

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çiğdem ÖZELCANAT

**YENİ TİP SCHİFF BAZLARI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

KİMYA ANABİLİM DALI




ADANA, 2008

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TİP SCHIFF BAZLARI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Çiğdem ÖZELCANAT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 15/09/2008 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği İle Kabul Edilmiştir.

İmza..... İmza..... İmza.....
Prof. Dr. Selahattin SERİN Prof. Dr. Mehmet TÜMER Doç. Dr. Bilgehan GÜZEL
DANIŞMAN ÜYE ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No : 3290




Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ

Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç.Ü. Araştırma Fonu Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FEF-2006 YL-63

NOT: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki Hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YENİ TİP SCHİFF BAZLARI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Çiğdem ÖZELCANAT

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

Jüri: Prof. Dr. Selahattin SERİN

Prof. Dr. Mehmet TÜMER

Doç. Dr. Bilgehan GÜZEL

Bu çalışmada öncelikle 2-aminobenzilamin ile salisilaldehit ve p-hidroksi salisilaldehit tepkimeye sokularak tek ve çift taraflı Schiff bazları elde edildi. Daha sonra elde edilen bu ligandların Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Co^{+2} gibi geçiş metalleri ile kompleksleri elde edildi. Sentezlenen bu ligand ve bu ligandların metal komplekslerinin yapıları, UV-Vis spektroskopisi, FT-IR, NMR, elementel analiz ve manyetik süsseptibilite ölçümleri ile karakterize edildi. Elde edilen sonuçlara göre deneysel ve teorik sonuçların birbirleriyle uyum içinde oldukları bulundu.

Anahtar kelimeler: 2-Aminobenzilamin, Metal Komplekleri, Schiff Bazı

ABSTRACT

MSc THESIS

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZASYON OF NEW TYPE
OLIGOMER SCHIFF BASES AND THEIR METAL COMPLEXES.**

Çiğdem ÖZELCANAT

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INSTITUE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Jury: Prof. Dr. Selahattin SERİN

Prof. Dr. Mehmet TÜMER

Doç. Dr. Bilgehan GÜZEL

In this work, firstly 2-amino benzly amine had got to reaction with salisilaldehyt and p-hidroksi salisilaldehyt to synthesizing schiff bases which single and double edged. Then from these ligands, metal complexes of Ni(II), Cu(II) and Co(II) have been synthesized. The structure of ligands and their complexes have been investigated by instrumental methods, FT-IR, NMR, UV- visible spectroscopy, elemental analysis and magnetic susseptibility. According to obtained results it was found that experimental and therotical results are in agreement with each other.

Key words: 2-Aminobenzlyamin, Metal Complex, Schiff Base

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, araştırmanın seçiminde, planlanmasında, yürütülmesinde ve hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olan, çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi birikiminden, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım, bilim adamı sıfatı ve kişiliğiyle her zaman kendime örnek alacağım değerli hocam Prof. Dr. Selahattin SERİN' e sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Doç. Dr. Bilgehan GÜZEL ve Yar. Doç. Emel YILDIZ başta olmak üzere Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Maddelerimizin anti-bakteriyel özelliklerini inceleyen Sayın Doç. Dr. Metin DIĞRAK (K.S.Ü. Biyoloji Bölümü) hocama teşekkür ederim .

Uzm. Ertuğrul ÇANAKÇI' ya (Ç.Ü. Jeoloji Müh. Böl.) AAS analizleri için teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm Kimya Bölümü araştırma görevlilerinden Sayın Cahit DEMETGÜL'e teşekkür ederim. Sentez ve analizlerdeki yardımları için doktora öğrencisi Mürüvvet KARAKAPLAN ve yüksek lisans öğrencisi Filiz KARACA' ya teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yapılması için maddi desteği sağlayan Ç.Ü. Araştırma fonuna teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XI
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Schiff Bazları.....	1
1.1.1. Schiff Bazları Sentezi.....	3
1.1.2. Sulu Ortamın Etkisi.....	4
1.1.3. Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi.....	5
1.1.4. pH'ın Etkisi.....	5
1.1.5. Schiff Bazlarının Metal Kompleksi.....	6
1.1.6. Schiff Bazlarının Adlandırılması.....	8
1.1.7. Schiff Bazlarının Antibakteriyel Özellikleri.....	8
1.1.8. Schiff Bazlarında Tautomeri.....	9
1.1.9. Schiff Bazlarında İzomeri.....	10
1.1.10. Schiff Bazlarının Reaksiyonları.....	10
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	12
3. MATERYAL VE METOD.....	23
3.1 Materyal.....	23
3.1.1 Kullanılan Kimyasallar.....	23
3.1.2 Kullanılan Cihazlar.....	24
3.2 Metod.....	24
3.2.1 Schiff Bazlarının Sentezi.....	24
3.2.1.1 [N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] (1).....	24

3.2.1.2 [N,N ^I -Bis(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] (2).....	25
3.2.1.3 [N-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] (3).....	26
3.2.1.4 [N,N ^I -Bis(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] (4).....	27
3.2.2 Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sentezi.....	29
3.2.2.1 [N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Ni(II) kompleksi (1 ^{MNi}).....	29
3.2.2.2 [N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Cu(II) kompleksi (1 ^{MCu}).....	29
3.2.2.3 [N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Co(II) kompleksi (1 ^{MCo}).....	30
3.2.2.4 [N,N ^I -Bis-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Ni(II) kompleksi (2 ^{MNi}).....	32
3.2.2.5 [N,N ^I -Bis-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Cu(II) kompleksi (2 ^{MCu}).....	32
3.2.2.6 [N,N ^I -Bis-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Co(II) kompleksi (2 ^{MCo}).....	33
3.2.2.7 [N-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Ni(II) kompleksi (3 ^{MNi}).....	35
3.2.2.8 [N-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Cu(II) kompleksi (3 ^{MCu}).....	35
3.2.2.9 [N-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Co(II) kompleksi (3 ^{MCo}).....	36
3.2.2.10 [N,N ^I -Bis-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Ni(II) kompleksi (4 ^{MNi}).....	38
3.2.2.11 [N,N ^I -Bis-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Cu(II) kompleksi (4 ^{MCu}).....	38
3.2.2.12 [N,N ^I -Bis-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Co(II) kompleksi (4 ^{MCo}).....	39

4.BULGULAR VE TARTIŞMA.....	41
4.1 Erime Noktası, Renk, Verim Bulgularının Değerlendirilmesi.....	42
4.2 Elemental Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi.....	43
4.3 FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....	44
4.4 UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....	45
4.5 ¹ H NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....	46
4.6 ¹³ C NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....	47
4.7 Manyetik Süsseptibilite, Molar İletkenlik Bulgularının Değerlendirilmesi.....	48
4.8 Schiff Bazların ve Komplekslerinin Antimikrobiyal Aktivite Bulguların Değerlendirilmesi.....	49
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	52
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	56
EKLER.....	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri.....	42
Çizelge 4.2. Sentezlenen ligand ve komplekslerin elemental analiz sonuçları...	43
Çizelge 4.3. Sentezlenen ligand ve komplekslerin FT-IR spektrum değerleri	45
Çizelge 4.4. Ligandların ve metal komplekslerinin UV-Vis spektrum değerleri.....	46
Çizelge 4.5. Sentezlenen ligandlara ait ¹ H-NMR değerleri.....	47
Çizelge 4.6. Sentezlenen ligandlara ait ¹³ C NMR değerleri.....	47
Çizelge 4.7. Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin magnetik süsseptibilite ve molar iletkenlik ölçüm değerleri.....	48
Çizelge 4.8. Sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal sonuçları.....	50
Çizelge 4.9. Kullanılan bakteri ve mantarla.....	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Schiff bazlarının sentezi.....	3
Şekil 1.2. Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması.....	3
Şekil 1.3. Aromatikiğin Schiff bazlarına etkisi.....	5
Şekil 1.4. Kondenzasyon reaksiyonlarının pH' a bağlılığını gösteren mekanizma.....	5
Şekil 1.5. Schiff bazı Bakır kompleksinin dimer hali.....	7
Şekil 1.6. Bazı bileşiklerin adlandırılması.....	8
Şekil 1.7. Antibakteriyel Schiff bazlarının sentezi (R=H;CH ₃ ;F;C ₆ H ₆ . Het= Piridin-2- yl, Primidin-2-il).....	9
Şekil 1.8. Schiff bazlarında keto-enol dengesi.....	9
Şekil 1.9. Naftalin türevi Schiff bazlarında tautomeri dengeleri	10
Şekil 2.1. Etilendiamin (m:2) ve propilendiamin (m:3) ile sentezlenen dört dişli ligand.	12
Şekil 2.2. Tautomeri gösteren Schiff bazları.	13
Şekil 2.3. Bis-Salisilaldehit-3,4-diimin benzen sülfonik asitin potasyum tuzu metal kompleksleri.	13
Şekil 2.4. Antifungal özelliğe sahip Schiff bazları.	13
Şekil 2.5. 1,3-bis(salisildeamino)-2-propanol.	14
Şekil 2.6. Antifunga özelliği olan Schiff bazları.	14
Şekil 2.7. 4-benzol-3-metil-1-fem'l-2-pirazol-5-thione ile Schiff bazı sentezi.	15
Şekil 2.8. Enantiyoselektif Schiff bazı.	15
Şekil 2.9. Sentezlenen Schiff bazı ligandı.	15
Şekil 2.10. 1,5-Diaminonaftalinden türetilen dört dişli Schiff bazı ligandları ile binükleer metal kompleksleri.	16
Şekil 2.11. Fenolik Schiff Bazı Ligandları	16
Şekil 2.12. Fenolik Schiff Bazı Ligantları.....	17
Şekil 2.13. Di veya triaminler ile 5-fenilazo salisilaldehitin kondenzasyonu ile elde edilen Schiff bazları ve Cu(II) kompleksleri.....	17
Şekil 2.14. 4-aminobenzilamin ile 5-Cl-salisilaldehit reaksiyona sokularak tek taraflı schiff bazı	18

Şekil 2.15. o-fenilendiaminin salisilaldehit, 3,5-di-tert-bütül-2-hidroksibenzenaldehit ve 5-nitro-2-hidroksibenzenaldehit ile etkileşmesi ile yeni schiff bazı ve katalizör etkisi	19
Şekil 2.16. 1,2-diaaminosilohexanın salisilaldehit, 2-piridin karboksaldehit ve 2 hidroksi-1-nafaldehit ile yoğunlaştırılarak schiff bazı	20
Şekil 2.17. 2-Hidroksibenzenaldehit, 3-metoksi-2- Hidroksibenzenaldehitin ayrı ayrı etilendiamin ve propilendiaminle etkileşmesi ile oluşan schiff bazı	21
Şekil 2.18. Heterojenleştirilmiş yeni katalizör	22
Şekil 3.1. [N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] (1) Schiff bazı sentezi	25
Şekil 3.2. [N,N ^I -Bis(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] (2) Schiff bazı sentezi	26
Şekil 3.3. [N-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] Schiff bazı sentezi	27
Şekil 3.4. [N,N ^I -Bis(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] Schiff bazı sentezi	28
Şekil 3.5. [N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Ni(II) kompleksi (1 ^{MNi})	31
Şekil 3.6. [N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Cu(II) kompleksi (1 ^{MCu})	31
Şekil 3.7. [N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Co(II) kompleksi (1 ^{MCo})	31
Şekil 3.8. [N,N ^I -Bis-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Ni(II) kompleksi (2 ^{MNi})	34
Şekil 3.9. [N,N ^I -Bis-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Cu(II) kompleksi (2 ^{MCu})	34
Şekil 3.10. [N,N ^I -Bis-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Co(II) kompleksi (2 ^{MCo})	34
Şekil 3.11. [N-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)]nin Ni(II)kompleksi (3 ^{MNi})	37
Şekil 3.12. [N-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)]nin Cu(II)kompleksi (3 ^{MCu})	37
Şekil 3.13. [N-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Co(II) kompleksi (3 ^{MCo})	37
Şekil 3.14. [N,N ^I -Bis-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin Ni(II) kompleksi (4 ^{MNi})	40

Şekil 3.15. [N,N ^I -Bis-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin	
Cu(II) kompleksi (4 ^{MCu})	40
Şekil 3.16. [N,N ^I -Bis-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin	
Co(II) kompleksi (4 ^{MCo})	40

SİMGELER VE KISALTMALAR

FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
DMF	: Dimetil Formamit
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
mmol	: Milimol
ml	: Mililitre
g	: Gram
°C	: Santigrat Derece

1. GİRİŞ

1.1. Schiff Bazları

İlk kez 1864'te Alman kimyacı H. Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondensasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren ligandlara "Schiff Bazları" denir (Tüzün, 1996). Ligand olarak ilk defa 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmışlardır (Ölmez ve Yılmaz, 1998). Bu önemli bir olaydır. Çünkü o güne kadar bilim adamları $-NH_2$, H_2N-NH_2 , $C_2O_4^{-2}$ ve CN^- gibi küçük moleküllü ligandları kullanmak zorundaydılar.

Bu bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir. Schiff bazları aminotiyoller, o-aminofenoller, α -amino asitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından türetilebilir (Şener, 1999).

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($>C=N^-$) olarak ta bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970). Schiff bazları $RCH=NR^1$ genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R^1 alkil veya aril sübstitüentleridirler.

Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan *N*-sübstitüe iminler kararsızdır. Ancak azometin veya Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan *N*-sübstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdır (Oskay, 1990).

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım sahası oldukça geniştir. Schiff bazları, bazı ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde,

elektronik endüstrisinde,, plastik sanayinde, kozmetik, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerine çok çalışılan bileşiklerdir (Birbiçer, 1998).

Ayrıca salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-R ve N-Ar salisilidenaminler çok komplike bir sistem olan pridoksal ve B₁vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı bir modeldir (Murty ve Reddy, 1981).

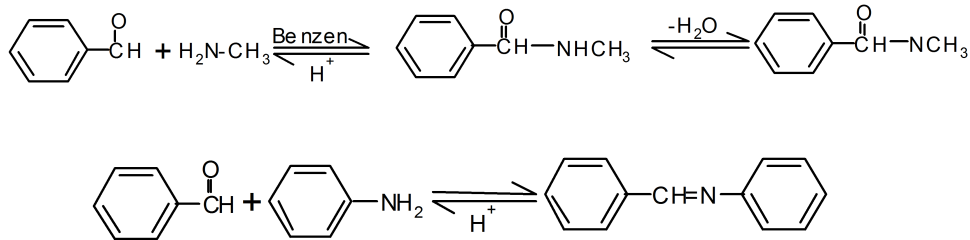
Kemoterapik özelliği nedeniyle ilaç sanayinde ve endüstride kullanma alanının olduğu bilinmektedir. Özellikleri arasında en çok önemli olan biyolojik sistemlerdeki aktivitelerdir. Bu aktiviteleri de eser elementlerle yaptıkları şelatlardan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak; çok geniş farmokolojik aktiviteye sahiptirler.

Schiff bazları genelde saydam ve katıdır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde de oldukça fazla kullanılabilir. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla öneme sahip maddelerdir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, antitümör oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır(Burger,1973 ; Erduran ve Ark., G.,1997).

Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı olarak da kullanılabilir. Schiff bazları kesin erime noktasına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metalle kompleks verebilme özellikleri nedeniyle metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadır. Ayrıca Schiff bazları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir (Yazıcı ve Karabağ, 1988).

1.1.1.Schiff Bazlarının Sentezi

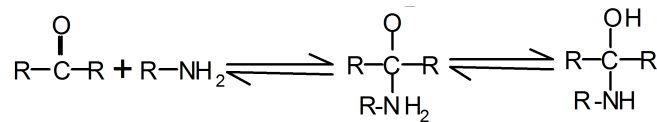
Schiff bazları primer amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılarak su ayrılması sonucu elde edilebilir. Örneğin aminotioller , o-aminofenoller, α -amino asitler ve amino alkollere asetilaseton veya salisilaldehit ve benzerlerinin katılması ile elde edilebilir.



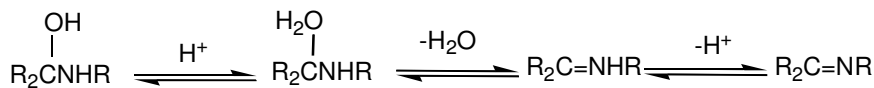
Şekil 1.1. Schiff bazlarının sentezi

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşumunun mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonucunda schiff bazı oluşur. Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir.

1.Basamak katılma



2.Basamak ayrılma



Şekil 1.2. Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması

Amonyak, aminler ve diğer benzer bileşikler azot atomunda ortaklanmamış elektron içerirler ve karbonil karbonuna karşı nükleofil olarak davranırlar. Reaksiyonda ilk oluşan dörtyüzlü katılma ürünü bir yarı asetale benzer, ancak oksijenlerden birisinin yerine NH geçmiştir. İminler oksijen yerine –NR grubunun geçtiği karbonil bileşiklerine benzerler. Bunlar bazı biyokimyasal tepkimelerde, özellikle pek çok enzimde bulunan amino grubuna karbonil bileşiklerinin bağlanmasında önemli ara ürünleridirler.

1.1.2. Sulu Ortamın Etkisi

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan *N*-alkil ve aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözeltilerde yapılır.

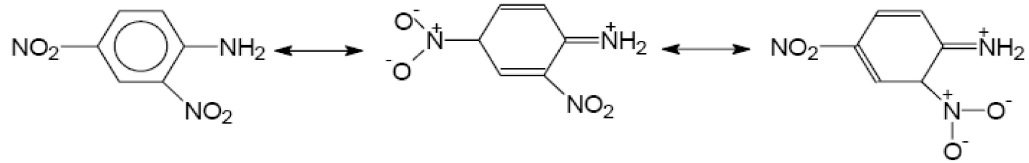
α - pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehitler (formaldehit gibi) çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçtan teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminler ile alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

α - pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilirler.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığına ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonlardaki sterik engel sistemi bu yapıyı oldukça anreaktif kılar (Greenwod ve Earnshaw).

1.1.3. Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici ssübstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür (NO_2 gibi gruplar). Çünkü azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılır (Klonberg ve Muetterties, 1968).



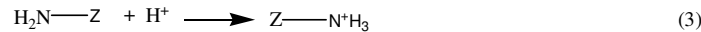
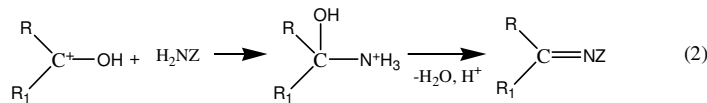
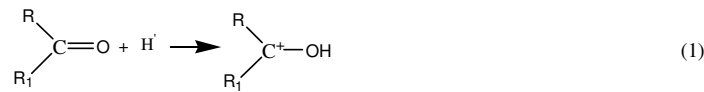
Şekil 1.3. Aromatikliğin Schiff bazlarına etkisi

Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler (Greenwod ve Earnshaw).

Aromatik aminler halkaya elektron veren gruplar olduğundan ($-\text{OH}'$ gibi) reaksiyon hızı yükselir.

1.1.4. pH'm Etkisi

Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayırılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerin meydana gelmesi oranı pH'ı ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH' a bağlılığını gösteren mekanizmayı şu şekilde gösterebiliriz.



Şekil 1.4. Kondenzasyon reaksiyonlarının pH' a bağlılığını gösteren mekanizma

Görülüyor ki reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır; ancak aşırısından kaçınmak gerektiği (Şekil 1.4) (3) numaralı reaksiyonda görülmektedir. Çünkü nükleofile proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşur. Böyle olursa azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder ve ortaklanmamış elektron çifti olmadığı için azot karbonil karbonuna bağlanmaz. Bu grup nükleofilik özellik göstermez. İyi sonuç alabilmek için zayıf asidik ortam gereklidir. Çünkü zayıf asitlerle reaksiyonda karbokasyon oluşur ve oluşan karbonil grubunun elektrofil gücü artar(pH=3-4'de çalışılmalıdır).

1.1.5. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Schiff bazlarının diğer adıyla iminlerin en karakteristik özelliklerinden birisi mevcut C=N grubunun metal iyonlarıyla kompleks oluşturmasıdır. C=N grupları az bazik karakterli olduklarından metallerle kararlı kompleksler oluşturamazlar. Bu nedenle Schiff bazlarının daha kararlı bir kompleks oluşturabilmesi için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir grubun bulunması gerekmektedir. Bu grup ta tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır.

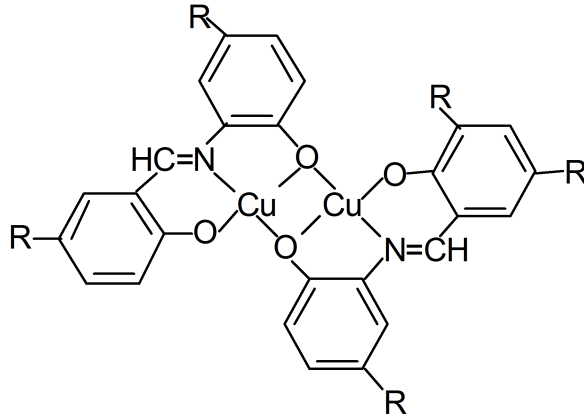
Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill ve Ark, 1982; West ve Ark., 1989; Zhu, 2004).

Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonu ile kararlı bileşik yapabilirler (Busch, 1967). Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun

büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir (Wasiak, 1997).

Kompleks bileşiklerin teşekkülü esnasında kullanılan Schiff bazı ligandlarında eğer iki veya daha fazla koordinasyona giren grup var ise, “şelat” denilen halkalı kompleks bileşikler meydana gelmektedir. Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır.

Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Tarafer ve Miah, 1986; Gama, 2002). Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak (Allan, McClay, 1992; Wei ve Ark. 2004) ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Jack-Bean üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (Costmanga ve Ark. 1992 ; El-Sonbati, 2002).

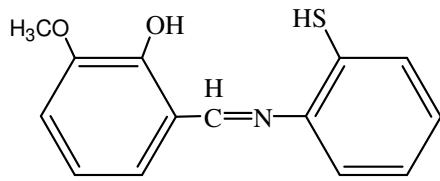


Şekil 1.5. Schiff bazı Bakır kompleksinin binükleer hali

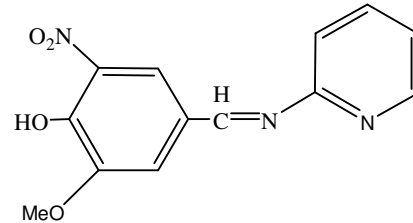
Geçiş metal iyonları ile süstitüe ve ansüstitüe o-aminofenol ve 5-süstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazlar incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülür.

1.1.5. Schiff Bazlarının Adlandırılması

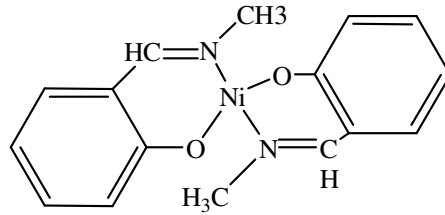
Schiff bazlarının literatürlerde farklı şekillerde adlandırılmalarına rastlanmaktadır. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilaldiimin, benzilidenamin, imino veya salisiliden anilin şeklinde adlandırılmaktadır.



3-Metoksisalisiliden-2-aminotiofenol



N-(Pridil)-3-metoksi-4-hidroksit-5-nitrobenzaldiiimin

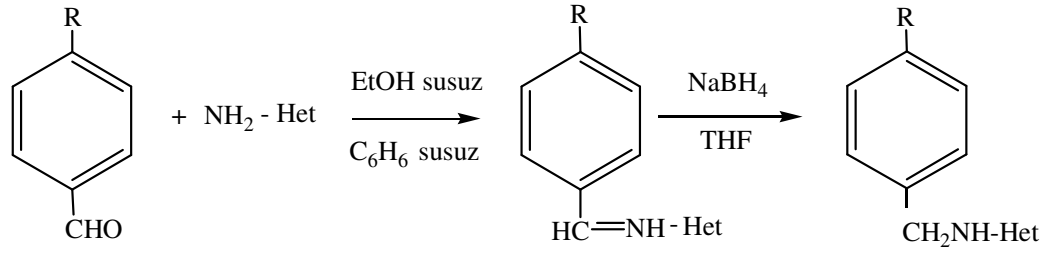


Bis(*N*- metilsalisilaldiimino) nikel (II)

Şekil 1.6. Bazı bileşiklerin adlandırılması

1.1.7. Schiff Bazlarının Antibakteriyal Özellikleri

Heteroaril benzilaminler ve bu bileşiklerin Schiff bazları antimikrobiyal özelliklere sahiptir. Değişik azoller (imidazol, ve 1,2,4-triazol) ve heteroaril türevi bileşikler patojen bakterilere karşı kullanılmaktadır. Azol bileşikleri, Schiff bazlarının tetrahidrofuran içerisinde NaBH_4 ile indirgenmesi ile elde edilir (Şekil 1.7).

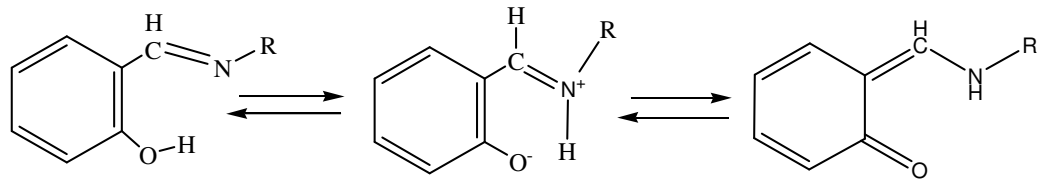


Şekil 1.7. Antibakteriyel Schiff bazlarının sentezi (R=H;CH₃;F;C₆H₆. Het=Piridin-2-yl, Primidin-2-il).

N,N'-Bis(2-piridil-metilen)-1,4-butadienamin ve bu bileşiğin bakır komplekslerinin anti-inflamator ve hepatoprotektif etkisi bulunmaktadır (Miessler ve Ark, 1994).

