

**T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PİRİDİN TÜREVLİ YENİ SCHIFF BAZ LİGANDLARININ HAZIRLANMASI VE
KOORDİNASYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Ayşegül BULDAĞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

**DİYARBAKIR
TEMMUZ - 2005**

T.C
Dicle Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne

DİYARBAKIR

Ayşegül BULDAĞ tarafından yapılan bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA**
Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin Unvanı, Adı ve Soyadı

İMZA

Başkan : Prof. Dr. Bahattin GÜMGÜM.....

Üye : Yrd. Doç. Dr. Akın BAYSAL (Danışman).....

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fikret UYAR.....

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

22.07/2005
Doç. Dr. Necmettin PİRİNGİOĞLU
Enstitü Müdürü v.




TEŞEKKÜR

Çalışmalarım esnasında bilgi ve deneyimlerinden büyük ölçüde yararlandığım, her türlü yardımını bizden esirgemeyen Anorganik Kimya Anabilim Dalı başkanı sayın hocam Prof. Dr. Bahattin GÜMGÜM'e teşekkür eder ve saygılarımı sunarım.

Bu tez, sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Akın BAYSAL danışmanlığında yürütülmüştür, tezin her aşamasında göstermiş olduğu yakın ilgi ve destekten dolayı kendilerine teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen Arş Gör. Feyyaz DURAP'a ve maddi ve manevi desteğinden ötürü aileme teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Bu tez, DÜAPK-05-FF-28 nolu projeyle desteklenmiştir. Sağladıkları maddi destekten ötürü DÜAPK'ya teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
AMAÇ	iv
ÖZET	v
SUMMARY	vi
BÖLÜM I.	1
1. 1. SCHIFF BAZLARI HAKKINDA GENEL BİLGİ	1
1. 2. SCHIFF BAZLARININ ADLANDIRILMASI VE SINIFLANDIRILMASI	1
1. 3. SCHIFF BAZLARININ GENEL KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	3
1. 3. 1. Schiff Bazlarında Tautomerizm	3
1. 3. 2. Schiff Bazlarının Hidrolizi	5
1. 4. SCHIFF BAZLARININ GENEL FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ.....	5
1. 5. SCHIFF BAZLARININ OLUŞUM MEKANİZMASI.....	6
1. 6. SCHIFF BAZLARININ SENTEZ YÖNTEMLERİ	8
1. 7. SCHIFF BAZLARININ KULLANIM ALANLARI	9
1. 8. SCHIFF BAZ KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ YÖNTEMLERİ	10
1. 9. SCHIFF BAZLARININ GEÇİŞ METAL KOMLEKSLERİ.....	10
1. 10. SCHIFF BAZLARININ GEÇİŞ METAL KOMLEKSLERİNİN KULLANIM ALANLARI.....	11
1. 11. SCHIFF BAZI SENTEZİNDE METAL İYONLARININ YÖNLENDİRİCİ ETKİSİ	11
BÖLÜM II.	13
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	13
BÖLÜM III.....	28
MATERYAL METOT	28
3. 1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	28
3. 2. KARAKTERİZASYON İÇİN KULLANILAN CİHAZLAR	28
3. 3. Manyetik Süseptibilite Ölçümleri.....	29
BÖLÜM IV.	30
DENEYSEL VERİLER.....	30
4. 1. 1. Aktif Bakırın Hazırlanması	30
4. 1. 2. 3,3'- DİNİTRO-2,2'-BİPİRİDİN'İN SENTEZİ.....	30
4. 2. 3,3'-DİAMİNO-2,2'-BİPİRİDİNİN SENTEZİ.....	30

4. 3. 2-[(3'-AMİNO-[2,2']BİPİRİDİNİL-3-YLİMİNO)METİL LİGANDININ (L ¹) SENTEZİ.....	31
4. 3. 1. 1. L ¹ LİGANDININ Zn(II) KOMPLEKSİNİN HAZIRLANMASI.....	32
4. 3. 1. 2. L ¹ LİGANDININ Ni(II) KOMPLEKSİNİN HAZIRLANMASI.....	32
4. 3. 1. 3. L ¹ LİGANDININ Co(II) KOMPLEKSİNİN SENTEZİ.....	33
4. 4. 2, 2' -{1,2-FENİLEN BİS [(E)METİLYLİDENNİTRİLO]} DİPİRİDİN-3-OL LİGANDININ (L ²)SENTEZİ.....	33
4. 5. 1. L ² LİGANDININ GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ.....	34
4.4.1.1. L ² LİGANDININ Zn(II) KOMPLEKSİNİN HAZIRLANMASI	34
4. 4. 1. 2. . L ² LİGANDININ Cu(II) KOMPLEKSİNİN HAZIRLANMASI	34
4. 4. 1. 3. L ² LİGANDININ Co(II) KOMPLEKSİNİN HAZIRLANMASI	35
4. 4. 1. 4. L ² LİGANDININ Ni(II) KOMPLEKSİNİN HAZIRLANMASI.....	35
4. 4. 1. 5. L ² LİGANDININ YİTRİYUM(III) KOMPLEKSİNİN HAZIRLANMASI	36
4. 4. 1. 6. L ² LİGANDININ SERYUM(III) KOMPLEKSİNİN SENTEZİ	36
4. 4. 1. 7. L ² LİGANDININ LANTAN(III) KOMPLEKSİNİN SENTEZİ	36
TABLolar.....	41
L ¹ Schiff bazı ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve analitik verileri.....	41
L ¹ Schiff bazı ve komplekslerinin UV-GA spektral verileri.	41
L ¹ Schiff bazı ve komplekslerinin IR spektral verileri. (KBr tablet, cm ⁻¹).....	41
L ² Schiff bazı ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve analitik verileri.....	42
L ² Schiff bazı ve komplekslerinin DMSO içindeki UV-GA spektral verileri.	42
L ² Schiff bazı ve komplekslerinin IR spektral verileri.	42
SPEKTRUMLAR.....	43
KAYNAKLAR.....	45

AMAÇ

Sentezlerdeki esneklikleri ve bu bileşiklerin metal atomlarına karşı olan duyarlılıkları ve seçicilikleri nedeniyle Schiff bazları ve metal kompleksleri geniş bir şekilde çalışılmıştır.

Ligandlar primer amin ve aktif karbonil grubun kondenzasyonu ile oluşturulur. Bunlar metal iyonu ile kararlı kompleksler oluştururlar. Özellikle amin ve karbonil bileşiklerinin ikinci fonksiyonel grup içermesi kondenzasyonla 5-6 üyeli şelat halkaların oluşması için yeterlidir. Çeşitli ligandlarla metal iyonları arasında farklı kompleksler oluşmaktadır ve bu metal şelatlaşması bir çok önemli biyolojik işlem içermektedir. Son yıllarda Schiff bazlarının metal kompleksleri antitümör, antibakteriyel ve antimantar aktivitelerde oldukça çok rol almaktadırlar. Salisil aldehit ve diammin türevlerinin geçiş metal kompleksleri organik substratlara oksijen katılması için potansiyel katalizör olarak kullanılmaktadırlar.

Bu çalışmada; 3,3'-diamino-2,2'-bipridin ve 2-amino-3-hidroksi pridin bileşiklerinin salisilaldehit ve ftaldialdehit ile reaksiyonu sonucu oluşacak Schiff bazları ile bunların birinci sıra geçiş metalleriyle (Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)) oluşturacakları kompleks bileşiklerin hazırlanması, karakterizasyonu ve koordinasyon davranışlarının incelenmesi hedeflenmiştir.

ÖZET

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin sentezi, katalitik uygulamaları ve biyolojik aktiviteleri oldukça önemlidir. Bu çalışmada iki yeni piridin türevli polidentat Schiff bazının sentezi karakterizasyonu ve oluşturdukları geçiş metal komplekslerinin koordinasyon davranışları incelenmiştir.

Hazırlanan ilk ligand literatüre göre hazırlanan 3,3'-diamino-2,2'-bipridin ve salisil aldehitin, ikinci ligand ise 2-amino-3-hidroksi piridin ile ftaldialdehit kondenzasyonlarından elde edilmiştir, karakterizasyonları ¹H-NMR, IR, UV-vis ve element analizi ile gerçekleştirilmiştir.

Bu yeni iki ligandın birinci sıra geçiş metal (Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)) kompleksleri hazırlanmış ve yapıları element analizi, manyetik susseptibilite ölçümleri, IR ve UV-vis spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Schiff Bazı, Piridin, Metal kompleks.

SUMMARY

Schiff bases and their metal complexes have been widely studied due to their straightforward preparation and their selectivity and affinity towards metal atoms.

Schiff base ligands can be easily synthesised from the condensation of primary amines with active carbonyl compounds. They form highly stable complexes with metal atoms. Amine and carbonyl compounds that contain second functional group are able to form 5-6 membered chelate rings by condensation. Recently, chelate complexes have been attracted considerable interest in biology due to their antitumor, antibacterial and antifungal properties. Transition metal complexes of salicylaldehyde-amine derivatives are found to be a potential catalyst in organic chemistry for addition of oxygen to organic substrates.

This work aims to prepare novel Schiff bases from amines namely 3,3'-diamino-2,2'-bipyridine and 2-amino-3-hydroxy pyridine with aldehydes such as salicylaldehyde and phthalaldehyde.

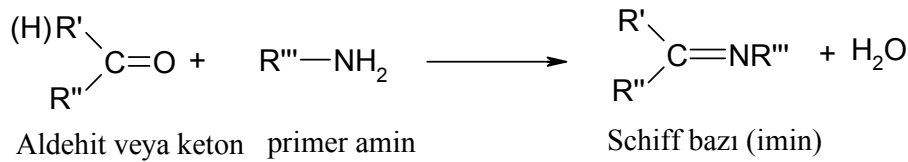
First row transition metal (Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)) complexes of these ligands are also be prepared characterised and their coordination behaviour investigated.

Key words: Schiff bases, Pyridine, Metal complex.

BÖLÜM I.

1. 1. SCHIFF BAZLARI HAKKINDA GENEL BİLGİ

Schiff bazları (imin) karbonil bileşiklerinin primer aminlerle reaksiyonundan elde edilen kondenzasyon ürünleridir (Sekil 1. 1.). Reaksiyon sonucunda oluşan C=N çift bağına “azometin bağı” denir. Genel olarak karbonil bileşiklerinin primer amin, hidroksil amin, semikarbazit ve süstitüe hidrazin gibi azot içeren bazik maddelerle kondenzasyon tepkimeleri organik kimyanın önemli bir alanını oluşturmaktadır. N-süstitüe iminler ilk kez 1864 yılında Alman kimyager Hugo Schiff [1] tarafından kullanıldıkları için “Schiff Bazı” olarak adlandırılmışlardır. Ligand olarak ise, Pfeiffer tarafından ilk kez kullanılmışlardır[2]. Bu tarihe kadar ligand olarak sadece küçük moleküller (CN⁻, C₂O₄²⁻, H₂O, NH₃, vb.) bilindiği için böylesine büyük moleküllerin ligand olarak kullanılması önemli bir çalışma olarak kabul edilmiş ve pek çok metalle kompleksleri yapılmıştır.



Sekil 1. 1. Schiff bazı oluşumunun genel şeması.

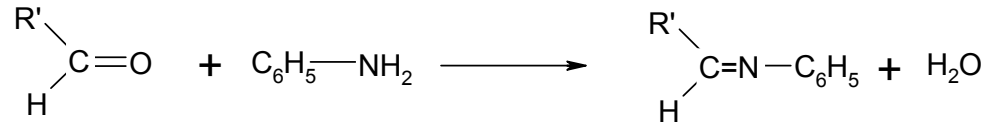
1. 2. SCHIFF BAZLARININ ADLANDIRILMASI VE SINIFLANDIRILMASI

Schiff bazlarının sınıflandırılması türedikleri amin bileşiğine göre yapılabilir. Primer bir aminden oluşan Schiff bazlarına imin, anilinden oluşanlara anil, hidrazinden oluşanlara hidrazon, semikarbazitlerden oluşanlara semikarbazon, hidroksil aminlerden oluşanlara ise oksim denir. Schiff bazları genellikle türetildikleri keton veya aldehitin adına –imin kelimesi eklenerek veya –ketimin ve aldimin sonekleri kullanılarak adlandırılırlar.

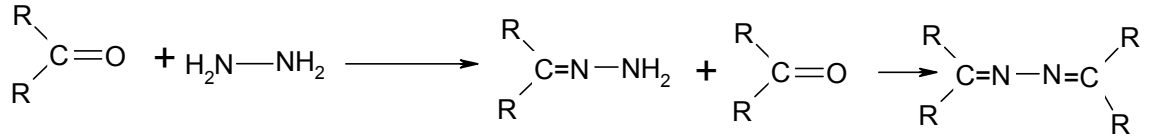
Özellikle karışık yapıdaki aminlerden türeyen veya amindeki fonksiyel bir grubun vurgulanması istenilen bileşiklerde aldehit veya keton kısmı bir süstitüent olarak ele alınıp “-iliden” soneki kullanılarak adlandırılırlar. Örneğin; PhCH=N-C₆H₄SO₃H bileşiği “N-benziliden sülfanilik asit” olarak adlandırılır[3].

Birçok sınıflandırma mümkün olmakla beraber en genel sınıflandırma aşağıdaki gibi yapılabilir[4].

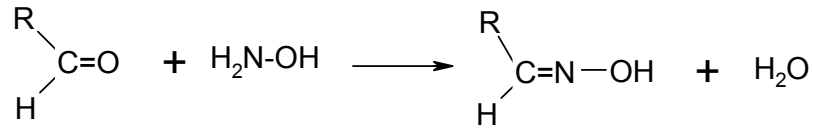
Anilinden Meydana Gelen İminler



Hidrazinden Meydana Gelen Hidrazon ve Azinler



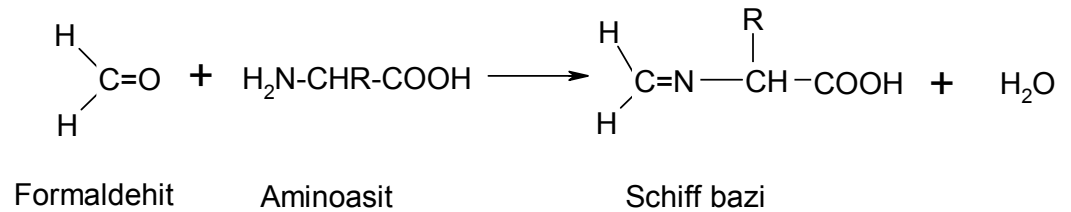
Hidroksil Aminlerden Meydana Gelen Oksimler(Oksi-iminler)



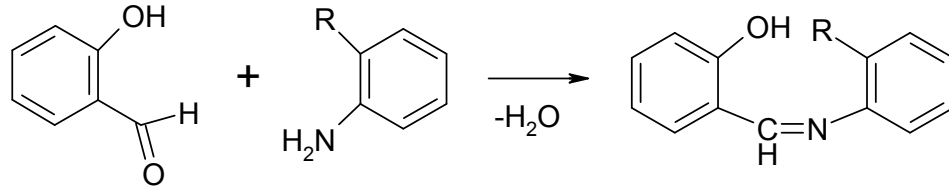
Oksimler, aldehitten meydana gelmişlerse *aldoksim*, ketondan türemişlerse *ketoksim* adını alırlar.

Aminoasitlerden Meydana Gelen İminler

Schiff bazları aminoasitlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucunda oluşurlar.



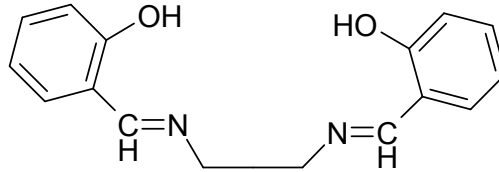
Süstitüe Aromatik Aminlerden Türeyenler



R Süstitüenti –OH içeren gruplardan halojenlere, –COOH grubundan azot içeren gruplara kadar geniş bir alanda değişebilmektedir. Ayrıca birden fazla süstitüent içeren aromatik aminler de geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar.

Diaminlerden Türeyenler

Diaminlerden türeyen Schiff bazlarına örnek olarak Salen (N,N'-etilenbis-salisiliden-diimin) bileşigi verilebilir.



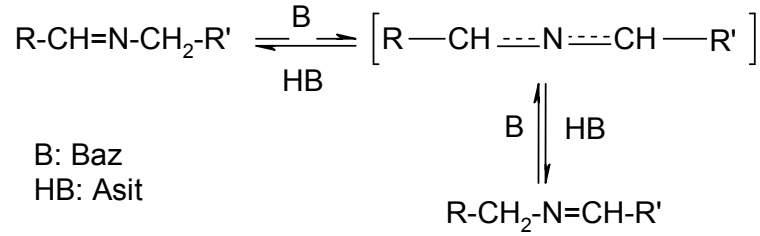
Salen (N,N'-etilenbis-salisidilen-diimin)

1. 3. SCHIFF BAZLARININ GENEL KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Aldehitler çok kolay bir şekilde primer aminlerle reaksiyon verip Schiff bazlarını oluştururken, bu işlem ketonlarda aldehitler kadar kolay olmamakla birlikte bir çok faktöre bağlıdır. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için, katalizör seçimi, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım oluşturacak bir çözücünün seçilmesi, uygun pH ve reaksiyon sıcaklığı gibi bir çok faktörün göz önüne alınması gerekmektedir.

