  $\lambda_1 = 257 \text{ nm}$  ( $\epsilon=29600$ ),  $\lambda_2 = 258 \text{ nm}$  ( $\epsilon=27000$ ),  $\lambda_3 = 285 \text{ nm}$  ( $\epsilon=3300$ )  $\lambda_4 = 364 \text{ nm}$  ( $\epsilon=3200$ ). Elementel Analiz: %C: 48.15 (49.29), % H: 4.04 (3.23), %N: 3.51 (4.16)  $\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.}) = 3,5$ .

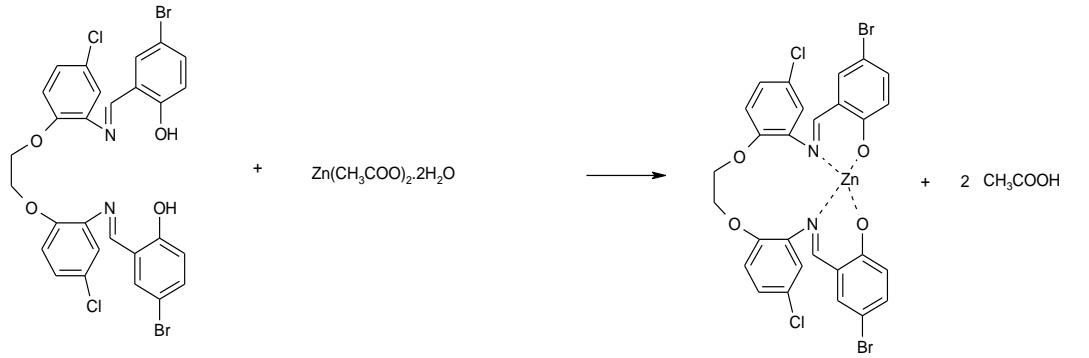


Şekil 4.9. S1 Co eldesi

#### 4.10. S1 Zn(II) Sentezi

0.679 gr S1 (1 mmol) 20 ml DMF’de çözülüp tek boyunlu balona bırakıldı. Daha sonra 0.220 gr  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (1 mmol) 10-15 ml DMF’de çözülüp balona ilave edildi. 1 saat ısıtıcıda reflaks edildi. Reflaksın sonunda soğumaya bırakıldı, vakumda süzülde ve etil alkol ile yıkandı.

$M_A$ : 742 gr/mol, verim: 0.64 gr (%86), renk: açık sarı, erime noktası: 233-236 °C  
 IR ( $cm^{-1}$ ): 3059  $\nu$ (Ar-CH), 2930, 2871  $\nu$ (Alf.-CH), 1670, 1608  $\nu$ (C=N), 1484, 1452  $\nu$ (Ar-C=C), 1289, 1252  $\nu$ (Ar-O), 1160, 1132  $\nu$ (R-O).  $^1H$  NMR (ppm):  $\delta$  = 4.27 (OCH<sub>2</sub>),  $\delta$  = 6.4-7.9 (Ar-H),  $\delta$  = 8.95 (HC=N). UV-vis:  $\lambda_1$  = 257 nm ( $\epsilon$ =28300),  $\lambda_2$  = 291 nm ( $\epsilon$ =3800),  $\lambda_3$  = 366 nm ( $\epsilon$ =3200),  $\lambda_4$  = 431 nm ( $\epsilon$ =1800). Elementel Analiz: %C: 47.76 (47.50), % H: 4.01 (3.88), %N: 3.48 (4.65)  $\mu_{eff}$  (B.M.) = diyamanyetik



Şekil 4.10. S1 Zn eldesi

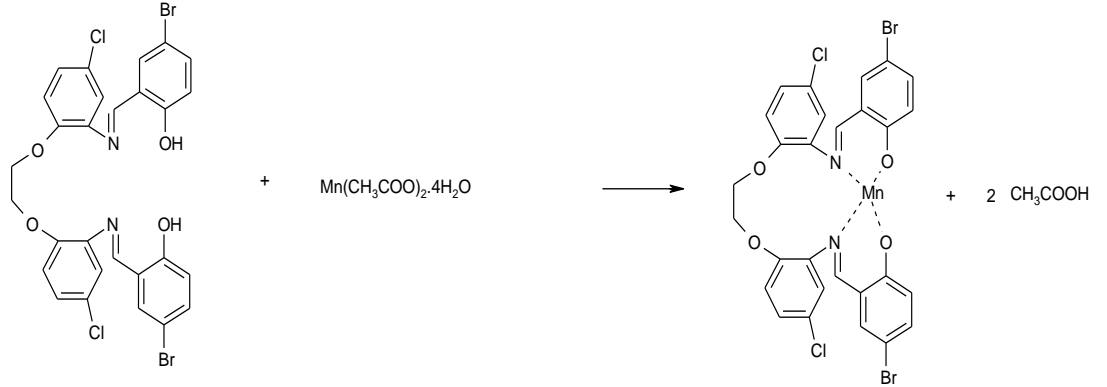
#### 4.11 S1 Mn(II) Sentezi

0.679 gr S1 (1 mmol) 20 ml DMF’de çözülüp tek boyunlu balona bırakıldı. Daha sonra 0.245 gr  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (1 mmol) 10-15 ml DMF’de çözülüp balona ilave edildi. 1 saat ısıtıcıda reflaks edildi Reflaksın sonunda soğumaya bırakıldı, vakumda süzülde ve etil alkol ile yıkandı.

$M_A$ : 732 gr/mol, verim: 0.42 gr (%57), renk: açık kahverengi, erime noktası: 215 °C bozunma IR ( $cm^{-1}$ ): 3060  $\nu$ (Ar-CH), 2958, 2888  $\nu$ (Alf.-CH), 1736, 1616  $\nu$ (C=N),



1493, 1473  $\nu(\text{Ar-C}=\text{C})$ , 1286, 1254  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1173, 1134  $\nu(\text{R-O})$ . UV-vis:  $\lambda_1 = 258 \text{ nm}$  ( $\epsilon=28000$ ),  $\lambda_2 = 270 \text{ nm}$  ( $\epsilon=3000$ ),  $\lambda_3 = 360 \text{ nm}$  ( $\epsilon=2800$ ). Elementel Analiz: %C: 48.39 (48.79), % H: 4.06 (3.00), %N: 3.53 (4.00)  $\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.}) = 5.64$ .

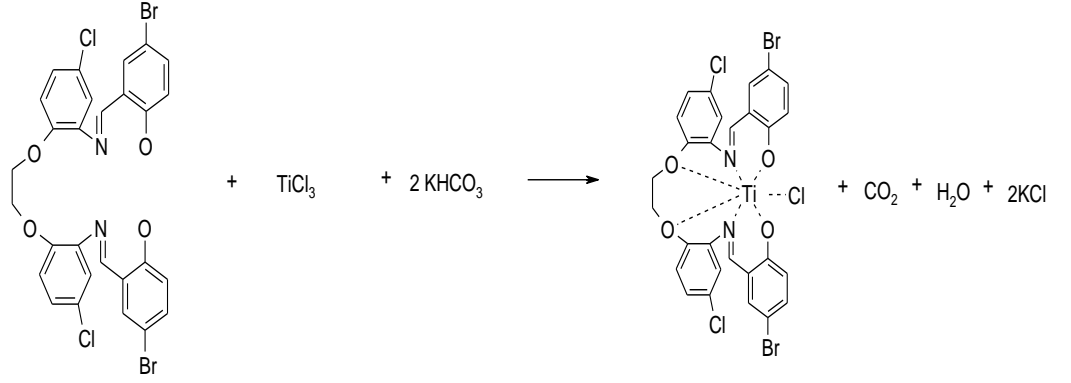


Şekil 4.11. S1 Mn eldesi

#### 4.12. S1 Ti(III) Sentezi

0.679 gr S1 (1 mmol) ve 0.2 gr (2 mmol)  $\text{KHCO}_3$  tek boyunlu bir balon içerisinde DMF’de çözüldü ve sonrasında 0.291 gr  $\text{TiCl}_3$  (1 mmol) DMF’de çözünüp eklendi. Daha sonra 1 saat ısıtıcıda reflaks edildi. Reflaksın sonunda soğumaya bırakıldı, vakumda süzüldü ve etil alkol ile yıkandı.

$M_A$ : 760 gr/mol, verim: 0,61 gr (%80), renk: kahverengi, erime noktası: 185-186  $^{\circ}\text{C}$  IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3066  $\nu(\text{Ar-CH})$ , 2926, 2871  $\nu(\text{Alf.-CH})$ , 1645, 1617  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1495, 1472  $\nu(\text{Ar-C}=\text{C})$ , 1256, 1208  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1177, 1132  $\nu(\text{R-O})$ . UV-vis:  $\lambda_1 = 262 \text{ nm}$  ( $\epsilon=3800$ ),  $\lambda_2 = 259 \text{ nm}$  ( $\epsilon=3400$ ),  $\lambda_3 = 366 \text{ nm}$  ( $\epsilon=2100$ ). Elementel Analiz: %C: 46.72 (45.97), % H: 3.92 (3.03), %N: 3.41 (4.62)  $\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.}) = 1.89$ .

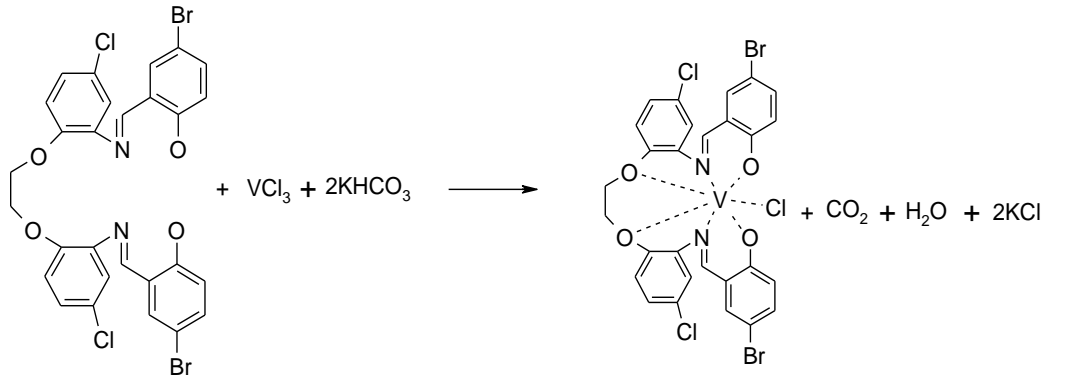


Şekil 4.12. S1 Ti eldesi

#### 4.13. S1 V(III)Sentezi

0.679 gr S1 (1 mmol) ve 0.2 gr (2 mmol)  $\text{KHCO}_3$  tek boyunlu bir balon içerisinde DMF de çözüldü ve sonrasında 0.16 gr (1 mmol)  $\text{VCl}_3$  DMF de çözünüp eklendi. Daha sonra 1 saat ısıtıcıda reflaks edildi Reflaksın sonunda soğumaya bırakıldı, vakumda süzöldü ve etil alkol ile yıkandı.

$M_A$ : 763 gr/mol, verim: 0.60 gr (%76), renk: yeşil, erime noktası: 206-207  $^{\circ}\text{C}$   
 IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3065  $\nu(\text{Ar-CH})$ , 2952, 2885 $\nu(\text{Alf.-CH})$ , 1668, 1617  $\nu(\text{C=N})$ , 1495, 1474  $\nu(\text{Ar-C=C})$ , 1283, 1256  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1179, 1130  $\nu(\text{R-O})$ . UV-vis:  $\lambda_1 = 290 \text{ nm}$  ( $\epsilon=3500$ ),  $\lambda_2 = 360 \text{ nm}$  ( $\epsilon=3600$ ). Elementel Analiz: %C: 46.55 (47.30), % H: 3.91 (2.97), %N: 3.93 (4.10).  $\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.}) = 1.69$ .

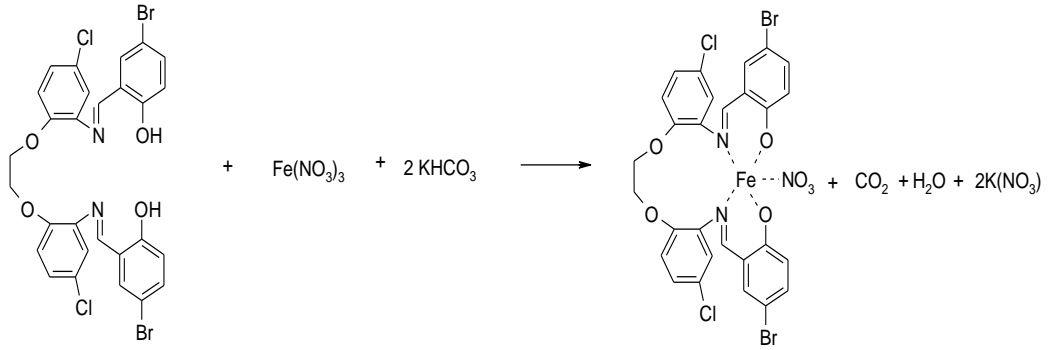


Şekil 4.13. S1 V eldesi

#### 4.14. S1 Fe(III) Sentezi

0.679 gr (1 mmol) S1 ve 0.2 gr (2 mmol)  $\text{KHCO}_3$  tek boyunlu bir balon içerisinde DMF de çözüldü ve sonrasında 0.404 gr  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  DMF de çözünüp eklendi. Daha sonra 1 saat ısıtıcıda reflaks edildi. Reflaksın sonunda soğumaya bırakıldı, vakumda süzülde ve etil alkol ile yıkandı.

$M_A$ : 797 gr/mol, verim: 0.41 gr (%51), renk: koyu kahvarengi, erime noktası: 154 °C bozunma, IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3060  $\nu(\text{Ar-CH})$ , 2953, 2886  $\nu(\text{Alf.-CH})$ , 1736,1593,  $\nu(\text{C=N})$ , 1453, 1474  $\nu(\text{Ar-C=C})$ , 1296, 1203  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1173, 1128  $\nu(\text{R-O})$ . UV-vis:  $\lambda_1 = 262 \text{ nm}$  ( $\epsilon=2400$ ),  $\lambda_2 = 352 \text{ nm}$  ( $\epsilon=1800$ ). Elementel Analiz: %C: 45.44 (45.07), % H: 4.04 (3.61), %N: 4.82 (4.47).  $\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.}) = 4.55$ .

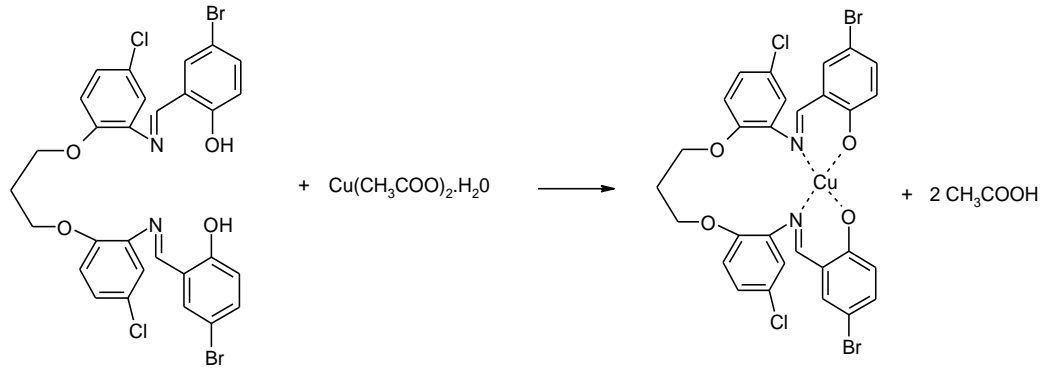


Şekil 4.14. S1 Fe eldesi

#### 4.15. S2 Cu(II) Sentezi

0.5 gr (0.7 mmol) S2 20 ml DMF'de çözüldü tek boyunlu bırakıldı. Daha sonra 0.14 gr (0.7 mmol)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  10-15 ml DMF'de çözüldü balona ilave edildi. Daha sonra 1 saat ısıtıcıda reflaks edildi. Reflaksın sonunda soğumaya bırakıldı, vakumda süzülde ve etil alkol ile yıkandı.

$M_A$ : 755 gr/mol, verim: 0.3727gr (%53), renk: yeşil, erime noktası: 226 °C bozunma IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3055  $\nu(\text{Ar-CH})$ , 2947, 2877  $\nu(\text{Alf.-CH})$ , 1675, 1606  $\nu(\text{C=N})$ , 1491, 1471  $\nu(\text{Ar-C=C})$ , 1236, 1200  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1160, 1111  $\nu(\text{R-O})$ . UV-vis:  $\lambda_1 = 263 \text{ nm}$  ( $\epsilon=13100$ ),  $\lambda_2 = 284 \text{ nm}$  ( $\epsilon=10300$ ),  $\lambda_3 = 396 \text{ nm}$  ( $\epsilon=6000$ ). Elementel Analiz: %C: 46.03 (47.08), % H: 2.93 (3.36), %N: 3.70 (4.08)  $\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.}) = 1.88$ .

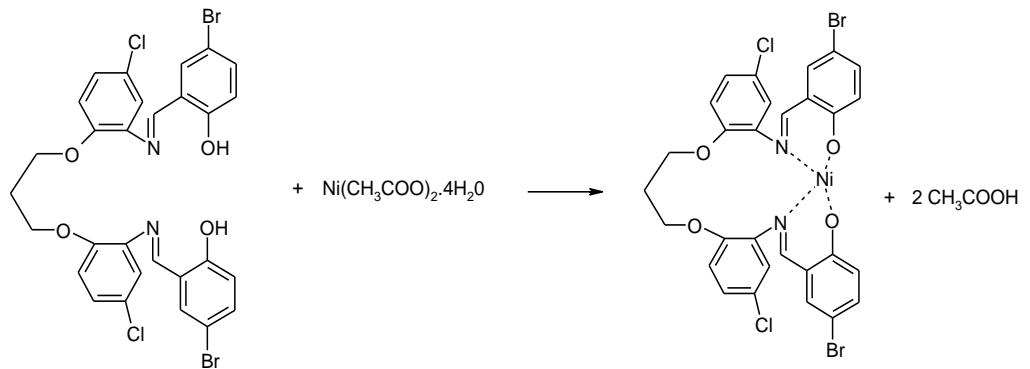


Şekil 4.15. S2 Cu eldesi

#### 4.16. S2 Ni(II) Sentezi

0.5 gr (0.7 mmol) S2 20 ml DMF’de çözülüp tek boyunlu bırakıldı. Daha sonra 0.1743 gr (0.7 mmol) Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 10-15 ml DMF’de çözülüp balona ilave edildi. Daha sonra 1 saat ısıtıcıda reflaks edildi Reflaksın sonunda soğumaya bırakıldı, vakumda süzüldü ve etil alkol ile yıkandı.

M<sub>A</sub>: 750 gr/mol, verim: 0.32 gr (%61), renk: yeşil, erime noktası: 299 °C  
 bozunma IR (cm<sup>-1</sup>): 3056 ν(Ar-CH), 2972, 2916 ν(Alf.-CH), 1609, ν(C=N), 1486, 1453 ν(Ar-C=C), 1250, ν(Ar-O), 1152, 1195 ν(R-O). UV-vis: λ<sub>1</sub> = 263 nm (ε=10200), λ<sub>2</sub> = 321 nm (ε=5200), λ<sub>3</sub> = 450 nm (ε=6200). Elementel Analiz: %C: 46.32 (47.08), % H: 2.95 (3.30), %N: 3.73 (4.06), μ<sub>eff</sub>(B.M.) = 3.14.

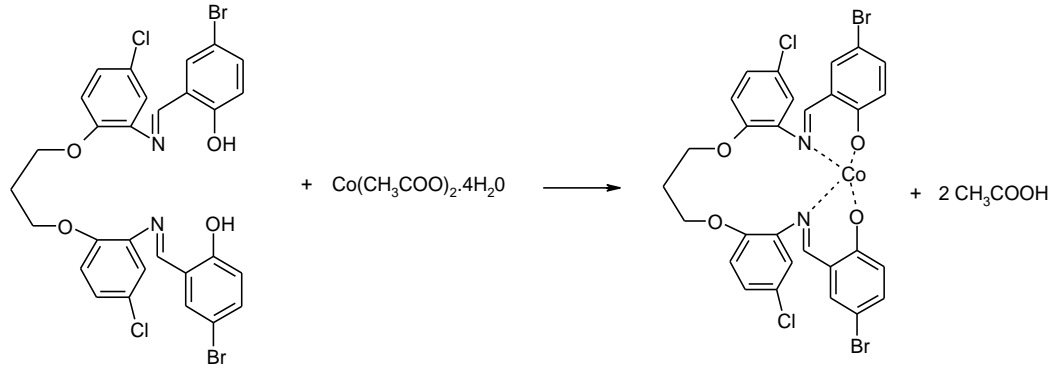


Şekil 4.16. S2 Ni eldesi

#### 4.17. S2 Co(II) Sentezi

0.5 gr (0.7 mmol) S2 20 ml DMF’de çözülüp tek boyunlu bırakıldı. Daha sonra 0.1743 gr (0,7 mmol)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  10-15 ml DMF’de çözülüp balona ilave edildi. Daha sonra 1 saat ısıtıcıda reflaks edildi. Reflaksın sonunda soğumaya bırakıldı, vakumda süzöldü ve etil alkol ile yıkandı.

$M_A$ : 750 gr/mol verim: 0.41 gr (%78) renk: kırmızı erime noktası: 160-163 °C IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3050  $\nu(\text{Ar-CH})$ , 2972, 2881  $\nu(\text{Alf.-CH})$ , 1614,  $\nu(\text{C=N})$ , 1490, 1472  $\nu(\text{Ar-C=C})$ , 1278, 1242  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1175, 1158  $\nu(\text{R-O})$ . UV-vis:  $\lambda_1 = 273 \text{ nm}$  ( $\epsilon=7800$ ),  $\lambda_2 = 360 \text{ nm}$  ( $\epsilon=8400$ ),  $\lambda_3 = 440 \text{ nm}$  ( $\epsilon=1100$ ). Elementel Analiz: %C: 46.31 (47.18), %H: 2.95 (3.79), %N: 3.72 (4.29)  $\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.}) = 3.4$ .



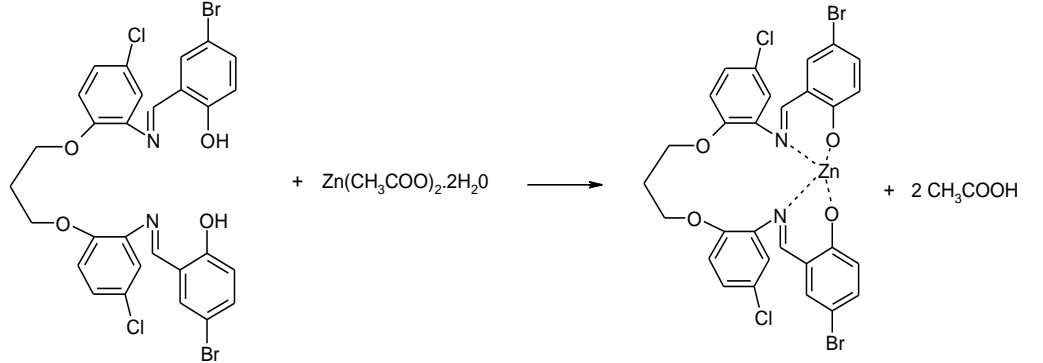
Şekil 4.17. S2 Co eldesi

#### 4.18. S2 Zn(II) Sentezi

0.5 gr (0.7 mmol) S2 20 ml DMF’de çözülüp tek boyunlu bırakıldı. Daha sonra 0.1537 gr (0,7 mmol)  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  10-15 ml DMF’de çözülüp balona ilave edildi. Daha sonra 1 saat ısıtıcıda reflaks edildi. Reflaksın sonunda soğumaya bırakıldı, vakumda süzöldü ve etil alkol ile yıkandı.

$M_A$ : 756 gr/mol, verim: 0.45 gr (%85), renk: sarı, erime noktası: 157-160 °C IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3060  $\nu(\text{Ar-CH})$ , 2930, 2881  $\nu(\text{Alf.-CH})$ , 1614,  $\nu(\text{C=N})$ , 1491, 1472  $\nu(\text{Ar-C=C})$ , 1277, 1246  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1175, 1160  $\nu(\text{R-O})$ .  $^1\text{H NMR}$  (ppm):  $\delta = 4.29$  ( $\text{OCH}_2$ ),  $\delta = 6.9-7.8$  ( $\text{Ar-H}$ ),  $\delta = 8.97$  ( $\text{HC=N}$ ). UV-vis:  $\lambda_1 = 263 \text{ nm}$  ( $\epsilon=8800$ ),  $\lambda_2 = 271 \text{ nm}$  ( $\epsilon=8900$ ),  $\lambda_3 =$

361 nm ( $\epsilon=9600$ )  $\lambda_4 = 433$  nm ( $\epsilon=1500$ ). Elementel Analiz: %C: 45.92 (44.12), % H: 2.92 (3.76), %N: 3.69 (4.37)  $\mu_{\text{eff}}$  (B.M.) = diyamanyetik.

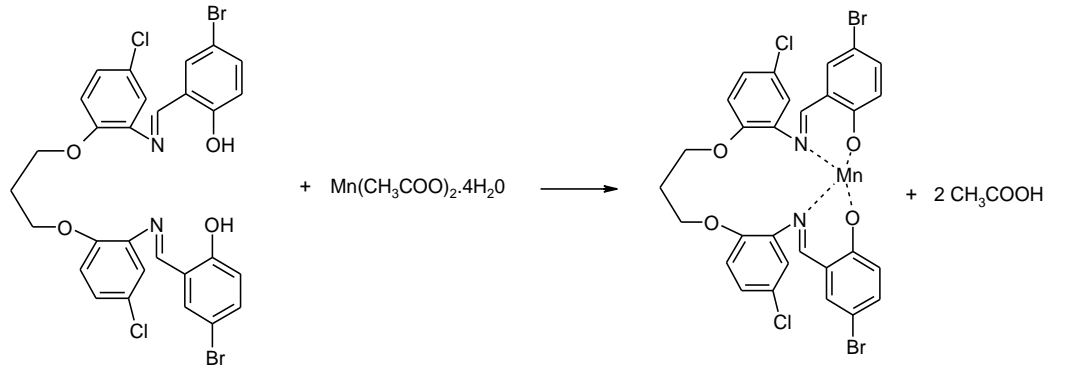


Şekil 4.18. S2 Zn eldesi

#### 4.19. S2 Mn(II) Sentezi

0.5 gr (0.7 mmol) S2 20 ml DMF’de çözümlü tek boyunlu bırakıldı. Daha sonra 0.1715 gr (0.7 mmol)  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  10-15 ml DMF’de çözümlü balona ilave edildi. Daha sonra 1 saat ısıtıcıda reflaks edildi Reflaksın sonunda soğumaya bırakıldı, vakumda süzülde ve etil alkol ile yıkandı.

$M_A$ : 746 gr/mol, verim: 0,22 gr (%41), renk: kahverengi, erime noktası: 155-158  $^{\circ}\text{C}$  IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3060  $\nu(\text{Ar-CH})$ , 2937, 2870  $\nu(\text{Alf.-CH})$ , 1614,  $\nu(\text{C=N})$ , 1485, 1469  $\nu(\text{Ar-C=C})$ , 1282, 1249  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1173, 1114  $\nu(\text{R-O})$ . UV-vis:  $\lambda_1 = 261$  nm ( $\epsilon=3800$ ),  $\lambda_2 = 359$  nm ( $\epsilon=4000$ ). Elementel Analiz: %C: 46.56 (47.14), % H: 2.96 (3.67), %N: 3.74 (4.21)  $\mu_{\text{eff}}$  (B.M.) = 5.80.

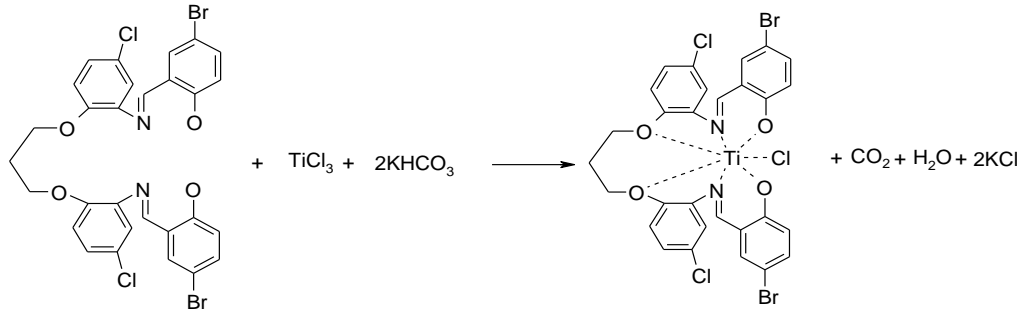


Şekil 4.19. S2 Mn eldesi

#### 4.20. S2 Ti(III) Sentezi

0.5 gr (0.7 mmol) S2 ve 0.14 gr  $\text{KHCO}_3$  DMF'de çözünüp tek boyunlu bir balon içerisine bırakıldı. Sonra 0.291 gr (0.7 mmol)  $\text{TiCl}_3$  DMF'de çözünüp balona ilave edildi. Daha sonra 1 saat ısıtıcıda reflaks edildi ve reflaksın sonunda soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra etilalkol-DMF'de kristallendirme yapıldı.

$M_A$ : 774 gr/mol, verim: 0.26 gr (%50), renk: yeşil, erime noktası: 310  $^{\circ}\text{C}$  bozunma IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3060  $\nu(\text{Ar-CH})$ , 2940, 2870  $\nu(\text{Alf.-CH})$ , 1641, 1614  $\nu(\text{C=N})$ , 1468,  $\nu(\text{Ar-C=C})$ , 1260,  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1174, 1114  $\nu(\text{R-O})$ . UV-vis:  $\lambda_1 = 264 \text{ nm}$  ( $\epsilon=10200$ ),  $\lambda_2 = 291 \text{ nm}$  ( $\epsilon=7800$ ),  $\lambda_3 = 354 \text{ nm}$  ( $\epsilon=4100$ ). Elementel Analiz: %C: 44.85(45.62), %H:2.86(2.91), %N: 3.61 (2.76),  $\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.}) = 1.48$ .

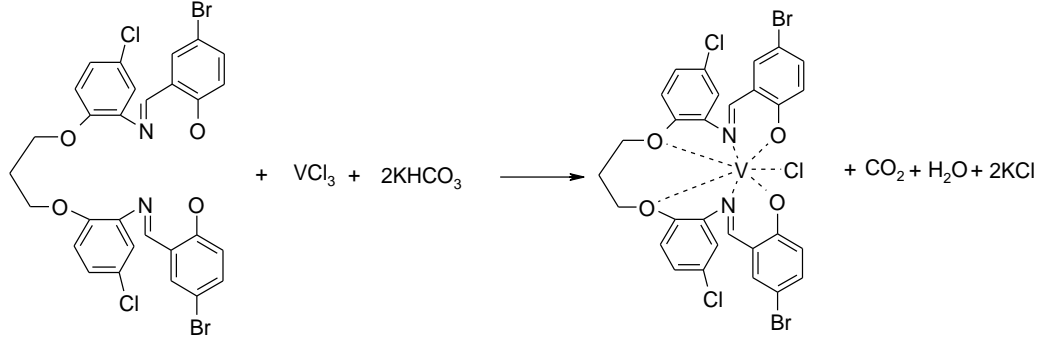


Şekil 4.20. S2 Ti eldesi

#### 4.21. S2 V(III) Sentezi

0.5 gr (0.7 mmol) S2 ve 0.14 gr  $\text{KHCO}_3$  DMF'de çözünüp tek boyunlu bir balon içerisine bırakıldı. Sonra 0,1101 gr (0.7 mmol)  $\text{VCl}_3$  DMF'de çözünüp balona ilave edildi. Daha sonra 1 saat ısıtıcıda reflaks edildi ve reflaksın sonunda soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra vakumda süzüldü ve etil alkol ile yıkandı..

$M_A$ : 777 gr/mol, verim: 0,2125 gr (%41), renk: yeşil, erime noktası: 216-219  $^{\circ}\text{C}$  IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3060  $\nu(\text{Ar-CH})$ , 2930, 2881  $\nu(\text{Alf.-CH})$ , 1615,  $\nu(\text{C=N})$ , 1494, 1472  $\nu(\text{Ar-C=C})$ , 1277, 1247  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1162, 1174  $\nu(\text{R-O})$ . UV-vis:  $\lambda_1 = 263 \text{ nm}$  ( $\epsilon=8500$ ),  $\lambda_2 = 358 \text{ nm}$  ( $\epsilon=8800$ ). Elementel Analiz: %C: 44.68 (45.26), % H: 2.84 (3.22), %N: 3.59 (3.77),  $\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.}) = 3.36$ .



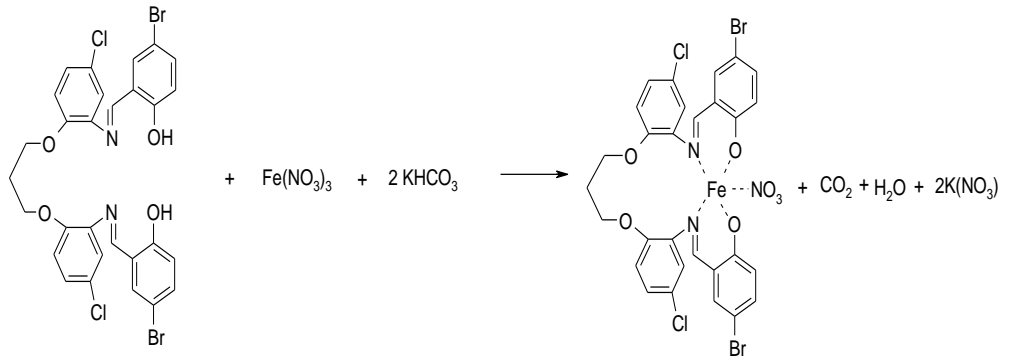
Şekil 4.21. S2 V eldesi

#### 4.22. S2 Fe(III) Sentezi

0.5 gr (0.7 mmol) S2 ve 0.14 gr  $\text{KHCO}_3$  DMF’de çözünüp tek boyunlu bir balon içerisine bırakıldı. Sonra 0.2834 gr (0.7 mmol)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  DMF’de çözünüp balona ilave edildi. Daha sonra 1 saat ısıtıcıda reflaks edildi ve reflaksın sonunda soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra etilalkol-DMF’de kristallendirme yapıldı.

$M_A$ : 809 gr/mol, verim: 0.23 gr (%43), renk: kahverengi, erime noktası: 160-163  $^{\circ}\text{C}$  IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3060  $\nu(\text{Ar-CH})$ , 2969, 2926  $\nu(\text{Alf.-CH})$ , 1661, 1615  $\nu(\text{C=N})$ , 1490, 1470  $\nu(\text{Ar-C=C})$ , 1280, 1215  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1160, 1114  $\nu(\text{R-O})$ . UV-vis:  $\lambda_1 = 275 \text{ nm}$  ( $\epsilon=5800$ ),  $\lambda_2 = 360 \text{ nm}$  ( $\epsilon=7200$ ),  $\lambda_3 = 471 \text{ nm}$  ( $\epsilon=150$ ). Elementel Analiz: %C: 46.08 (45.28), % H: 4.21 (5.26), %N : 4.74 (5.13)  $\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.}) = 4.55$ .





Şekil 4.22. S2 Fe eldesi

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 5.1. IR SPEKTRUMLARININ YORUMLAMALARI

Bileşiklerin ve komplekslerin IR spektrumları aşağıda 103.-120. sayfalarda verilmiştir.

#### 5.1.1. S1 ve S2 Ligantlarının IR Spektrumları

Schiff bazlarının karakteristik pikleri C=N gerilme titreşimleri, Aromatik C-H gerilme titreşimleri, Aromatik C=C gerilme titreşimi, alifatik C-H gerilme titreşimi ve O-H gerilme titreŐimleridir. 3060-3000  $\text{cm}^{-1}$  arasında aromatik C-H gerilme titreşimleri, 2860-2945  $\text{cm}^{-1}$  arasında alifatik C-H gerilme titreşimleri grlmektedir. C=N gerilmesine ait titreşim pikleri 1615  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenmektedir. Eterik C-O gerilme titreşimi 1350  $\text{cm}^{-1}$  civarlarında grlmektedir. BileŐiklerde görülmesi beklenen O-H gerilme titreşimi molekül içi hidrojen bağından dolayı gözlenememiştir. Aromatik C=C gerilme titreşimi 1470-1490  $\text{cm}^{-1}$  civarında grlmŐtir.

**Çizelge 5.1.1.** S1 ve S2 Ligantlarının IR Spektrum verileri

$\nu$	S1	S2
C-H(Ar.)	3069-3000(z)	3062-3000(z)
C-H alif.	2960, 2890(z)	2930, 2875(z)
C=N	1616(o)	1615(o)
C=C(Ar)	1494, 1472(Ő)	1490, 1470(Ő)
C-O(Ar)	1285(Ő)	1278(Ő)

z = zayıf, o = orta, Ő = Şiddetli

### 5.1.2. S1 ve Metal Komplekslerinin IR Spektrumları

Sentezlenen bileşiklerin metal komplekslerinin IR spektrumlarında, ligandlarda gözlenen bazı piklerin yerlerinde kaymalar olduğu ve bazı yeni piklerin ortaya çıktığı gözlenmiştir. Serbest ligandların karakteristik piklerinden C=N titreşim pikinde kompleks oluşumu ile 2-10 cm<sup>-1</sup> kadar kayma gözlenmiştir. Ayrıca aromatik C-H gerilme titreşimleri, aromatik C=C gerilme titreşimi, alifatik C-H gerilme titreşimi, eterik C-O gerilme titreşimi S1 ligandındaki titreşim piklerine göre kaymalar göstermiştir.

Ti(III) ve V(III) komplekslerinde ise eterik R-C-O ve Ar-C-O gerilme titreşimlerinde daha düşük enerji seviyesine bir kayma olmuştur. Bunun nedeni; oksijenlerin bu metal iyonlarına koordine olmasıdır.

### 5.1.3. S2 ve Metal Komplekslerinin IR Spektrumları

Sentezlenen bileşiklerin metal komplekslerinin IR spektrumlarında, ligandlarda gözlenen bazı piklerin yerlerinde kaymalar olduğu ve bazı yeni piklerin ortaya çıktığı gözlenmiştir. Serbest ligandların karakteristik piklerinden C=N titreşim pikinde kompleks oluşumu ile genel olarak 2-10 cm<sup>-1</sup> kadar kayma gözlenmiştir. Ayrıca aromatik C-H gerilme titreşimleri, aromatik C=C gerilme titreşimi, alifatik C-H gerilme titreşimi, eterik C-O gerilme titreşimi S2 ligandındaki titreşim piklerine göre kaymalar göstermiştir.

Ti(III) ve V(III) komplekslerinde ise eterik R-C-O ve Ar-C-O gerilme titreşimlerinde daha düşük enerji seviyesine bir kayma olmuştur. Bunun nedeni; oksijenlerin bu metal iyonlarına koordine olmasıdır.

## 5.2. MANYETİK SÜSSEPTİBİLİTE VE İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ

### 5.2.1. S1 ve Komplekslerinin Manyetik Süsseptibilite ve İletkenlik Ölçümleri

Komplekslerin DMF de  $10^{-3}$  M lık çözeltileri hazırlanmış ve daha sonra oda sıcaklığında (25 °C) iletkenlikleri ölçülmüştür. S1'in Ni(II), Zn(II), Cu(II) , Co(III), Mn(II), Ti(III), Fe(III) ve V(III) kompleksleri  $1.6-17.45 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  arasında iletkenlik göstermektedir. Bu sonuç bu komplekslerin elektrolitik olmadığını gösterir.

Manyetik ölçümlerde ise Ni(II), Cu(II), Mn(II), Ti(III), V(III), Fe(III) ve Co(II) komplekslerinin paramanyetik oldukları bulunmuştur. Manyetik süsseptibiliteleri sırasıyla 2.90, 1.78, 5.64, 1.30, 2.49, 5.55, 3.5 B.M dir. Zn(II) kompleksinin ise diamanyetik oldukları gözlenmiştir.

### 5.2.2. S2 ve Komplekslerinin Manyetik Süsseptibilite ve İletkenlik Ölçümleri

Komplekslerin DMF de  $10^{-3}$  M lık çözeltileri hazırlanmış ve daha sonra oda sıcaklığında (25 °C) iletkenlikleri ölçülmüştür. S2'nin tüm kompleksleri  $2,48-9,10 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  arasında iletkenlik göstermektedir. Bu sonuç bu komplekslerin elektrolitik olmadığını gösterir.

Manyetik ölçümlerde ise Ni(II), Cu(II), Mn(II), Ti(III), V(III), Fe(III) ve Co(II) komplekslerinin paramanyetik oldukları bulunmuştur. Manyetik süsseptibiliteleri sırasıyla 2.73, 1.88, 5.80, 1.48, 3.06, 5.62, 3.4 B.M dir. Zn(II) kompleksinin ise diamanyetik oldukları gözlenmiştir.

## 5.3 TGA TERMOGRAMLARININ YORUMLARI

### 5.3.1. S1 ve S2 Ligantlarının TGA Yorumlamaları

Komplekslerin termal kararlılıkları TGA ile çalışılmıştır. Termogravimetrik analizler azot ortamında 50-900 °C sıcaklığı arasında ve  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk.}$  artışıyla yapılmıştır.

S1 ligandı 258 °C ye kadar kararlı ve bu sıcaklıkta bozunmaya başlıyor. Tek aşamada (258-492 °C) ligandın bozunması gerçekleşiyor. DTG piki 321 °C'de ve bu aşamada C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> ayrılıyor.

S2 ligandı 310 °C ye kadar kararlı ve bu sıcaklıkta bozunmaya başlıyor. Tek aşamada (310-476 °C) ligandın bozunması gerçekleşiyor. DTG piki 322 °C de ve bu aşamada C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> ayrılıyor.

### 5.3.2. S1 Komplekslerinin TGA Yorumlamaları

Cu(II) kompleksi 301 °C ye kadar kararlı ve bu sıcaklıkta bozunmaya başlıyor. Tek aşamada (301-353 °C) kompleksin bozunması gerçekleşiyor. DTG piki 329 °C de ve bu aşamada C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> ayrılıyor.

Ni(II) kompleksi 290 °C ye kadar kararlı ve bu sıcaklıkta bozunmaya başlıyor. Kompleksin bozunması iki aşamada (290-583 °C) gerçekleşmiştir. İlk aşamada(290-373 °C) DTG piki 328 °C de ve bu aşamada C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> ayrılıyor. İkinci aşamada (373-583 °C) DTG piki 449 °C de ve bu aşamada CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> ayrılıyor.

Co(II) kompleksi 301 °C ye kadar kararlı ve bu sıcaklıkta bozunmaya başlıyor. Kompleksin bozunması iki aşamada (301-689 °C) gerçekleşmiştir. İlk aşamada(301-531 °C) DTG piki 329 °C de ve bu aşamada C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> ayrılıyor. İkinci aşamada (587-689 °C) DTG piki 616 °C de ve bu aşamada CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> ayrılıyor.

Zn(II) kompleksi 267 °C ye kadar kararlı ve bu sıcaklıkta bozunmaya başlıyor. Tek aşamada (267-443 °C) kompleksin bozunması gerçekleşiyor. İlk aşamada DTG piki 346 °C de ve bu aşamada C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> ve OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O ayrılıyor.

Mn(II) kompleksi 244 °C ye kadar kararlı ve bu sıcaklıkta bozunmaya başlıyor. Tek aşamada (244-405 °C) kompleksin bozunması gerçekleşiyor. İlk aşamada DTG piki 316 °C de ve bu aşamada C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> ve OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O ayrılıyor.

Ti(III) kompleksi 127 °C ye kadar kararlı ve bu sıcaklıkta bozunmaya başlıyor. Kompleksin bozunması üç aşamada (127-652 °C) gerçekleşmiştir. İlk aşamada(127-205 °C) DTG piki 188 °C de ve bu aşamada Cl ayrılıyor. İkinci aşamada (205-507 °C) DTG piki 385 °C de ve bu aşamada C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> ayrılıyor. Üçüncü aşamada (507-652 °C) DTG piki 535 °C de ve bu aşamada OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O ayrılıyor.