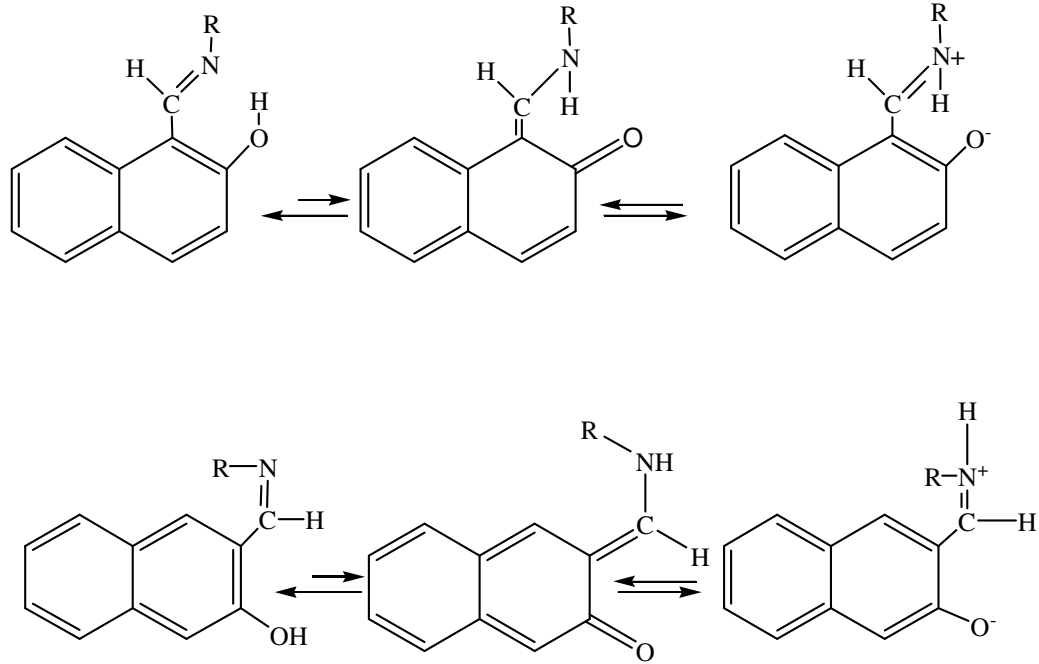
1.1.8. Schiff Bazlarında Keto - Amin Tautomerisi

Schiff bazları genellikle çözelti içerisinde enol - imin tautomerisi yaparlar, ve bu moleküller, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yaparak tautomeri dengeleri gösterirler. Schiff bazı komplekslerinin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde enol-imin ve keto-enol dengelerinin olduğu doğrulanmıştır (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. Schiff bazlarında keto-enol dengesi

3-Hidroksi-2-naftadiiminler enol-imin formunda tautomeri gösterirken, 2-hidroksi-1-naftaldiiiminleri keto-amin tautomerisini baskın bir şekilde gösterirler (Costmanga, 1992).



Şekil 1.9. Naftalin türevi Schiff bazlarında tautomeri dengeleri.

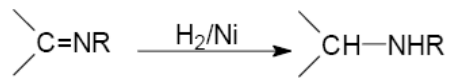
1.1.9. Schiff Bazlarının İzomeri

Azometinler syn ve anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması nedeniyle bunların izolasyonu hemen hemen imkânsızdır.

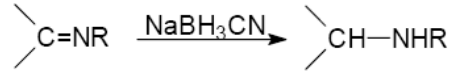
Azometinlerin analizinde başka kimyasal metodlar olarak, IR, UV-VIS, kütle, NMR ve Fotokimyasal metodlar kullanılır (Greenwod ve Karabağ ,1988).

1.1.10. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

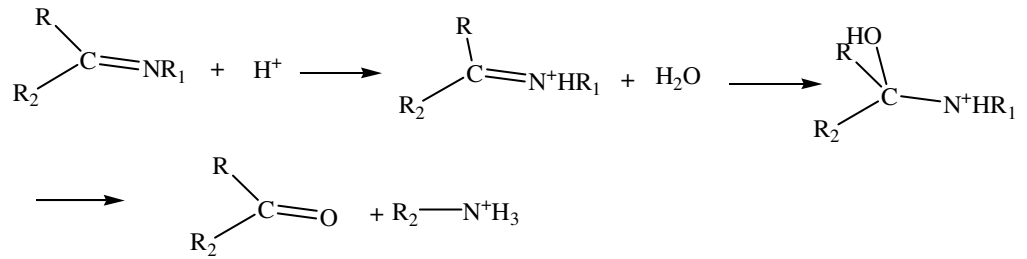
- İmin bileşiklerine nikel katalizörlüğünde hidrojen eklenmesi sonucu sekonder aminler oluşur.



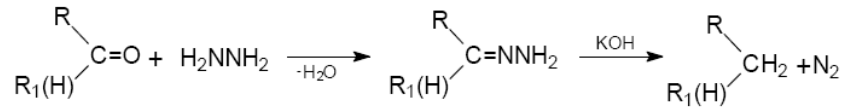
2. İmin bileşikleri metal hidrür olan sodyum siyanoborhidrür (NaBH_3CN) ile indirgenir ve ikincil amin oluşur.



3. Schiff bazları asidik ortamda hidroliz edildiklerinde karbonil grubu ve amonyum iyonu oluşur.



4. Kishner indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve bir baz ile muamele edilerek yaklaşık 200°C ' ye ısıtılır. Reaksiyon sonucunda bir alkan ve azot gazı oluşur (Miessler ve Terr ,2002).

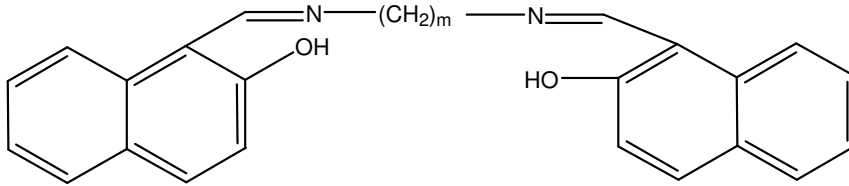


2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Calvin ve Bhkelev, 1946 5-Süstitüe salisilaldehit, süstitüe ve ansüstitüe o-amino fenolden elde edilen Schiff bazlarının geçiş metal iyonları ile reaksiyonundan elde edilen komplekslerin yapılarını ve magnetik özelliklerini incelemişlerdir.

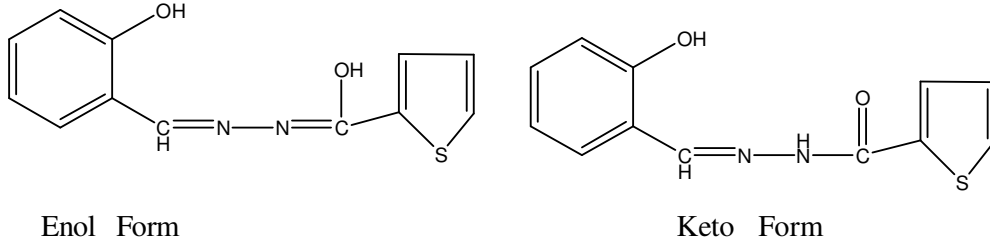
Gruber ve Ark., 1968 O-hidroksi asetofenon veya salisilaldehit'ten türetilen dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri içinde iki tane cis-oksijenin donör özelliklerini kullanarak iki ve üç çekirdekli kompleksleri sentezleyerek magnetik süsseptibilite ve UV-vis yardımıyla yapısını aydınlatmışlardır..

Thaker, 1986 Schiff bazı komplekslerinin sentezini, template etkiden faydalanarak karışık ligand kompleksleri içinde etilen diamin veya propilendiamin'in koordinasyonu ile gerçekleştirmişlerdir. Pn veya En ile 2-hidroksi-1-naftaldehit'e katılması ile Schiff bazı formunda (şekil 2.1) dört dişli ligand elde edilebilir. Sentezlenen bileşiklerin yapısı X-Ray, UV-vis, IR, elementel analiz ile tayin edilmiştir.



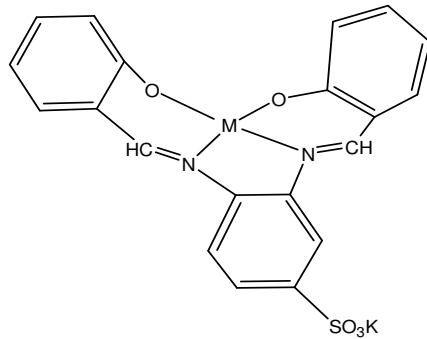
Şekil 2.1.Etilendiamin (m:2) ve propilendiamin (m:3) ile sentezlenen dört dişli ligand.

A..Syamal ve M.R Mauraya, 1986 Yapılan çalışmada Schiff bazlarının biyolojik aktiviteleri ve analitik kimyada metal ayırıcı olarak kullanılmaları, koordinasyon kapasiteleri sebebiyle kimyasal özellikleri hakkında çalışmalar yapılmıştır. Sentezlenen Schiff bazı aşağıda (şekil 2.2) görüldüğü gibi keto-enol tautomerisi gösterirler.



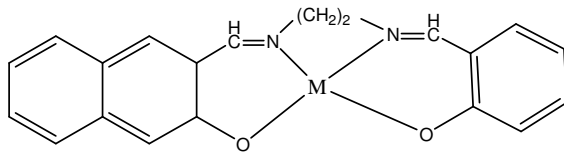
Şekil 2.2. Tautomeri gösteren Schiff bazları.

Serin ve Gök, 1988 RH asidinin salisilaldehit ile reaksiyonu sonucu bis-salisilaldehit-3,4-diimin benzen sülfonik asitin potasyum tuzu ve bu bileşiğin de Fe^{+3} , Cu^{+2} ve Ni^{+2} metalleri ile kompleksleri sentezlemişlerdir (şekil 2.3.). Kullanılan metale göre farklı renklerde oluşan şelat bileşiklerinin tekstil boyamacılığında kullanılabilirliğini incelemişlerdir.



Şekil 2.3. Bis-Salisilaldehit-3,4-diimin benzen sülfonik asitin potasyum tuzu metal kompleksleri.

Patel ve Ark., 1989 Karışık Schiff bazı ligandları ve bunların $Cu(II)$, $Ni(II)$ kompleksleri (şekil 2.4.) sentezleyerek spektral, magnetik ve antifungal aktiviteleri incelenmiştir.

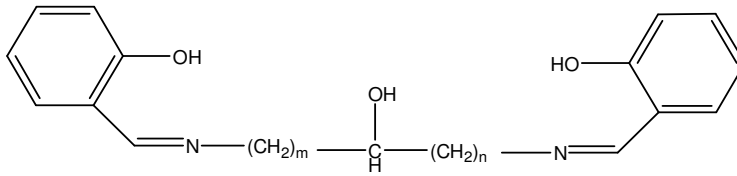


Şekil 2.4. Antifungal özelliğe sahip Schiff bazları.

M.Gaber ve R.M. Issa, 1989 Fe-SB şelatlarından oksijenin katodik indirgenmesinde katalizör olarak yararlanılmıştır. Yapılan araştırmada 2-hidroksi-1-naftaldehit ve bazı aromatik diaminlerden türetilen Schiff bazları ile $Ti(IV)$ ve $Zr(IV)$

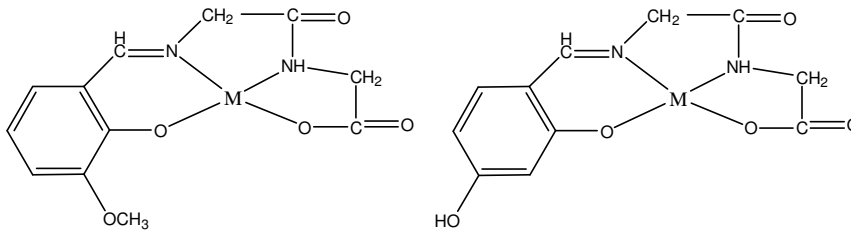
komplekslerini sentezleyerek karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin yapısı spektral ve analitik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

M. Mıkuraya ve Ark., 1992 U-alkokso-U-pirazol köprülü 1,3-bissalisildeamino-2-propanol, 1,4- Bissalisildeamino ve 1,3- Bissalisildeamino-3-pentanal (Şekil 2.5.) ile Ni(II) kompleksleri sentezlenip karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu moleküllerin yapı analizi, zincir uzunlukları ve molekül düzlemleri arasındaki mesafe X-Ray metodu ile tayin edilmiştir.



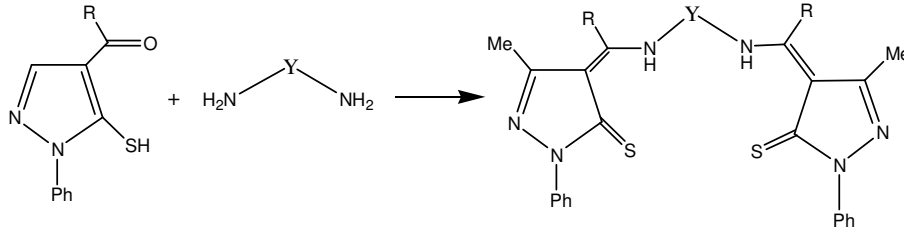
Şekil 2.5. 1,3-bis(salisildeamino)-2-propanol.

Zihsen ve Ark., 1993 Bu çalışmada yeni Schiff bazı komplekslerinin iki serisinin antifungal aktiviteleri karakterizasyonları yapılmıştır. Sonuçlar ligandın amid azo atomu üzerinden merkez metal atomu ile koordine olduğunu göstermiştir. İmino azot, fenolik oksijen ve karboksil oksijeni dört dişli kompleks (şekil 2.6.) oluşturmuştur. Komplekslerin bazıları Cryptococcus neoformans ve Candida albicanlara karşı kuvvetli inhibitör etki, gösterdiğini bulmuşlardır.



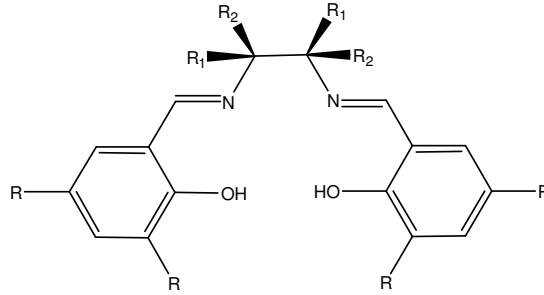
Şekil 2.6. Antifunga özelliği olan Schiff bazları.

Kirmse ve Ark., 1995 Çeşitli diaminler ve 4-benzol-3-metil-1-feniI-2-pirazol-5-thione bileşiklerinin Schiff bazlarının yeni S₂N₂ donör atomlarına sahip ligandlarının (şekil 2.7.) bakır(II), nikel(II), kobalt(II), metal komplekslerini sentezleyerek X-ray spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir.



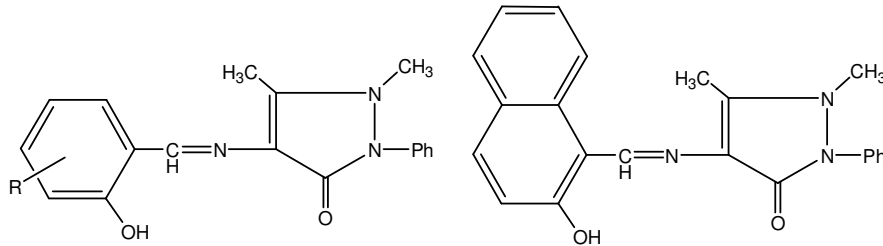
Şekil 2.7. 4-benzol-3-metil-1-fem'l-2-pirazol-5-thione ile Schiff bazı sentezi.

Cozzi ve Ark., 1996 Dietilen aminin aldehitlere enantiyoselektif olarak katılmasında kullanılan Şekildeki ligand ile optik aktifliği olan bileşikler sentezlemişlerdir (şekil 2.8.). Bu çalışma metalosalen komplekslerinin yeni bir uygulamasıdır.



Şekil 2.8. Enantiyoselektif Schiff bazı.

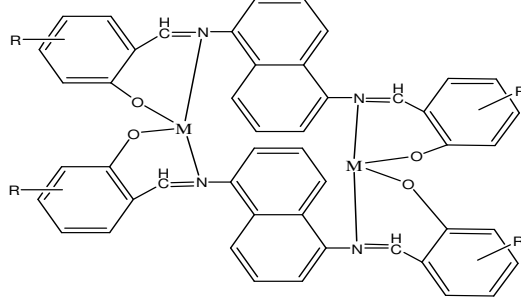
Serin ve Ark., 1996 Yapılan çalışmada Schiff bazlarının Cu(H) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Ligand molekülleri (Şekil 2.9.) mümkün olan dört koordinasyon sitesinden daha fazla koordinasyona sahiptir. Karbonil grubunun oksijen atomu azometin grubunun azot atomu, iki hidroksil grubunun oksijen atomu ve iki tane halkadaki azot atomlarıdır.



Şekil 2.9. Sentezlenen Schiff bazı ligandi.

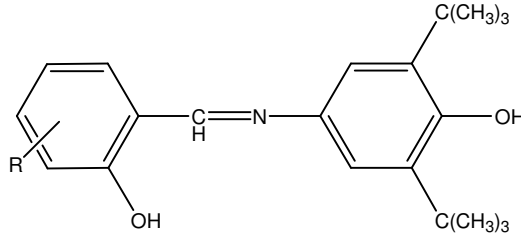
Serin ve Ark., 1996 Salisaldiiminler düzlemsel yapılarında moleküller arası hidrojen bağlarına sahiptirler. 1,5-Diaminonaftalinden türetilen dört dişli Schiff bazı ligandları ile Co(II), Cu(II), Ni(II) (Şekil 2.10.) binükleer kompleksleri elde

etmişler ve yapılarını elementel analiz, termal analiz (TG, DTA), IR, UV-vis. iletkenlik ölçümü yöntemleri ile aydınlatmışlardır.



Şekil 2.10. 1,5-Diaminonaftalinden türetilen dört dişli Schiff bazı ligandları ile binükleer metal kompleksleri.

Serin ve Ark., 1997 3,5-di(tert-butyl)-4-hidroksianilin'in 4-hidroksisalisilaldehit ve o-vanillin ile yeni Schiff bazı ligandları ve metal kompleksleri yapılmıştır. Termal, ^{13}C , ^1H ve infrared gibi çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edildiği bildirilmiştir (Şekil 2.11).

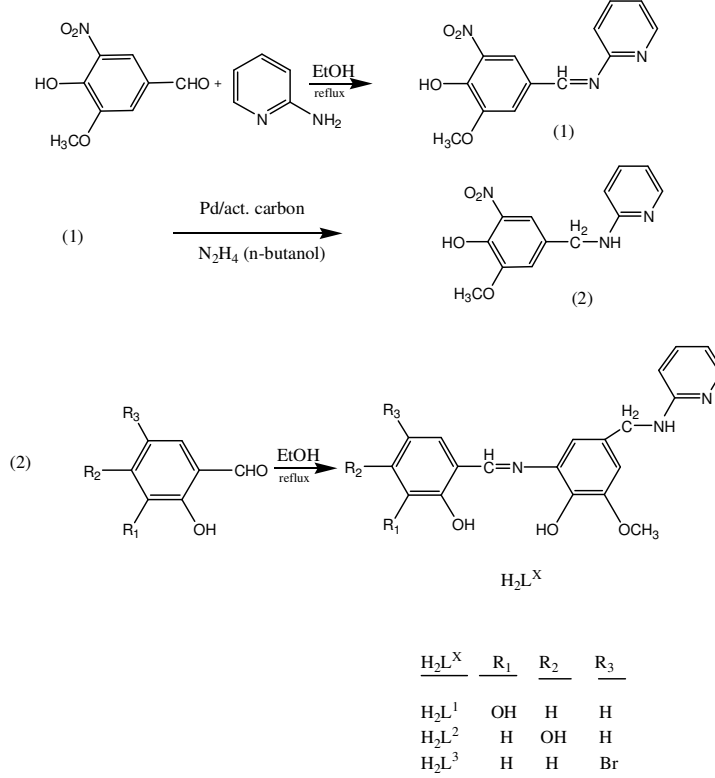


Şekil 2.11. Fenolik Schiff Bazı Ligantları

Serin ve Ark., 1997 Çeşitli nikel, palladyum ve platin komplekslerinin termal bozunması, birçok kimyasal proseste katalizör olarak kullanılan metal ve metal oksitlerin üretilmesinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada yeni Schiff bazı ligandlarının ve metal komplekslerinin analitik termal çalışmaları yapılmıştır. Spektral ve magnetik çalışmalar her bir metal atomunun koordinasyon küresindeki yerini tayin etmede ve metal şelatları karakterize etmede kullanılmıştır.

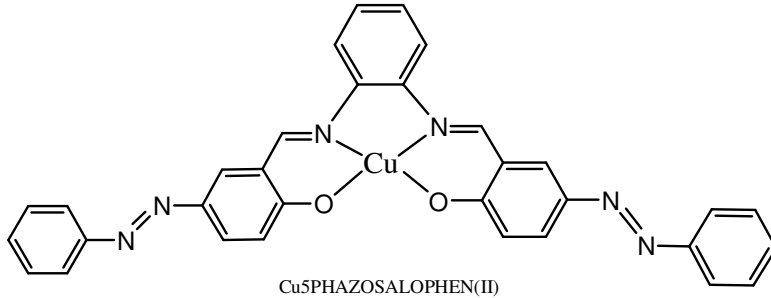
Serin ve Ark., 1999 N-Pridin-2-hidroksi-3-metoksi-5-amino benzilamin ile 5-bromo salisilaldehit 4-hidroksi salisilaldehit ve 3-hidroksi salisilaldehitten üç yeni Schiff bazı sentezlenmiş ve metal kompleksleri yapılmıştır. Ligandların ve komplekslerin antimikrobiyal aktivitelerini *Bacillus subtilus-IMG22* (bacteria),

Micrococcus luteus LA 136 (yeast) ve *Candida albicans* CCM 314 (yeast) bakterilerine karşı test etmişlerdir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Fenolik Schiff Bazı Ligantları

Khandar ve Nejati, 1999 Di veya triaminler ile 5-fenilazo salisilaldehitin kondenzasyonu ile Schiff bazlarını ve Cu(II) komplekslerini (şekil 2.13.) sentezlemişler ve IR, X-ray difraksiyon yöntemi ve elemental analiz ile karakterize etmişlerdir.



Şekil 2.13. Di veya triaminler ile 5-fenilazo salisilaldehitin kondenzasyonu ile elde edilen Schiff bazları ve Cu(II) kompleksleri.

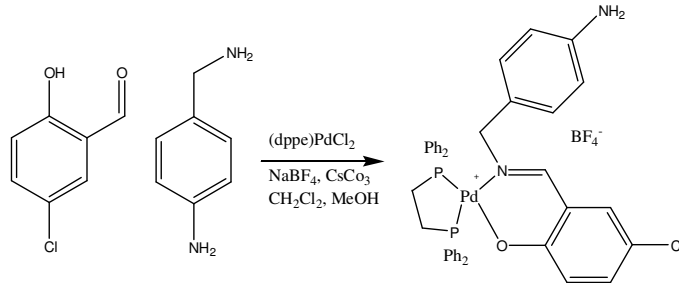
Kanthimathi ve Ark., 2000 Langmuir-Blodgett film özelliklerini çalışmak için donör-akseptör süstitüentler içeren düşük molekül ağırlıklı Schiff bazlarını sentezlemişlerdir.

Çelik ve Ark., 2002 Tetradentat Schiff bazlarının [2-{4-[4-(2-hidroksifeniliminometil) anilinometil]-feniliminometil}fenol (H2L1), 3-{4-[4-(2,3-di-hidroksifeniliminometil) anilinometil] feniliminometil}- 1,2-benzen-diol (H2L2) ve 4-brom-2-{4-[4-(5-brom-2-hidroksifeniliminometil)anilinometil] feniliminometil} fenol (H2L3)] metal komplekslerinin sentezlenip karakterize edildiğini bildirmişlerdir.

Serin ve Ark., 2003 4-amino-5-naftalin-2,5-disülfonilik asit ile Salisilaldehit ve o-vanilin ile Schiff bazı ligandlarını ve bu ligandların metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin yapılarını enstrümental ve analitik yöntemler kullanarak aydınlatmışlardır.

Peker ve Serin, 2004 p-aminoazobenzen ile salisilaldehit etkileştirilerek yeni tip Schiff bazları ve bunların bazı geçiş metalleri ile komplekslerinin sentezlendiği ve çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edildiği bildirilmiştir.

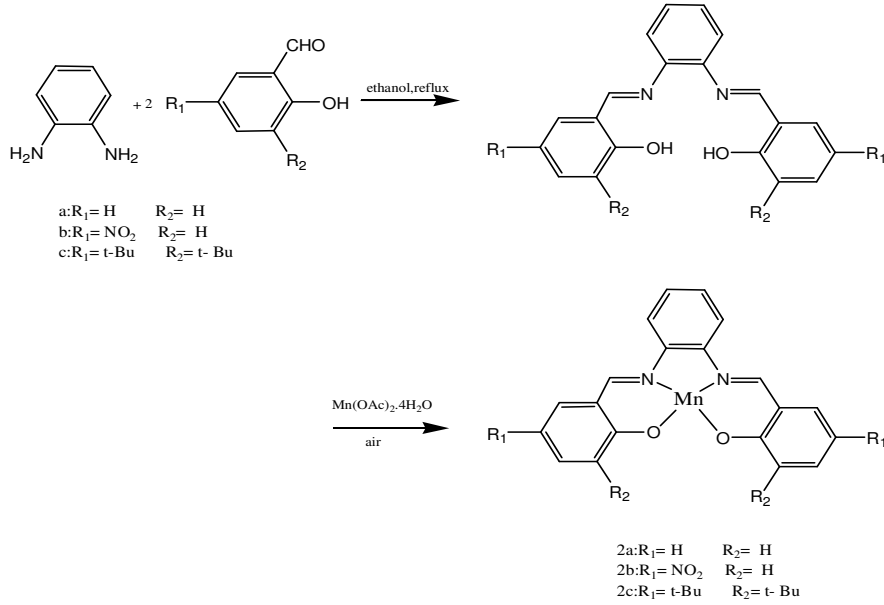
Nelson ve Ark., 2005 4-aminobenzilamin ile 5-Cl-salisilaldehit reaksiyona sokularak tek taraflı Schiff bazı elde edilmiştir. Ligantların ve komplekslerin yapısını X-Ray ile karakterize etmişlerdir.(Şekil 2.14.)