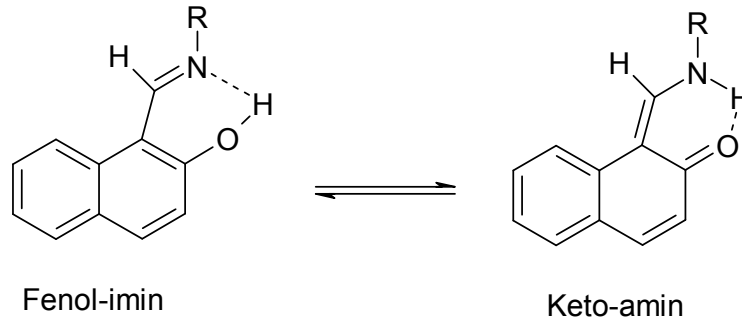
1. 3. 1. Schiff Bazlarında Tautomerizm

Schiff bazlarında, azometin grubunu hem azot hem de karbon atomuna süstitüe olabileceğinden karbonil bileşiklerinde mümkün olmayan oldukça basit bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşmede bir karbondaki proton diğerine aktarılır (Şekil 1. 2.).



Şekil 1. 2. Schiff bazlarında tautomerizm.

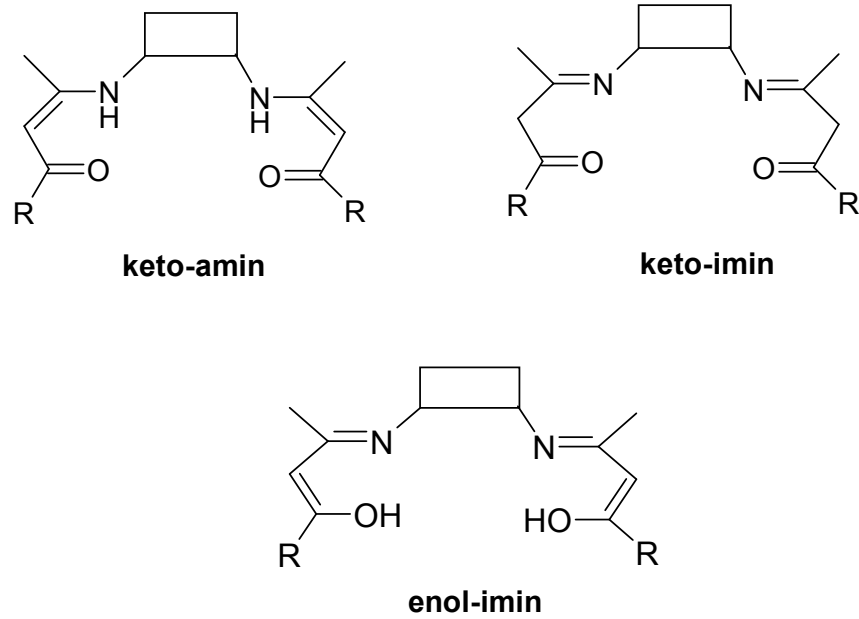
Orto hidroksi süstitüenti içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tautomerik yapı vardır (Şekil 1. 3.). Bu iki yapının varlığı $^{13}\text{C-NMR}$ [4,5], $^1\text{H-NMR}$ [6], UV [7] ve X-ışınları kristallografisi [8] ile belirlenmiştir.



Şekil 1. 3. Orto hidroksi süstitüenti içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında tautomerizm.

H_2SB olarak kısaltılan dört dişli Schiff baz ligandlarını içeren koordinasyon bileşikleri 50 yılı aşkın bir süredir çalışılmaktadır. Kuramsal olarak bu tür ligandlar Şekil 1. 4.'te gösterildiği gibi üç tane tautomerik yapıda bulunabilirler.

Tipik R- grupları; -Me, -Ph, -OMe, -OEt ve NHR'dir. En yaygın gövdeler, 2 ile 12 CH_2 - grubu içeren düz alkil zincirleri, kısa dallanmış alkil zincirleri (1,2-diaminopropandan türetilen ligandlar örnek olarak gösterilebilir) ve o-, m- ve p-fenil bağlayıcılarıdır [9-11].



Şekil 1. 4. Dört dişli Schiff baz ligandlarının tautomer yapıları.

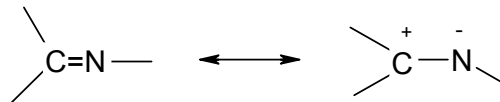
1. 3. 2. Schiff Bazlarının Hidrolizi

Schiff bazlarının oluşum reaksiyonuna göre (Şekil 1. 1.), reaksiyon sonunda bir mol su açığa çıkmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle ortamın susuz olması gerekmektedir. Denge su kaybıyla sağa kayabilir. Bu nedenle azeotropik damıtma yada Na_2SO_4 gibi nem çekici maddelerle veya moleküler elek ile denge sağa kaydırılır. Azeotropik damıtma yapabilmek için kondenzasyonlar genellikle su ile azeotropik bir karışım yapabilen (etanol vb.) çözücülerde yapılır.

Schiff bazları genellikle alkalilere dayanıklı olmakla beraber asidik ortamlarda hidroliz olurlar ve kendilerini oluşturan amin ve karbonil bileşiklerine ayrılırlar[4].

1. 4. SCHIFF BAZLARININ GENEL FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Karbon-azot çift bağı etrafındaki dönmenin karbon-karbon çift bağındakine göre daha kolay olması stereoizomerlerin birbirine dönüşebilmesini sağlar. Bunun nedeni ise; daha elektronegatif olan azotun azometin bağında polarizasyona sebep olmasıdır.



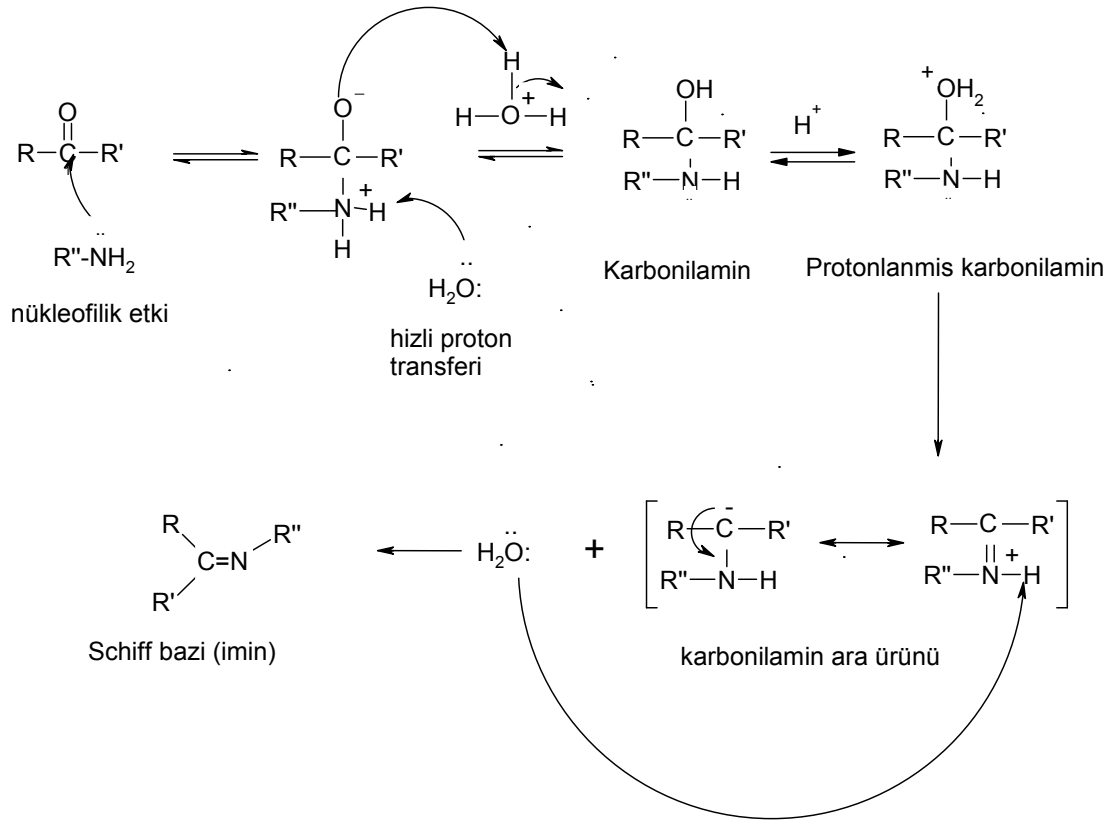
Fakat Schiff bazlarının stereoizomerlerinin aralarında çok az enerji farkı olması nedeniyle birkaç istisna dışında izole edebilmek mümkün değildir. Eğer azometin grubundaki azot atomuna bağlı elektronegatif bir grup var ise (oksimler ve hidrazonlardaki gibi..) elektronegatif grubun, azot atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesi, polarizasyonun azalmasına dolayısıyla kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Azot atomunda elektronegatif bir grubun bulunması bu suretle azometin bağı etrafındaki dönme kolaylığını azaltır ve böyle stereoizomerler izole edilebilirler[4].

İminler kendilerine karşılık gelen aminlere oranla daha zayıf bazlardır. Bunun nedeni amin yapısında imin yapısı oluşumu sırasında azot atomu sp^3 hibritleşmesinden sp^2 hibritleşmesine dönüşmesi ve böylelikle bazikliğin büyük ölçüde azalmasıdır.

C=N sistemi absorpsiyonu ultraviyole bölgesindedir. Fenil gruplarıyla olan konjugasyon absorpsiyonu görünür bölgeye kaydırır. Bu sistemin infrared titreşim gerilimleri genellikle $1610-1670\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülür. Aromatik halkada halojen gibi deaktive edici bir süstitüent varsa absorpsiyonun dalga boyu azalır, genellikle aril alkil ketiminler arasındaki değerlerde absorpsiyon yaparlar. C=N sisteminin absorpsiyonu metal komplekslerinde $20-70\text{ cm}^{-1}$ kadar değişir[3].

1. 5. SCHIFF BAZLARININ OLUŞUM MEKANİZMASI

Schiff bazlarının asit katalizliğinde oluşum mekanizması iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır. Bu basamakta, primer amin ile Lewis bazı olan karbonil bileşiğinin kondenzasyonu ile bir “karbonilamin ara bileşiği” oluşur. İkinci basamakta, karbonilamin ara ürününün dehidrasyonu sonucunda Schiff bazı oluşmaktadır (Sekil 1. 5.).



Şekil 1. 5. Schiff bazı oluşum mekanizması.

Schiff bazları hidrolize yatkındırlar, dehidrasyon kademesi hız belirleyen adım olarak ortaya çıkar. İmin oluşumu pH'a bağlı bir tepkimedir. Çünkü mekanizmadaki protonlanmamış serbest aminin karbonil grubuna katılması esnasında çözelti çok asidik olursa amin değişimi ihmal edilebilecek kadar azalır. Bu şekilde olduğunda, normalde hızlı bir şekilde gerçekleşen bu tepkime yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir.

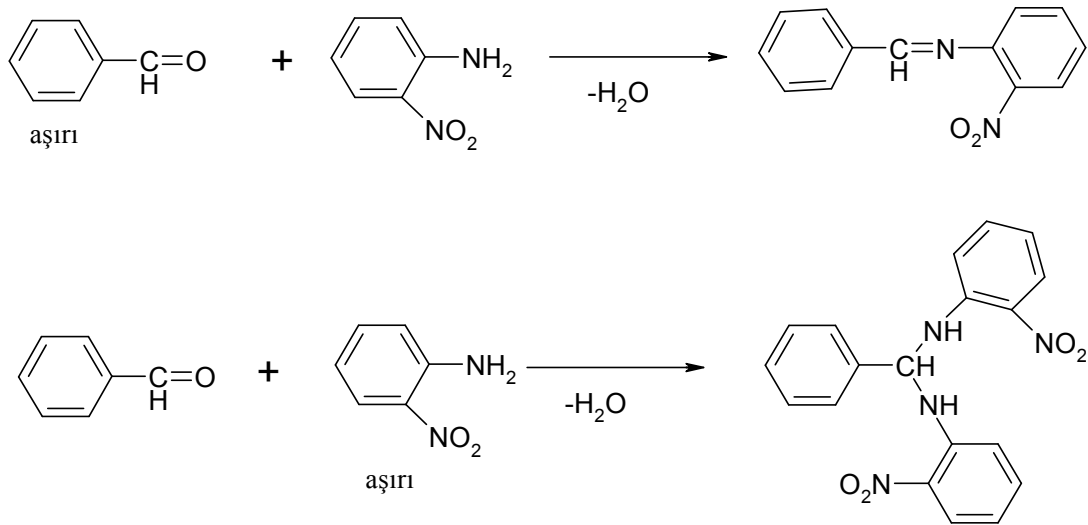
Tepkimede dehidrasyon kademesi, amin katılmasının aksine asit derişiminin artması ile hızlanır. Yani; asitliğin yüksek olması dehidrasyon kademesinin daha hızlı, fakat aminin katılması basamağının daha yavaş yürütmesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalması ile bu olay tersine yürüyecektir. En uygun pH değeri bu iki ucun arasında ki 3-4 değeridir. Uygun pH'ta tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'ta aminin bir kısmı protonlanmıştır. Fakat nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest aminde bulunmaktadır.

1. 6. SCHIFF BAZLARININ SENTEZ YÖNTEMLERİ

Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aminlerin aromatik aldehitlerle kondenzasyonunda aldehitte para konumunda elektron çekici bir sübstitüentün bulunmasının reaksiyon hızını arttırdığı görülürken, bu grubun aminde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı gözlenmiştir. Tersiyer alkil gruplarına sahip aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarda imin verirler.

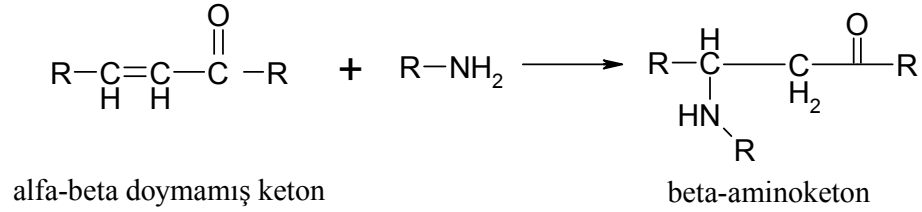
Ketonlardan özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Ayrıca reaksiyon esnasında oluşan suyun uzaklaştırılması ve uygun çözücü seçimi sorunları ortaya çıkar. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlerden daha fazla sterik engelli oluşlarıyla açıklanır. Aromatik ketonların aminlerle reaksiyonu alifatik ketonlarla reaksiyonundan daha yavaştır.

Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının olduğu kadar, kullanılan reaktif oranlarının da önemi vardır. Örneğin, o-nitroanilin benzaldehitin aşırısı ile tepkimeye girdiğinde N-benzilidilen-o-nitroanilin Schiff bazı oluşur[12]. Oysa aynı reaksiyon o-nitroanilin'in aşırısı kullanılarak yapılırsa başka bir nitro bileşiği meydana gelir, beklenen Schiff bazı oluşmaz[13]. Güçlü elektron çekici olan nitro grubu karbon azot çift bağındaki karbon atomunu elektron bakımından zayıflatır. Başka bir amin molekülü (aşırısı bu bağa kolaylıkla saldırır (şekil 1. 6.).



Şekil 1. 6. Orto nitroanilin'in benzaldehit ile iki ayrı şekilde tepkimesi.

α -, β - Doymamış ketonlar aminlerle azometin bileşikleri vermezler. Bu ketonlar çift bağa katılma reaksiyonu sonucu β -aminoketonları verirler (şekil 1.7.).



Şekil 1. 7. α -, β - Doymamış ketonların aminlerle tepkimesi

α -Aminoasitlerin oluşturdukları Schiff bazları yeterince kararlı olmadıklarından dolayı izole edilemezler. Amonyakla tepkimededen elde edilen iminler dayanıklı değildirler ve bekletildiklerinde polimerleşirler.

1. 7. SCHIFF BAZLARININ KULLANIM ALANLARI

Schiff bazları biyolojik aktivitelerinden dolayı kimyanın çeşitli alanları ve biyokimya açısından önemlidir. Ayrıca fotokromizm (ışığa ile etkileşince renk değiştirme) özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına yol açmıştır[14].

Genelde renksiz katılar olmalarına rağmen bazıları renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilirler (fenilen mavisi ve naftol mavisi gibi). Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu gibi özelliklerin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır[15]. Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı ve kimyasal aracı olarak da kullanılabilirler. Schiff bazları ayrıca fungusid (mantar öldürücü) ve insektisit (böcek öldürücü) ilaçların bileşiminde bulunabilirler[16]. Schiff bazları hem katalitik hidrojenasyon hem de kimyasal reaktiflerle istenilen aminlere indirgenerek daha komplike aminler elde edilebilir.

Salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle reaksiyonu sonucu meydana gelen Schiff bazları gazolin içinde metal deaktivatörü olarak kullanılırlar. Polisiloksan ve PVC'nin (polivinil klorür) stabilizasyonu için disalisilidenpropilendiamin kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu Schiff bazının nikel şelatının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu bildirilmiştir[17].