V(III) kompleksi 89 °C ye kadar kararlı ve bu sıcaklıkta bozunmaya başlıyor. Kompleksin bozunması üç aşamada (89-652 °C) gerçekleşmiştir. İlk aşamada(89-230 °C) DTG piki 97 °C de ve bu aşamada Cl ayrılıyor. İkinci aşamada (230-421 °C) DTG piki 280 °C de ve bu aşamada C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> ayrılıyor. Üçüncü aşamada (421-652 °C) DTG piki 535 °C de ve bu aşamada OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O ayrılıyor.

**Çizelge 5.3.1.** Komplekslerin TGA hesaplamaları

<i>Bileşikler</i>	<i>İlk aşama, °C (DTG °C)</i>	<i>İkinci aşama, °C(DTG °C)</i>	<i>Üçüncü aşama, °C(DTG °C)</i>
	<i>Kütle kaybı %, Hesaplanan (bulunan)</i>	<i>Kütle kaybı %, Hesaplanan (bulunan)</i>	<i>Kütle kaybı %, Hesaplanan (bulunan)</i>
	<i>Bozulan grup</i>	<i>Bozulan grup</i>	<i>Bozulan grup</i>
Ligand (S1)	258-492 (321)		
	45.6 (44.5)		
	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>		
[CuL]	301-353.0(329)		
	41.8 (40.2)		
	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>		
[NiL]	290.0-373.0 (328)	373-583 (449)	
	42.1 (41.2)	45.9 (45.3)	
	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	
[CoL]	301-531 (329)	587-689 (616)	
	42.1 (41.2)	59.9 (60.2)	
	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	

[ZnL]	267-443 (346)		
	49.9 (49.1)		
	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> ve OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O		
[MnL]	244-405 (316)		
	46.5 (48.1)		
	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> ve OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O		
[TiLCl]	127-205 (188)	205-507 (385)	507-652 (535)
	4.7 (5.2)	45.5 (44.3)	53.4 (53.8)
	Cl	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O
[VLCl]	89-230 (97)	230-421 (280)	421-652 (535)
	4.7 (5.2)	45.3 (46.8)	53.1 (52.9)
	Cl	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O

### 5.3.3. S2 Komplekslerinin TGA Yorumlamaları

Cu(II) kompleksi 292 °C ye kadar kararlı ve bu sıcaklıkta bozunmaya başlıyor. Kompleksin bozunması üç aşamada (292-790 °C) gerçekleşmiştir. İlk aşamada(292-347°C) DTG piki 310 °C de ve bu aşamada C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br ayrılıyor. İkinci aşamada (347-612 °C) DTG piki 494 °C de ve bu aşamada C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br ayrılıyor. Üçüncü aşamada (612-790 °C) DTG piki 745 °C de ve bu aşamada OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O ve Cl<sub>2</sub> ayrılıyor.

Co(II) kompleksi 289 °C ye kadar kararlı ve bu sıcaklıkta bozunmaya başlıyor. Kompleksin bozunması iki aşamada (289-664 °C) gerçekleşmiştir. İlk aşamada(289-348 °C) DTG piki 315°C de ve bu aşamada C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br ve OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O ayrılıyor. İkinci aşamada (348-664 °C) DTG piki 493 °C de ve bu aşamada C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br ve Cl<sub>2</sub> ayrılıyor.

Zn(II) kompleksi 304 °C ye kadar kararlı ve bu sıcaklıkta bozunmaya başlıyor. Tek aşamada (304-562 °C) kompleksin bozunması gerçekleşiyor. Tek aşamada DTG piki 356 °C de ve bu aşamada C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> ve OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O ayrılıyor.

Mn(II) kompleksi 287 °C ye kadar kararlı ve bu sıcaklıkta bozunmaya başlıyor. Tek aşamada (287-611 °C) kompleksin bozunması gerçekleşiyor. Tek aşamada DTG piki 317 °C de ve bu aşamada C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> ve OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O ayrılıyor.

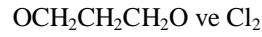
V(III) kompleksi 247 °C ye kadar kararlı ve bu sıcaklıkta bozunmaya başlıyor. Tek aşamada (247-382 °C) kompleksin bozunması gerçekleşiyor. Tek aşamada DTG piki 289 °C de ve bu aşamada C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O ve Cl<sub>2</sub> ayrılıyor.

Fe(III) kompleksi 238 °C ye kadar kararlı ve bu sıcaklıkta bozunmaya başlıyor. Kompleksin bozunması iki aşamada (238-763 °C) gerçekleşmiştir. İlk aşamada (238-478 °C) DTG piki 304°C de ve bu aşamada C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> ayrılıyor. İkinci aşamada (478-763 °C) DTG piki 525 °C de ve bu aşamada OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O ayrılıyor.



**Çizelge 5.3.2.** Komplekslerin TGA hesaplamaları

<i>Bileşikler</i>	<i>İlk aşama, °C (DTG °C)</i>	<i>İkinci aşama, °C(DTG °C)</i>		<i>Üçüncü aşama, °C(DTG °C)</i>
		<i>Kütle kaybı %, Hesaplanan (bulunan)</i>	<i>Kütle kaybı %, Hesaplanan(bulunan)</i>	
	<i>Bozulan grup</i>	<i>Bozulan grup</i>	<i>Bozulan grup</i>	<i>Bozulan grup</i>
Ligand (S2)	310-476 (322)			
	44.7 (45.9)			
	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>			
[CuL]	292-347 (310)	347-612 (494)		612-790 (745)
	20.5 (19.8)	41.0 (40.3)		60.2 (60.8)
	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br		OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O ve Cl <sub>2</sub>
[CoL]	289-348 (315)	348-664 (493)		
	30.5 (29.2)	60.6 (60.9)		
	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br ve OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br ve Cl <sub>2</sub>		
[ZnL]	304-562 (356)			
	50.7 (50.1)			
	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> ve OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O			
[MnL]	287-611 (317)			
	51.4(48.1)			
	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> ve OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O			
[VLCI]	247-382 (289)			
	58.9 (56.2)			
	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> ,			



[FeLNO <sub>3</sub> ]	238-478 (304)	478-763 (525)
	38.3 (37.1)	47.4 (47.2)
	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O

---

## 5.4 NMR SPEKTRUMLARI

### 5.4.1. S1 ve S2 Ligantlarının NMR Spektrumları

S1 ligantının NMR sonuçlarına bakıldığında  $\delta = 6.64-7.90$  ppm arasında aromatik bölgeye ait çoklu pik görülmektedir.  $\delta = 8.95$  ppm de ise  $-\text{CH}=\text{N}$  piki görülmektedir.  $\delta = 13.36$  ppm de OH piki görülmektedir.

S2 ligantının NMR sonuçlarına bakıldığında  $\delta = 6.9-7.80$  ppm arasında aromatik bölgeye ait çoklu pik görülmektedir.  $\delta = 8.99$  ppm de ise  $-\text{CH}=\text{N}$  piki görülmektedir.  $\delta = 14.17$  ppm de OH piki görülmektedir.

### 5.4.2. S1 Komplekslerinin NMR Spektrumları

S1 ligantının komplekslerinden diyamanyetik özellik gösteren Zn kompleksinin <sup>1</sup>H NMR spektrumları alınmıştır ve burada ligantta olan OH spektrumunun ilgili komplekslerde olmadığı gözlenmiştir. Bu da bizi kompleksin oluştuğunu göstermektedir. Zn kompleksinde NMR sonuçlarına bakıldığında  $\delta = 6.4-7.9$  ppm arasında aromatik bölgeye ait çoklu pik görülmektedir.  $\delta = 8.95$  ppm de ise  $-\text{CH}=\text{N}$  piki görülmektedir.  $\delta = 8.95$  ppm de ligandda görülen pikin komplekste kaybolduğu görülmektedir. Bu durum da  $-\text{OH}$  dan hidrojenlerin yapıdan uzaklaşarak çinko atomuna oksijen atomları üzerinden koordine olduğunu gösterir.

### 5.4.3. S2 Komplekslerinin NMR Spektrumları

S2 ligantının komplekslerinden diyamanyetik özellik gösteren Zn kompleksinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumları alınmıştır. Zn kompleksinde NMR sonuçlarına bakıldığında  $\delta = 6.9-7.8$  ppm arasında aromatik bölgeye ait çoklu pik görülmektedir.  $\delta = 8.97$  ppm de ise  $-\text{CH}=\text{N}$  piki görülmektedir.  $\delta = 14.17$  ppm de ligandda görülen pikin komplekste kaybolduğu görülmektedir. Bu durum da  $-\text{OH}$  dan hidrojenlerin yapıdan uzaklaşarak çinko atomuna oksijen atomları üzerinden koordine olduğunu gösterir.

## 5.5. UV-VIS SPEKTRUMLARI

### 5.5.1. S1 ve Kompleksleri

Bileşiklerin UV-vis Spektrumları sayfa 122.-139. sayfalarda verilmiştir.

Ligandın spektrumunda 291 nm ( $\epsilon = 3.000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) deki band benzen halkasındaki  $\pi-\pi^*$  geçişine ve 366 nm ( $\epsilon = 4.000$ ) deki band ise azometin grubundaki  $n-\pi^*$  geçişlerine karşılık gelmektedir. Ligandlarda gözlenen  $n-\pi^*$ ,  $\pi-\pi^*$  geçişlerinin komplekslerde daha düşük dalga boylarına kaydığı görülmüştür.

Ligandın ve komplekslerin  $\lambda_{\text{max}}$  ve  $\epsilon$  değerleri Tablo 5.5.1 de verilmiştir.

**Çizelge 5.5.1.** S1 ligandı ve komplekslerinin UV verileri

Bileşik No	$\lambda_{\text{max}}$ nm ( $\epsilon \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )			
S1	291(3.000)	366(4.000)	-	-
SK1	259(4.200)	273(5.100)	-	-
SK2	257(32.000)	437(2.500)	-	-
SK3	257(29.600)	258(27.000)	285(3.300)	364(3.200)
SK4	257(28.300)	291(3.800)	366(3.200)	431(1.800)
SK5	258(28.000)	270(3.000)	360(2800)	-
SK6	262(3.800)	259(3.400)	366(2100)	-
SK7	290(3.500)	360(3.600)	-	-
SK8	262(2.400)	352(1800)	-	-

### 5.5.2. S2 ve Kompleksleri

Bileşiklerin UV-vis Spektrumları sayfa 120.-130. da verilmiştir.

Ligandın spektrumunda 263 nm ( $\epsilon = 5.400$ ) ve 273 ( $\epsilon = 5.100$ ) deki band benzen halkasındaki  $\pi-\pi^*$  geçişine ve 361nm ( $\epsilon = 6.300$ ) deki band ise azometin grubundaki  $n-\pi^*$  geçişlerine karşılık gelmektedir. Ligandlarda gözlenen  $n-\pi^*$ ,  $\pi-\pi^*$  geçişlerinin komplekslerde daha düşük dalga boylarına kaydığı görülmüştür.

Ligandın ve komplekslerin  $\lambda_{\max}$  ve  $\epsilon$  değerleri Tablo 5.5.2 de verilmiştir.

**Çizelge 5.5.2.** S2 ligandı ve komplekslerinin UV verileri

Bileşik No	$\lambda_{\max}$ nm ( $\epsilon$ L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )			
S2	263(5.400)	273(5.100)	361(6.300)	-
S2K1	263(13.100)	284(10.300)	396(6.000)	-
S2K2	263(10.200)	321(5.200)	450(6200)	-
S2K3	273(7.800)	360(8.400)	440(1.100)	-
S2K4	263(8.800)	271(8.900)	361(9.600)	433(1.500)
S2K5	261(3.800)	359(4.000)	-	-
S2K6	264(10.200)	291(7.800)	354(4100)	-
S2K7	263(8.500)	358(8.800)	-	-
S2K8	275(5.800)	360(7.200)	471(150)	-

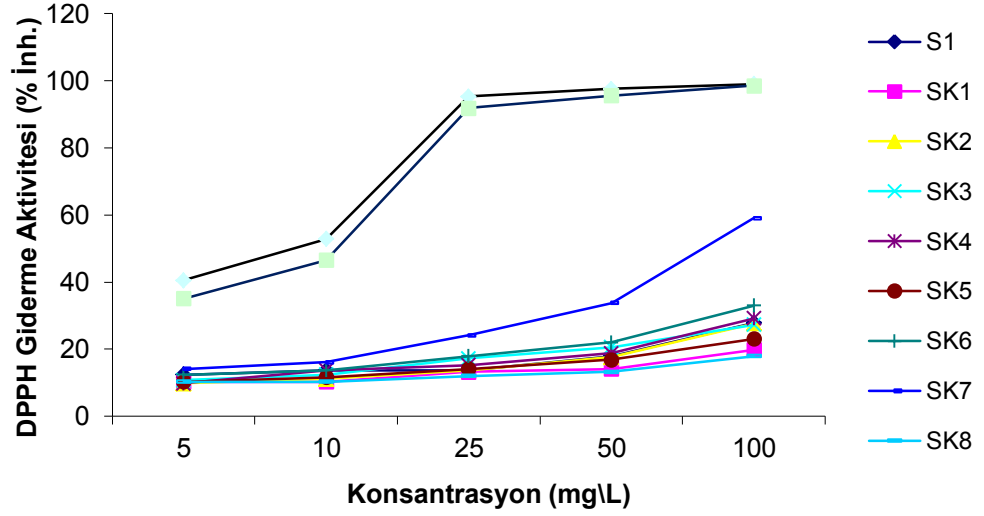
## 5.6 DPPH RADİKAL SÜPÜRME AKTİVİTESİ VE METAL ŞELATLAMA AKTİVİTESİ

### 5.6.1. S1 ve S2 Ligantlarının DPPH Radikal Süpürme Aktiviteleri

Serbest radikaller biyolojik zararlarda büyük bir role sahip olduğu bilinir. DPPH, oda sıcaklığındaki stabil serbest bir radikal bileşiğidir, organik ve inorganik bileşikler gibi çeşitli örnekler için serbest radikal süpürme aktivitesinin belirlenmesi amacıyla geniş bir kullanım alanına sahiptir. [27]. Çalışmada kullanılan her bir ligantın serbest radikal giderme aktiviteleri DPPH radikali üzerinden tayin edildi. DPPH radikal süpürme aktivitesi, 5 mg/L den 100 mg/L ye kadar artan konsantrasyonlarda, S1 Schiff bazında %12.41'den %27.89'a yükselmiştir. S2 ligantında ise %12,05'ten %36.28'e yükseldiği belirlenmiştir. Sonuç olarak S2 Schiff bazının DPPH radikal süpürme aktivitesinin S1 Schiff bazından yüksek olduğu bulunmuştur.

### 5.6.2. S1 Komplekslerinin DPPH Radikal Süpürme Aktiviteleri

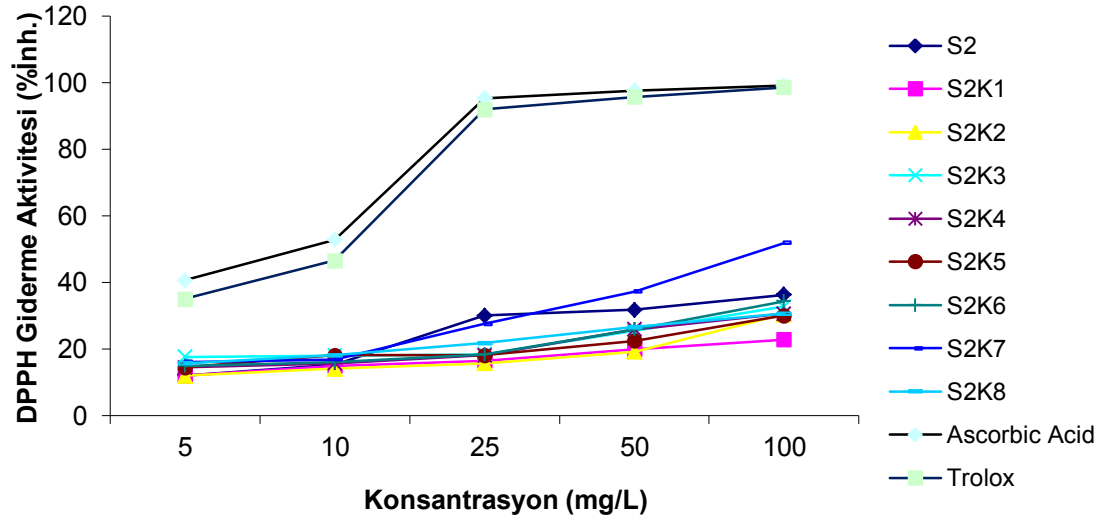
Çalışmada kullanılan her bir kompleksin serbest radikal giderme aktiviteleri DPPH radikali üzerinden tayin edildi. Standart antioksidan olarak askorbik asit ve trolox kullanıldı. S1 Schiff bazının metal komplekslerinin DPPH radikal süpürme aktiviteleri aşağıdaki grafikte verilmiştir. En yüksek DPPH serbest radikal giderme aktivitesi, 5 mg/L den 100 mg/L'ye kadar artan konsantrasyonlarda, %14.06'dan %59.10'a yükselen SK7 kompleksinde olduğu belirlenmiştir. Çalışmada standart antioksidan olarak kullanılan Askorbik asit ve Trolox' un ligant ve komplekslerden denenen bütün konsantrasyonlarda çok daha iyi DPPH radikalini söndürme aktivitesi gösterdikleri; bu da standart antioksidanların çok düşük konsantrasyonlarda bile aktif olduğunu göstermektedir. Diğer bileşiklerin sıralaması ise şu şekildedir: Askorbik asit > Trolox > SK7 > SK6 > SK4 > SK2 > SK3 > SK5 > SK1 > SK8



Şekil 5.6.1. S1 ve metal komplekslerinin DPPH radikal süpürme aktivitesi (%)

### 5.6.3. S2 Komplekslerinin DPPH Radikal Süpürme Aktiviteleri

Çalışmada kullanılan her bir kompleksin serbest radikal giderme aktiviteleri DPPH radikali üzerinden tayin edildi. Standart antioksidan olarak askorbik asit ve trolox kullanıldı. S2 Schiff bazının metal komplekslerinin DPPH radikal süpürme aktiviteleri aşağıdaki grafikte verilmiştir. En yüksek aktivite, 5 mg/L den 100 mg/L'ye kadar artan konsantrasyonlarda, %16.07'dan %51.89'a yükselen S2K7 kompleksinde olduğu belirlenmiştir. Çalışmada standart antioksidan olarak kullanılan Askorbik asit ve Trolox' un ligant ve komplekslerden denenen bütün konsantrasyonlarda çok daha iyi DPPH radikalini söndürme aktivitesi gösterdikleri bu da standart antioksidanların çok düşük konsantrasyonlarda bile aktif olduğunu göstermektedir. Diğer bileşiklerin sıralaması ise şu şekildedir: Askorbik asit > Trolox > S2K7 > S2K6 > S2K3 > S2K8 > S2K4 > S2K2 > S2K5 > S2K1



Şekil 5.6.2. S2 ve metal komplekslerinin DPPH radikal süpürme aktivitesi (%)

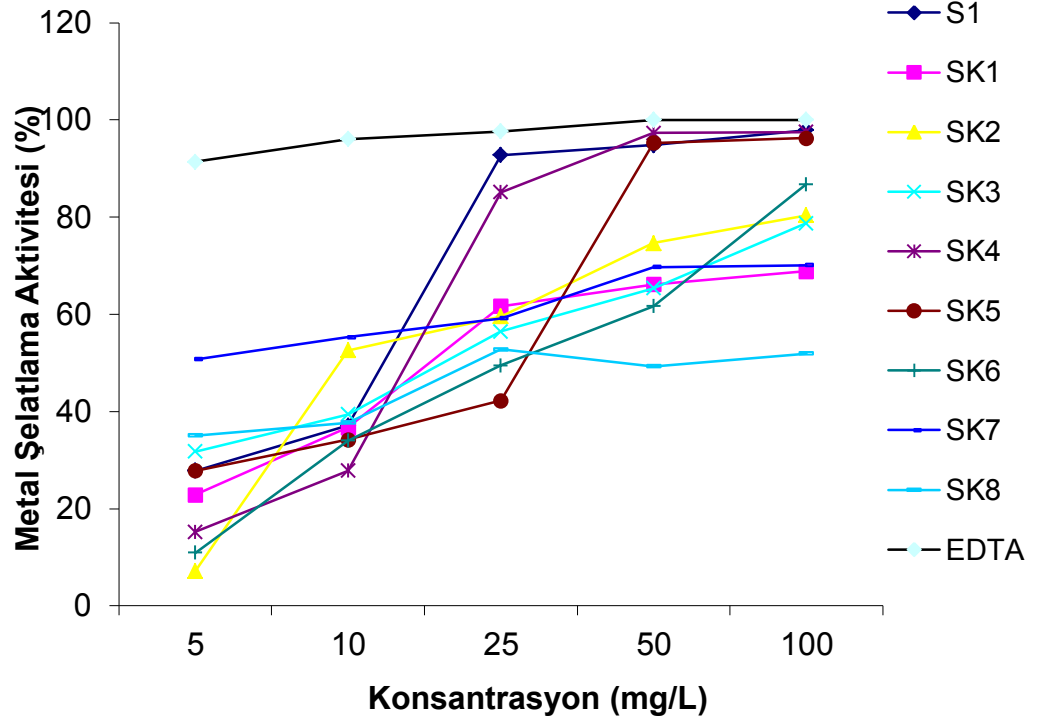
#### 5.6.4. S1 ve S2 Ligantlarının Metal Şelatlama Aktiviteleri

Metal iyonu şelatlama aktivitesi; ligantların farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin çözeltideki  $Fe^{2+}$  iyonlarını bağlayabilmek için ferrozin ile yarışmasına göre değerlendirildi. Kıyaslama maddesi olarak iyi bir metal şelatlayıcı olan EDTA kullanıldı. Metal şelatlama aktivitesi, 5 mg/L den 100 mg/L ye kadar artan konsantrasyonlarda, S1 Schiff bazında %27.83'den %97.93'e yükselmiştir. S2 ligantında ise %46,39'dan %64.53'e yükseldiği belirlenmiştir. Sonuç olarak S1 Schiff bazının metal şelatlama aktivitesinin S2 Schiff bazından yüksek olduğu bulunmuştur.

#### 5.6.5. S1 Komplekslerinin Metal Şelatlama Aktiviteleri

Metal iyonu şelatlama aktivitesi; komplekslerin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin çözeltideki  $Fe^{2+}$  iyonlarını bağlayabilmek için ferrozin ile yarışmasına göre değerlendirildi. Kıyaslama maddesi olarak iyi bir metal şelatlayıcı olan EDTA kullanıldı. S1 Schiff bazının metal komplekslerinin metal şelatlama aktiviteleri aşağıdaki grafikte verilmiştir. En yüksek aktivite, 5 mg/L den 100 mg/L'ye kadar artan konsantrasyonlarda, %15.25'den %97.52'ye yükselen SK4 kompleksinde olduğu

belirlenmiştir. Diğer bileşiklerin sıralaması ise şu şekildedir: EDTA > SK4 > SK5 > SK6 > SK3 > SK2 > SK7 > SK1 > SK8



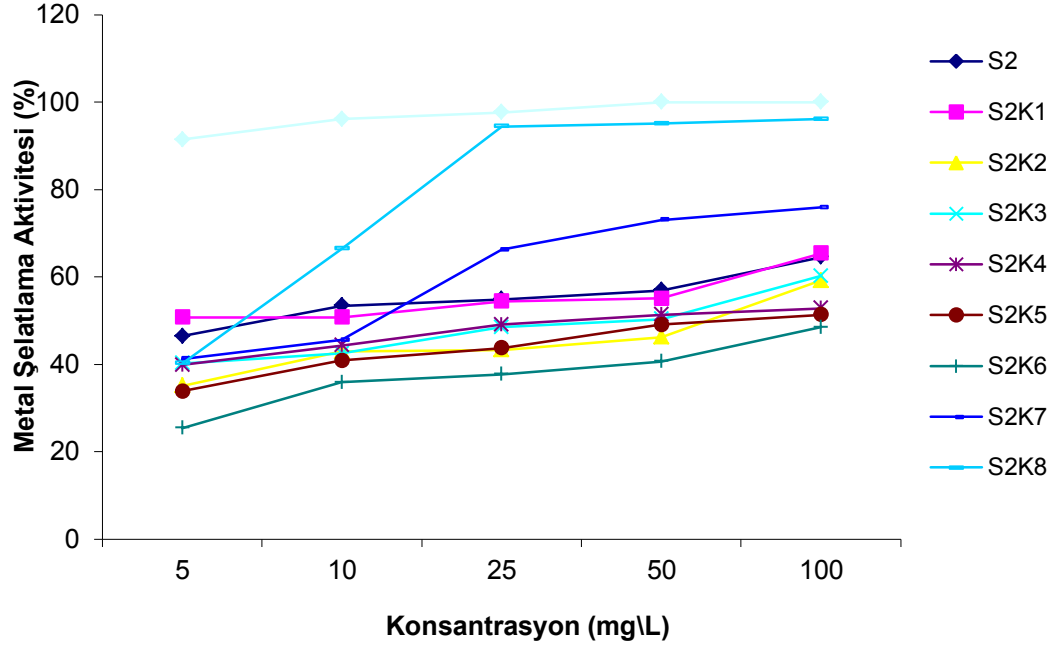
Şekil 5.6.3. S1 ve metal komplekslerinin demir iyonu şelatlama aktivitesi

### 5.6.6. S2 Komplekslerinin Metal Şelatlama Aktiviteleri

Metal iyonu şelatlama aktivitesi; komplekslerin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin çözeltideki  $Fe^{2+}$  iyonlarını bağlayabilmek için ferrozin ile yarışmasına göre değerlendirildi. Kıyaslama maddesi olarak iyi bir metal şelatlayıcı olan EDTA kullanıldı. S2 Schiff bazının metal komplekslerinin metal şelatlama aktiviteleri aşağıdaki grafikte verilmiştir. En yüksek aktivite, 5 mg/L'den 100 mg/L'ye kadar artan konsantrasyonlarda, %40.20'den %96.08'e yükselen S2K8 kompleksinde olduğu



belirlenmiştir. Diğer bileşiklerin sıralaması ise şu şekildedir: EDTA > S2K8 > S2K7 > S2K1 > S2K3 > S2K2 > S2K4 > S2K5 > S2K6



Şekil 5.6.4. S1 ve metal komplekslerinin demir iyonu şelatlama aktivitesi

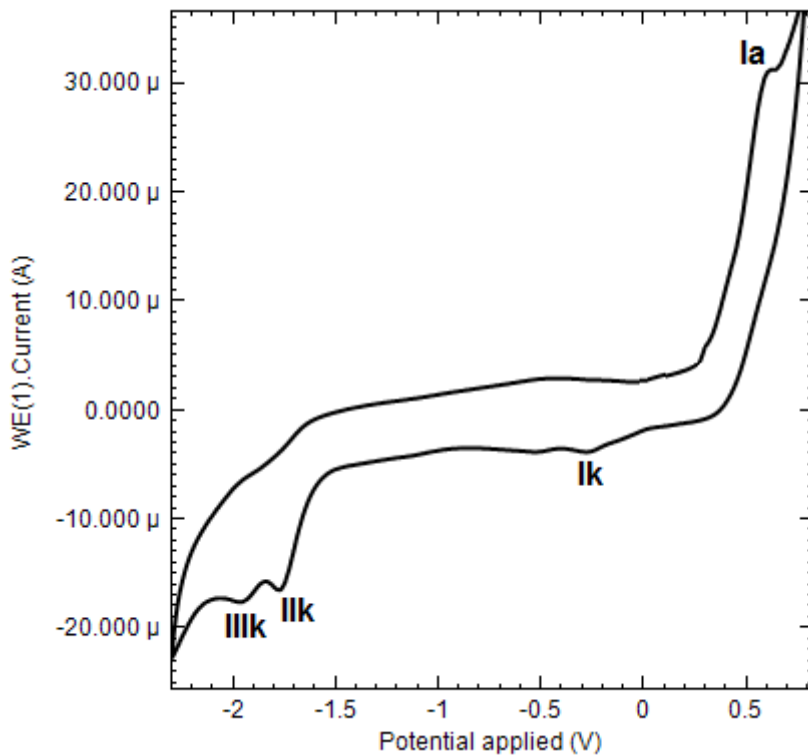
## 5.7. VOLTAMETRİK ANALİZ SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMESİ

Bu tez kapsamında sentezlenen ligandların (S1 ve S2) ve metal komplekslerinin dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elektrokimyasal özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. S1, S2 ve metal komplekslerin DMF çözücü ortamlarında 1mM derişimde değişik tarama hızlarında voltamogramları alınarak çözücünün ve tarama hızının ligand ve metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışına etkileri incelenmiştir. Çalışma ortamının iyonik şiddeti, TEAFB kullanılarak 0.1 M düzeyinde sabit tutulmuştur.

Bu tez kapsamında sentezlenen S1, S2 ve bunların Cu, Ni, Co ve Zn komplekslerin pik gerilimi ve pik akımı üzerine gerilim tarama hızının etkisi camı karbon elektrot yüzeyinde incelenmiştir. Pik akımı ( $i_p$ ) ise 50-1000 mV/s aralığında hızın ( $v$ ) karekökü ( $\sqrt{v}$ ) ile doğrusal olarak değişmektedir. Aynı hız aralığında  $\log v - \log i_p$  ilişkisinin de doğrusal olduğu saptanmıştır. Bu bilgilerden bileşiklerin elektrot

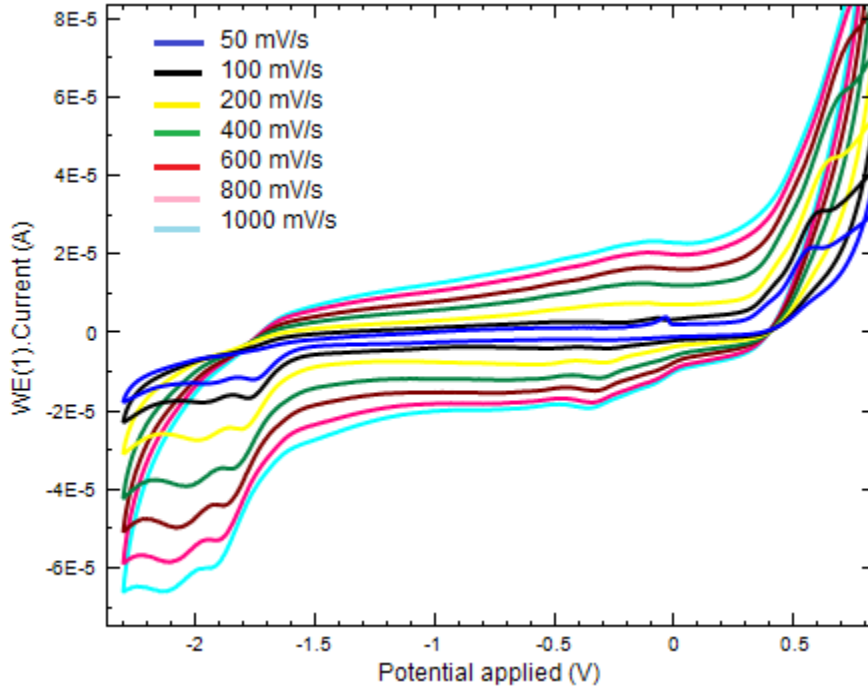
yüzeyindeki reaksiyonu difüzyon kontrollü olduğu söylenebilir. Bu bileşiklere ait voltametrik sonuçlar tablo 5.7.1’de özetlenmiştir.

Şekil 5.7.1’de  $1 \times 10^{-3}$  M derişimindeki S1’in indirgenme yönünde, -2.3 V ile +1.0 V gerilim aralığında 100 mV/s gerilim tarama hızında alınan voltamogramı görölmektedir. S1 ligantın -0.28 V ( $I_k$ ), -1.76 V ( $II_k$ ) ve +1.97 V ( $III_k$ )’da üç indirgenme basamağının belirlediği gözlenmektedir. Ligantın indirgenmesinden sonra gerilim taramasına anodik bölgede devam edildiğinde sırasıyla -0.02 V ( $I_a$ ) ve +0.65 V ( $II_a$ ) dolayında iki yükseltgenme basamağı görölmektedir.



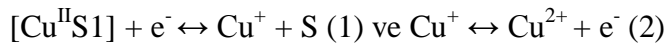
**Şekil 5.7.1.**  $1 \times 10^{-3}$  M S1 Ligandının 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

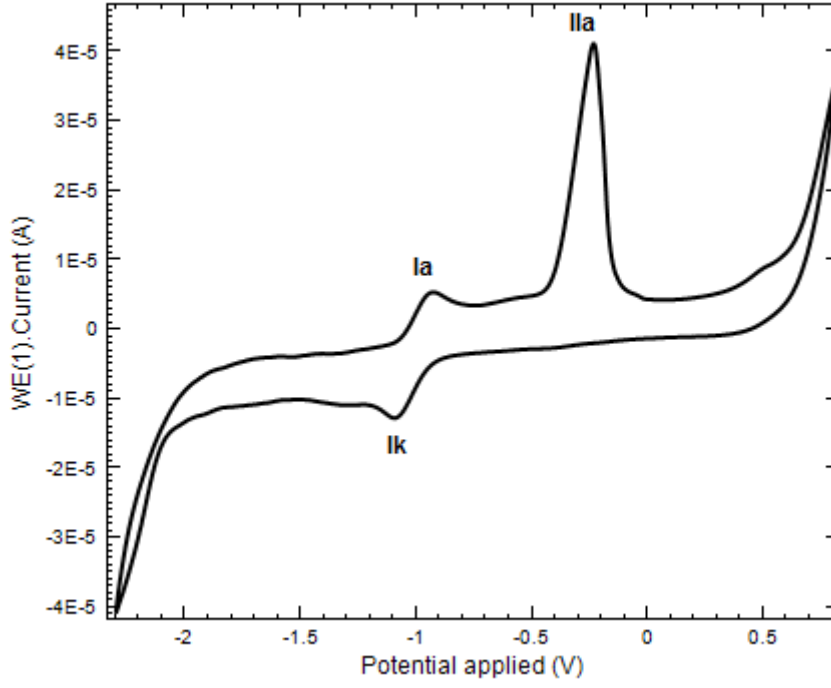
Gerilim tarama hızının  $1 \times 10^{-3}$  M S1 üzerine etkisi 50-1000 mV/s aralığında incelenmiştir (Şekil 5.7.2). Yüksek tarama hızlarında ( $400 \text{ mV/s} >$ ),  $I_a$  yükseltgenme basamağı kaybolmuştur. Buna karşılık; tarama hızı arttıkça katodik yöndeki indirgenme piklerin belirginlikleri artmış ve daha negatif potansiyellere kaydığı görölmüştür (Şekil 5.7.2).



**Şekil 5.7.2.**  $1 \times 10^{-3}$  M S1 Ligandının farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı

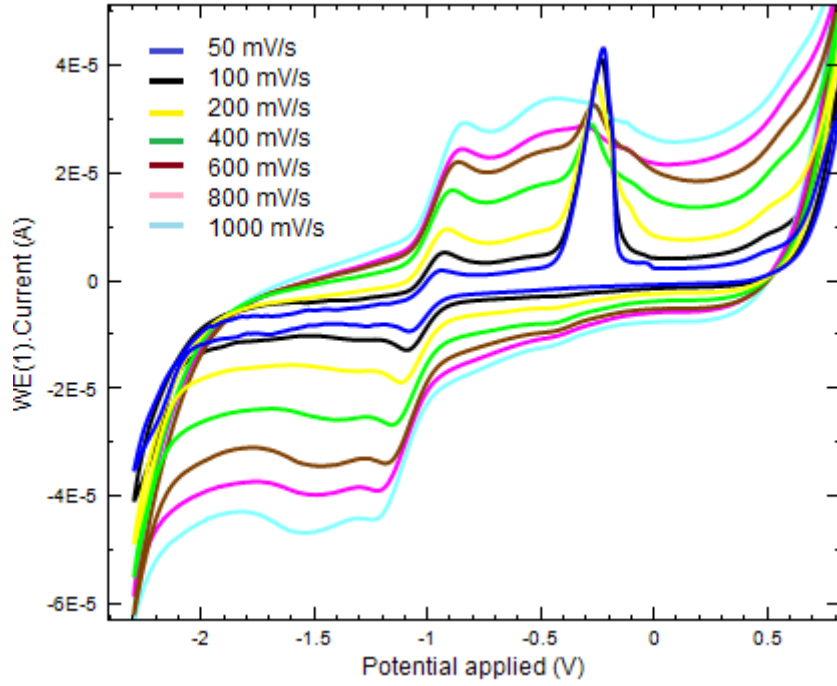
Şekil 5.7.3'de  $1 \times 10^{-3}$  M derişimindeki SK1'in indirgenme yönünde, -2.3 V ile +1.0 V gerilim aralığında 100 mV/s gerilim tarama hızında alınan voltamogramı görülmektedir. SK1 kompleksinin -1.10 V ( $I_k$ ) da belirgin bir indirgenme basamağı görülmektedir. Cu kompleksinin indirgenmesinden sonra gerilim taramasına anodik bölgede devam edildiğinde sırasıyla -0.92 V ( $I_a$ ) ve -0.22 V ( $II_a$ ) dolayında iki yükseltgenme basamağı meydana gelmiştir.  $I_k/I_a$  redoks çiftleri yarı tersinir piklerdir.  $II_a$  piki tersinmezdir. Bu redoks çiftleri elektrot tepkimesinde bir elektron alışverişi şeklinde aşağıdaki mekanizma ile açıklanabilir [28, 29].





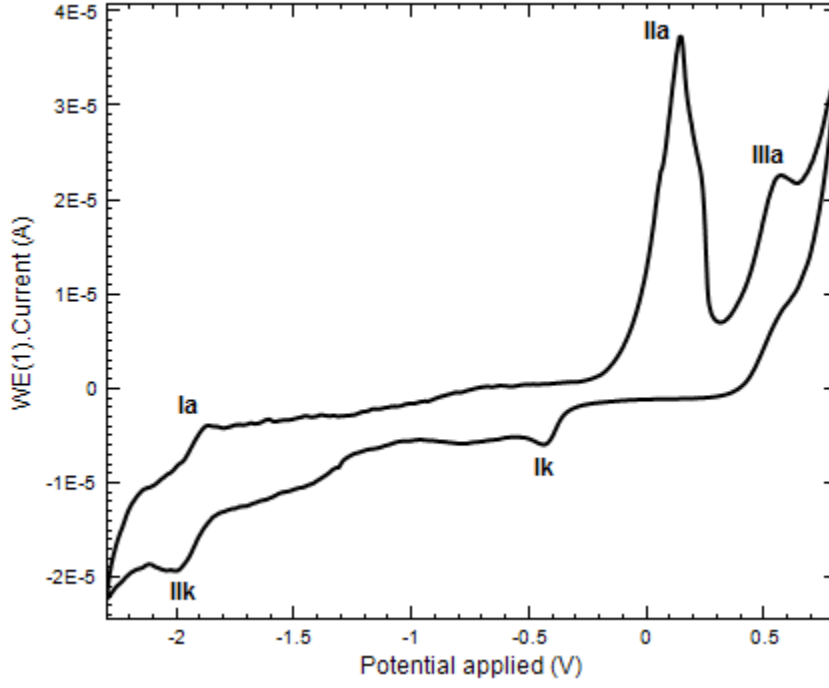
**Şekil 5.7.3.**  $1 \times 10^{-3}$  M SK1 kompleksinin 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

Gerilim tarama hızının  $1 \times 10^{-3}$  M SK1 üzerine etkisi 50-1000 mV/s aralığında incelenmiştir (Şekil 5.7.4). Yüksek tarama hızlarında ( $200 \text{ mV/s} >$ ),  $I_k$  indirgenme basamağında daha negatif bir bölgede bir indirgenme dalgası meydana gelmiştir. Buna karşılık; tarama hızı arttıkça anodik yöndeki IIa pikin yayvan bir dalga şekline dönüştüğü görülmüştür.



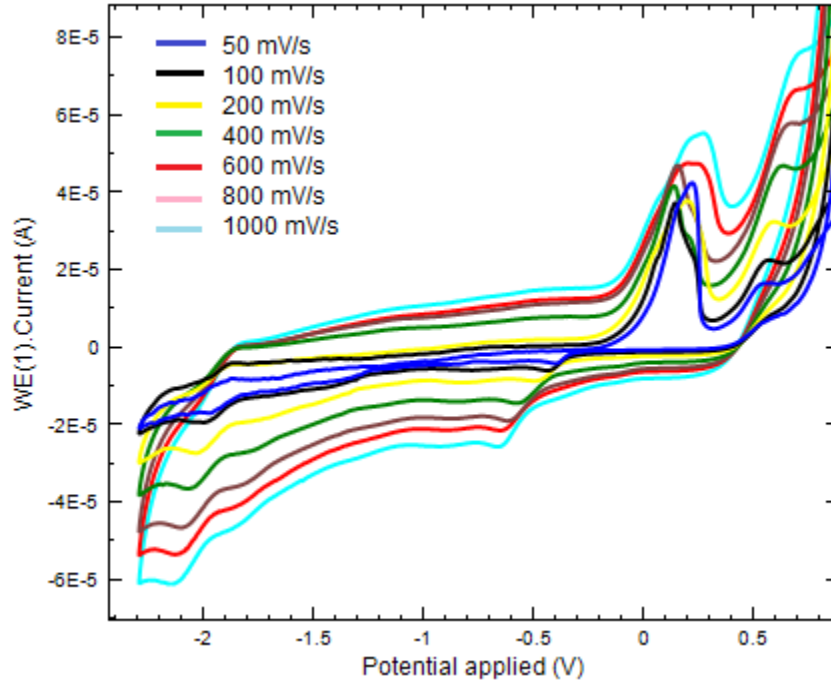
**Şekil 5.7.4.**  $1 \times 10^{-3}$  M SK1 kompleksinin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı

Şekil 5.7.5’de  $1 \times 10^{-3}$  M derişimindeki SK2’nin indirgenme yönünde, -2.3 V ile +1.0 V gerilim aralığında 100 mV/s gerilim tarama hızında alınan voltamogramı görülmektedir. SK2 kompleksinin -0.42 V ( $I_k$ ), ve -1.98 V ( $II_k$ )’da iki indirgenme basamağının belirdiği gözlenmektedir. Kompleksin indirgenmesinden sonra gerilim taramasına anodik bölgede devam edildiğinde sırasıyla -1.87 V ( $I_a$ ), +0.15 V ( $II_a$ ) ve +0.57 V ( $III_a$ ) dolayında üç yükseltgenme basamağı meydana gelmiştir.



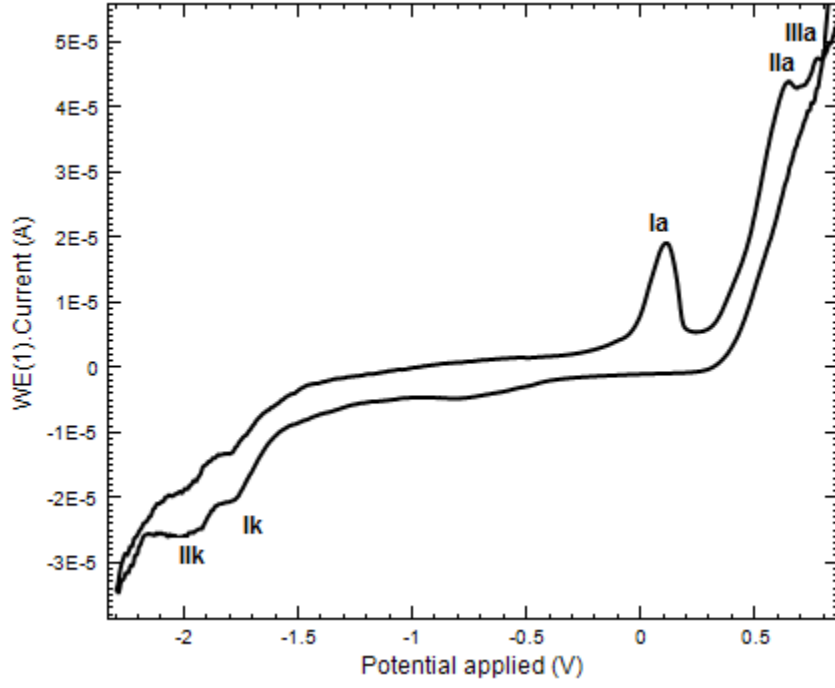
Şekil 5.7.5.  $1 \times 10^{-3}$  M SK2 kompleksinin 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

Gerilim tarama hızının  $1 \times 10^{-3}$  M SK2 üzerine etkisi 50-1000 mV/s aralığında incelenmiştir (Şekil 5.7.6). Tarama hızının artması ile  $I_k$ ,  $I_{ik}$  ve  $I_a$  basamakların akım şiddeti artarken  $I_{IIa}$  yükseltgenme basamağındaki pik şiddeti azalmaktadır. 400 mV/S > tarama hızlarında  $I_{IIa}$  yükseltgenme basamağından önce geniş bir yükseltgenme basamağı gözlemlenmiştir.