Şekil 2.14. 4-aminobenzilamin ile 5-Cl-salisilaldehit reaksiyona sokularak tek taraflı schiff bazı

Tong ve Ark., 2006 o-fenilendiaminin salisilaldehit, 3,5-di-ter-bütül-2-hidroksibenzaldehit ve 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit ile etkileşmesi ile yeni Schiff bazı elde edilmiştir. Salophen Mn(III) kompleksleriyle desteklenen üçlü çitosan (kısaltılmış hali ile CS) basit bir yolla hazırlanmış ve FT-IR ve XPS ile

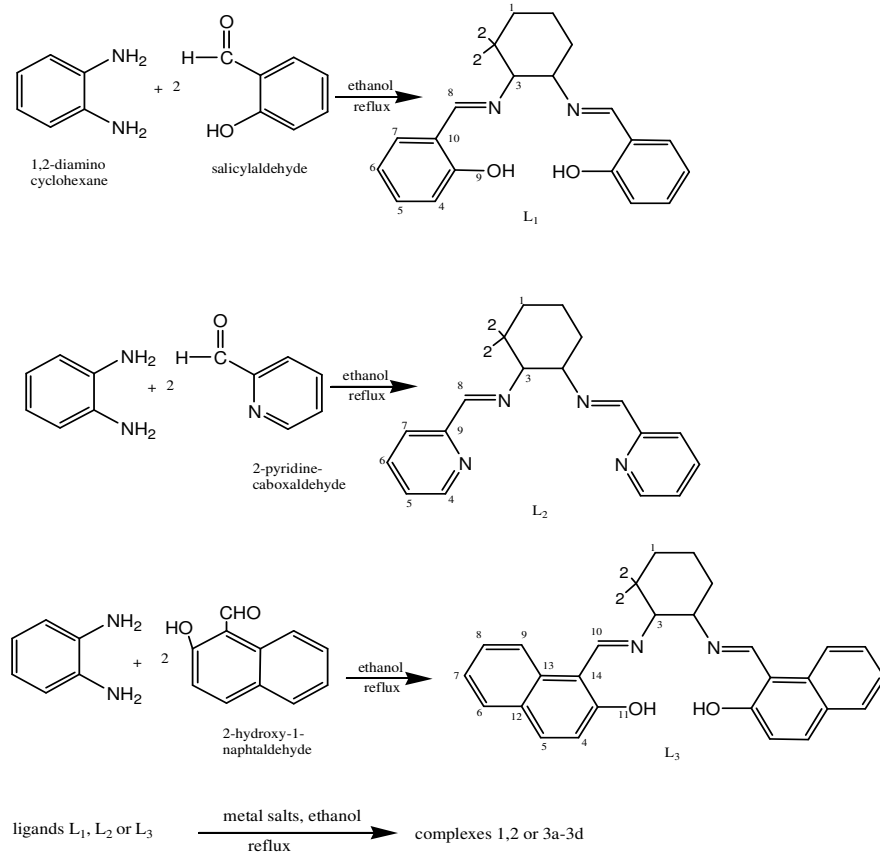
tanımlanmıştır. Bunların, çözücü veya indirgenme etmenlerinin yokluğunda, alilik siloheksen oksidasyonu ile oksijeni katalize edebilme yetenekleri üzerinde çalışılmıştır. Salophen Mn(III) komplekslerinden daha iyi katalizör aktivitelere sahiptir (Şekil 2.15.).



Şekil 2.15. o-fenilendiaminin salisilaldehit, 3,5-di-tert-bütül-2-hidroksibenzaldehit ve 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit ile etkileşmesi ile yeni schiff bazı ve katalizör etkisi

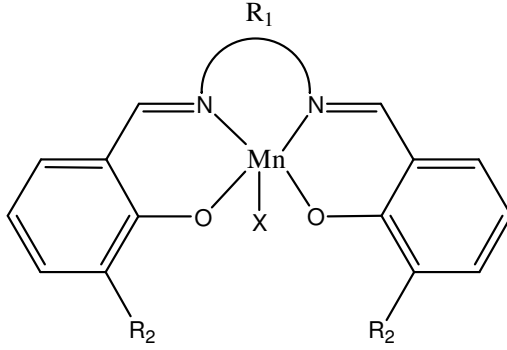
Lu ve Ark., 2006 Bir takım Schiff bazı kompleksleri, manganez (**1,2,3a**), kobalt (**3b**), bakır (**3c**) ve demir (**3d**) tuzlarıyla metalasyon ile devam edilen işlemde 1,2-diaaminosiloheksanın salisilaldehit, 2-piridinkarboksaldehit ve 2 hidroksi-1-nafaldehit ile yoğunlaştırılarak sentezlenmiştir. Schiff bazı ligandları ve kompleksleri IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, UV-vis spektra ve DSC ölçümü ile karakterize edilmiştir. N,N'-bis(2-hidroksi-1nafaldehit)siloheksandiamin (**L₃**) ligandından doğan Schiff-bazı Mn kompleksi, kolay şartlar altında stirenin katalitik epoksidasyonu için çok aktifti. Bu ılımlı şartlar içinde en yüksek stiren oksit verimi % 91.2 mol'a ulaştı. Bu, özellikle basit tuz katalizörleri olan Mn(Ac)₂·4H₂O ve MnSO₄·H₂O'dan elde edilenlerden daha yüksekti. Ancak, N,N'-bis(salisiliden)siloheksandiamin (**L₁**) ve N,N'-bis(2-piridin karboksaliden)siloheksandiamin (**L₂**) ligandlarından türetilen

diğer bir ikili salen-Mn kompleksleri **1** ve **2**, benzer deneysel şartlar altında bağı olarak zayıf aktiviteyi göstermiştir (Şekil 2.16.).



Şekil 2.16. 1,2-diaminosilohexanın salisilaldehit, 2-piridinkarboksaldehit ve 2 hidroksi-1-nafaldehit ile yoğunlaştırılarak Schiff bazı

Silva ve Ark., 2006 2-hidroksibenzaldehit, 3-metoksi-2-hidroksibenzaldehitin ayrı ayrı etilendiamin ve propilendiaminle etkileşmesi ile oluşan schiff bazı elde edilmiştir. Stiren oksidasyonu, homojen ortamda katalizör olarak manganez(III) salen kompleksleri kullanılarak incelenmiş ve oksijen kaynağı olarak ter-butilhidroperoksit kullanılarak da NaX ve NaY zeolitleri içine kapsüllenmiştir (Şekil 2.17).



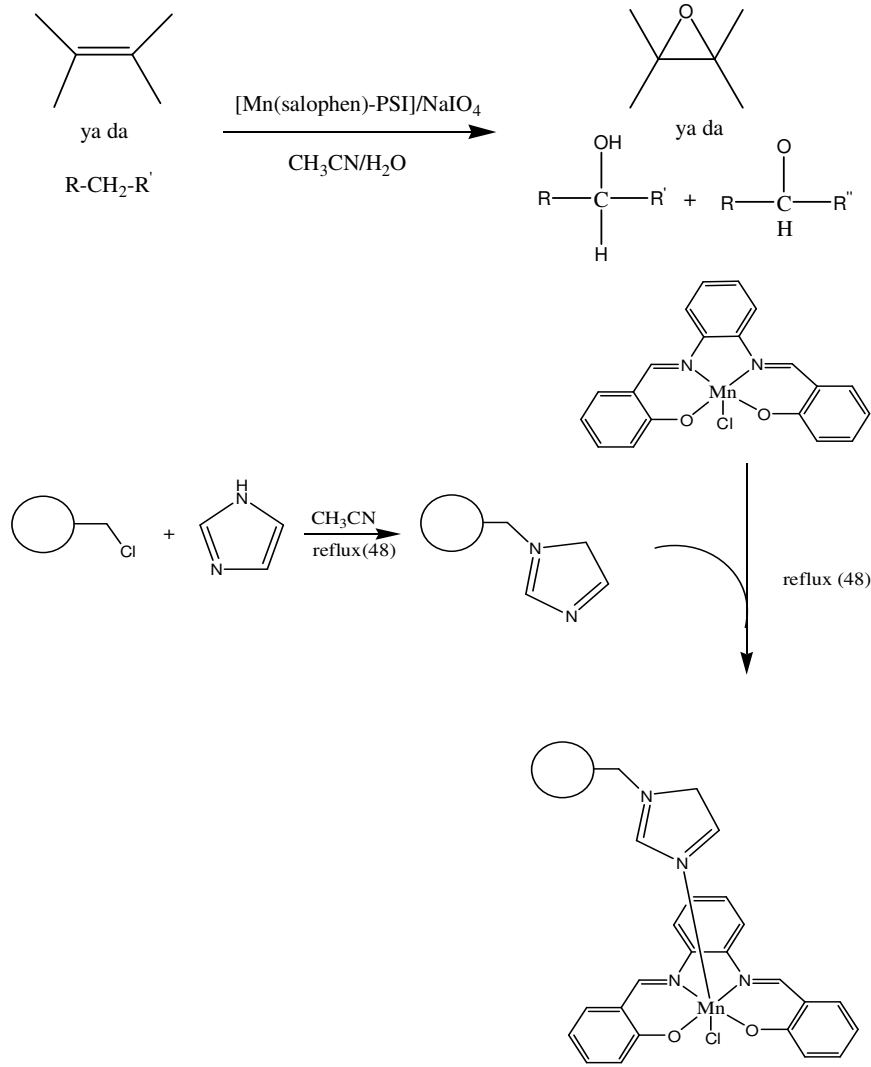
$R_1 = \text{CH}_2\text{-CH}_2$; $R_2 = \text{OCH}_3$; $X = \text{CH}_3\text{COO}^-$: [Mn(3-MeOsalen)]

$R_1 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2$; $R_2 = \text{OCH}_3$; $X = \text{CH}_3\text{COO}^-$: [Mn(3-MeOsald)]

$R_1 = \text{CH}_2\text{-CH}_2$; $R_2 = \text{H}$; $X = \text{CH}_3\text{COO}^-$: [Mn(salpd)]

Şekil 2.17. 2-Hidroksibenzaldehit, 3-metoksi-2- Hidroksibenzaldehitin ayrı ayrı etilendiamin ve propilendiaminle etkileşmesi ile oluşan Schiff bazı

Mirkhani ve Ark., 2006 Heterojenleştirilmiş bu yeni katalizör, oksidasyon tepkimelerinde yüksek kararlılık ve tekrar kullanımın katalizörüdür. Heterojenleştirilmiş bu yeni katalizör, homojen sistem Mn(salophen)Cl ile mukayese edildiğinde daha yüksek bir selektivite ve kararlılık göstermiştir. Mn(salophen)Cl-PSI katalizör, FT-IR ile UV-vis spektroskopik tekniklerle, SEM ile ve termal ve elemental analizle karakterize edilmiştir. Ayrıca cis-silookten epoksidasyonundaki çözücü ve oksidant gibi tepkime parametrelerinin etkisi de incelenmiştir (Şekil 2.18.).



Şekil 2.18. Heterojenleştirilmiş yeni katalizör

Literatürlerde de görüldüğü gibi schiff bazları geniş kullanım alanlarından dolayı üzerinde çok çalışılan bir konu olmuştur. Özellikle antimikrobiyal etkisi üzerinde durularak bu konu daha da geniş işlenebilir. Bu çalışmada amaç literatürde bulunmayan 4 yeni tip schiff bazı ve bunların Ni, Cu, Co komplekslerinin sentezlenerek, komplekslerinin antimikrobiyal özellikleri incelenmiş ve bu konudaki etkileri belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

➤ **Çözücü Olarak;**

- Etanol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Metanol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Benzen: Merck firmasından temin edilmiştir.
- THF: Merck firmasından temin edilmiştir.
- DMF: Merck firmasından temin edilmiştir.
- DMSO: Merck firmasından temin edilmiştir.

➤ **Schiff Bazlarının Sentezi için;**

- 4-Hidroksisalisilaldehit: Fluka firmasından temin edilmiştir.
- Salisilaldehit: Merck firmasından temin edilmiştir.
- 2-aminobenzilamin: Fluka firmasından temin edilmiştir.

➤ **Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sentezi için;**

- $Ni(Cl)_2 \cdot 6H_2O$, komplekslerin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
- $Co(AcO)_2 \cdot 4H_2O$, komplekslerin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
- $Cu(AcO)_2 \cdot 4H_2O$, komplekslerin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.

2.2.2. Kullanılan Cihazlar

- Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı: Are marka cihaz.
- Vakumlu Etüv: Elektro-mag EV-018 marka cihaz.
- UV-Vis.: Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis
- İnfrared (IR) Spektrofotometresi: (KBr) Perkin Elmer RX-1FT-IR Perkin marka cihaz.
- NMR Cihazı: Bruker Biospin 300 MHz spectrometer, USA
- Elementel Analiz Cihazı : LECO-CHNS-932 (at Tübitak-Atal Lab.)
- Atomik Absorpsiyon Cihazı: Perkin Elmer 3100
- Erime Noktası Tayin Cihazı: Gallenkamp marka cihaz
- Magnetik Süsseptibilite Ölçüm Cihazı: Sherwood Model MK1
- Molar İletkenlik Ölçümleri: Jenway model 4070
- LC/MS-APIES mass spectra AGILENT model 1100 MSD.

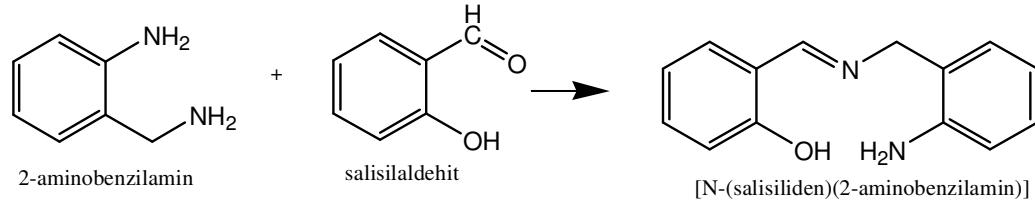
3.2. Metod

3.2.1 Schiff Bazlarının Sentezi

3.2.1.1 [N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] (1)

Literatürde bulunmayan bu madde (Holm, 1966) literatürden faydalanılarak aşağıda verildiği gibi sentezlenmiştir.

2 g (0.0164 mol) 2- Aminobenzilamin ile 1.74 g (0.0164) salisilaldehit 50'şer ml etilalkol içerisinde ayrı ayrı çözüldü. (T= -5 °C) Etilalkolde çözülmüş 2- Aminobenzilamin çözeltisi üzerine yavaş yavaş salisilaldehit çözeltisi eklendi. Çözelti berraklaşınca kadar reflux edildi. Daha sonra reaksiyon karışımında çözünmeyen kısım uzaklaştırıldı. Homojen kısım soğumaya bırakıldı, oluşan katı süzüldü etanol ile yıkandı ve kurutuldu.



Şekil 3.1. [N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] (1) Schiff bazı sentezi

Özellikleri: Sarı renkli olan ürünün erime noktası : 116 °C ve %78 verimle sentez gerçekleştirilmiştir. N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin) schiff bazı etanol metanol içerisinde az, THF, DMF, DMSO, kloroform ve aseton da iyi çözünmekte suda çözünmemektedir. Molekül ağırlığı 226.27 g/mol.

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 74.34 ; H, 6.20 ; N, 12.39

Bulunan (%) : C, 74.31 ; H, 6.24 ; N, 12.38

IR (KBr, cm⁻¹) : 3463, 3374-3221, 3024, 2911-2850, 1629, 1576, 1278

UV-Vis (λ_{max} , nm) : 319, 273

¹H-NMR : 13.15, 8.3, 6.5-7.4, 4.75, 3.8

¹³C-NMR : 159-163, 115-136, 59

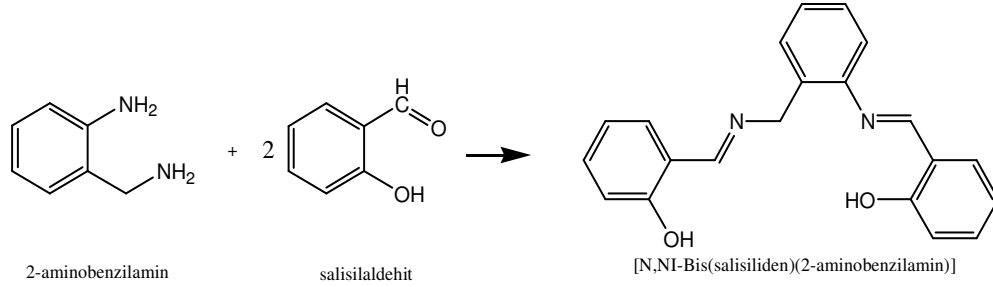
Molar İletkenlik λ (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹) : 0.2 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

3.2.1.2 [N,N^I-Bis(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] (2)

Literatürde bulunmayan bu madde (Holm, 1966) literatürden faydalanılarak aşağıda verildiği gibi sentezlenmiştir.

2 g (0.0164 mol) 2- Aminobenzilamin ile 3.48 g (0.0328 mol) salisilaldehit 50'şer ml etilalkol içerisinde ayrı ayrı çözüldü.

Oda sıcaklığında etilalkolde çözülmüş 2-aminobenzilamin çözeltisi üzerine yavaş yavaş salisilaldehit çözeltisi eklendi. Çözelti berraklaşmaya kadar refluks edildi. Daha sonra reaksiyon karışımında çözünmeyen kısım uzaklaştırıldı. Homojen kısım soğumaya bırakıldı, oluşan katı süzüldü etanol ile yıkandı ve kurutuldu.



Şekil 3.2. [N,N'-Bis(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] (2) Schiff bazı sentezi

Özellikleri: Turuncu renkli olan ürünün erime noktası : 106-107 °C ve %92 verimle sentez gerçekleştirilmiştir. N,N'-Bis(salisiliden)(2-aminobenzilamin) Schiff bazı etanol metanol içerisinde az, THF, DMF, DMSO, kloroform ve aseton da iyi çözünmekte suda çözünmemektedir. Molekül ağırlığı 330.14 g/mol.

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 76.29 ; H, 5.52 ; N, 8.48

Bulunan (%) : C, 76.34 ; H, 5.49 ; N, 8.48

IR (KBr, cm⁻¹) : 3160, 3063, 2921-2879, 1633-1614, 1593, 1278

UV-Vis (λ_{max} , nm) : 321, 271

¹H-NMR : 13.25-13.0, 8.4-8.5, 6.7-7.5, 4.85

¹³C-NMR : 167-163, 159.5-116, 59

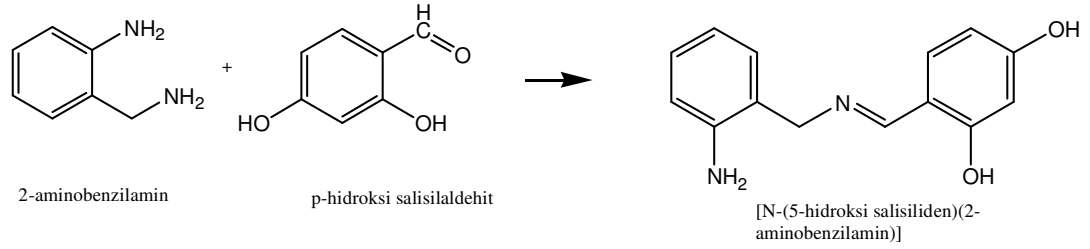
Molar İletkenlik λ (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹) : 0.6 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

3.2.1.3 [N-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] (3)

Literatürde bulunmayan bu madde (Holm,1966) literatürden faydalanılarak aşağıda verildiği gibi sentezlenmiştir.

2g (0.0164 mol) 2-Aminobenzilamin ile 2g (0.0164mol) p-hidroksi salisilaldehit 50'şer ml etilalkol içerisinde ayrı ayrı çözüldü.

(T = -5 °C) etilalkolde çözülmüş 2-Aminobenzilamin çözeltisi üzerine yavaş yavaş salisilaldehit çözeltisi eklendi. Oluşan parlak sarı renkteki katı süzüldü etanol ile yıkandı ve kurutuldu.



Şekil 3.3. [N-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] Schiff bazı sentezi

Özellikleri: Sarı renkli olan ürünün erime noktası : 113 °C ve %73 verimle sentez gerçekleştirilmiştir. N-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin) schiff bazı etanol metanol içerisinde az, THF, DMF, DMSO, kloroform ve aseton da iyi çözünmekte suda çözünmemektedir. Molekül ağırlığı 242 g/mol.

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 69.42 ; H, 5.8 ; N, 11.6

Bulunan (%) : C, 69.51 ; H, 5.6 ; N, 11.42

IR (KBr, cm⁻¹) : 3468, 3380-3234, 3022, 2864, 1634, 1576

UV-Vis (λ_{max} , nm) : 305, 283

¹H-NMR : 13.5, 8.5, 6.1-7.2, 4.8, 3.6

¹³C-NMR : 162-164, 110-144, 59

Molar İletkenlik λ (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹) : 0.3 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

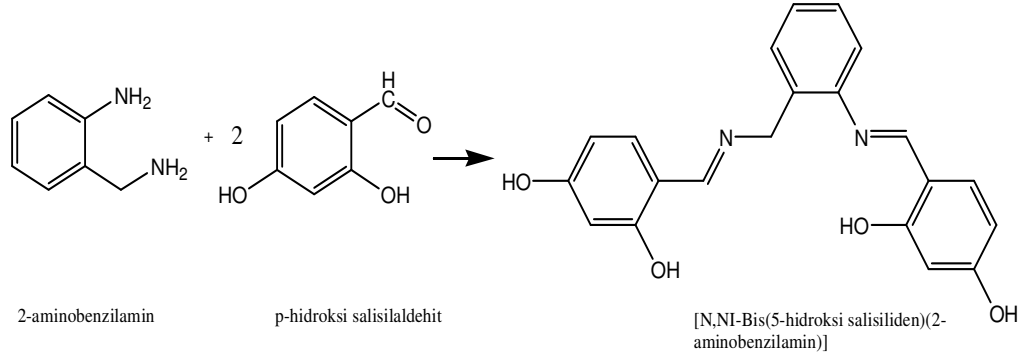
3.2.1.4 [N,N¹-Bis(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] (4)

Literatürde bulunmayan bu madde (Holm, 1966) literatürden faydalanılarak aşağıda verildiği gibi sentezlenmiştir.

2g (0.0164 mol) 2-Aminobenzilamin ile 4.53g (0.0328 mol) p-hidroksi salisilaldehit 50'şer ml etilalkol içerisinde ayrı ayrı çözüldü.

Oda sıcaklığında etilalkolde çözülmüş 2-Aminobenzilamin çözeltisi üzerine yavaş yavaş salisilaldehit çözeltisi eklendi. Çözelti berraklaşmaya kadar refluks edildi.

Daha sonra reaksiyon karışımında çözünmeyen kısım uzaklaştırıldı. Homojen kısım soğumaya bırakıldı, oluşan katı süzüldü etanol ile yıkandı ve kurutuldu.



Şekil 3.4. [N,N'-Bis(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] Schiff bazı sentezi

Özellikleri: Turuncu renkli olan ürünün erime noktası : 220-224 °C ve %75 verimle sentez gerçekleştirilmiştir. N,N'-Bis(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin) Schiff bazı etanol metanol içerisinde az, THF, DMF, DMSO, kloroform ve aseton da iyi çözünmekte suda çözünmemektedir. Molekül ağırlığı 362 g/mol.

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 69.60 ; H, 5.01 ; N, 7.73

Bulunan (%) : C, 69.58 ; H, 5.03 ; N, 7.70

IR (KBr, cm⁻¹) : 3401, 3058, 2930-2835, 1633-1620, 1598, 1274-1246

UV-Vis (λ_{max} , nm) : 314, 261

¹H-NMR : 13.5, 10.2, 8.5-8.8, 7.1-7.5 ; 6.1-6.4, 4.8

¹³C-NMR : 166-164, 163-102, 58

Molar İletkenlik λ (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹) : 0.8 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

3.2.2 Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sentezi

3.2.2.1 [N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin nikel(II) kompleksi (1^{Ni})

Literatürde bulunmayan bu madde (Serin ve Ark., 1997) literatürden faydalanılarak aşağıda verildiği gibi sentezlenmiştir.

1 g (0.0045 mol) (1) Ligandı 20 ml mutlak etanolde çözüldü ve balona aktarıldı. Magnetik karıştırıcıda karışan bu çözeltiye 50 ml metanolde çözülmüş 1.06 g (0.0045 mol) NiCl₂.6H₂O metal tuzu damla damla eklendi. Karışım geri soğutucu altında 3 saat karıştı. Çözeltinin pH sı 0.1 M KOH ile 4.5-5'e ayarlandı. Oluşan çökelek süzüldü ve soğuk etanol ve metanol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen metal kompleksinin erime noktaları 250 °C üzeridir. %71 verimle elde edilmiştir.

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 52.64 ; H, 4.38 ; N, 8.77 ; Ni, 18.4

Bulunan (%) : C, 52.62 ; H, 4.39 ; N, 8.75 ; Ni, 18.42

IR (KBr, cm⁻¹) : 3439 3015, 2936-2909, 1609, 1581, 1260, 527, 586

UV-Vis (λ_{max} , nm) : 409, 315, 265

Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff}: Diamagnetik

Molar İletkenlik λ (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹) : 5.1 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

3.2.2.2 [N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin bakır(II) kompleksi (1^{Cu})

Literatürde bulunmayan bu madde (Serin ve Ark., 1997) literatürden faydalanılarak aşağıda verildiği gibi sentezlenmiştir.

1 g (0.0045 mol) (1) Ligandı 25 ml mutlak etanolde çözüldü ve balona aktarıldı. Magnetik karıştırıcıda karışan bu çözeltiye 25 ml metanolde çözülmüş 0.77 g (0.0045 mol) CuCl₂.2H₂O metal tuzu damla damla eklendi. Karışım geri soğutucu altında 3 saat karıştı. Çözeltinin pH sı 0.1 M KOH ile 4.5-5'e ayarlandı. Oluşan çökelek süzüldü ve soğuk etanol ve metanol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen

metal kompleksinin erime noktaları 250 °C üzeridir. %73 verimle elde edilmiştir.

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 51.86; H, 4.32 ; N, 8.64 ; Cu, 19.6

Bulunan (%) : C, 51.84 ; H, 4.3 ; N, 8.67 ; Cu, 19.5

IR (KBr, cm⁻¹) : 3445, 3018, 2928-2910, 1625-1608, 1585, 1254, 560, 511

UV-Vis (λ_{max} , nm) : 390, 301, 261

Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : 1.75 B.M. paramagnetik

Molar İletkenlik λ (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹) : 5.3 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

3.2.2.3 [N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin kobalt(II) kompleksi (1^{Co})

Literatürde bulunmayan bu madde (Serin ve Ark., 1997) literatürden faydalanılarak aşağıda verildiği gibi sentezlenmiştir.