1. 8. SCHIFF BAZ KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

Schiff bazlarının metal kompleksleri sentezlenirken aşağıdaki üç yöntem kullanılır;

- 1- Metal tuzu ile Schiff bazının doğrudan etkileşmesi,
- 2- Aldehit, amin ve metal tuzunun template (kalıp etkisi) olarak kondenzasyonu,
- 3- Aldehito komplekslerinin aminlerle kondenzasyonu.

Alkoldeki çözünürlüklerinden ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturduklarından dolayı metal asetatlar en uygun reaktantlardır. Metal nitrür ve klorürlerin kullanımı, ligandın öncelikle NaOH veya KOH ile etkileştirildikten sonra mümkün olmaktadır. Bilinen yöntemler arasında en etkili olanı ligandı öncelikle sentezleme ve izole etmeyle başlar. İki değerlikli metal iyonları (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve VO^{2+}) yaygın olarak kullanılır. Schiff bazları uygun geçiş metal tuzları ile metanol veya etanol çözeltisi içerisinde reaksiyona sokulur. Genellikle ligandı deprotonlamak için asetat ve hidroksit tuzları kullanılır[3].

1. 9. SCHIFF BAZLARININ GEÇİŞ METAL KOMLEKSLERİ

Schiff bazları merkez atomuna yapılarında bulunan donör atomlarıyla bağlanırlar. Bu ligandlar yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand (şelat) olarak davranabilirler. Koordinasyon kimyasında ligand olarak daha çok azometin bağına komşu, orto pozisyonunda $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$ gibi gruplar bulunduran Schiff bazları kullanılır. Bu gruplar metal ile birlikte altılı halkalar oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana getirirler.

$\text{C}=\text{N}$ bağındaki azot atomu ortaklanmamış elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin atomu olarak tanımlanan bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır.

Azometin sistemi, π - orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Bu grup hem σ - donör hem de π - akseptör işlevini gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin çok kararlı olmalarının bir nedenidir.

Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör, molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği, azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup bulunmasıdır. Böylece beşli ve altılı şelat halkaları ortaya çıkar. Bu kompleksler metalin kantitatif olarak bağlandığı yapılardır[18].

Schiff bazı metal kompleksleri oluşurken metal iyonunun türü ve azot atomu üzerindeki süstitüentlerin varlığı ve karakteri ikinci derecede etkilidir.

Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları düzlemsel, tetragonal, tetrahedral, veya oktahedral geometrilere olabilmektedir. Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında manyetik süsebtibilite ölçümleri çok önemli ip uçları vermektedir.

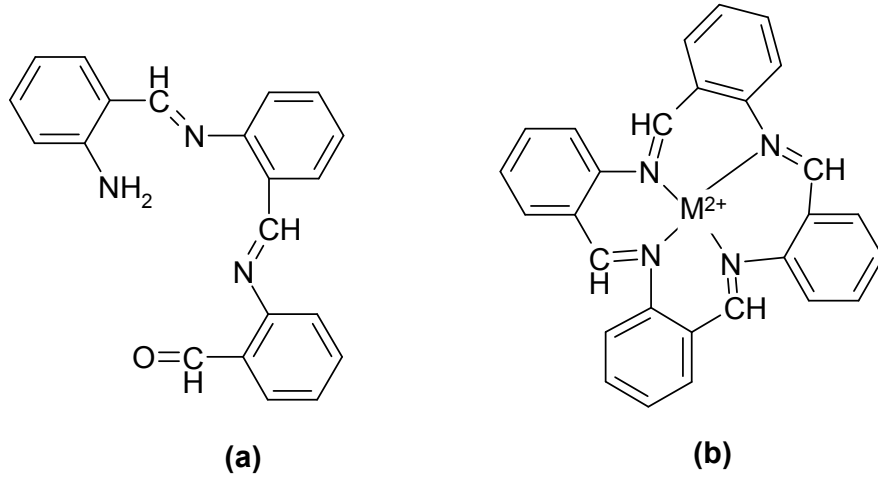
1. 10. SCHIFF BAZLARININ GEÇİŞ METAL KOMLEKSLERİNİN KULLANIM ALANLARI

Son zamanlarda Schiff bazlarının geçiş metal komplekslerinin kimyasına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır. Bu kompleksler, substrat kirallığını sağlarlar, homojen ve heterojen katalizörlerin çözünürlüğünü ve kararlılığını artırırlar. Bundan başka elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin daha fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin anti bakteriyel aktivite gösterdiği bulunmuştur [19-20], kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması ve taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı [21-23], platin komplekslerinin anti tümör aktivite gösterdiği [24], fenollerin [25], ve olefinlerin [26] oksidasyonu gibi katalitik tepkimelerde kullanıldığı bilinmektedir. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, tarım alanında, polimer teknolojisinde polimerler için anti- statik madde olarak ve bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadırlar.

1. 11. SCHIFF BAZI SENTEZİNDE METAL İYONLARININ YÖNLENDİRİCİ ETKİSİ

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin kondenzasyon reaksiyonu metal iyonları varlığından etkilenir. Metal iyonları, reaksiyon sonucunda oluşan Schiff bazı ile kompleks verebileceği gibi, kondenzasyon reaksiyonundaki bir ara ürünü yakalayarak reaksiyon ürününün farklı olmasına yol açabilmektedir. Örneğin; metilaminin metal iyonları varlığında α -diketonlarla kondenzasyonu Schiff bazı verirken, metal iyonları olmadığında α -diiminler polimerik kondenzasyon ürünlerine dönüşürler.

Bu tür reaksiyonlarda metal iyonları, reaksiyon yönlendirici ve stereo kimyasal seçici olarak rol oynamaktadır. Metal iyonları, ligandları kompleks oluşturacak şekilde bir araya getirip reaksiyonu bu yönde yönlendirmektedirler. Bu tür reaksiyonlara “template reaksiyonlar” denir ve organik kimyada büyük halkalı bileşiklerin sentezinde kullanılmaktadırlar. Örnek olarak; o-aminobenzaldehitin kendi kendine kondenzasyonu bir trimer verdiği halde, metal iyonları varlığında dört dişli makrosiklik bir bileşik meydana getirir[3] (Şekil 1. 8.).

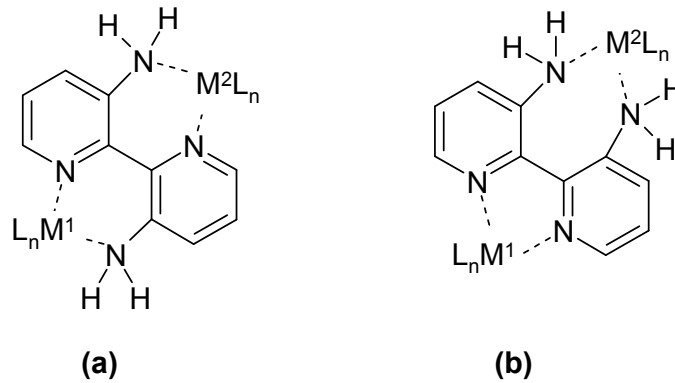


Şekil 1. 8. (a)- o-Aminobenzaldehitin kendi kendine kondenzasyonu sonucu oluşan trimer ürün, (b)- metal iyonları varlığında oluşan dört dişli makrosiklik bileşik.

BÖLÜM II.

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

WALLIS [27] ve arkadaşları, bis-bidentat 3,3'-diamino-2,2'-bipridin (**L₁**) ligandının bir seri iki değerlikli yeni geçiş metal komplekslerini ve koordinasyon davranışlarını incelemişlerdir. Bu ligandın simetrik ve asimetrik olmak üzere mümkün olan iki tür bağlanma şekli vardır (Şekil 2. 1.). Ligandın yapısı X-ışınları kristalografisi ile aydınlatılmıştır.



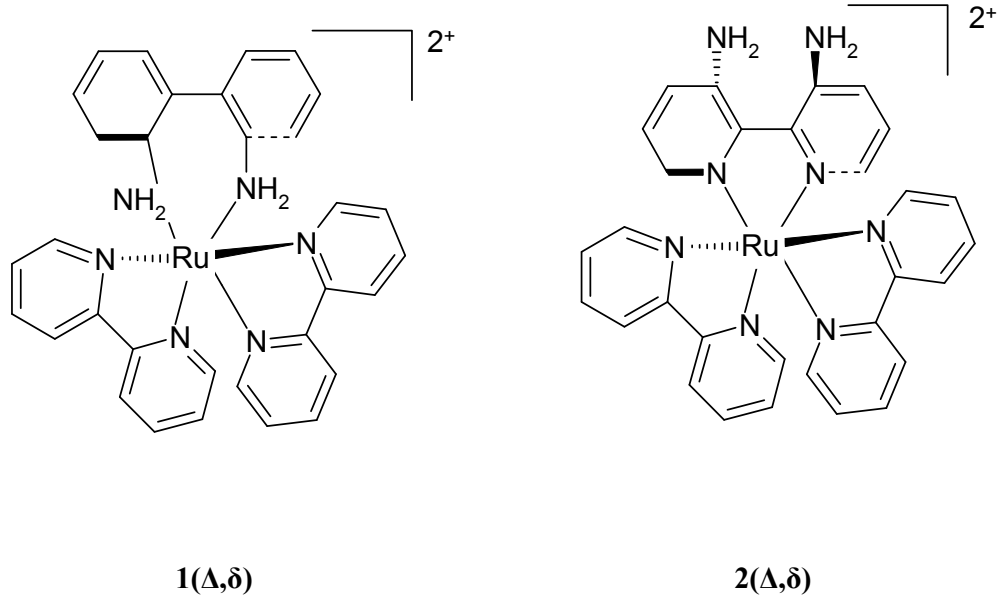
Şekil 2. 1. (**L₁**) Ligandının simetrik(a) ve asimetrik(b) bağ yapıları.

Kompleksleşme reaksiyonları 3 sınıfta toplanır.

- i) Metal tuzunun diimin azotlarına bağlanması,
- ii) Metal tuzunun diimin azotlarıyla bağlanarak tris kompleks oluşturması,
- iii) Diiminin azotları protonlanarak amine metal tuzlarının bağlanması.

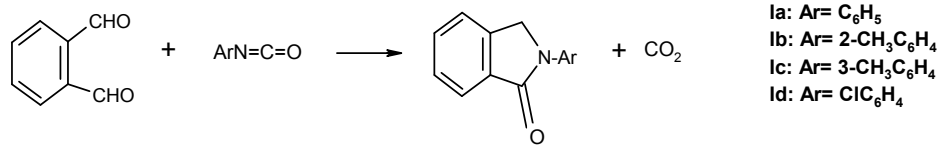
Birinci sınıf reaksiyon tipi, iki değerlikli bir metal tuzunun ($M^n = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Zn}$) bir ekivalenti ile ligandın asetonitril çözeltisinin reaksiyonunu içerir. (**[Cu (L₁) Cl₂]₂**) İkinci sınıf reaksiyon tipi, tris kompleksleri içermektedir. Ligandın (**L₁**) üç ekivalentinin **Cu(II)**, **Ni(II)**, **Co(II)** triflate tuzlarının bir ekivalenti ile reaksiyonu sonucu tris kompleksler oluşur. (**[Ni(L₁)₃][OTf]**) Üçüncü sınıf reaksiyonlar, ligand (**L₁**) ile **Cu(II)** klorürün derişik hidroklorik asit içerisinde reaksiyonu ile oluşan ürünü içermektedir. (**[Cu(L₁H₂)Cl₄]**)

[Ru-(bipy)₂(bpda)]-(PF₆)₂ (**1**, bpda=1,1'-bifenil-2,2'-diamin) ve **[Ru(bipy)₂(dabipy)]-(PF₆)₂** (**2**, dabipy=3,3'-diamino- 2,2' bipiridin) bileşikleri sentezlenmiş ve koordinasyon davranışları incelenmiştir [28]. (Şekil 2. 2.).

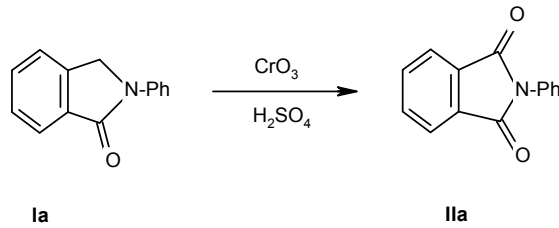


Şekil 2. 2. [Ru(bipy)₂(bpda)](PF₆)₂ (1, bpda= 1,1'-bifenil-2.2'-diamin) ve [Ru(bipy)₂(dabipy)](PF₆)₂ (2, dabipy= 3,3'-diamino- 2,2' bipyridin)

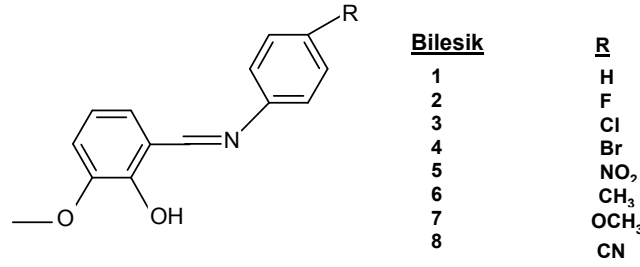
Aromatik dialdehit ile izosiyanatın reaksiyonu üzerine çalışılmıştır. Ekvivalent fenil izosiyanat ve ftalaldehitin reaksiyonu sonucu N-fenilfitalimidine (Ia) oluşturulmuştur[29].



Bu bileşiği kromik anhidrit ve konsantre sülfürik asit ile yükseltgeyerek N-fenil fthalimit (IIa) elde edilmiştir.

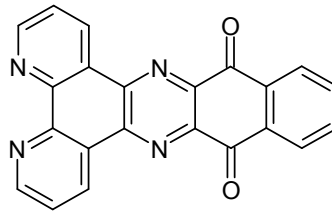


2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve çeşitli para sübtitüe anilinın reaksiyonu sonucu sekiz Schiff bazı sentezlenmiş ve bunların yapılarını FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C -NMR ile aydınlatılmıştır [30]. (Şekil 2. 3.)



Şekil 2. 3. 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehyt ve çeşitli para süstitüe anilinin reaksiyonu sonucu oluşan Schiff bazları.

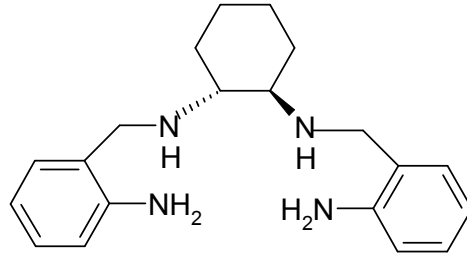
Güneş enerjisini kullanılabilir enerji formuna dönüştürebilen yapay sistemlerin geliştirilmesi birçok araştırma grubunun önemli çalışma konuları olmuştur. Bu bağlamda, 2,2'-bipiridin veya 1,10-fenantrolin gibi bidentat, piridin gibi monodentat ligandlar ve bunların türevleriyle d⁶ geçiş metal kompleksleri yaygınca çalışılmıştır. **RAMIRO DIAZ**, **BARBARA LOEB** [31] ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; dipyrido [3,2-a:2',3'-c]-benzo[3,4]-fenazin 11,16-kinon(Nqphen) ligandını 1,10-fenantrolin-5,6-dion ve 2,3-diamino-1,4-naftokinonun kondenzasyonu sonucu elde etmişlerdir. (Şekil 2. 4.)



Şekil 2. 4. Dipyrido [3,2-a:2',3'-c]-benzo[3,4]-fenazin 11,16-kinon (Nqphen) ligandı.

Bu tür komplekslere olan ilgi görünür ışığı absorplama kapasitesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum metal-ligand yük aktarımından kaynaklanır. Uyarılmış haldeki ligand orbitaline elektron aktarılması, elektrot oksitin iletken bandına injekte edilebilir ve bu yolla ışık elektrığe dönüştürülmeye başlanabilir.