**Şekil 5.7.6.**  $1 \times 10^{-3}$  M SK2 kompleksinin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı

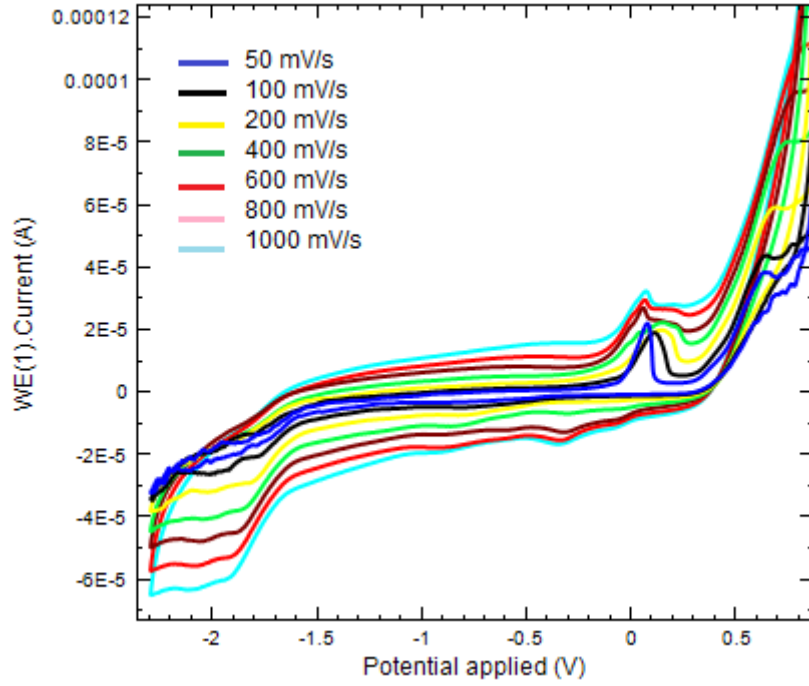
Şekil 5.7.7'de  $1 \times 10^{-3}$  M derişimindeki SK3'ün indirgenme yönünde, -2.3 V ile +1.0 V gerilim aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  gerilim tarama hızında alınan voltamogramı görülmektedir. SK3 kompleksinin -1.78 V ( $I_k$ ), ve -2.0 V ( $II_k$ )'da pik akım şiddetleri zayıf iki indirgenme basamağı gözlenmektedir. Kompleksin indirgenmesinden sonra gerilim taramasına anodik bölgede devam edildiğinde sırasıyla +0.11 V ( $I_a$ ), +0.67 V ( $II_a$ ) ve +0.79 V ( $III_a$ ) dolayında üç yükseltgenme basamağı görülmektedir.



**Şekil 5.7.7.**  $1 \times 10^{-3}$  M SK3 Kompleksinin 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

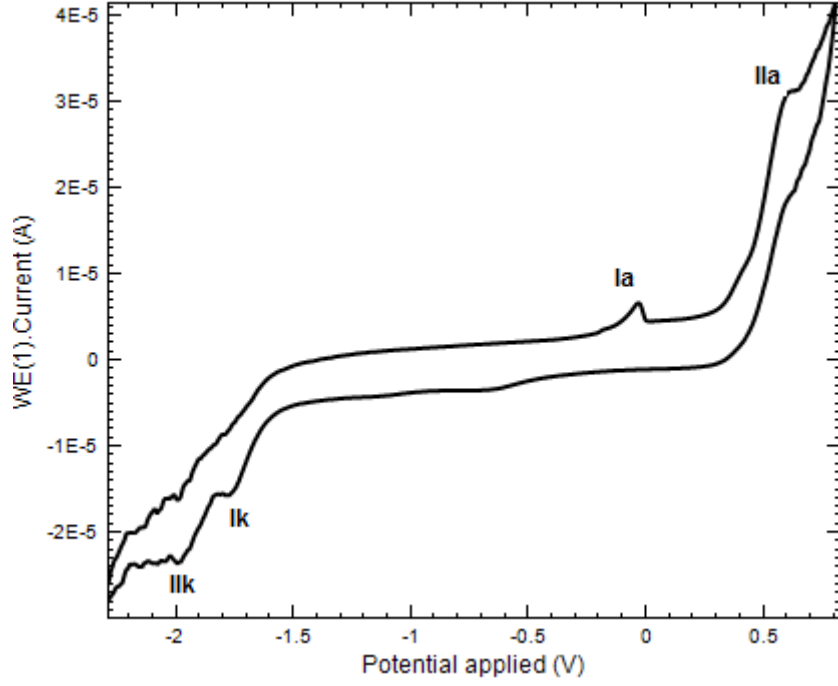
Gerilim tarama hızının  $1 \times 10^{-3}$  M SK3 üzerine etkisi 50-1000 mV/s aralığında incelenmiştir (Şekil 5.7.8). Yüksek tarama hızlarında (200 mV/s) Ia piki geniş bir yükseltgenme basamağına dönüşmektedir. 400 mV/s tarama hızından büyük tarama hızlarında IIa'da gözlemlenen yükseltgenme basamağı kaybolmuştur.





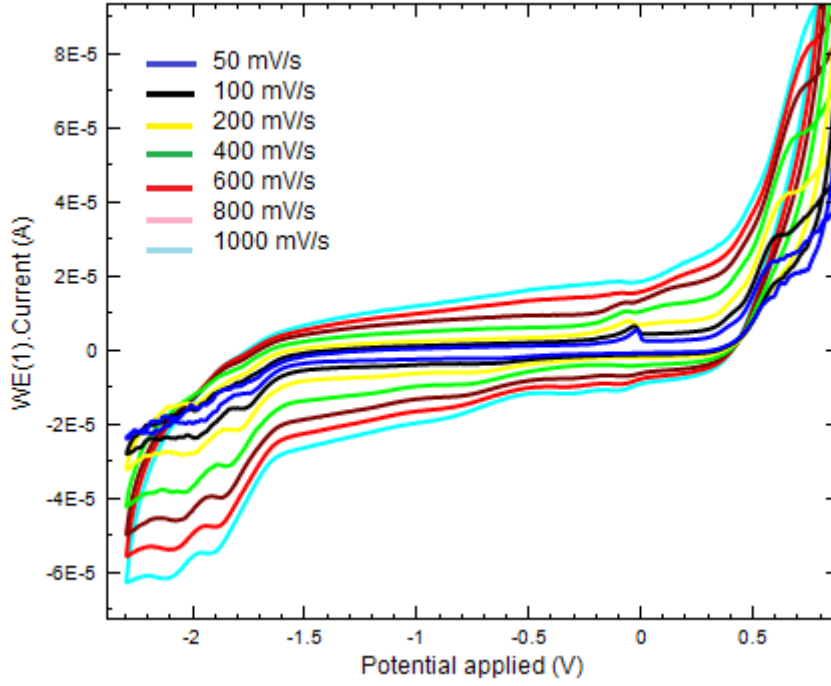
**Şekil 5.7.8.**  $1 \times 10^{-3}$  M SK3 kompleksinin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı

Şekil 5.7.9’de  $1 \times 10^{-3}$  M derişimindeki SK4’ün indirgenme yönünde, -2.3 V ile +1.0 V gerilim aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  gerilim tarama hızında alınan voltamogramı görülmektedir. SK4 kompleksinin -1.77 V ( $I_k$ ), ve -1.97 V ( $II_k$ )’da pik akım şiddetleri zayıf iki indirgenme basamağı gözlenmektedir. Kompleksin indirgenmesinden sonra gerilim taramasına anodik yönde devam edildiğinde sırasıyla -0.07 V ( $I_a$ ), ve +0.62 V ( $II_a$ ) dolayında iki yükseltgenme basamağı görülmektedir.



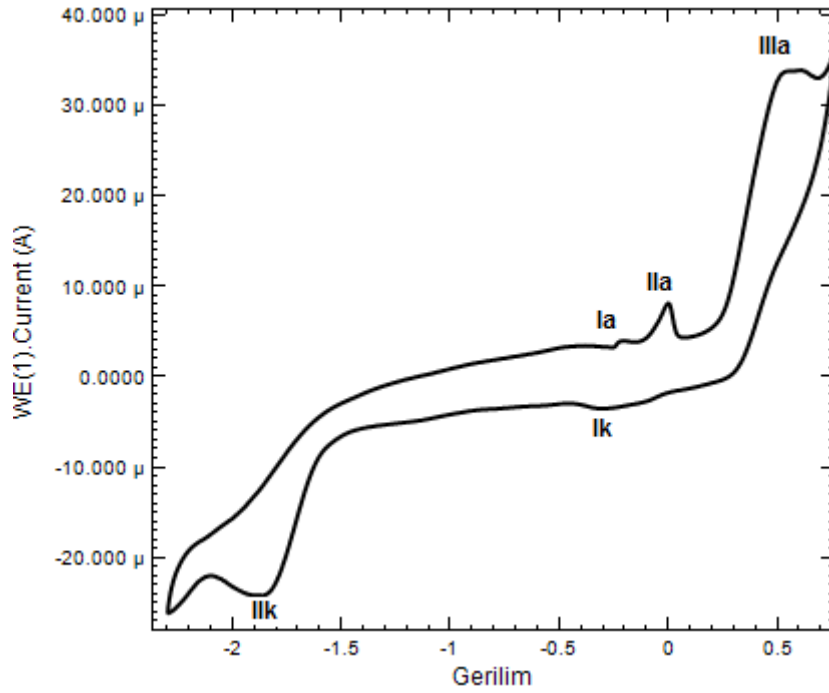
Şekil 5.7.9.  $1 \times 10^{-3}$  M SK4 kompleksinin 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

Gerilim tarama hızının SK4 üzerine etkisi 50-1000 mV/s aralığında incelenmiştir (Şekil 5.7.10). Tarama hızının artması ile  $I_k$  ve  $I_{ik}$  basamakları iyice belirginleşmektedir. Yüksek tarama hızlarında ( $400 \text{ mV/s} >$ )  $I_a$  yükseltgenme basamağı kaybolmuştur.



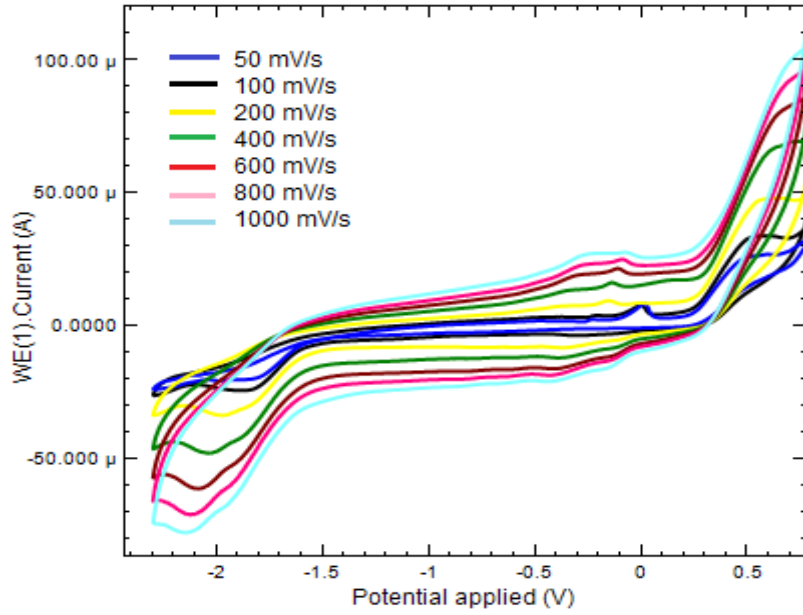
**Şekil 5.7.10.**  $1 \times 10^{-3}$  M SK4 kompleksinin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı

Şekil 5.7.11’de  $1 \times 10^{-3}$  M derişimindeki S2’nin indirgenme yönünde, -2.3 V ile +1.0 V gerilim aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  gerilim tarama hızında alınan voltamogramı görülmektedir. S2 ligantının -0.30 V ( $I_k$ ), ve -1.81 V ( $II_k$ )’da iki indirgenme basamağı gözlenmektedir. Ligantın indirgenmesinden sonra gerilim taramasına anodik yönde devam edildiğinde sırasıyla -0.25 V ( $I_a$ ), -0.02 V ( $II_a$ ) ve +0.55 V ( $III_a$ ) dolayında üç yükseltgenme basamağı görülmektedir.



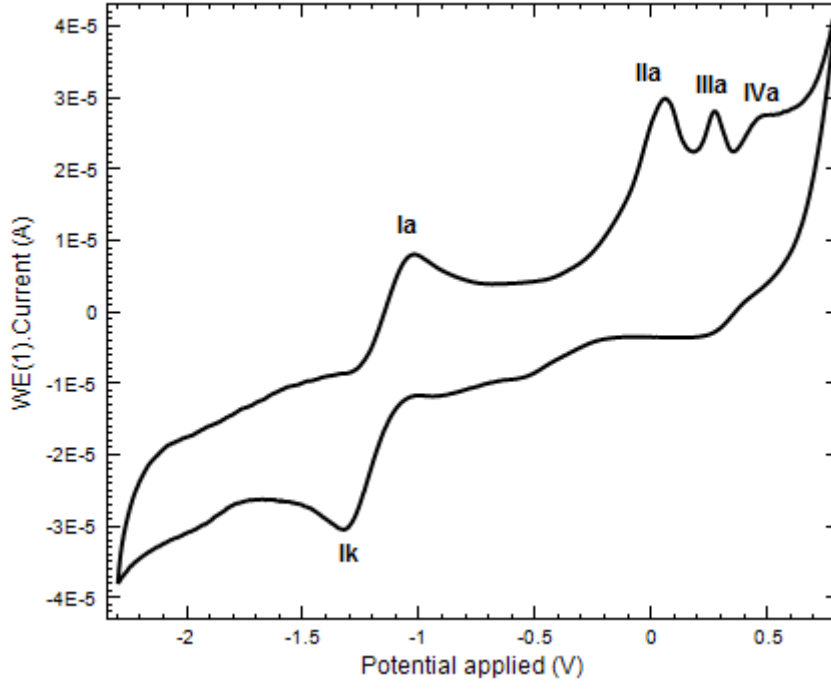
**Şekil 5.7.11.**  $1 \times 10^{-3}$  M S2 ligandın 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

Gerilim tarama hızının S2 üzerine etkisi 50-1000 mV/s aralığında incelenmiştir (Şekil 5.7.12). Yüksek tarama hızlarında ( $200 \text{ mV/s} >$ ),  $I_a$  yükseltgenme basamağı iyice belirginleşirken  $I_{IIa}$  yükseltgenme basamağı kaybolduğu görülmektedir.



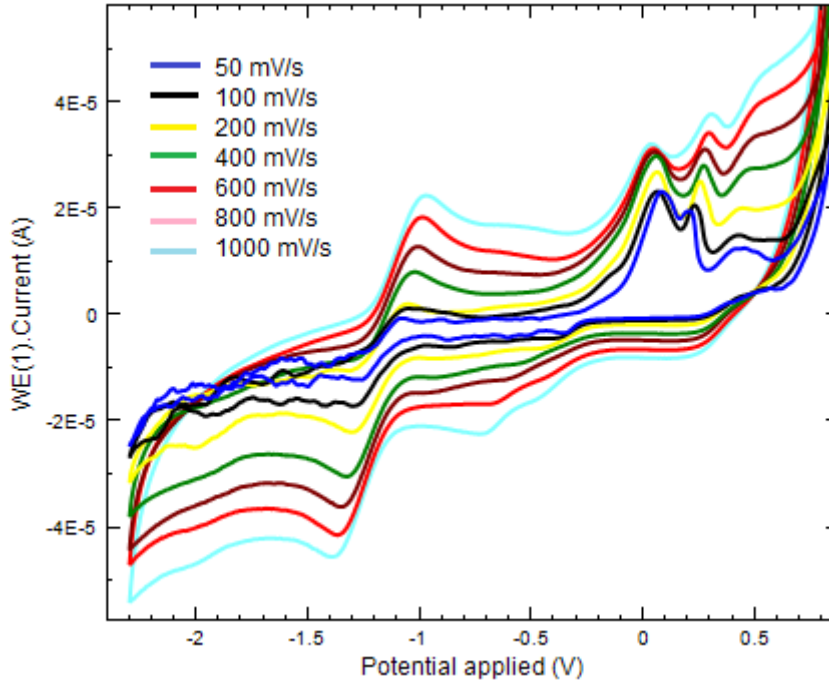
**Şekil 5.7.12.**  $1 \times 10^{-3}$  M S2 ligandının farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı

Şekil 5.7.13'de  $1 \times 10^{-3}$  M derişimindeki S2K1'in indirgenme yönünde, -2.3 V ile +1.0 V gerilim aralığında 100 mV/s gerilim tarama hızında alınan voltamogramı görülmektedir. S2K1 kompleksinin -1.31 V ( $I_k$ ) da belirgin bir indirgenme basamağı görülmektedir. Cu kompleksinin indirgenmesinden sonra gerilim taramasına anodik bölgede devam edildiğinde sırasıyla -1.09 V ( $I_a$ ), +0.09 V ( $II_a$ ), +0.29, ( $III_a$ ) ve +0.49 ( $IV_a$ ) dolayında dört yükseltgenme basamağı meydana gelmiştir.  $I_k/I_a$  redoks çiftleri yarı tersinir piklerdir. S2K1 kompleksine ait bu yarı tersinir pikleri SK1 kompleksinde de meydana gelmişti. Cu metaline ait karakteristik piklerdir [40,41].



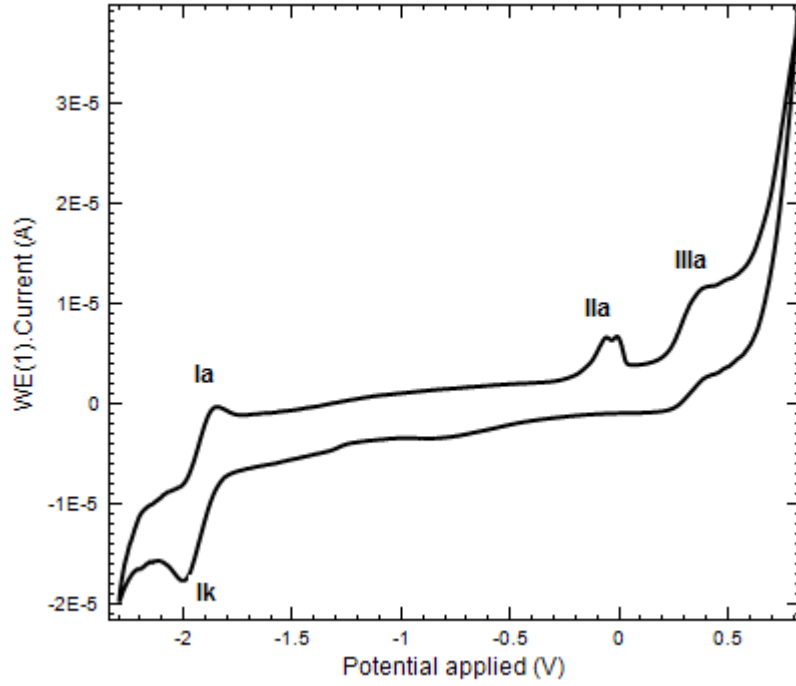
Şekil 5.7.13.  $1 \times 10^{-3}$  M S2K1 Kompleksinin 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

Gerilim tarama hızının S2K1 üzerine etkisi 50-1000 mV/s aralığında incelenmiştir (Şekil 5.7.14). Yüksek tarama hızlarında ( $400 \text{ mV/s}$ ),  $I_k$  indirgenme basamağı'ndan daha pozitif bir bölgede bir indirgenme dalgası meydana gelmiştir.



**Şekil 5.7.14.**  $1 \times 10^{-3}$  M S2K1 kompleksinin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı

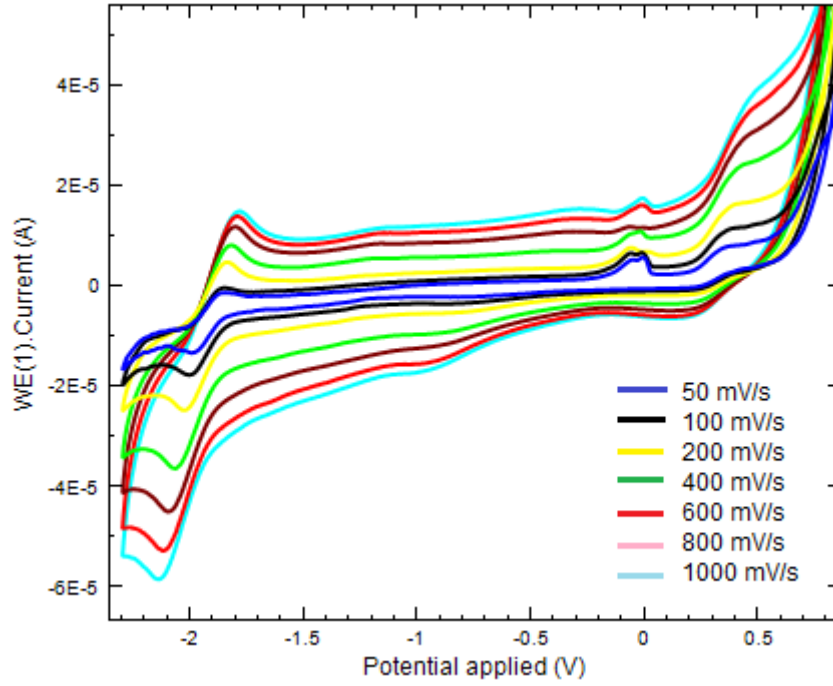
Şekil 5.7.15’de  $1 \times 10^{-3}$  M derişimindeki S2K2’nin indirgenme yönünde, -2.3 V ile +1.0 V gerilim aralığında 100 mV/s gerilim tarama hızında alınan voltamogramı görülmektedir. S2K2 kompleksinin -2.00 V ( $I_k$ ) da belirgin bir indirgenme basamağı görülmektedir. Ni kompleksinin indirgenmesinden sonra gerilim taramasına anodik bölgede devam edildiğinde sırasıyla -1.85 V ( $I_a$ ), -0.05 V ( $II_a$ ) ve +0.40 ( $III_a$ ) dolayında üç yükseltgenme basamağı oluşmuştur.  $II_a$  yükseltgenme basamağı çatal görünümündedir.  $I_k/I_a$  redoks çiftleri yarı tersinir piklerdir.



**Şekil 5.7.15.** 1x10<sup>-3</sup> M S2K2 kompleksinin 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

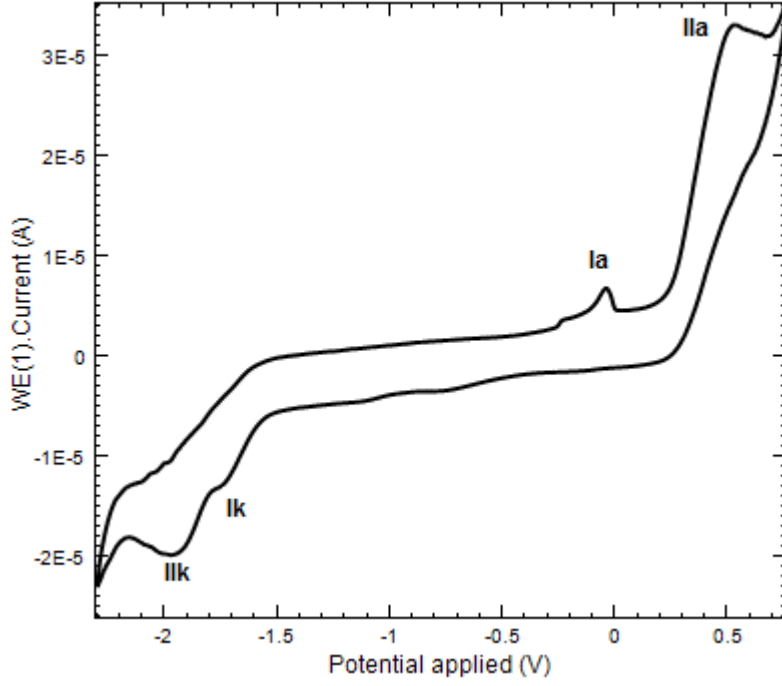
Gerilim tarama hızının S2K2 üzerine etkisi 50-1000 mV/s aralığında incelenmiştir (Şekil 5.7.16). Yüksek tarama hızlarında (200 mV/s>), IIa yükseltgenme basamağı tek yükseltgenme basamağına dönüşmüştür.





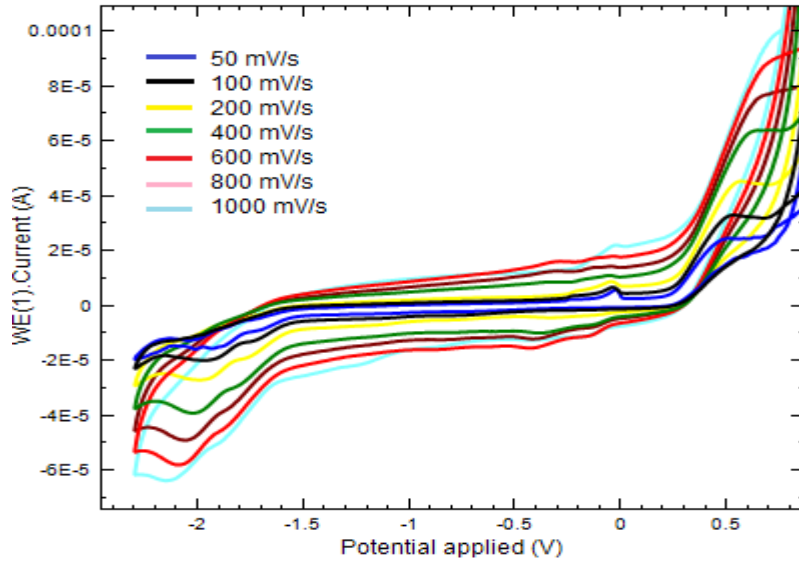
**Şekil 5.7.16.**  $1 \times 10^{-3}$  M S2K2 kompleksinin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı

Şekil 5.7.17’de  $1 \times 10^{-3}$  M derişimindeki S2K3’ün indirgenme yönünde, -2.3 V ile +1.0 V gerilim aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  gerilim tarama hızında alınan voltamogramı görülmektedir. S2K<sub>3</sub> kompleksinin -1.72 V ( $I_k$ ) ve -1.95 V ( $II_k$ ) da iki indirgenme basamağı görülmektedir. Bunlardan  $I_k$  yükseltgenme basamağı çok zayıf görünmektedir. Co kompleksinin indirgenmesinden sonra gerilim taramasına anodik bölgede devam edildiğinde sırasıyla -0.05 V ( $I_a$ ) ve +0.52 V ( $II_a$ ) dolayında iki yükseltgenme basamağı oluşmuştur.



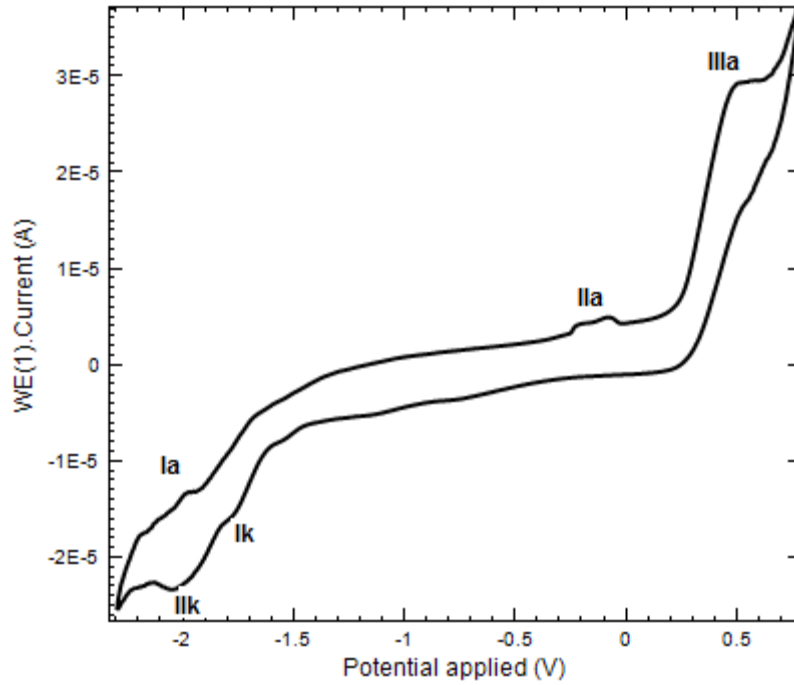
Şekil 5.7.17.  $1 \times 10^{-3}$  M S2K3 Kompleksinin 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

Gerilim tarama hızının S2K3 üzerine etkisi 50-1000 mV/s aralığında incelenmiştir (Şekil 5.7.18). İlk indirgenme basamağı tarama hızının artmasıyla indirgenme potansiyeli negatife doğru kaymaktadır.



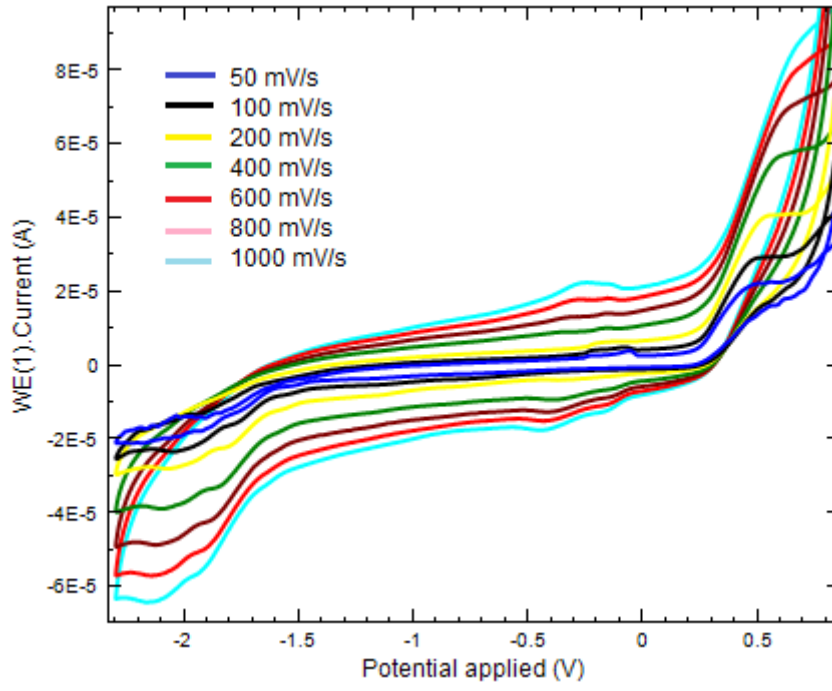
Şekil 5.7.18.  $1 \times 10^{-3}$  M S2K3 kompleksinin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı

Şekil 5.7.19’de  $1 \times 10^{-3}$  M derişimindeki S2K4’ün indirgenme yönünde, -2.3 V ile +1.0 V gerilim aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  gerilim tarama hızında alınan voltamogramı görülmektedir. S2K4 kompleksinin -1.79 V ( $I_k$ ) ve -2.05 V ( $II_k$ ) da iki indirgenme basamağı görülmektedir. Bunlardan  $I_k$  yükseltgenme basamağı çok zayıf görünmektedir. Zn kompleksinin indirgenmesinden sonra gerilim taramasına anodik bölgede devam edildiğinde sırasıyla -1.98 V ( $I_a$ ), -0.11 V ( $II_a$ ) ve +0.51 V ( $III_a$ ) dolayında üç yükseltgenme basamağı meydana gelmiştir.  $II_a$  da gözlemlenen yükseltgenme basamağı yayvan görünümündedir.



**Şekil 5.7.19.**  $1 \times 10^{-3}$  M S2K4 kompleksinin  $100 \text{ mV/s}$  tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

Gerilim tarama hızının S2K4 üzerine etkisi  $50\text{-}1000 \text{ mV/s}$  aralığında incelenmiştir (Şekil 5.7.20). Yüksek tarama hızlarında ( $200 \text{ mV/s}$ ), -0.5 V civarında yeni bir yükseltgenme dalgası meydana gelmiştir.



Şekil 5.7.20.  $1 \times 10^{-3}$  M S2K4 kompleksinin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı

**Çizelge 5.7.1.** Bileşiklerin Ag/AgCl referans elektroduna karşı  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında elde edilen voltametrik sonuçlar

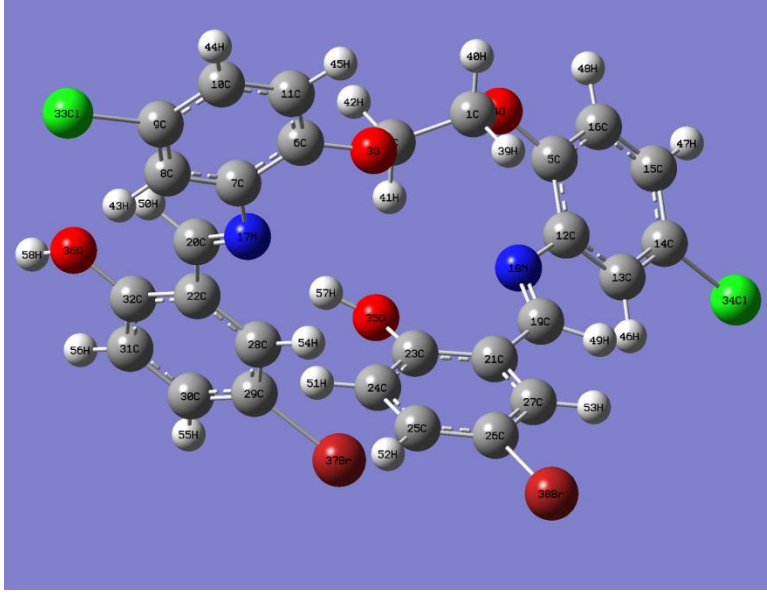
Bileşik	Katodik Pik Potansiyeli (V)	Anodik Pik Potansiyeli (V)
S1	Ik:-0.28, Iik: -1.76, IIIk:-1.97	Ia:-0.02, IIa:+0.65
SK1-Cu	Ik:-1.10	Ia:-0.92, IIa:-0.22
SK2 Ni	Ik:-0.42, Iik: -1.98	Ia:-1.87, IIa:+0.15, IIIa:+0.57
SK3Co	Ik:-1.78, Iik:-2.00	Ia:+0.11, IIa:+0.67, IIIa:+0.79
SK4 Zn	Ik:-1.77, Iik:-1.97	Ia:-0.07, IIa:+0.62
S2	Ik:-0.30, Iik: -1.81	Ia:-0.25, IIa:-0.02, IIIa:+0.55
S2K1 Cu	Ik:-1.31	Ia:-1.09, IIa:+0.09, IIIa:+0.29 IV:+0.49
S2K2 Ni	Ik:-2.00	Ia:-1.85, IIa:-0.05, IIIa:+0.40
S2K3 Co	Ik:-1.72, Iik: -1.95	Ia:-0.05, IIa:+0.52
S2K4 Zn	Ik:-1.79, Iik:-2.05	Ia:-1.98, IIa:-0.11, IIIa:+0.51

## 5.8. TEORİK NMR HESAPLAMALARI

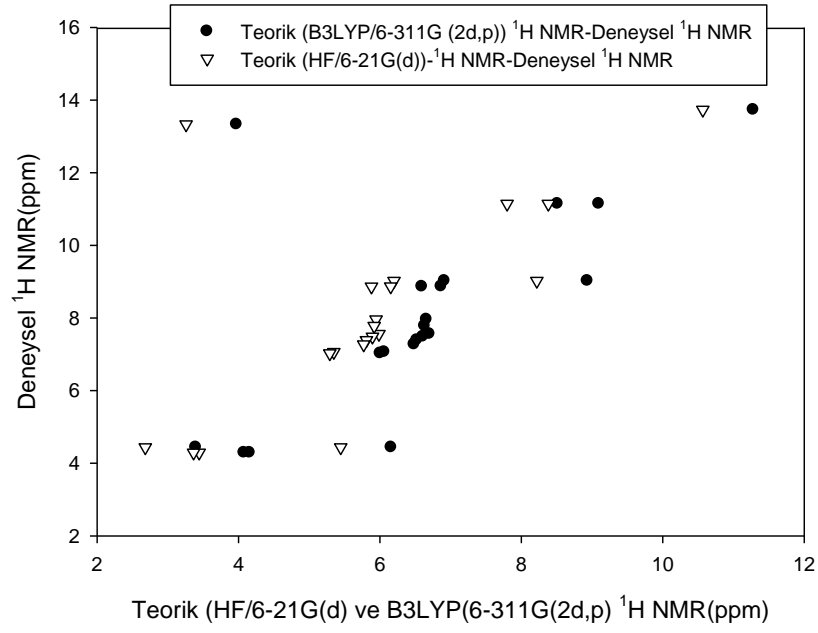
<sup>1</sup>H-NMR karşılaştırması (S1)

Çizelge 5.8.1. S1 kodlu bileşiğın deneysel ve karşılık gelen teorik proton NMR değerleri

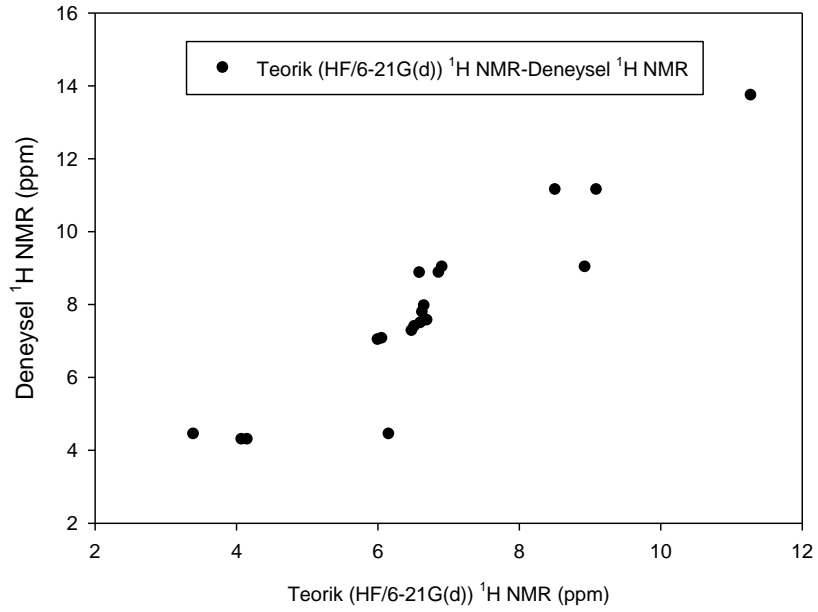
Çekirdek	Deneysel NMR (ppm)	Teorik (HF/6-21G(d)) (ppm)	Teorik (B3LYP/6-311G (2d,p)) (ppm)
57-H	13.7291	11.2810	10.5655
50-H	11.1398	9.09740	8.3819
54-H	9.0208	8.9341	8.2186
49-H	11.1398	8.5139	7.7984
53-H	9.0208	6.9145	6.1990
55-H	8.8674	6.8684	6.1529
44-H	7.5590	6.7011	5.9856
48-H	7.9586	6.6601	5.9446
45-H	7.7808	6.6344	5.9189
52-H	7.4842	6.6103	5.8948
47-H	8.8605	6.5949	5.8794
46-H	7.3872	6.5242	5.8087
43-H	7.2707	6.4852	5.7697
41-H	4.4346	6.1605	5.4450
51-H	7.0600	6.0639	5.3484
56-H	7.0235	6.0065	5.2910
40-H	4.2914	4.1596	3.4441
39-H	4.2914	4.0794	3.3639
58-H	13.3256	3.9745	3.2590
42-H	4.4346	3.3977	2.6822



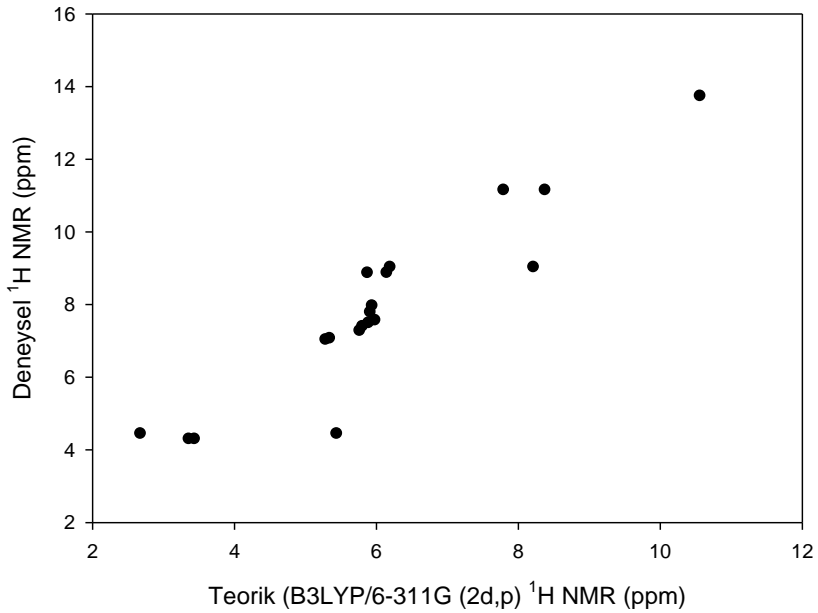
Şekil 5.8.1. S1 kodlu bileşiğin optimize 3D görüntüsü (B3LYP/6-311G)



Şekil 5.8.2. S1 kodlu bileşiğin deneysel ve teorik 1H NMR değerlerinin plotu



Şekil 5.8.3. S1 kodlu bileşiğe ait deneysel ve teorik (HF/6-21G) <sup>1</sup>H NMR plotu (58 numaralı protona ait deneysel ve teorik değerler ihmal edilerek)



Şekil 5.8.4. S1 kodlu bileşiğe ait deneysel ve teorik (B3LYP/6-311G) <sup>1</sup>H NMR plotu (58 numaralı protona ait deneysel ve teorik değerler ihmal edilerek)

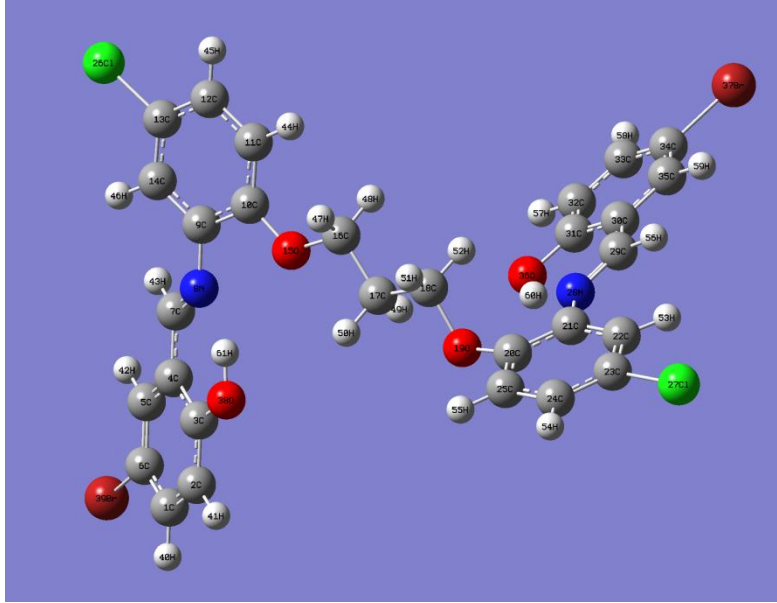


<sup>13</sup>C-NMR karşılaştırması (S2)

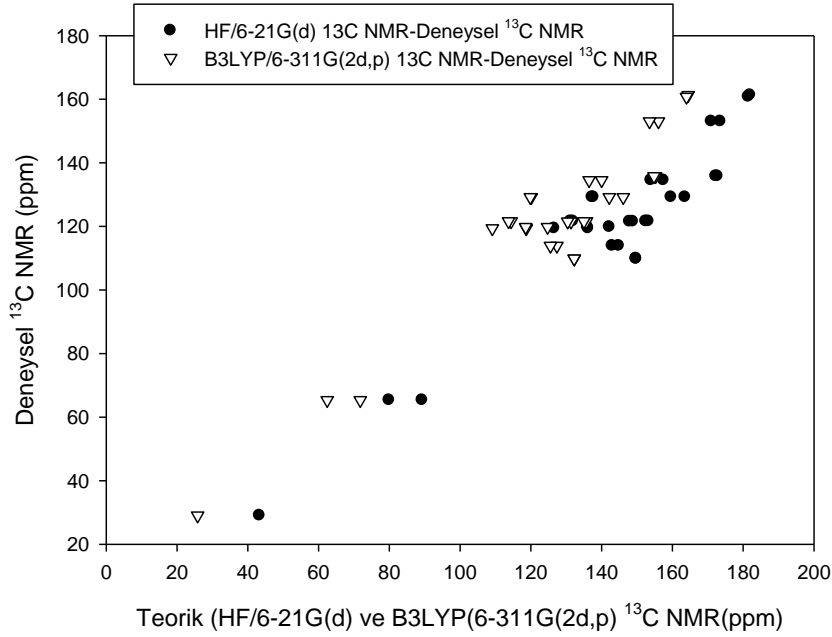
Çizelge 5.8.2. S2 kodlu bileşiğin deneysel ve karşılık gelen teorik <sup>1</sup>H-NMR değerleri

Çekirdek	Deneysel NMR (ppm)	Teorik (HF/6-21G(d)) (ppm)	Teorik (B3LYP/6-311G (2d.p)) (ppm)
3-C	161.27	181.960	164.440
31-C	160.75	181.483	163.963
20-C	153	173.547	156.027
7-C	135.76	172.755	155.235
29-C	135.76	172.317	154.797
10-C	153	171.035	153.515
23-C	129.18	163.594	146.074
13-C	129.18	159.655	142.135
21-C	134.52	157.515	139.996
9-C	134.52	153.984	136.464
33-C	121.58	153.251	135.732
1-C	121.58	152.519	135.000
35-C	109.83	149.778	132.258
5-C	109.83	149.766	132.247
34-C	121.50	148.850	131.330
6-C	121.50	147.912	130.392
24-C	113.88	144.870	127.350
12-C	113.88	143.028	125.508
25-C	119.76	142.224	124.705
4-C	129.18	137.656	120.136
30-C	129.18	137.354	119.834
32-C	119.38	136.206	118.687
2-C	119.76	136.065	118.545
14-C	121.58	131.948	114.428

22-C	121.58	131.213	113.694
11-C	119.38	126.64	109.122
18-C	65.31	89.327	71.807
16-C	65.31	79.981	62.462
17-C	29.00	43.327	25.808



Şekil 5.8.5. S2 kodlu bileşiğın optimize 3D görüntüsü (B3LYP/6-311G).