1 g (0.0045 mol) (1) Ligandı 20 ml mutlak etanolde çözüldü ve balona aktarıldı. Magnetik karıştırıcıda karışan bu çözeltiye 25 ml metanolde çözülmüş 0.52 g (0.0022 mol) CoCl₂·6H₂O metal tuzu damla damla eklendi. Karışım geri soğutucu altında 3 saat karıştı. Çözeltinin pH sı 0.1 M KOH ile 4.5-5'e ayarlandı. Oluşan çökelek süzüldü ve soğuk etanol ve metanol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen metal kompleksinin erime noktaları 250 °C üzeridir. %55 verimle elde edilmiştir.

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 66.02 ; H, 5.11 ; N, 11.0 ; Co, 11.6

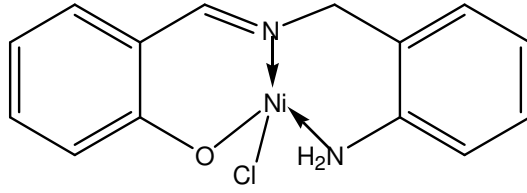
Bulunan (%) : C, 66.1 ; H, 5.08 ; N, 11.3 ; Co, 11.4

IR (KBr, cm⁻¹) : 3435, 3016, 2925-2910, 1612, 1584, 1255, 558, 489

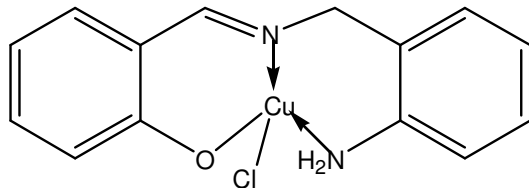
UV-Vis (λ_{max} , nm) : 409, 313, 263

Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : 4.01 B.M. paramagnetik

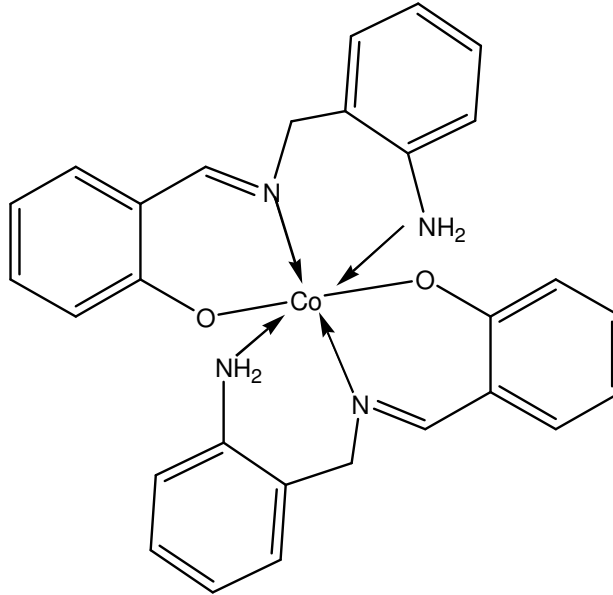
Molar İletkenlik λ (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹) : 5.9 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹



Şekil 3.5. [N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin nikel(II) kompleksi (1^{Ni})



Şekil 3.6. [N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin bakır(II) kompleksi (1^{Cu})



Şekil 3.7. [N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin kobalt(II) kompleksi (1^{Co})

3.2.2.4 [*N,N'*-Bis-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin nikel(II) kompleksi (2^{Ni})

Literatürde bulunmayan bu madde (Serin ve Ark., 1997) literatürden faydalanılarak aşağıda verildiği gibi sentezlenmiştir.

1 g (0.003 mol) (2) Ligandı 10 ml mutlak etanolde çözüldü ve balona aktarıldı. Magnetik karıştırıcıda karışan bu çözeltiye 15 ml metanolde çözülmüş 0.71 g (0.003 mol) NiCl₂·6H₂O metal tuzu damla damla eklendi. Karışım geri soğutucu altında 3 saat karıştı. Çözeltinin pH sı 0.1 M KOH ile 4.5-5'e ayarlandı. Oluşan çökelek süzüldü ve soğuk etanol ve metanol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen metal kompleksinin erime noktaları 250 °C üzeridir. %68 Verimle elde edilmiştir.

Bulgular:**Elementel Analiz :**

Hesaplanan (%) : C, 65.16 ; H, 4.17 ; N, 7.24 ; Ni, 15.16

Bulunan (%) : C, 65.01 ; H, 4.22 ; N, 7.20 ; Ni, 15.00

IR (KBr, cm⁻¹) : 3526, 2044, 2946-2914, 1608, 1578, 1258, 514, 489

UV-Vis (λ_{max}, nm) : 443, 339, 270

Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : diamagnetik

Molar İletkenlik λ (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹) : 5.6 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

3.2.2.5 [*N,N'*-Bis-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin bakır(II) kompleksi (2^{Cu})

Literatürde bulunmayan bu madde (Serin ve Ark., 1997) literatürden faydalanılarak aşağıda verildiği gibi sentezlenmiştir.

1 g (0.003 mol) (2) Ligandı 20 ml mutlak etanolde çözüldü ve balona aktarıldı. Magnetik karıştırıcıda karışan bu çözeltiye 50 ml metanolde çözülmüş 0.51 g (0.003 mol) CuCl₂·2H₂O metal tuzu damla damla eklendi. Karışım geri soğutucu altında 3 saat karıştı. Çözeltinin pH sı 0.1 M KOH ile 4.5-5'e ayarlandı. Oluşan çökelek süzüldü ve soğuk etanol ve metanol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen metal kompleksinin erime noktaları 250 °C üzeridir. %70 Verimle elde edilmiştir.

Bulgular:**Elementel Analiz :**

Hesaplanan (%) : C, 64.36 ; H, 4.11 ; N, 7.15 ; Cu, 16.21

Bulunan (%) : C, 64.25 ; H, 4.15 ; N, 7.11 ; Cu, 16.09

IR (KBr, cm^{-1}) : 3521, 3053, 2938, 1630, 1582, 1255, 561, 487

UV-Vis (λ_{max} , nm) : 417, 382, 277

Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : 1.78 B.M , paramagnetik

Molar İletkenlik λ ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) : 6.3 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

3.2.2.6 [*N,N'*-Bis-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin kobalt(II) kompleksi (2^{Co})

Literatürde bulunmayan bu madde (Serin ve Ark., 1997) literatürden faydalanılarak aşağıda verildiği gibi sentezlenmiştir.

1 g (0.003 mol) (2) Ligandı 20 ml mutlak etanolde çözüldü ve balona aktarıldı. Magnetik karıştırıcıda karışan bu çözeltiye 25 ml metanolde çözülmüş 0.71 g (0.003 mol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzu damla damla eklendi. Karışım geri soğutucu altında 3 saat karıştı. Çözeltinin pH sı 0.1 M KOH ile 4.5-5'e ayarlandı. Oluşan çökelek süzüldü ve soğuk etanol ve metanol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen metal kompleksinin erime noktaları 250 ⁰C üzeridir. %58 verimle elde edilmiştir.

Bulgular:**Elementel Analiz :**

Hesaplanan (%) : C, 59.58 ; H, 4.76 ; N, 6.62 ; Co, 13.92

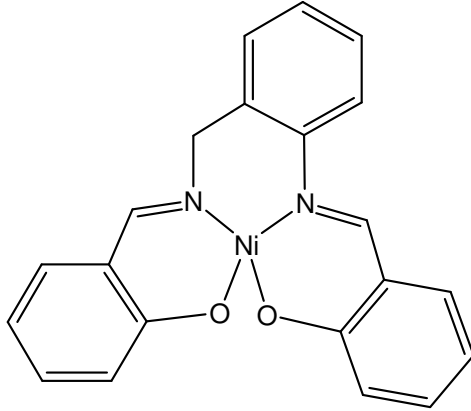
Bulunan (%) : C, 59.51 ; H, 4.80 ; N, 6.59 ; Co, 14.01

IR (KBr, cm^{-1}) : 3448, 3053, 2935-2895, 1612, 1590, 1254, 557, 485

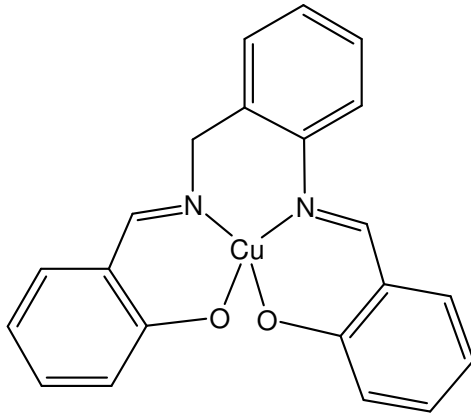
UV-Vis (λ_{max} , nm) : 410, 373, 271

Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : 4.01 B.M , paramagnetik

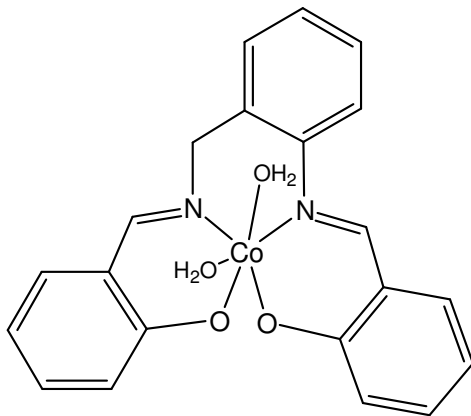
Molar İletkenlik λ ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) : 5.9 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$



Şekil 3.8. $[N,N'$ -Bis-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin nikel(II) kompleksi (2^{Ni})



Şekil 3.9. $[N,N'$ -Bis-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin bakır(II) kompleksi (2^{Cu})



Şekil 3.10. $[N,N'$ -Bis-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin kobalt(II) kompleksi (2^{Co})

3.2.2.7 [*N*-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin nikel(II) kompleksi (3^{Ni})

Literatürde bulunmayan bu madde (Serin ve Ark., 1997) literatürden faydalanılarak aşağıda verildiği gibi sentezlenmiştir.

1 g (0.004 mol) (3) Ligandı 20 ml mutlak etanolde çözüldü ve balona aktarıldı. Magnetik karıştırıcıda karışan bu çözeltiye 20 ml metanolde çözülmüş 1.02 g (0.004 mol) NiCl₂·6H₂O metal tuzu damla damla eklendi. Karışım geri soğutucu altında 3 saat karıştı. Çözeltinin pH sı 0.1 M KOH ile 4.5-5'e ayarlandı. Oluşan çökelek süzüldü ve soğuk etanol ve metanol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen metal kompleksinin erime noktaları 250 °C üzeridir. %60 Verimle elde edilmiştir.

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 50.13 ; H, 4.17 ; N, 8.35 ; Ni, 17.5

Bulunan (%) : C, 50.1 ; H, 4.18 ; N, 8.32 ; Ni, 17.46

IR (KBr, cm⁻¹) : 3484, 3062, 2909-2812, 1610, 1584, 1238, 514, 473

UV-Vis (λ_{max}, nm) : 429, 310, 272

Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : diamagnetik

Molar İletkenlik λ (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹) : 5.4 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

3.2.2.8 [*N*-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin bakır(II) kompleksi (3^{Cu})

Literatürde bulunmayan bu madde (Serin ve Ark., 1997) literatürden faydalanılarak aşağıda verildiği gibi sentezlenmiştir.

1 g (0.004 mol) (3) Ligandı 20 ml mutlak etanolde çözüldü ve balona aktarıldı. Magnetik karıştırıcıda karışan bu çözeltiye 50 ml metanolde çözülmüş 0.68 g (0.004 mol) CuCl₂·2H₂O metal tuzu damla damla eklendi. Karışım geri soğutucu altında 3 saat karıştı. Çözeltinin pH sı 0.1 M KOH ile 4.5-5'e ayarlandı. Oluşan çökelek süzüldü ve soğuk etanol ve metanol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen

metal kompleksinin erime noktaları 250 °C üzeridir. %63 Verimle elde edilmiştir.

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 49.4 ; H, 4.12 ; N, 8.23 ; Cu, 18.6

Bulunan (%) : C, 49.2 ; H, 4.12 ; N, 8.28 ; Cu, 18.53

IR (KBr, cm⁻¹) : 3507-3420, 3151-3081, 2909-2803, 1619-1607, 1591, 1224, 515, 473,

UV-Vis (λ_{max} , nm) : 262, 295, 397

Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : 1.72 B.M , paramagnetik

Molar İletkenlik λ (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹) : 5.1 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

3.2.2.9 [N-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin kobalt(II) kompleksi (3^{C₀})

Literatürde bulunmayan bu madde (Serin ve Ark., 1997) literatürden faydalanılarak aşağıda verildiği gibi sentezlenmiştir.

1g (0.004 mol) (3) ligandı 50 ml mutlak etanolde çözüldü ve balona aktarıldı. Magnetik karıştırıcıda karışan bu çözeltiliye 30 ml metanolde çözülmüş 0.95 g (0.004 mol) CoCl₂·6H₂O metal tuzu damla damla eklendi. Karışım geri soğutucu altında 3 saat karıştı. Çözeltinin pH sı 0.1 M KOH ile 4.5-5'e ayarlandı. Oluşan çökelek süzüldü ve soğuk etanol ve metanol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen metal kompleksinin erime noktaları 250 °C üzeridir. %56 verimle elde edilmiştir.

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 62.12 ; H, 4.8 ; N, 10.35 ; Co, 10.89

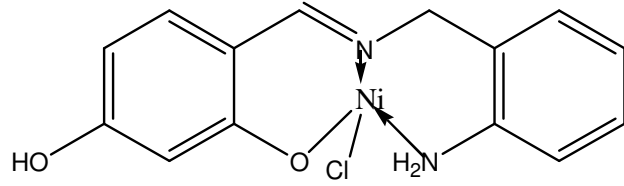
Bulunan (%) : C, 62.15 ; H, 4.76 ; N, 10.29 ; Co, 10.91

IR (KBr, cm⁻¹) : 3295, 3084, 2910, 1617, 1593, 1220, 517, 466

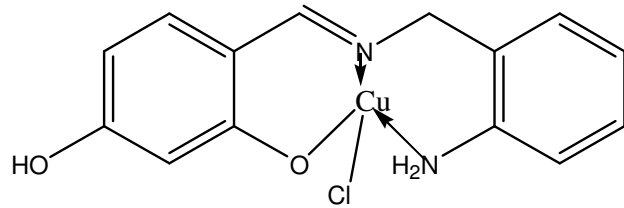
UV-Vis (λ_{max} , nm) : 372, 301, 271

Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : 4.09 B.M , paramagnetik

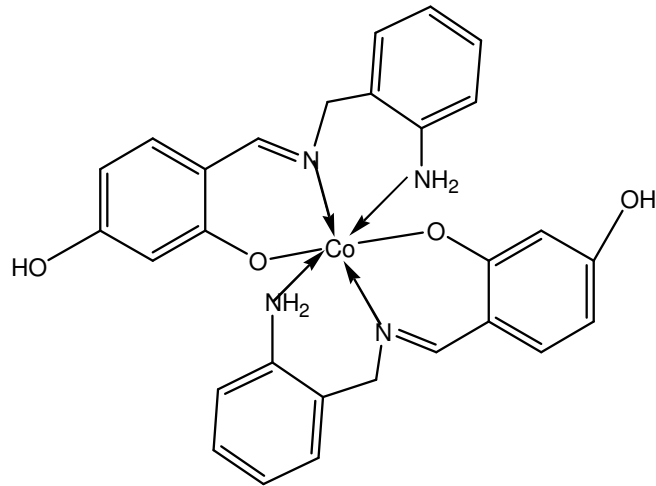
Molar İletkenlik λ (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹) : 4.7 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹



Şekil 3.11. [N-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)]nin nikel(II) kompleksi (3^{Ni})



Şekil 3.12. [N-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)]nin bakır(II) kompleksi (3^{Cu})



Şekil 3.13. [N-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin kobalt(II) kompleksi (3^{Co})

3.2.2.10 [N,N'-Bis-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin nikel(II) kompleksi (4^{Ni})

Literatürde bulunmayan bu madde (Serin ve Ark., 1997) literatürden faydalanılarak aşağıda verildiği gibi sentezlenmiştir.

1 g (0.0027 mol) (4) Ligandı 20 ml mutlak etanolde çözüldü ve balona aktarıldı. Magnetik karıştırıcıda karışan bu çözeltiye 25 ml metanolde çözülmüş 0.64 g (0.0027 mol) NiCl₂.6H₂O metal tuzu damla damla eklendi. Karışım geri soğutucu altında 3 saat karıştı. Çözeltinin pH sı 0.1 M KOH ile 4.5-5'e ayarlandı. Oluşan çökelek süzüldü ve soğuk etanol ve metanol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen metal kompleksinin erime noktaları 250 °C üzeridir. %56 Verimle elde edilmiştir.

Bulgular:**Elementel Analiz :**

Hesaplanan (%) : C, 60.19 ; H, 3.85 ; N, 6.68 ; Ni, 14.01

Bulunan (%) : C, 60.16 ; H, 3.86 ; N, 6.66 ; Ni, 13.89

IR (KBr, cm⁻¹) : 3213, 3060, 2900-2829, 1616, 1587, 1257, 547, 497

UV-Vis (λ_{max} , nm) : 423, 310, 273

Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : diamagnetik

Molar İletkenlik λ (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹) : 5.8 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

3.2.2.11 [N,N'-Bis-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin bakır(II) kompleksi (4^{Cu})

Literatürde bulunmayan bu madde (Serin ve Ark., 1997) literatürden faydalanılarak aşağıda verildiği gibi sentezlenmiştir.

1 g (0.0027 mol) (4) Ligandı 20 ml mutlak etanolde çözüldü ve balona aktarıldı. Magnetik karıştırıcıda karışan bu çözeltiye 20 ml metanolde çözülmüş 0.46 g (0.0027 mol) CuCl₂.2H₂O metal tuzu damla damla eklendi. Karışım geri soğutucu altında 3 saat karıştı. Çözeltinin pH sı 0.1 M KOH ile 4.5-5'e ayarlandı. Oluşan çökelek süzüldü ve soğuk etanol ve metanol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen metal kompleksinin erime noktaları 250 °C üzeridir. %63 Verimle elde edilmiştir.

Bulgular:**Elementel Analiz :**

Hesaplanan (%) : C, 59.50 ; H, 3.80 ; N, 6.61 ; Cu, 14.99

Bulunan (%) : C, 59.47 ; H, 3.81 ; N, 6.60 ; M, 14.55

IR (KBr, cm⁻¹) : 3290, 3053, 2923-2849, 1612, 1592, 1226, 549, 470

UV-Vis (λ_{max}, nm) : 381, 324, 275

Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : 1.67 B.M. paramagnetik

Molar İletkenlik λ (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹) : 5.3 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

3.2.2.12 [N,N'-Bis-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin kobalt(II) kompleksi (4^{MCo})

Literatürde bulunmayan bu madde (Serin ve Ark., 1997) literatürden faydalanılarak aşağıda verildiği gibi sentezlenmiştir.

1 g (0.0027 mol) (4) Ligandı 20 ml mutlak etanolde çözüldü ve balona aktarıldı. Magnetik karıştırıcıda karışan bu çözeltiye 25 ml metanolde çözülmüş 0.64 g (0.0027 mol) CoCl₂·6H₂O metal tuzu damla damla eklendi. Karışım geri soğutucu altında 3 saat karıştı. Çözeltinin pH sı 0.1 M KOH ile 4.5-5'e ayarlandı. Oluşan çökelek süzüldü ve soğuk etanol ve metanol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen metal kompleksinin erime noktaları 250 °C üzeridir. %48 Verimle elde edilmiştir.

Bulgular:**Elementel Analiz :**

Hesaplanan (%) : C, 55.39 ; H, 4.43 ; N, 6.15 ; Co, 12.94

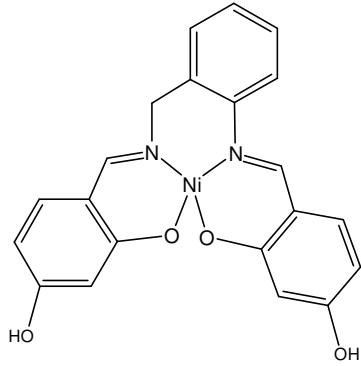
Bulunan (%) : C, 55.30 ; H, 4.45 ; N, 6.12 ; Co, 12.43

IR (KBr, cm⁻¹) : 3429, 3060, 2923-2858, 1607-1600, 1591, 1229, 526, 505

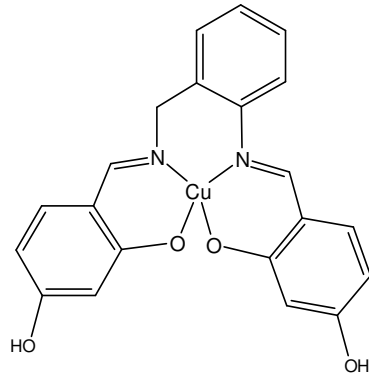
UV-Vis (λ_{max}, nm) : 367-400, 315, 263

Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : 4.12 B.M. paramagnetik

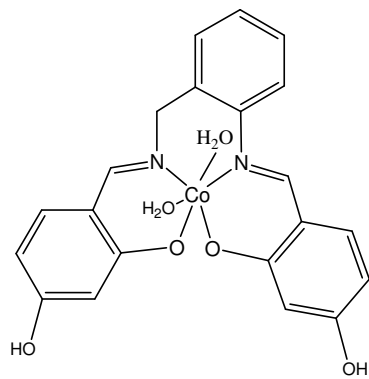
Molar İletkenlik λ (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹) : 6.4 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹



Şekil 3.14. $[N,N'$ -Bis-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin nikel(II) kompleksi (4^{Ni})



Şekil 3.15. $[N,N'$ -Bis-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin bakır(II) kompleksi (4^{Cu})



Şekil 3.16. $[N,N'$ -Bis-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nin kobalt(II) kompleksi (4^{Co})

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada literatürde kaydı bulunmayan 4 yeni Schiff bazı ve 12 yeni metal kompleksi olmak üzere 16 yeni sentez gerçekleştirilmiştir.

Aldehit türevi olarak salisilaldehit ve p-hidroksi salisilaldehit, anilin türevi olarak 2-aminobenzilamin bileşikleri kullanılarak mono kondensasyon reaksiyonu ile yeni Schiff bazı ligantları elde edilmiştir. 4 yeni Schiff bazı ligandının Co (II), Cu (II) ve Ni (II) metalleri ile kompleksleri sentezlenmiştir.

Schiff bazı ligandlarının yapıları; FT-IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR gibi spektroskopik yöntemler ve elementel analiz teknikleri ile komplekslerinin yapıları ise FT-IR, UV, elementel analiz, manyetik susseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak Schiff bazları ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir. Sentezlenen Schiff bazları ve komplekslerinin adları aşağıda toplu halde verilmiştir.

- | | |
|--|--------------------|
| *[N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] | (1) |
| *[N,N ^t -Bis(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] | (2) |
| *[N-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] | (3) |
| *[N,N ^t -Bis(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] | (4) |
| *[N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nikel(II) kompleksi | (1 ^{Ni}) |
| *[N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] bakır(II) kompleksi | (1 ^{Cu}) |
| *[N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] kobalt(II) kompleksi | (1 ^{Co}) |
| *[N,N ^t -Bis-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nikel (II) kompleksi | (2 ^{Ni}) |
| *[N,N ^t -Bis-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] bakır (II) kompleksi | (2 ^{Cu}) |
| *[N,N ^t -Bis-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] kobalt (II) kompleksi | (2 ^{Co}) |
| *[N-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nikel(II) kompleksi | (3 ^{Ni}) |
| *[N-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] bakır (II) kompleksi | (3 ^{Cu}) |
| *[N-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] kobalt (II) kompleksi | (3 ^{Co}) |
| *[N,N ^t -Bis-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] nikel (II) kompleksi | (4 ^{Ni}) |
| *[N,N ^t -Bis-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] bakır (II) kompleksi | (4 ^{Cu}) |
| *[N,N ^t -Bis-(5-hidroksi salisiliden)(2-aminobenzilamin)] kobalt (II) kompleksi | (4 ^{Co}) |

4.1. Erime Noktası, Renk, Verim Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen 16 bileşiğin erime noktaları, renkleri ve verim değerleri (Çizelge 4.1) de verilmiştir. Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere verimlerin dağılım aralığı % 48 - % 92’dir. Schiff bazı komplekslerinin erime noktaları Schiff bazlarından çok daha yüksek çıkmıştır. Schiff bazlarının erime aralığı 106 - 220 °C arasında iken komplekslerinin > 250° tür.

Schiff bazlarının renklerine bakıldığında çeşitlilik görülmektedir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri

BİLEŞİKLER	RENK	E.N. (°C) (±1)	VERİM (%)
(1)	Sarı	116	78
(2)	Turuncu	106	92
(3)	Sarı	113	73
(4)	Turuncu	220	75
(1 ^{Ni})	Sarı-yeşil	>250	71
(1 ^{Cu})	Yeşil	>250	73
(1 ^{Co})	Kahverengi	>250	55
(2 ^{Ni})	Sarı-yeşil	>250	68
(2 ^{Cu})	Yeşil-kahverengi	>250	70
(2 ^{Co})	Kahverengi	>250	58
(3 ^{Ni})	Sarı-yeşil	>250	60
(3 ^{Cu})	Yeşil	>250	63
(3 ^{Co})	Kahverengi	>250	56
(4 ^{Ni})	Sarı-yeşil	>250	56
(4 ^{Cu})	Yeşil-kahverengi	>250	63
(4 ^{Co})	Kahverengi	>250	48

4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

C, H ve N miktarlarının hesaplanan ve bulunan değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Bileşiklerin bulunan C miktarlarının dağılım aralığı % 51.14 – % 76.29, H in % 3.81 - % 6.24, N ki ise % 6.12 - % 12.38 arasında bulunmuştur. Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi sentezlenen bileşikler için hesaplanan değerler ile bulunan değerler birbirlerine çok yakındır. Bu değerlerdeki görünen çok az sapma teorik olarak düşünülen yapının sentezinin gerçekleştiğine dair karakterizasyon ölçütlerinden biridir.