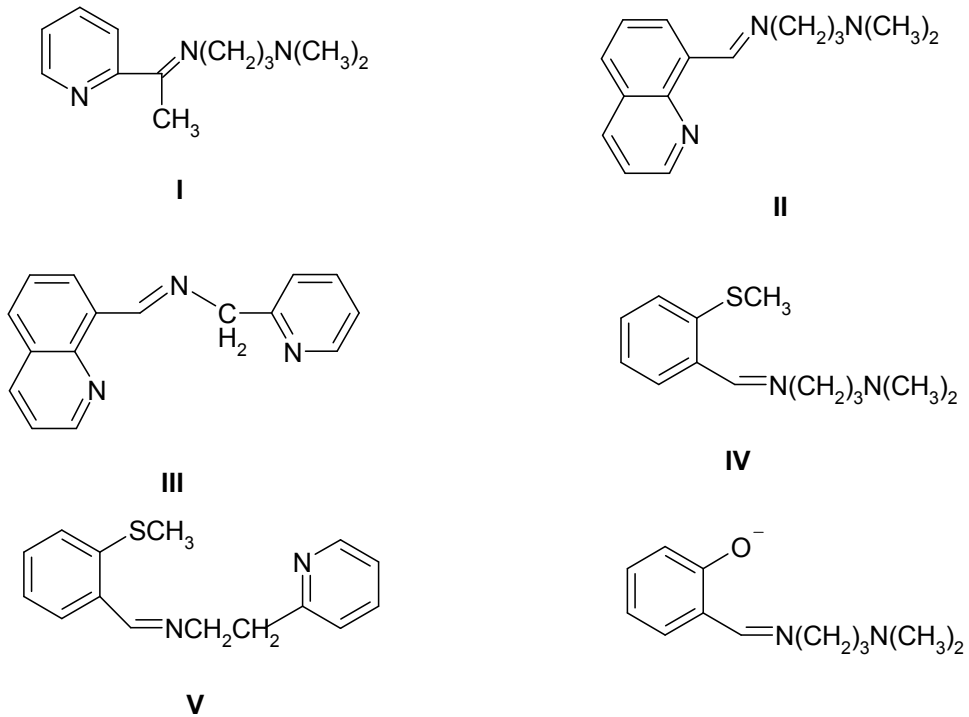
Asimetrik kataliz için azot içeren ligandların sentezi ve kullanımı son yıllarda artmıştır. N,N'-bis-(tiofen-ylmetilen)-sikloheksan-1R,2R-diamin, N,N'-bis-(furan-ylmetilen)-sikloheksan-1R,2R-diamin, ve N,N'-Bis-(2-etil-fenilamin)-sikloheksan-1R,2R-diamin(6) (Şekil5) bileşikleri ayrıca bu bileşiklerin Cu (II) komplekslerini sentezlenmiştir (6-Cu(II)OTf). Bu bileşiklerin yapısı X-ışınları kristalografisi ile aydınlatılmıştır [32]. (Şekil 2. 5.)



Şekil 2. 5. N,N'-Bis-(2-etil-fenilamin)-sikloheksan-1R,2R-diamin(6) ligandı.

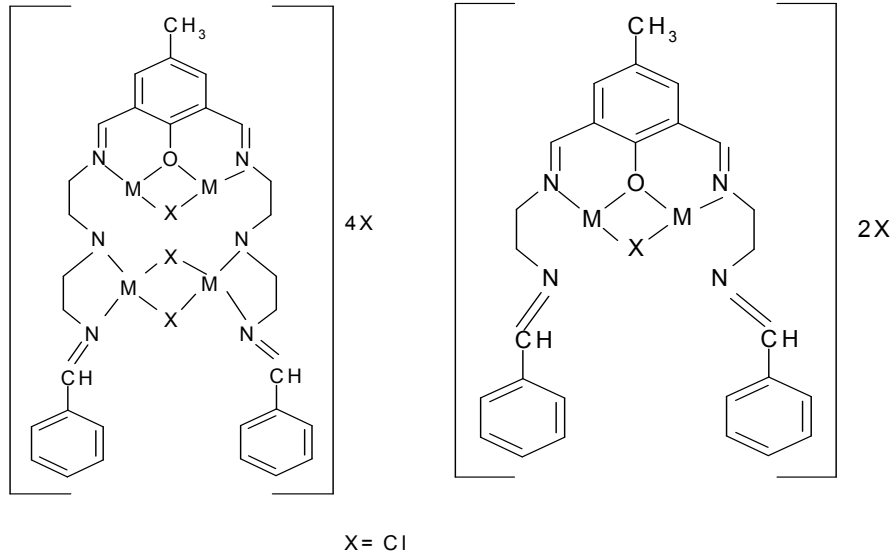
Ligandların katalitik aktivitesi standart asimetrik reaksiyonlarla test edilmiş fakat birçok sebepten ötürü düşük verim ve zayıf enantioselektivite elde edilmiştir.

Trimetilplatin(IV) bileşiklerinde metal genellikle oktahedral koordinasyondadır ve metil grupları –facial (yüzeysel) düzene sahiptirler. Üçüncü bir donör atomu olan asimetrik tridentat ligandın R grubu geniş ise bu durum tek çekirdekli asimetrik bir kompleks sağlar. I-V ile gösterilen Schiff baz ligandları, 2-asetilpiridin (I), 8-kinolinkarboksialdehit(II ve III) veya o-metiltiyobenzaldehit (IV ve V) ile N,N' –dimetil-1,3-diaminopropan(I, II ve IV), 2-aminometilpiridin(III) ve 2-(2-aminoetil)-piridin(V) reaksiyonları ile hazırlanmıştır ve bunların tridentat NNN ve SNN bağlı ligandları içeren iyonik $Pt^{IV}Me_3$ kompleksleri elde edilmiştir [33]. (Şekil 2. 6.)



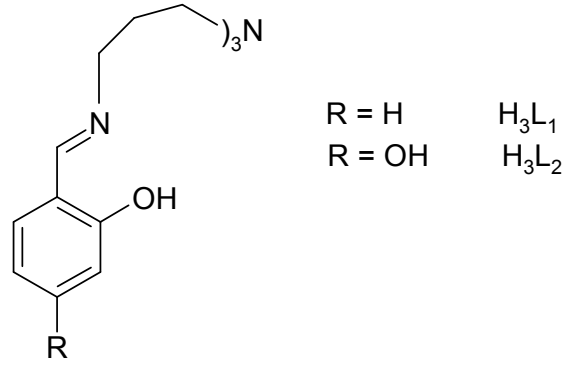
Şekil 2. 6. Nötral tridentat Schiff baz ligandları (I-V), iyonik salisildiiminat ligandı da gösterilmiştir.

Schiff bazı ligandı içeren, iki çekirdekli metal kompleksleri biyolojik aktivitelerde aktif yüzeyde rol alırlar ve iki farklı çekirdeğe bağlanan merkez atomları farklı geometrik ve kimyasal çevreye sahip olabilirler. **MEHMET TÜMER** [34] ve arkadaşları çalışmalarında; etilen diamin, dietilentriamin ve tris(2-aminoetil)aminden türetilen Schiff bazlarının Cu^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Pd^{II} ve Zn^{II} komplekslerini template reaksiyonla hazırlamış ve karakterize etmişlerdir. (Şekil 2. 7.)

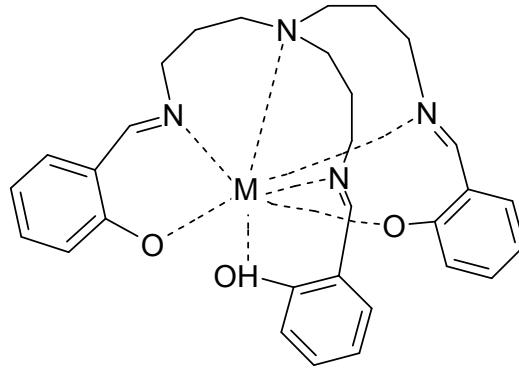


Şekil 2.7. Önerilmiş kompleks yapıları

HASAN KEYPOUR [35] ve arkadaşları hem üç ekivalent salisilaldehit hem de halka süstitüe salisilaldehit, 4-hidroksi salisilaldehit, ile tris(3-aminopropil)amin (tpt)'nin kondenzasyon reaksiyonu sonucu iki heptadentat (N_4O_3) tripodal Schiff baz ligandı, (tris(3-salisidenimino)propil)amin (H_3L_1) ve tris(3-(4'hidroksisalisidenimino)-propil)amin (H_3L_2), hazırlamışlar, bunların $\text{Ni}(\text{II})$ ve $\text{Cu}(\text{II})$ komplekslerini sentezlemişler ve çeşitli spektroskopik yöntemlerle (IR, FAB-MS, NMR) karakterize edilmiştir. (Şekil 2. 8.) (Şekil 2. 9.)



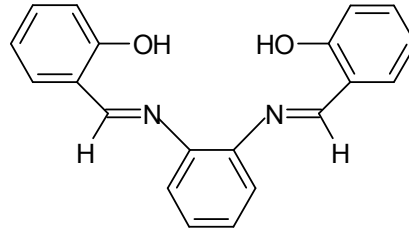
Şekil 2.8. (Tris(3-salisidenimino)propil)amin(H_3L_1) ve tris(3-(4'-hidroksi-salisidenimino)-propil)amin (H_3L_2) ligandları.



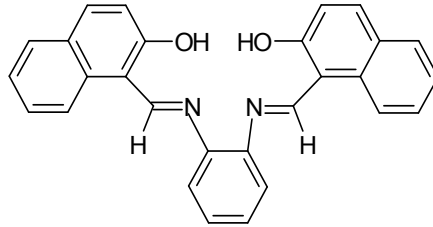
M= Ni(II) veya Cu(II)

Şekil 2. 9. (Tris(3-salisidenimino)propil)amin (H_3L_1), tris(3-(4'-hidroksisalisidenimino)-propil)amin (H_3L_2) ligandlarının kompleksleri.

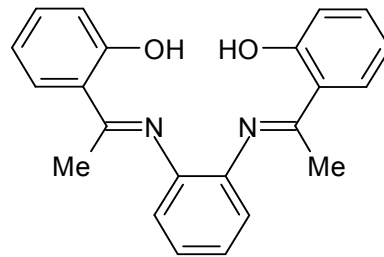
O-fenilendiamin'in salisilaldehit, N,N'-bis(salisilaldehit)-o-fenilendiamin (Saloph H_2), 2-hidroksi-1-naftaldehit, N,N'-bis(o-hidroksi-1-naftaldehit)-o-fenilendiamin (Noph H_2), ve o-hidroksiasetofenon, N,N'-bis(o-hidroksiasetofenon)-o-fenilendiamin (Aoph H_2), ile kondenzasyonu sonucu dört dişli Schiff baz ligandları ve bunların nikel, bakır ve çinko kompleksleri sentezlenmiştir.Yapıların karakterizasyonu IR, 1H -NMR, MS ve UV-vis spektrometresiyle yapılmıştır.[36] (Şekil 2. 10.)



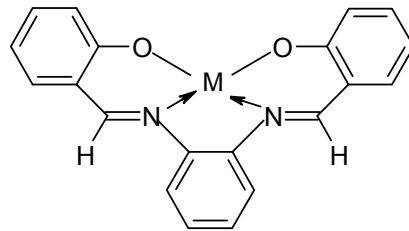
a: N,N'-bis(salisilaldehit)-o-fenilendiamin (SalophH₂)



b: N,N'-bis(o-hidroksi-1-naftaldehit)-o-fenilendiamin (NophH₂)



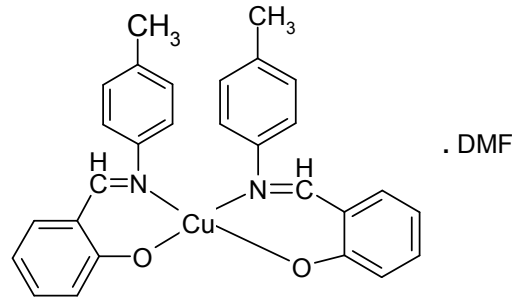
c: N,N'-bis(o-hidroksiasetofenon)-o-fenilendiamin (AophH₂)



d: Komplekslerin yapısı M = Ni, Cu ve Zn

Şekil 2.10. Ligandların ve komplekslerin yapısı

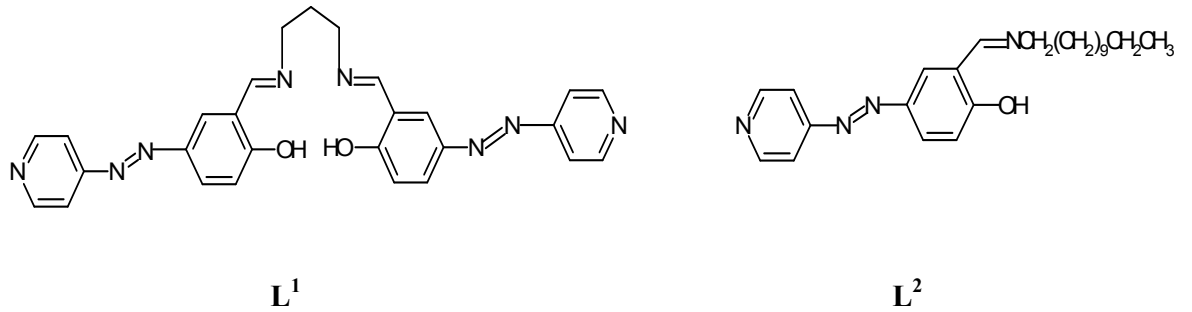
N-(4-metilfenil)salisilaldimin ligandı ekivalent salisilaldehit ve 4-metilanilin kondenzasyonu sonucu sentezlenmiş ve bu ligandın Cu kompleksi hazırlanmıştır [37]. Yapı X-ışınları yöntemiyle karakterize edilmiş ve cis koordinasyon ve kare-düzlem geometrisinde olduğu gözlenmiştir (Şekil 2. 11.).



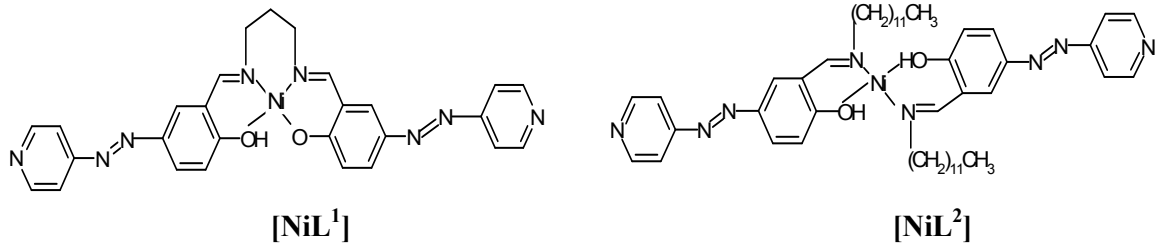
Şekil 2. 11. N-(4-metilfenil)salisilaldimin-Cu kompleksi

Tris(2-aminoetil)amin-TAA ve salisilaldehitten-sal türetilen TAA-sal ile tris(2-aminoetil)amin-TAA ve asetilasetondan-acac türetilen TAA-acac Schiff baz ligandları ve bunların Ni kompleksleri $[\text{Ni}(\text{TAA-sal})(\text{H}_2\text{O})]\text{X}$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$) $[\text{Ni}(\text{TAA-acac})(\text{H}_2\text{O})]\text{BPh}_4$ hazırlanmış, yapılar element analizi, IR, vis-spektrum ile aydınlatılmış, ayrıca; magnetik ölçümleri alınarak termal analizleri yapılmıştır[38]. Yapılar oktahedral geometriye sahiptirler.

PUCCI [39] ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; propilendiimin ve 2-hidroksi-5-(azopiridin)benzaldehitin kondenzasyonu sonucu N,N'-bis[2-hidroksi-5-(azopiridin)benzilidien] propilendiamin L^1 ile dodekaamin ve 2-hidroksi-5-(azopiridin)benzaldehitin kondenzasyonu sonucu N-dodekil-5-(azopiridin)salisildiimin L^2 ligandlarını elde etmişler ve bunların Ni(II) komplekslerini hazırlamışlardır. Kompleksler NiL^1 ve $\text{Ni}(\text{L}^2)_2$ şeklindedir. L^2 ligandının Ni kompleksinin yapısı X- ışınları kristalografisi yöntemiyle aydınlatılmış ve $\text{Ni}(\text{py})_2(\text{L}^2)_2$ yapısında olup ve oktahedral geometriye sahip olduğu gözlenmiştir. (Şekil 2.12. ve Şekil 2.13.)

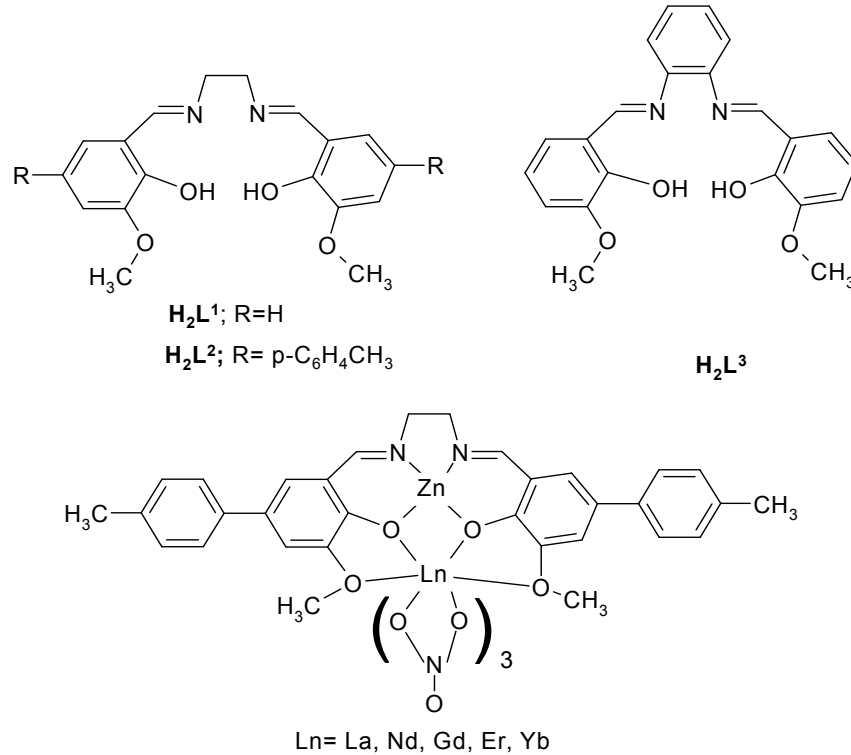


Şekil 2. 12. N,N'-bis[2-hidroksi-5-(azopiridin)benzilidien] propilendiamin L^1 , N-dodekil-5-(azopiridin)salisildiimin L^2 , ligandları.