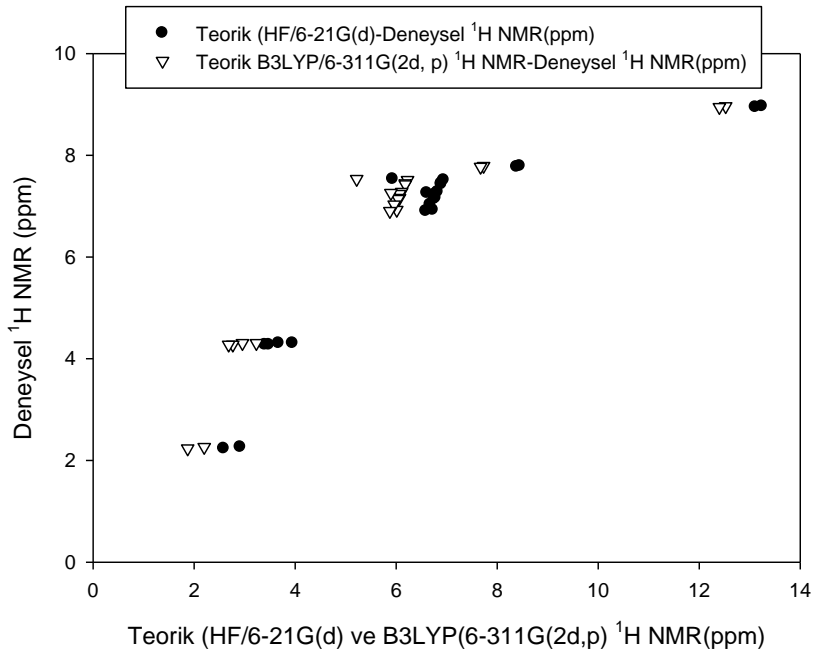
Şekil 5.8.6. S2 kodlu bileşiğe ait deneysel ve teorik  $^{13}\text{C}$  NMR değerlerinin plotu

### $^1\text{H}$ -NMR karşılaştırması (S2)

Çizelge 5.8.3. S2 kodlu bileşiğin deneysel ve karşılık gelen teorik proton  $^{13}\text{C}$ -NMR değerleri

Çekirdek	Deneysel NMR (ppm)	Teorik (HF/6-21G(d) (ppm)	Teorik (B3LYP/6-311G (2d,p) (ppm)
61-H	8.9617	13.241	12.526
60-H	8.9467	13.115	12.399
56-H	7.7872	8.447	7.732
43-H	7.7704	8.388	7.672
55-H	7.5107	6.943	6.227
58-H	7.4468	6.897	6.182
40-H	7.4274	6.896	6.180
54-H	7.2771	6.825	6.109
59-H	7.2396	6.785	6.070
42-H	7.1598	6.781	6.066

41-H	7.1392	6.757	6.042
53-H	6.9257	6.728	6.012
57-H	7.0296	6.676	5.961
45-H	7.2575	6.611	5.895
46-H	6.9036	6.591	5.876
44-H	7.5324	5.933	5.218
52-H	4.3049	3.949	3.234
48-H	4.3049	3.674	2.958
51-H	4.2745	3.480	2.7653
47-H	4.2745	3.401	2.685
49-H	2.2624	2.916	2.200
50-H	2.2327	2.587	1.872



Şekil 5.8.7. S2 kodlu bileşiğın deneysel ve teorik 1H-NMR değerlerinin plotu

Çizelge 5.8.4. Deneysel ve teorik NMR değerleri arasında yapılan regresyon analizi sonuçları

Kod	Karşılaştırılan metotlar	a	b	R	Standart Hata
S1	Deneysel ve HF/6/21G(p)- <sup>1</sup> H NMR	0.9179	2.0611	0.6375	2.1520
S1	Deneysel ve B3LYP/6-311G(2d, p)- <sup>1</sup> H NMR	0.9179	2.7178	0.6375	2.1520
S1 (çok fazla fark olan OH piki ihmal edilerek)	Deneysel ve HF/6/21G(p)- <sup>1</sup> H NMR	1.2631	-0.6595	0.9301	0.9419
S1 (çok fazla fark olan OH piki ihmal edilerek)	Deneysel ve B3LYP/6-311G(2d, p)- <sup>1</sup> H NMR	1.2631	0.2442	0.9301	0.9419
S2	Deneysel ve HF/6/21G(p)- <sup>1</sup> H NMR	0.6078	2.4853	0.8682	0.9801
S2	Deneysel ve B3LYP/6-311G(2d, p)- <sup>1</sup> H NMR	0.6078	2.9201	0.8682	0.9801
S2	Deneysel ve HF/6/21G(p)- <sup>13</sup> C NMR	0.8683	-4.1608	0.9453	9.1702
S2	Deneysel ve B3LYP/6-311G(2d, p)- <sup>13</sup> C NMR	0.8683	11.0506	0.9453	9.1701

S1 molekülü için yapılan karşılaştırmada tüm NMR değerleri oldukça yakın değerler olarak bulunmuşken yalnızca 58 numaralı protona (OH) ait teorik NMR değerlerinde oldukça büyük bir sapma gözlenmiştir. Bunun nedeni daha önceki yayınlarda da belirtildiği gibi hem fenolik OH grubunun asidik özellik taşımasından

hem de teorik hesaplamaların gaz fazında yapılmış olmasından kaynaklanmaktadır [30, 31, 32, 33]. S1 kodlu bileşiğın optimize üç boyutlu yapısı Şekil 5.8.1’de gösterilmiştir.

Deneysel ve teorik verilerin uyumluluğuna için ayrıca regresyon (uyumluluk) analizi de yapılmıştır. Hem deneysel hem de teorik değerlerin uyumluluğuna için yapılan regresyon analizinde  $deneysel_{NMR} = a \cdot teorik_{NMR} + b$  eşitliğı kullanılmıştır. Bu eşitliğe göre iki değışkenin uyumlu olup olmadığı a değıerinin 1’e yakın veya eşit ve b değıerinin de 0’a yakın veya eşit olması gerekmektedir.

S1 molekülünün deneysel ve teorik  $^1H$ -NMR değıerleri (tablo 5.8.1) için yapılan regresyon analizinde önce 58 numaralı protona ait veriler ihmal edilmeden analiz yapılmış ve  $a= 0.91$ ,  $b= 2.06$ , standart sapma değıeri 2.15 ve uyumluluk katsayısı  $R= 0.63$  olarak tespit edilmiştir. Yapılan analizden de anlaşılacağı gibi deneysel ve teorik NMR değıerleri yakın olsa da 58 numaralı protona ait teorik ve deneysel NMR değıerleri arasında çok büyük fark olduğundan regresyon analizinde yüksek bir korelasyon elde edilememiştir. Ancak sonuçlar a, b ve standart sapma değıerleri dikkate alındığında çok uygun görölmektedir. Biz bu durumda 58 numaralı protona ait deneysel ve teorik NMR değıerlerini ihmal ederek yeniden bir regresyon analizi yapmayı uygun gördük ve sonuçta  $a= 1.26$ ,  $b= -0.65$ , standart sapma 0.94 ve korelasyon katsayısı da çok daha iyi bir değıer olan  $R= 0.93$  olarak tespit edilmiştir. Yapılan analizden de anlaşılacağı gibi hem deneysel hem de teorik NMR değıerlerinin oldukça uyumlu olduğuna göz önüne alındığında S1 kodlu bileşiğın yapısının doğrulandığı görölmektedir. Yukarıda verilen değıerler yalnızca Hatree-Fock metodu ile elde edilen sonuçların kullanılması ile elde edilen sonuçlardır. Öte yandan teorik hesaplamalar daha önce bahsedildiğı gibi iki farklı metod kullanılarak yapıldı ve teorik NMR hesaplamalarında tetrametilsilana (TMS) ait değıerler standart kullanılarak kendi bileşiklerimize ait NMR değıerleri hesaplandı. Bu durumda tablo 5.8.4, şekil 5.8.2, şekil 5.8.3 ve şekil 5.8.4’te de görölebileceğı gibi S1 molekülünün teorik hesaplamalarında DFT metodu B3LYP/6-311 temel seti kullanılarak yapılan NMR hesaplamalarında bulunan değıerlerin deneysel değıerlere daha yakın olduğuna tespit edilmiştir. Her ne kadar farklı temel setler kullanılarak teorik hesaplamalar yapılmış olsa da literatürde de B3LYP/6-311G temel setinin teorik NMR hesaplamalarında deneysel değıerlere daha yakın sonuçlar verdiğı bilinmektedir. Sonuç itibariyle S1 kodlu bileşiğın yapısının önerdiğimiz yapı olduğuna ve bu bileşiğın teorik

NMR hesaplamalarında B3LYP/6-311G temel setinin kullanımında elde edilen değerlerin deneysel verilere daha yakın olduğu söylenebilir.

Tez çalışmasında sentezlediğimiz diğer bir molekül S2 kodlu bileşiktir. S2 kodlu bileşiğin optimize 3 boyutlu hali Şekil5.8.5'te görülebilir. Bu bileşiğin de deneysel ve teorik (HF ve DFT) NMR değerleri arasında regresyon analizi yapılmıştır. Deneysel <sup>1</sup>H-NMR verileri ile HF/6-21G ve B3LYP/6-311G metotları ile elde edilen <sup>1</sup>H-NMR verileri arasında yapılan analizlerde sırasıyla a= 0.68, b= 2.43, R= 0.8682, standart sapma 0.980; a= 0.6078, b= 2.9201, R= 0.8682 ve standart sapma 0.98 olarak tespit edilmiştir. Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi deneysel ve teorik proton NMR değerlerinde oldukça yüksek bir uyum görülmektedir. Bu da önerilen yapının doğruluğunu desteklemektedir. Diğer yandan yine bahsedilen teorik hesaplama metodu kullanılarak S2 molekülünün teorik <sup>13</sup>C-NMR hesaplamaları yapılmış ve bu değerler deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre deneysel veriler ve HF/6-21G arasında a= 0.86, b= -4.16, R= 0.9453, standart sapma = 9.1702; deneysel veriler ve B3LYP/6-311G verileri arasında yapılan analizde ise a= 0.8683, b= 11.0506, R= 0.9453 ve standart sapma= 9.1701 olarak tespit edilmiştir. Tüm bu sonuçlar dikkate alındığında S2 kodlu bileşiğin deneysel <sup>13</sup>C-NMR değerleri ile teorik <sup>13</sup>C-NMR değerleri arasında oldukça yüksek bir uyum olduğu görülmektedir. Deneysel ve teorik NMR değerleri arasındaki yüksek uyum, yapıları tarafımızdan önerilen bileşiklerin laboratuarda başarıyla sentezlendiğinin göstergelerinden biridir.

Sonuç olarak bu çalışmada, S1 ve S2 kodlu iki farklı Schiff bazı sentezlenmiş ve metal tuzlarıyla reaksiyona sokularak çeşitli metal kompleksleri elde edilmiştir.

Sentezlenen ligand ve kompleksler elementel analiz, IR, UV-vis, kondüktimetre, termal gravimetrik analiz, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR, manyetik süseptibilite spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca Antioksidan çalışmaları, Teorik NMR hesaplamaları, Dönüşümlü Voltametri çalışmaları yapılmıştır.

Yapılan analizler sonucunda her iki Schiff bazının (S1 ve S2); Ni(II), Co(II), Zn(II), Mn(II) komplekslerinin tetrahedral; Ti(III) ve V(III) komplekslerinin şapkalı oktahedron; Cu(II) komplekslerinin kare düzlem ve Fe(III) komplekslerinin kare piramit yapıda olduğu sonucuna varılmıştır [34, 35, 36].

Sonuç olarak sentezlenen bileşikler çeşitli yöntemlerle karakterize edilip yapıları tayin edilmiştir. Çalışmamızın bilimsel literatürde bu konudaki bilgileri destekleyeceği ve bundan sonra yapılacak çalışmalara temel oluşturacağı inancındayız.



**KAYNAKLAR**

1. MOHAMED, G.G., ZAYED, M.A., 2010, "Metal complexes of a novel Schiff base derived from sulphametrole and varelaldehyde. Synthesis, spectral, thermal characterization and biological activity" Journal of Mol. Structure 62-71
2. ÖLMEZ, H., YILMAZ, V., 2008, Anorganik Kimya, Dördüncü Baskı, Bölüm 9, Marmara Kitap Merkezi, Bursa
3. KARACAN, N., GÜRKAN P., 2002, İnorganik Kimya, İkinci Baskı, Bölüm 9, Palme Yayıncılık, Ankara
4. TUNALI, N. K., ÖZKAR, S., 2009, Anorganik Kimya, Yedinci Baskı, Bölüm 7, Gazi Kitabevi, Ankara
5. SELÇUK, S., 2010, "Bazı Schiff Bazı Türevleri Ve Metal Komplekslerinin Antioksidan Ve Antitümör Özelliklerinin İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
6. FESSENDER, RALP, J., FESSENDER, Joan., 2001. "Organik Kimya". 6. Baskı.
7. Rice-Evans C. A., Miller, N. J., Paganga, G. Structure-Antioxidant Activity Relationships of Flavonoids and Phenolic Acids. Free Radic Biol Med, 1996, 20,(7), 933-956
8. Alhan, C., Şan, M., Kroner Kalp Hastalığı Tedavisinde Anti-Oksidanlar Yararlı mı? T. Klin Kardiyoloji, 2002, 15:203-213
9. Langseth, L., Oxidants, Antioxidants and Disease Prevention, ILSI (International Life Sciences Institute), Brussels, Belgium, 1995, pp.24
10. Whitehead, T.P., Thorpe, G. H. G., and Maxwell, S. R. J., Enhanced hemiluminescent assay for antioxidant capacity in biological fluids, Anal. Chim. Acta., 1992, 266, 265-277
11. Yen, G. C., Chen, H. Y., Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their antimutagenicity, J. Agr. Food Chem., 1995 43 (1): 27-32
12. De Whalley, C.; Rankin, S. M.; Hoult, J. R. S.; Jessup, W.; Leake, D. S. Flavonoids inhibit the oxidative modification of low density lipoproteins by macrophages, Biochem. Pharm., 1990, 39 (11):1743-1750

13. Sanchez Moreno, C.; Larrauri, J. A.; Sauro-Calixto, F. A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols, *J. Sci. Food Agr.*, 1998, 76, 270-276
14. DÜNDAR, A., 2010, "Sıvı Faz Fermentasyon Ortamında Üretilen Bazı Fungus Türlerinin Antioksidan Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
15. SHEBL, M., KHALİL, S.M.E., 2010, "Synthesis, spectroscopic characterization and antimicrobial activity of mono-, bi- and tri-nuclear metal complexes of a new Schiff base ligand" *Journal of Mol. Structure* 62-71
16. CUI, Y., DONG, X., 2012, "Synthesis, structures and urease inhibition studies of Schiff base metal complexes derived from 3,5-dibromosalicylaldehyde" *European Journal of Medicinal Chemistry*
17. NAIR, M.S., ARISH, D., 2010, "Synthesis, characterization, antifungal, antibacterial and DNA cleavage studies of some heterocyclic Schiff base metal complexes" *Journal of Saudi Chemical Society* 83-88
18. EMARA, A.A.A., ALI, A.M., 2011, "Investigation of the oxygen affinity of manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with some tetradentate Schiff bases" *Journal of Saudi Chemical Society*
19. OMAR, M.M., MOHAMED, G.G., 2009, "Spectroscopic characterization of metal complexes of novel Schiff base. Synthesis, thermal and biological activity studies" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 358-369
20. HALLİ, M.B., SUMATHI, R.B., 2012, "Synthesis, spectroscopic characterization and biological evaluation studies of Schiff's base derived from naphthofuran-2-carbohydrazide with 8-formyl-7-hydroxy-4-methyl coumarin and its metal complexes" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 46-56
21. ASADİ, M., ASADİ, Z., TORABİ, S., LOTFİ, N., 2012 "Synthesis, characterization and thermodynamics of complex formation of some new Schiff base ligands with some transition metal ions and the adduct formation of zinc Schiff base complexes with some organotin chlorides" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 372-377

22. LIU, Y., LIAN, G., YIN, D., SU, B., 2012 " Synthesis, characterization and biological activity of ferrocene-based Schiff base ligands and their metal (II) complexes" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*
23. KUMAR, G., DEVI, S., JOHARI, R., KUMAR, D., 2011, "Synthesis, spectral characterization and antimicrobial evaluation of Schiff base Cr(III), Mn(III) and Fe(III) macrocyclic complexes" *European Journal of Medicinal Chemistry* 269-274
24. ELMASTAS, M., ISILDAK, Ö., TÜRKEKUL, İ., TEMUR, N., 2006, "Determination of antioxidant activity and antioxidant compounds in wild edible mushrooms" *Journal of Food Composition and Analysis* 337-345
25. HARİNATH, Y., REDDY, D.H., KUMAR, B.N., APPARAO, C., SESHAIĀH, K., 2012, "Synthesis, spectral characterization and antioxidant activity studies of a bidentate Schiff base, 5-methyl thiophene-2-carboxaldehyde-carbohydrazone and its Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 264-272
26. AĞIRTAŞ, M.S., CABİR, B., ÖZDEMİR, S., 2012, "Novel metal (II) phthalocyanines with 3,4,5-trimethoxybenzyloxy-substituents: Synthesis, characterization, aggregation behaviour and antioxidant activity" *Dyes and Pigments* 152-157
27. Kitzberg CSG, Smania Jr A, Pedrosa RC, Ferreira SRS. Antioxidant and antimicrobial activities of shiitake (*Lentinula edodes*) extracts obtained by organic solvents and supercritical fluids. *J Food Eng* 2007;80:631-8.
28. SÖNMEZ M., ÇELEBİ M., LEVENT A., BERBER İ. and ŞENTÜRK Z., "A new pyrimidine-derived ligand, N-pyrimidine oxalamic acid, and its Cu(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), and Pd(II) complexes: synthesis, characterization, electrochemical properties, and biological activity", *Journal of Coordination Chemistry* Vol. 63, No. 5, 10 March 2010, 848–860.
29. P. Zanello. *Inorganic Electrochemistry; Theory, Practice and Application*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (2003).
30. YUKSEK H., ÇAKMAK İ., SADİ S., ALKAN M., BAYKARA H., "Synthesis and GIAO NMR calculations for some novel 4-heteroarylidenamino-4,5-

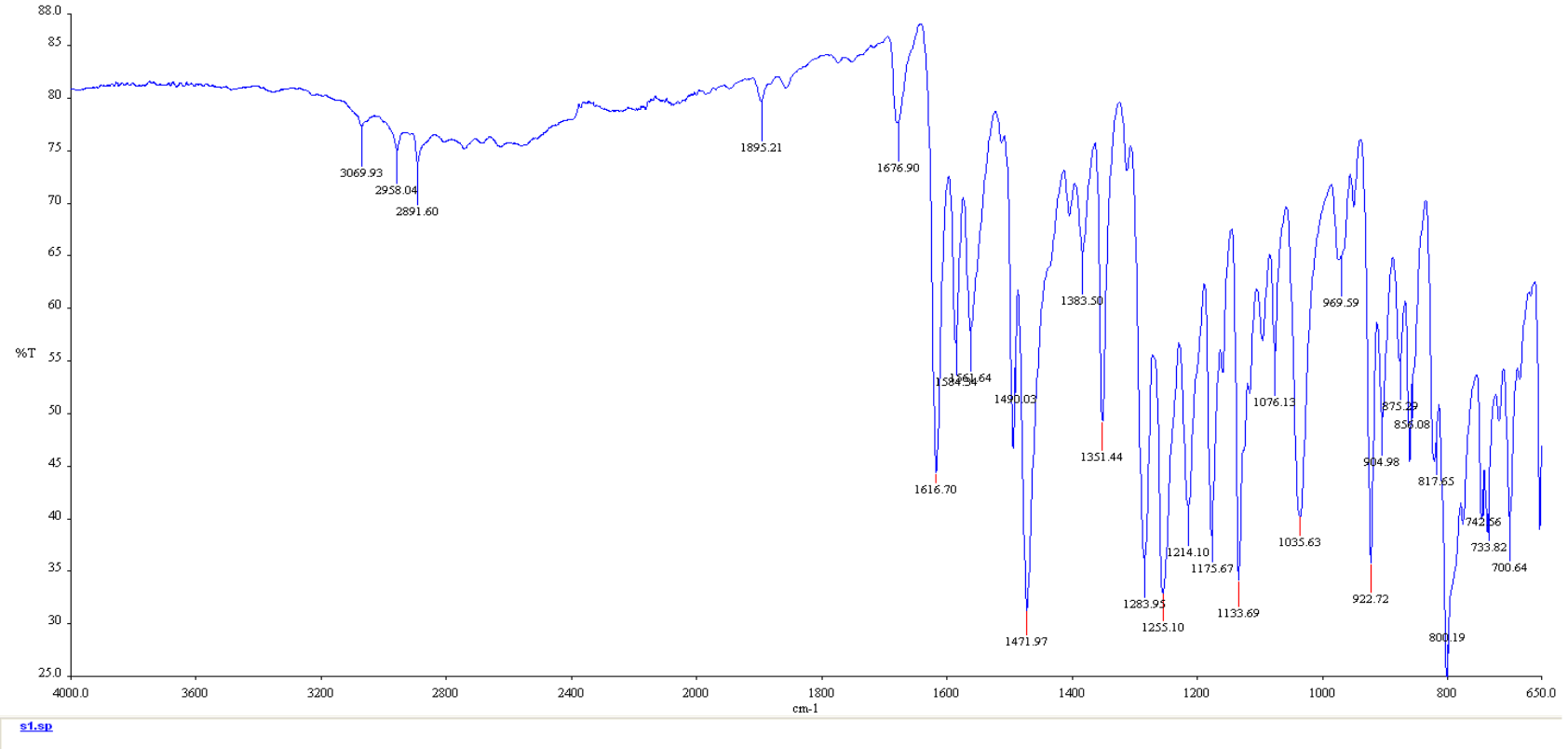
- dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives: Comparison of theoretical and experimental  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ - chemical shifts”, *International Journal of Molecular Sciences*, 6, (6-8): 219-229, 2005.
31. YUKSEK H., GÜRSOY Ö., CAKMAK İ., BAYKARA H., ALKAN M., “Synthesis and GIAO NMR calculations for some novel 1-acetyl-4-arylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives: Comparison of theoretical and experimental  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ - chemical shifts”, *Asian journal of Spectroscopy*, 11, 43-50,2007.
32. YUKSEK H., ALKAN M., BAHÇECİ Ş., CAKMAK İ., OCAK Z., BAYKARA H., AKTAŞ O., AĞYEL E., “Synthesis, determination of  $\text{pK}_a$  values and GIAO NMR calculations of some new 3-alkyl-4-(p-methoxybenzoylamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones”, *Journals of Molecular Structure*, 873, 142-148,2008.
33. CALAPOĞLU M., GURSOY-KOL O., YUKSEK H., BAYKARA H., “Synthesis, antioxidant activities, GIAO NMR calculations and non-aqueous medium titrations of some new 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives”, *Trends in Heterocyclic Chemistry*, 13, 85-99, 2008.
34. BÖTTCHER, C., RODEWALD D., REHTER D., “ Isonitrile complexes of vanadium(II)”, *Journal of organometallic Chemistry* 496 43-48,1995.
35. BÖTTCHER, C., SCHIMDT H., REHTER D., “Methylcyclopentadienyl-Vanadium(III) Complexes”, *Journal of organometallic Chemistry* 580 72-76, 1998
36. MİYOSHİ, K., WANG, J., MİZUTA, T., “An X-ray crystallographic study on the molecular structures of seven-coordinate (ethylenediamine-N,N,N-triacetato-N-aceticacid)(aqua)-titanium(III) and –vanadium(III),  $[\text{Ti}^{\text{III}}(\text{H-edta})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{V}^{\text{III}}(\text{H-edta})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ ”, *İnorganica Chimica Acta* 228 165-172,1995.
37. İLHAN, S., “Synthesis and Spectral Studies of New Macrocyclic Schiff Base Cu(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) and La(III) Complexes Containing Pyridine Head Unit”, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2009, Vol. 35, No. 5, pp. 347–351
38. İLHAN, S., TEMEL, H., SUNKUR, M., TEĞİN, İ., “Synthesis, structural characterization of new macrocyclic Schiff base derived from 1,6-bis(2-

- formylphenyl)hexane and 2,6-diaminopyridine and its metal complexes”, Indian Journal of Chemistry Vol. 47A, April 2008, pp. 560-564
39. TEMEL, H., İLHAN, S., “Synthesis and Spectroscopic Studies of Novel Transition Metal Complexes with Schiff Base Synthesized from 1,4-bis(*o*-Aminophenoxy)Butane and Salicyldehyde”, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2009, Vol. 54, No. 4, pp. 549–553
40. İLHAN, S., TEMEL, H., YILMAZ, İ., ŞEKERCİ, M., “Synthesis, structural characterization and electrochemical studies of new macrocyclic Schiff base containing pyridine head and its metal complexes”, Journal of Organometallic Chemistry 692 (2007) 3855–3865
41. İLHAN, S., TEMEL, H., “Synthesis, characterization and redox properties of macrocyclic Schiff base by reaction of 2,6-diaminopyridine and 1,3-bis(2-carboxyaldehyde phenoxy)propane and its CuII, NiII, PbII, CoIII and LaIII complexes”, Transition Metal Chemistry (2007) 32:344–349
42. İLHAN, S., TEMEL, H., ZİYADANOĞULLARI, R., ŞEKERCİ, M., “Synthesis and spectral characterization of macrocyclic Schiff base by reaction of 2,6-diaminopyridine and 1,4-bis(2-carboxyaldehydephenoxy)butane and its CuII, NiII, PbII, CoIII and LaIII complexes”, Transition Metal Chemistry (2007) 32:584–590
43. İLHAN, S., TEMEL, H., YILMAZ, İ., ŞEKERCİ, M., “Synthesis and characterization of new macrocyclic Schiff base derived from 2,6-diaminopyridine and 1,7-bis(2-formylphenyl)-1,4,7-trioxaheptane and its Cu(II), Ni(II), Pb(II), Co(III) and La(III) complexes”, Polyhedron 26 (2007) 2795–2802
44. TEMEL, H., İLHAN, S., “Synthesis And Spectral Studies Of New Schiff Base Macrocyclic Zn(II) Complexes”, Trade Science Inc. – INDIA
45. İLHAN, S., “Synthesis and Spectral Studies of New Macrocyclic Schiff Base Cu(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), and La(III) Complexes Containing Pyridine Head Unit”, Russian Journal of Coordination Chemistry, 2009, Vol. 35, No. 5, pp. 347–351

46. TEMEL, H., İLHAN, S., “Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Studies of Novel Transition Metal Complexes with N,N'-bis(salicylaldehyde)-1,4-bis(4-chloro-2-aminophenoxy)butane”, Russian Journal of Coordination Chemistry, 2007, Vol. 33, No. 12, pp. 914–917

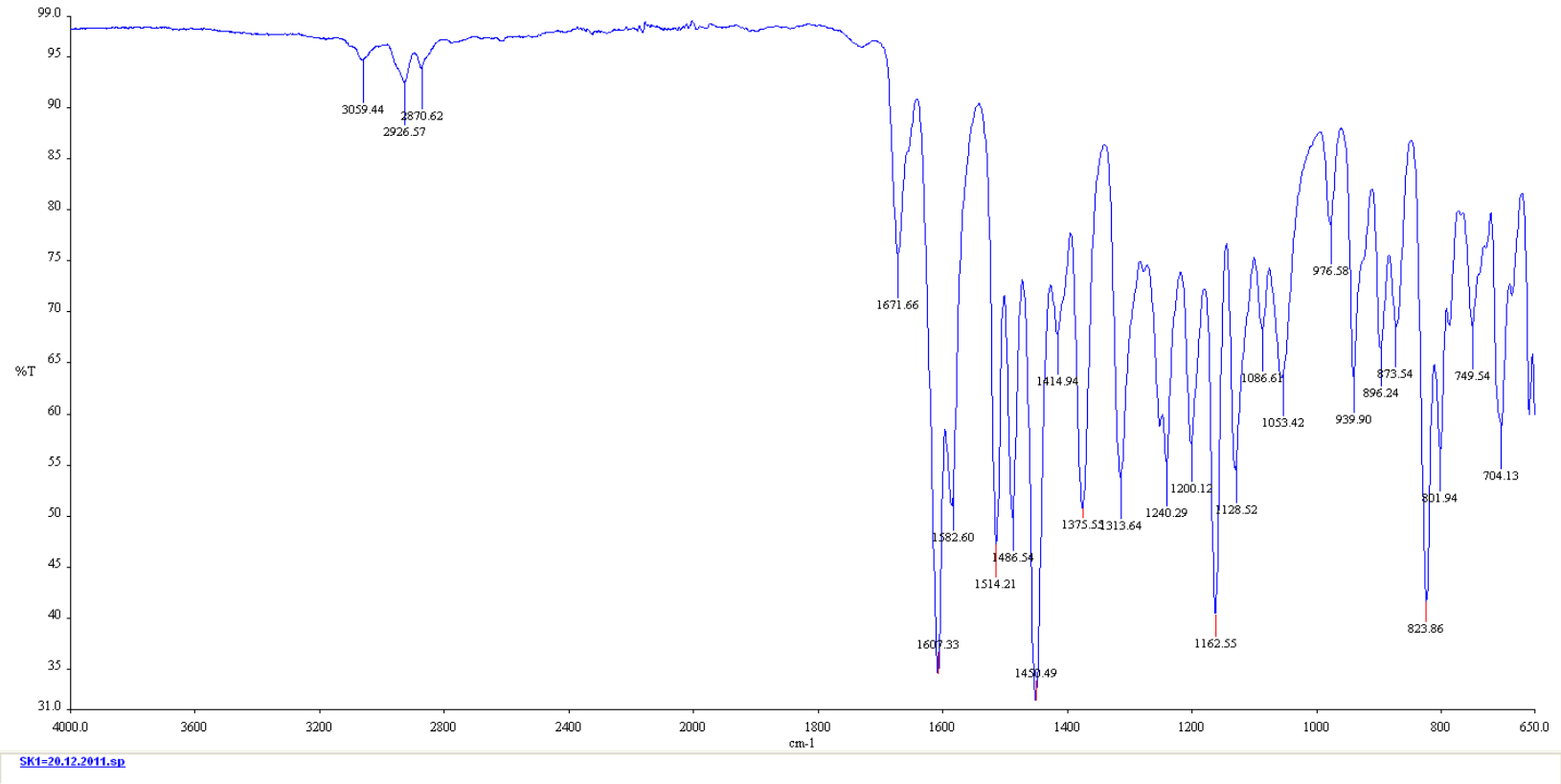
## **SPEKTRUMLAR**

## 7. Spektrumlar



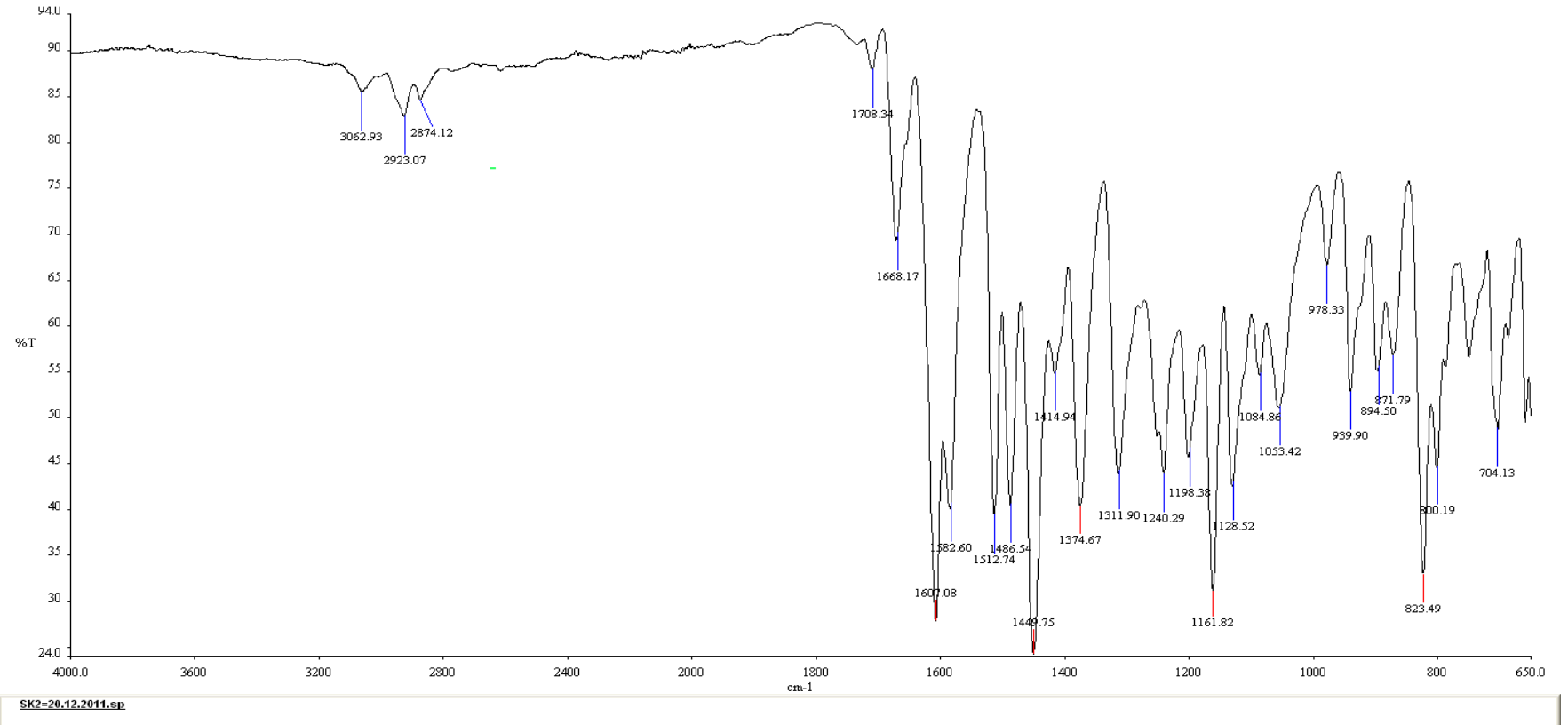
Çizelge 7.1. S1 IR spektrumu



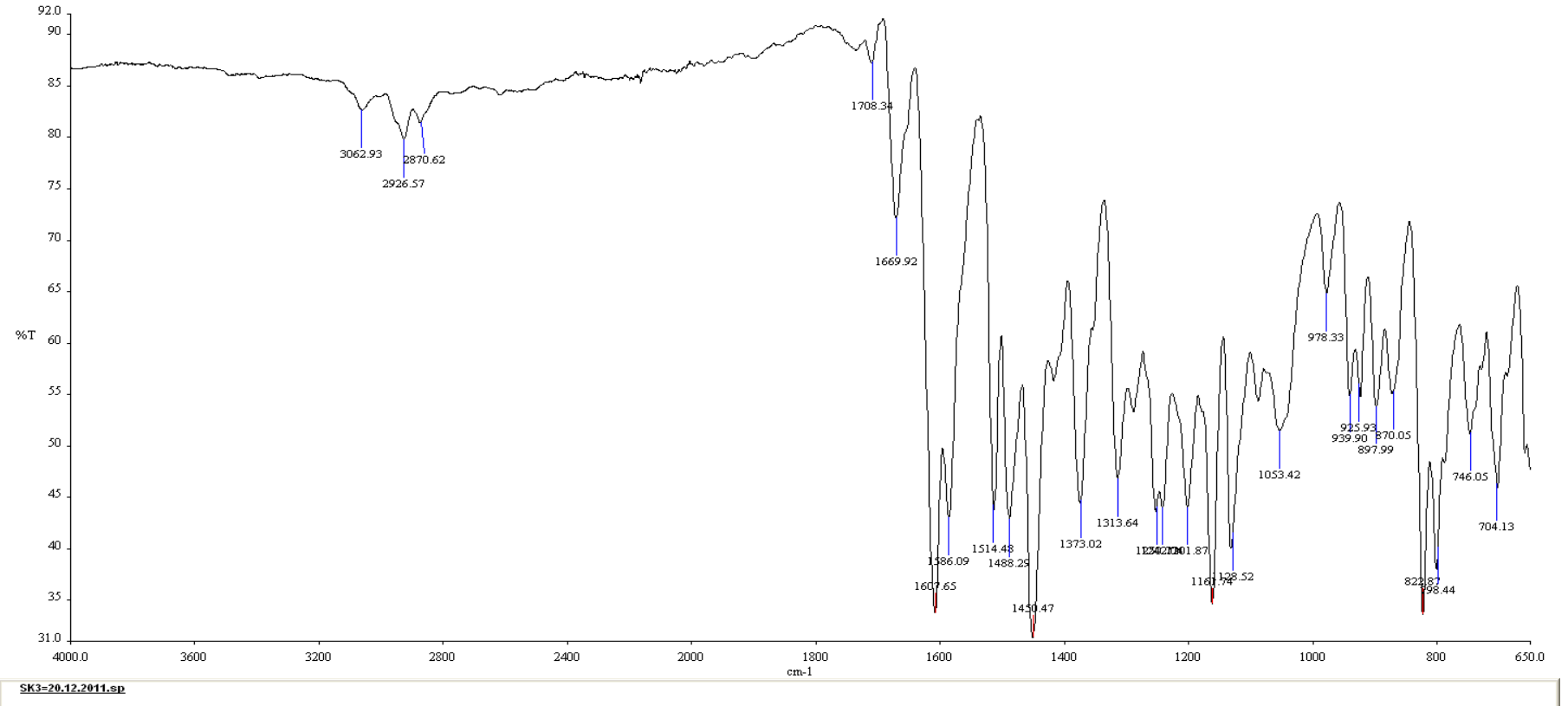


Çizelge 7.2. SK1 IR spektrumu

## 7. Spektrumlar

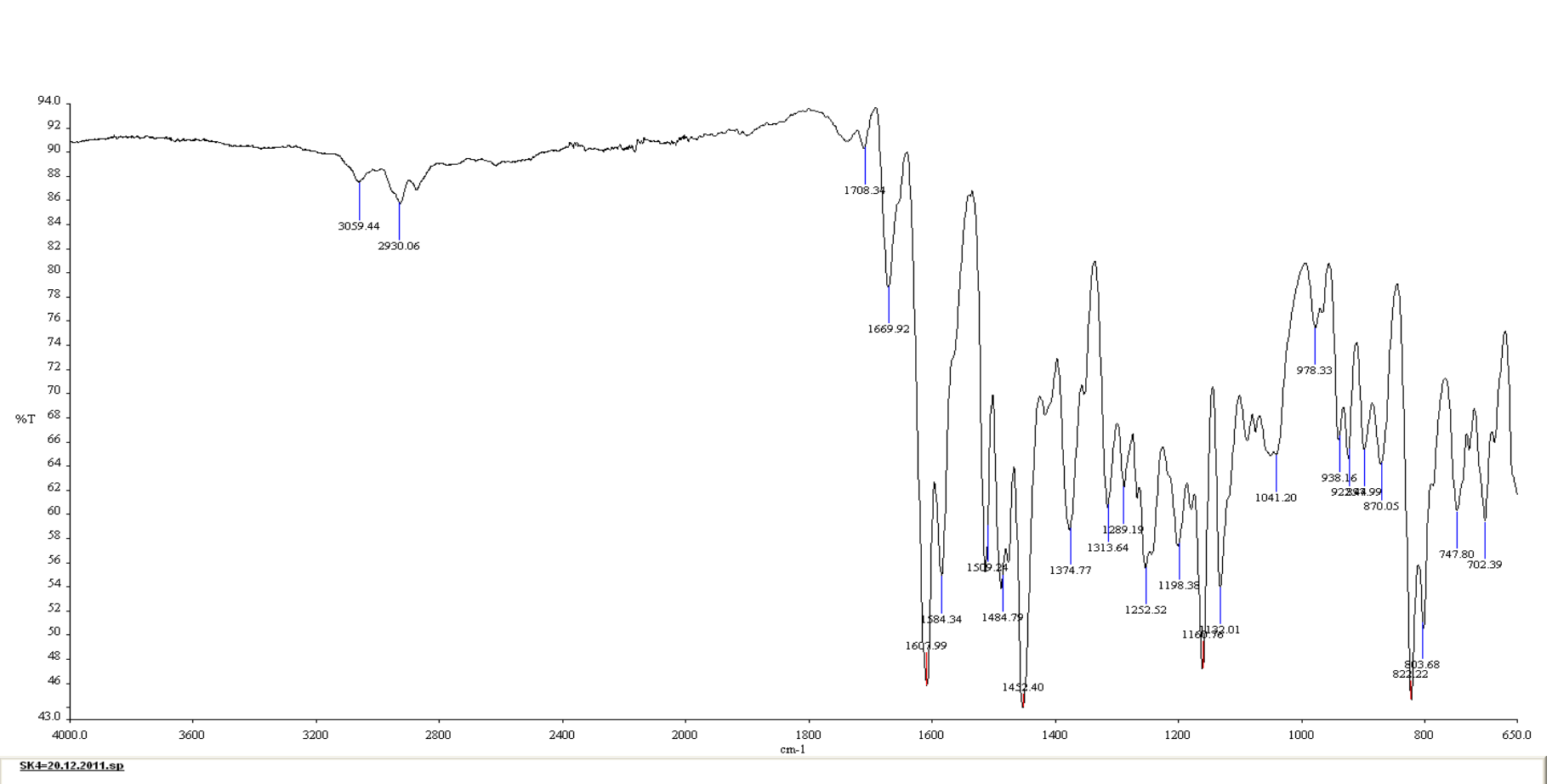


Çizelge 7.3. SK2 IR spektrumu

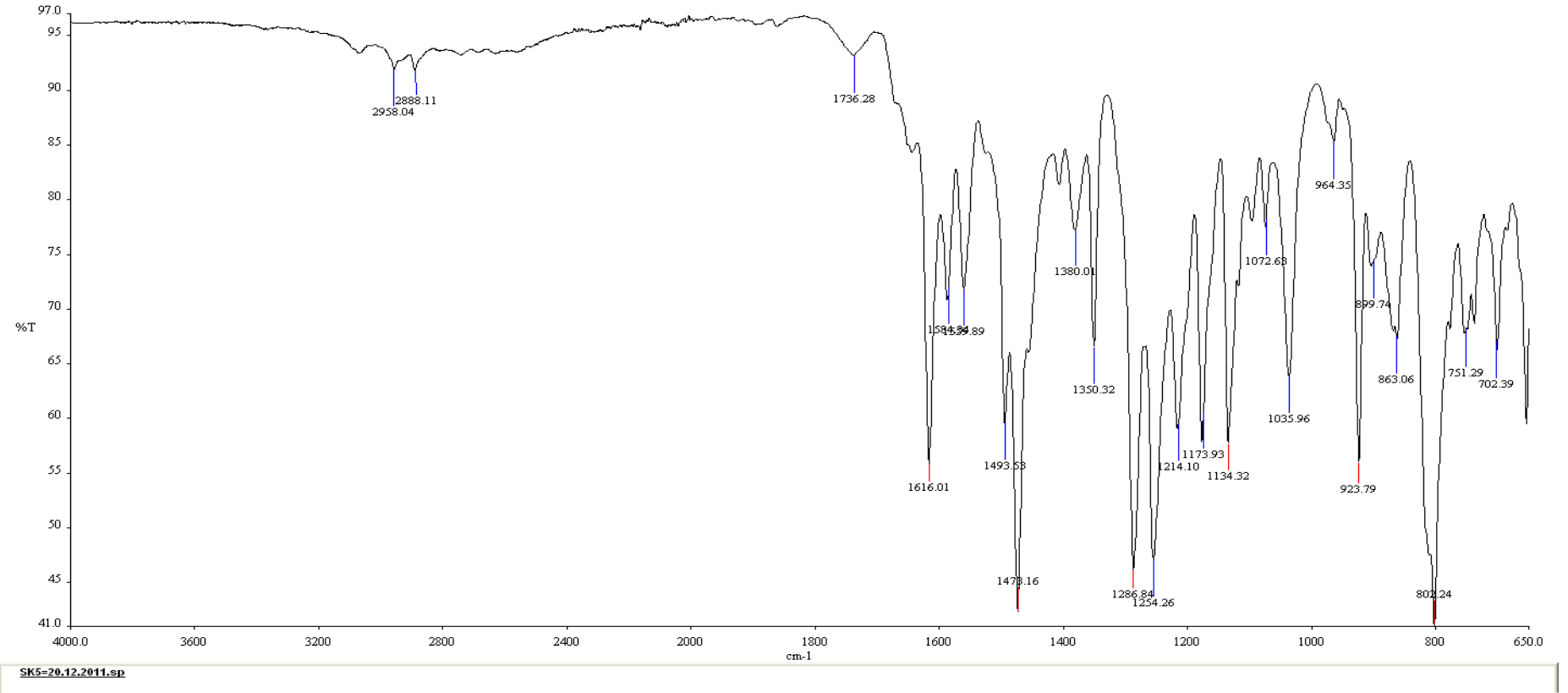


Çizelge 7.4. SK3 IR spektrumu

## 7. Spektrumlar

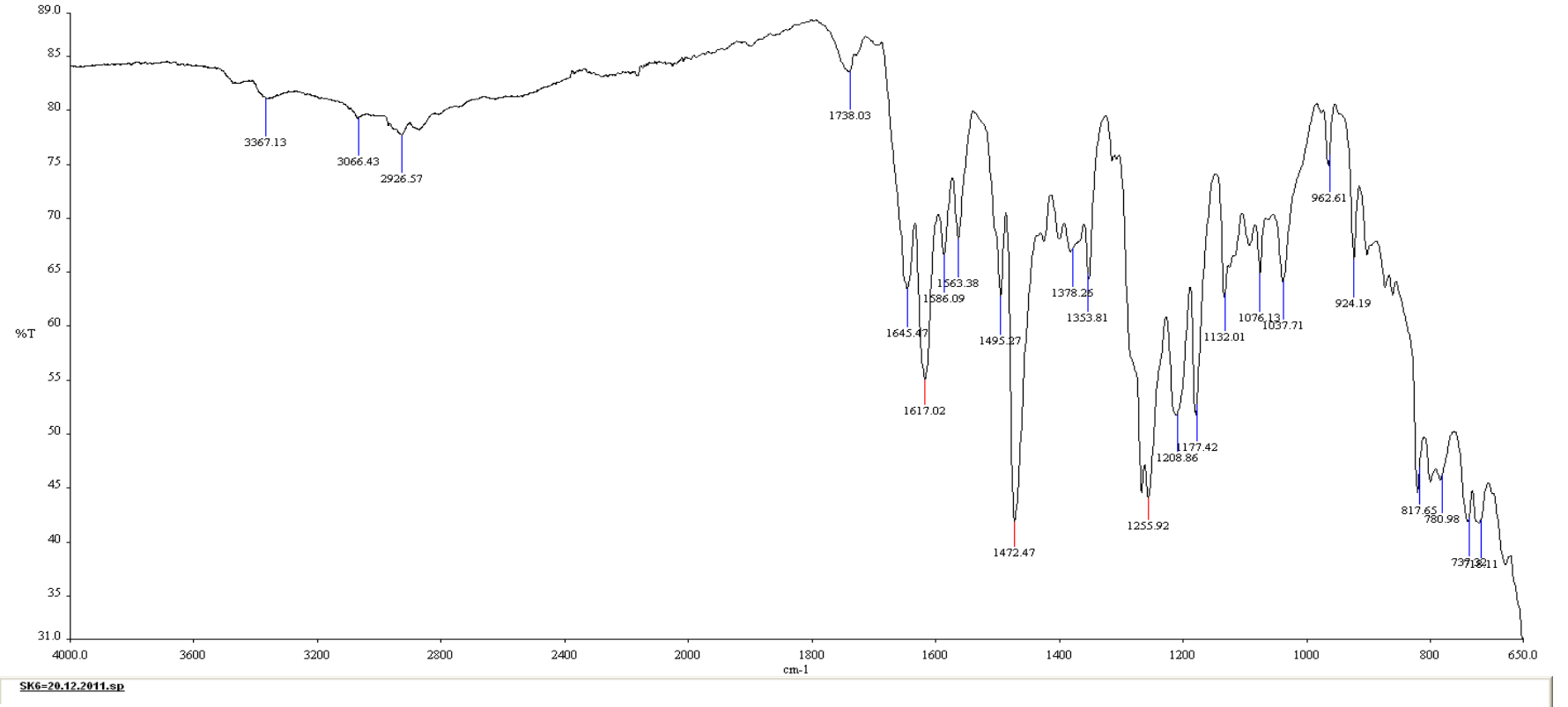


Çizelge 7.5. SK4 IR spektrumu

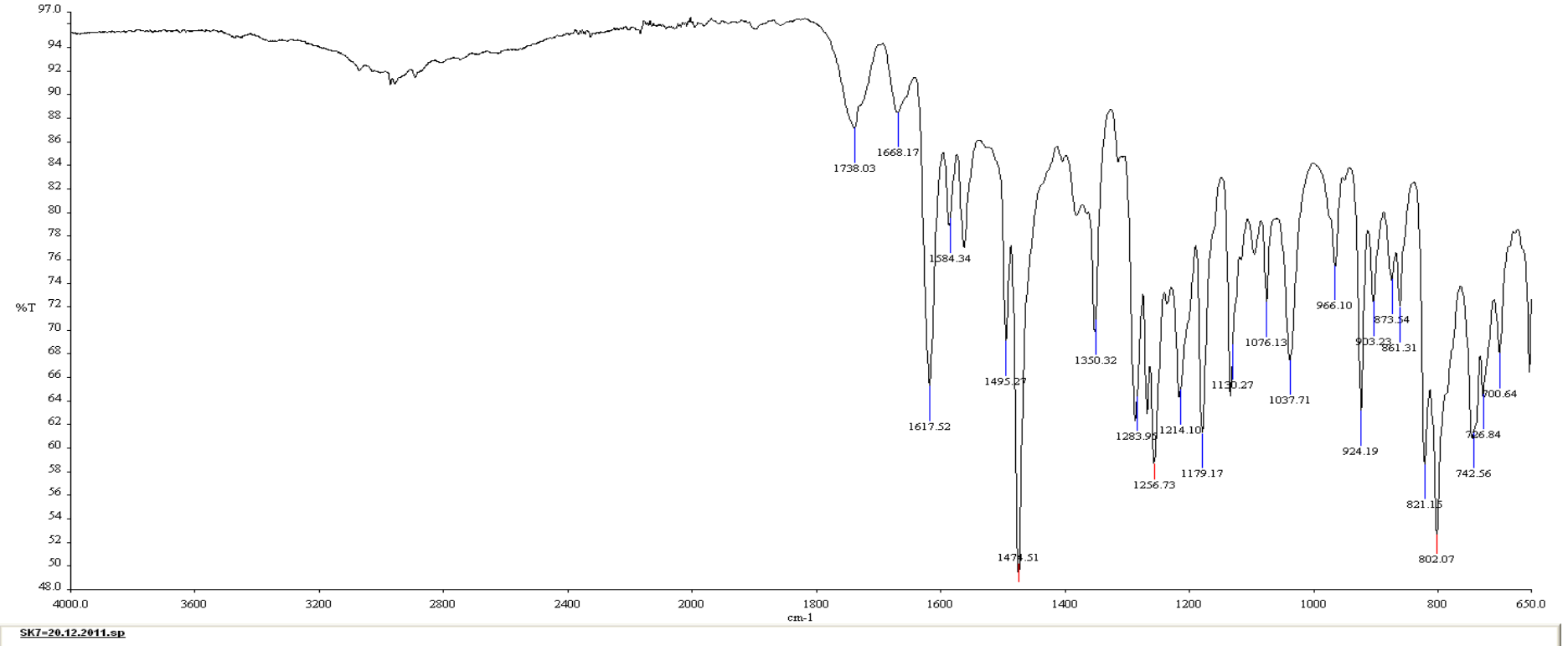


Çizelge 7.6 SK5 IR spektrumu

## 7. Spektrumlar

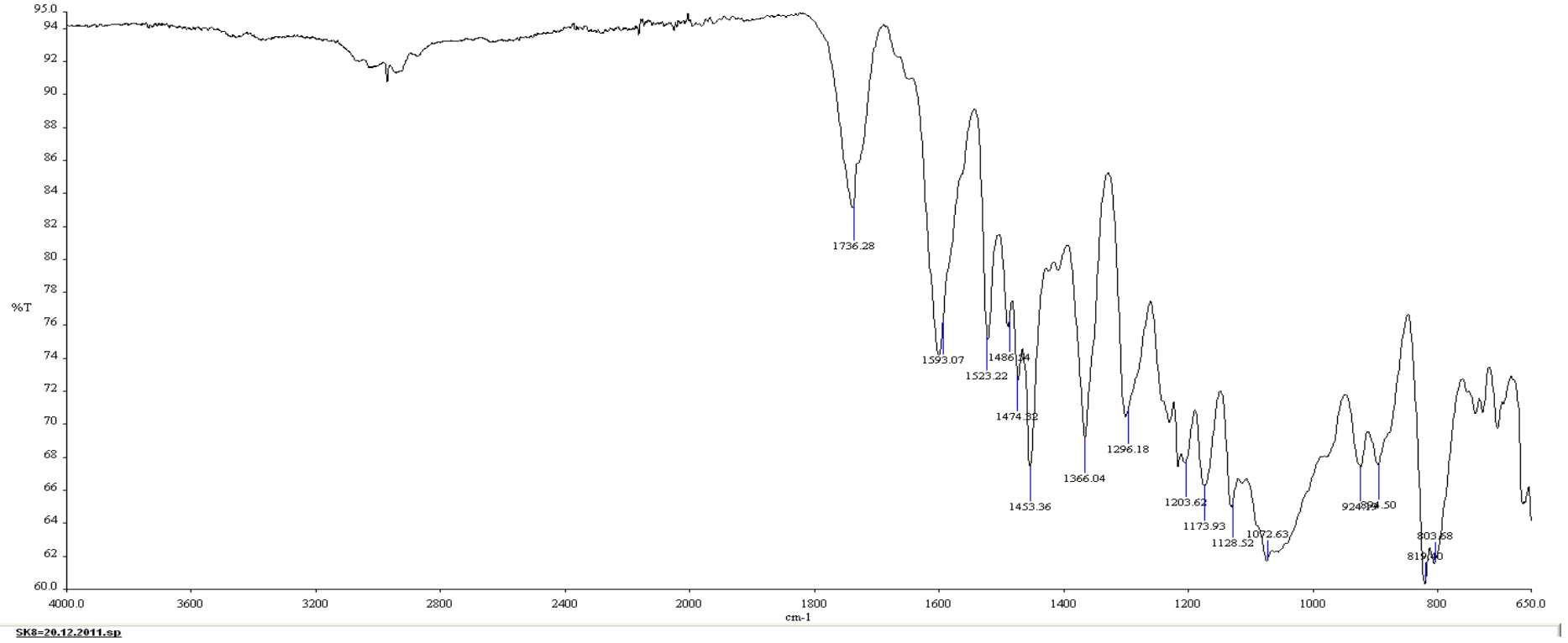


Çizelge 7.7. SK6 IR spektrumu



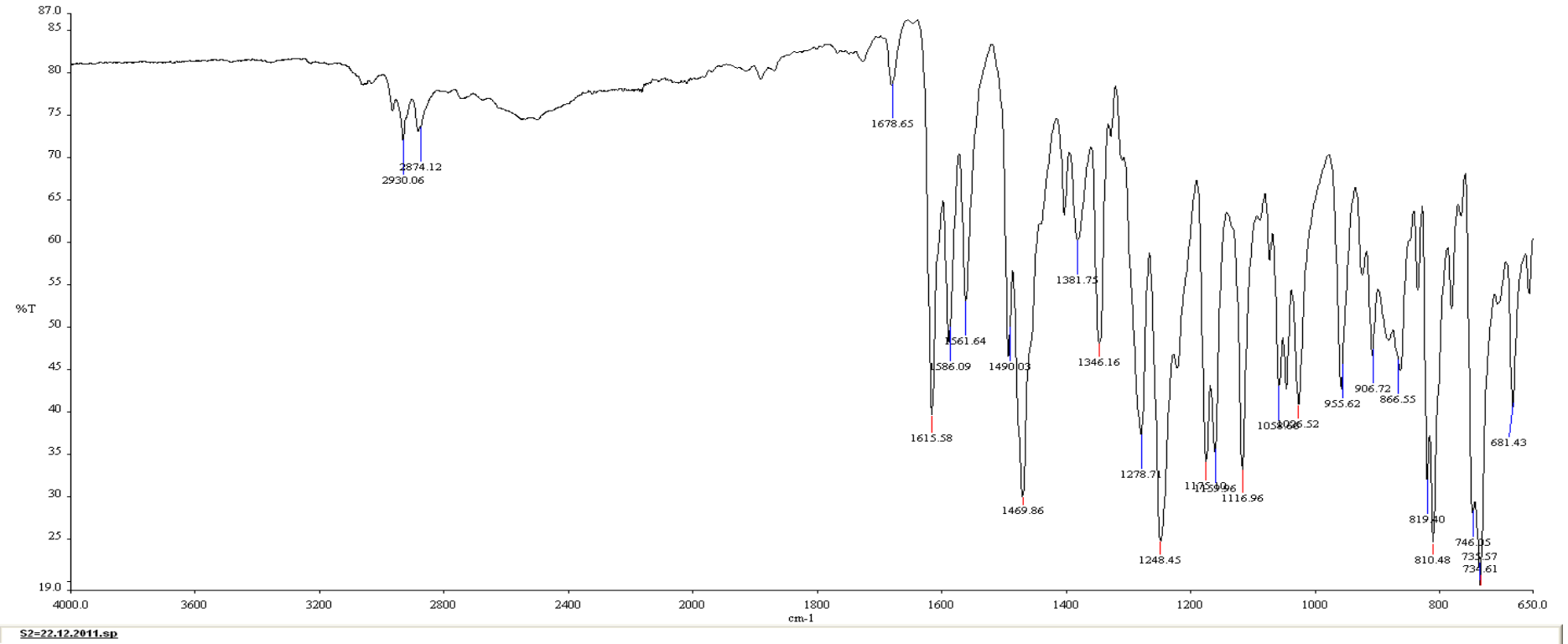
Çizelge 7.8. SK7 IR spektrumu

## 7. Spektrumlar



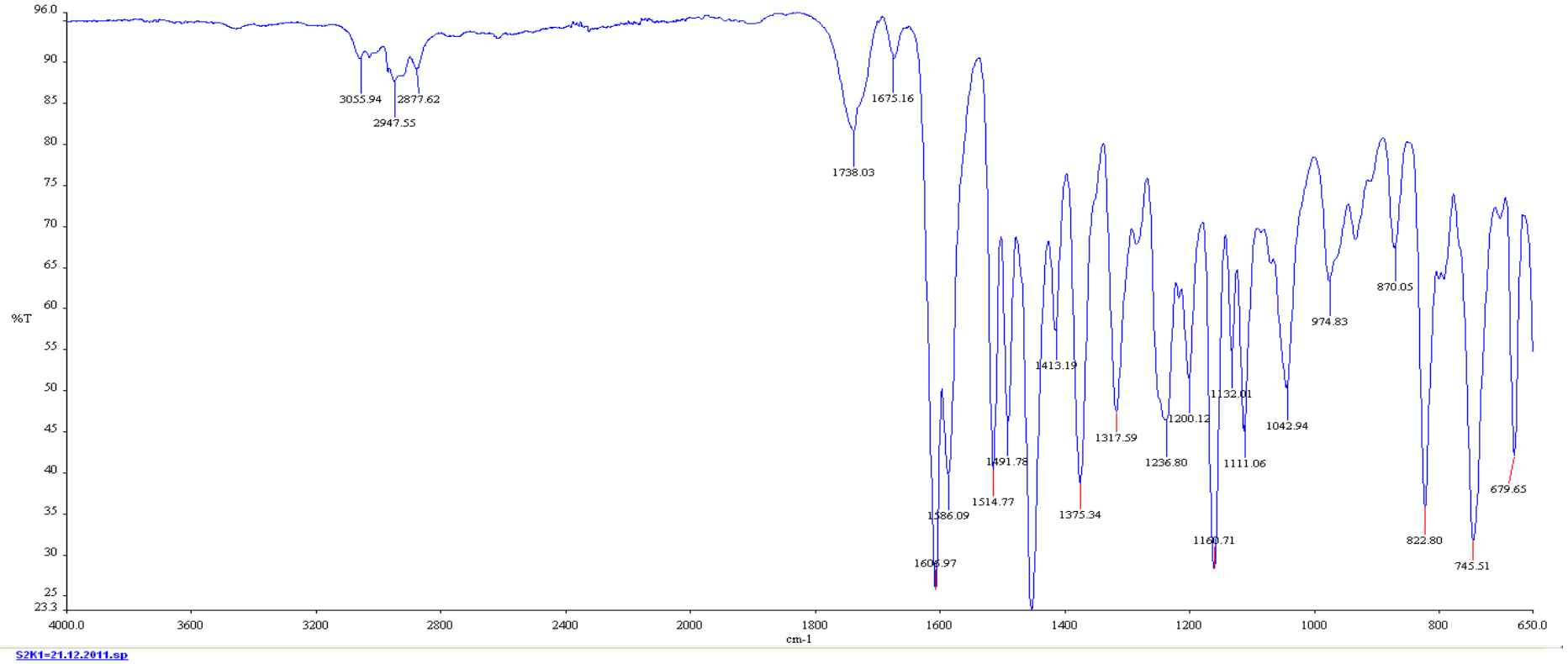
Çizelge 7.9. SK8 IR spektrumu



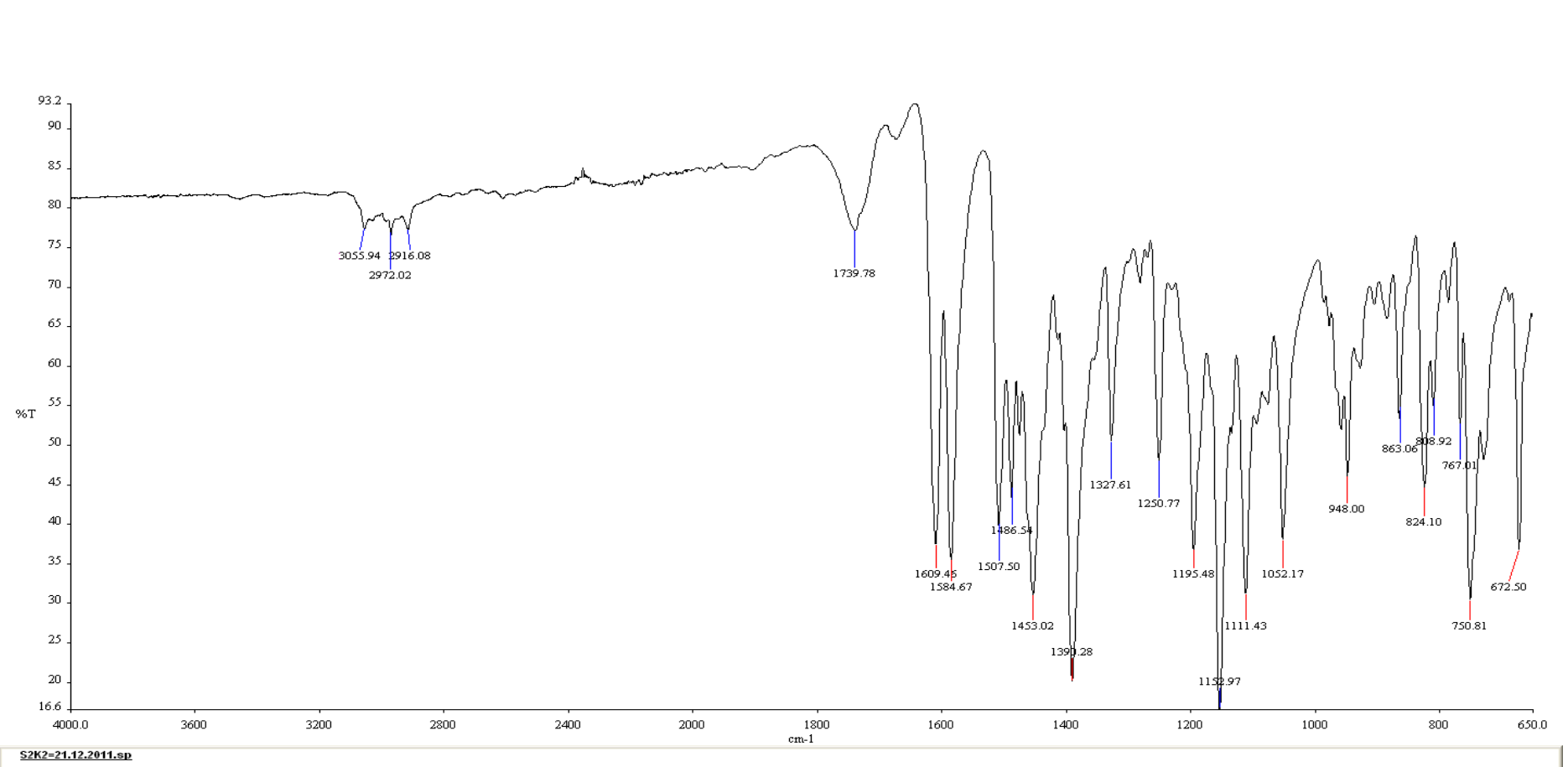


Çizelge 7.10. S2 IR spektrumu

## 7. Spektrumlar

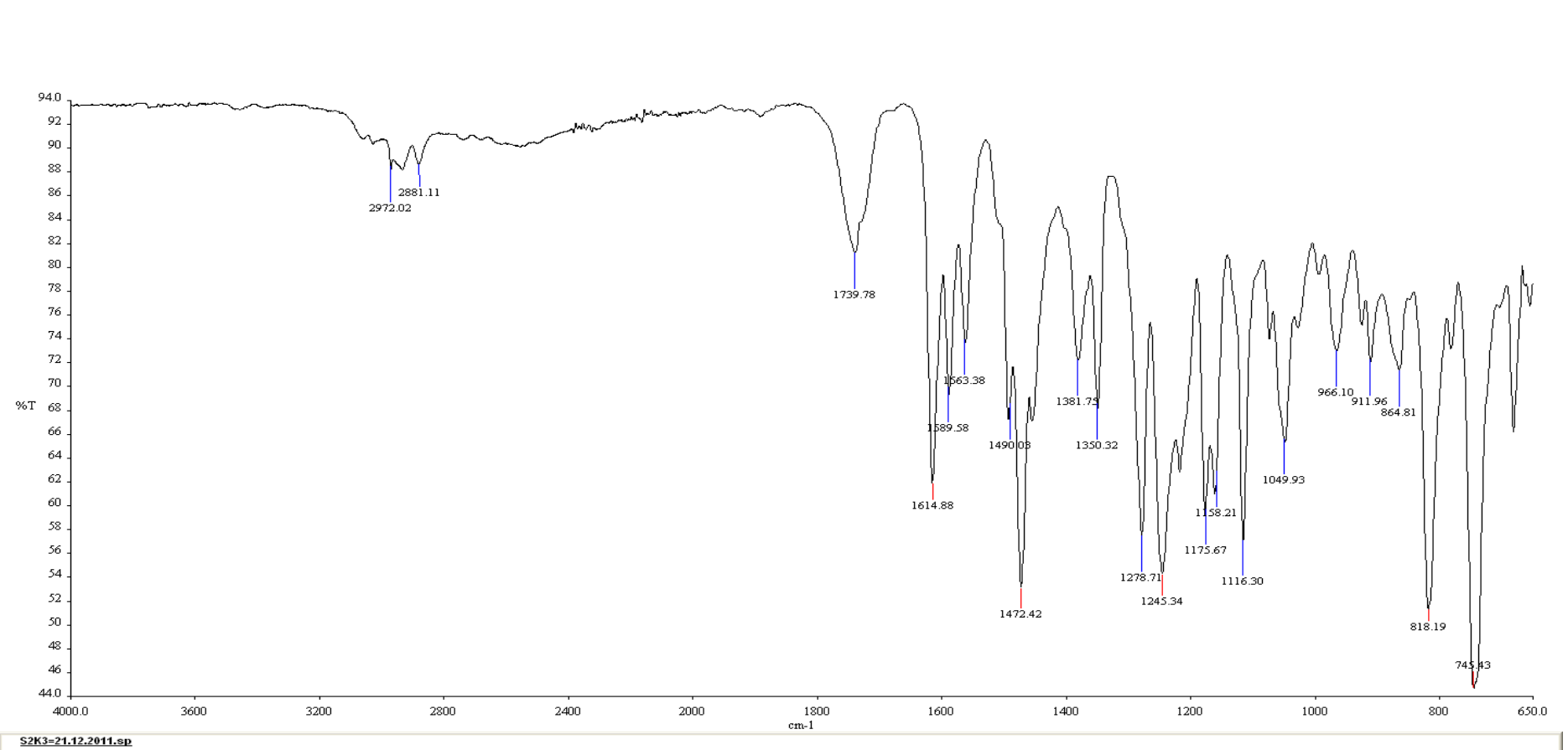


Çizelge 7.11. S2K1 IR spektrumu

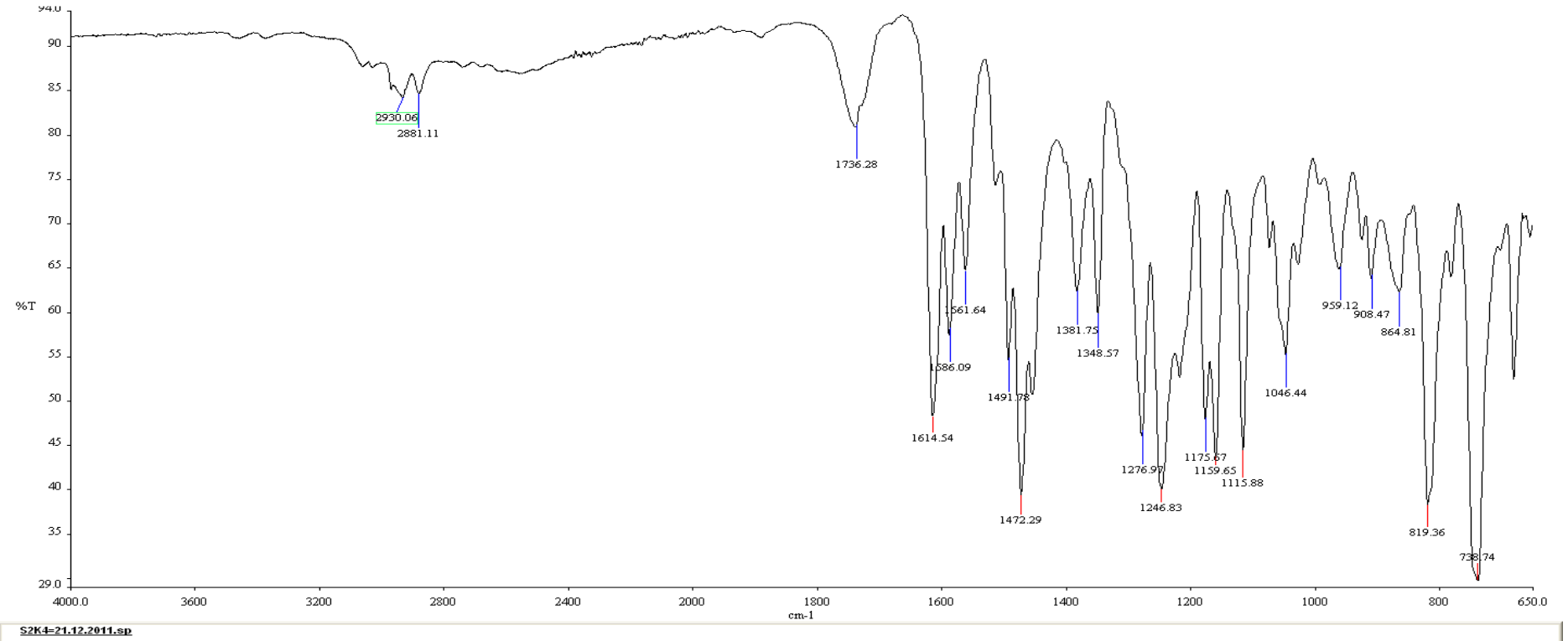


Çizelge 7.12. S2K2 IR spektrumu

## 7. Spektrumlar

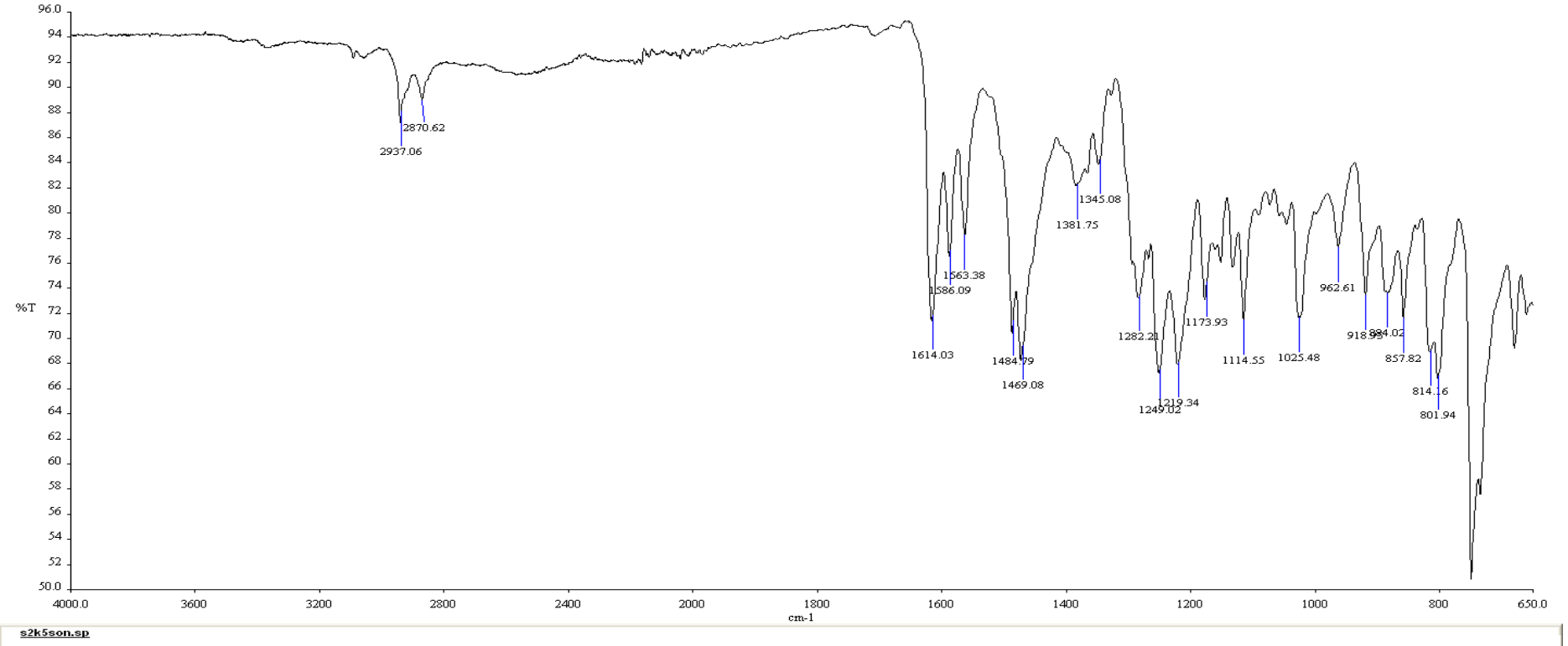


Çizelge 7.13. S2K3 IR spektrumu

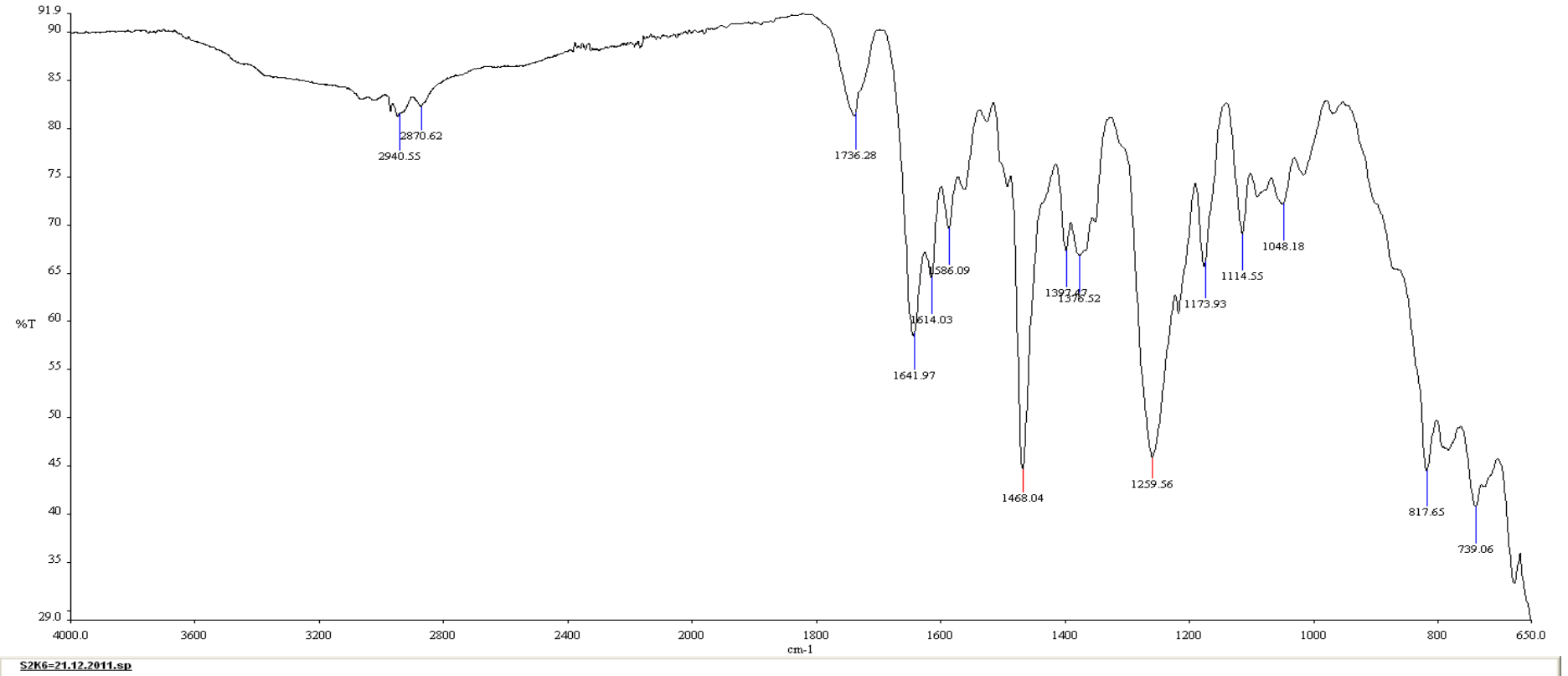


Çizelge 7.14. S2K4 IR spektrumu

## 7. Spektrumlar

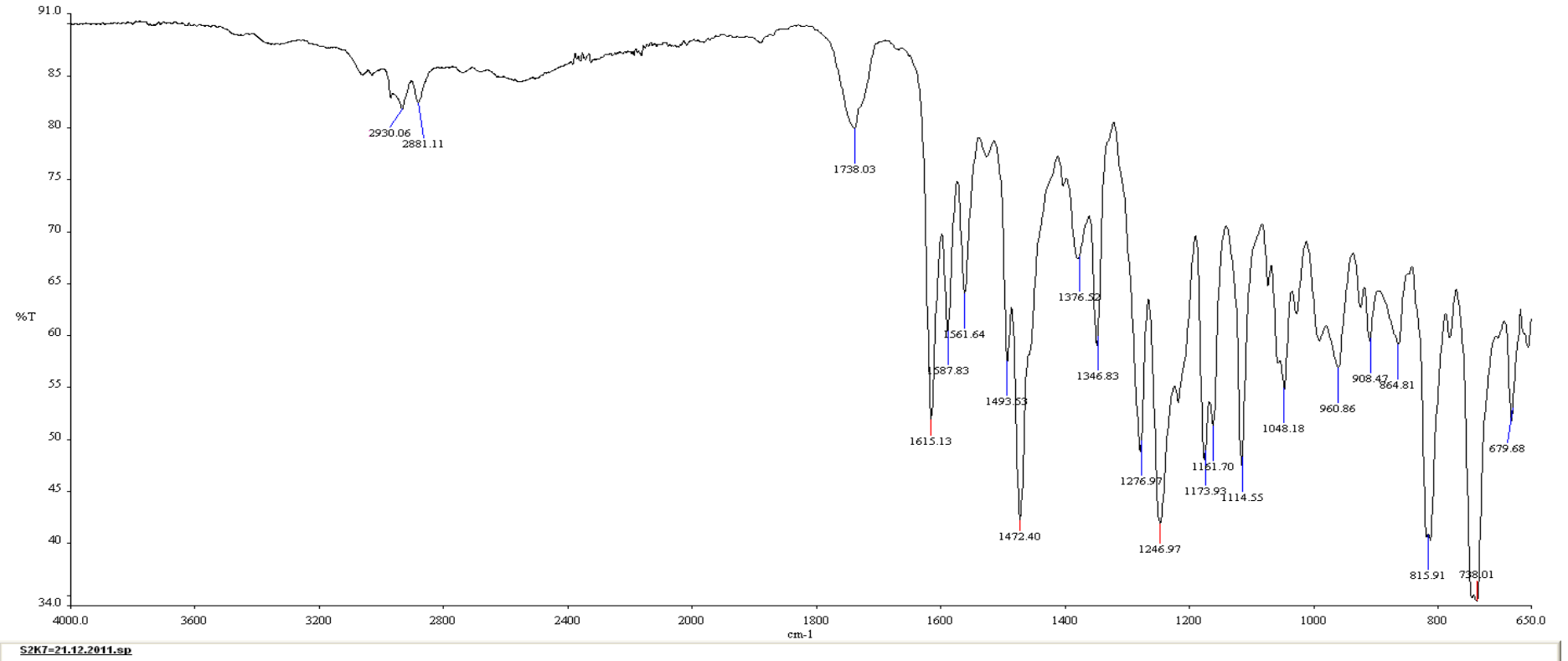


Çizelge 7.15. S2K5 IR spektrumu



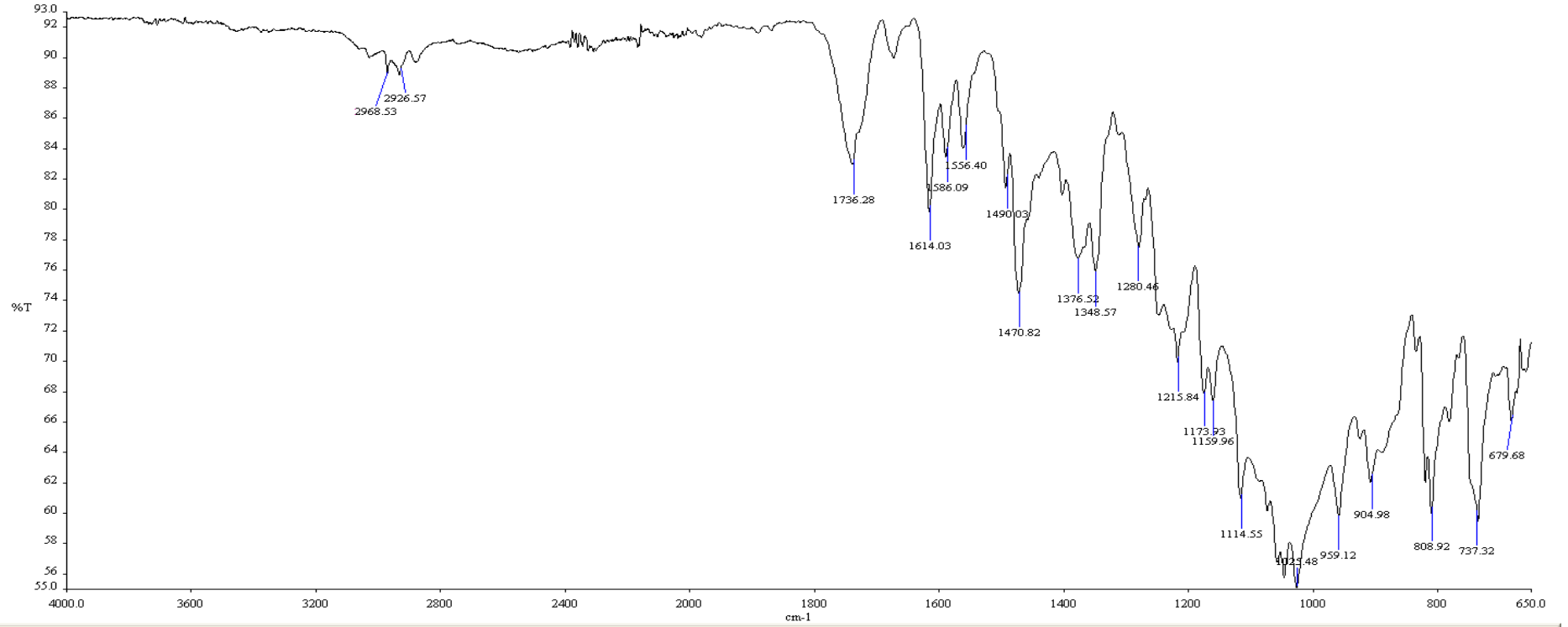
Çizelge 7.16. S2K6 IR spektrumu

## 7. Spektrumlar



Çizelge 7.17. S2K7 IR spektrumu

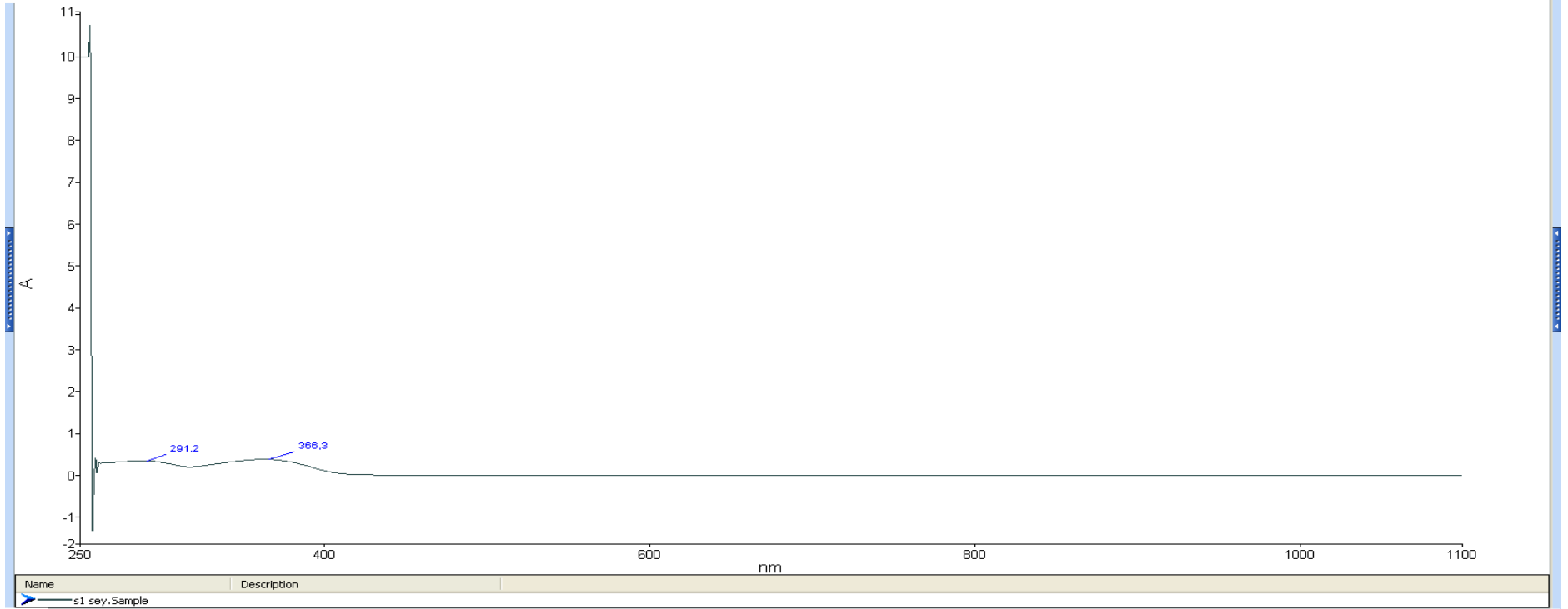




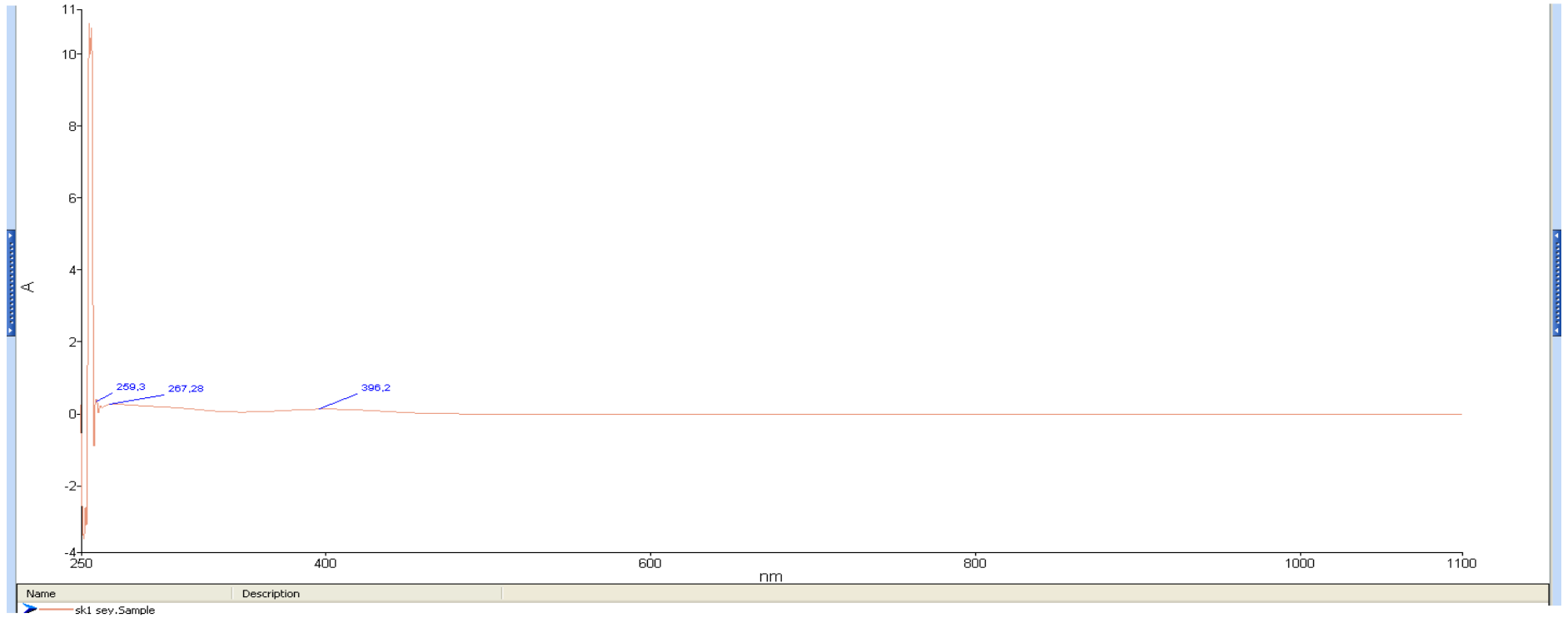
S2K8=21.12.2011.sp

Çizelge 7.18. S2K8 IR spektrumu

## 7. Spektrumlar

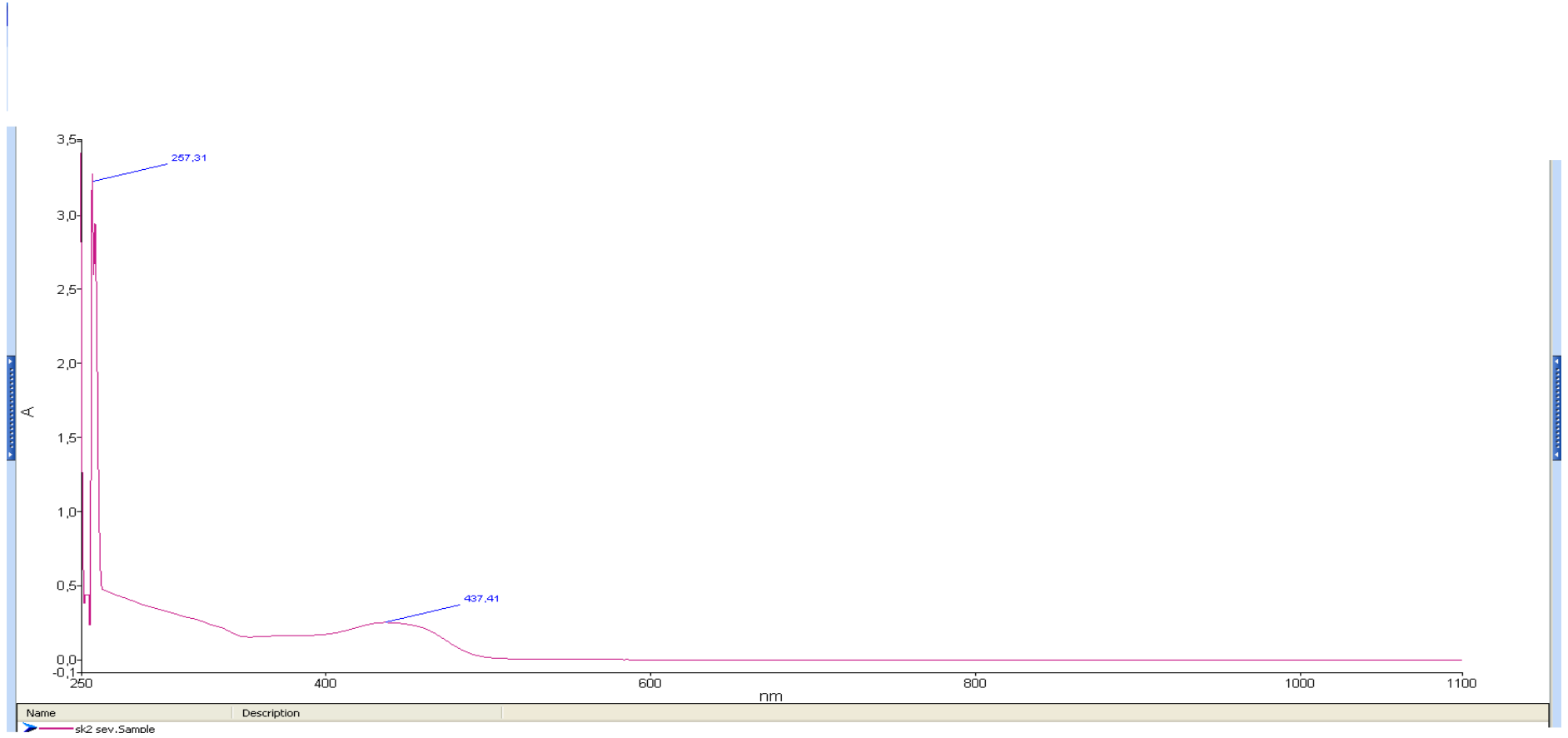


Çizelge 7.19. S1 UV spektrumu

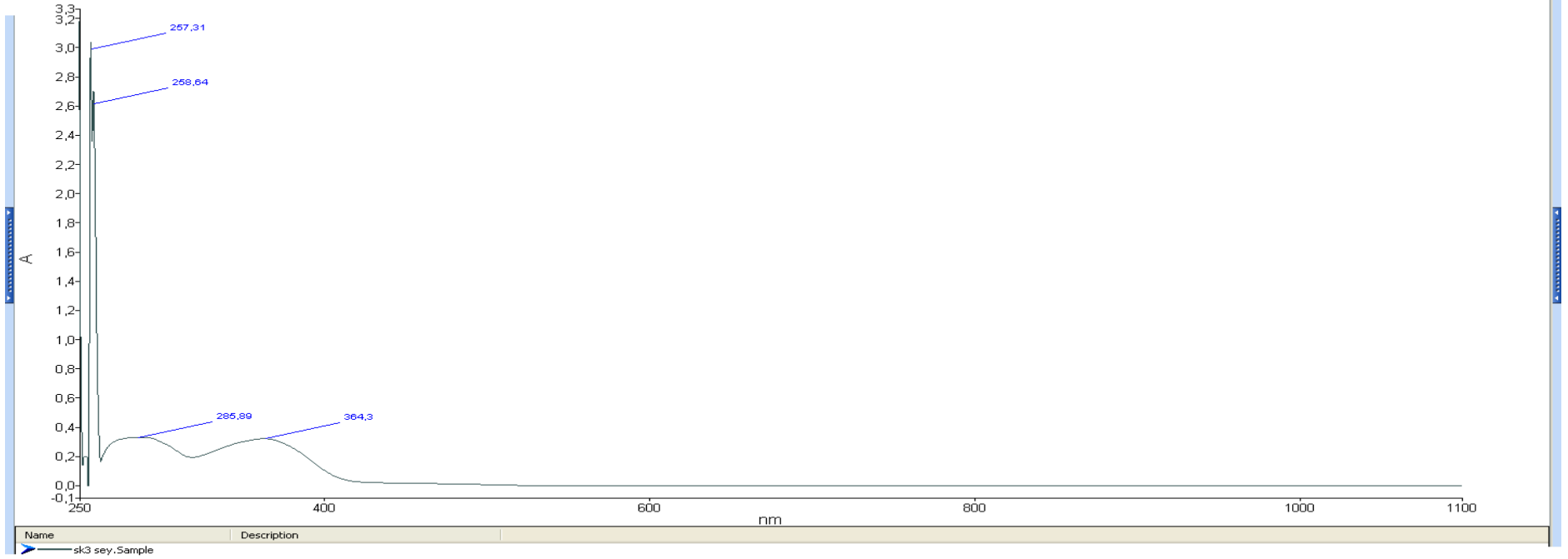


Çizelge 7.20. SK1 UV spektrumu

## 7. Spektrumlar

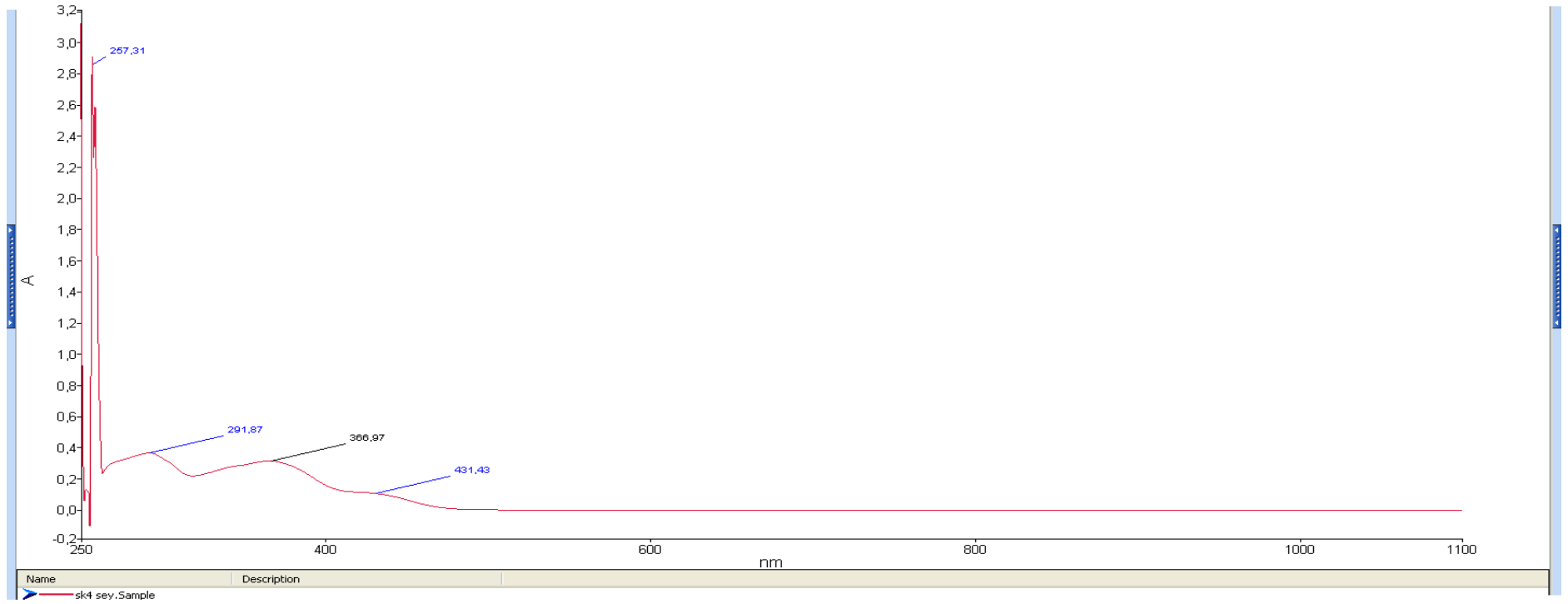


Çizelge 7.21. SK2 UV spektrumu

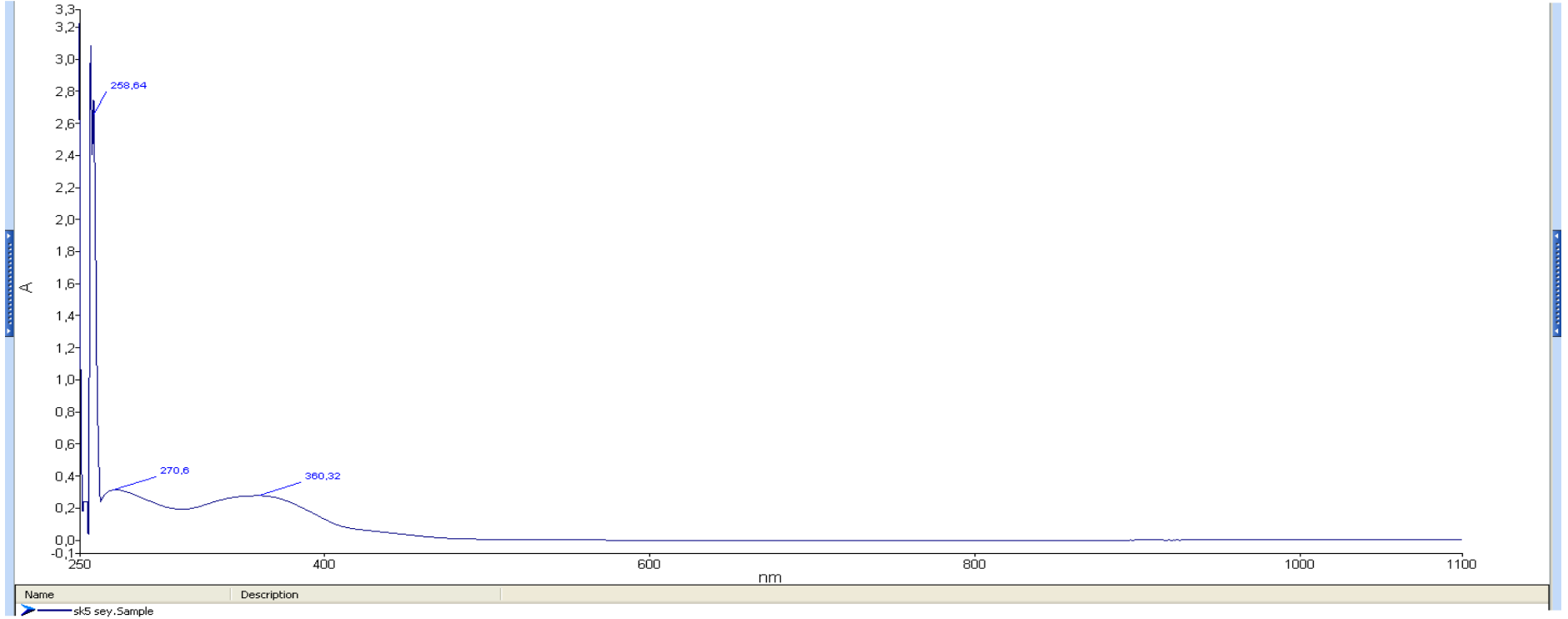


Çizelge 7.22. SK3 UV spektrumu

## 7. Spektrumlar

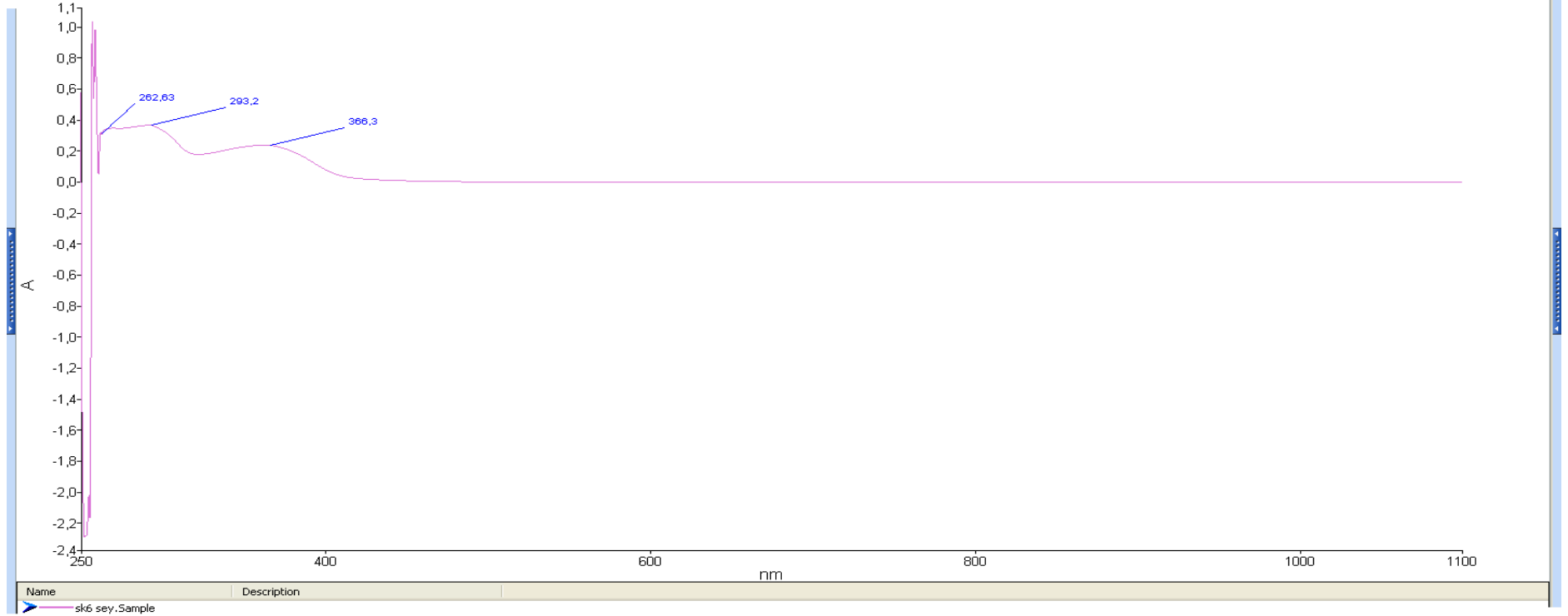


Çizelge 7.23. SK4 UV spektrumu



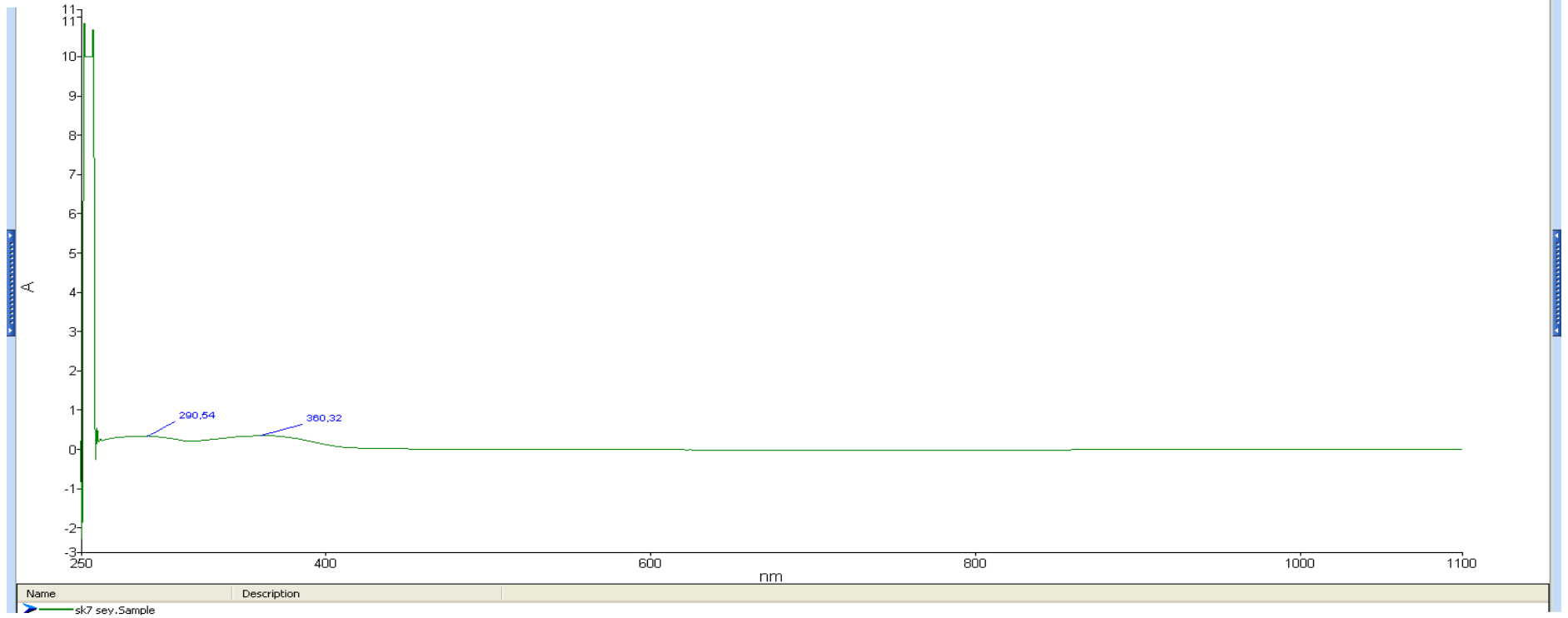
Çizelge 7.24. SK5 UV spektrumu

## 7. Spektrumlar



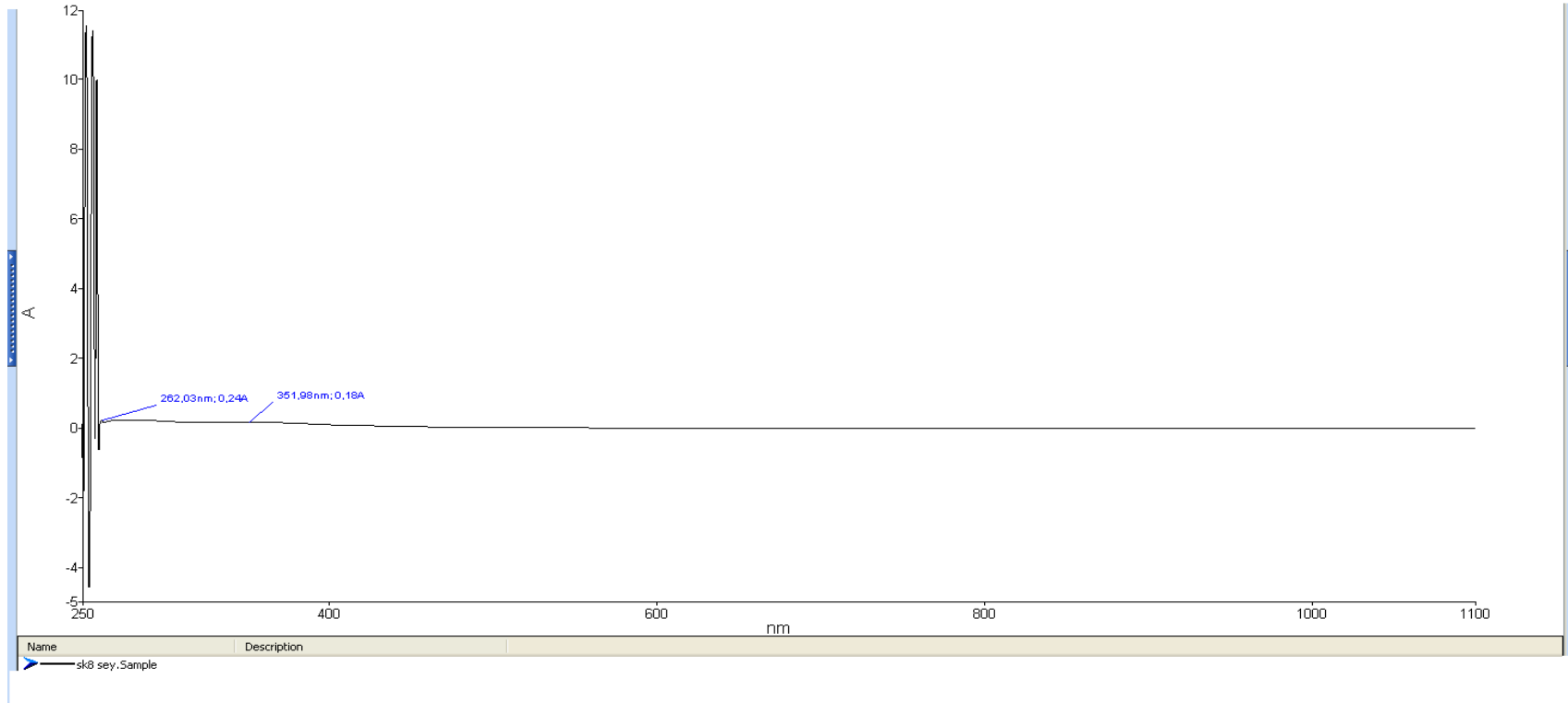
Çizelge 7.25. SK6 UV spektrumu



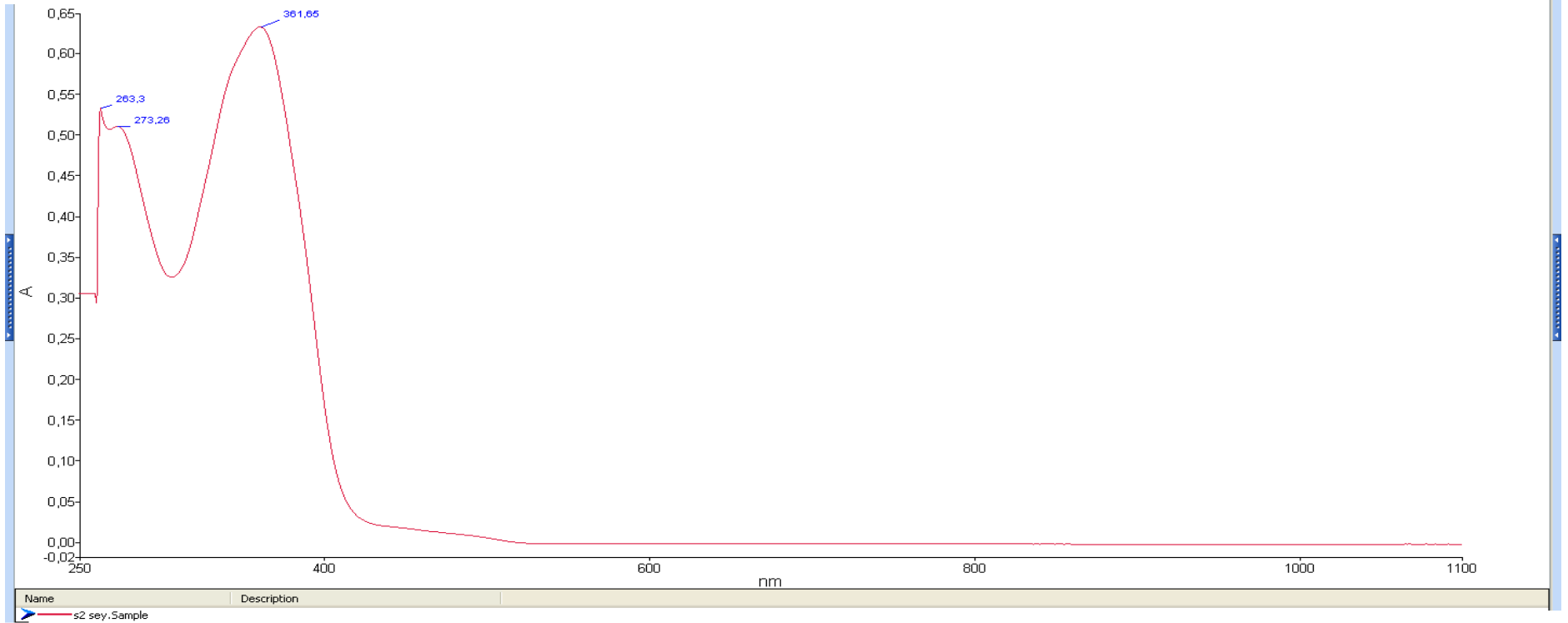


Çizelge 7.26. SK7 UV spektrumu

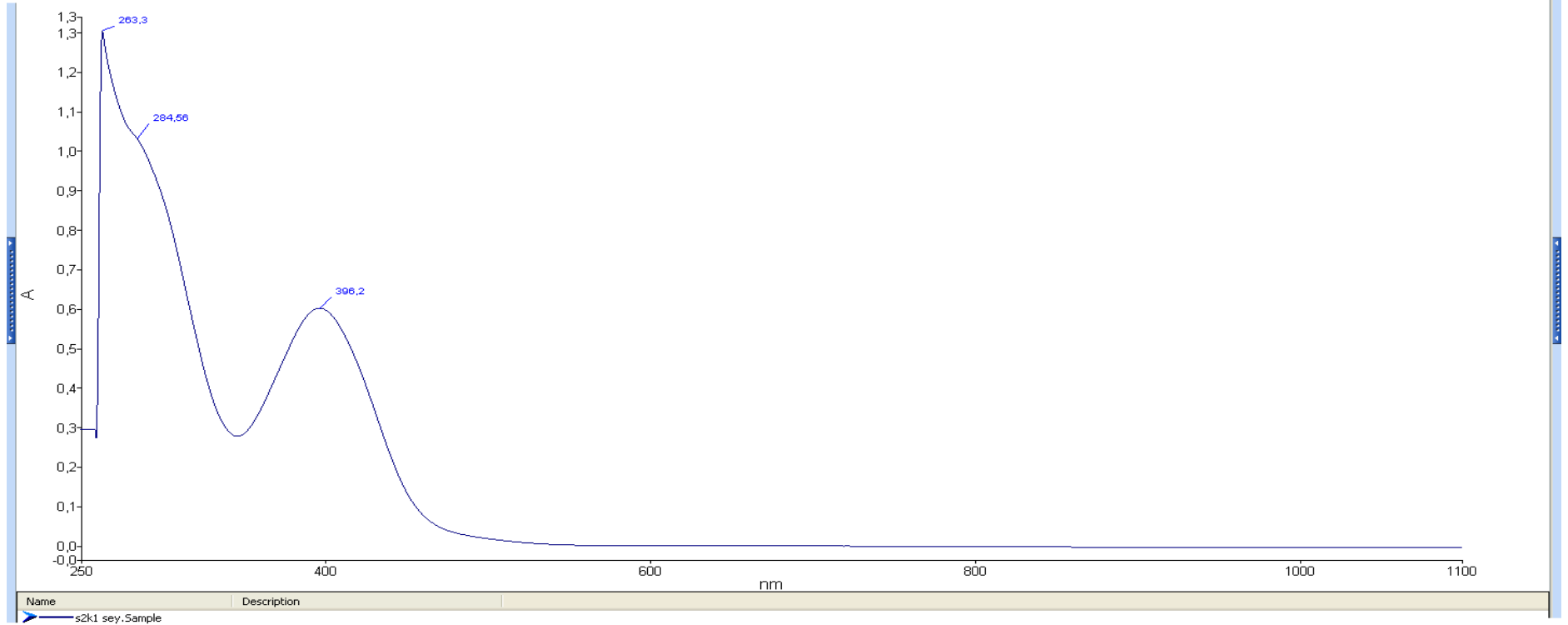
## 7. Spektrumlar



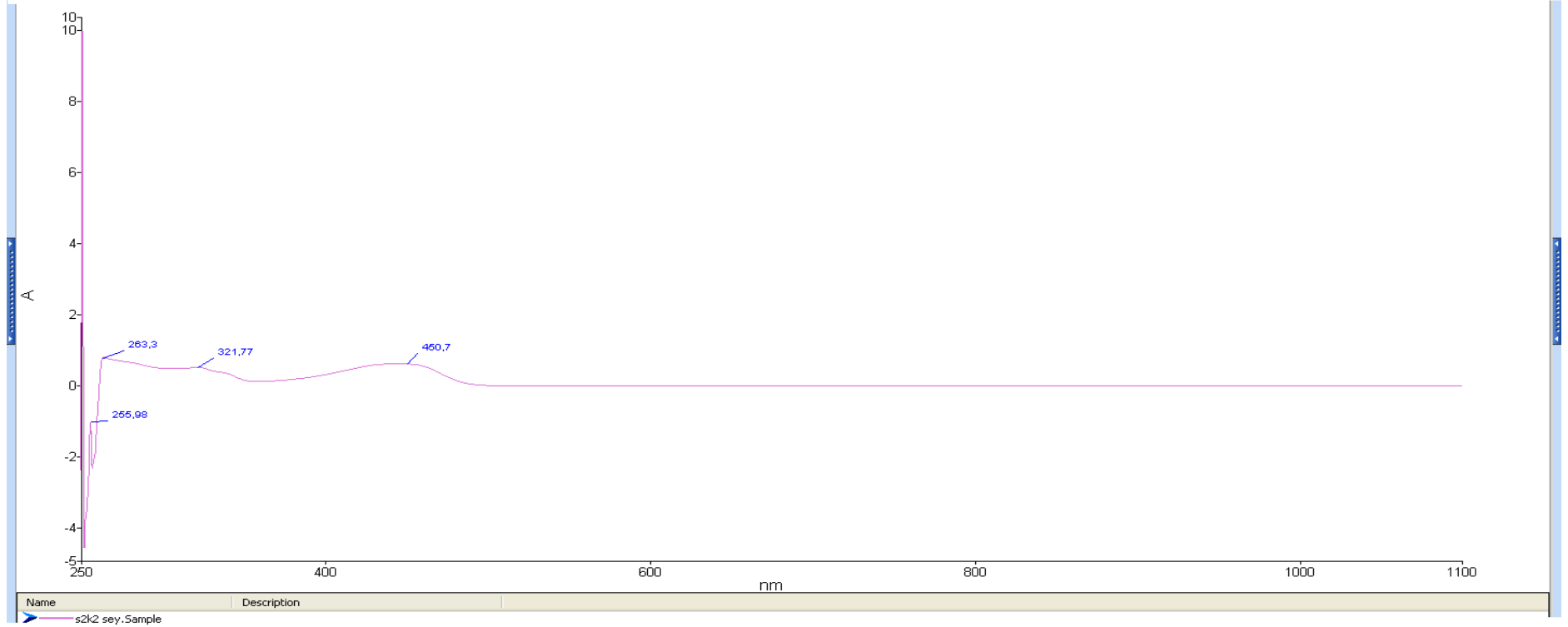
Çizelge 7.27. SK8 UV spektrumu



Çizelge 7.28. S2 UV spektrumu

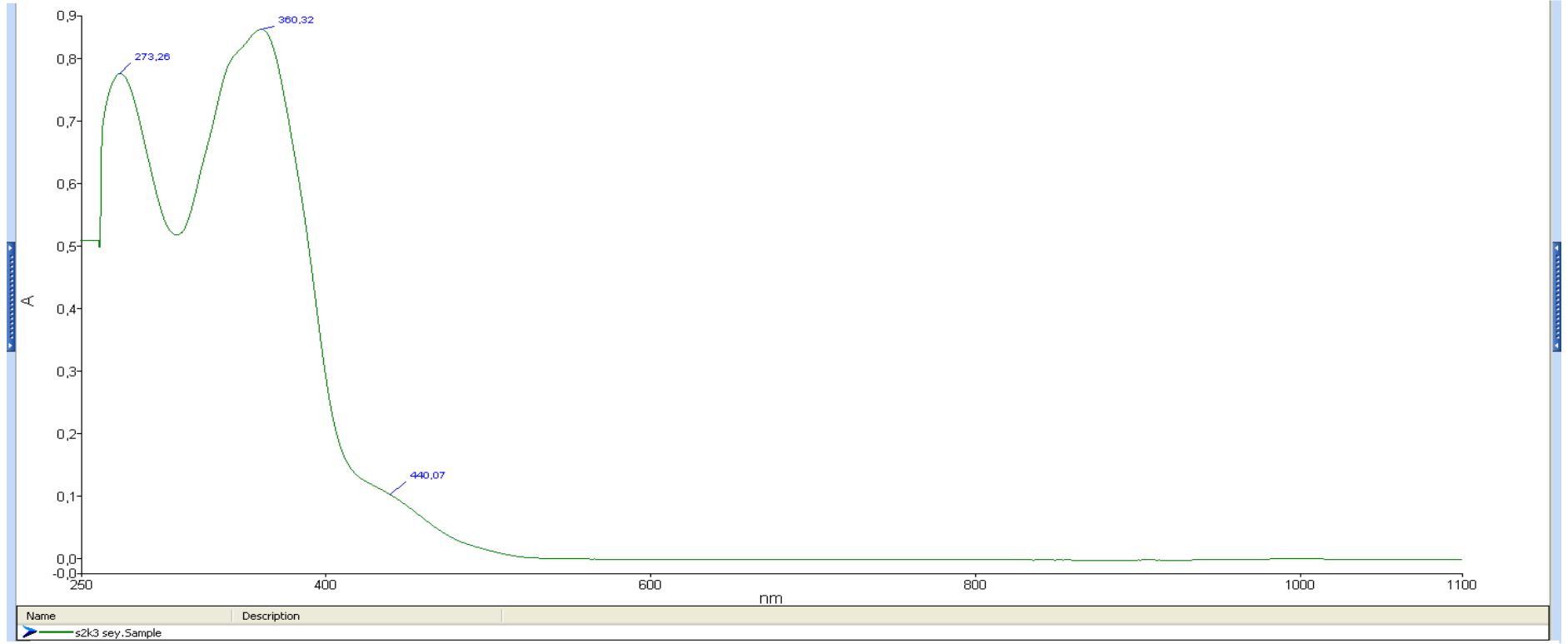