Çizelge 4.2. Sentezlenen ligand ve komplekslerin elemental analiz sonuçları

BİLEŞİKLER	BULUNAN(%)				HESAPLANAN (%)			
	C	H	N	M	C	H	N	M
(1)	74.31	6.24	12.38	-	74.34	6.20	12.39	-
(1 ^{Ni})	52.62	4.39	8.75	18.42	52.64	4.38	8.77	18.41
(1 ^{Cu})	51.84	4.3	8.67	19.5	51.86	4.32	8.64	19.6
(1 ^{Co})	66.1	5.08	11.3	11.4	66.02	5.11	11.0	11.6
(2)	76.29	5.52	8.46	-	76.34	5.49	8.48	-
(2 ^{Ni})	65.01	4.22	7.20	15.00	65.16	4.17	7.24	15.16
(2 ^{Cu})	64.25	4.15	7.11	16.09	64.36	4.11	7.15	16.21
(2 ^{Co})	59.51	4.80	6.59	14.01	59.58	4.76	6.62	13.92
(3)	69.42	5.78	11.57	-	69.38	5.75	11.58	-
(3 ^{Ni})	50.1	4.18	8.32	17.46	50.13	4.17	8.35	17.5
(3 ^{Cu})	49.2	4.12	8.28	18.43	49.4	4.12	8.23	18.6
(3 ^{Co})	62.15	4.76	10.29	10.91	62.12	4.8	10.35	10.89
(4)	69.58	5.03	7.70	-	69.60	5.01	7.73	-
(4 ^{Ni})	69.16	3.86	6.66	13.89	60.19	3.85	6.68	14.01
(4 ^{Cu})	59.47	3.81	6.60	14.55	59.50	3.80	6.61	14.99
(4 ^{Co})	55.30	4.45	6.12	12.43	55.39	4.43	6.15	12.94

4.3. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen 16 bileşiğin IR spektrumu değerlendirilerek toplu halde Çizelge 4.3'de verilmiştir. Ar-C=N (konjuge C=N gerilmesine ait pik, C=C gerilmesine yakın olduğu için belirsiz olabilmektedir) grubuna ait C=N gerilme pik i 1620 cm^{-1} de görüldüğü belirtilmektedir (Erdik, 1993). Schiff bazları ve metal komplekslerinin hepsinde C=N grubu bulunmaktadır.

Schiff bazlarındaki C=N gerilmesi $1614-1634 \text{ cm}^{-1}$ arasında iki ayrı keskin pik halinde görülmüştür. Metal komplekslerinde ise C=N gerilmesi Schiff bazlarına göre daha aşağı alana $1600-1617 \text{ cm}^{-1}$ e kaymıştır. Bu durum metal iyonlarının N atomları üzerinden koordinasyona girdiğini gösterir (El-Ayaan, , 2003 ; Sönmez, 2004, Reddy and Reddy, 2000).

Sentezlenen Schiff bazları ve metal komplekslerinin hepsinde OH gerilmesine ait pikler $3400-3500 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmesi gerekirken gözlenmemiştir. Bunun nedeni OH grubundaki H ile NH_2 grubundaki N arasında köprü oluşmasıdır. Schiff bazları ve metal komplekslerinin OH gerilme piki arasındaki farklılık metal iyonlarının O atomları üzerinden koordinasyona girdiğini gösterir.

Sentezlenen bileşiklerde Ar, C-H gerilme titreşimleri $3015-3151 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Komplekslerde bu titreşimler yine yakın bir aralıkta görüldüğü tespit edilmiştir. Bu durum C-H gruplarının koordinasyona katılmadığını belirtmektedir (Şekerci ve Sönmez 2004). $1576-1598 \text{ cm}^{-1}$ arasında C=C grubuna ait gerilme titreşim pikleri gözlenmiştir. FT-IR spektrumunda $1220-1278 \text{ cm}^{-1}$ arasında C-O gerilmesine ait pikler gözlenmektedir. (1) ve (3) ligandlarının IR spektrumunda sırasıyla $3374-3221$, $3380-3234 \text{ cm}^{-1}$ de bulunan NH_2 grubunun gerilme titreşimi görüldüğü halde sentezlenen diğer (2) ve (4) nolu ligandların ve tüm meral komplekslerin IR spektrumunda bu pik gözlenmemiştir. Bu durum (2) ve (4) nolu ligandların çift taraflı Schiff bazı olduğunu, metal komplekslerinde de N üzerinden koordinasyon gerçekleştiğini göstermektedir.

Sentezlenen ligandların metal komplekslerinde titreşim pikleri M-N için $514-586 \text{ cm}^{-1}$ de, M-O için ise $466-527 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmektedir. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin FT-IR spektrum sonuçları (Çizelge 4.3) de verilmiştir.

Çizelge 4. 3. Sentezlenen ligand ve komplekslerin FT-IR spektrum değerleri.

BİLEŞİKLER	NH ₂	Ar (CH)	(CH ₂)	CH=N	Ar, C=C	C-O	M-N	M-O
(1)	3374-3221	3024	2911-2850	1629	1576	1278	-	-
(1 ^{Ni})	-	3015	2936-2909	1609	1581	1260	586	527
(1 ^{Cu})	-	3018	2928-2910	1625-1608	1585	1254	560	511
(1 ^{Co})	-	3016	2925-2910	1612	1584	1255	558	489
(2)	-	3063	2921-2879	1633-1614	1593	1278	-	-
(2 ^{Ni})	-	3044	2946-2914	1608	1578	1258	514	489
(2 ^{Cu})	-	3053	2938-2868	1630-1608	1582	1255	561	487
(2 ^{Co})	-	3053	2935-2895	1612	1590	1254	557	485
(3)	3380-3234	3022	2864	1634	1576	1267	-	-
(3 ^{Ni})	-	3062	2909-2812	1610	1584	1238	514	473
(3 ^{Cu})	-	3151- 3081	2909-2803	1619-1607	1591	1224	515	473
(3 ^{Co})	-	3084	2910	1617	1593	1220	517	466
(4)	-	3058	2930-2835	1633-1620	1598	1274- 1246	-	-
(4 ^{Ni})	-	3060	2900-2829	1616	1587	1257	547	497
(4 ^{Cu})	-	3053	2923-2849	1612	1592	1226	549	470
(4 ^{Co})	-	3060	2923-2858	1607-1600	1591	1229	526	505

4.4. UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen bileşiklerin UV spektrumunda 261-283 nm arasındaki bölgede görünen bandlar benzendeki π - π^* geçişlerini, 295-382 nm arasındaki bandlar ise azometin grubundaki n- π^* geçişlerini temsil eder.

Çizelge 4.4. Ligandların ve metal komplekslerinin UV-Vis spektrum değerleri.

BİLEŞİKLER	$\pi-\pi^*$ (Benzen) nm	$n-\pi^*$ (Azometin) nm	L-M (CT) nm
(1)	273	319	-
(1 ^{Ni})	265	315	409
(1 ^{Cu})	261	301	390
(1 ^{Co})	263	313	409
(2)	271	321	-
(2 ^{Ni})	270	339	443
(2 ^{Cu})	277	382	417
(2 ^{Co})	271	373	410
(3)	283	305	-
(3 ^{Ni})	272	310	429
(3 ^{Cu})	262	295	397
(3 ^{Co})	271	301	372
(4)	261	314	-
(4 ^{Ni})	273	310	423
(4 ^{Cu})	275	324	381
(4 ^{Co})	263	315	367-400

4.5. ¹H NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Ligandların ¹H NMR spektrumları DMSO'da çözülerek alınmış ve sonuçlar Çizelge 4.5'de verilmiştir. Sentezlenen ligandlardan (1) ve (3) tek azometin grubu içerdiğinden azometin grubuna bağlı olan protonun bandı tek pik olarak sırasıyla 8.3, 8.5 ppm de gözlenmiştir. Sentezlenen (2) ve (4) ligandları için azometin grubuna bağlı protonun bandı çift pik olarak gözlenmesinin nedeni ligandların 2 azometin grubu bulundurmasıdır. Bu ligandların azometin grubu için gözlenen pikler sırasıyla 8.4-8.5, 8.5-8.8 ppm de dir. Ligandların tamamında ortak olan gruplar; -CH₂-, aromatik protonları ve azometin grubuna orto konumunda bulunan -OH protonlarına ait pikler sırasıyla, 4.74-4.8 ppm, 6.1-7.5 ppm ve 13.00-13.5 ppm aralıklarında gözlenmiştir. (3) ve (4) bileşiklerinin iki farklı hidroksil (*orto*-OH ve *para*-OH)

grubu mevcuttur. Para konumundaki –OH grubunun protonuna ait pik yayvan olarak (3) ;10.5 ppm ve (4); 10.2 ppm de gözlenmiştir (Çizelge 4.5).

Tek azometin grubu olarak (1) ve (3) ligandlarında NH₂ piki sırasıyla 4.8 ; 5.1 pmm de gözlenebilmekte iken (2) ve (4) ligandlarında çift azometin grubu bulunduğu için gözlenememektedir.

Çizelge 4.5 .Sentezlenen ligandlara ait ¹H-NMR değerleri.

BİLEŞİK	Orto-OH	p-OH	CH=N	Ar-H	CH ₂	NH ₂
(1)	13.15	-	8.3	6.5-7.4	4.75	3.8
(2)	13.25-13.0	-	8.4-8.5	6.7-7.5	4.85	-
(3)	13.5	10.5	8.5	6.1-7.2	5.1	4.8
(4)	13.5	10.2	8.5-8.8	6.1-6.4 ; 7.1-7.5	4.9	-

4.6. ¹³C NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

(1), (2), (3) ve (4) bileşiklerinin ¹³C NMR spektrumları CDCl₃ çözücüsünde alınmış ve sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmiştir. Bileşiklerdeki azometin karbonlarına ait pikler -CH₂-N=C- için 159-167 ppm, Ar-C'ye ait pikler 102-163 ppm, –CH₂- karbonlarına ait bandlar 58-59 ppm aralıklarında gözlenmiştir.

Çizelge 4.6. Sentezlenen ligandlara ait ¹³C NMR değerleri.

BİLEŞİK	CH=N	Ar-C	-CH ₂ -
(1)	159-163	115-136	59
(2)	167-163	159.5-116	59
(3)	162-164	110-144	59
(4)	166-164	163-102	58

4.7. Manyetik Süsseptibilite, Molar İletkenlik Bulgularının Değerlendirilmesi

Metal komplekslerin geometrik yapıları ile ilgili bilgi edinmek amacıyla gerçekleştirilen manyetik süsseptibilite ölçümleri sonucu (1), (2), (3), (4) - Ni komplekslerinin diamagnetik ve (2), (4) - Cu komplekslerinin 1.67-1.78 BM aralığında, (1), (3) - Cu komplekslerinin 1.72 - 1.75 BM aralığında olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.7. Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin manyetik süsseptibilite ve molar iletkenlik ölçüm değerleri.

BİLEŞİKLER	Manyetik Suss. BM	Molar İletkenlik ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
(1)	-	0.2
(1 ^{Ni})	Dia	5.1
(1 ^{Cu})	1.75	5.3
(1 ^{Co})	4.07	5.0
(2)	-	0.6
(2 ^{Ni})	Dia	5.6
(2 ^{Cu})	1.78	6.3
(2 ^{Co})	4.01	5.9
(3)	-	0.3
(3 ^{Ni})	Dia	5.4
(3 ^{Cu})	1.72	5.1
(3 ^{Co})	4.09	4.7
(4)	-	0.8
(4 ^{Ni})	Dia	5.8
(4 ^{Cu})	1.67	5.3
(4 ^{Co})	4.12	6.4

Manyetik süsseptibilite sonuçları göz önünde tutulduğunda elde edilen (1), (2), (3), (4) - Ni komplekslerinin geometrik şeklinin karedüzlem ve hibritleşmesinin dsp^2 olduğu söylenebilir. Cu(II) komplekslerinin geometrik yapılarının tetrahedral (düzgündörtüzlü) ya da karedüzlem geometriye sahip olup olmadığını manyetik süsseptibilite sonuçlarıyla kesin bir şekilde söyleyebilmek mümkün olamamıştır. Cu(II) komplekslerinin manyetik süsseptibilite sonuçlarına bakarak ortaklanmamış

tek elektrona sahip olduğunu bu durumda dsp^2 ya da sp^3 hibritleşmesi yapabileceğini belirtebiliriz. (1), (2), (3) ve (4) ligandlarının Co(II) komplekslerinin magnetik moment değerleri 4.01-4.12 BM aralığında bulunmuştur. Buna göre kompleks yapıda ortaklanmamış elektron sayısı 3 olup, sp^3d^2 hibritleşmesi yaptığı ve oktahedral (dış orbital, yüksek spin) olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.7).

Molar iletkenlik ölçümleri sonucu sentezlenen bileşiklerin DMF çözeltilerinin elektrolitik (iyonik) olmadıkları bulunmuştur (Çizelge 4.7).

4.8. Schiff Bazların ve Komplekslerinin Antimikrobiyal Aktivite Bulguların Değerlendirilmesi

Sentezi tamamlanan Schiff bazlarının antimikrobiyal aktivitesi disk difüzyon yöntemine göre ölçülmüştür. Bileşikler DMF'de çözülerek 1000 ppm çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden 8 mm çapındaki steril antibiyotik disklere 100 µg (mikrogram) madde emdirilmiş ve çözücünün buharlaşması için fön makinesi ile ısıtılmış ve kurutulmuştur. Hazırlanan diskler schiff bazlarının antimikrobiyal aktivitesinin belirlenmesi amacı ile kullanılmıştır. Sadece DMF emdirilmiş diskler kontrol amacı ile kullanılmıştır. Çalışma 3 paralel olarak yürütülmüş rakamlar ortalama değer olarak alınmıştır (Çizelge 4.8).

N ve O donör atomlarına sahip bileşiklerin enzim gelişimini inhibe etmesi beklenir, çünkü enzimler serbest hidroksil gruplarına ihtiyaç duyarlar. Metal kompleksleri enzimlerin yağ (lipid) tabakalarından geçip enzimlerin hidroksil gruplarına bağlanarak hücreleri deaktive eder. Bir bileşiğin farklı mikroorganizmalardaki etkinliğinin değişik olmasının nedeni hücre zarı geçirgenliğinin farklı özellikte olmasına bağlıdır (Lawrance, 1980). Hidrokarbonlar lipofilik özellikte olup yarı geçirgen zarlardan geçebilme özelliğine sahiptirler. Şelat oluşumu ile birlikte merkez metal iyonunun polarlığı; metalin pozitif yükünün ligandın donör atomları tarafından kısmen paylaşılması ve olası π -elektron delokalizasyonu sonucu düşmektedir. Bu durum kompleksin lipofilik karakterini arttırıp hücre zarından geçişini kolaylaştırmaktadır. Bu çalışmada ligandların

bakteriler ve mantarlar üzerinde etkin olmadıkları gözlenmiştir. Beklendiği gibi komplekslerin ise etkinlik gösterdikleri görülmüştür (Çizelge 4.8).

Sentezlenen ligandların ve Cu^{+2} komplekslerinin antimikrobiyal etkileri gözlenemezken, ligandların Ni^{+2} ve Co^{+2} komplekslerinin mantar ve bakteriler üzerinde antimikrobiyal etkisi var olduğu gözlenmiştir. Co^{+2} komplekslerinin *Bacillus megaterium* DSM 32 üzerindeki etkisi diğerlerine göre daha fazladır.

Çizelge 4.8. Sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal sonuçları

Bileşik	Test Mikroorganizmaları										
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	M1	M2	M3	Kontrol
(1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(1 ^{Ni})	8	8	8	8	8	8	8	8	8	10	-
(1 ^{Co})	12	11	9	-	13	-	12	-	20	-	-
(1 ^{Cu})	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(2 ^{Ni})	8	8	8	8	8	8	10	8	9	8	-
(2 ^{Co})	11	10	11	10	15	10	17	10	8	18	-
(2 ^{Cu})	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(3 ^{Ni})	12	14	12	-	12	10	-	-	10	11	-
(3 ^{Co})	11	17	18	17	23	16	15	12	13	13	-
(3 ^{Cu})	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(4 ^{Ni})	14	12	18	-	17	19	16	13	9	19	-
(4 ^{Co})	16	16	18	18	20	16	18	16	20	22	-
(4 ^{Cu})	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Çizelge 4.9. Kullanılan bakteri ve mantarlar

M 1	<i>Candida albicans</i> CCM 314
M 2	<i>Rhodotorula rubra</i> 116
M 3	<i>Kluyveromyces marxianus</i> 332
B1	<i>Acinobacter baumannii</i> (Klinik izolat)
B2	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> 9027
B3	<i>Micrococcus luteus</i> LA2971
B4	<i>Bacillus megaterium</i> DSM 32
B5	<i>Corynebacterium xerosis</i> ATCC 15753
B6	<i>Staphylococcus aureus</i> Klinik izolat
B7	<i>Escherichia coli</i> ATCC 8739

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Salisilaldehit ve anilin türevlerinin monokondensasyon reaksiyonu gerçekleştirilmesi ve metal komplekslerinin sentezleri aşağıdaki sonuçlarla belirtilmiştir.

1. Schiff bazlarının sentezinin yüksek verim ve saflıkta sentezi gerçekleştirilmiştir.
2. Belirtilen yöntemlerle sentezlenmiş yeni tip Schiff bazlarının Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Co^{+2} metalleri ile kompleksleri elde edilmiş, yapı ve özellikleri belirlenmiştir.

Schiff bazlarının metal komplekslerinin antimikrobiyal özellikleri incelenmiş ve bu özellikleri sayesinde tıp alanında kullanılabileceği belirlenmiştir.

Bu kompleksler şelat eldesinde, metallerin ve diğer maddelerin ayrılmasında biyomimetik sentezde ve ayırmada örneğin enzimlerin kopyalanmasında kullanılabilir özellik gösterebilmektedirler.

Sentezlenen Schiff bazları ve metal komplekslerinin yukarıda sözü edilen yararlı özellikleri ve sentez yöntemlerinin bir takım avantajlarından (basit, teknolojik v.b.) dolayı laboratuvar ve endüstri üretiminde uygulamaya sunulabilir.

Belirttiğimiz özellikler dikkate alınıp her bir özelliğin üzerinde durularak farklı proje konuları saptanıp incelenmelidir.

KAYNAKLAR

- ALLAN, J. R. ve McCLOY, B. 1992. *Thermochim Acta*, 211, 85-91.
- BİRBİÇER N., Suda Çözünülebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, ÇÜ Fen bilimleri Enstitüsü, Şubat, Adana, 1998.
- BURGER, K., 1973, *Organic Reagents in Metal Analysis*. Pergamon Press, NewYork.
- BUSCH, D. H. 1967. *Helv. Chim. Acta*, 171.
- COSTMANGA J., J., VARGAS, A., LATORRE ve G., MENA, 1992 *Coordination Chemistry Reviews*. 119, 67-88
- COZZI, P.G., PAPA, A., and UMANI-RONCHI, A., 1996. *Tetrahedron Letters*. Vol.37, No. 26, 4613-4616.
- ÇELİK, C., TÜMER, M., SERİN, S., 2002, *Synt. And React. İn İnorg. and Met.-Org. Chem.* 32 (10) 1839-1854.
- EL-SONBATI, A.Z., EL-BİNDARY, A. A. ve SHOAIR, A. F. 2002. *Spectrochimica Acta Part A*, 58, 3003-3009.
- ERDURAN, S., YALÇIN, M., CANKURTARAN, H., VE KUNT, G., 1997, XI. Kimya Kongresi, 494 p.
- GABER, M. and ISSA, R.M., 1989. *Thermochimica Acta* 155, 309-316.
- GAMA, A., FLORES-LOPEZ, L.Z., AGUIRRE, G., PARRA-HAKE, M., SOMANATHAN, R. ve WALSH, P. J. 2002. *Tetrahedron: Asymmetry*, 13, 149-154.
- GREENWOD, N.N. VE EARNSHAW, A., *Chemistry of The Elements*, Pergamon Pres, Elmford, N.Y., 1077 p.
- GRUBER, S.J., HARRIS, C.M., and SINN, E., 1968. *J. İnorg. Nuc. Chem.* Vol.30, Pp. 1805-1830
- KATMAHİNDİ, M., DHATHATHREYAN, A. and UNNİNAİR, B., 2000., *Chemical Physics Letters*. 324, 43-47.
- KLONBERG, F., MUETTERTIES, E.L. and L.J., 1968, *Inorganic Chemistry*, 7, 2273.
- LAWRANCE, P. G., HAROLD, P. L. ve FRANCIS, O. G. 1980. *Antibiotic and*

Chemotherapy, 5, 1597

- LU, X., XIA, Q., ZHAN, H., YUAN, H., Ye, C., Su, K., Xu, G., 2006, , Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 250, 62-69
- MIESSLER, G. L. VA TERR, D.A., 2002, İnorganik Kimya, Çev. ED. Nurcan KARACAN ve Perihan GÜNGÖR, Palme Yayıncılık, Adana
- MIKURAYA, M., SASAKI, T., ANJIKI, A. IKENOUE, S. and TOKUI, T., 1992. The Chemical Society Of Japan., 65,334-339.
- MURTY, A.S.N. ve REDDY, A.R., 1981, Proc. Indian Acad. Chem. Sci., 90, 519
- NELSON, D., L., WHITE, S., P., GAGNE, M., R., (2005) , Organometallics. 24,5479-5483.
- OSKAY E., 1990. Organik Kimya , Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-42, 243, Ankara.
- ÖLMEZ, H., YILMAZ V.T., 1998, Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Furkan Kitapevi, İstanbul, 285-370.
- PATAI S., 1970. “ Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond”, pp. 238-47, Wiley, New York.
- PATEL, V., K., VASANVALA and JEJURKAR, C.R., 1989. Indian J. Of Chem. Vol. 28a, August, Pp.719-721.
- PEKER, E., SERİN, S., 2004, Synt. And React. İn İnorg. and Met.-Org. Chem. 34 (5) 859-872.
- REDDY, S.P., ve REDDY, H.K., 2000. Transition Metal Complexes of benzil- α -monoxime (BMO); X-Ray structure determination of Co(BMO)₃, Polyhedron, 19, 1687-1692
- SCOVILL J. P., KLAYMAN, D. Ve FRANCHINO, F.. 1982 J. Med. Chem. 25,1261
- SERİN, S., TUNÇEL, M., 2003, Synt. And React. İn İnorg. and Met.-Org. Chem. Vol. 33, No. 6, pp. 985-998.
- SERİN,S. ve GÖK, Y., 1988. Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanabilirliğinin İncelenmesi, T. Kimya. D.C. 12(3),325-331
- SYAMAL, A., and MAURAYA, M.R., 1986. Synth. React İnorg. Met.-Org.

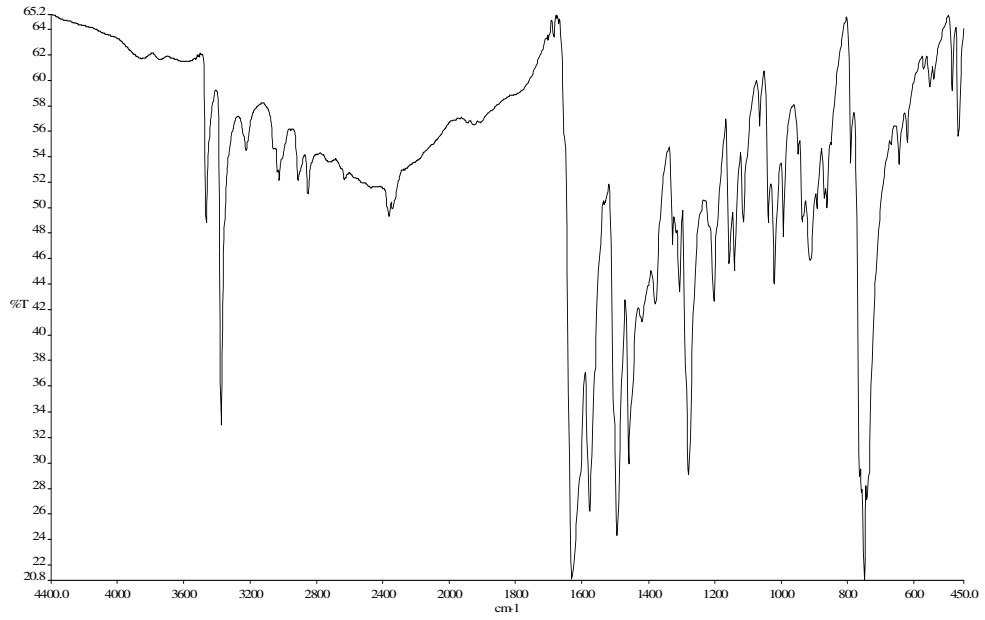
Chem., 16(1), 39-60.

- ŞENER K., Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Anti Mikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Ocak1999 .
- TARAFDER, B. T. ve MIAH, P.B. 1986. Revue Roumaine de Chimie, 31, 5, 529-532.
- THAKER, B.T. and PURNİMA, B.T., 1986. Revue Roumanie De Chirnie ,31,5, 529-532.
- TONG, J., ZHANG, Y., LI, Z., XIA , C., 2006, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 249, 47-52.
- TÜZÜN, C., 1996, Organik Kimya, Ankara, 545-547.
- WASIAK, W. ve URBANIAK, W. 1997. , Journal of Chromotography A,757, 137-143.
- WEI, Y., NING, G., HAI-QIAN, Z., JIAN-GUO, W., YI-HONG, W. ve WESCHE, K. D. 2004. Sensors and Acuators B.
- WEST D. X. ve Ark., Transition Met. Chem.,1989
- YAZICI, A. VE KARABAĞ, E.T., 1988, Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin araştırılması. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi.
- YILMAZ, E., 2000 Bazı Birinci Sıra Geçiş Metallerinin Yeni Tiyazol Türevleriyle Verdikleri Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- ZHU, D. ve VAN OOIJ, W. J. 2004. Progress In Inorganic Coatings, 49, 42-53.
- ZİHSEN, W., ZHİPPİNG, L. And ZHENHUAN, Y., 1993. Transition Met Chem.L8;291 294.

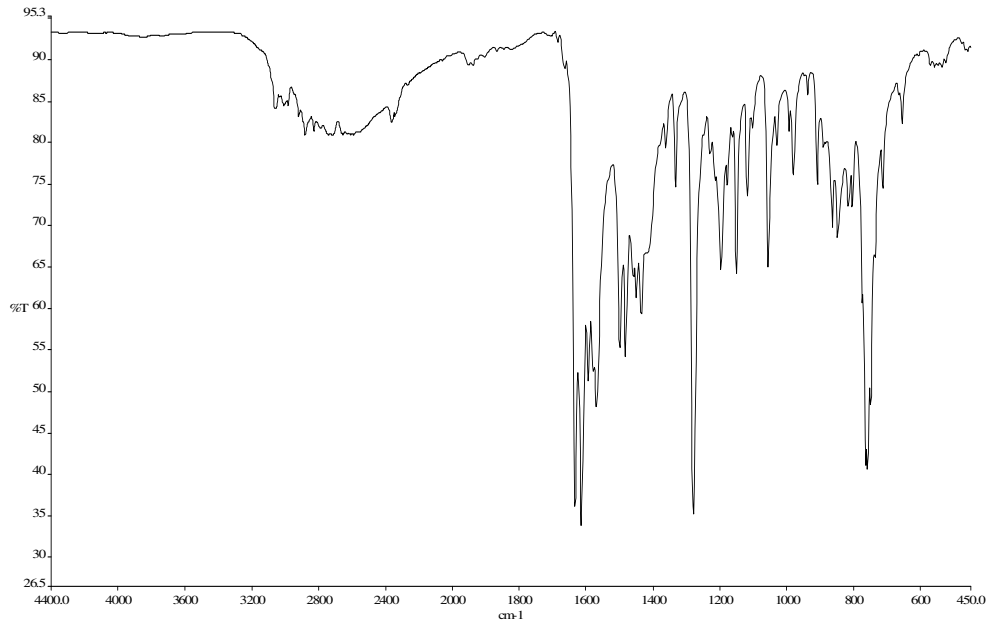
ÖZGEÇMİŞ

1982 Adana doğumluyum. İlk ve orta öğrenimi Adana'da tamamladıktan sonra 2000 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat fakültesi Kimya bölümünde okumaya hak kazandım. Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat fakültesi Kimya bölümünden 2005' de mezun olduktan sonra yine 2005 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya anabilim dalında yüksek lisansa başladım.

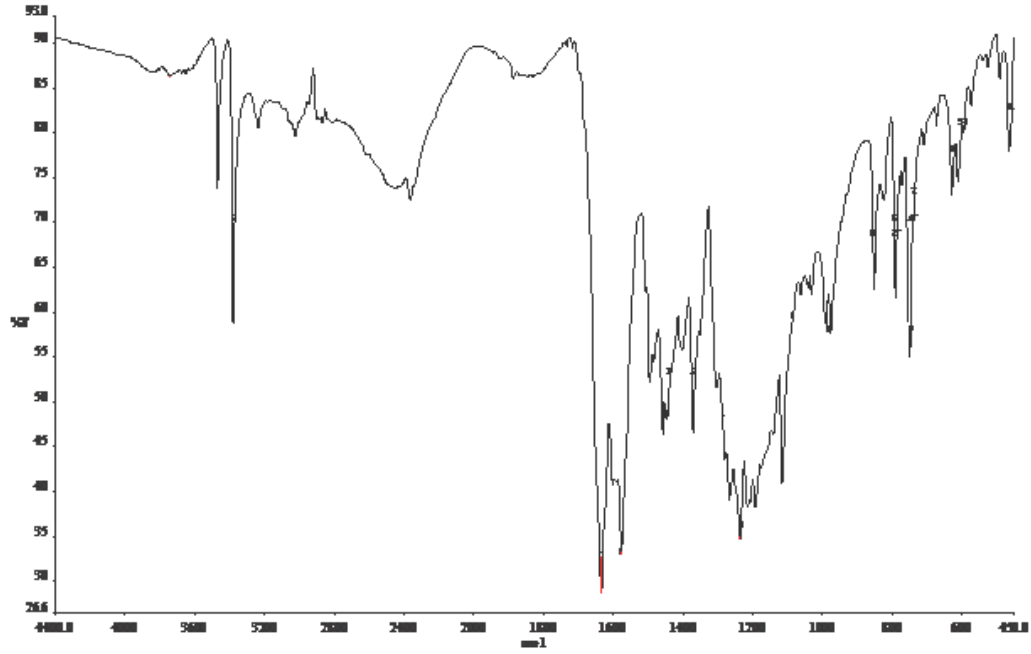
EKLER



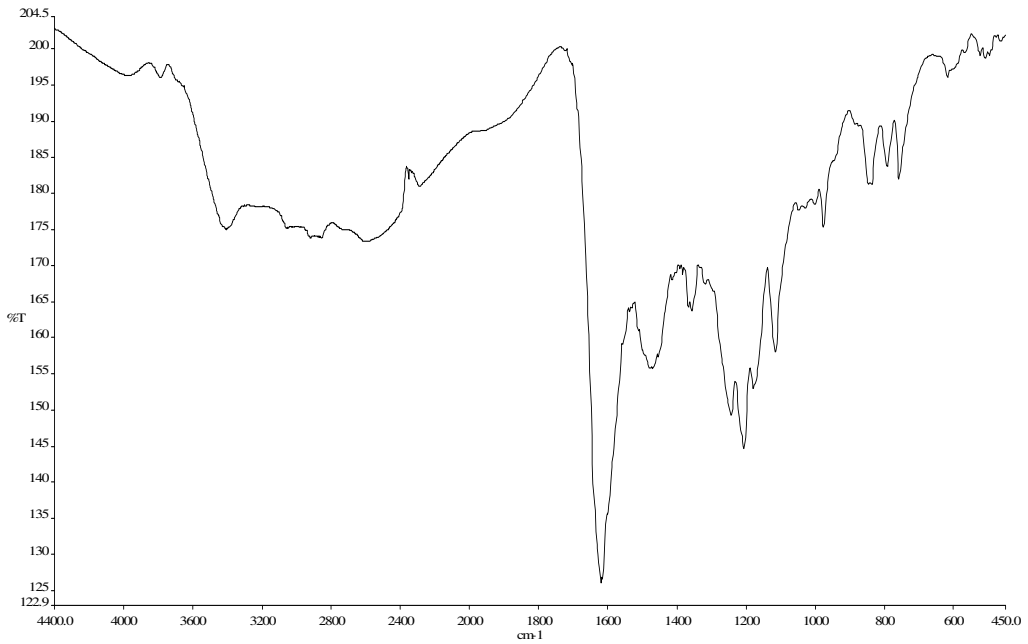
(1) Ligandın FT-IR spektrumu



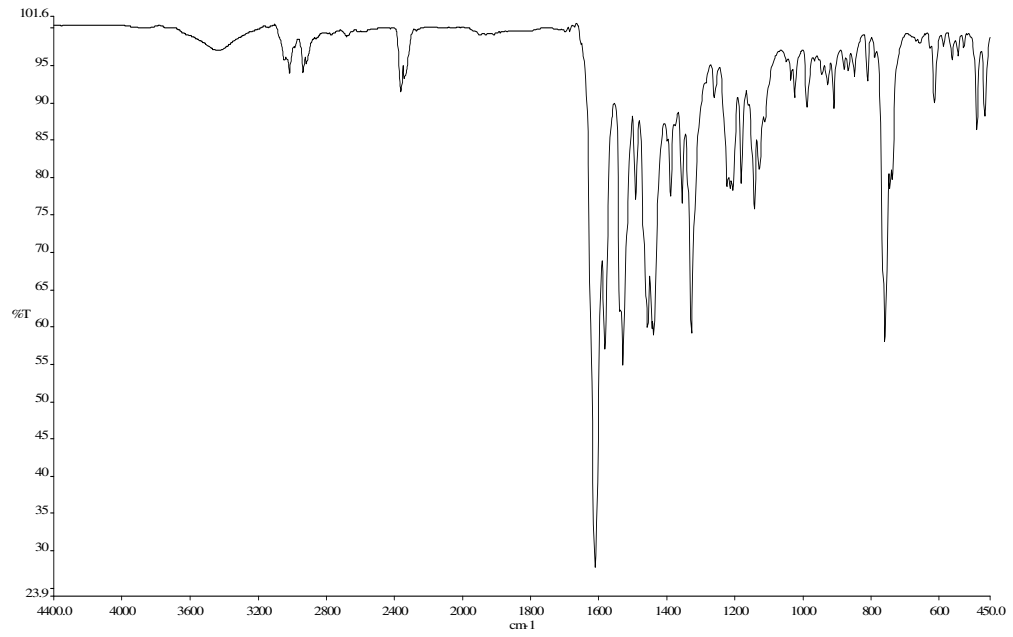
(2) Ligandın FT-IR spektrumu



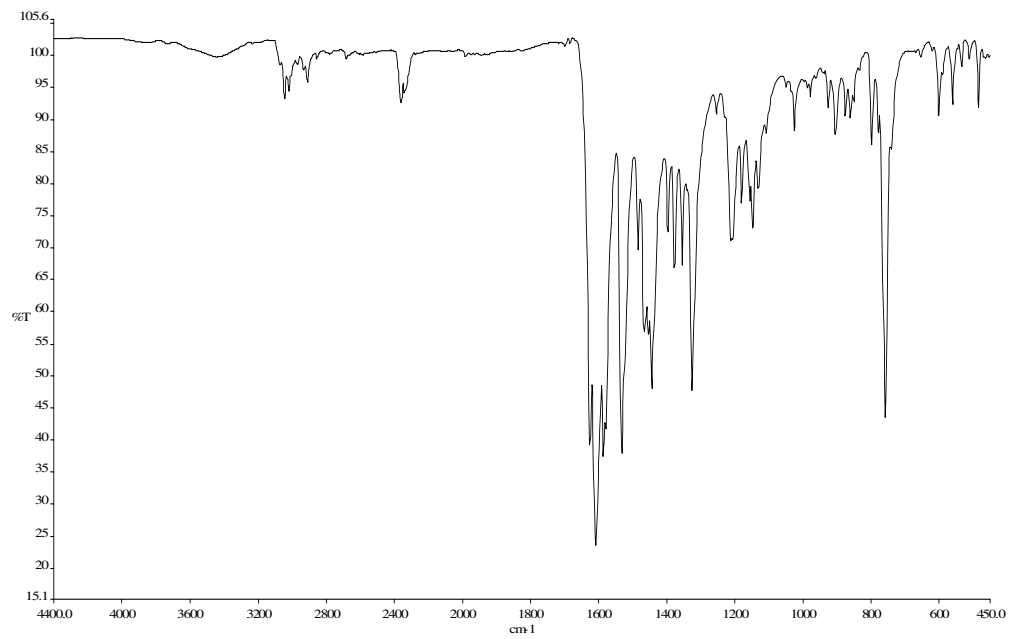
(2) Ligandın FT-IR spektrumu



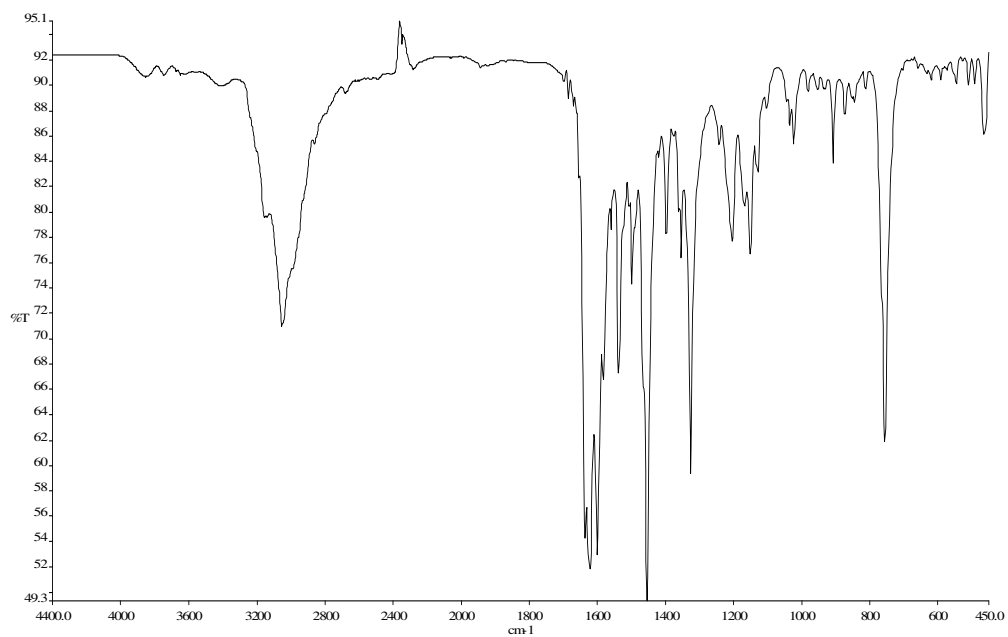
(4) Ligandın FT-IR spektrumu



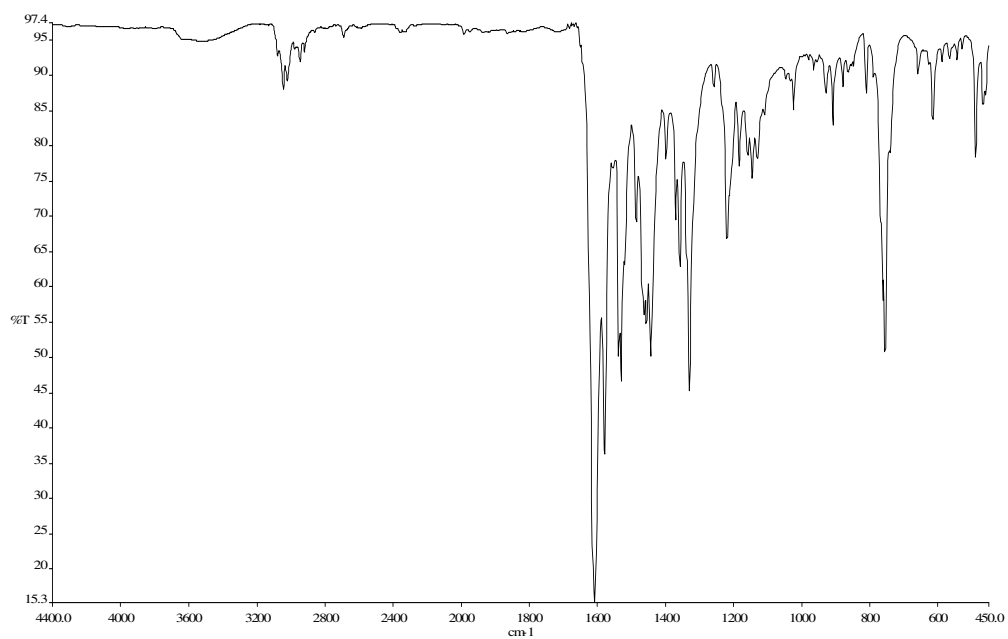
(1^{Ni}) kompleksinin FT-IR spektrumu



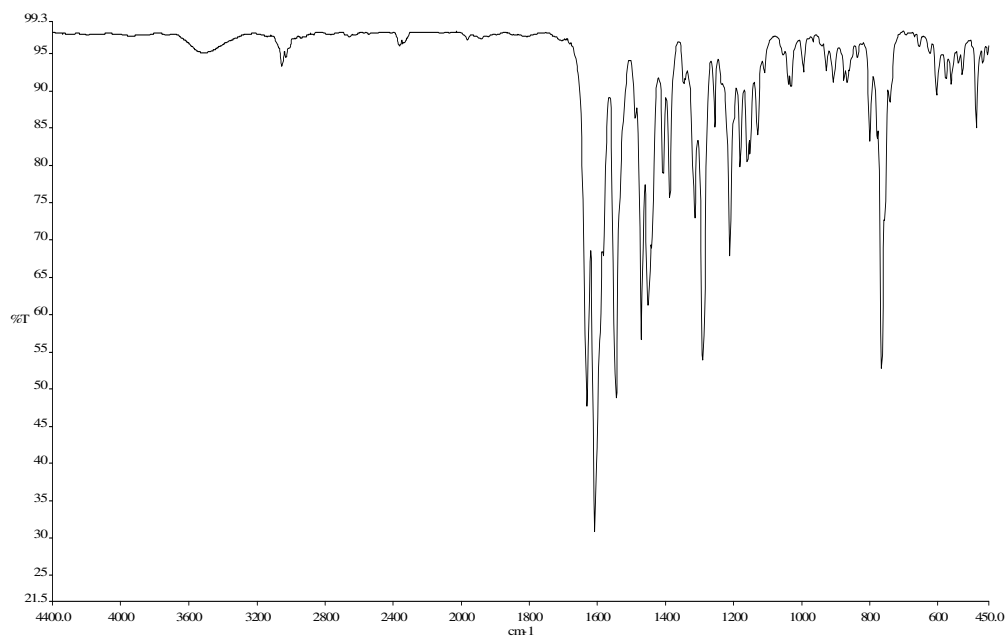
(1^{Cu}) kompleksinin FT-IR spektrumu



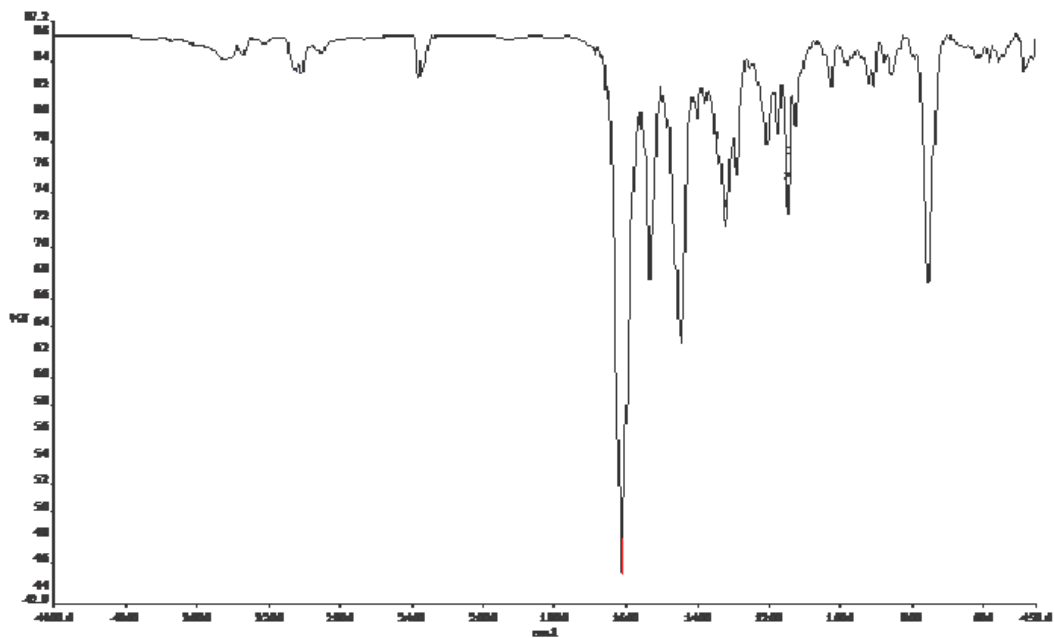
(1^{Co}) kompleksinin FT-IR spektrumu



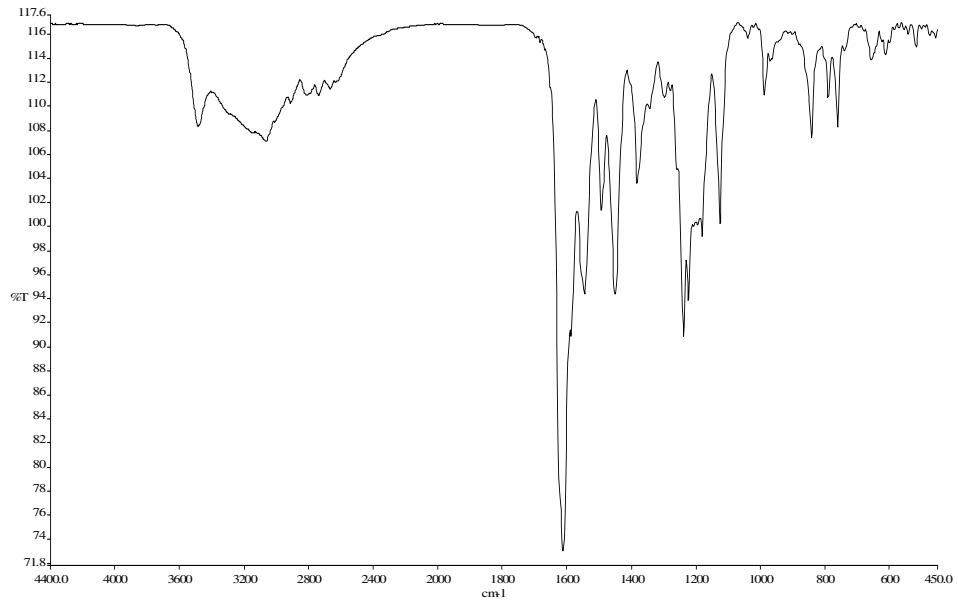
(2^{Ni}) kompleksinin FT-IR spektrumu



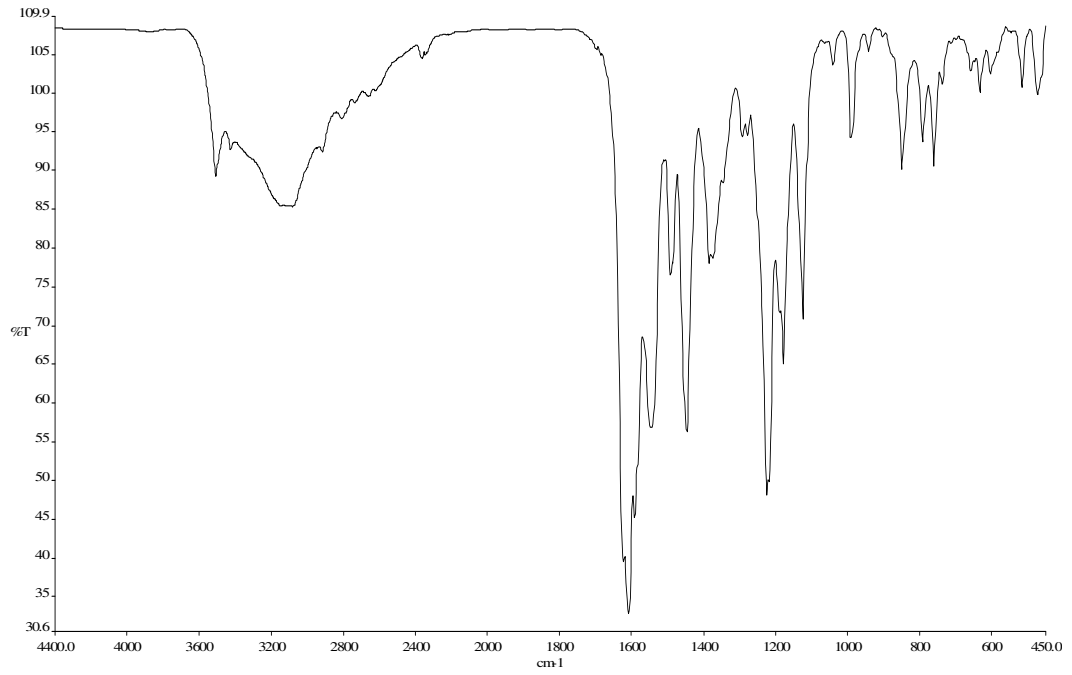
(2^{Cu}) kompleksinin FT-IR spektrumu



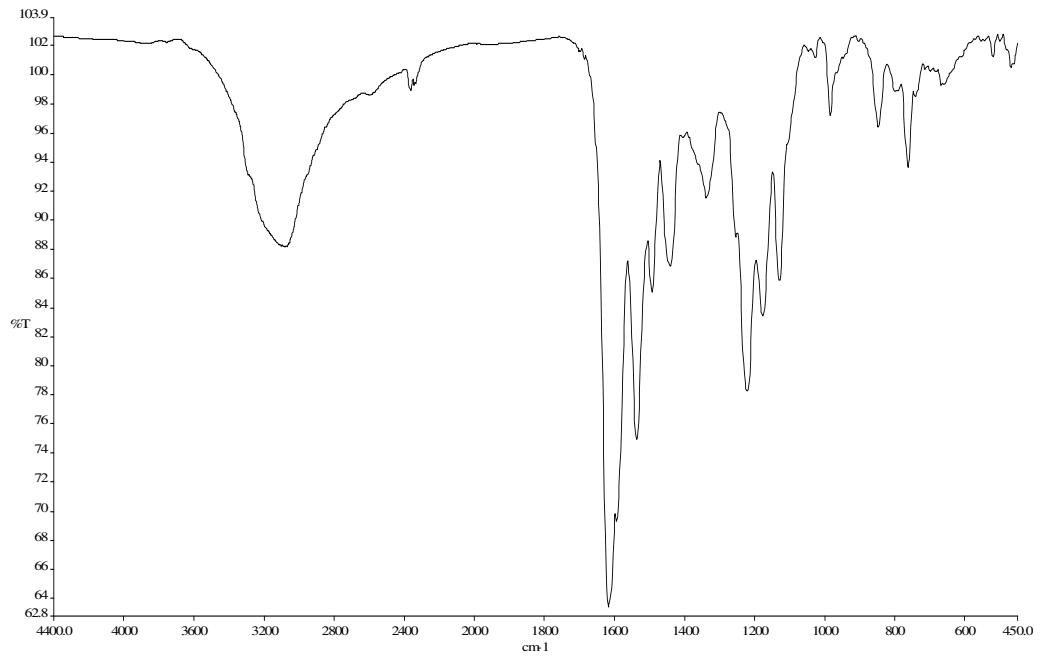
(2^{Co}) kompleksinin FT-IR spektrumu



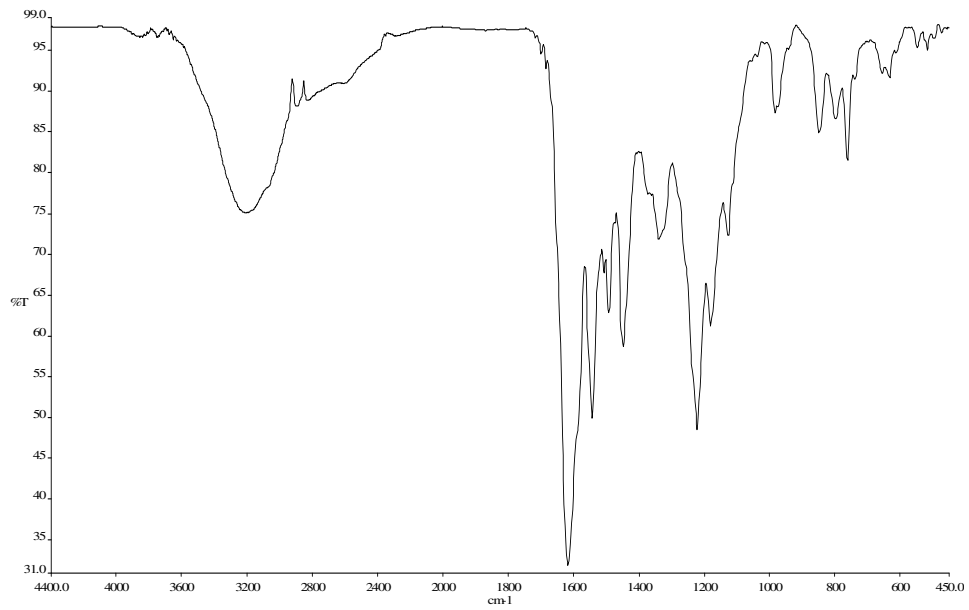
(3^{Ni}) kompleksinin FT-IR spektrumu



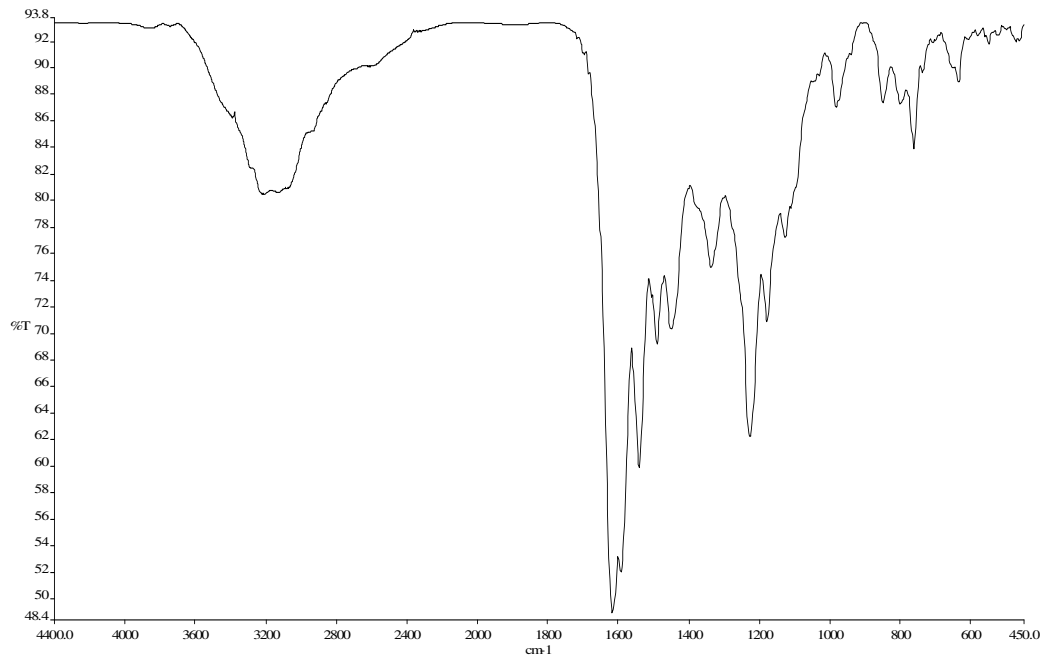
(3^{Cu}) kompleksinin FT-IR spektrumu



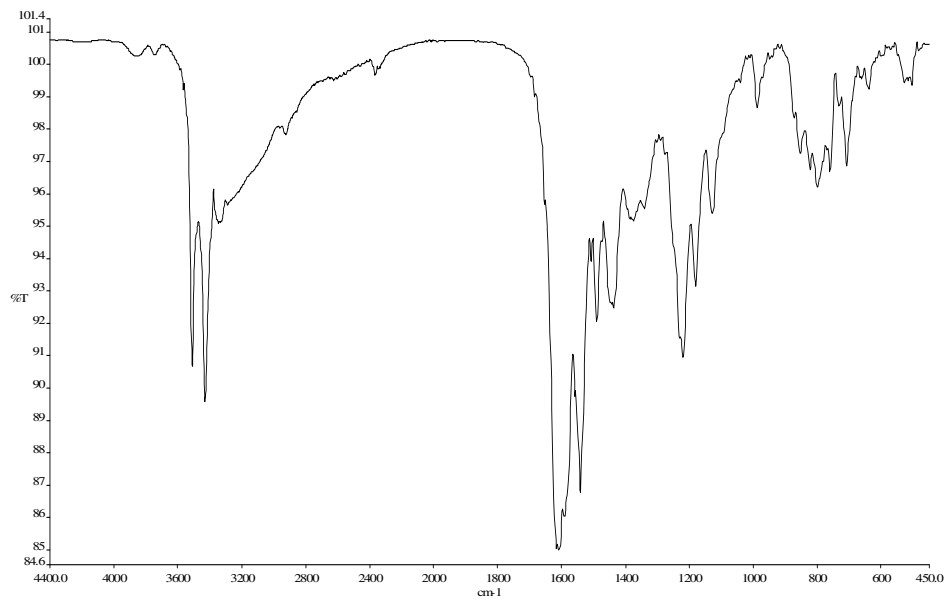
(3^{Co}) kompleksinin FT-IR spektrumu



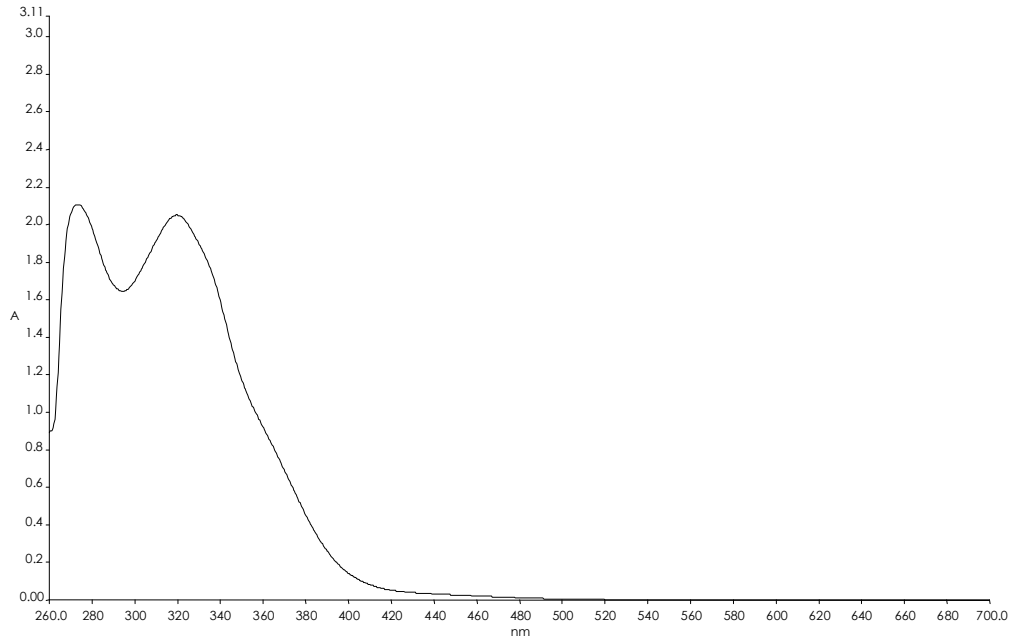
(4^{Ni}) kompleksinin FT-IR spektrumu



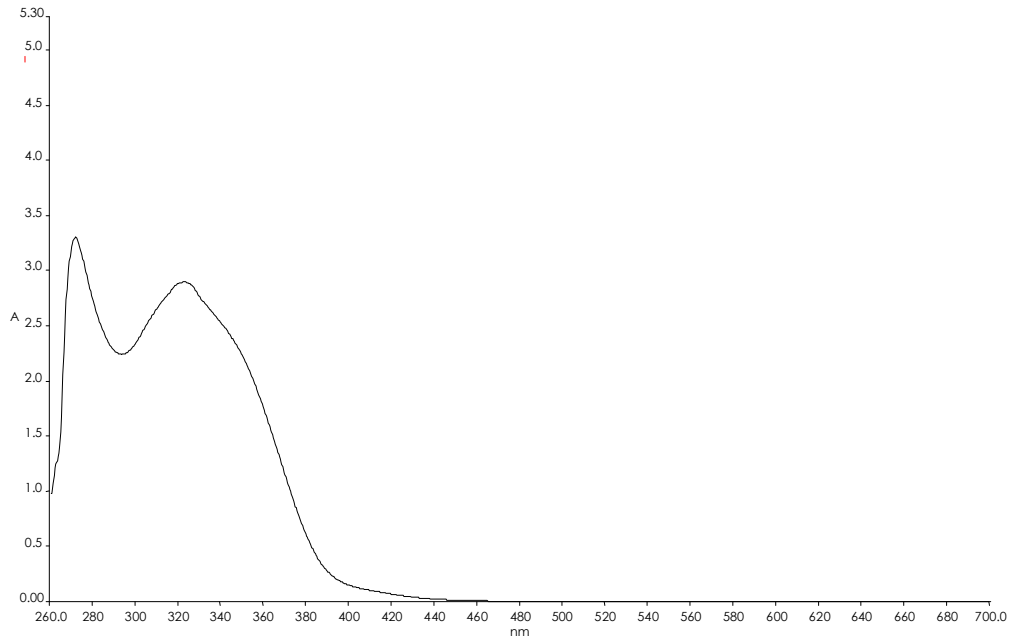
(4^{Cu}) kompleksinin FT-IR spektrumu



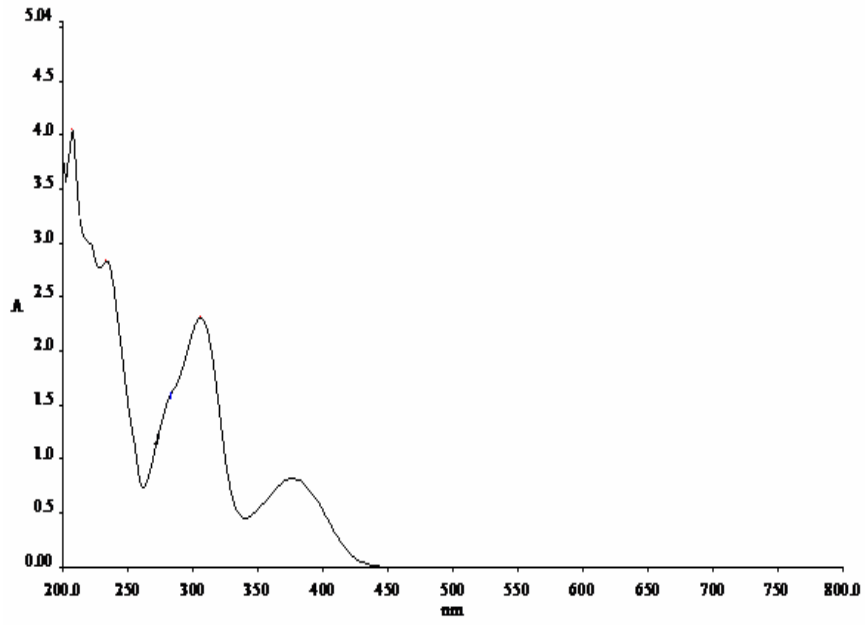
(4^{Co}) kompleksinin FT-IR spektrumu



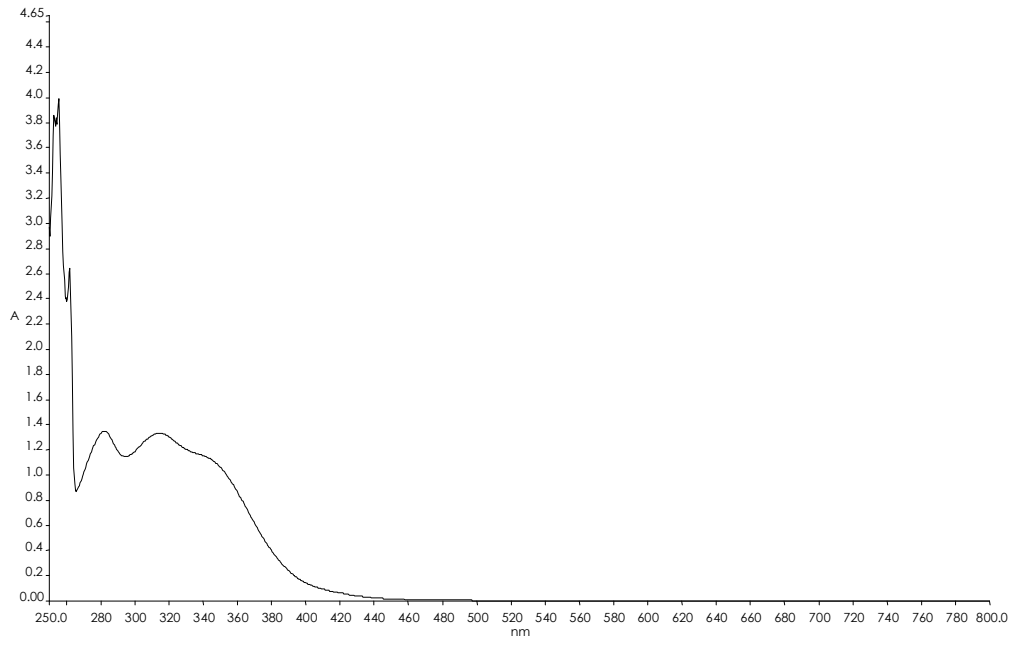
(1) Ligandının UV-Vis Spektrumu



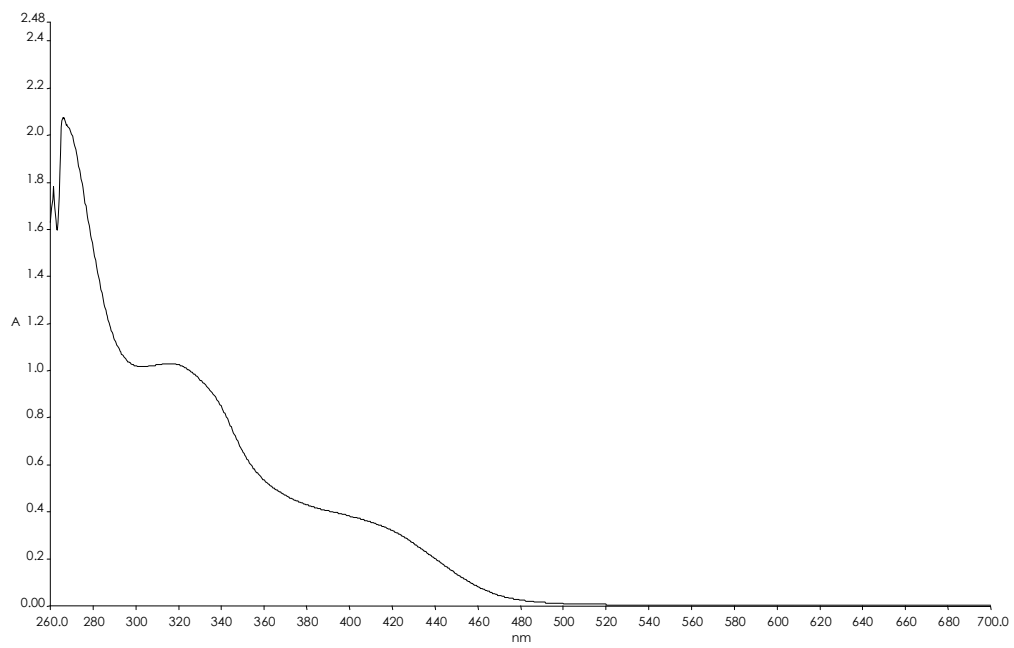
(2) Ligandının UV-Vis Spektrumu



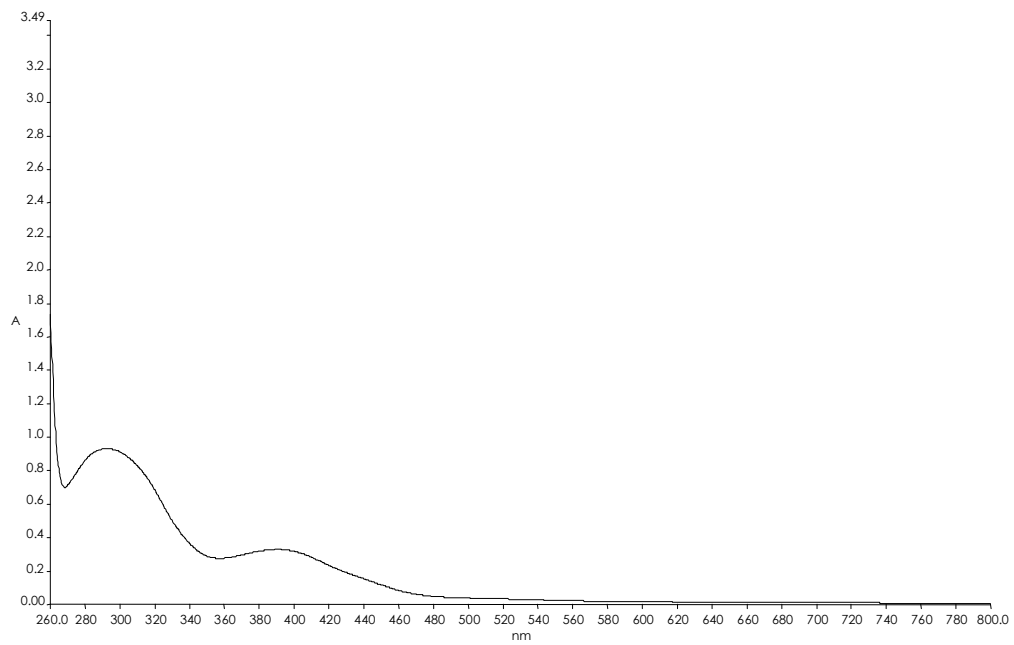
(3) Ligandın UV-Vis Spektrumu



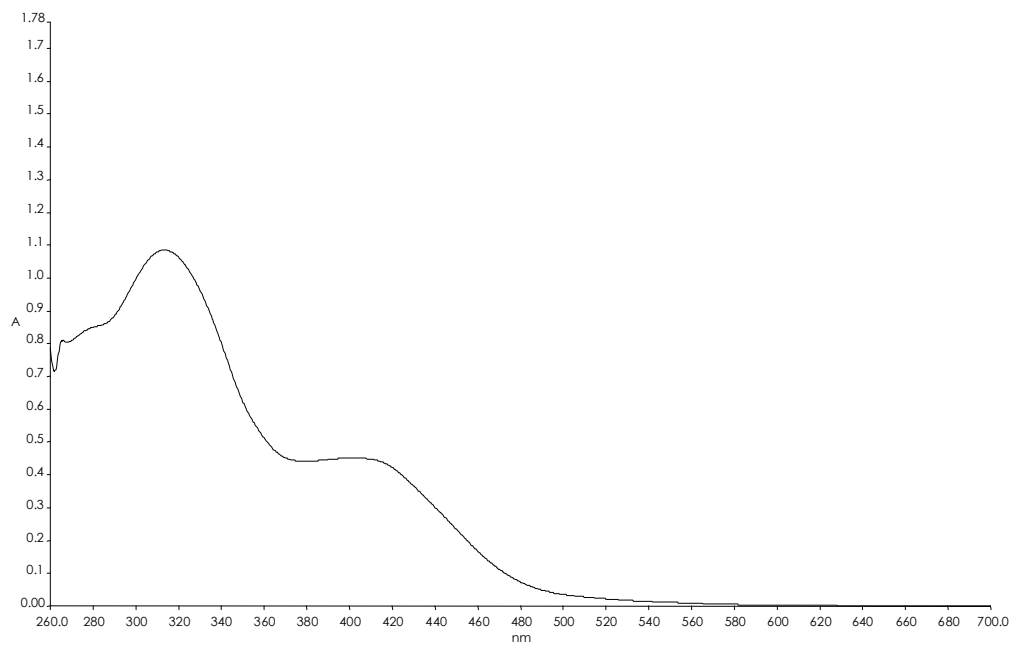
(4) Ligandın UV-Vis Spektrumu



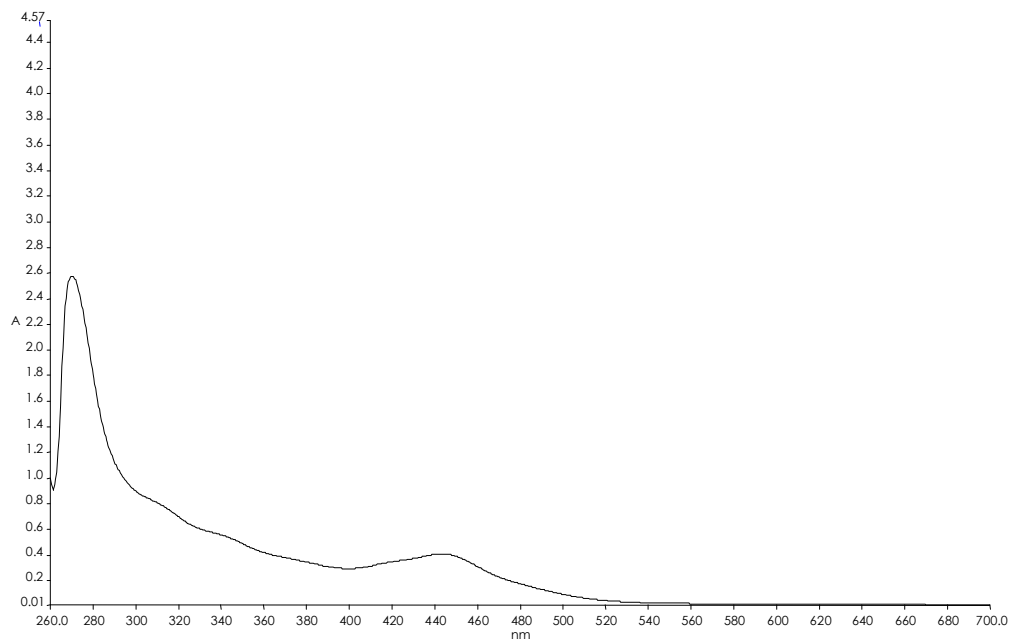
(1^{Ni}) kompleksinin UV-Vis spektrumu



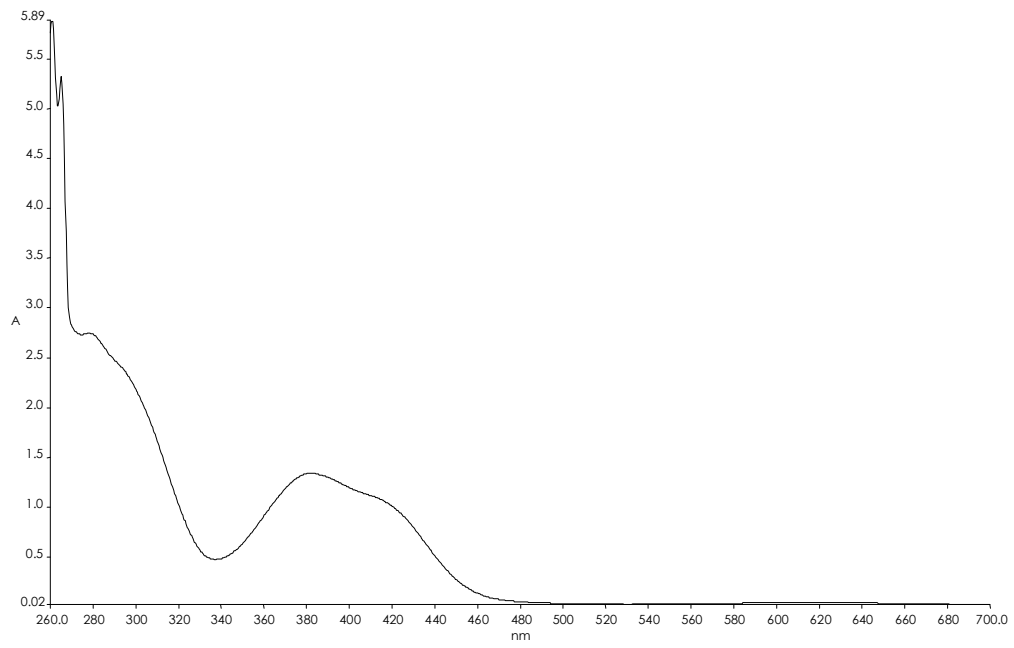
(1^{Cu}) kompleksinin UV-Vis spektrumu



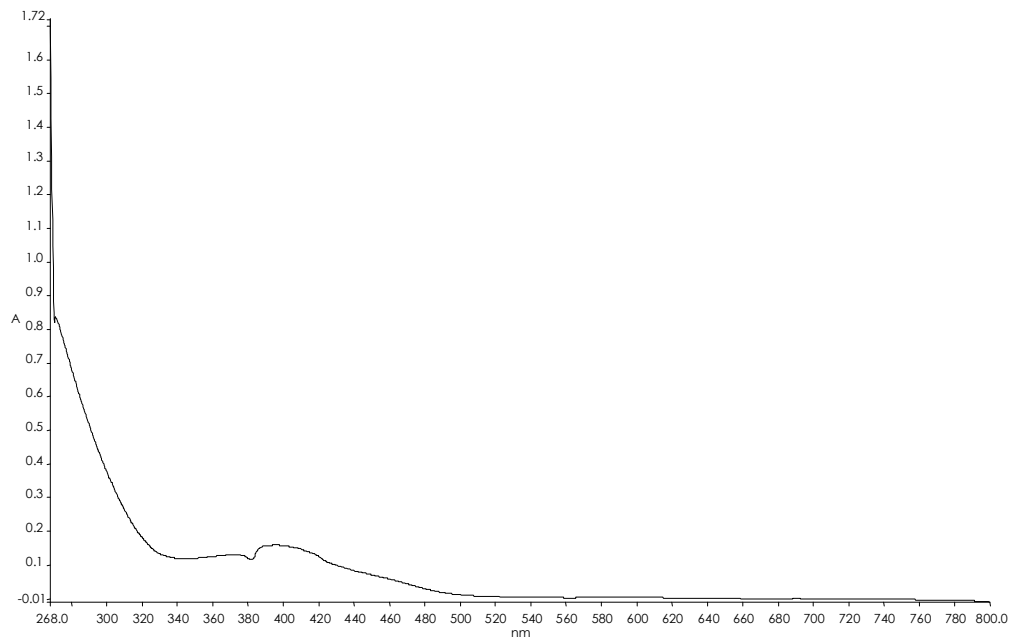
(1^{Co}) kompleksinin UV-Vis spektrumu



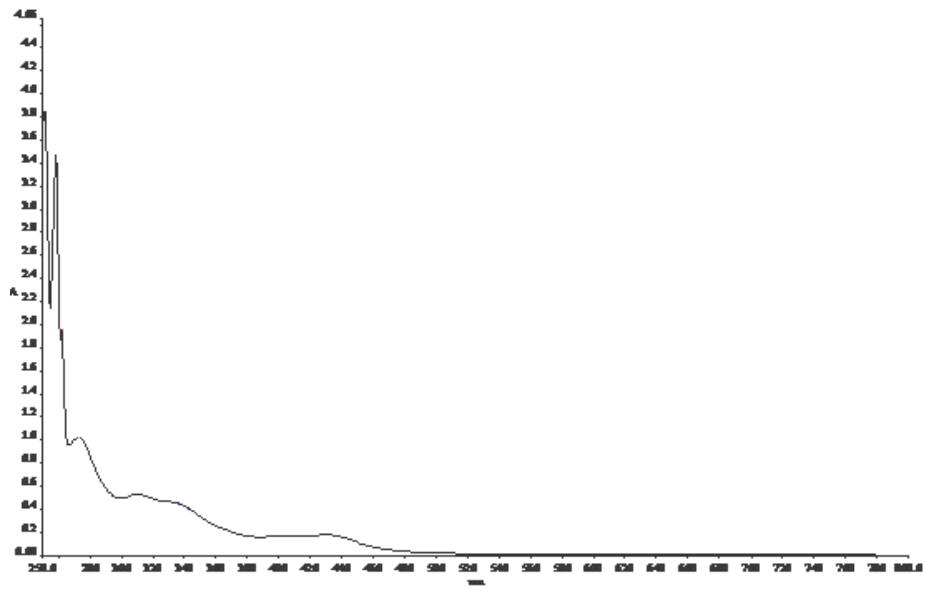
(2^{Ni}) kompleksinin UV-Vis spektrumu



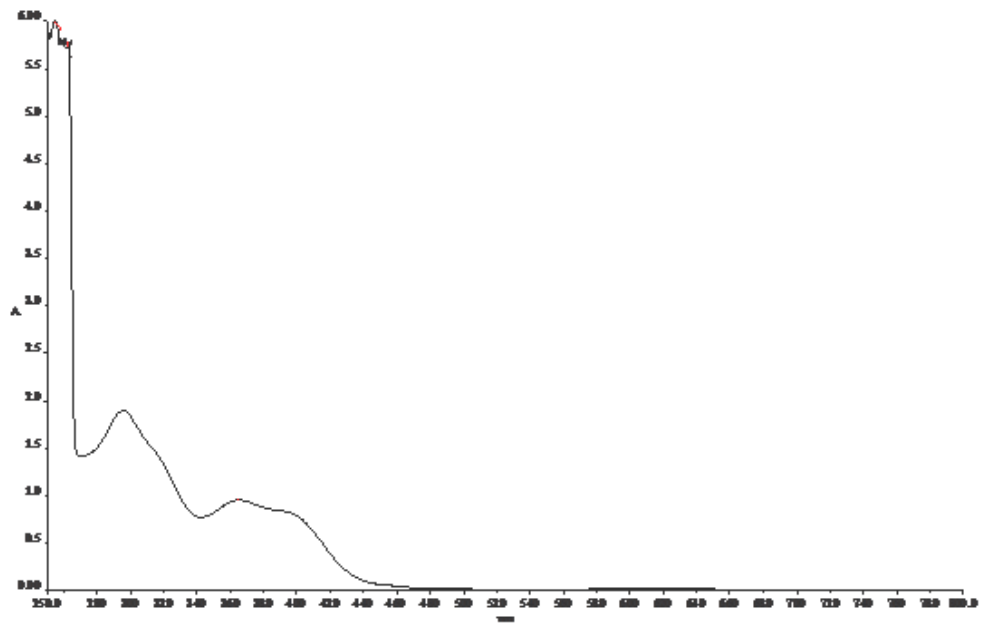
(2^{Cu}) kompleksinin UV-Vis spektrumu



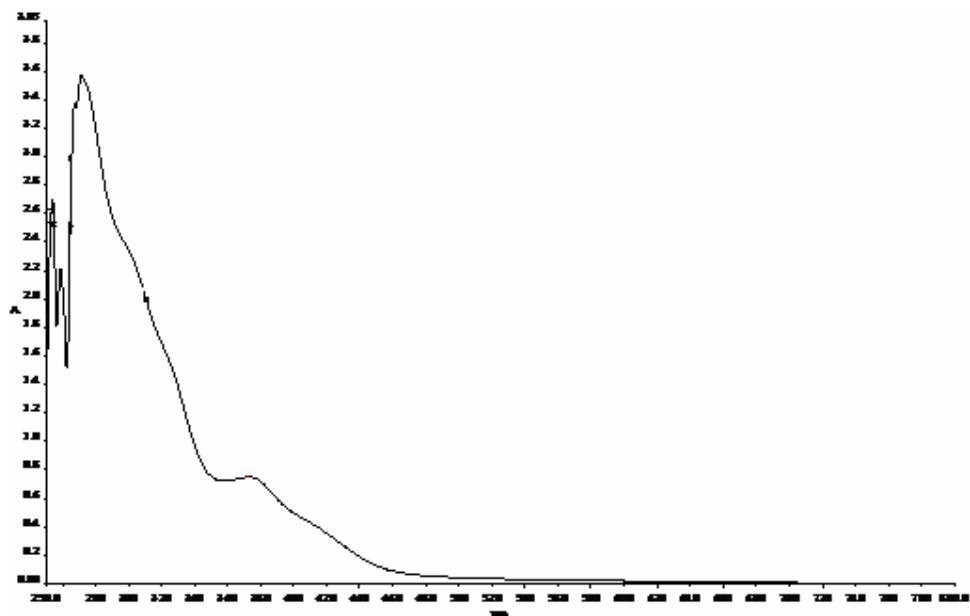
(2^{Co}) kompleksinin UV-Vis spektrumu



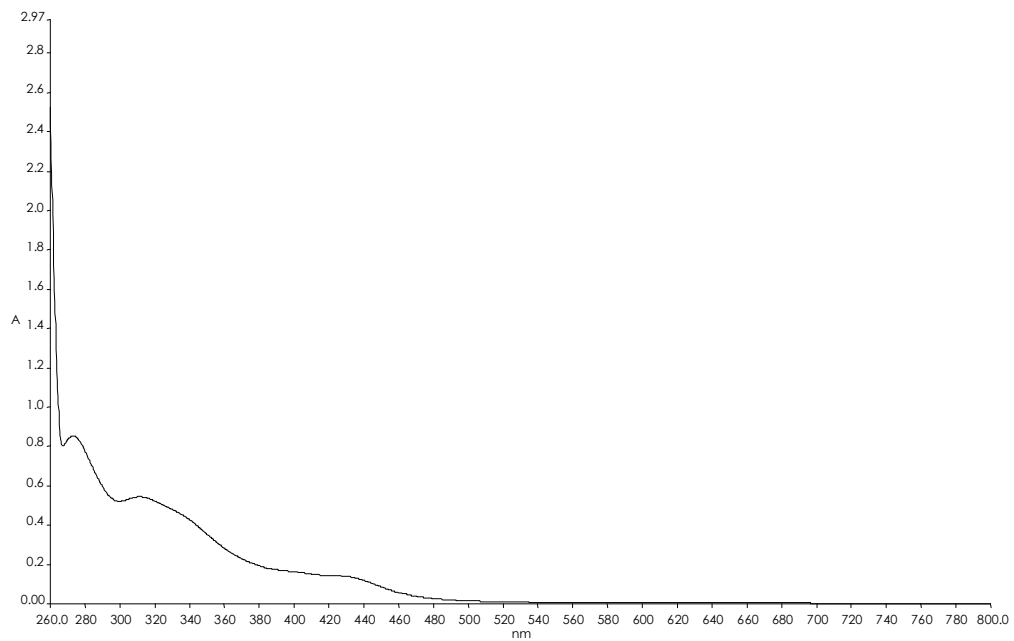
(3^{Ni}) kompleksinin UV-Vis spektrumu



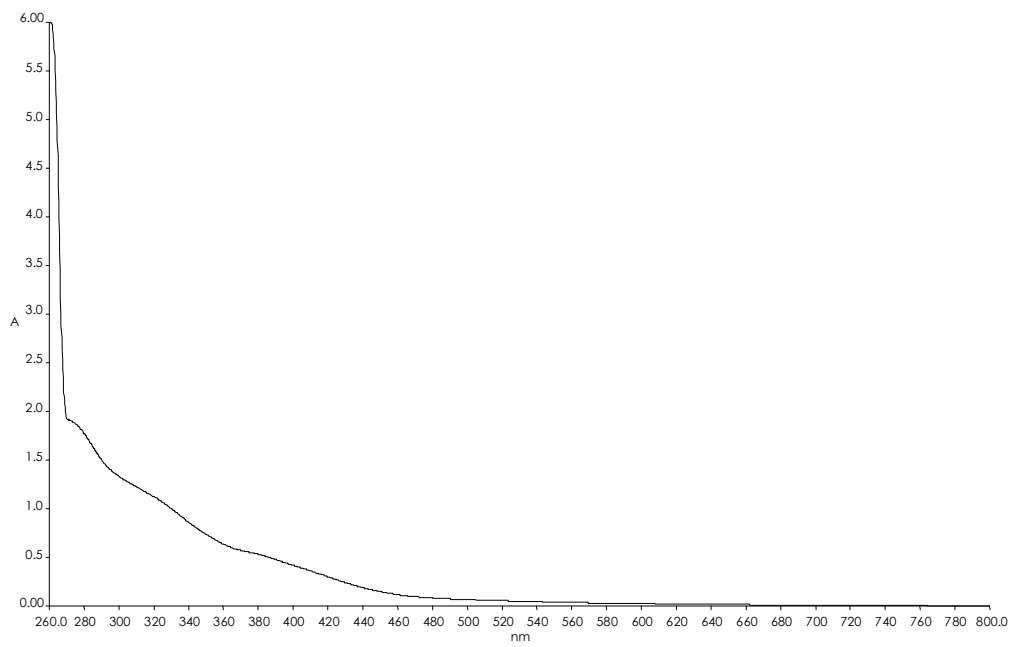
(3^{Cu}) kompleksinin UV-Vis spektrumu



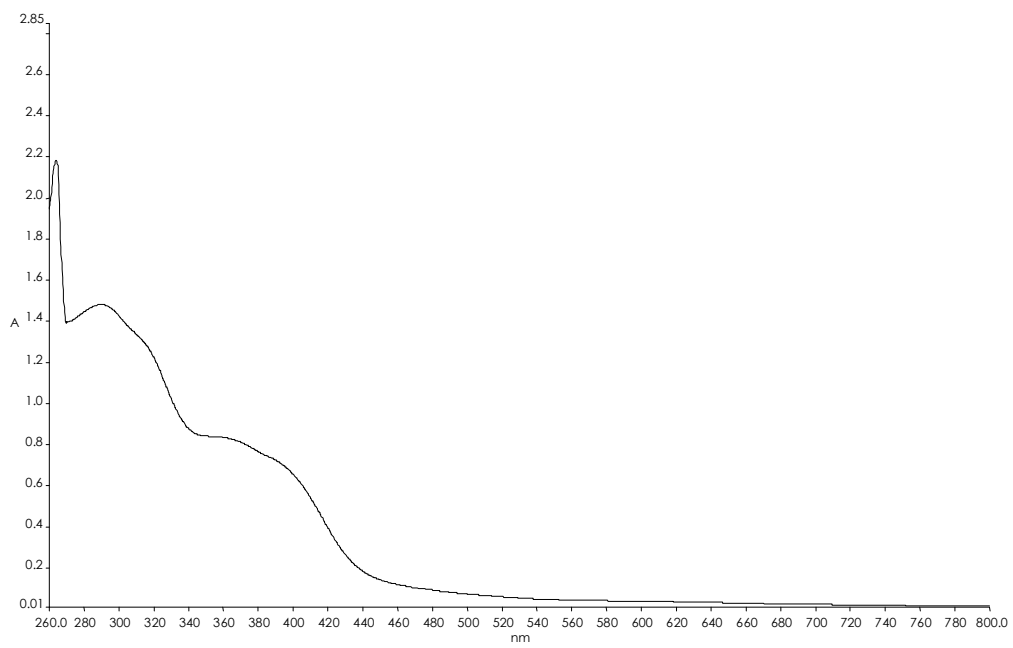
(3^{Co}) kompleksinin UV-Vis spektrumu



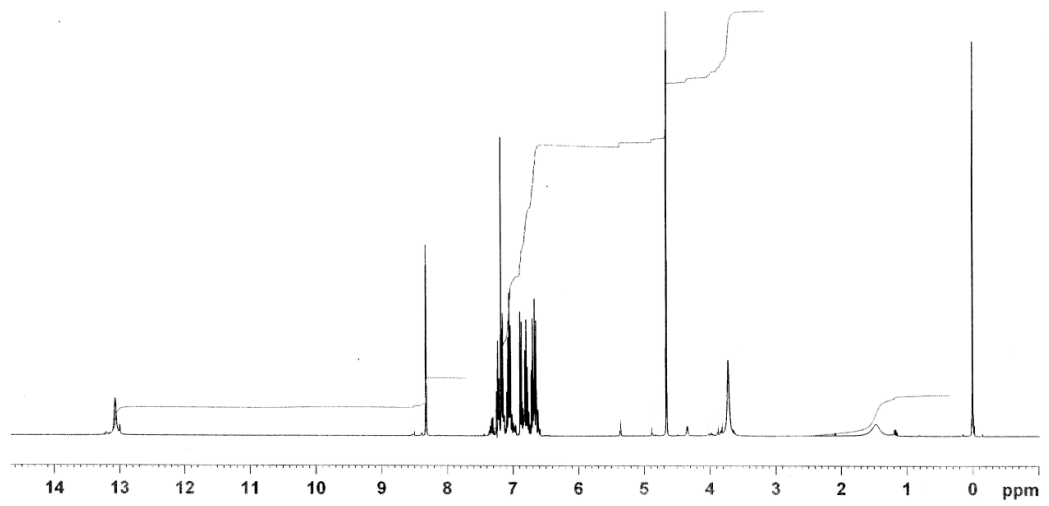
(4^{Ni}) kompleksinin UV-Vis spektrumu



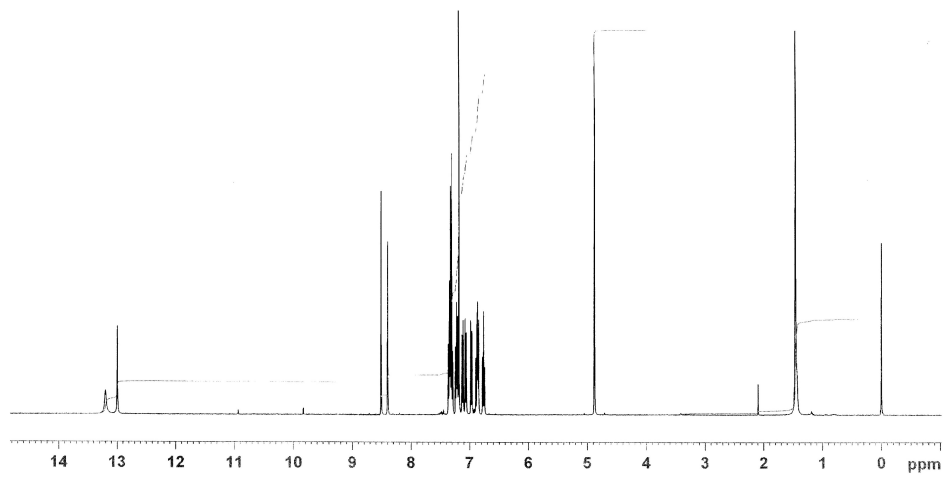
(4^{Cu}) kompleksinin UV-Vis spektrumu



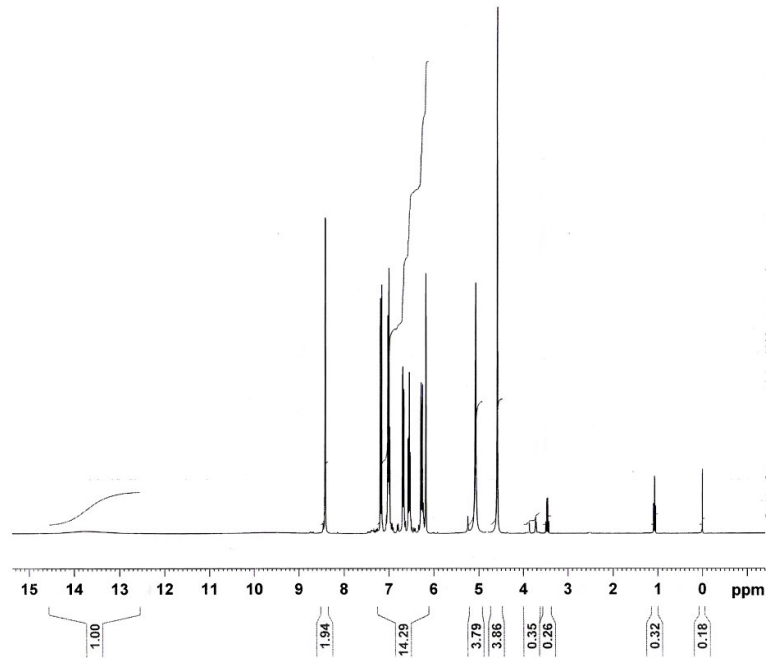
(4^{Co}) kompleksinin UV-Vis spektrumu



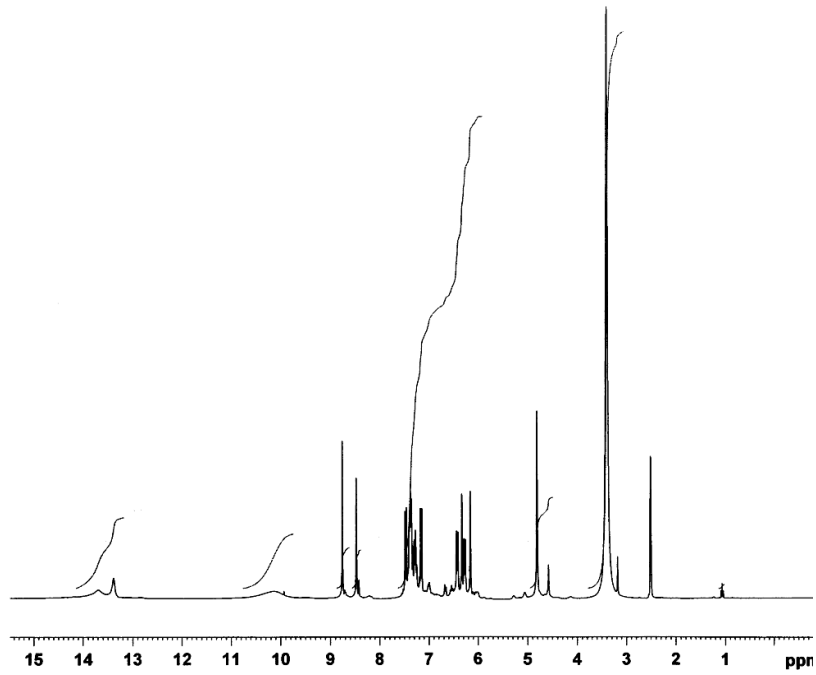
(1) Ligandının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



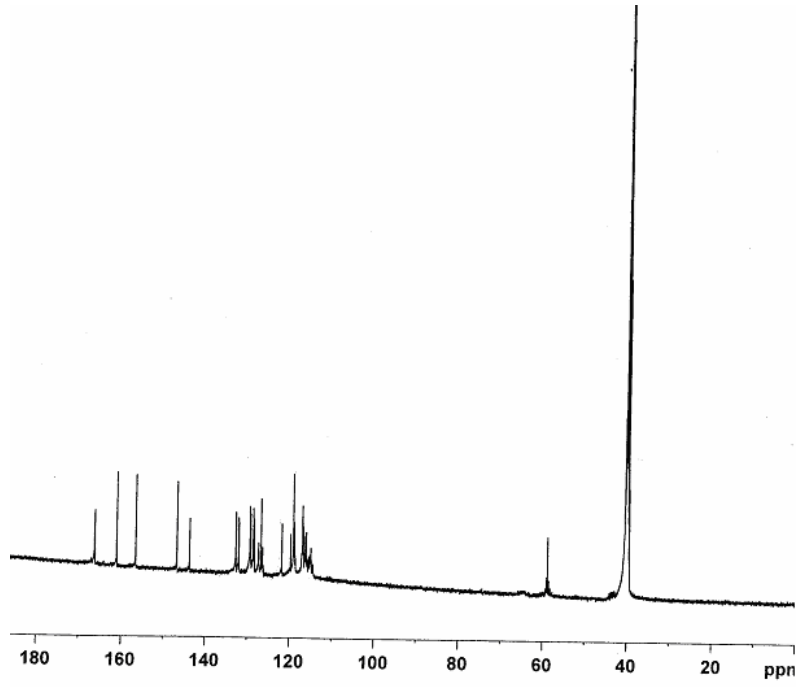
(2) Ligandının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



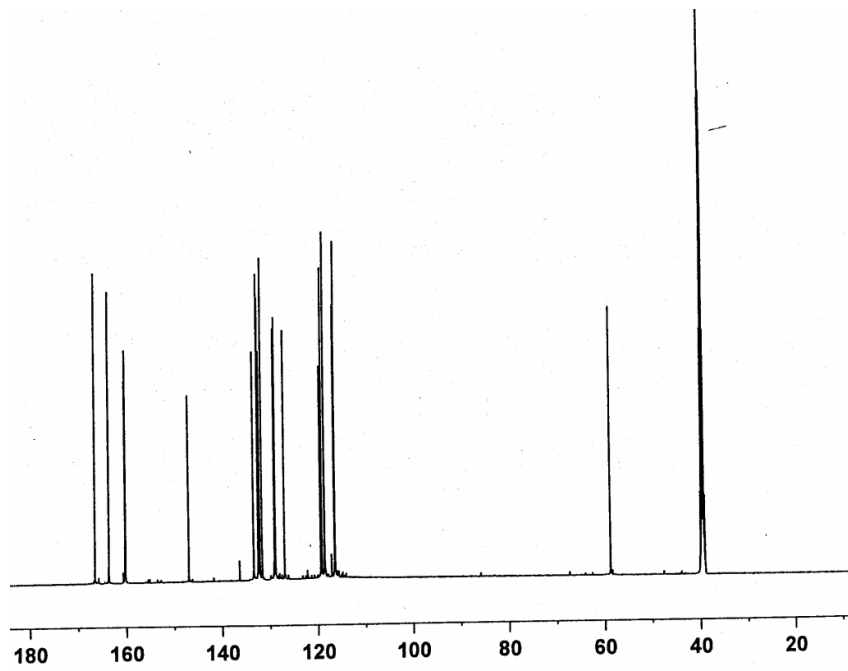
(3) Ligandının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



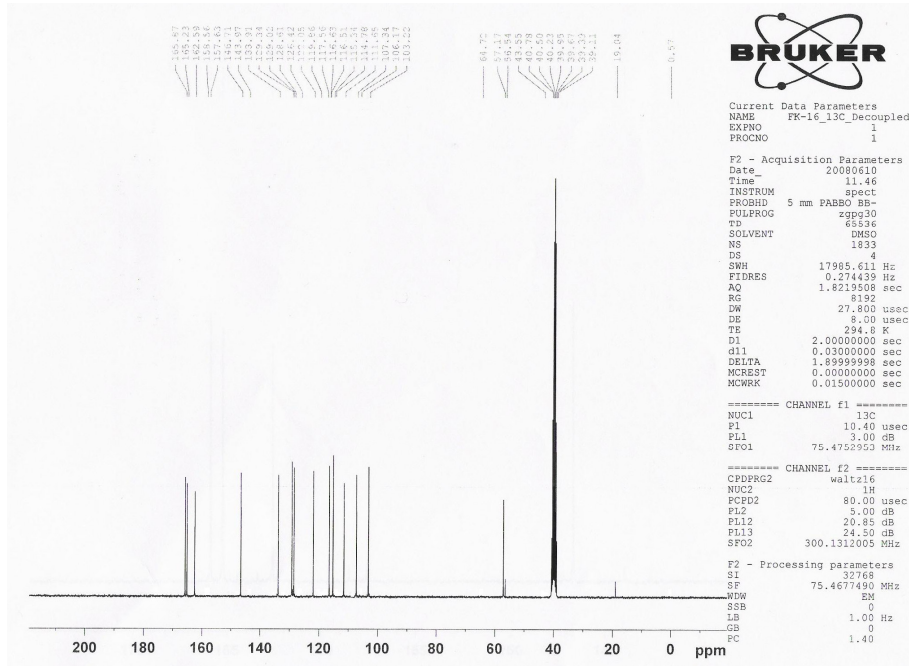
(4) Ligandının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



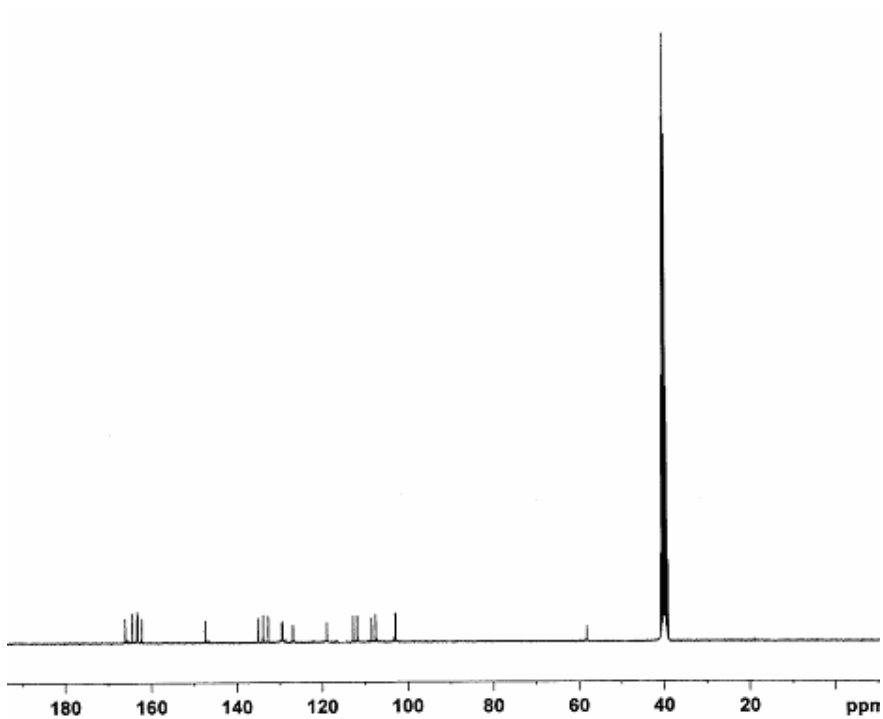
(1) Ligandın ^{13}C -NMR Spektrumu



(2) Ligandın ^{13}C -NMR Spektrumu



(3) Ligandın ¹³C-NMR Spektrumu



(4) Ligandın ¹³C-NMR Spektrumu