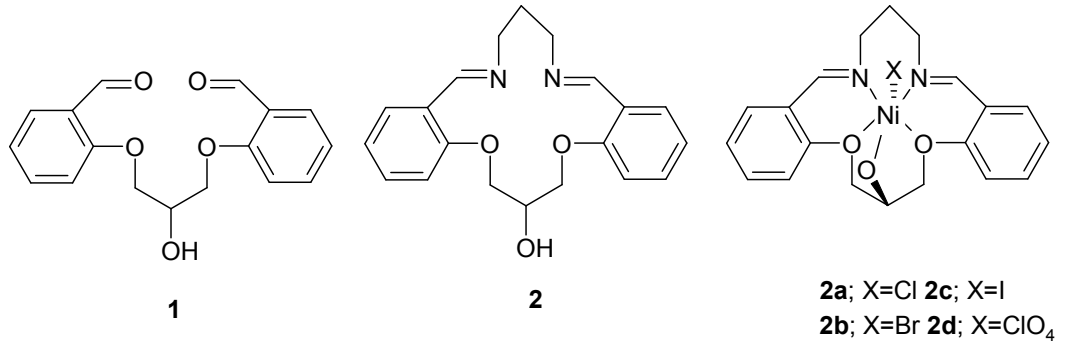
Şekil 2.13 N,N'-bis[2-hidroksi-5-(azopiridin)benziliden] propilendiamin L¹, N-dodekil-5-(azopiridin)salisildiimin L², ligandlarının nikel kompleksleri.

Lantanın koordinasyon bileşikleri uygulama alanlarının genişliği nedeniyle önemli araştırma konularından biri olmuştur. Bu tür bileşikler NMR görüntüleri için karşılaştırma maddesi, RNA hidrolizinde katalizör, kanser radyoterapisinde aktif gereç madde ve protein etiketleme için limünesans boya olarak kullanılabilirler. Bir seri, genel formülü $[Zn(\mu-L^2)Ln(NO_3)_3(H_2O)_n]$ (Ln= La **1**, Nd **2**, Gd **3**, Er **4**, ve Yb **5**; n=1 veya 2; H_2L^2 = N,N'-bis(3-metoksi-5-p-tolilsalisiliden)etilen-1,2-diamin) olan, yeni heterobimetalik Schiff baz kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Şekil 2.14.). **1**, **2**, **4** ve **5** nolu komplekslerin yapıları X-ışınları kristalografisi ile aydınlatılmıştır [40].



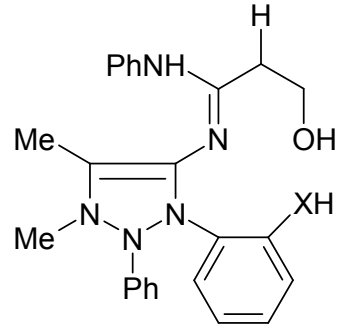
Şekil 2.14. Heterobimetalik Schiff baz kompleksleri

N_2O_3 makrosiklik ligand (8,9,18,19-tetrahidro-7H,17H-dibenzo[f,o][1,5,9,13] diokzadiazasiklohegzadecin-18-ol, L=2) ve $NiLX_2$ (X= Cl, Br, I, ClO_4) ile $NiLXY$ (X= Cl, Br, I ve Y= ClO_4) komplekslerinin sentezi **KHANDAR** [41] ve çalışma arkadaşları tarafından çalışılmıştır. $NiLX_2$ kompleksleri kullanılan dialdehitin (2-[3-(2-formilfenoksi)-2-hidroksipropoksi]benzaldehit) (**1**) ve 1,3-diaminopropan ile Ni(II) tuzu varlığında template reaksiyonu ile sentezlenmiştir. $NiL(ClO_4)_2$ (**2d**) bileşiğinin lityum halitler ile reaksiyonu $NiLXY$ komplekslerini verir. Komplekslerin spektroskopik ölçümleri ve iletkenlik çalışmaları **2d** çözeltisinde hariç altı koordinasyonlu $NiLX^+$ türü yapıların oluştuğunu göstermiştir. Tüm komplekslerde ligand beş dişlidir (Şekil 2. 15.).



Şekil 2. 15. N_2O_3 Makrosiklik ligand ve Ni(II) kompleksleri.

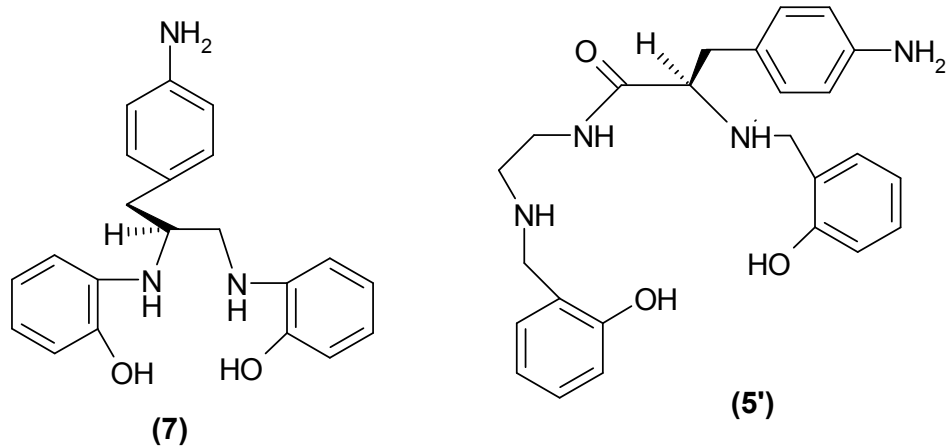
Asetoasetanilid-4-aminoantipirin ve 2-aminofenol veya 2-aminotiyofenolden türetilen Schiff bazlarının Cu^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Mn^{II} , Zn^{II} ve VO^{II} dört dişli şelat kompleksleri hazırlanmış ve bu bileşiklerin yapıları element analizi, manyetik süsebtibilite, IR, UV-vis, 1H -NMR ve ESR spektral teknikleri ile aydınlatılmıştır[42]. Elektronik absorpsiyon ve IR spektrum sonuçları VO^{II} ve Mn^{II} kompleksleri hariç diğerlerinin kare düzlem, VO^{II} ve Mn^{II} komplekslerinin ise kare piramit ve oktahedral yapıda olduğunu göstermiştir. Asetonitrildeki Cu^{II} kompleksleri için elde edilen siklik-voltometri verileri $Cu(II) \rightarrow Cu(III)$ ve $Cu(II) \rightarrow Cu(I)$ bununla birlikte asetonitrildeki VO^{II} kompleksleri için Vanadyum(IV) \rightarrow Vanadyum(V) ve Vanadyum(IV) \rightarrow Vanadyum(III) eşleşmeleri için iki dalga boyu göstermiştir. İncelenen bileşiklerin *in vitro* antimikrobiyal aktiviteleri *Salmonella typhi*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Bacillus subtilis*, *Shigella flexneri*, *Psedomonas aeruginosa*, *Aspergillus niger* ve *Rhizoctonia bataicola* gibi mikroorganizmalara karşı test edilmiştir. Birçok metal şelat, serbest liganda göre daha yüksek antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. (Şekil 2. 16.)



H_2L^1 (X = O) H_2L^2 (X = S)

Şekil 2.16 Asetoasetanilido-4-aminoantipirininil-2-aminofenol (H_2L^1) ve Asetoasetanilido-4-aminoantipirininil-2-aminotiyofenol (H_2L^2) ligandları

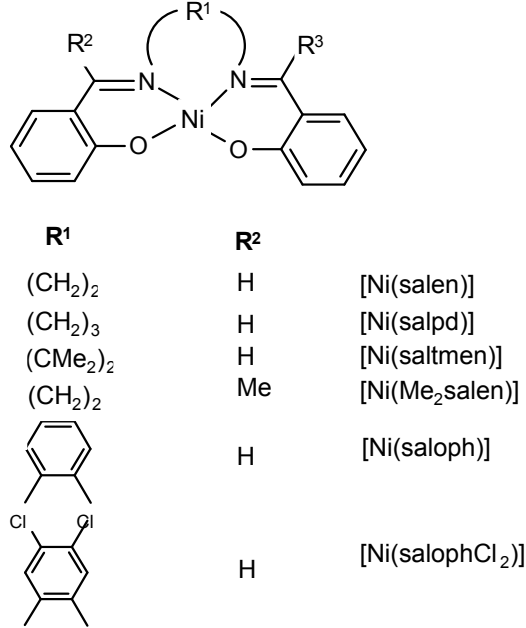
İki potansiyel, dört dişli (N_2O_2) ve beş dişli (N_3O_2) bifonksiyonel Schiff baz ligandları, N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1-(p-aminobenzil)etilendiamin (7) ve N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-2-(p-aminobenzil)-3-monookso-1,4,7-triazaheptan (5'), hazırlanmış ve çeşitli spektroskopik metotlarla (IR, FAB-MAS, NMR) karakterize edilmiştir. Bu ligandlar 1-(p-nitrobenzil) etilendiamin ve 2-(p-nitrobenzil)-3-monookso-1,4,7-triazheptanın salisilaldehit ile kondenzasyonu sonucu türetilmiştir [43]. (Şekil 2. 17.)



Şekil 2.17. N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1-(p-aminobenzil)etilendiamin (7) ve N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-2-(p-aminobenzil)-3-monookso-1,4,7-triazaheptan (5') ligandları.

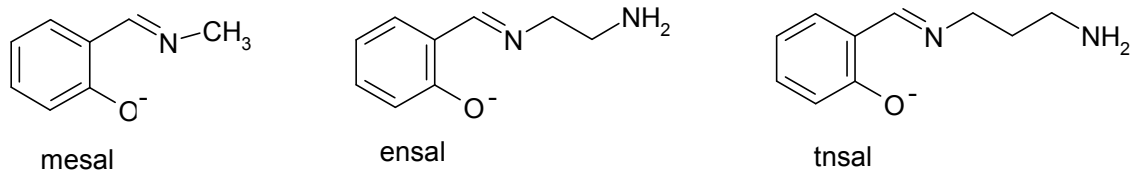
Salisilaldehit ve çeşitli diaminlerin kondenzasyonu sonucu türetilen dört dişli (N_2O_2) Schiff baz ligandlarının Ni(II) kompleksleri hazırlanmış ve bunların dimetilformamit ve dimetilsülfoksit çözeltilerinde oksidatif kimyası çalışılmıştır. Elektrokimyasal ve EPR verileri Ni(II) komplekslerinin çözücüyü de koordine ederek

düşük spinli altı koordinasyonlu Ni(III) komplekslerine oksitlendiğini göstermiştir. $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}(\text{sol})_2]^+$. Ni(II) kompleksleri kare düzlem yapıda olup –cis geometrisindedirler [44]. (Şekil 2. 18.).



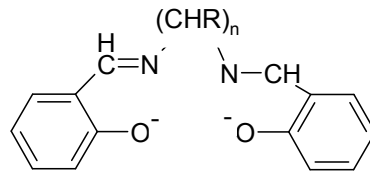
Şekil 2.18 Salisilaldehit ve çeşitli diaminlerden oluşan dört dişli Schiff baz ligandları.

$[\text{M}(\text{CN})_4\text{O}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ nun (M= Mo) salisilaldehit ve metilamin ile reaksiyonu $[\text{Mo}(\text{CN})_3\text{O}(\text{mesal})]^{2-}$ (Hmesal = N-salisilidenmetilamin) kompleksini vermiştir. Bu tip reaksiyonlarda etilendiamin ve propan-1,3-diamin kullanılıncsa N-salisilidenetilendiaminat (ensal) (M= Mo veya W) ve N-salisilidenpropan-1,3-diaminat (tnsal) (M= Mo) kompleksleri elde edilmiş ve bu komplekslerin karakterizasyonu element analizi, elektronik absorpsiyon, IR, ¹H- NMR ile yapılmıştır [45]. (Şekil 2. 19.)



Şekil 2. 22. N-salisilidenmetilaminat (mesal), N-salisilidenetilendiaminat (ensal), N-salisilidenpropan-1,3-diaminat (tnsal)

İki mol salisilaldehit veya süstitüe salisilaldehit ve bir mol metandiamin veya metil süstitüe metandiaminin kondenzasyonu sonucu oluşan dianyonik ligandlar ile binükleer (CoII)(CoII), (CoII)(CoIII) ve (CoIII)(CoIII) kompleksleri oluşturulmuştur. Bu komplekslerin yapısı X-ışınları yapısal ve FAB-mass spektroskopik verileri ile kanıtlanmıştır. (CoII)(CoII) $[Co_2L_2]$ komplekslerinin iyot ile piridin varlığında oksidasyonunun L = karışık değerli (CoII)(CoIII) dimerlerinin $[Co_2L_2(Py)_2](I_3)$ doğasına bağlı olarak bileşiklerin iki türü yapılmıştır. Bununla beraber fenilmetin türevleri ve tamamen oksitlenmiş (CoII)(CoIII) dimerlerinin $[Co_2L_2(Py)_4](I_3)_2$ metaldiamin ile kompleksleri üzerinden elde edilmiştir. Her iki dimerde Co atomları iki bisbidentat ligand arasında köprü durumundadır. Komplekste merkez atomuna iki piridin azotu da bağlanınca yapı oktahedral olmuştur [46]. (Şekil 2. 20).

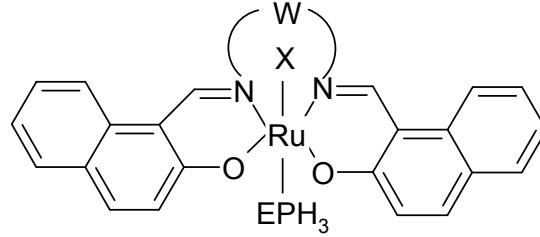


salmen	n = 1, R = H, Y = H
Mesalmen	n = 1, R = H, Y = CH ₃
MeOsalmen	n = 1, R = H, Y = CH ₃ O
salben	n = 1, Y = H, R = C ₆ H ₅
salMeben	n = 1, Y = H, R = p-CH ₃ C ₆ H ₄
salFben	n = 1, Y = H, R = p-FC ₆ H ₄
salClben	n = 1, Y = H, R = p-ClC ₆ H ₄
salNO ₂ ben	n = 1, Y = H, R = p-NO ₂ C ₆ H ₄
salCF ₃ ben	n = 1, Y = H, R = p-CF ₃ C ₆ H ₄
salen	n = 2, Y = H, R = H

Şekil 2. 20. Sentezlenen Schiff baz ligandları

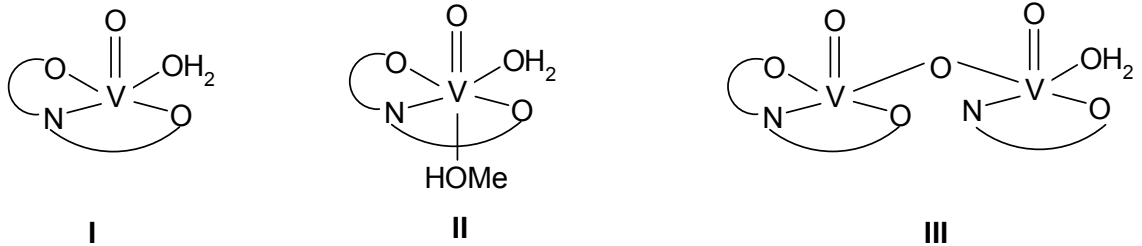
Schiff baz kompleksleri homojen ve heterojen katalizlerde kullanılmışlardır. Rutenyum komplekslerinin alkolün oksijen donör atomlarıyla oksidasyonunu katalizlediği görülmüştür. Mo, V, W, Ti ve peroksit varlığında hidrojenperoksit kullanılan oksidasyonun mekanizması da çalışılmıştır. N-metilmorfolin-N-oksit ve N-N-dimetilanilin-N-oksit varlığında Ru(III) kompleksleri ile kolestrol, geraniol vb. gibi maddelerin oksidasyonu sağlanmıştır. Ayrıca tersiyer fosfin veya tersiyer arsin ligandları içeren Ru(III)

komplekslerinin katalitik aktifliği kanıtlanmıştır. Bu çalışmada alçak spinli Ru(III) Schiff baz kompleksleri setezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Komplekslerin yapısı $[RuX(EPH_3)(LL')]$ ($X= Cl$ veya Br ; $E= P$ veya As ; $LL'=$ dibazik tetradentat Schiff bazı). Bu kompleksler N-metilmorfolin-N-oksit (NMO) varlığında primer alkolün oksidasyonunu katalizlemiştir [47]. (Şekil 2. 21.)