Çizelge 7.29. S2K1 UV spektrumu

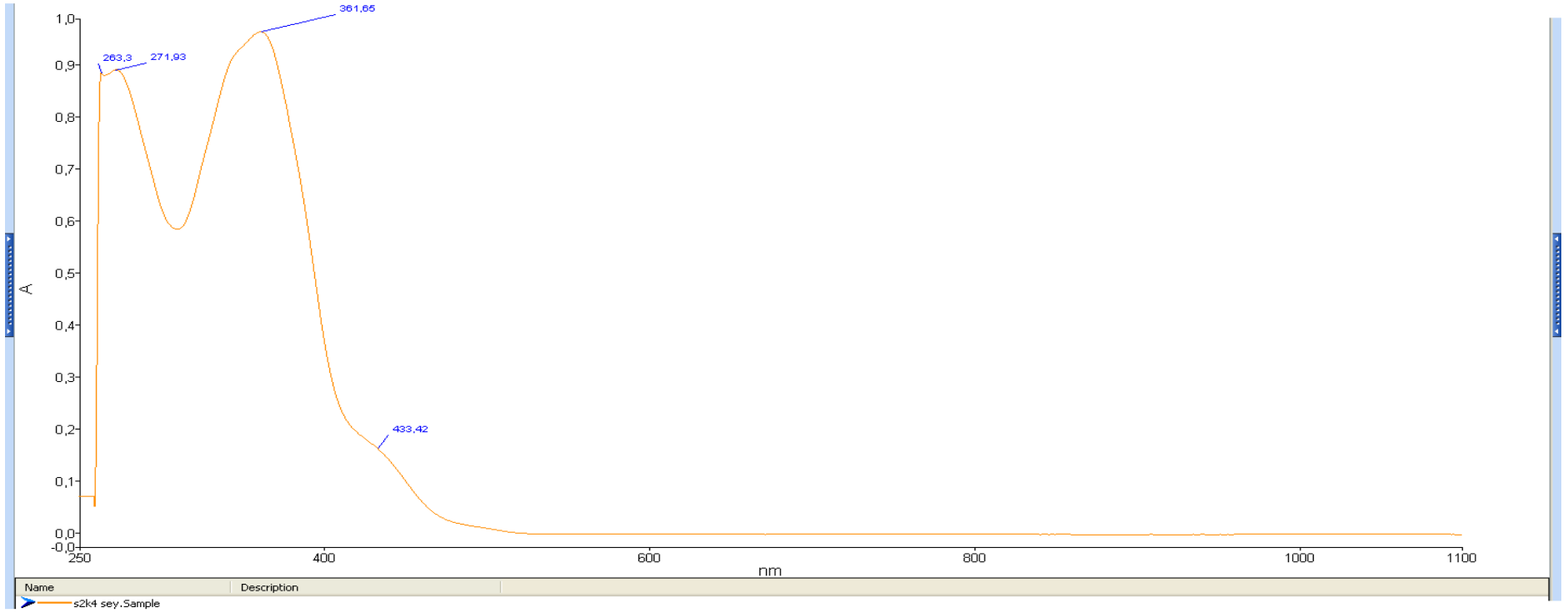


Çizelge 7.30. S2K2 UV spektrumu

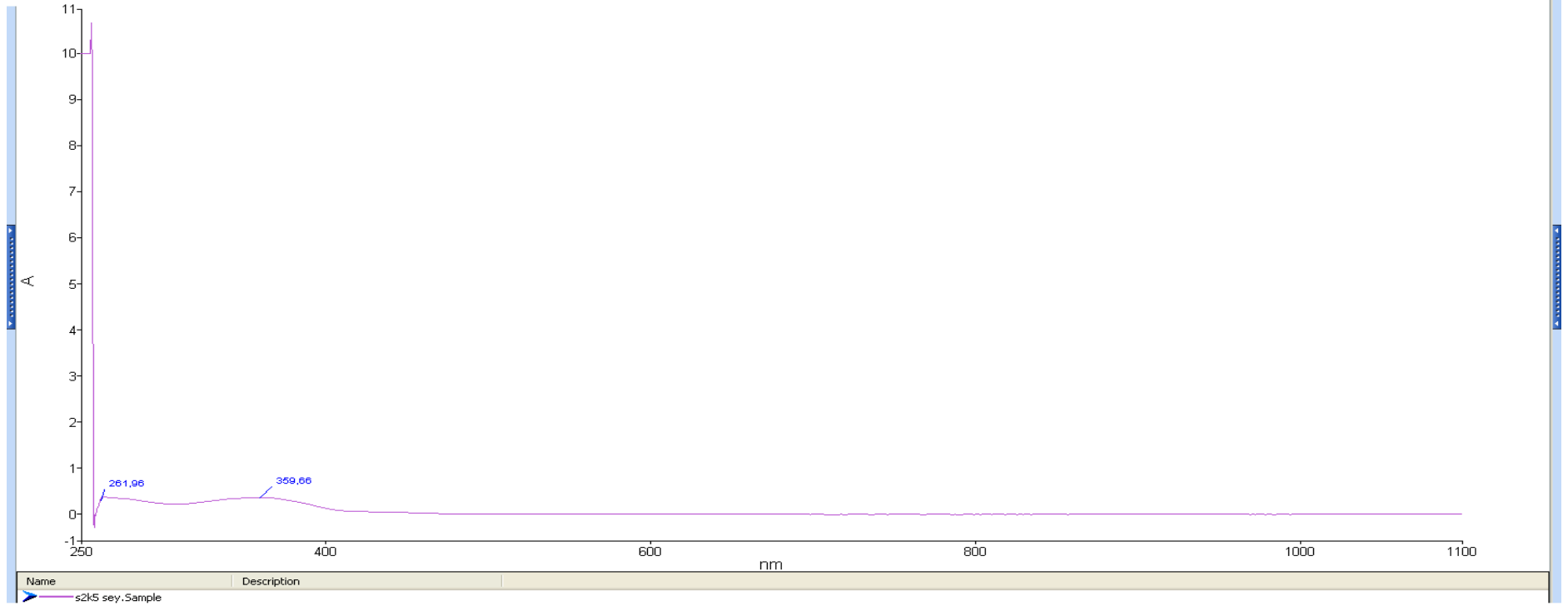
## 7. Spektrumlar



Çizelge 7.31. S2K3 UV spektrumu

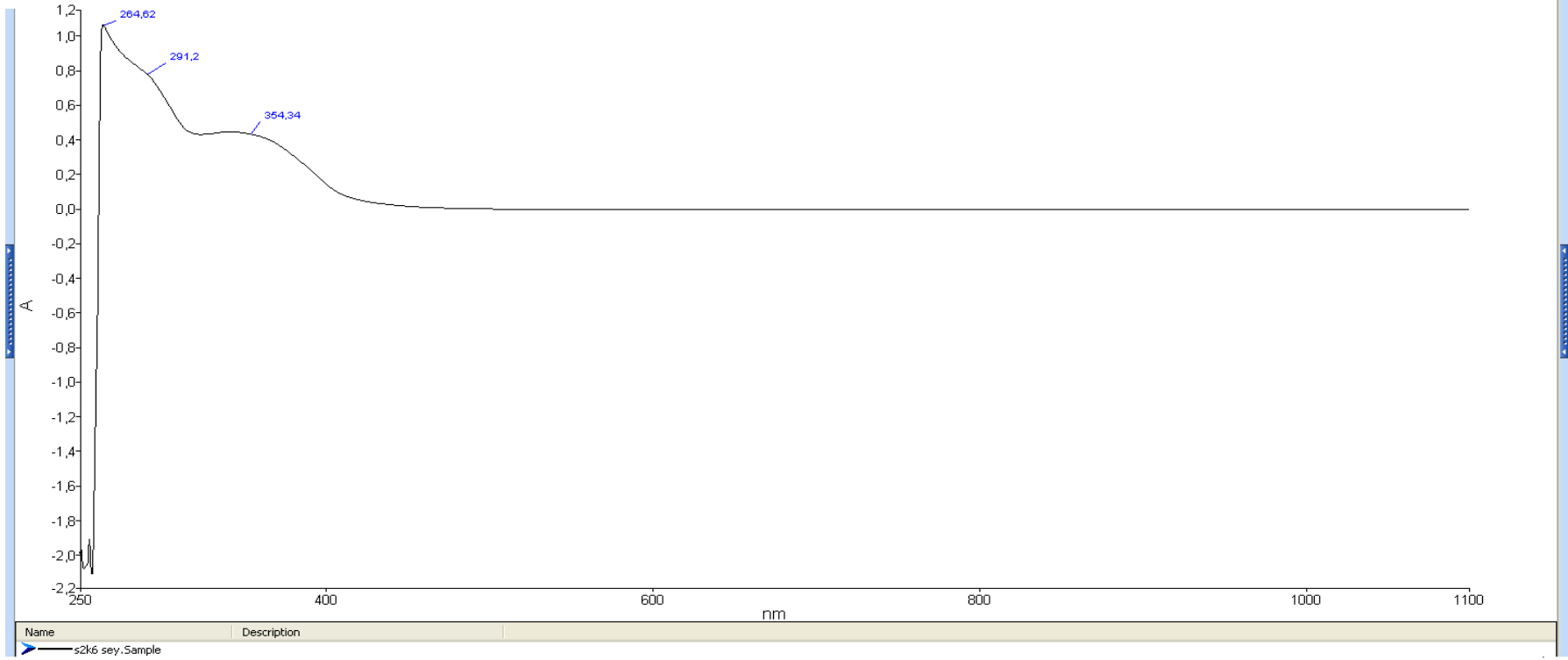


Çizelge 7.32. S2K4 UV spektrumu

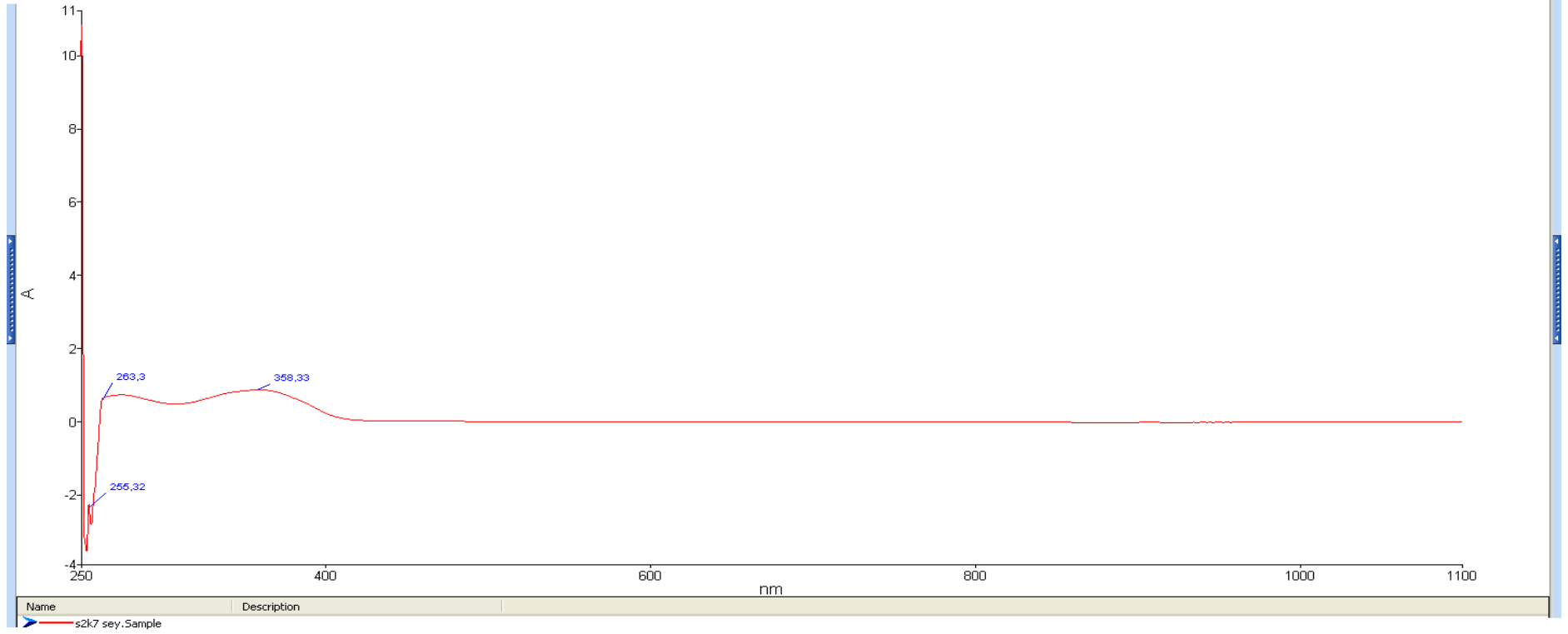


Çizelge 7.33. S2K5 UV spektrumu

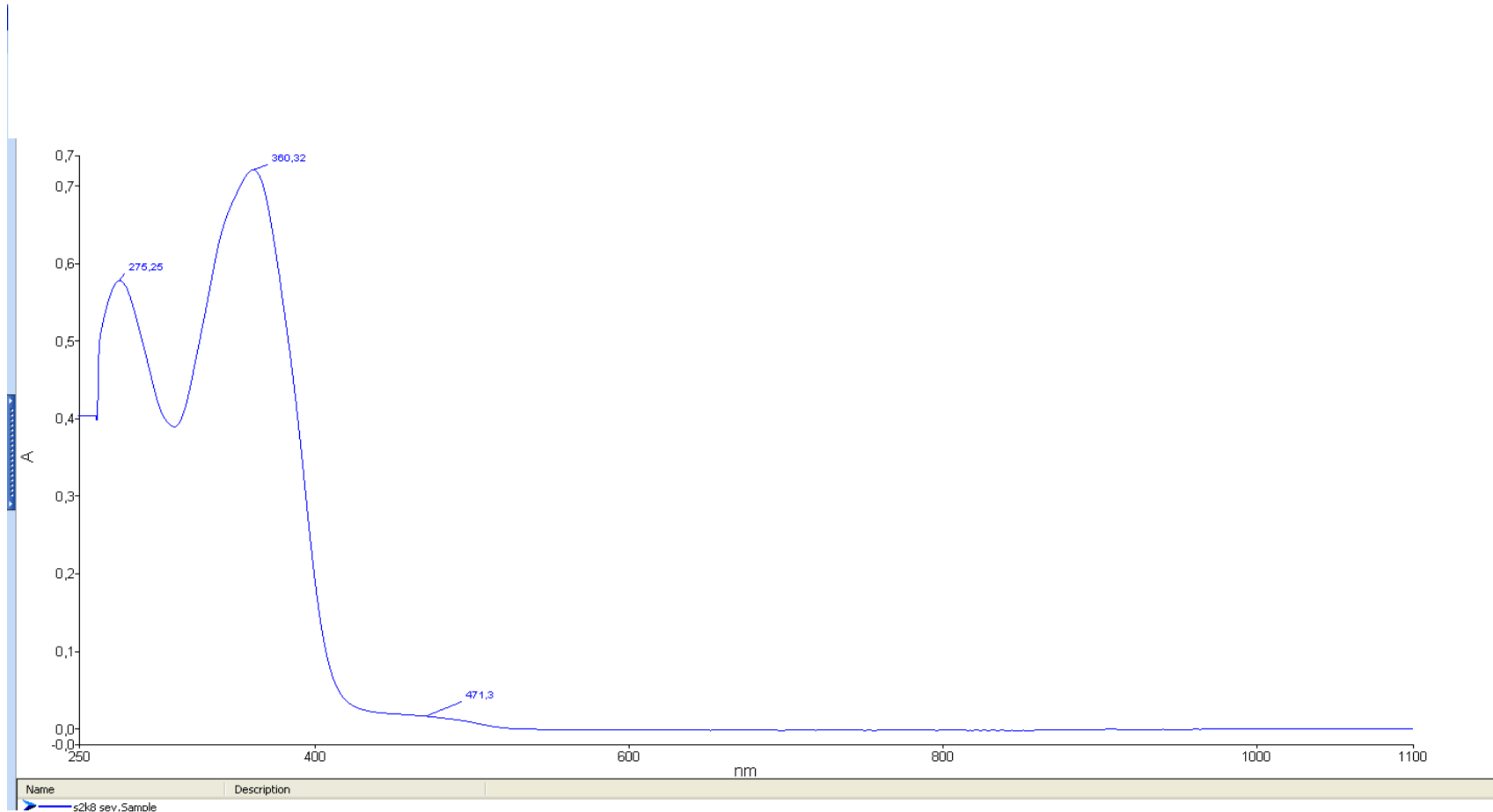




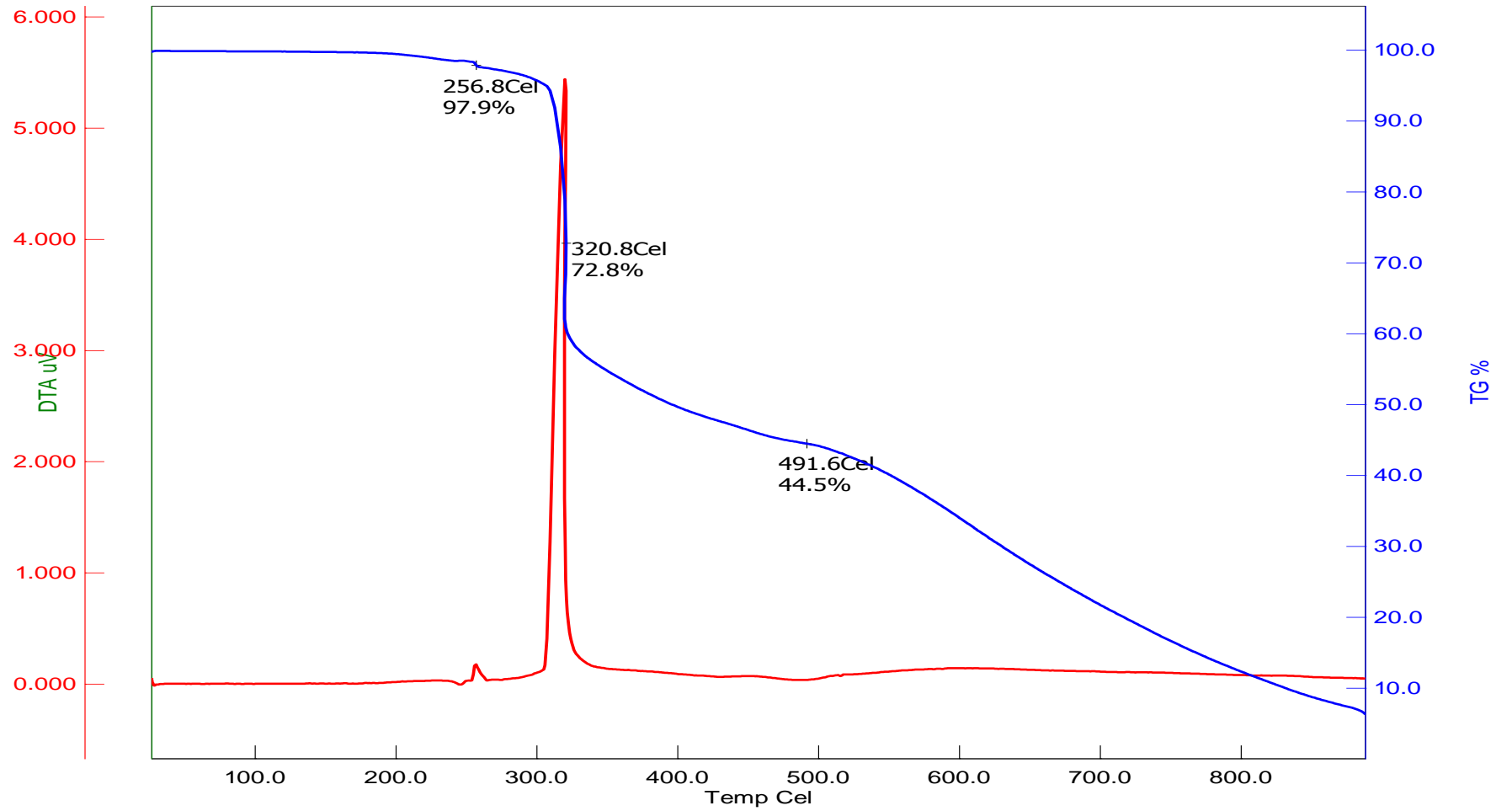
Çizelge 7.34. S2K6 UV spektrumu



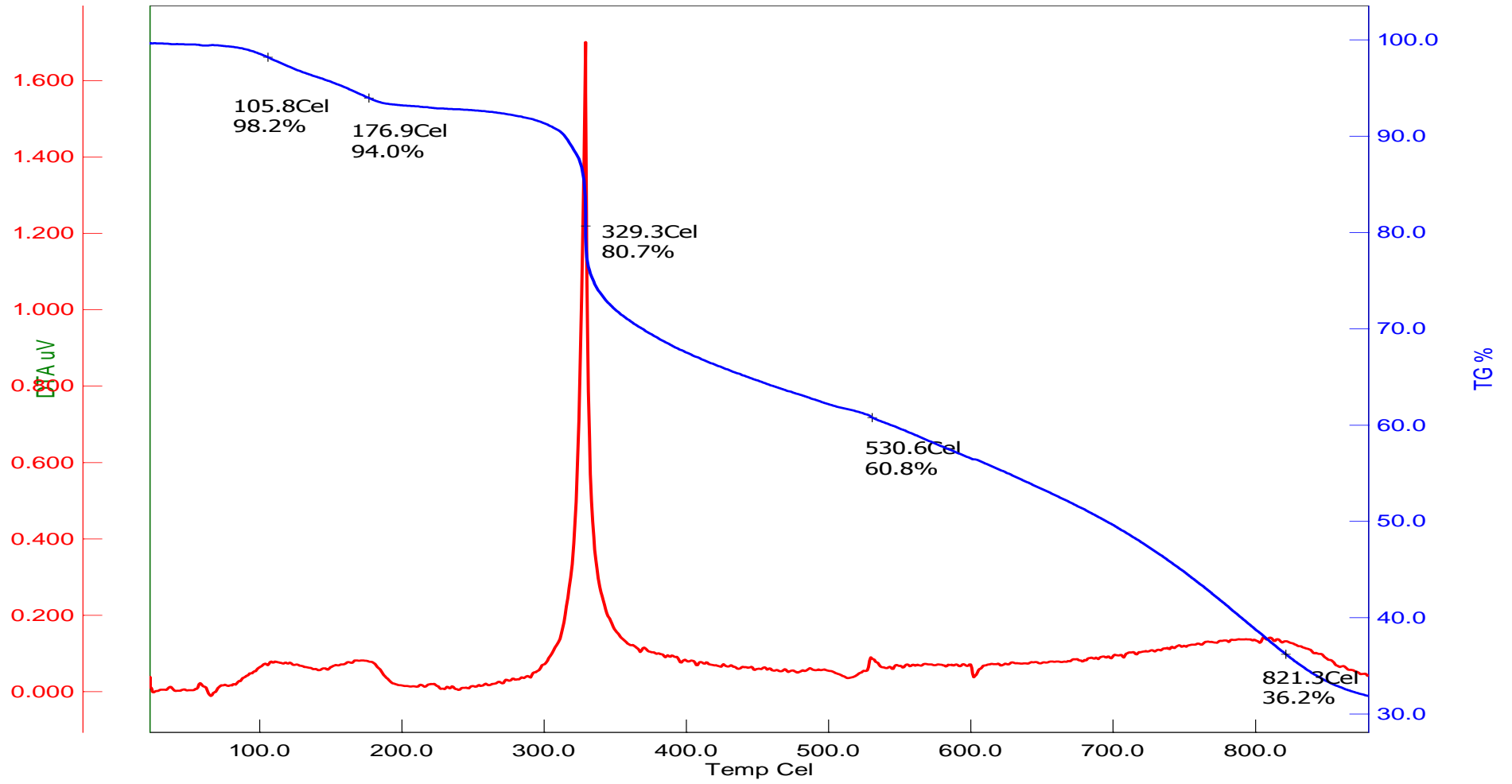
Çizelge 7.35. S2K7 UV spektrumu



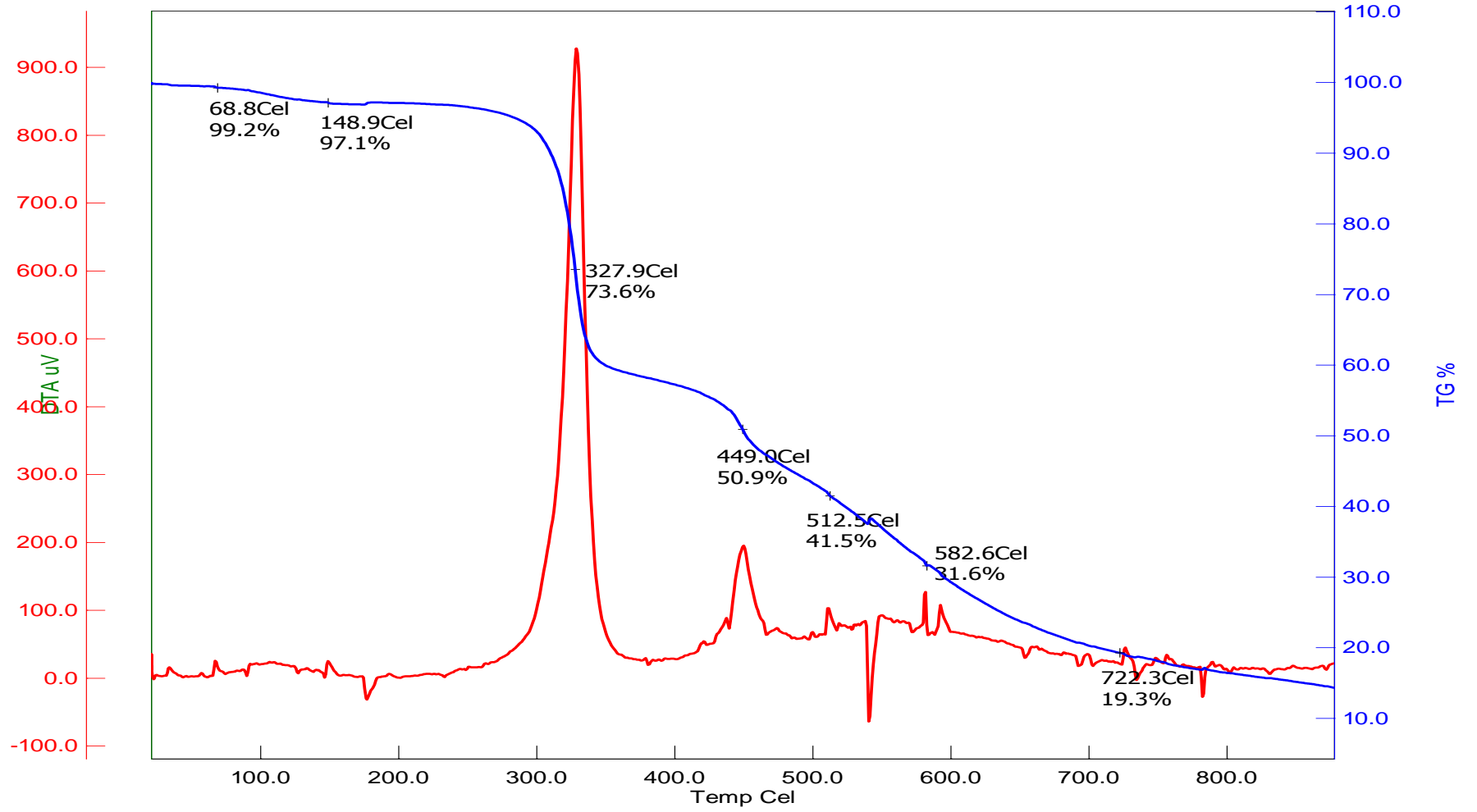
Çizelge 7.36. S2K8 UV spektrumu



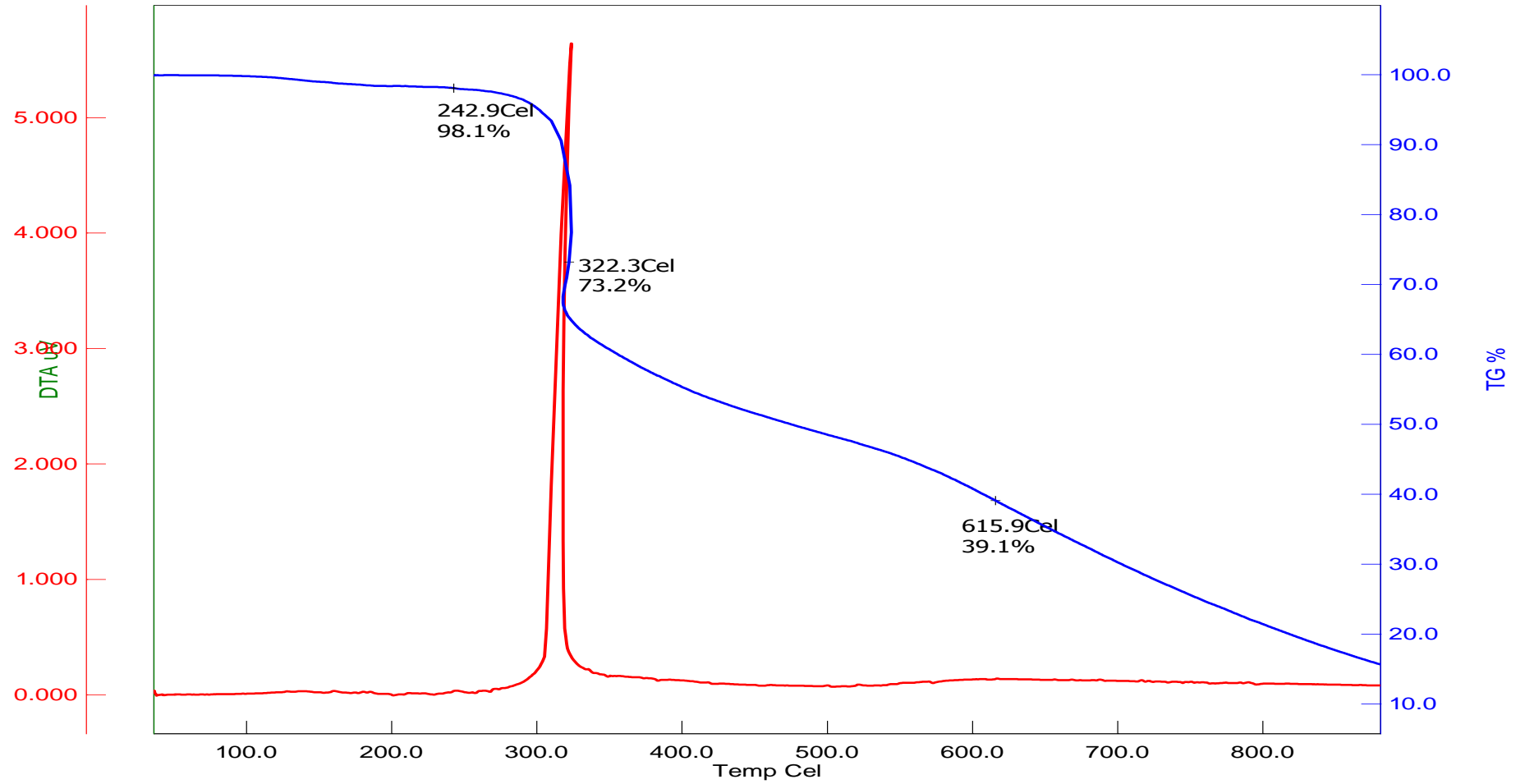
Çizelge 7.37. S1 TGA spektrumu



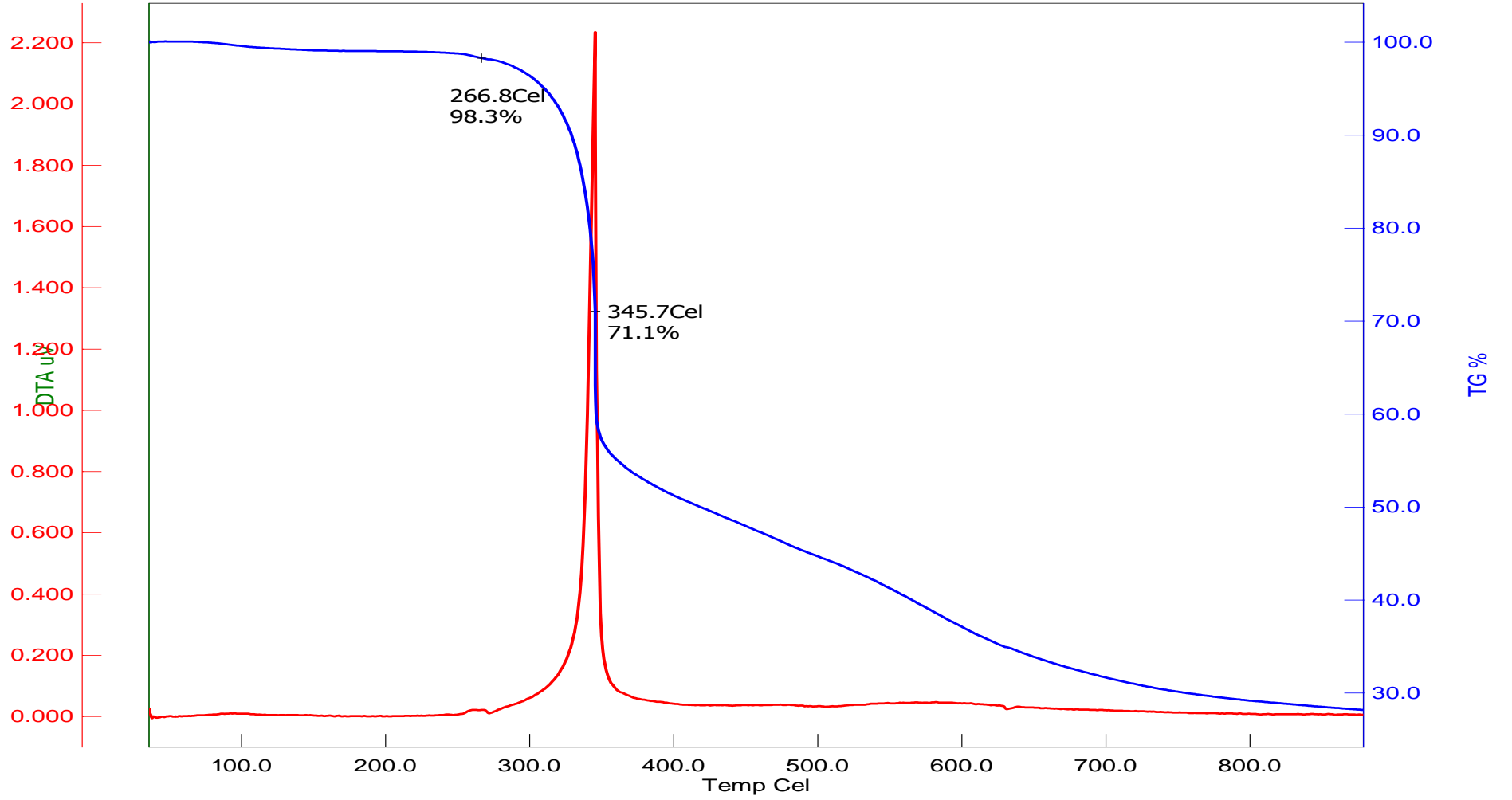
Çizelge 7.38. SK1 TGA spektrumu



Çizelge 7.39. SK2 TGA spektrumu

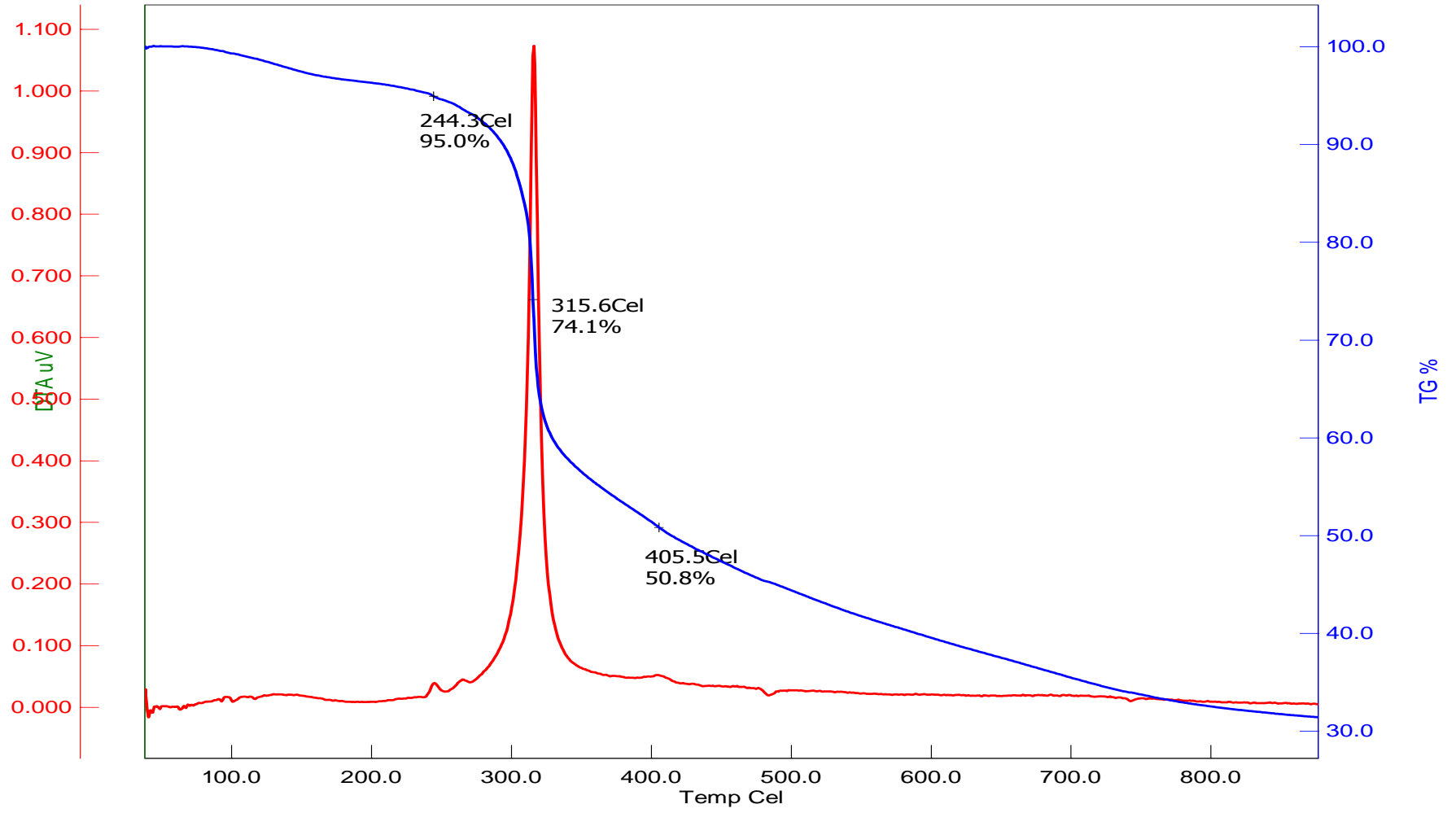


Çizelge 7.40. SK3 TGA spektrumu

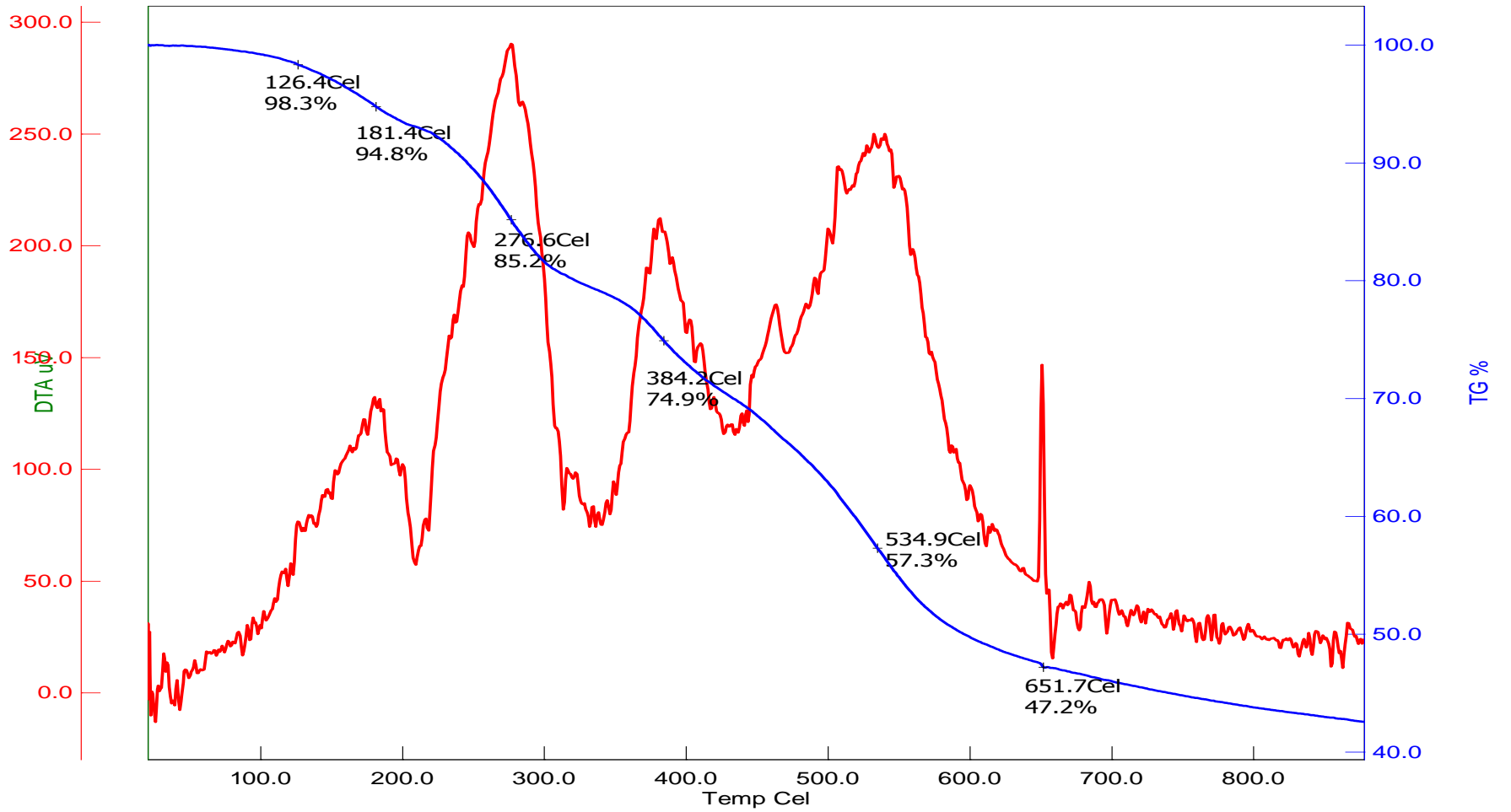


Çizelge 7.41. SK4 TGA spektrumu

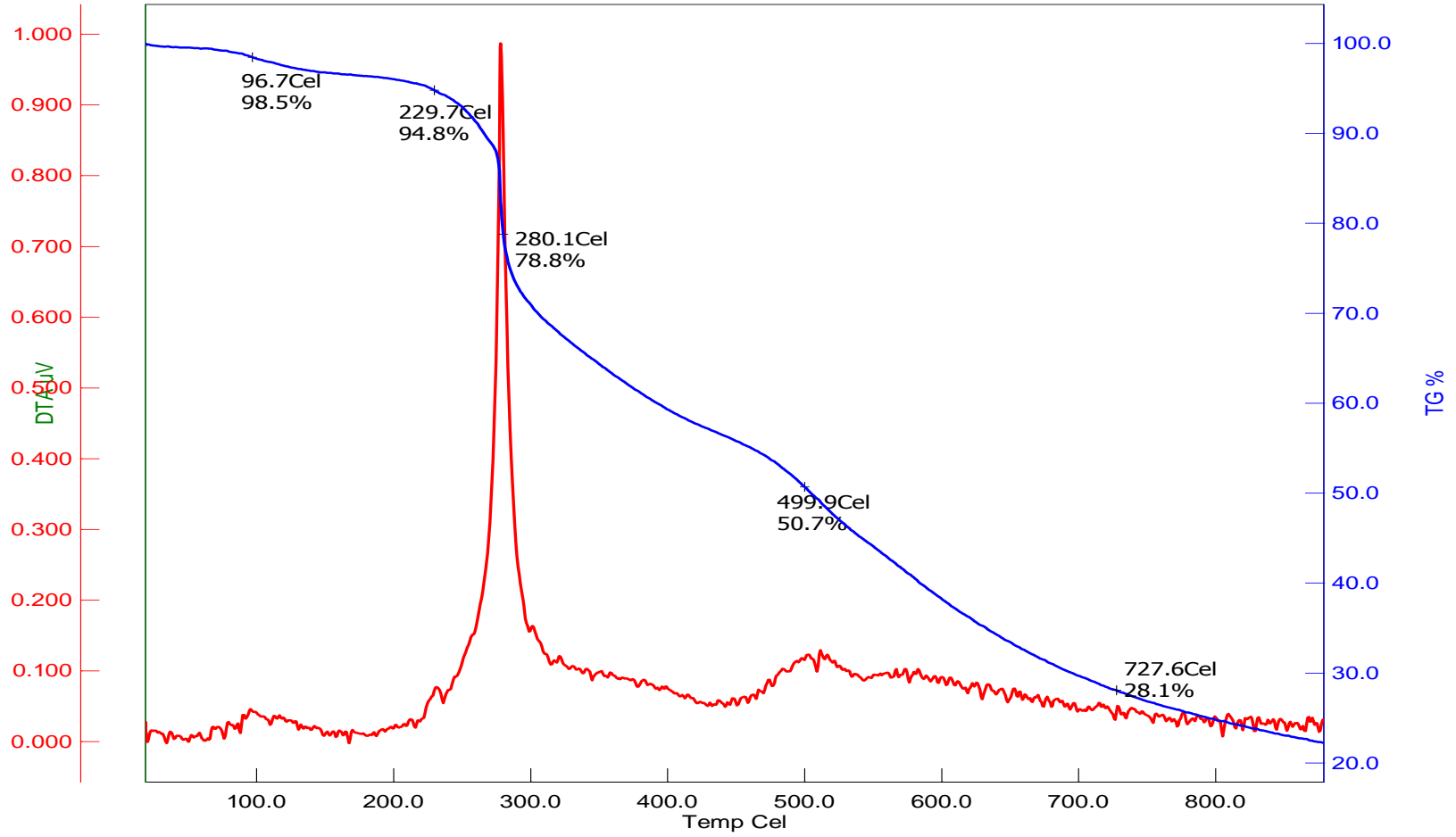




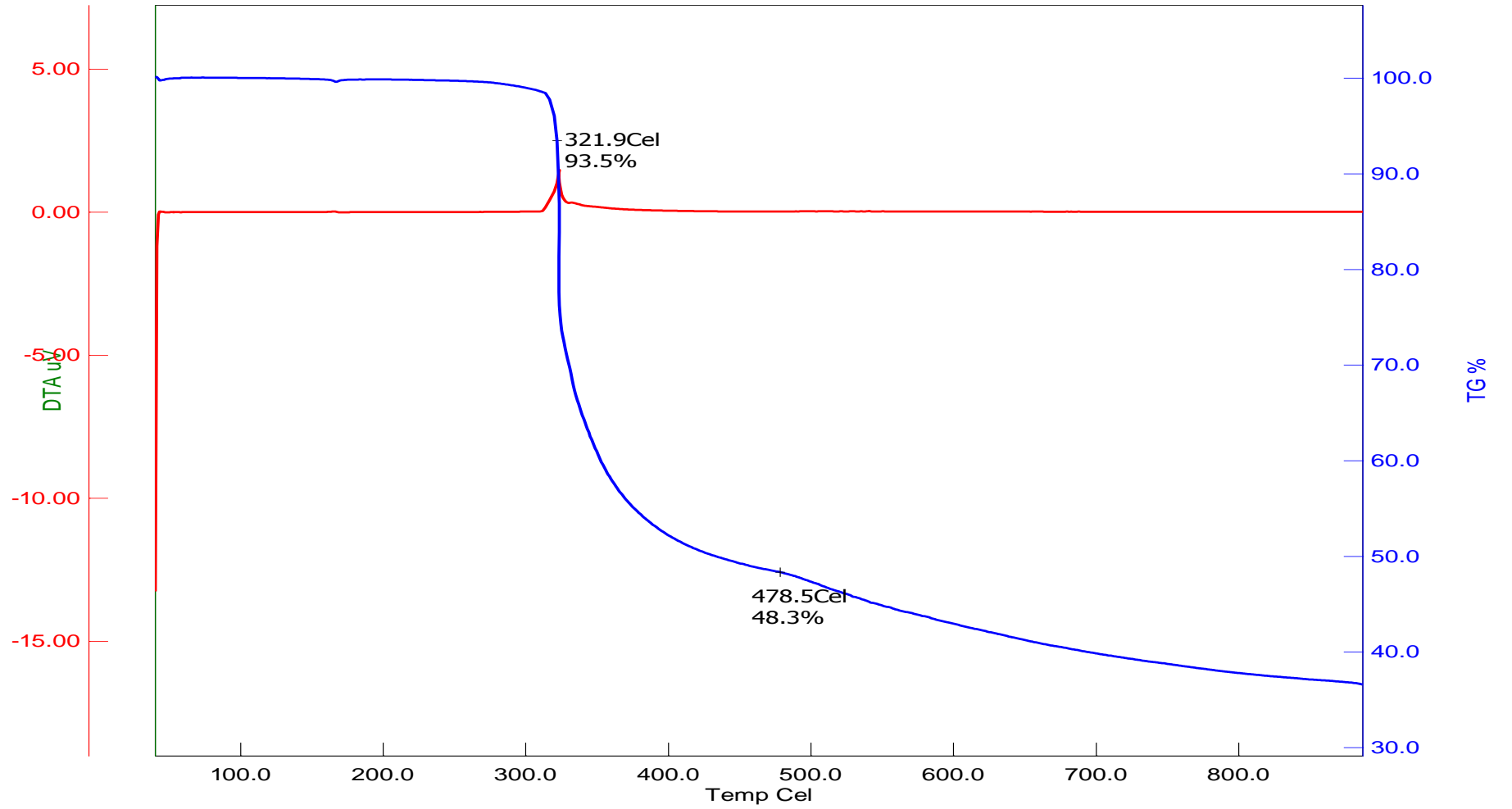
Çizelge 7.42. SK5 TGA spektrumu



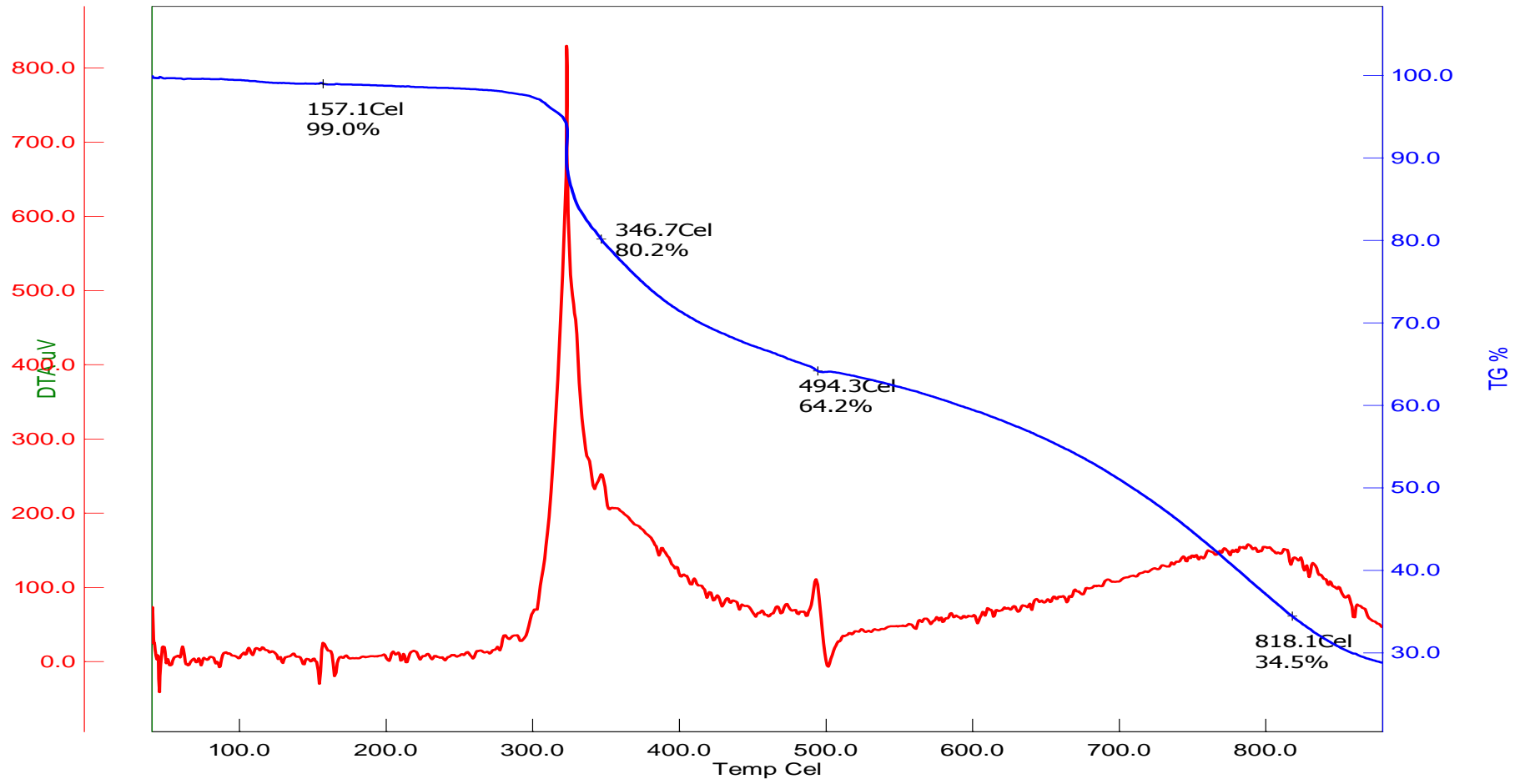
Çizelge 7.43. SK6 TGA spektrumu



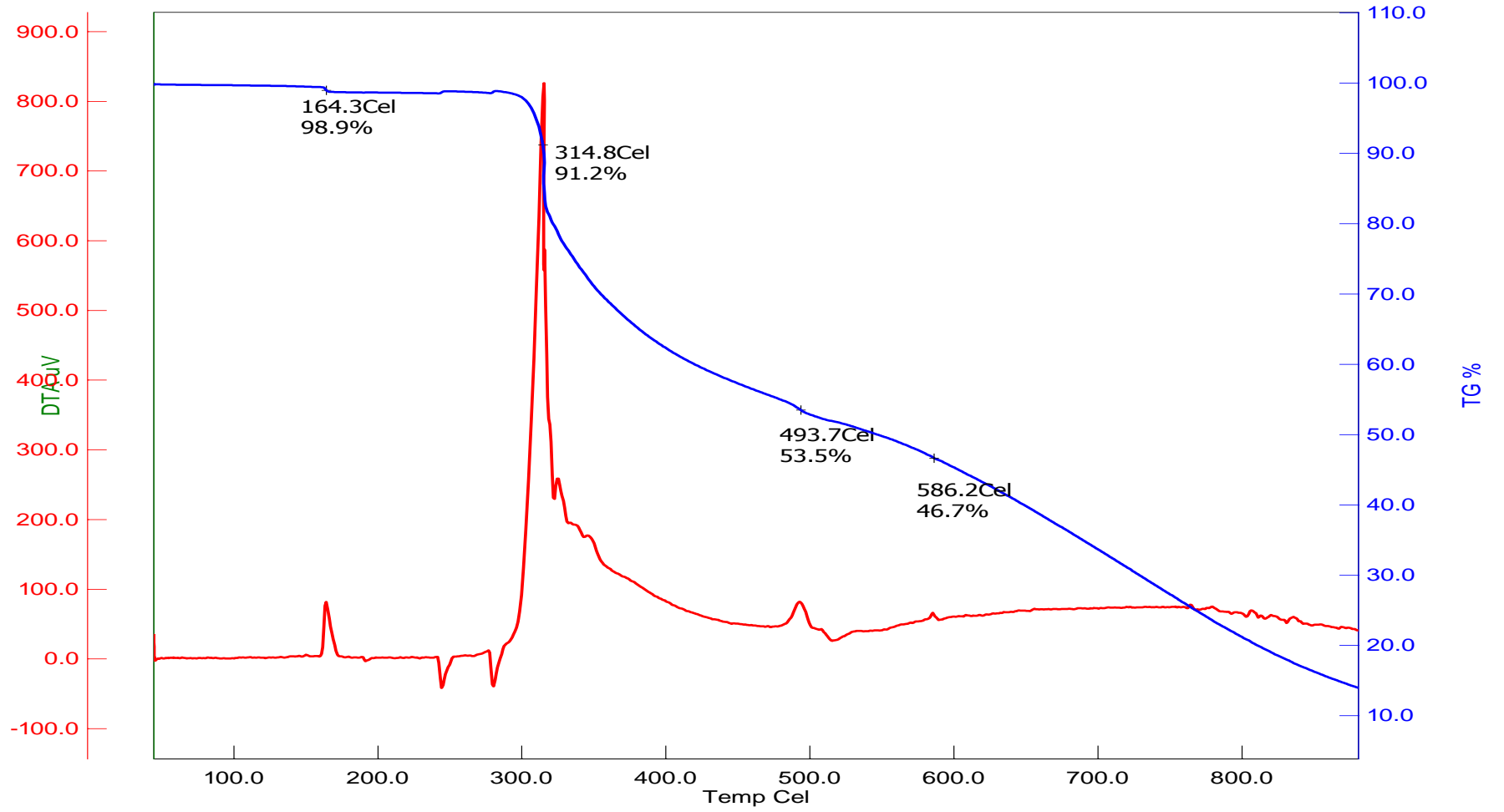
Çizelge 7.44. SK7 TGA spektrumu



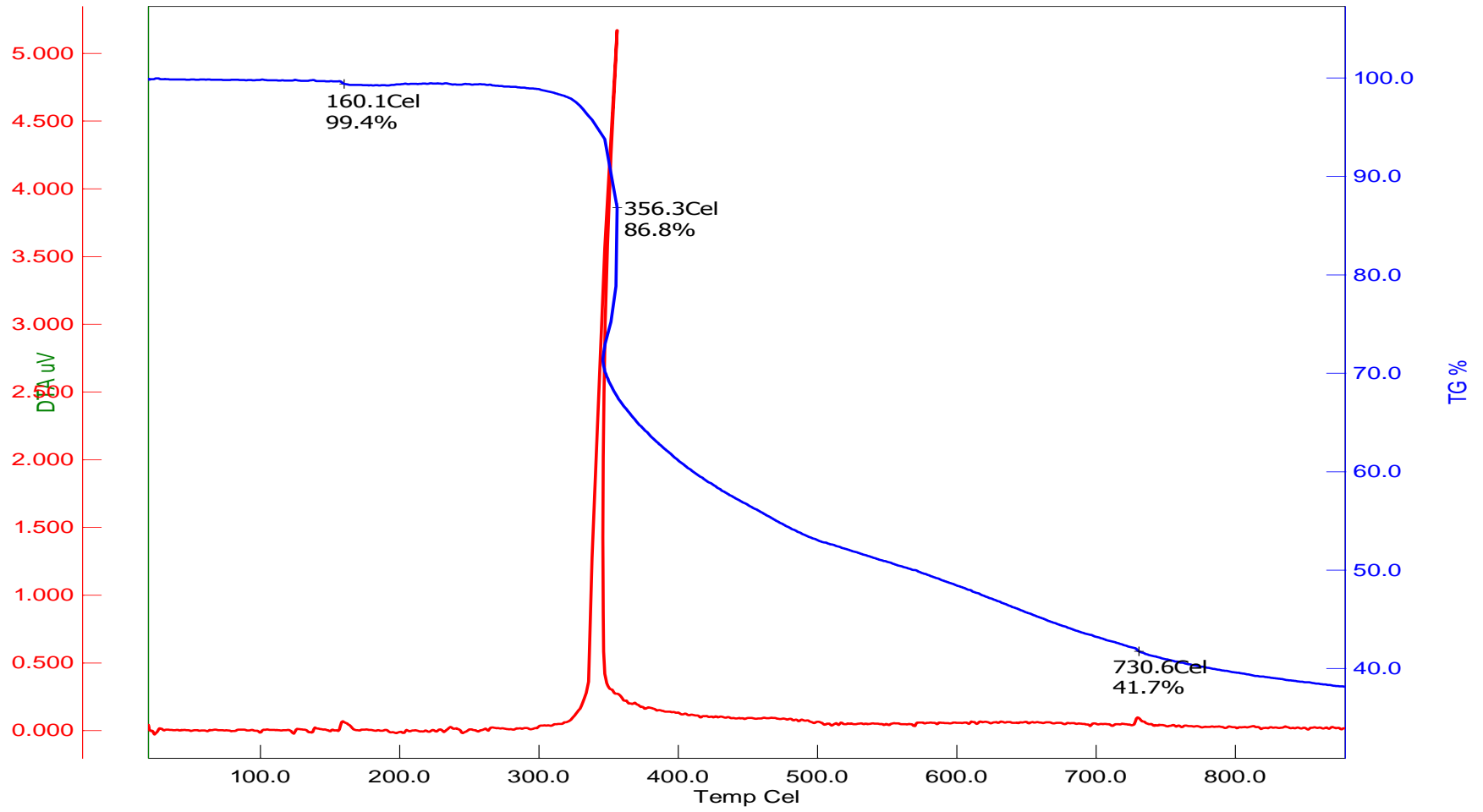
Çizelge 7.45. S2 TGA spektrumu



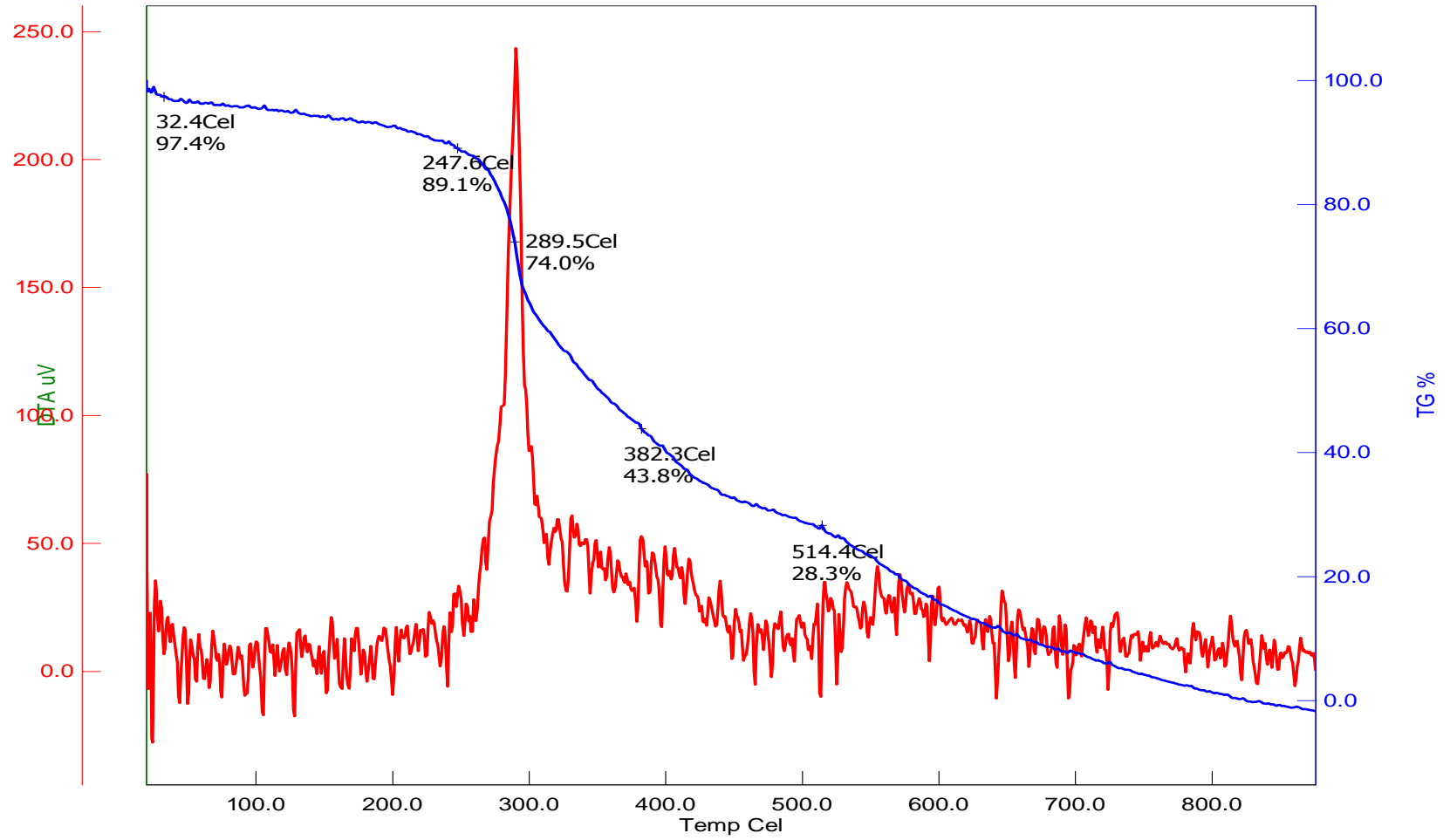
Çizelge 7.46. S2K1 TGA spektrumu



Çizelge 7.47. S2K3 TGA spektrumu

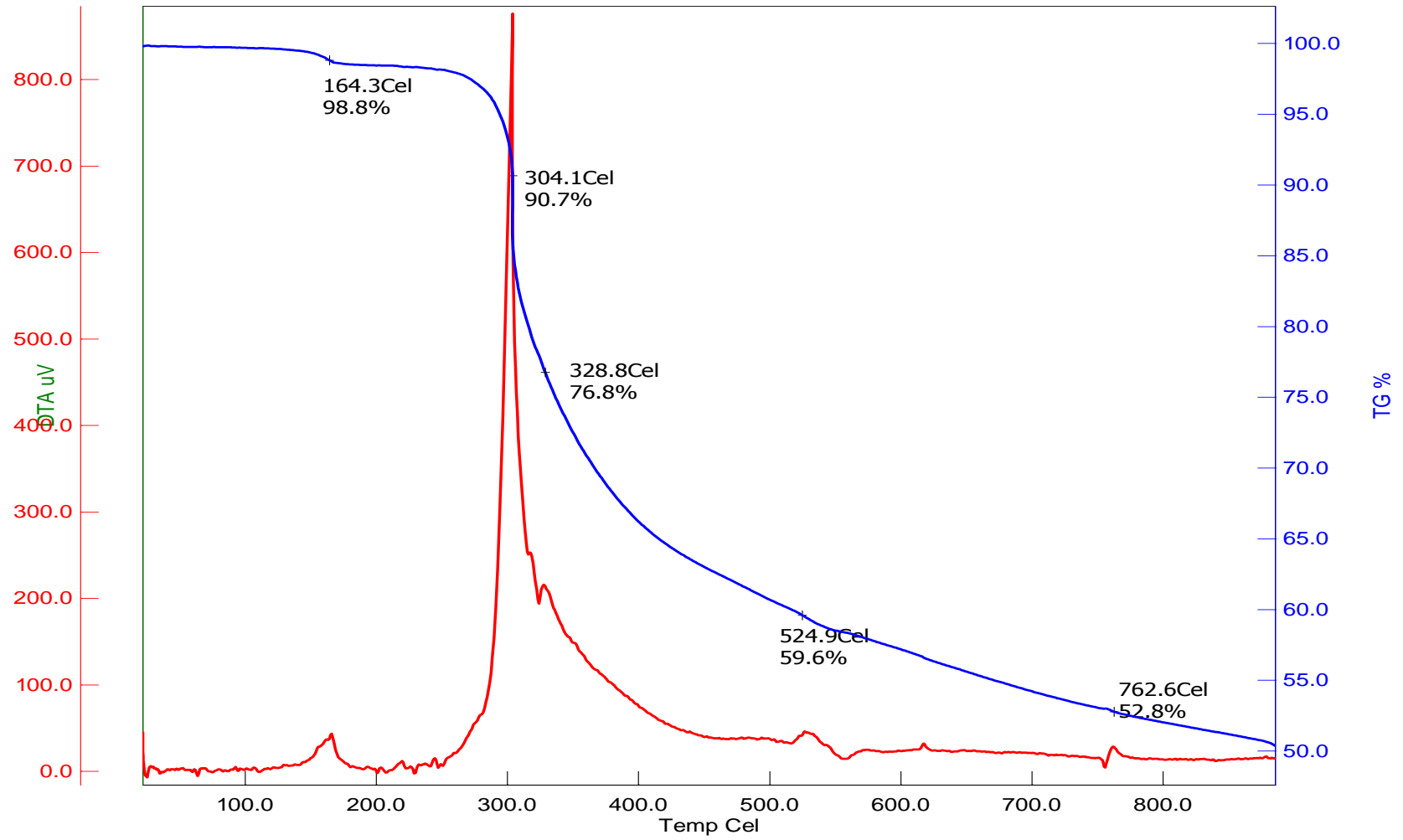


Çizelge 7.48. S2K4 TGA spektrumu

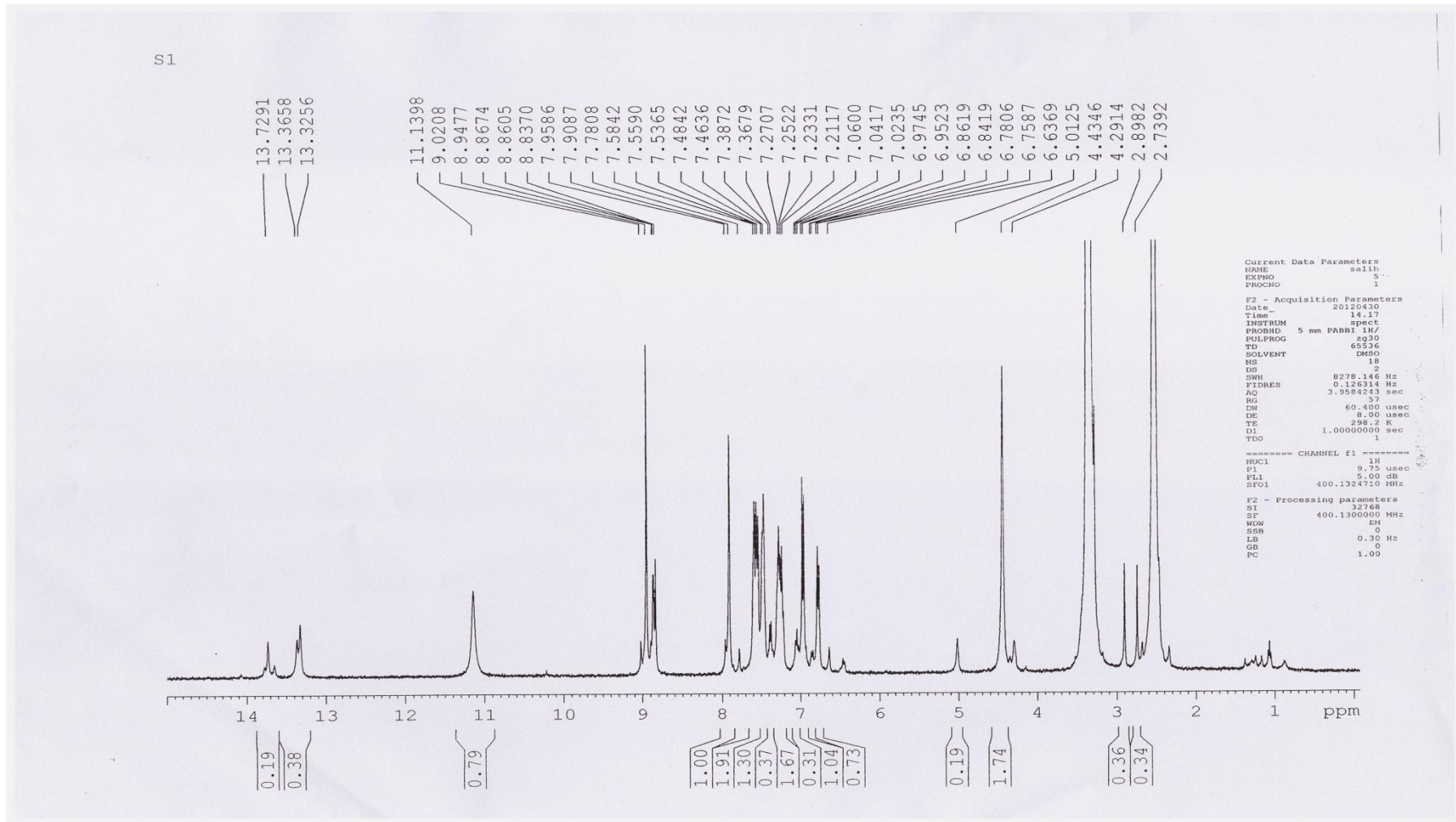


Çizelge 7.49. S2K7 TGA spektrumu

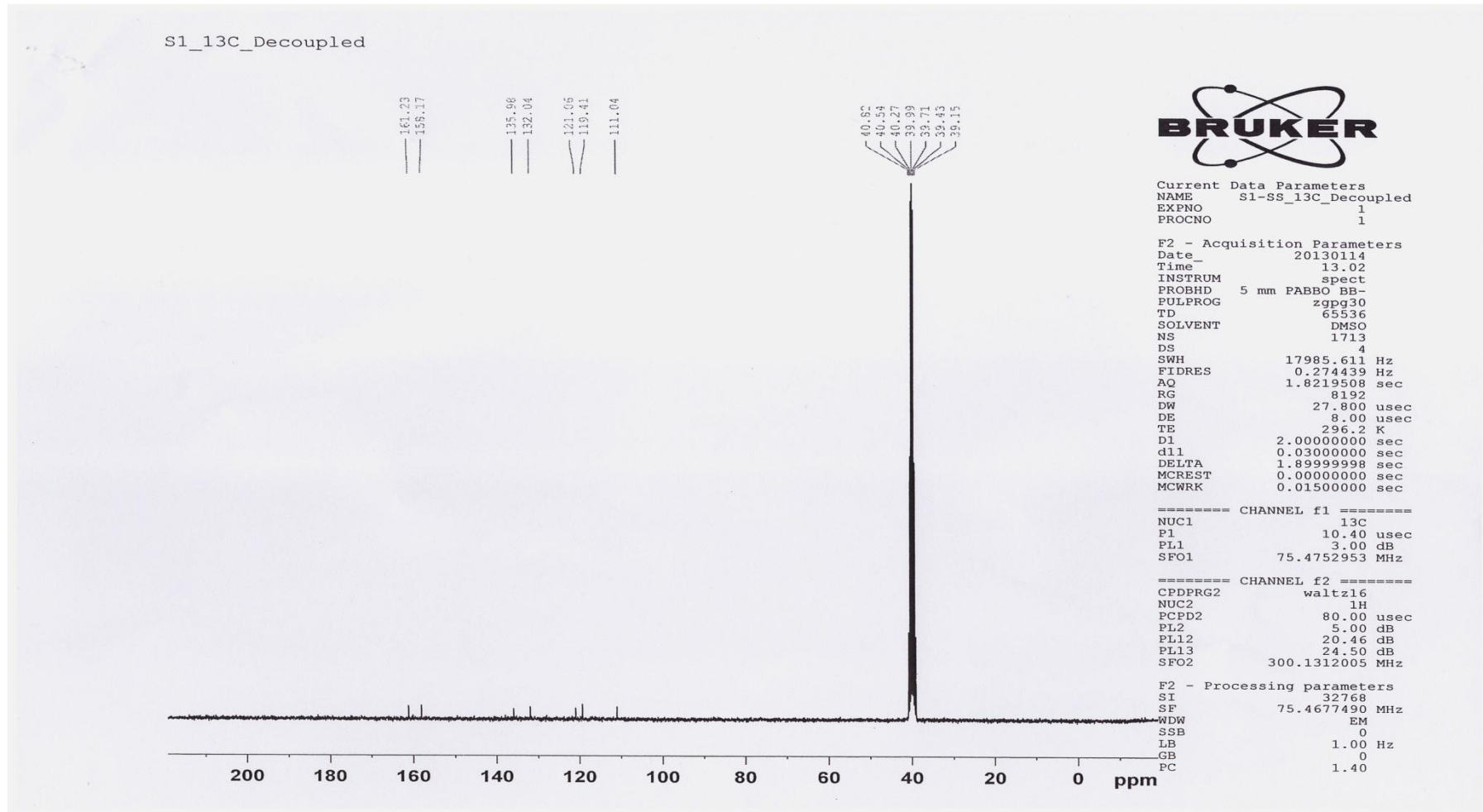




Çizelge 7.50. S2K8 TGA spektrum

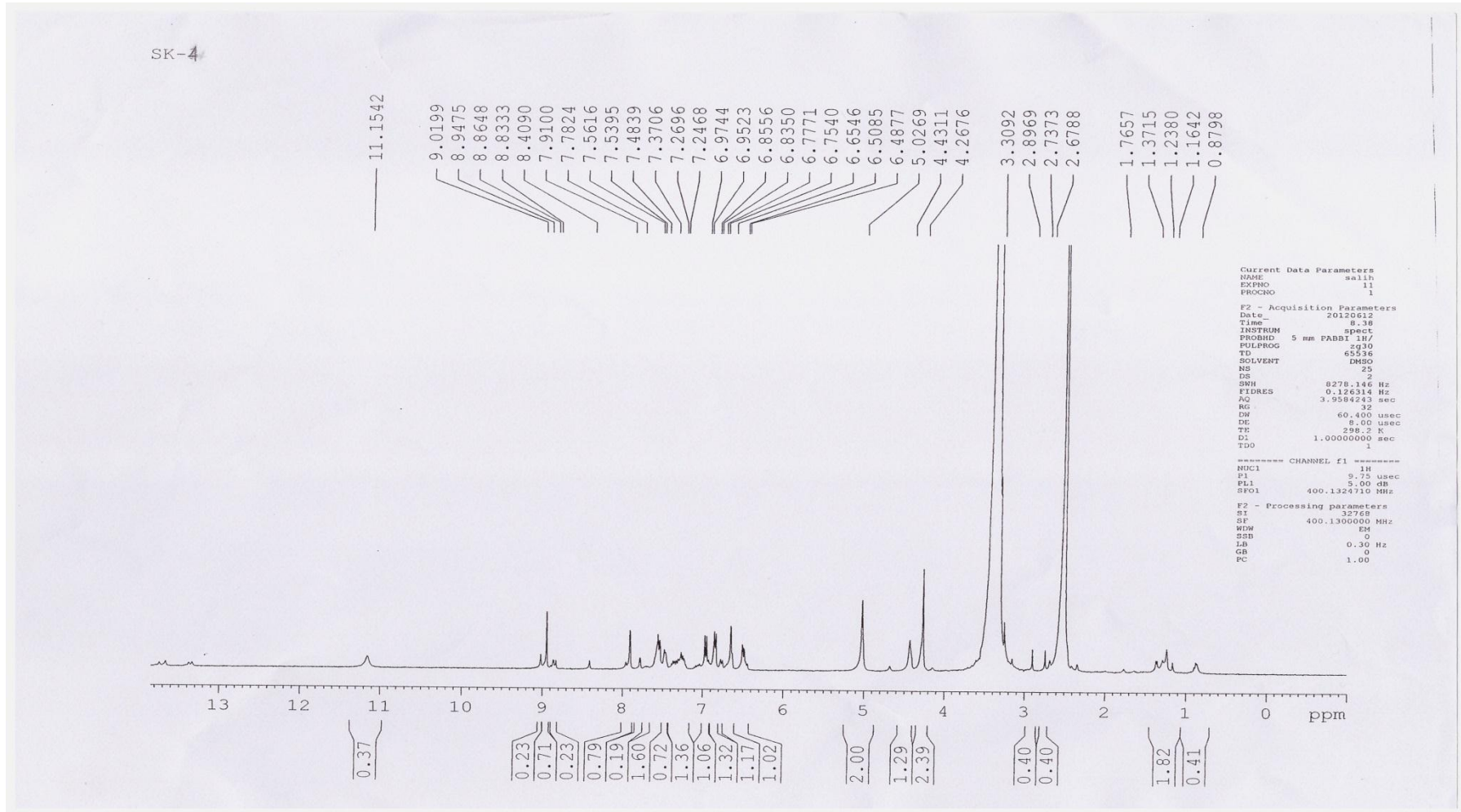


Çizelge 7.51. S1 <sup>1</sup>H NMR spektrumu



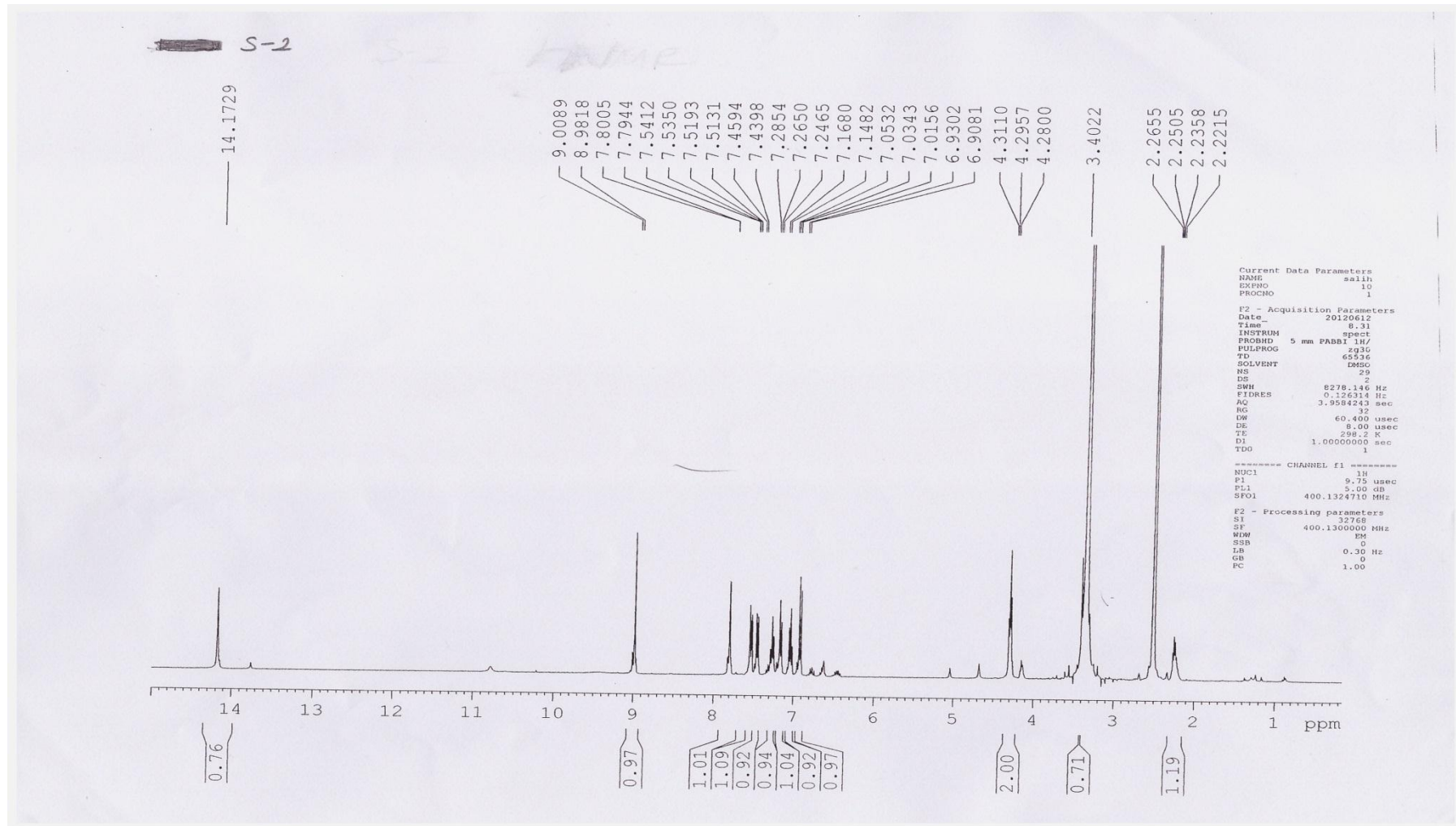
Çizelge 7.52. S1 <sup>13</sup>C NMR spektrumu

7. Spektrumlar

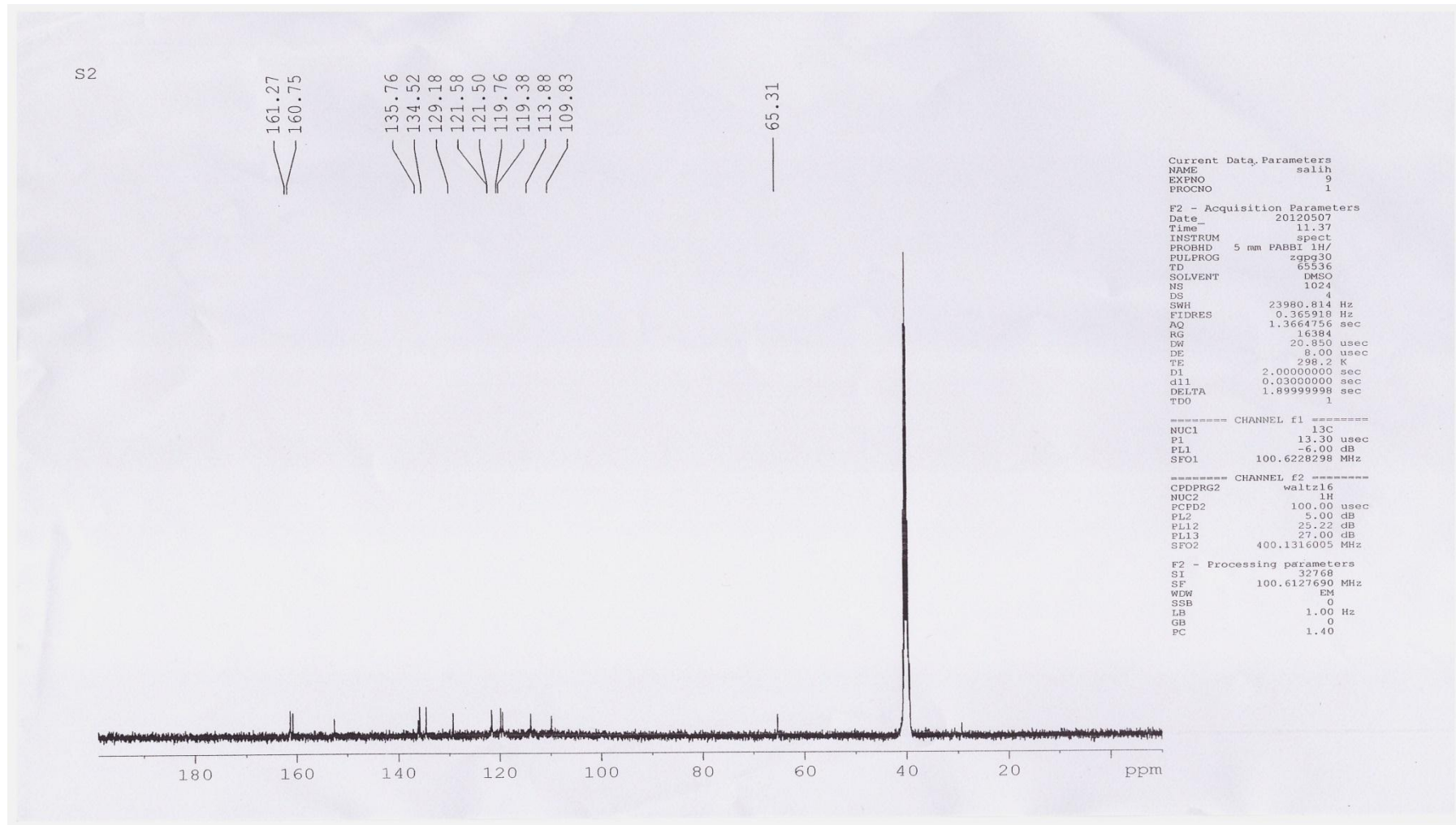


Çizelge 7.53. SK4 <sup>1</sup>H NMR spektrumu

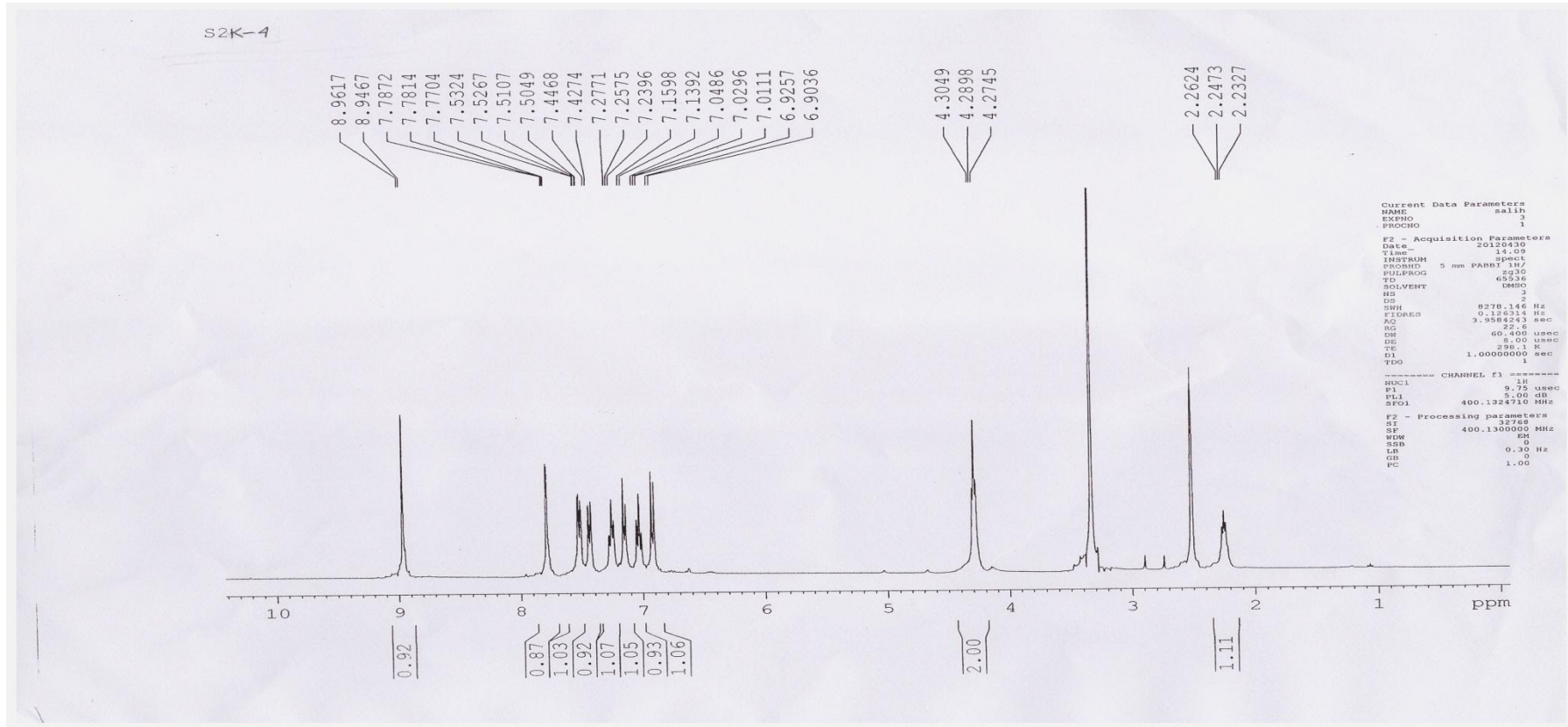




Çizelge 7.54. S2 <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Çizelge 7.55. S2 <sup>13</sup>C NMR spektrumu



Çizelge 7.56. S2K4 1H NMR spektrumu

**ÖZGEÇMİŞ**

1988 yılında Gaziantep’te doğdu. İlkokulu ve ortaokulu doğduğu ilde tamamladı. Lise öğrenimini 2005 yılında Gaziantep Mehmet Uygun lisesinde tamamladı. 2006 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı ve 2010 yılında mezun oldu. 2010 yılında Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisansa başladı ve Yüksek lisans öğrenimi devam etmektedir.