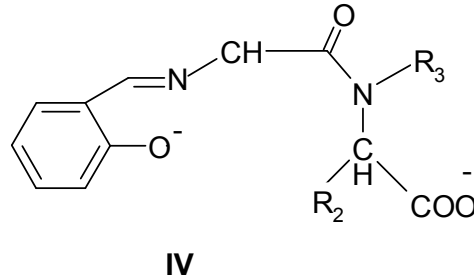


Şekil 2. 21. Rutenyum (III) Schiff baz kompleksleri

Basit peptitlerden türetilmiş Schiff bazlarının vanadyum (IV) ve (V) kompleksleri genelde **I** ve **II**'deki gibi koordine olur fakat bazen dimerik okso $V^{IV}-O-V^V$ veya $V^{IV}-O-V^V$ köprüleri **III** oluşur. Bu çalışmada glisilglisin (GlyGly), glisilsarkosin (GlySar), L-alanilsarkosin (Alasar), L-alanlglisin (AlaGly), L-alanil-L-alanil (AlaAla), D,L-alanil-D,L-alanin (D,L-AlaD,L-Ala), L-serilglisin (SerGly) gibi dipeptitler ile salisilaldehitin kondenzasyonu sonucu oluşan Schiff bazlarının vanadyum kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir [48]. (Şekil 2. 22. ve 2. 23.).

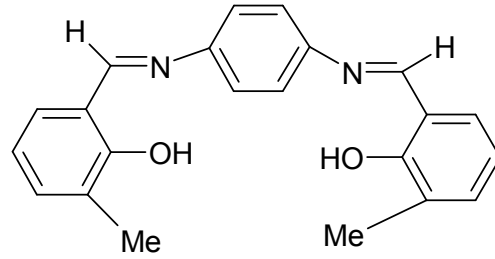


Şekil 2. 22. Vanadyumun koordinasyon durumları



Şekil 2. 23. Dipeptit ve salisil aldehitten türetilen Schiff bazı

Çevresel örneklerdeki ağır metal iyonlarının saptanması sıkı bir şekilde vurgulanmıştır çünkü bunlar insan organizması için kuşkusuz potansiyel tehlikelerdir. Akvatik sistemlerdeki nikelin başlıca kaynakları; taş ve toprak çözeltileri, biyolojik devir, atmosferik radyoaktif serpinti, endüstriyel devir ve elden çıkarılan sulardır. Nikelin metal bileşimlerinin bitkilerde üreaz enzimi için gerekli olduğuda bilinir. Düşük konsantrasyonlardaki nikel bileşimlerinin kanserojenik olması ve alerjik reaksiyonlara neden olması gibi birçok toksik etkisi de belirlenmiştir. Vücuda en fazla alınan nikel içtiğimiz suda bulunmaktadır. Bu çalışmada su örneklerinde bulunan ufak miktarlardaki Ni^{2+} iyonlarının bulunması için basit, yüksek duyarlı, tam ve seçici bir metot önerilmiştir. Bu metot pH= 7’de, salisilaldehit ve polidentat ligandlardan türetilen (salen) Schiff bazı [N,N’-bis (3-metilsalisiliden) orto fenilen diamin (MSOPD)] ile oluşturulan oktadesil bağlı silika (ODBS) zar disk üzerinden Ni^{2+} nin ön konsantrasyonu ve ayrılması üzerine kurulmuştur. Zar üzerinde tutulan nikel 2x5 mL 0,5 M HNO_3 ile elue edilmiştir ve alev atomik absorpsiyon spektroskopisi ile ölçülmüştür [49].



Şekil 2. 24. N,N’-bis (3-metilsalisiliden) orto fenilen diamin (MSOPD)

BÖLÜM III.

MATERYAL METOT

3. 1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

1. 2-Kloro-3-nitro-piridin	(C ₅ H ₃ N ₂ O ₂ Cl)
2. Salisilaldehit	(C ₆ H ₆ O ₂)
3. Ftaldialdehit	(C ₆ H ₆ O ₂)
4. 2-Amino-3-hidroksi piridin	(C ₅ H ₆ N ₂ O)
5. Bakır (metalik)	(Cu)
6. Kalay klorür	(SnCl ₂)
7. Sodyum hidroksit	(NaOH)
8. M (CH ₃ COO) ₂ . X H ₂ O	[M= Cu (X= 2), Ni (X= 4), Zn (X= 2),Mn(X= 4)]
9. Ln (NO ₃) ₃ . XH ₂ O	[Ln= Y (X=3), Ce (X=6), La (X= bilinmiyor)]
10. Dimetilformamit	(DMF)
11. Hidroklorik asit	(HCl)
12. Amonyak	(NH ₃)
13. 1,4-Dioksan	(C ₄ H ₈ O ₂)
14. Kloroform	(CHCl ₃)
15. Diklorometan	(CH ₂ Cl ₂)
16. Metanol	(CH ₃ OH)
17. Etanol	(C ₂ H ₅ OH)

Bu maddeler Merck ve Fluka firmalarından sağlanmıştır.

3. 2. KARAKTERİZASYON İÇİN KULLANILAN CİHAZLAR

1. UV-visible Recording Spektrofotometer (Shimadzu UV 160)
2. FT-IR Spektrometer (Mattson 1000 ATI UNICAM)
3. Element Analiz Cihazı (Fisons EA 1108 CHNS-O)
4. NMR (Bruker 400 MHz)
5. Manyetik Susseptibilite Terazisi (Sherwood Scientific Magnetic Susseptibility Balance)
6. Termogravimetrik Analiz Cihazı (Shimadzu C-R4A)
7. Erime noktası Cihazı (Gallenkamp MPD 350 BM 2.5)

3. 3. Manyetik Süseptibilite Ölçümleri

Manyetik süseptibilite maddenin manyetik alanda polarlaşması olarak tanımlanabilir. Manyetik alanda maddeler paramanyetizma ve diamanyetizma diye iki türlü özellik gösterirler. Yarı dolu orbitallerdeki elektron spinleri çiftleştğinde diyamanyetizma, çiftleşmediğinde ise parmanyetizma oluşur. Bu çalışmada Gouy metodu ile manyetik süseptibilite tayin edilmiştir. Bu metot; homojen olmayan manyetik alanın, numuneye uyguladığı kuvvetin tartım tekniği ile ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Manyetik alanda maddelerin ağırlığı artarken, diyamanyetik maddelerin değişmez veya azalır.

X_g : Gram başına manyetik süseptibilite

$$X_g = [C_{BAL} \cdot l \cdot (R - R_0)] \cdot 10^9 \cdot m$$

Bağıntısına göre hesaplanmıştır. Burada;

m : numunenin ağırlığı (g) ($m = m_2 - m_1$)

m_1 : Tüpün ağırlığı (g)

m_2 : Tüp + numunenin ağırlığı (g)

C_{BAL} : Kalibrasyon sabiti (1,086)

l : Örneğin uzunluğu

R : Numunenin okunan değeri

R_0 : Boş tüpün okunan değeri

M : Maddenin molekül ağırlığı

μ : Bohr Magneton'u cinsinden manyetik moment

T : Kelvin cinsinden sıcaklık

Gram susseptibilite X_g , hesaplandıktan sonra, molar susseptibilite X_M ,

$$X_M = X_g \cdot M$$

bağıntısı ile bulunur.

$$\mu = 2,84 \times (T \times X_M)^{1/2} \text{ B. M.}$$

BÖLÜM IV.

DENEYSEL VERİLER

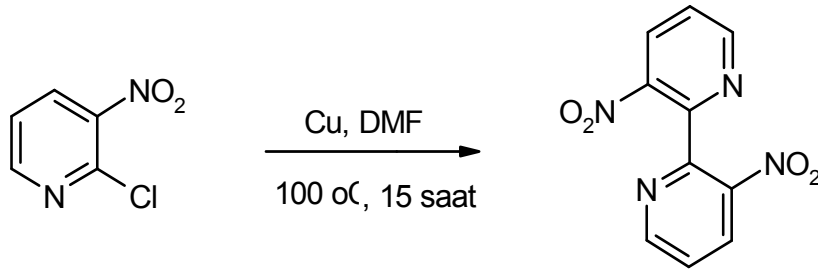
Deneylerde kullanılan metanol CaO ile DMF ise moleküler elek üzerinden kurutularak destillendi.

4. 1. 1. Aktif Bakırın Hazırlanması

10 g Bakır, % 2'lik aseton içerisindeki iyot çözeltisi ile 10-15 dakika karıştırıldı, bakır süzüldü ve 100 mL 1:1 HCl / aseton eklenerek karıştırıldı ve tekrar süzüldü. Geriye kalan katı büyük miktarda asetonla yıkandı.

4. 1. 2. 3,3'- DİNİTRO-2,2'-BİPİRİDİN'İN SENTEZİ

2-Kloro-3-nitropiridin (5 g, 32 mmol) ve aktif hale getirilmiş bakır (4.9 g, 77 mmol) 33 mL DMF içinde 100 °C'de 15 saat refluks edildi. DMF vakum destilasyonu ile uzaklaştırıldı. Ele geçen katı ürün önce 100 mL su ile sonra amonyak ile (3x100 mL) yıkandı son olarak bir miktar su ile tekrar yıkanarak süzüldü ve vakumda kurutuldu. Ham ürün sıcak 1-4 dioksan ile (3x100) ekstrakte edildi. Dioksan düşük basınç altında uzaklaştırıldı, geriye kalan katı vakumda kurutuldu 1,4-dioksan ile kristallendirildi. 2,63 g (verim % 68) koyu sarı renkli kristaller elde edildi. E.n. 210-211 °C [50]. (Şekil 4. 1.)

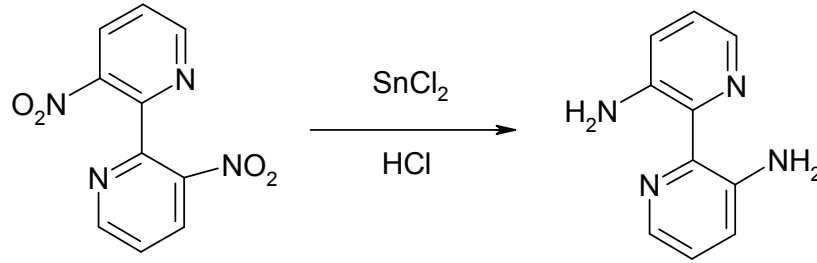


Şekil 4. 1. 3,3'- Dinitro-2,2'-bipiridin'in sentezi.

4. 2. 3,3'-DİAMİNO-2,2'-BİPİRİDİNİN SENTEZİ

SnCl₂ (7g, 36 mmol) 15 mL HCl içinde çözüldü üzerine 3,3'- dinitro-2,2'-bipiridin (1g, 4 mmol) eklendi ve su banyosunda 30 dk ısıtılarak karıştırıldı. Karışımı bazik hale getirmek için pH-14 civarına gelene dek sıcak karışımın içine NaOH çözeltisi ilave edildi. Daha sonra (3x75 mL) kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz alındı ve sodyum sülfat ile kurutuldu. Kloroform düşük basınç altında uzaklaştırıldı, geriye kalan katı madde suda

çözünerek kristallendirildi. 1,36 g (verim % 73) sarı kristaller elde edildi. E.n. 134-135 °C [51]. (Şekil 4.2.)



Şekil 4.2. 3,3'-Diamino-2,2'-bipiridin'in sentezi.

4.3. 2-[(3'-AMİNO-[2,2']BİPİRİDİNİL-3-YLİMİNO)METİL LİGANDININ (L¹) SENTEZİ

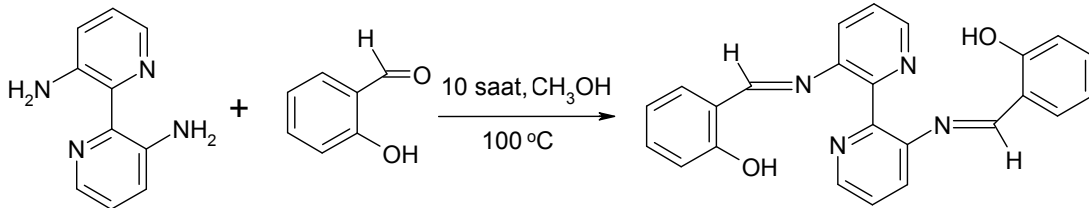
3,3'-diamino-2,2'-bipiridin (0.25g, 1.4 mmol) 50 mL'lik balona alındı, 20 mL metanolde çözüldü, üzerine salisil aldehit (0.35g, 2.8 mmol) eklendi ve 100 °C'de 10 saat refluks edildi. Turuncu renkli bir çözelti oluştu. Çözelti süzüldü, geriye kalan katı madde önce kurutuldu sonra etil alkolde kristallendirildi. 2.8 g (verim % 71) turuncu renkli kristaller elde edildi. E.n. 207.5-208.5 °C (Şekil 4.3.)

Element Analiz: [% Hesaplanan (**Bulunan**): **C:** 73.10 (**72.33**); **H:** 4.57 (**4.42**), **N:** 14.21 (**14.34**)]

IR (KBr tablet, cm⁻¹): 2998, 1618, 1567, 1490, 1458, 1420, 1297, 1182, 1157, 918, 764, 623.

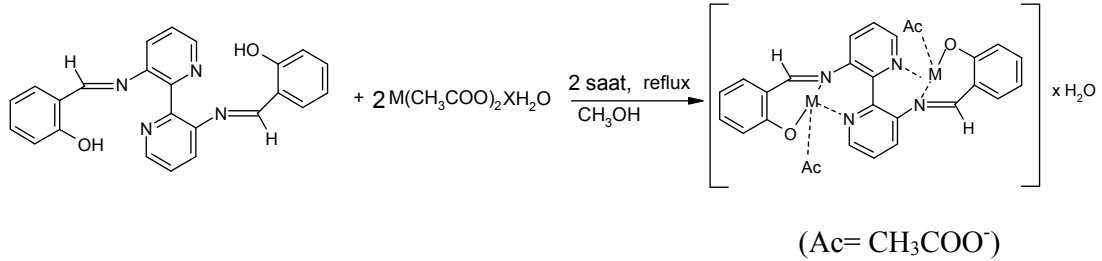
UV [λ, nm (ε, Lmol⁻¹cm⁻¹): 208 (54100), 276 (21450), 346 (11200)

¹H-NMR [δ (ppm)] :8.50 (HC=N), 12.1 (molekül içi hidrojen bağı), piridin halkasındaki hidrojenler; 8.71 (H₆), 7.42 (H₅), 7.62 (H₄), benzen halkasında bulunan hidrojenler; 7.30 (H₈), 6.8 (H₉), 6.9 (H₁₀), 7.10 (H₁₁)



Şekil 4.3. 2- [(3'-amino -[2,2'] bipiridinil-3-ylimino)metil ligandının sentezi

4. 3. 1. L¹ LİGANDININ GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ



Şekil4.3.1. L¹ Ligandının Geçiş Metal Kompleksleri M = Co(II), Ni(II), Zn(II)

4. 3. 1. 1. L¹ LİGANDININ Zn(II) KOMPLEKSİNİN HAZIRLANMASI

L¹ (0.1g, 0.25 mmol) 15-20 mL etanolde çözüldü ve üzerine 5 mL etanolde çözülmüş çinko asetat (0.11g, 0.51 mmol) eklendi ve 2 saat refluks edildi. Oluşan çözelti süzüldü ve elde edilen çökelek kloroform ve alkolle yıkandı, vakumda kurutuldu. 0.12 g (verim % 70) sarı kristaller elde edildi. E.n. > 361 °C

Element Analiz: [% Hesaplanan (**Bulunan**): **C:** 49.71 (**49.70**); **H:** 3.84 (**2.99**), **N:** 8.28 (**9.93**)]

IR (KBr tablet, cm⁻¹):3387, 3049, 1615, 1569, 1523, 1463, 1451, 1377, 1226, 1186, 1146, 1080, 981, 763, 585.

UV [λ, nm (ε, Lmol⁻¹cm⁻¹): 262 (8960), 280 (10120), 390 (4680)

μ (B.M.) Diamanyetik

Kapalı formülü; [Zn₂ L(CH₃COO)₂]₂H₂O

4. 3. 1. 2. L¹ LİGANDININ Ni(II) KOMPLEKSİNİN HAZIRLANMASI

L¹ (0.1g, 0.25 mmol) 15-20 mL etanolde çözüldü ve üzerine 5 mL etanolde çözülmüş nikel asetat (0.09g, 0.51 mmol) eklendi ve 2 saat refluks edildi. Oluşan çözelti süzüldü ve elde edilen çökelek giriş maddelerini uzaklaştırmak amacıyla kloroform ve alkolle yıkandı, vakumda kurutuldu. 0.15 g (verim % 89) açık kahverengi kristaller elde edildi.E.n.>361 °C

Element Analiz: [% Hesaplanan (**Bulunan**): **C:** 50.60 (**51.54**); **H:** 3.91 (**3.02**), **N:** 8.873 (**8.43**)]

IR (KBr tablet, cm⁻¹): 3360, 2931, 1622, 1583, 1536, 1444, 1337, 1298, 1186, 1153, 1127, 1080, 928, 763, 684.

UV [λ , nm (ϵ , $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 264 (69600), 281 (58300), 433 (11300)
 μ (B.M.) 4.076

4. 3. 1. 3. L¹ LİGANDININ Co(II) KOMPLEKSİNİN SENTEZİ

L¹ (0.1g, 0.25 mmol) 15-20 mL etanolde çözüldü ve üzerine 5 mL etanolde çözülmüş kobalt asetat (0.09g, 0.51 mmol) eklendi ve 2 saat refluks edildi. Oluşan çözelti süzüldü, elde edilen çökelek giriş maddelerini uzaklaştırmak amacıyla kloroform ve alkolle yıkandı, vakumda kurutuldu. 0.15 g (verim % 89) kahverengi kristaller elde edildi. E.n. > 361 °C

Element Analiz: [% Hesaplanan (**Bulunan**): C: 50.60 (**49.90**); H: 3.91 (**3.35**), N: 8.43 (**9.79**)]

IR (KBr tablet, cm^{-1}): 3393, 3063, 1605, 1576, 1530, 1444, 1377, 1318, 1238, 1186, 1153, 1127, 928, 763, 667.

UV [λ , nm (ϵ , $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 253 (83500), 276 (76600), 418 (18800), 517 (3100), 607 (900)

μ (B.M.) 7.78

Kapalı formülü; $[\text{Co}_2 \text{L}(\text{CH}_3\text{COO})_2]2\text{H}_2\text{O}$

4. 4. 2, 2' -{1,2-FENİLEN BİS [(E)METİLYLİDENNİTRİLO]} DİPİRİDİN-3-OL LİGANDININ (L²)SENTEZİ

Ftaldialdehit (0.5 g, 7 mmol) 10 mL metanolle 100 mL'lik bir balona alındı üzerine 2-amino-3-hidroksi piridin (82 g, 7.4 mmol) eklendi ve balona konan çözücü miktarı 50 mL'ye tamamlandı, reaksiyon 100 °C'de 12 saat refluks edildi, sarı bir karışım oluştu. Karışım süzüldü, geriye kalan katı madde önce kurutuldu sonra etil alkolde kristallendirildi. 2.77 g (verim % 87) sarı renkli kristaller elde edildi. (Şekil 4.5.)

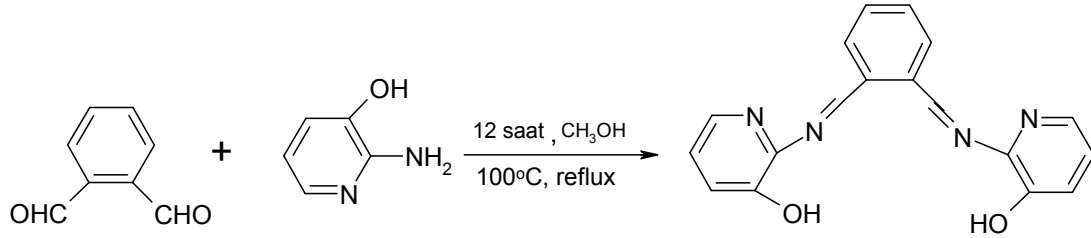
E.n. 189-191°C

Element Analiz: [% Hesaplanan (**Bulunan**): C: 67.92 (**67.39**); H: 4.40 (**4.66**), N: 17.61 (**17.61**)]

IR (KBr tablet, cm^{-1}): 3413, 2924, 1629, 1602, 1562, 1451, 1417, 1305, 1272, 1192, 1106, 895, 803, 777, 730, 664.

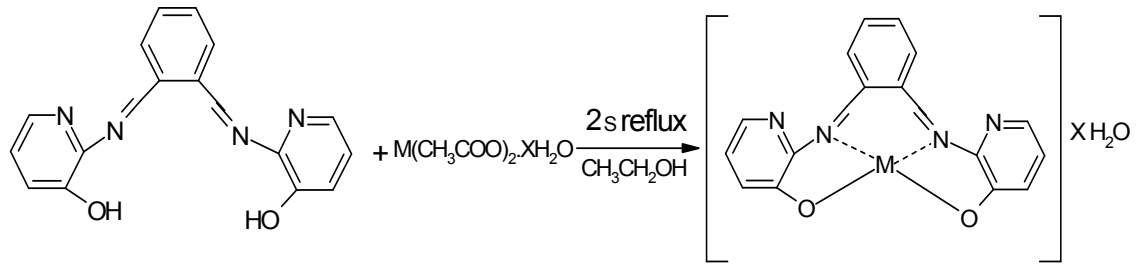
UV [λ , nm (ϵ , $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 261.5 (11833), 291 (19866), 307 (18533)

¹H-NMR [δ (ppm)] : 7.84 (HC=N), piridin halkasındaki hidrojenler; 8.07 (H₆), 7.40 (H₅), 7.27 (H₄), benzen halkasında bulunan hidrojenler; 7.70 (H₈), 7.60 (H₉)



Şekil 4.4. 2,2'-{1,2-fenilen bis [(e)metilylidennitrilo]} dipiridin-3-ol ligandının (L^2) sentezi

4.5.1. L^2 LİGANDININ GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ



Şekil 4.4.1. L^2 Ligandının Geçiş Metal Kompleksleri M =, Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)

4.4.1.1. L^2 LİGANDININ Zn(II) KOMPLEKSİNİN HAZIRLANMASI

L^2 (0.2 g, 0.6 mmol) 80 mL metanolde çözüldü, 5 mL suda çözülmüş çinko asetat (0.14g, 0.6 mmol) eklendi ve 3 saat refluks edildi. Oluşan çözelti süzüldü ve elde edilen çökelek sıcak metanol ve suyla yıkandı, vakumda kurutuldu 0.16 g (verim % 62) sarı renkli kristaller elde edildi. E.n. > 300 °C (bozuldu)

Element Analiz: [% Hesaplanan (**Bulunan**): C: 51.75 (**50.76**); H: 3.83 (**4.16**), N: 13.42 (**13.96**)]

IR (KBr tablet, cm^{-1}):3414, 3041, 1603, 1549, 1524, 1470, 1424, 1312, 1298, 1206, 1113, 816, 729.

UV [λ , nm (ϵ , $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 262 (7593), 312 (8261), 388 (4645)

μ (B.M.) Diamagnetik

Kapalı formülü; [ZnL].2H₂O

4.4.1.2. L^2 LİGANDININ Cu(II) KOMPLEKSİNİN HAZIRLANMASI

L^2 (0.2 g, 0.6 mmol) 80 mL metanolde çözüldü, üzerine 5 mL suda çözülmüş bakır asetat (0.13g, 0.6 mmol) eklendi ve 3 saat refluks edildi. Oluşan çözelti 1-2 saat buz banyosunda bekletildi. Çözelti süzüldü ve elde edilen çökelek sıcak metanol ve suyla

yıkandı, vakumda kurutuldu 0.15 g (verim % 56) koyu kahverengi kristaller elde edildi. E.n. > 300 °C (bozuldu)

Element Analiz: [% Hesaplanan (**Bulunan**): **C:** 49.83 (**48.91**); **H:** 4.15 (**3.83**), **N:** 12.92 (**12.65**)]

IR (KBr tablet, cm⁻¹): 3433, 3049, 1641, 1543, 1510, 1456, 1418, 1312, 1225, 1107, 1080, 764, 671.

UV [λ , nm (ϵ , Lmol⁻¹cm⁻¹): 266 (14523), 285 (14234), 398 (7659), 771 (231).

μ (B.M.) 3.85

Kapalı formülü; [CuL²(H₂O)₂].H₂O

4. 4. 1. 3. L² LİGANDININ Co(II) KOMPLEKSİNİN HAZIRLANMASI

L² (0.2 g, 0.6 mmol) 80 mL metanolde çözüldü, üzerine 5 mL suda çözünmüş kobalt asetat (0.16 g, 0.6 mmol) eklendi ve 3 saat refluks edildi. Oluşan çözelti 1-2 saat buz banyosunda bekletildi. Çözelti süzüldü, elde edilen çökelek su, etanol, eter ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. 0.15 g (verim % 60) koyu sarı renkli kristaller elde edildi. E.n. > 300 °C (bozuldu)

Element Analiz: [% Hesaplanan (**Bulunan**): **C:** 52.55 (**51.19**); **H:** 3.89 (**4.02**), **N:** 13.63 (**14.17**)]

IR (KBr tablet, cm⁻¹):3408, 3049, 1649, 1570, 1543, 1524, 1470, 1424, 1312, 1271, 1200, 1113, 810, 723.

UV [λ , nm (ϵ , Lmol⁻¹cm⁻¹): 262 (9917), 307 (7652), 399 (5452), 575 (164).

μ (B.M.) 4.52

Kapalı formülü; [CoL²(H₂O)₂]

4. 4. 1. 4. L² LİGANDININ Ni(II) KOMPLEKSİNİN HAZIRLANMASI

L² (0.2 g, 0.6 mmol) 80 mL metanolde çözüldü, üzerine 5 mL suda çözünmüş nikel asetat (0.16 g, 0.6 mmol) eklendi ve 3 saat refluks edildi. Oluşan çözelti 1-2 saat buz banyosunda bekletildi. Çözelti süzüldü ve elde edilen çökelek sıcak metanol ve suyla yıkandı ve desikatörde kurutuldu. 0.13 g (verim %52) açık kahverengi kristaller elde edildi. E.n. > 300 °C (bozuldu)

Element Analiz: [% Hesaplanan (**Bulunan**): **C:** 51.55 (**52.01**); **H:** 3.89 (**3.40**), **N:** 13.63 (**12.12**)]

IR (KBr tablet, cm⁻¹): 3360, 2931,1630, 1584, 1549, 1470, 1424, 1238, 803, 729, 671.

UV [λ , nm (ϵ , Lmol⁻¹cm⁻¹): 264 (9465), 307 (8232), 396 (3383), 443 2890)

μ (B.M.) 5.43

Kapalı formülü; [NiL(H₂O)₂]

4. 4. 1. 5. L² LİGANDININ YİTRİYUM(III) KOMPLEKSİNİN HAZIRLANMASI

L² (0.15 g, 47 mmol) 40 mL metanolde çözüldü, üzerine 10 mL metanolde çözülmüş yitriyum nitrat(0.31 g, 92 mmol) eklendi ve 12 saat refluks edildi. Oluşan çözelti 2-3 saat buz banyosunda bekletildi fakat çökme olmadı. Çözeltideki metanol 10 mL kalıncaya kadar düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Çözelti üzerine çökme gerçekleşinceye kadar eter ilave edildi ve tekrar soğukta bekletildi. Çözelti süzüldü ve elde edilen çökelek kurutuldu. 0,18 g sarı kristaller elde edildi. E.n. > 300 °C (bozuldu)

4. 4. 1. 6. L² LİGANDININ SERYUM(III) KOMPLEKSİNİN SENTEZİ

L² (0.15 g, 47 mmol) 40 mL metanolde çözüldü, üzerine 10 mL metanolde çözülmüş seryum nitrat (0.41 g, 92 mmol) eklendi ve 12 saat refluks edildi. Oluşan çözelti 2-3 saat buz banyosunda bekletildi fakat çökme olmadı. Çözeltideki metanol 10 mL kalıncaya kadar düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Çözelti üzerine çökme gerçekleşinceye kadar eter ilave edildi ve tekrar soğukta bekletildi. Çözelti süzüldü ve elde edilen çökelek kloroform ile yıkanarak kurutuldu. 0,14 g kahverengi kristaller elde edildi. E.n. > 300 °C (bozuldu)

4. 4. 1. 7. L² LİGANDININ LANTAN(III) KOMPLEKSİNİN SENTEZİ

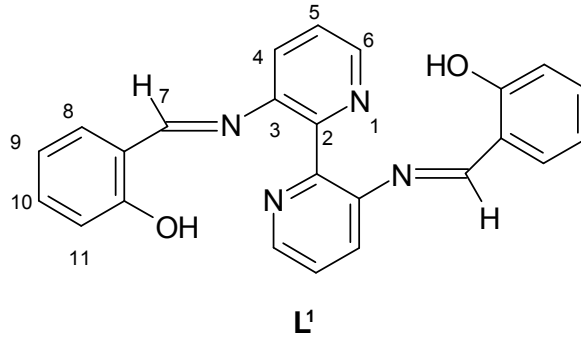
L² (0.15 g, 47 mmol) 40 mL metanolde çözüldü, üzerine 10 mL metanolde çözülmüş lantan nitrat (0.34 g, 92 mmol) eklendi ve 18 saat refluks edildi. çözücünün yarısı uçuruldu, kalan çözelti süzüldü ve elde edilen çökelek kloroform ile yıkanarak kurutuldu. 0,14 g hardal sarısı kristaller elde edildi. E.n. > 300 °C (bozuldu)

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Schiff bazları karbonil bileşiklerinin primer aminlerle reaksiyonundan elde edilir. Bu çalışmada iki yeni Schiff bazı sentezlenmiş, karakterizasyonları ^1H NMR, IR, UV-Görünür alan spektroskopisi ve element analizi ile gerçekleştirilmiştir.

2-[(3'- Amino-[2,2']bipiridinil-3-ylimino)metil] (L^1) sentezinde kullanılan diamin 3,3'-diamino-2,2'-bipiridin, 2-kloro-3-nitropridin'den 2 basamakta literatüre göre hazırlanmıştır [52]. L^1 ligandı 2 ekivalent salisilaldehitin 1 ekivalent 3,3'-diamino-2,2'-bipiridin ile kondenzasyonu sonucu % 71 verimle turuncu kristaller şeklinde elde edilmiştir.

L^1 'in ^1H -NMR spektrumunda $\text{HC}=\text{N}$ - bağının karakteristik piki 8,50 ppm'de gözlenmiştir. $\delta=12,1$ ppm'de gözlenen singlet ligandın molekül içi hidrojen bağı yaptığını göstermektedir. $\delta=8,71$ 'de rezonansa gelen band piridin halka azotuna komşu hidrojenlerden (H_6) kaynaklanmaktadır. Piridin halkasındaki diğer iki hidrojen (H_4 ve H_5) sırasıyla 7,62 ve 7,47 ppm'de rezonansa gelmektedir.



L^1 'deki benzen halkasında bulunan hidrojenler H_8 , H_{9-10} , H_{11} sırasıyla 7.30, 6.8-6.9 ve 7,10 ppm'de görülmektedir.

Schiff bazlarının karakteristik IR pikleri $\text{C}=\text{N}$ titreşimleri, aromatik $\text{C}-\text{H}$ esneme ve alifatik $\text{C}-\text{H}$ esneme titreşimleridir. L^1 ligandının IR spektrumunda aminin $\text{N}-\text{H}$ bağına ait $3350-3230\text{cm}^{-1}$ bölgesindeki ve aldehitin 1700 ve 1750cm^{-1} aralığındaki $\text{C}=\text{O}$ bağına ait piklerin görülmediği, buna karşılık $\text{C}=\text{N}$ çift bağına ait 1618cm^{-1} de pikin varlığı tespit edilmiştir. Bu gözlemler Schiff bazının oluştuğunu gösterir. 1297cm^{-1} de gözlenen keskin band düzlem içindeki hidrojen bağı $\text{O}-\text{H}$ 'ın bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Molekül içi hidrojen bağına göstergesi olan bu pik literatür verileri ile uyum içindedir. [36]

L^1 ligandının UV-Görünür alan spektrumunda başlıca iki band görülmektedir. 267 nm'de gözlenen band $\pi \rightarrow \pi^*$, 346 nm'deki band ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

1H -NMR, IR, UV-Görünür alan, spektroskopisi ve element analiz verileri hedeflenen ligand L^1 'in oluştuğunu kanıtlamaktadır.

L^1 ligandının Co(II), Ni(II), Zn(II) kompleksleri anılan metal iyonlarının asetat tuzlarından çıkılarak etanol içinde %70-90 verimle hazırlanmıştır. Komplekslerin karakterizasyonları IR, UV-Görünür alan spektroskopisi, element analizi ve manyetik süseptibilite ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

Genel olarak hazırlanan kompleksler ile L^1 'in IR spektrumları benzerlik göstermektedir. Serbest ligandta 1618 cm^{-1} de gözlenen C=N esneme titreşimi Co(II) kompleksinde 1605 cm^{-1} de Ni(II) kompleksinde 1622 cm^{-1} ve Zn(II) kompleksinde 1615 cm^{-1} de görülmektedir. C=N bandlarında görülen bu kaymalar imin azotunun metale koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca komplekslerde $3360\text{-}3395\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen geniş su pikleri mevcuttur. Ligandta 1227 cm^{-1} de gözlenen fenolik C-O titreşim frekansı komplekslerde $60\text{-}70\text{ cm}^{-1}$ arasında daha yüksek frekanslara kaymıştır. Meydana gelen bu kayma fenolik oksijenin C-O-M şeklinde metale koordine olduğunu göstermektedir. Halka iskeletindeki C=C titreşimlerinin kompleksleşmeden etkilenmediği gözlenmiştir.

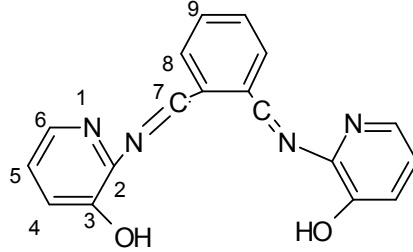
L^1 ligandı metal komplekslerinin UV-GA spektrumları incelendiğinde 267 nm'deki ligand bazlı absorpsiyonun şelatlaşmadan fazla etkilenmediği ancak 346 nm'deki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden ileri gelen bandın komplekslerde 40-90 nm oranında daha yüksek dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Bu da Schiff bazındaki azot atomu ortaklanmamış elektronlarının donör görevi ($N \rightarrow M$) gördüğünü göstermektedir. L^1 ligandının sadece Co(II) kompleksinde 517 ve 607 nm'lerde molar absorpsiyon katsayısı düşük zayıf iki band gözlenmiştir. Meydana gelen bu bandların d-d geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Gouy terazisi ile gerçekleştirilen manyetik süseptibilite ölçümleri Zn(II) kompleksinin düşünüldüğü gibi diamanyetik, Co(II) ($\mu_s = 7,78\text{ BM}$) ve Ni(II) ($\mu_s = 4,08\text{ BM}$) komplekslerinin paramanyetik olduğunu göstermiştir. Co(II) kompleksi için bulunan $\mu_s = 7,78\text{ BM}$ değeri kompleks bileşikte iki kobalt atomunun bulunduğunu göstermektedir ki bu gözlem element analizi sonuçları ile uyum içindedir.

Hazırlanan kompleks bileşiklerin spektroskopik özelliklerinin incelenmesi ve karakterizasyon çalışmaları sonucu Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin sırasıyla

$[\text{Co}_2\text{L}^1(\text{ac})_2]\text{xH}_2\text{O}$ ve $[\text{Zn}_2\text{L}^1(\text{ac})_2]\text{xH}_2\text{O}$ formülünde ve tetrahedral bir geometriye sahip oldukları söylenebilir. Ni(II) kompleksinin yapı tayini için çalışmalar halen devam etmektedir.

2, 2' -{1,2-Fenilen bis -[(E)metilylidennitrilo]} dipiridin-3-Ol (L^2) 1 ekvivalent ftaldialdehit ve 2 ekvivalent 2-amino-3-hidroksi piridinin kondenzasyonu ile %87 verimle sarı renkli kristaller olarak elde edildi.



L^2 'ün ^1H NMR spektrumunda gözlenen karakteristik HC=N piki ($\delta=7.84$ ppm) ligand oluşumunu kanıttır. Pirididin halka hidrojenleri H_6, H_5 ve H_4 sırasıyla 8.07, 7.40, 7.27 ppm'de benzen halkasına ait hidrojenler ise H_8 ve H_9 sırasıyla 7.70 ve 7.60 ppm'de rezonansa gelmektedir.

L^2 ligandının IR spektrumunda ftaldialdehit'in 1774 cm^{-1} 'deki C=N titreşim frekansına ait bandın ve 2-amino-3-hidroksipiridin'nin 3446 ve 3360 cm^{-1} 'deki N-H titreşim bandlarının kaybolması buna karşın 1629 cm^{-1} de karakteristik C=N titreşim bandının gözlenmesi istenilen ligandın oluşumunu pekiştirmektedir. Liganda ait alifatik C-H bandları $3023-2924\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmektedir.

L^2 ligandının UV-GA spektrumunda başlıca 3 band görülmektedir. Bunlardan 262 ve 291 nm'de gözlenen bandların $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden, 307 nm'deki geçiş ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

^1H -NMR, IR, UV-Görünür alan spektroskopisi ve element analiz verileri L^2 ligandının oluştuğunu göstermektedir.

L^2 ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri, ligand ile metal iyonlarının asetat tuzlarının metanol içindeki reaksiyonundan %50-60 verimle elde edilmiştir.

Serbest ligandın IR spektrumunda 1629 cm^{-1} 'de gözlenen C=N titreşim frekansı Co(II) ve Cu(II) komplekslerinde $10-20\text{ cm}^{-1}$ arasında bir artış gösterirken, Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinde aynı band $10-20\text{ cm}^{-1}$ 'lik bir azalma göstermiştir. Liganda 1265 cm^{-1} de gözlenen fenolik C-O titreşim frekanslarında Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde sırasıyla 20

ve 40 cm^{-1} lik bir azalma meydana gelmiştir. Co(II) ve Zn(II) komplekslerinde ise bu titreşimin frekanslarında sırasıyla 6 ve 15 cm^{-1} lik artış gözlenmiştir.

Komplekslerin UV-vis spektrumları incelendiğinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan 291 nm'deki bandın kaybolduğu, 307 nm'deki bandın ise neredeyse değişmeden kaldığı gözlenmiştir. Ligand spektrumundan farklı olarak Co(II) kompleksinde 399 nm'de, Ni(II) kompleksinde 443 nm'de, Cu(II) kompleksinde 398 nm'de ve Zn(II) kompleksinde ise 389 nm'de yeni absorpsiyon bandları oluşmuştur.

Gouy terazisi ile yapılan manyetik süseptibilite ölçümleri Zn(II) kompleksinin diamanyetik Co(II) ($\mu_s = 4.87 \text{ BM}$), Ni(II) ($\mu_s = 5.43 \text{ BM}$) ve Cu(II) ($\mu_s = 3.95 \text{ BM}$) komplekslerinin paramanyetik özellik gösterdikleri tespit edilmiştir. Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonları için manyetik kuantum sayıları, L, sıfırdan büyük olduğundan bu komplekslerde orbital katkısı bastırılmayacaktır. Bu nedenle anılan kompleksler için teorik μ_{s+L} değerleri sırasıyla 5,2; 5,2 ve 3 BM olarak hesaplanmıştır. Bu komplekslerde metal iyonunun ligandın donör atomlarının yanı sıra z eksenlerini de kullanarak 2 su molekülü bağladığı tespit edilmiştir. Bu veriler ve element analiz sonuçlarına göre Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin geometrik yapılarının oktahedral, Zn(II) kompleksinin ise tetrahedral geometride olduğu düşünülmektedir.

L^2 ligandının ayrıca Y(III), La(III) ve Ce(III) kompleksleri hazırlanmış olup karakterizasyonları halen devam etmektedir.

TABLOLAR

L¹ Schiff bazı ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve analitik verileri.

	Formül	Renk	Verim (%)	% C bulunan (hesaplanan)	% H bulunan (hesaplanan)	% N bulunan (hesaplanan)	Manyetik Susseptibilite (BM)
L¹	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₂	Turuncu	70.95	72.33 (73.10)	5.42 (4.57)	14.34 (14.21)	-
L¹-Co	Co ₂ C ₂₈ H ₂₆ N ₄ O ₈	Kahverengi	88.76	49.90 (50.60)	3.348 (3.91)	9.323 (8.43)	7.78
L¹-Ni	Ni ₂ C ₂₈ H ₂₆ N ₄ O ₈	Açık kahverengi	89.29	51.544 (50.60)	3.027 (3.91)	8.43 (8.873)	4.076
L¹-Zn	Zn ₂ C ₂₈ H ₂₆ N ₄ O ₈	Sarı	69.77	49.709 (49.70)	2.988 (3.84)	9.937 (8.28)	diamanyetik

L¹ Schiff bazı ve komplekslerinin UV-GA spektral verileri.

	$\lambda, (\epsilon, \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1})$				
L^{1,a}	208 (54100)	276 (21450)	346 (11200)		
L^{1,b}-Co	253 (83500)	276 (76600)	418 (18800)	517 (3100)	607 (900)
L^{1,c}-Ni	264 (69600)	281 (58300)	433 (11300)		
L^{1,c}-Zn	262 (8960)	280 (10120)	390 (4680)		

^aC₂H₅OH, ^bH₂O, ^cDMSO

L¹ Schiff bazı ve komplekslerinin IR spektral verileri. (KBr tablet, cm⁻¹)

	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{H-C=N})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₂	1618	2998	-
Co ₂ C ₂₈ H ₂₆ N ₄ O ₈	1605	3063	3393
Ni ₂ C ₂₈ H ₂₆ N ₄ O ₈	1622	2931	3360
Zn ₂ C ₂₈ H ₂₆ N ₄ O ₈	1615	3041	3387

L² Schiff bazı ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve analitik verileri.

	Formül	Renk	Verim (%)	% C bulunan (hesaplanan)	% H bulunan (hesaplanan)	% N bulunan (hesaplanan)	Manyetik Susseptibilite (BM)
L²	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₂	Sarı	71	67.39 (67.92)	4.66 (4.40)	17.61 (17.61)	-
L²-Co	CoC ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₄	Koyu sarı	60	51.19 (52.55)	4.02 (3.89)	14.17 (13.63)	4.52
L²-Ni	NiC ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₄	Açık kahverengi	52	52.01 (51.55)	3.40 (3.89)	12.12 (13.63)	5.43
L²-Zn	ZnC ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₄	Sarı	62	50.76 (51.75)	4.16 (3.83)	13.96 (13.42)	dimanyetik
L²-Cu	CuC ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₅	Koyu kahverengi	56	48.91 (49.83)	3.83 (4.15)	12.65 (12.92)	3.85

L² Schiff bazı ve komplekslerinin DMSO içindeki UV-GA spektral verileri.

	$\lambda, (\epsilon, \text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1})$				
L²	252(1800)	261.5 (11833)	269 (10866)	291(19866)	307(18533)
L²-Co	252 (2342)	262 (9917)	399 (5452)	575 (164)	
L²-Ni	252 (2150)	264 (9465)	280 (7410)	307(8232)	443(2890)
L²-Zn	253 (1919)	279 (6203)	312 (8261)	362(4395)	388(4645)
L²-Cu	251(2905)	266 (14523)	277 (14133)	353 (6705)	771 (231)

L² Schiff bazı ve komplekslerinin IR spektral verileri. (KBr tablet, cm⁻¹)

	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{H-C=N})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₂	1629	2924	-
CoC ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₄	1649	3049	3408
NiC ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₄	1630	3070	3441
ZnC ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₄	1603	3049	3414
CuC ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₅	1641	2853	3433

Spektrum 1: L¹ ligandının ¹H NMR Spektrumu

Spektrum 2. L²ligandının ¹H-NMR spektrumu.

KAYNAKLAR

1. SCHIFF, H., **1869**. *Liebigs Annalen der Chemie*. 150, 197.
2. PFEIFFER, P., HESSE, T., PFINTZER, H., SCHOLL, W., THEILERT, H., **1937**, *Innere Komplexalze der adlimin und azoreihe*, 149, 217-249.
3. CEZMİ KAYAN, Yüksek Lisans Tezi, **2004**, D. Ü. Fen Bilimler Enstitüsü.
4. AYDOĞAN F., Yüksek Lisans Tezi, **1993**, YTÜ. Fen Bilimler Enstitüsü.
5. ISSE, A. A., VIANELLO, A. E., **1991**, *J. Mol. Catal.*, 70, 197.
6. DUDEK, G. O., DUDEK, E. P., **1971**, *J. Am. Chem. Soc. B.*, 1356-1360.
7. SALMAN, S. R. , FARRANT, R. D., LINDON, J. C., CARPENTER, T. A., **1993**, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 31, 991-994.
8. KAİTNER, B., PAVLONİC, G., **1996**, *Acta Cryst. Sec. C.*, 2575, 522-573.
9. HOVEY, R. J., O'CONNELL, J. J. , MARTELL, A. E., **1959**, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 3189.
10. MCCARTHY, P. J., HOVEY, R. J., UENO, K., MARTELL, A. E., **1955**, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 5820.
11. DEY. K., MAITI, R. K., BHAR, J. K., **1998**, *Transition Met. Chem.*, 6, 346.
12. LAYER, R. W. , **1963**, *Chem. Rev.* 68, 489-510.
13. REEVES, R. L., “The Chemistry of the Carbonyl Group” **1966**, *Interscience Publishers, London*, 600-614.
14. YEAP, G. Y. vd. **2003**, *Journal of Molecular Structure*, 658, 87-99.
15. ERTURAN, S., YALÇIN, M., CANKURTARAN, H., KUNT, G., **1997**, *XI. Kimya Kongresi, Kongre Özetleri Kitabı*, 494.
16. TEZCAN, İ., **1974**, İTÜ Kimya Fakültesi, “O-O’-Dihidroksi Schiff Bazları ve Bunların Cu ve Ni Kompleksleri”.
17. Othmer, K., **1938**, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Second Edition, 16, 795-804.
18. BIÇAK N., **1980**, Doktora Tezi, İTÜ Kimya Fakültesi, “1-2-Asenaftendionun birincil aminlerle doğrudan metal iyonlarıyla reaksiyonu.”
19. SERON, S. A., vd., **1997**, *Organometallics*, 16, 5120-5123.
20. GABER, M., ISSA, R. M., **1989**, *Thermochimica Acta*, 155, 309-316.
21. CHEN, D., MARTEL, A. E., SUN, Y., **1989**, *Inorganic Chemistry*, 28, 2647-2652.
22. ISSE, A. A., VIANELLO, A. E., **1991**, *J. Mol. Catal.* 70, 197.

23. FELICIO, R. C., CAVALHEIRO, E. T. G., DOCKAL, E. R., **2001**, *Polyhedron*, 20, 261-268.
24. KUDUK, J., **1994**, *Transition Metal Chemistry*, 19, 296-298.
25. EICHORN, E., REICKER, A., SPEISE, B., STAHL, H., **1997**, *Inorg. Chem.*, 36, 3307.
26. BOTTEGHI, C., PAGANELLI, S., SCHIONATO, A., BOGA, C. J., **1991**, *J. Mol. Catal.*, 66, 7.
27. RICE, C. R., ONIONS, S., VIDAL, N., WALLIS, J. D., et. al., **2002**, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1434-1948, 1-9.
28. ALGUINDUGUE, S. S., KHAN, M. A., ASHBY, M. T., **2000**, *Inorganica Chimica Acta*, 310, 156-162.
29. YAMAMOTO, I., TABO, Y., GOTOH, H., MINAMI, T., OHSHIRO, Y., AGAWA, T., **1971**, *Tetrahedron Letters*, 25, 2295-2296.
30. YEAP, G-Y., HA, S-T., ISHIZAWA, N., SUDA, K., BOEY, P-L., MAHMOOD, W. A. K., **2003**, *J. Molecular Structure*, 658, 87-99.
31. DIAZ, R., REYES, O., FRANCOIS, A., LEIVA, A. M., LOEB, B., **2001**, *Tetrahedron Lett.* 42, 6443-6447.
32. FONSECA, M. H., EIBLER, E., ZABEL, M., KÖNIG, B., **2003**, *Inorganica Chimica Acta*, 352, 136-142.
33. GOLDSWORTHY, D. H., KITE, K., **1987**, *J. Organomet. Chem.*, , 257-264.
34. DOLAZ, M., TÜMER, M., **2004**, *Transition Metal Chemistry*, 29, 516-522.
35. KEYPOUR, H., SALEHZADEH, S., PARISH, R. V., **2002**, *Molecules*, 7, 140-144.
36. ABD-ELZAHER, M. M., **2001**, *J. Chinese Chem. Soc.*, 48, 153-158.
37. YILDIRIM, L. T., EMREGUL, K. C., KUTARAN, R., ATAKOL, O., **2002**, *Cryst. Res. Technol.*, 37, 12, 1344-1351.
38. BREZINA, F., BILER, M., PASTOREK, R., **1998**, *Acta Uni. Palackianae Olomucensis Facultas Rerum Naturalium, Chemica*, 37, 7-10.
39. PUCCI, D., BELLUSCI, A., CRISPINI, A., GHEDINI, M., DEDA LA, M., **2004**, *Inorganica Chimica Acta*, 357, 495-504.
40. LO, W-K, WONG, W-K, GUO, J., WONG, W-Y, LI, K-F., CHEAH, K-W., **2004**, *Inorganica Chimica Acta*, 357, 4510-4521.
41. KHANDAR, A. A., HOSSEINI-YAZDI, S. A., **2003**, *Polyhedron*, 22, 1481-1487.
42. RAMAN, N., KULANDAISAMY, A., THANGARAJA, C., JEYASUBRAMANIAN, K., **2003**, *Transition Metal Chemistry*, 28, 29-38.

43. MISHRA, A. K., PANWAR, P., CHOPRA, M., SHARMA, R. K., CHATAL, J-F., **2003**, *New. J. Chem.*, 27, 1054-1058.
44. FREIRE, C., de CASTRO, B., **1998**, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1491-1497.
45. NOWICKA, B., SAMOTUS, A., SZKLARZEWICZ, J., HEINEMANN, F. W., KISCH, H., **1998**, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4009-4013.
46. CHIARI, B., CINTI, A., CRISPU, O., DEMARTIN, F., PASINI, A., PIOVESANA, O., **2001**, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3611-3616.
47. VISWANATHAMURTHI, P., DHARMARAJ, N., ANURADHA, S., NATARAJAN, K., **1998**, *Transiton Metal Chemistry*, 23, 337-341.
48. PESSOA, J. C., CAVACO, I., CORREIA, I., COSTA, D., HENRIQUES, R. T., GILLARD, R. D., **2000**, *Inorganica Chimica Acta*, 305, 7-13.
49. KHORRAMI, A. R., NAEMI, H., FAKHARI, A. R., **2004**, *Talanta*, 64, 13-17.
50. S. KANAKTANAPORN, J. A. HUGH MAC BRIGHT, **1978**, *J. C. S.*, 11261.
51. L. KACZMAREK, P. NONTHA-NAMIRSKI, **1973**, *Acta Polon Pharm.*XXXVI, vol. 6, 629.

ÖZGEÇMİŞ

02 Haziran 1980’de Diyarbakır’da doğdum. İlköğrenimimi 5 Nisan İlköğretim Okulunda, Ortaöğrenimimi Ziya Gökalp Lisesi’nde (Yabancı dil ağırlıklı bölüm) tamamladım. Eylül 1998’te Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ ne başladım. Haziran 2002 yılında mezun oldum. Eylül 2003’ te Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladım