



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

3,4-DİAMİNOBENZOFENONDAN TÜREYEN YENİ
ASİMETRİK BİSİMİN LİGANDLARI İLE Ni(II), Zn(II),
Fe(III) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ
İNCELENMESİ

Emire DEMİRAYAK

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Programı

Danışman

Doç. Dr. Ayşe ERÇAĞ

Kasım, 2015

İSTANBUL

Bu çalışma 15/12/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:

Doç. Dr. Ayşe ERÇAĞ(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Ozan Sanlı ŞENTÜRK
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

Prof. Dr. İrfan KIZILCIKLI
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Tülay BAL DEMİRCİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 17830 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı danışman hocam Doç. Dr. Ayşe ERÇAĞ' a en derin saygılarımla şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilimsel ve manevi destek veren Anorganik Kimya Anabilim Dalı araştırma görevlileri ve hocalarıma ve aynı anda tez çalışmaları yaptığımız arkadaşlarıma; ayrıca sonsuz özverileri ve desteklerinden dolayı arkadaşlarım Araş. Gör. Yeliz KAYA ve Eylem DİLMEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Projeme maddi destek sağlayan İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi' ne teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında maddi-manevi destekleri sürekli üzerimde olan bu konuma gelmemi sağlayan aileme sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Kasım, 2015

Emire DEMİRAYAK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. KONUNUN TANITIMI VE AMACI.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. İMİN BİLEŞİKLERİ	3
2.1.1. İmin Bileşikleri Hakkında Genel Bilgi.....	3
2.1.2. İmin Bileşiklerinin Sınıflandırılması	3
2.1.3. İmin Bileşiklerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	4
2.1.4. İmin Bileşiklerinin Tautomerizmi.....	4
2.1.5. İmin Bileşiklerinin Biyolojik Önemi	4
2.1.6. İmin Bileşiklerinin Oluşum Mekanizması.....	5
2.1.7. İmin Bileşiklerinin Sentezinde Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri	6
2.1.8. İmin Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	7
2.1.9. İmin Bileşiklerinin Termokromik ve Fotokromik Etkileri	8
2.2. BİSİMİN BİLEŞİKLERİ (SALENLER)	8
2.3. 3,4-DİAMİNOBENZOFENON	12
2.3.1. Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	12
2.3.2. Sentezi.....	13
2.3.2.1. I. Sentez Yöntemi	13
2.3.2.2. II. Sentez Yöntemi	13
2.3.2.3. III. Sentez Yöntemi.....	13
2.3.3. Bazı Türevlerinin Sentezi.....	15

2.3.3.1. 3,4-Diaminobenzofenon' dan Çıkılarak Dihidro-1,5-benzodiazepin, Kinoksalin ve Benzomidazol Sentezleri.....	15
2.3.4. Metal Kompleksleri	16
2.3.4.1. 2,2'-azobis-(7,7'-bis-benzol-kinoksalin) Ligandının Sentezi ve Pt^{2+} ve Pd^{2+} Komplekslerinin Hazırlanması	16
2.3.4.2. N-(3,4-diaminobenzofeonimin)-2-benzomido-etanamit Sentezi ve Ln(III) Kompleksinin Hazırlanması	17
2.3.4.3. 3,4-Diaminobenzofenon' un Benzil ile Makrosiklik Ligand Oluşturması ve Oluşan Ligandın Metal Kompleksleri.....	19
2.3.5. Antimikrobiyal Aktiviteye Sahip Bileşikleri.....	21
2.3.6. 3,4-Diaminobenzofenon' dan Türetilen Mono Ve Bisimin Schiff Bazları ve Kompleksleri	23
2.3.6.1. Simetrik Bisimin Schiff Bazı Olan {3,4-bis[(2-hidroksi(benziliden)amino)fenil]fenil Metanon Sentezi	23
2.3.6.2. Simetrik Bisimin Schiff Bazı Olan {3,4-bis[(2-hidroksi-3metoksi-5-(4-metilfenilazo)benzilidin]-amino}fenil Metanon Sentezi	23
2.3.6.3. Simetrik Bisimin Schiff Bazı Olan Salen Türevi {3,4-bis[2-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino]fenil} fenil Metanon Sentezi	24
2.3.6.4. 3,4-Diaminobenzofenon' dan Türetilen Bazı Yeni Asimetrik Diiminio Tetradentat Schiff Bazı Sentezi Karakterizasyonu ve Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Kompleksleri	25
2.3.6.5. 3,4-Diaminobenzofenon' dan Türetilen Bazı Yeni Asimetrik Diiminio Tetradentat Schiff Bazı Sentezi Karakterizasyonu ve Ni(II), Cu(II) Kompleksleri.....	26
2.4. ÇİNKONUN BİYOLOJİK ÖNEMİ	27
2.5. NİKELİN BİYOLOJİK ÖNEMİ.....	28
2.6. DEMİRİN BİYOLOJİK ÖNEMİ.....	29
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	31
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	31
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR.....	31
3.3. LİGANDLARIN SENTEZİ	31
3.3.1. Monoimin (HL) Ligandı.....	31
3.3.2. Tetradentat Asimetrik Bisimin Ligandları	32
3.3.2.1. H_2L^1 Sentezi	32
3.3.2.2. H_2L^2 Sentezi	33
3.3.2.3. H_2L^3 Sentezi	33
3.4. METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ	34
3.4.1. Monoimin (HL) Kompleksleri	34

3.4.1.1. [NiL] Sentezi.....	34
3.4.1.2. [ZnL] Sentezi	35
3.4.1.3. [FeLCl] Sentezi	36
3.4.2. Tetradentat Asimetrik Bisimin Kompleksleri	36
3.4.2.1. [NiL ¹] Sentezi	36
3.4.2.2. [ZnL ¹] Sentezi.....	37
3.4.2.3. [FeL ¹ Cl] Sentezi	37
3.4.2.4. [NiL ²] Sentezi	38
3.4.2.5. [ZnL ²] Sentezi.....	38
3.4.2.6. [FeL ² Cl] Sentezi	39
3.4.2.7. [NiL ³] Sentezi	39
3.4.2.8. [ZnL ³] Sentezi.....	40
3.4.2.9. [FeL ³ Cl] Sentezi.....	40
3.5. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER.....	41
3.5.1. IR Spektrumlarının Alınması.....	41
3.5.2. ¹ H-NMR Spektrumlarının Alınması.....	41
3.5.3. UV-Vis Spektrumlarının Alınması	41
3.5.4. Kütle Spektrumlarının Alınması	42
3.5.5. CUPRAC Yöntemi İle Antioksidan Özelliklerin Belirlenmesi	42
4. BULGULAR.....	43
4.1. LİGANDLARA AİT FİZİKSEL VERİLER.....	43
4.2. KOMPLEKSLERE AİT FİZİKSEL VERİLER	44
4.3. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN IR VERİLERİ	48
4.3.1. Ligandların IR Spektrumları.....	48
4.3.2. Komplekslerin IR Spektrumları	50
4.4. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN ¹ H-NMR VERİLERİ.....	56
4.5. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN UV-VİS VERİLERİ.....	61
4.5.1. Ligandların UV-VIS Verileri.....	61
4.5.2. Komplekslerin UV-VIS Verileri.....	62
4.6. KÜTLE SPEKTRUMLARI	64
4.7. LİGANDLARIN ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİ.....	68
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	71
5.1. LİGANDLARIN SENTEZİ	71
5.2. METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ	71

5.3. LİGANDLARIN IR SPEKTRUMLARI.....	72
5.4. KOMPLEKSLERİN IR SPEKTRUMLARI.....	72
5.5. LİGANDLARIN ¹ H-NMR SPEKTRUMLARI.....	73
5.6. KOMPLEKSLERİN ¹ H-NMR SPEKTRUMLARI	73
5.7. LİGANDLARIN ELEKTRONİK SPEKTRUMLARI	73
5.8. KOMPLEKSLERİN ELEKTRONİK SPEKTRUMLARI	74
5.9. KOMPLEKSLERİN KÜTLE SPEKTRUMU	74
5.10. LİGANDLARIN ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİ.....	75
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ.....	79

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: İmin bileşiklerinin tautomerizmi.....	4
Şekil 2.2: Bir imin bileşiğinin oluşumu.....	5
Şekil 2.3: Ni(II) varlığında meydana gelen tri-dentat makrosiklik halka.....	6
Şekil 2.4: Farklı salen ligandları ve M(Salen) kompleksleri.....	8
Şekil 2.5: Al(Salen) bileşiklerinin hazırlanması.....	9
Şekil 2.6: Al(Salen)Cl katalizörlüğünde iminlere hidrojen siyanürün enantiyoselektif katılımı.....	9
Şekil 2.7: Mn(Salen)Cl desteği ile enantiyoselektif epoksidasyon.....	10
Şekil 2.8: İki metalli Ni(Salen) kompleksi vasıtasıyla Michael katalizli katılma.....	10
Şekil 2.9: Zn(Salen) desteği ile ketonların katalitik enantiyoselektif alkillenmeleri.....	11
Şekil 2.10: Mn(III) salen katalizörleri: (a) [Mn(4-OHsalhd)CH ₃ COO] ve (b) [Mn(4-OHsalophen)Cl].....	11
Şekil 2.11: Ni(II) nin <i>N,N'</i> -polimetilen-bis(3,5- Bu ₂ ^t salicylaldimine) türevi ligandı ile sentezlenen kompleks yapısı.....	12
Şekil 2.12: 3,4-Diaminobenzofenon' un yapısı.....	12
Şekil 2.13: 3,4-Diaminobenzofenon' un sentez şeması.....	13
Şekil 2.14: 2,3-disübstitüe-6-benzokinoksalin sentez şeması.....	15
Şekil 2.15: 2,2 ¹ -azobis-(7,7 ¹ -bis-benzol-kinoksalin) ligandının sentez şeması.....	16
Şekil 2.16: 2,2 ¹ -azobis-(7,7 ¹ -bis-benzol-kinoksalin) ligandının Pt ²⁺ ve Pd ²⁺ komplekslerinin yapısı.....	17
Şekil 2.17: Bis(N-(3,4-diaminobenzofenonimin)-2-benzamido-etanamit) yapısı.....	17
Şekil 2.18: Bis(N-(3,4-diaminobenzofenonimin)-2-benzamido-etanamit)' in Ln(III)' ler ile oluşturduğu kompleksin genel yapısı.....	18
Şekil 2.19: 3,4-diaminobenzofenonun benzil ile oluşturduğu makrosiklik ligandın oluşum şeması.....	20
Şekil 2.20: Benzil ile oluşan makrosiklik ligandın Fe ³⁺ ile oluşturduğu kompleksin genel gösterimi.....	21
Şekil 2.21: Antibakteriyel ve antifungal aktivite gösteren bileşiklerin sentez şeması ve genel gösterimi.....	22
Şekil 2.22: {3,4bis[(2-hidroksi(benziliden) amino)fenil]fenil metanon sentez şeması.....	23

Şekil 2.23: {3,4bis[(2-hidroksi-3metoksi-5-(4-metilfenilazo)benzilidin]-amino } fenil metanon sentez şeması.....	24
Şekil 2.24: {3,4-bis-[2-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino]fenil} fenil metanon sentez şeması.	24
Şekil 2.25: 3,4-diaminobenzofenonun salisilaldehid türevi bazı ligand ve komplekslerinin genel yapısı.	26
Şekil 2.26: 3,4-diaminobenzofenonun salisilaldehidle oluşturduğu ligandların sentez şeması.	27
Şekil 2.27: 3,4-diaminobenzofenonun salisilaldehidle oluşturduğu ligandın Ni(II) ve Cu(II) kompleksinin genel yapısı.	27
Şekil 3.1: HL ligandının sentez şeması.....	32
Şekil 3.2: H ₂ L ¹ ligandının sentez şeması.....	33
Şekil 3.3: H ₂ L ² ligandının sentez şeması.....	33
Şekil 3.4: H ₂ L ³ ligandının sentez şeması.	34
Şekil 3.5: [NiL] kompleksinin sentez şeması.	35
Şekil 3.6: [ZnL] kompleksinin sentez şeması.....	35
Şekil 3.7: [FeLCl] kompleksinin sentez şeması.	36
Şekil 3.8: [NiL ¹] kompleksinin sentez şeması.....	37
Şekil 3.9: [ZnL ¹] kompleksinin sentez şeması.	37
Şekil 3.10: [FeL ¹ Cl] kompleksinin sentez şeması.....	38
Şekil 3.11: [NiL ²] kompleksinin sentez şeması.....	38
Şekil 3.12: [ZnL ²] kompleksinin sentez şeması.	39
Şekil 3.13: [FeL ² Cl] kompleksinin sentez şeması.....	39
Şekil 3.14: [NiL ³] kompleksinin sentez şeması.....	40
Şekil 3.15: [ZnL ³] kompleksinin sentez şeması.	40
Şekil 3.16: [FeL ³ Cl] kompleksinin sentez şeması.	41
Şekil 4.1: Monoimin (yarı ünite) (HL) ligandının yapısı.	43
Şekil 4.2: H ₂ L ¹ (R ¹ : H, R ² : H), H ₂ L ² (R ¹ : H, R ² : Br) ve H ₂ L ³ (R ¹ : OCH ₃ , R ² : H) ligandlarının genel yapısı.....	43
Şekil 4.3: Sentezlenen komplekslere ait sentez şeması.	45
Şekil 4.4: Mono iminden (HL) türeyen Ni ²⁺ ve Zn ²⁺ komplekslerinin genel yapısı.....	45
Şekil 4.5: Mono iminden (HL) türeyen Fe ³⁺ kompleksinin genel yapısı.....	46
Şekil 4.6: H ₂ L ¹ (R ¹ : H, R ² : H), H ₂ L ² (R ¹ : H, R ² : Br) ve H ₂ L ³ (R ¹ : OCH ₃ , R ² : H) ligandlarının Ni ²⁺ ve Zn ²⁺ komplekslerinin genel yapısı.....	46
Şekil 4.7: H ₂ L ¹ (R ¹ : H, R ² : H), H ₂ L ² (R ¹ : H, R ² : Br) ve H ₂ L ³ (R ¹ : OCH ₃ , R ² : H) ligandlarının Fe ³⁺ komplekslerinin genel yapısı.....	46

Şekil 4.8: HL ligandının IR spektrumu.....	49
Şekil 4.9: H ₂ L ¹ ligandının IR spektrumu.....	49
Şekil 4.10: H ₂ L ² ligandının IR spektrumu.....	50
Şekil 4.11: H ₂ L ³ ligandının IR spektrumu.....	50
Şekil 4.12: [NiL] kompleksinin IR spektrumu.....	52
Şekil 4.13: [ZnL] kompleksinin IR spektrumu.....	52
Şekil 4.14: [FeLCl] kompleksinin IR spektrumu.....	52
Şekil 4.15: [NiL ¹] kompleksinin IR spektrumu.....	53
Şekil 4.16: [ZnL ¹] kompleksinin IR spektrumu.....	53
Şekil 4.17: [FeL ¹ Cl] kompleksinin IR spektrumu.....	53
Şekil 4.18: [NiL ²] kompleksinin IR spektrumu.....	54
Şekil 4.19: [ZnL ²] kompleksinin IR spektrumu.....	54
Şekil 4.20: [FeL ² Cl] kompleksinin IR spektrumu.....	54
Şekil 4.21: [NiL ³] kompleksinin IR spektrumu.....	55
Şekil 4.22: [ZnL ³] kompleksinin IR spektrumu.....	55
Şekil 4.23: [FeL ³ Cl] kompleksinin IR spektrumu.....	55
Şekil 4.24: HL ligandının NMR spektrumu.(CDCl ₃).....	57
Şekil 4.25: H ₂ L ¹ ligandının NMR spektrumu.(DMSO).....	57
Şekil 4.26: H ₂ L ² ligandının NMR spektrumu.(DMSO).....	58
Şekil 4.27: H ₂ L ³ ligandının NMR spektrumu.(DMSO).....	58
Şekil 4.28: [NiL] kompleksinin NMR spektrumu.(CDCl ₃).....	59
Şekil 4.29: [NiL ¹] kompleksinin NMR spektrumu.(CDCl ₃).....	59
Şekil 4.30: [ZnL ²] kompleksinin NMR spektrumu.(DMSO).....	60
Şekil 4.31: [NiL ³] kompleksinin NMR spektrumu.(DMSO).....	60
Şekil 4.32: Ligandların UV-VIS spektrumları.....	61
Şekil 4.33: Komplekslerin UV-VIS spektrumları.....	64
Şekil 4.34: [NiL] kompleksinin kütle spektrumu.....	65
Şekil 4.35: [ZnL] kompleksinin kütle spektrumu.....	65
Şekil 4.36: [FeLCl] kompleksinin kütle spektrumu.....	66
Şekil 4.37: [NiL ¹] kompleksinin kütle spektrumu.....	66
Şekil 4.38: [FeL ¹ Cl] kompleksinin kütle spektrumu.....	67
Şekil 4.39: [ZnL ²] kompleksinin kütle spektrumu.....	67
Şekil 4.40: [FeL ³ Cl] kompleksinin kütle spektrumu.....	68

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1: Ligandların bazı fiziksel özellikleri.....	44
Tablo 4.2: Ligandların elementel analiz verileri.....	44
Tablo 4.3: Komplekslerin bazı fiziksel özellikleri.....	47
Tablo 4.4: Komplekslerin elementel analiz verileri.....	48
Tablo 4.5: Ligandların bazı karakteristik IR değerleri.....	49
Tablo 4.6: Komplekslerin bazı karakteristik IR değerleri.....	51
Tablo 4.7: Ligandların ve bazı komplekslerin ¹ H-NMR verileri.....	56
Tablo 4.8: Ligandların UV-VIS değerleri (λ (nm)).....	61
Tablo 4.9: Komplekslerin UV-VIS değerleri (λ (nm)).	62
Tablo 4.10: Ligandların TEAC katsayıları.....	70

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

3,4-DİAMİNOBENZOFENONDAN TÜREYEN YENİ ASİMETRİK BİSİMİN LİGANDLARI İLE Ni(II), Zn(II), Fe(III) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ İNCELENMESİ

Emire DEMİRAYAK

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ayşe ERÇAĞ

Çalışma kapsamında; 3,4-diaminobenzofenon' dan çıkılarak 2-hidroksi-1-naftaldehit ile bir mono imin bileşiği ve bu monoimin kullanılarak; salisilaldehid, 3-metoksi salisilaldehid ve 5-bromo salisilaldehid ile üç adet yeni asimetrik bisimin bileşiği ilk kez sentezlenmiştir.

İkinci aşamada monoimin ve üç adet bisimin bileşiğinin Ni(II), Zn(II) ve Fe(III) tuzları ile reaksiyonlarından oniki adet yeni kompleks sentezlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, ¹H-NMR, UV-Visible ve kütle spektroskopisi yardımı ile açıklanarak molekül yapıları önerilmiştir.

Aynı zamanda, ligandların antioksidan özellikleri Cuprac yöntemi ile araştırılmıştır.

Kasım 2015, 90 Sayfa.

Anahtar kelimeler: Schiff bazı, 3,4-diaminobenzofenon, monoimin, bisimin, metal kompleksleri.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE STRUCTURES OF NEW ASYMMETRIC BISIMINES AND THEIR Ni(II), Zn(II), Fe(III) COMPLEXES DERIVED FROM 3,4-DIAMINOBENZOPHENONE

Emire DEMİRAYAK

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Chemistry Department

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ayşe ERÇAĞ

In this study three new bisimine ligands have been synthesized using in the first step 3,4-diaminobenzophenone to obtain a monoimine compound named 2-hydroxy-1-naphtaldehyde and then salicylaldehyde, 3-methoxy-salicylaldehyde and 5-bromo-salicylaldehyde have been synthesized.

In the second step, 12 new complexes have been synthesized using these monoimine and bisimine compounds reacted with Ni(II), Zn(II) and Fe(III) salts.

The structures of the synthesized compounds have been proposed with the aid of elemental analysis, IR, ¹H-NMR, UV-VIS and MASS spectroscopic techniques.

Also, antioxidant properties of ligands have been determined by CUPRAC method.

November 2015, 90 Pages.

Keywords: Schiff bases, 3,4-diaminobenzophenone, monoimine, bisimine, metal complexes.

1. GİRİŞ

1.1. KONUNUN TANITIMI VE AMACI

İki eşdeğer salisilaldehid, bir diamin ile birleştiğinde, özel bir Schiff bazı olan salen ligandları (bisimin bileşikleri) oluşur. Salisilaldehit veya türevleri birbirine eşdeğer ise simetrik, farklı ise asimetrik bisimin bileşikleri elde edilir. Bu salen ligandları porfirinlere çok benzerler [1,2].

Salen adının asıl olarak etilendiaminden türeyen tetradentat schiff bazları için kullanılmasına rağmen, daha yaygın olan salen terimi [O, N, N, O] sınıfı tetradentat bis-Schiff bazı ligandları için kullanılır [3].

Etilendiamin yerine aromatik bir diaminden çıkılırsa oluşan ligandlar salofenler olarak da adlandırılabilir. Al(Salen) bileşikleri iyi bir katalizör olarak görev yapmaktadır. Burada Al yerine diğer A grubu metalleri (Ga, In) de kullanılmaktadır. Ayrıca Mn(OAc)₂ kullanılarak hazırlanan Mn(II)Salen kompleksleri bazı organik maddelerin sentezinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Ni(Salen) komplekslerinin diğer metallerle oluşturduğu değişik kompleks formları katalizör (Michael katalizörü) olarak kullanılır. Zn(Salen) kompleksleride karışık kompleks veya monomoleküler halde yine bazı organik maddelerin sentezinde (karbonil grubunun alkilasyonu) katalizör olarak kullanılmaktadır. Porfirine bağlı demir bulunduran bir çok enzim, oksidasyon, izomerizasyon, redüksiyon olmak üzere pek çok farklı reaksiyonu kataliz edebilmektedir. Bu bilgidan yola çıkarak yapılan bir araştırmada Edulji ve arkadaşları, hidrate FeCl₃ kullanarak bir katalizör görevi gören Fe(Salen)Cl kompleksi sentezlemişlerdir [2].

Bu tür ligandların bazı metal iyonları ile oluşturdukları kompleksleri katalizör olarak kullanılmakla birlikte, ligandların analitik amaçlarla kullanımı ve kullanılan aldehitlerin türlerine göre biyolojik aktivite sergilemeleride inceleme konusu olmuştur.

Çalışmamızda başlangıç maddesi olarak kullanılan 3,4-diaminobenzofenon; aktif karbonil grubuna sahip bir aromatik keton bileşiği olan benzofenon temel yapısına sahiptir. Bunun yanında 3- ve 4- mevkilerinde iki adet amino grubu bulunmaktadır. Bu nedenle bir diamin bileşiği olarak ifade edilir. Bu çalışmada, amino gruplarından önce birincisi sonrada ikincisi aldehitlerle tepkimeye sokularak; monoimin ve asimetrik bisimin ligandları sentezi öngörülmektedir. Monoimin elde etmek için 3,4-diaminobenzofenon 1/1 oranında 2-hidroksi-1-naftaldehit ile tepkimeye sokularak monoimin bileşiği (yarım ünite) sentezlendi. Bu bileşik ilk kez birimizde bir önceki çalışmamızda sentezlenmiştir. Bu çalışmada; monoimin bileşiğinden çıkmak suretiyle, salisilaldehid, 3-metoksi salisilaldehid ve 5-bromo salisilaldehid kullanılarak üç adet yeni asimetrik bisimin bileşiği, ikinci aşamada monoimin ve üç adet bisimin bileşiğinin Zn(II), Ni(II) ve Fe(III) komplekslerinin ilk kez sentezlenmesi ve elde edilen bileşiklerinin yapılarının aydınlatılması hedeflenmektedir. Ayrıca yine bu çalışma kapsamında elde edilen ligandların antioksidan özelliklerinin incelenmeside amaçlanmaktadır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. İMİN BİLEŞİKLERİ

2.1.1. İmin Bileşikleri Hakkında Genel Bilgi

Aktif karbonil grubu içeren bileşikler ile primer aminlerin kondensasyonu sonucu elde edilen imin bileşikleri (schiff bazları) ilk defa 1864 yılında U. SCHIFF tarafından sentezlenmiştir [3].

Aldehitler çok kolay bir şekilde primer aminlerle reaksiyon verip imin bileşikleri oluştururken, bu işlem ketonlarda o kadar kolay değildir ve çok sayıda faktöre bağlıdır. Ketonlardan imin bileşiklerini elde edebilmek için; katalizör seçimi, uygun pH aralığı, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım veren bir çözücünün seçilmesi ve uygun reaksiyon sıcaklığı gibi bir çok faktörün göz önüne alınması gerekmektedir.

Aromatik aminler ile aldehitlerden oluşan imin bileşikleri alifatik bileşiklerden oluşan ürünlerden daha stabildir ve hidrolize karşı dirençlidirler [4].

2.1.2. İmin Bileşiklerinin Sınıflandırılması

İmin Bileşiklerinin oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri; salisilaldehid, β -diketonlar, fenonlar, pridoksal, o-hidroksi-naftaldehid, piridin-2-aldehid, diasetil piridin, 4-propanoil pirazon, diformil fenol ve piruvik asiddir. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, aminopirinler, alkil aminler ve amino asidlerdir [5].

İmin bileşiklerinin sınıflandırılması türedikleri amin bileşiğine göre yapılabilir. Şüphesiz, birçok sınıflandırma mümkün olmakla birlikte en genel sınıflandırma bu şekilde yapılandır. İmin bileşikleri primer aminlerden, diaminlerden, süstitüe aromatik aminlerden ve aminoasidlerden elde edilebilirler. Ayrıca anilinden elde edilenlere aniller, hidrazinden meydana gelenlere hidrazon ve azin, hidroksil aminden oluşanlara oksimler adı verilir [6].

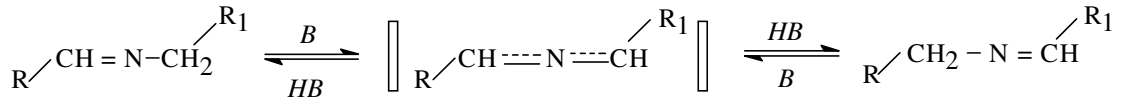
2.1.3. İmin Bileşiklerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Karbon-azot çift bağı etrafındaki dönmenin karbon-karbon çift bağındakine göre kolay olması stereoizomerlerin birbirine dönüşebilmesini sağlar. Bunun nedeni ise; daha elektronegatif olan azotun azometin bağında polarizasyona neden olmasıdır [6].

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

2.1.4. İmin Bileşiklerinin Tautomerizmi

Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle imin bileşiklerinde oldukça immobil bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşmede bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır [6].



Şekil 1.1: İmin bileşiklerinin tautomerizmi.

Bu şekildeki tautomerizm, pridoksal ve α -aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik bir öneme sahiptir [6].

2.1.5. İmin Bileşiklerinin Biyolojik Önemi

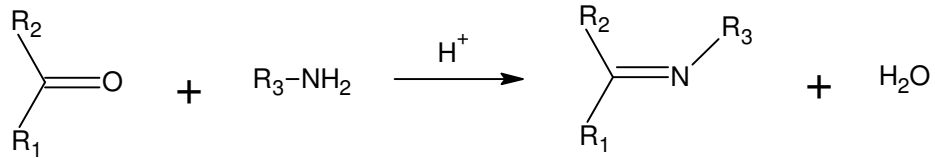
İmin bileşiklerinin en ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biri aminoasit biyosentezinde oynadıkları roldür. İmin bileşikleri α -aminoasitlerin, $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir. α -aminoasitler organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda alınması zorunlu aminoasit içermemesi halinde organizma bazı durumlarda ihtiyaç fazlası bir aminoasidi transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu aminoaside dönüştürülür. Bu işlemde, ihtiyaç fazlası aminoasidin amino grubu, bir *keto*- aside taşınır. Organizma için

çok önemli olan bu transaminasyon reaksiyonunun bir dizi “imin ara ürünü” üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir [7].

Ayrıca bazı imin bileşiklerinin antibakteriyel etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu tür etkiye sahip bileşiklere örnek olarak; 2,3-RR¹C₆H₃OCH₂CONHN:CH(CNR)R” verilebilir. Formülde; R=Cl; R¹=H, R=H; R¹=Me, R¹¹=Ph, 4-MeOC₆H₄, 4-OHC₆H₅, 2-OHC₆H₅, 3-O₂NC₆H₅, 4-ClC₆H₅, 3,4-(OH)₂C₆H₃, 3,4-(MeO)₂C₆H₃ olabilir [6].

2.1.6. İmin Bileşiklerinin Oluşum Mekanizması

Asid katalizörlüğünde yapılan bir reaksiyon için genel reaksiyon şeması;



Şekil 2.2: Bir imin bileşiğinin oluşumu.

şeklinde. Böyle bir reaksiyonun iki ana kademedен oluştuğu belirlenmiştir. Birinci aşamada primer amin ile *Lewis Bazı* olan karbonil bileşiğinin kondensasyonu ile bir “karbonilamin ara bileşiği” oluşurken, ikinci aşamada; karbonilamin ara ürününün dehidrasyonu sonucunda imin bileşiği oluşmaktadır [8].

Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir. Aradaki fark, oksimlerin, hidrazonların ve semikarbazonların aksine imin bileşiklerinin hidrolize yatkın olmalarıdır yani dehidrasyon kademesinin hız belirleyen adım olarak ortaya çıkmasıdır. İmin oluşumu pH’a bağlı bir tepkimedir. Çünkü; mekanizmadaki protonlanmamış serbest aminin karbonil grubuna katılmasında çözelti çok asidik olursa, amin değişimi ihmal edilebilecek kadar azalır. Bu şekilde olduğunda, normalde hızlı bir şekilde gerçekleşen bu katılma yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir. Tepkimede dehidrasyon kademesi, amin katılmasının aksine, asit derişiminin artması ile hızlanır. Yani; asitliğin yüksek olması dehidrasyon kademesinin daha hızlı, fakat aminin katılması basamağının daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalması ile bu olay tersine şekilde yürüyecektir. En uygun pH, bu iki aşırı ucun

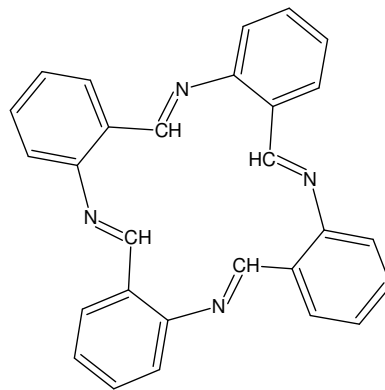
arasındaki 3–4 civarındır. Uygun pH'ta tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'ta aminin bir kısmı protonlanmıştır. Fakat nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin de bulunmaktadır. Bu pH'da yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için gerekli asit vardır [7].

2.1.7. İmin Bileşiklerinin Sentezinde Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin kondensasyon reaksiyonu metal iyonları varlığından etkilenir. Metal iyonları, reaksiyon sonunda oluşan imin bileşikleri ile kompleks verebileceği gibi, kondensasyon reaksiyonundaki bir ara ürünü yakalayıp reaksiyon ürününün farklı olmasına yol açabilmektedirler. Örneğin; metilaminin metal iyonları varlığında α -diketonlarla kondensasyonu imin bileşiklerinin verecek şekilde olurken, metal iyonları bulunmadığı takdirde α -diiminler polimerik kondensasyon ürünlerine dönüşürler.

Burada metal iyonları, reaksiyon yönlendirici ve stereokimyasal seçici rol oynamaktadır. Metal iyonları ligandları kompleks oluşturacak şekilde bir araya getirip, reaksiyonu o yönde yönlendirmektedirler. Bu tür reaksiyonlar kimyada “*kinetik template*” reaksiyonları olarak bilinir ve organik kimyada büyük halkalı bileşiklerin sentezinde kullanılabilirler.

Örnek olarak; o-aminobenzaldehidin kendi kendine kondensasyonu bir trimer verdiği halde, metal iyonları varlığında dört dişli (tetradentat) makrosiklik bir bileşik meydana getirmesidir. Ancak Ni(II) iyonları kullanıldığında, ikinci bir ürün olarak üç dişli bir ürünün *pseudo*-oktahedral yapıda bir nikel kompleksi elde edilir.



Şekil 2.3: Ni(II) varlığında meydana gelen tri-dentat makrosiklik halka.

Benzer metal iyonu yönlendirmesi, β -diketonların, salisiladehid tipi bileşiklerin ve o-hidroksiasetofenonun bis-etilendiamin-Nikel(II)klorür kompleksi ile yapılan reaksiyonlarında da ortaya çıkar [6].

2.1.8. İmin Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Genelde renksiz, saydam katılar olmasına rağmen bazıları renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilir (fenilen mavisi ve naftol mavisi gibi). Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılabilir. Bunun yanında özellikle biyokimya ve analitik kimya açısından da gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, tümör oluşumunu engelleyici gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır [9]. Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk sentezinde katalizör olarak da kullanılabilir. Oluşan imin bileşikleri keskin erime noktalarına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olmaları nedeniyle de metal miktarlarının tayininde de kullanılmaktadırlar. Ayrıca imin bileşikleri fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir [10].

Salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondensasyonu ile meydana gelen imin bileşikleri benzin içinde kullanılarak metalin korozyonunu önlemek amacıyla kullanılır. Polisiloksan ve PVC'nin stabilizasyonu için disalisilidenpropilendiamin kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu imin bileşiğinin nikel çelatının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu rapor edilmiştir [6].

Aminoasitlerden oluşan imin bileşiklerinin; bakır, nikel, krom, kobalt, kalay, çinko, rutenyum, kadmiyum ve demir gibi metal iyonları ile kompleks oluşturucu özelliğe sahip maddelerdir. Bu kompleksler, çeşitli endüstri dallarında kullanılırlar ve kimya biliminin birçok bölümlerini ilgilendiren önemli bir bileşik sınıfıdır. Aminoasitlerden türeyen iminler ayrıca çelat oluştururlar [11].

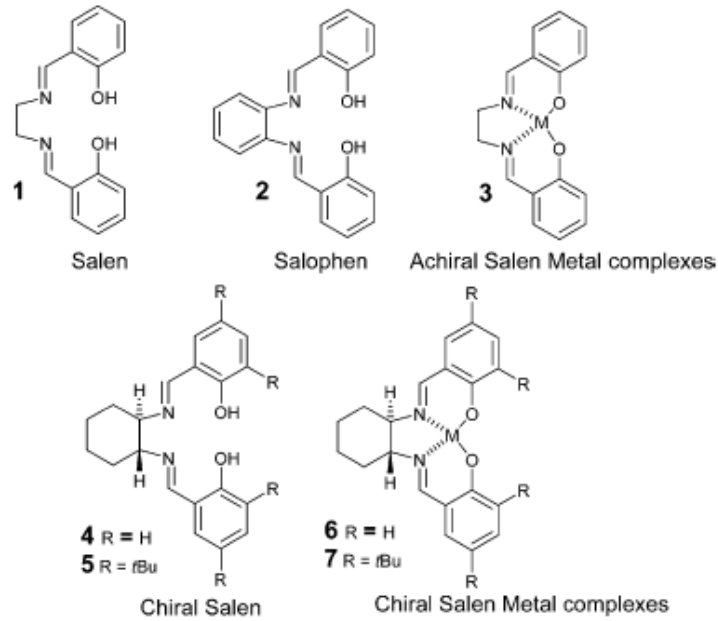
2.1.9. İmin Bileşiklerinin Termokromik ve Fotokromik Etkileri

Katı hal yapı çalışmalarında imin bileşiklerinde aromatik aldehitte orto mevkiinde hidroksil grubunun varlığı hem termokromik hem de fotokromik etkilerin başlıca şartı olarak kabul edilebilir.

Salisilaldehitten türeyen imin bileşikleri $C_6H_5(2-OH)-CH=N-R$ kristal formda hem fotokromik hem de termokromik etki gösterirler. Renk değişimi ya UV uyarımından sonra ya da sıcaklık değişiminden sonra ortaya çıkar. Kristalde aşağıda teklif edilen model planar moleküllerde sıcaklığa duyarlı bir denge olarak termokromizm sergiler; I: Enol formu; düşük sıcaklıklarda stabil, II: Keto formu; yüksek sıcaklıklarda stabil, III: Trans keto formu; yüksek enerjiye dayalı proton transferi planar değildir [12].

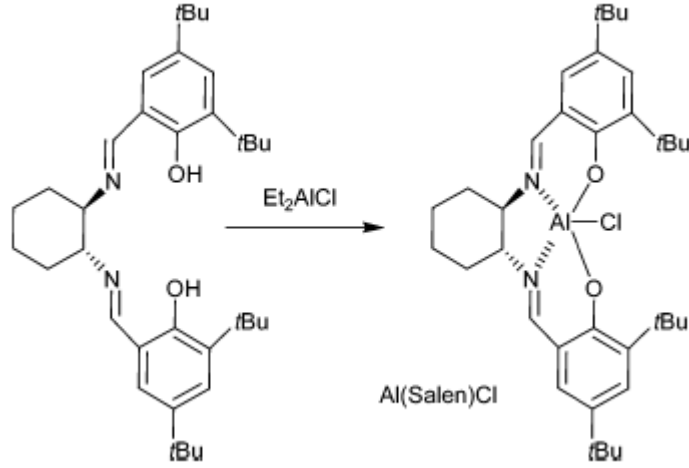
2.2. BİSİMİN BİLEŞİKLERİ (SALENLER)

İki eşdeğer salisilaldehid, bir diamin ile birleştiğinde, özel bir Schiff bazı olan salen ligandları oluşur. Bu salen ligandları porfirinlere çok benzerler ve hazırlanması kolaydır. Salen adının asıl olarak etilendiaminden türeyen tetradentat schiff bazları için kullanılmasına rağmen, daha yaygın olan salen terimi [O, N, N, O] sınıfı tetradentat bis-Schiff bazı ligandları için kullanılır. Aşağıda bazı salen-tipi ligandlar ile metal kompleksleri yapısına dair bazı örnekler verilmiştir [3].



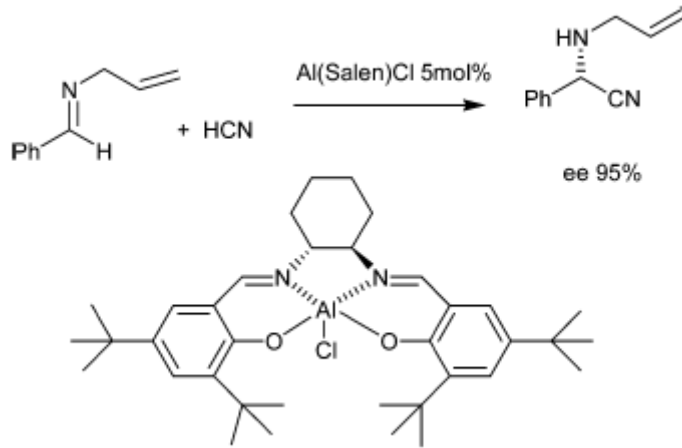
Şekil 2.4: Farklı salen ligandları ve M(Salen) kompleksleri.

Bu schiff bazlarının A grubu metalleri ile de komplekslerine rastlamak mümkündür. Galyum, alüminyum ve indiyum salen metal kompleksleri sentezlenebilmektedir. Reaksiyon, toluen ortamında alkil türevlerinin ilavesiyle gerçekleşmektedir. Alüminyuma ait reaksiyon şeması aşağıda verilmektedir [3].



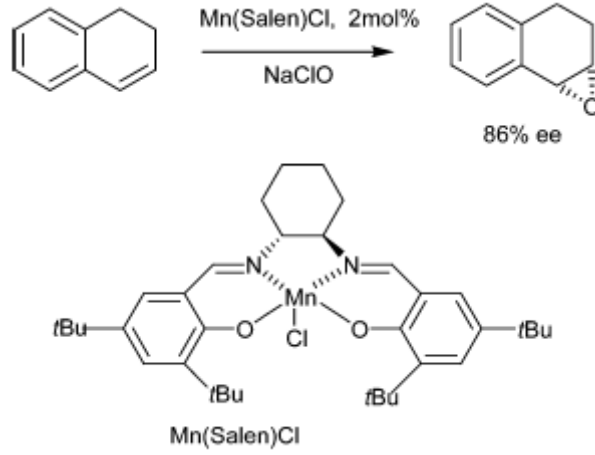
Şekil 2.5: Al(Salen) bileşiklerinin hazırlanması.

Yukarıda görüldüğü gibi hazırlanan Al(Salen) bileşikleri iyi bir katalizör olarak görev yapmaktadır. Buna ilişkin şema aşağıda verilmektedir [10].



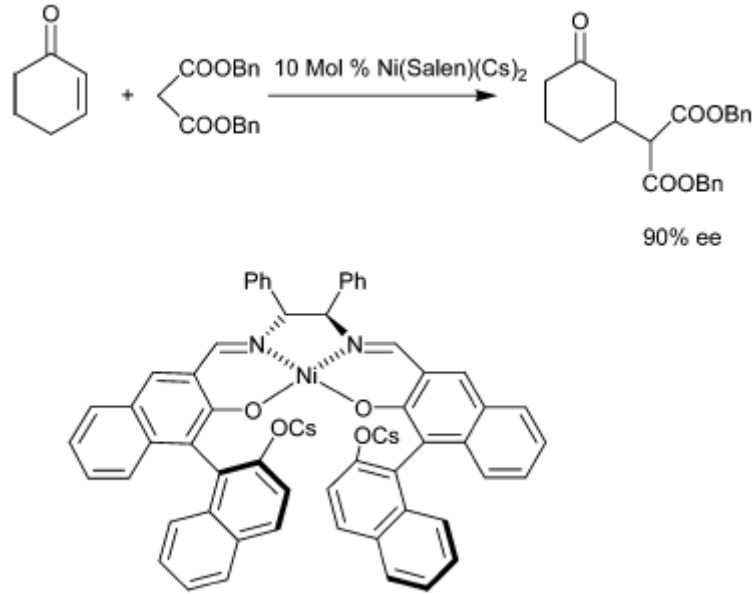
Şekil 2.6: Al(Salen)Cl katalizörlüğünde iminlere hidrojen siyanürün enantioselektif katılımı.

Yapılan diğer bir araştırmada $Mn(OAc)_2$ kullanılarak hazırlanan Mn(II)Salen kompleksleri bazı organik maddelerin sentezinde katalizör olarak kullanılmaktadır. İlgili reaksiyon aşağıda verilmektedir [13].



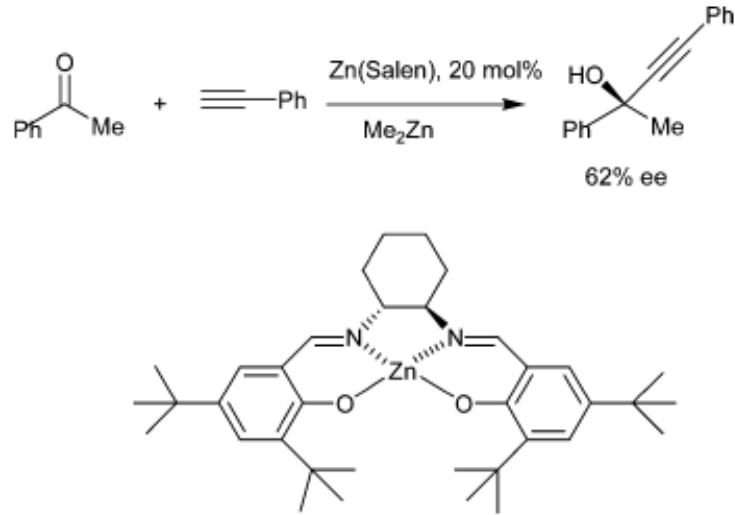
Şekil 2.7: Mn(Salen)Cl desteği ile enantiyoselektif epoksidasyon.

2002’de yapılan bir diğer araştırmada, Ni(salen) ve Zn(salen) kompleksleri sentezlenmiştir. Ni(salen) komplekslerinin diğer metallerle oluşturduğu değişik kompleks formları katalizör olarak kullanılır. Kompleksin yapısı ve kataliz reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir [13].



Şekil 2.8: İki metalli Ni(Salen) kompleksi vasıtasıyla Michael katalizli katılma.

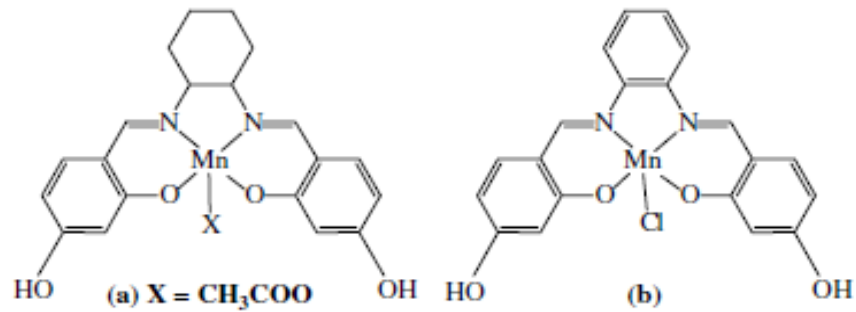
Zn(Salen) kompleksleri de karışık kompleks veya monomoleküler halde yine bazı organik maddelerin sentezinde katalizör olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.9: Zn(Salen) desteği ile ketonların katalitik enantioselektif alkyllenmeleri.

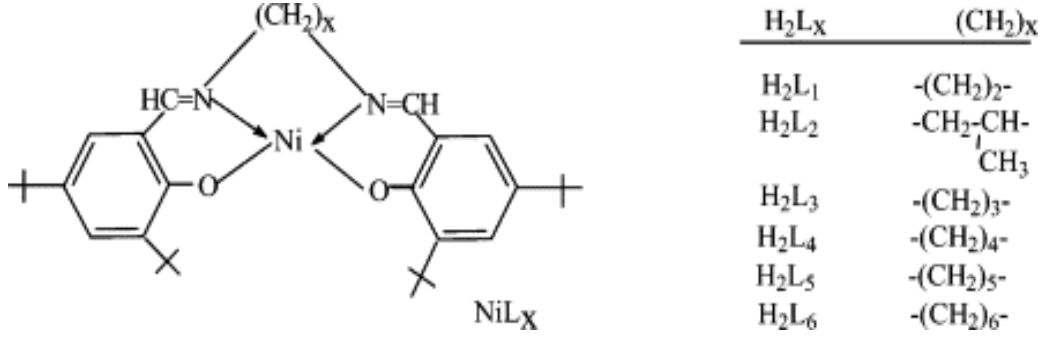
Porfirine bağlı demir bulunduran bir çok enzim, oksidasyon, izomerizasyon, redüksiyon olmak üzere pek çok farklı reaksiyonu kataliz edebilmektedir. Bu bilgiden yola çıkarak yapılan bir araştırmada Edulji ve arkadaşları, hidrate FeCl_3 kullanarak bir katalizör görevi gören $\text{Fe}(\text{Salen})\text{Cl}$ kompleksi sentezlemişlerdir [14].

2004'de yapılan başka bir araştırmada aldehid kısmında hidroksil grubu bulunduran Mn(III) salen kompleksleri, havada oksitlenmiş karbon üzerine taşınmış ve bu yeni geliştirilen Mn(III) salen materyalinin katalitik aktivitesi ACN de stiren epoksidasyonunda test edilmiştir. Katalitik aktivitesinin olduğu ve katalitik aktivitenin azalmadan kullanılabileceği görülmüştür. Mangan komplekslerinin yapıları aşağıda gösterilmiştir [15].



Şekil 2.10: Mn(III) salen katalizörleri: (a) $[\text{Mn}(4\text{-OHsalhd})\text{CH}_3\text{COO}]$ ve (b) $[\text{Mn}(4\text{-OHsalophen})\text{Cl}]$.

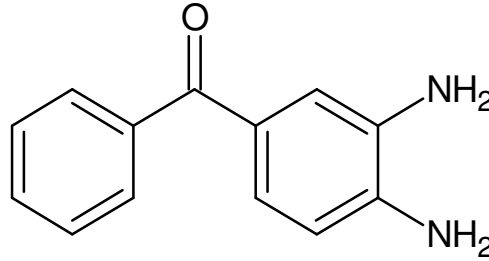
Bir bisimin örneği ile ilgili yapılan bir araştırmada Ni(II)'nin N,N' -polimetilen-bis(3,5-Bu^t salicylaldimine) türevi Schiff bazı ile kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen molekül aşağıdaki gibi gösterilmiştir [16].



Şekil 2.11: Ni(II) nin N,N' -polimetilen-bis(3,5- Bu^t salicylaldimine) türevi ligandı ile sentezlenen kompleks yapısı.

2.3. 3,4-DİAMİNOBENZOFENON

2.3.1. Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri



Şekil 2.12: 3,4-Diaminobenzofenon' un yapısı.

Kapalı Formülü: C₁₃H₁₂N₂O

Adlandırılması: 3,4-diaminobenzofenon
(3,4-Diaminofenil)fenilmetanon

Formül Ağırlığı: 212.25 g/mol

Erime Noktası: 116-119°C

CAS No: 39070-63-8

Elementel Analizi (%): C(73.56%) H(5.70%) N(13.20%) O(7.54%)

Sudaki Çözünürlüğü: 410 mg/L (20°C'de)

Tutuşma Sıcaklığı: 550°C

- Etanol, 1,4-Dioxan, THF, metanol, DMSO ve asetonda soğukta kolay çözünür. Toluen'de sıcakta tamamen çözünür. Petrol eteri, N-hexan'da sıcakta az çözünür.
- Sarı renkli toz halindedir.

2.3.2. Sentezi

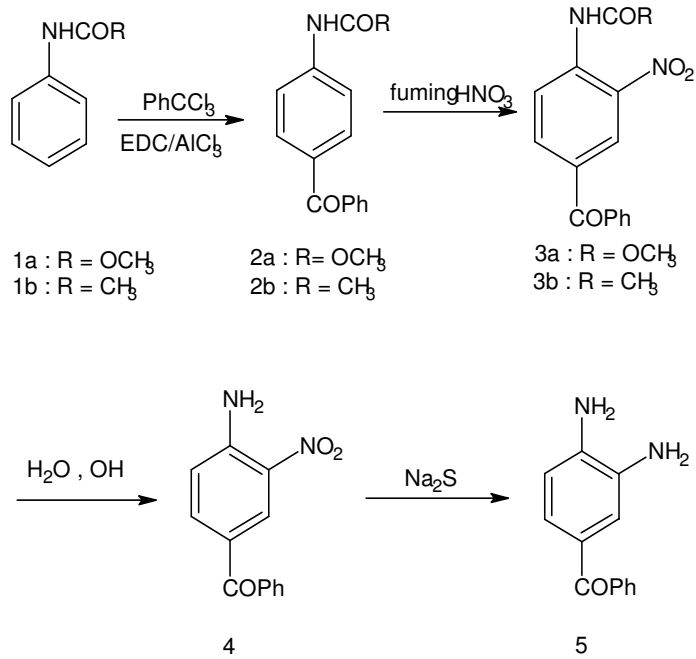
2.3.2.1. I. Sentez Yöntemi

3,4-(H₂N)₂C₆H₃COR, NaOH ya da KOH tarafından aktive edilmiş Al₂O₃ üzerinde hazır bulunan platin katalizörü içindeki 3,4-(O₂N)(H₂N)C₆H₃COR'nin hidrasyonu ile hazırlanmıştır. Bu, Me₂CHOH ve p-butirolacton içindeki 3,4-(O₂N)(H₂N)C₆H₃COPh hidrogenasyonu, 120°C' de ve 30 atm' de Pt katalizörlüğünde % 97.21 3,4-diaminobenzofenon vermiştir.

2.3.2.2. II. Sentez Yöntemi

RC₆H₄COC₆H₃(NH₂)₂, (NH₄)₂S ya da alkali sülfat ile RC₆H₄COC₆H₃(NH₂)NO₂ nin indirgenmesi yöntemiyle hazırlanmıştır. 3,4-(O₂N)(H₂N)C₆H₃COPh ve Na₂S in 1.5 saat aq.MeOH içindeki reflüksün 50°C' de tanımlanmasının ardından H₂O ile seyreltilmesi % 96 3,4-(H₂N)₂C₆H₃COPh vermektedir.

2.3.2.3. III. Sentez Yöntemi



Şekil 2.13: 3,4-Diaminobenzofenon' un sentez şeması.

Metil N-(4-benzolfenil)karbamid (2a): Etilen klorid (250 ml) içindeki susuz alüminyum kloridin (40 g, 0.3 mol) soğutulmuş (0-5 °C) çözeltisine 15 dakika içinde benzotriklorid (21.5 g, 0.11 mol) eklenmiştir. Bunu yarım saat içinde 1a (15.1 g, 0.1 mol) nın eklenmesi takip etmiştir. Reaksiyon karışımı 5 saat karıştırılmıştır. Reaksiyonun tamamlandığı, petrol eteri ve etil asetat (4:1) tan oluşan yürütücü karışımının kullanıldığı silikajel üzerinde TLC yapılarak kontrol edilmiştir. Reaksiyon karışımı 500 g eritilmiş buz ve derişik HCl (10 ml) içine aktarılmıştır. Sonuçta oluşan karışım yarım saat 70°C de karıştırılmıştır. Soğutmadan sonra, organik katman ayrılmış, su ile yıkanmış (3 x 250) ve kurutulmuştur. Çözücü destilasyonla uzaklaştırılmıştır ve sonuçta oluşan ürün (2a), aseton ve petrol eteri (1:1) karışımından kristallendirilmiştir. Krem beyaz rengine benzeyen kristaller elde edilmiştir (24.9, % 98), m.p. 160°C.

Metil N-(4-Benzol-2-nitrofenil)karbamid: Bir buzla soğutulan (0-5°C) metil N-(4-benzolfenil)karbamed (25.5 g, 0.1 mol) çözeltisi yarım saat içinde nitrik aside (9.45 g, 0.15 mol) eklenmiştir. Sıcaklığı 15 dakikada 25°C' ye ulaştırılmaya çalışılmıştır. Karışan reaksiyon yarım saat boyunca 25°C' de tutulmuştur, sonra buz içine aktarılmış ve böylece ürün elde edilmiştir. Ürünün metanolden kristallendirilmesiyle 28.8 g (% 96) kahverengimsi yeşil iğneler şeklinde 3a elde edilmiştir, m.p. 300 °C.

4-Amino-3-nitrobenzofenon(4): Metil karbamed (3a, 30 g, 0.1 mol)' a, 5 ml su içeren 100 ml % 6 lık metanolik sodyum hidroksit çözeltisine bir katı gibi yavaşça katılmıştır. Karışan reaksiyon 3 saat ısıtılarak reflüks edilmiş ve fazlalık metanol, destilasyonla uzaklaştırılmıştır. Kalan kısım su içine akıtılmış ve ürün 4 ayrılmıştır. Ürün toplanmıştır ve metanolden kristallendirilmiştir, yeşil iğneler şeklinde kristaller elde edilmiştir, verim 22.7 g (% 94). m.p. 140 °C.

3,4-Diaminobenzofenon(5): Sodyum sülfid heksahidrat (60.1 g, 0.25 mol), 250 ml sıcak suda çözülmüştür ve temiz çözelti vermesi için süzümüştür. 50 ml su içindeki 4-Amino-3-nitrobenzofenon (4) (24.2 g, 0.1 mol), 85 °C de ısıtılmıştır ve buna damla damla sodyum sülfat ilave edilmiştir (4 saat). Karışım 5 saat boyunca karıştırılarak reflüksle ısıtılmıştır, soğutulmuştur, su ile seyreltilmiştir ve ayrılan ürün toplanmıştır. Benzen ve petrol eteri (1:1) karışımından kristallendirilmesiyle 19.1 g (% 90) **5** meydana getirilmiştir. m.p. 115 °C.

2.3.3. Bazı Türevlerinin Sentezi

2.3.3.1. 3,4-Diaminobenzofenon' dan Çıkılarak Dihidro-1,5-benzodiazepin, Kinoksalin ve Benzomidazol Sentezleri

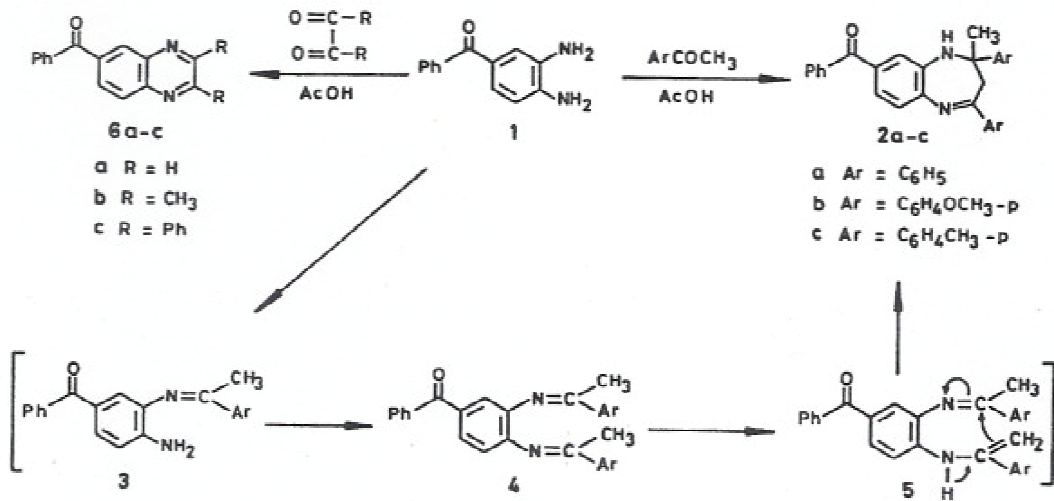
Dihidro-1,5-benzodiazepin' in sentezi, 8-benzol-2,3-dihidro-1H-1,5-benzodiazepin mineral asit varlığındaki 4-benzol-o-fenilenediamin(3,4-diaminobenzofenon) ve asetofenondan gerçekleştirilmiştir.

2,4-Diaril-8-benzol-2-metil-2,3-dihidro-1H-1,5-benzodiazepin (2a-c) sentezi:

(0.01 mol) 3,4-diaminobenzofenon (1) ile uygun esetofenon (0.02 mol) karışımı asetik asit içinde oda sıcaklığında 5 saat karıştırılır, soğuk su içine akıtılır ve dihidrodiazapin bileşikleri (2a-c) veren nötral aliminyum üzerinde kromotografik sütunda kristalin madde oluşması için amonyak ile nötrale edilir.

2,3-disüstitue-6-benzolkinoksalin (6a-c) sentezi:

20 ml asetik asit içindeki 3,4-diaminobenzofenon (1) (0.01 mol) çözeltisine, oda sıcaklığında, asetik asit içindeki uygun 1,2-diketon (0.01 mol) çözeltisi eklenir. Reaksiyon karışımı 4 saat karıştırılır, soğuk su içine akıtılır, nötrale edilir ve bileşikler elde edilir.



Şekil 2.14: 2,3-disüstitüe-6-benzokinoksalin sentez şeması.

5,6-benzol-2-benzilbenzimidazol sentezi:

Daimin, 3,4-diaminobenzofenon (2.12 g, 0.01 mol) minimum miktarda asetik asit içinde çözülür ve dibenzilketon (2.10 g, 0.01 mol) tamamen karışana kadar ilave edilir. 5 saat sonra karışım soğuk su içine akıtılır ve amonyak ile nötralize edilir. Kromatografi üzerinde (7) oluştuğu görülür.

5,6-benzol-2-metilbenzimidazol sentezi:

3,4-diaminobenzofenon (2.12 g, 0.01 mol) ve metilbenzilketon (1.34 g, 0.01 mol) karışımı 150 °C de 4 saat kaynatılır. Oluşan madde, bileşiği vermek üzere kromatografi ile saflaştırılmıştır.

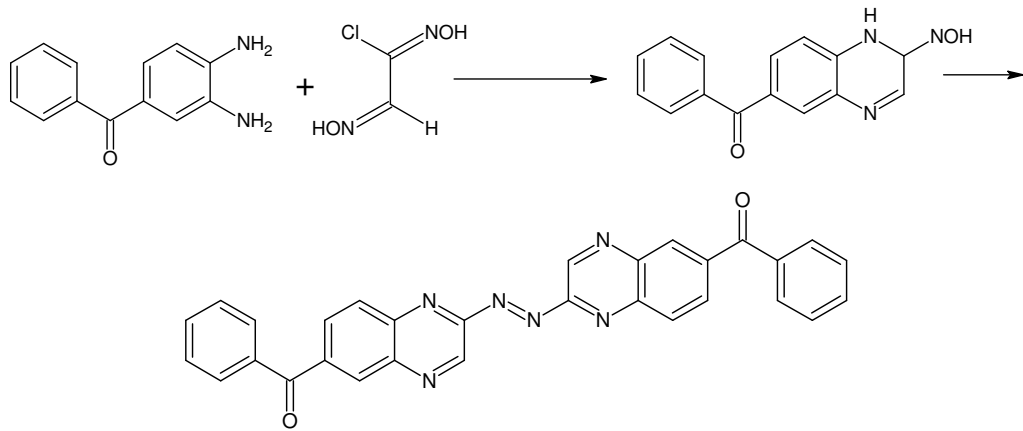
5,6-benzil-2-etil-2-metil-2,3-dihidrobenzimidazol sentezi:

3,4-diaminobenzofenon (2.12, 0.01 mol) etilmetilketon (10 g) içinde 5 saat reflüks edilir. Ketonun fazlası destile edilir ve nötral aluminyum içinden geçirilerek kalan aktarılır. Bu şekilde bileşik sentez edilir.

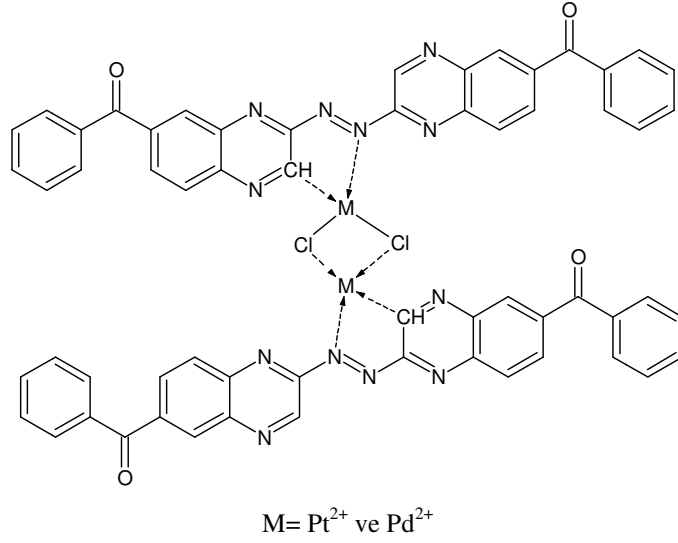
2.3.4. Metal Kompleksleri

2.3.4.1. 2,2'-azobis-(7,7'-bis-benzol-kinoksalin) Ligandının Sentezi ve Pt^{2+} ve Pd^{2+} Komplekslerinin Hazırlanması

1999 yılında yapılan bir çalışmada; 3,4-diaminobanzofenonun simetrik olarak dinükleer Pt^{2+} ve Pd^{2+} kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandın reaksiyon şeması ve sentezlenen kompleksler aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.15: 2,2'-azobis-(7,7'-bis-benzol-kinoksalin) ligandının sentez şeması.

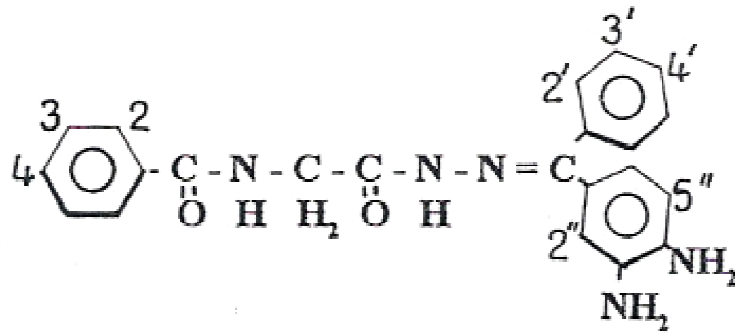


Şekil 2.16: 2,2'-azobis-(7,7'-bis-benzol-kinoksalin) ligandının Pt²⁺ ve Pd²⁺ komplekslerinin yapısı.

2.3.4.2. N-(3,4-diaminobenzofenonimin)-2-benzomido-etanamit Sentezi ve Ln(III) Kompleksinin Hazırlanması

DAB ile ilgili yapılmış bir başka çalışmada 3,4-diaminobenzofenonun karbonil grubundan reaksiyona girerek oluşturulan ligand sentezi yapılmıştır.

Ligand N-(3,4-diaminobenzofenonimin)-2-benzomido-etanamit ile dabbe, 3 değerlikli lantinit metalleri ile (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy ve Y) Ln(III) metal kompleksleri [Ln(dabbe)₂Cl₃].4H₂O sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Kompleksler, elementel analiz, elektriksel iletkenlik, manyetik hassasiyet, kızıl ötesi ve NMR (¹H, ¹³C, ¹³⁹La) spektral teknikleri ile aydınlatılmıştır. Çeşitli bağ parametreleri Pr(III), Nd(III), Sm(III) ve Dy(III) komplekslerinin elektronik spektrumundan hesaplanmıştır ve komplekslerdeki zayıf kovalent bağ oluşumu gösterilmiştir.

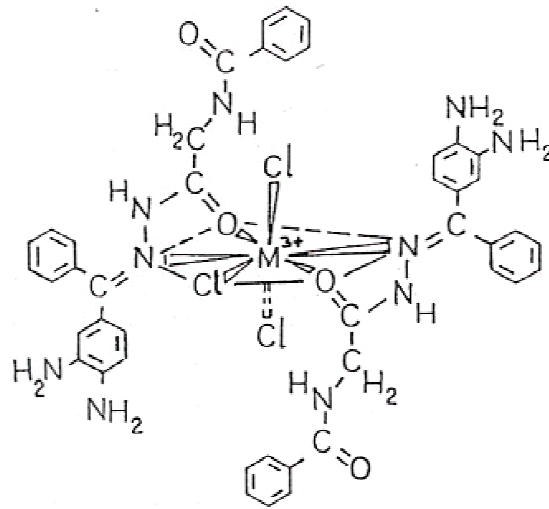


Şekil 2.17: Bis(N-(3,4-diaminobenzofenonimin)-2-benzamido-etanamit) yapısı.

Bis(N-(3,4-diaminobenzofenonimin)-2-benzamido-etanamit) lantanit(III)klorür hidratlar, $[Ln(dabbe)_2Cl_3] \cdot 4H_2O$, uygun metal klorürün mutlak etanol solüsyonları (20 mL’de 0.74 g, 2.0 mmol kuru etanol) ve dabbe (20 ml’de 1.54 g, 4.0 mmol kuru etanol) ile beraber karıştırılması ve reaksiyon karışımının geri akışıyla hazırlanmıştır. Sonuçta oluşan açık solüsyonun hacmi 10 mL’ye azaltılmıştır ve solüsyon oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sonuçta oluşan solüsyona 10 mL asetonitril’in eklenmesi yumuşak bir katı vermiştir her durumda. Bu prosesin çoklu tekrarları sonunda, filtreden çıkarılmış ve diklormertan solüsyonundan tekrar kristalize edilmiş ve oda sıcaklığında bir desikatörde kurutulmuş asetonitril ve metanol karışımı ile defalarca yıkanmış ve filtreden çıkarılmış kristal komplekslerini vermiştir.

Metal iyonları, organik maddenin su ile yok edilmesinden sonra, eksilenol turuncunun indikatör olarak kullanarak EDTA titrasyonu ile volumetik olarak belirlenmiştir. Komplekslerin asit hidrolizine maruz bırakılmasından sonra, hidrazin volumetrik olarak belirlenmiştir. Nitrojen mikro analiz edildiğinde, klorür gravimetrik olarak $AgCl$ şeklinde belirlenmiştir. Var olan komplekslerdeki su içeriği, kompleksleri $80-160^\circ C$ aralığının üzerinde ısıtılmasıyla çıkan ağırlık kaybı ile belirlenmiştir.

Elde edilen bu ligand 1:2 oranında $Ln(III)$ ile reaksiyona girerek değişik kompleksleri sentez edilmiştir. Oluşan kompleksin genel gösterimi aşağıdaki gibidir.



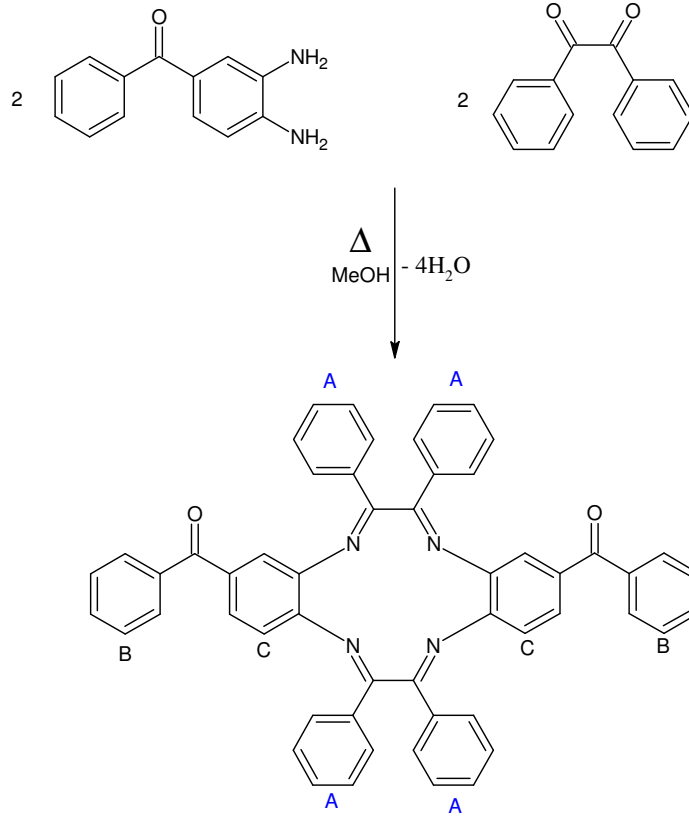
Şekil 2.18: Bis(N-(3,4-diaminobenzofenonimin)-2-benzamido-etanamit)’ in $Ln(III)$ ’ ler ile oluşturduğu kompleksin genel yapısı.

Hazırlanmış bütün kompleksler oda sıcaklığında kısmen higroskopik ve metanol, etanol, piridin, dimetilformamit (DMF) ve dimetilsülfoksitte (DMSO) çözünebilir. 10^{-3} M DMSO solüsyonlarındaki komplekslerin molar iletkenlik verileri, komplekslerin elektrolitik olmayan türüne uygun $22.4-33.7 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ aralığında bulunmaktadır. $80-130^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında gösterilen kompleksler ile ağırlık kaybı gösterimi dört su molekülüne uygundur.

2.3.4.3. 3,4-Diaminobenzofenon' un Benzil ile Makrosiklik Ligand Oluşturması ve Oluşan Ligandın Metal Kompleksleri

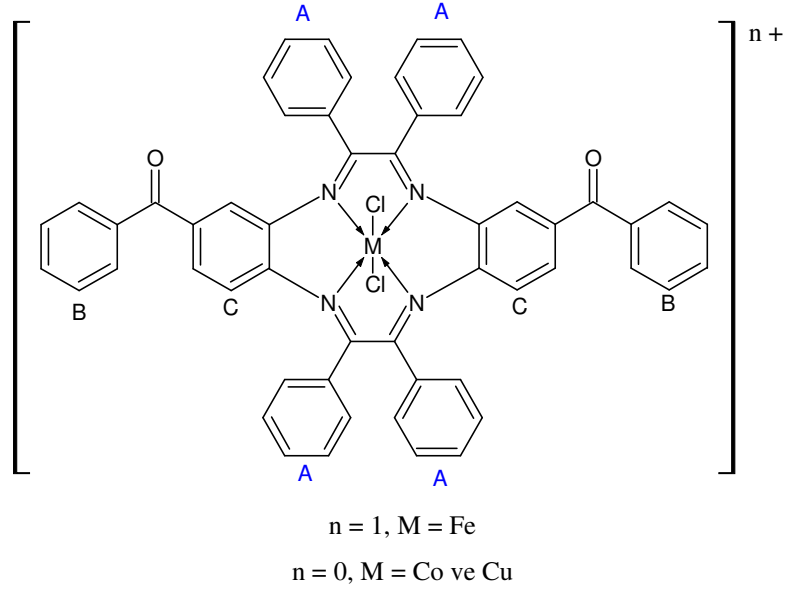
1998' de bir diğer araştırmada 3,4-diaminobenzofenonun diketon (benzil) ile makrosiklik ligandı oluşturulmuş ve oluşan ligandın metal kompleksleri sentezlenmiştir. Kompleksler 1:1 oranında ligand ve FeCl_3 anhidridleri, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yada $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak metanol ortamında sentezlenmiştir. Ligandın sentez şeması ve sentez reçetesi aşağıda gösterilmiştir.

25 cm^3 metanol içinde 1:1 molar oranında ve sürekli karıştırarak çözülmüş benzil (0.84 g, 4 mmol) çözeltisine 3,4-diaminobenzofenonun metanolik çözeltisi (25 cm^3) 2 saatlik periyod üzerinde yavaşça ilave edilir. Çözelti 12 saat karıştırılarak reflüks edilir. Karışan reaksiyon buharlaştırılır yeşil katı bir ürünün oluşması için 48 saat bekletilir. Ürün süzülür, metanol ile birkaç kez yıkanır ve vakumda 140°C ' de kurutulur.



Şekil 2.19: 3,4-diaminobenzofenonun benzil ile oluşturduğu makrosiklik ligandın oluşum şeması.

Eşit miktarda MeOH (25 cm^3) içindeki FeCl_3 anhidridleri, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ya da $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) ve MeOH (25 cm^3) içinden alınan ligand L (1 mmol), 15 saat boyunca sürekli takip edilerek ve karıştırılarak reflüks işlemiyle reaksiyona sokulurlar. Mikrokrystal ürünlerin izolasyonuna yön verecek oluşan reaksiyon karışımı sürekli olarak buharlaştırılmalıdır. Oluşan ürün süzülür, birkaç kez metanol ile yıkanır ve kurutulur. $[\text{FeCl}_2]\text{Cl}$, $[\text{CoLCl}_2]$, $[\text{CuLCl}_2]$ kompleksleri sentez edilmiştir.



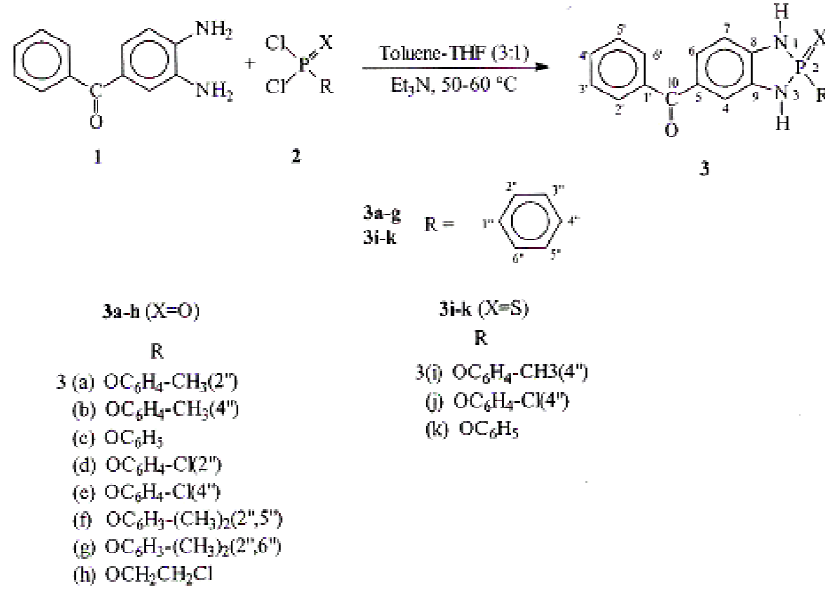
Şekil 2.20: Benzil ile oluşan makrosiklik ligandın Fe^{3+} ile oluşturduğu kompleksin genel gösterimi.

2.3.5. Antimikrobiyal Aktiviteye Sahip Bileşikler

3,4-Diaminobenzofenon ile sentez edilen ligandlarda antimikrobiyal özelliklere rastlanmıştır.

3,4-Diaminobenofenun ile sentez edilen 2-ariloksi/2-kloro etoksi 2,3-dihidro-5-benzol-1H-1,2,3-benzadiazafosfol 2-oksidi (**3a-h**) nın önemli antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur.

Antimikrobiyal aktivite: Literatür tekniğine göre [17], Griseofulvini 10 ve 20 μg 'lık iki farklı konsantrasyonda standart olarak kullanarak 3a-e ve 3i bileşenleri *Aspergillus flavus*, *Penicillium notatum*, *Helminthosporium anomalum* ve *Fusarium oxysporum* üzerinde antifungal aktivite göstermiştir. Çoğu bileşen, bütün mantarlara karşı önemli toksisite göstermiştir. Antibakteriyel faaliyet *Bacillus subtilis* ve *Klebsiella pneumoniae*' de rapor edilen prosedürü [18] kullanılarak tayin edilmiştir. 3d, 3e ve 3i bileşenleri, yukarıda sözü edilen bakterilere karşı güçlü bir aktivite göstermiştir.



Şekil 2.21: Antibakteriyel ve antifungal aktivite gösteren bileşiklerin sentez şeması ve genel gösterimi.

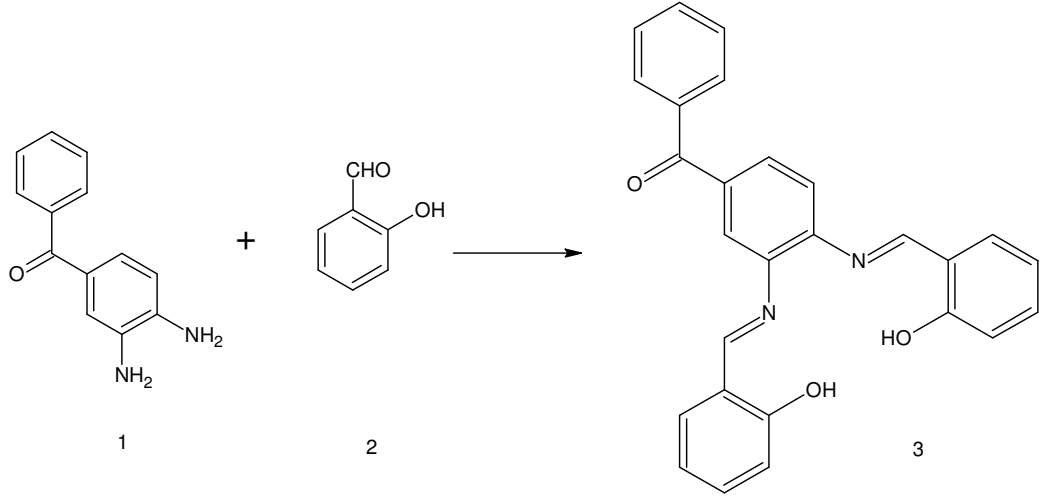
2-(2'',6''-Dimetilfenoksi)-2,3-dihidro-5-benzol-1H-1,2,3-benzodiazafosfol 2-okside (3g)

2'',6''-Dimetilfenil fosforo diklorat (2 g, 0.476 g, 0.002 mol)' ın 25 ml kuru toluen içindeki çözeltisi, 10 ml tetrahidrofuran ve 30 ml kuru toluen içinde çözülmüş trietilamin (0.404 g, 0.04 mol) ve 3,4-diaminobenzofenon (0.424 g, 0.02 mol)' un karışan çözeltisine 20 dakika içinde damla damla ilave edilmiştir. Ekleme tamamlandıktan sonra, karışımın sıcaklığı yavaşça oda sıcaklığına yükseltilmiştir ve 2 saat karıştırılmıştır. Karışan reaksiyon sıcaklığı 50-60 °C ye ısıtılmış ve sıcaklık korunarak 4 saat karıştırılmıştır. Reaksiyonun tamamlandığı İTK ile gözlemlenmiştir. Toluende çözünmeyen yoğunlaşmış ürün süzülerek ayrılmıştır. Elde edilen yapışkan katı, kalan az miktardaki trietilamin hidrokloridi uzaklaştırmak için su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. elde edilen katı, sulu 2-propanolden kristellendirilmiştir. Verim % 57, Erime noktası: 293-295 °C bulunmuştur.

2-ariloksi/2-kloro etoksi 2,3-dihidro-5-benzol-1H-1,2,3-benzodiazafosfol 2-okside (3a-h)

2.3.6. 3,4-Diaminobenzofenon' dan Türetilen Mono Ve Bisimin Schiff Bazları ve Kompleksleri

2.3.6.1. Simetrik Bisimin Schiff Bazı Olan {3,4-bis[(2-hidroksi(benziliden) amino)fenil]fenil Metanon Sentezi



Şekil 2.22: {3,4bis[(2-hidroksi(benziliden) amino)fenil]fenil metanon sentez şeması.

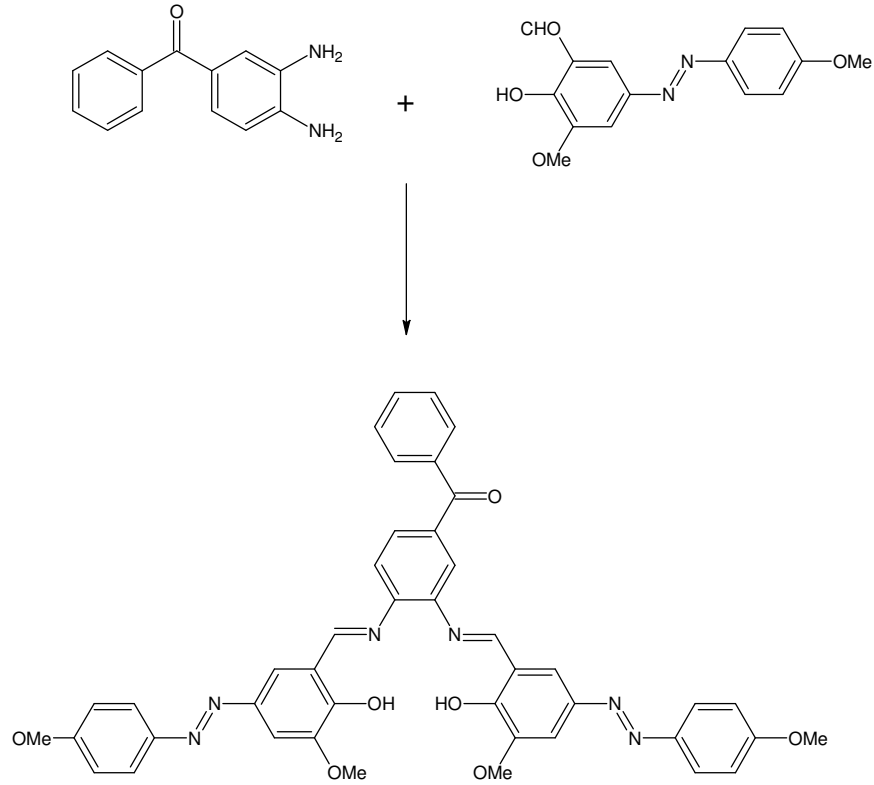
(3,4-diaminofenil)fenil metanon **1**, 2-hidroksibenzaldehid (salisilaldehid) **2**, kuru diklormetan içinde oda sıcaklığında 5 saat karıştırılmıştır. Çözelti uçurulmuş ve ele geçen turuncu katı formundaki bileşik **3** etanolden kristallendirilmiştir (3.41 g, 81.30 %). Erime noktası: 159-161 °C, IR (KBr)(cm⁻¹): 1600 (C=N), 1650 (CO), 3100-3300 (OH), ¹H-NMR(CDCl₃)(250MHz) (ppm): 6,95-7,76(16H,m,4Ph), 8.59(2H,s,N=CH), 12,71(2H,br. OH), ¹³C-NMR(CDCl₃) (62,90 MHz) (ppm): 115,00-144,25 (aromatik karbonlar), 159,45 (C–OH), 163,05 (C=N), 193,00 (CO).

2.3.6.2. Simetrik Bisimin Schiff Bazı Olan {3,4-bis[(2-hidroksi-3metoksi-5-(4-metilfenilazo)benzilidin]-amino}fenil Metanon Sentezi

Schiff bazları, değişim reaksiyonları, halka eklenmesi, halka kapanması vb. bioaktif ve endüstriyel bileşiklerin içinde substratlar gibi kullanılmaktadırlar. İlaveten, schiff bazlarının antibakteriyel, antimantar, antitümör ve bitkileri öldürmesi gibi biyolojik aktivitelere sahip olduğu bilinmektedir.

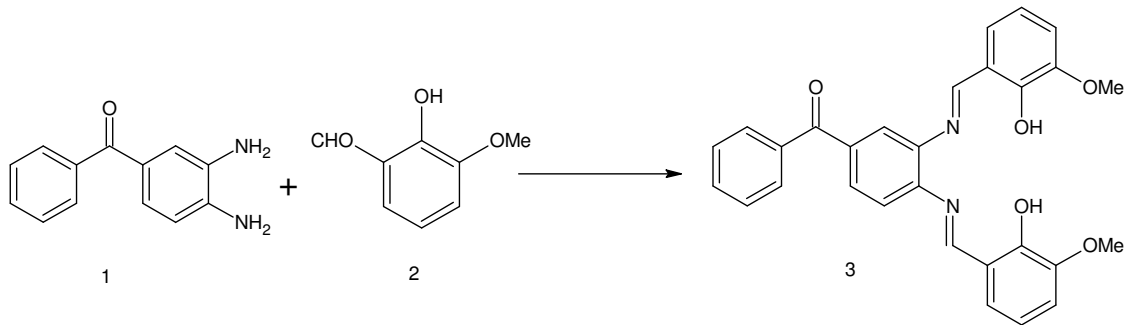
Schiff bazları, bazı ligandların kompleks reaksiyonlarında ligand gibi kullanılmaktadır. Azo bileşikleri, geniş ölçüde boya ve pigmentler gibi kullanılmaktadır.

Aromatik azo bileşiklerinin kullanıldığı diğer bir alan, pH, redoks ya da kompleksometrik titrasyon içinde indikatör olarak kullanılan bazı bileşiklerin olduğu analitik kimyadır. Diğer yandan azo bileşikleri antibakteriyal, pestisidal aktiviteleri içeren biyolojik etki gösterirler. Bu etkilere bakılarak yeni bir kompleksometrik etki ve biyolojik potansiyel gösteren azo schiff bazı sentezlenmiştir.



Şekil 2.23: {3,4bis[(2-hidroksi-3metoksi-5-(4-metilfenilazo)benzilidin]-amino}fenil metanon sentez şeması.

2.3.6.3. Simetrik Bisimin Schiff Bazı Olan Salen Türevi {3,4-bis[2-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino]fenil} fenil Metanon Sentezi



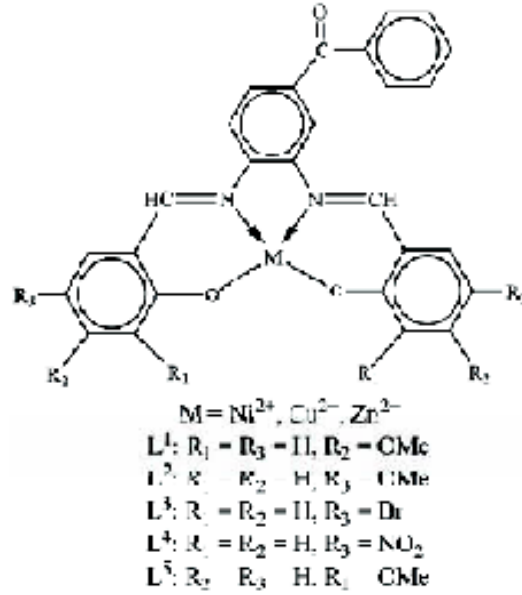
Şekil 2.24: {3,4-bis-[2-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino]fenil} fenil metanon sentez şeması.

o-vanilin' in 2, kuru diklormetandaki çözeltisine ard arda 3,4-diaminobenzofenon ve magnezyum sülfatın oldukça fazlası ilave edilmiştir. Elde edilen karışım, oda sıcaklığında 8 saat karıştırılmıştır. Elde edilen ham schiff bazı etanolden kristallendirilmiştir ve turuncu renkli katı Schiff bazı **3** elde edilmiştir

2.3.6.4. 3,4-Diaminobenzofenon' dan Türetilen Bazı Yeni Asimetrik Diimino Tetrudentat Schiff Bazı Sentezi Karakterizasyonu ve Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Kompleksleri

3,4-diaminobenzofenon ile salisilaldehit türleri reaksiyonlarıyla bazı yeni simetrik diimino tetrudentat schiff bazı ligandları sentezlendi. Örneğin; [3,4-bis(((2-hidroksi-4-metoksifenil)metilen)amino)fenil)]fenilmetanon (L^1), [3,4-bis(((2-hidroksi-5-metoksifenil)metilen)amino)fenil)]fenilmetanon (L^2), [3,4-bis(((5-bromo-2-hidroksifenil)metilen)amino)fenil)]fenilmetanon (L^3), [3,4-bis(((2-hidroksi-5-nitrofenil)metilen)amino)fenil)]fenilmetanon (L^4). Ayrıca bir tetrudentat schiff bazı ligandı olan [3,4-bis(((2-hidroksi-3-metoksifenil)metilen)amino)fenil)]fenilmetanon (L^5) sentezlendi. Elde edilen schiff bazıları ve bunların Ni(II), Cu(II), Zn(II) kompleksleri elde edildi.

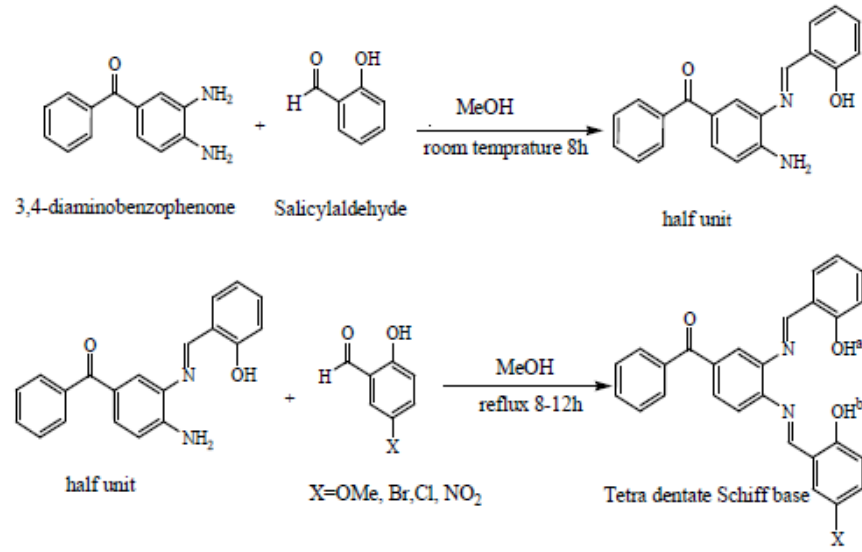
L^1 , L^2 , L^3 , ün Ni(II), Cu(II), Zn(II) kompleksleri istenilen schiff bazı ligandı metanol ve kloroformda sıcakta çözüldü. Uygun metal asetat hidratları metanolde sıcakta çözünerek çözeltiye ilave edildi. Karışım L^1 , L^2 , L^3 için 3 saat reflüks edilir. Elde edilen çökelti metanolde kristallendirildi ve vakum altında kurutuldu. L^4 ün Ni(II), Cu(II), Zn(II) kompleksleri benzer şekilde hazırlandı. Farklı olarak schiff bazı ligandı sıcak metanol (15 cm^3) ve DMF (20 cm^3) karışımında çözüldü. L^5 in aynı metal kompleksleri benzer metotla yapıldı ama ligand oda sıcaklığında metanolde çözüldü. Kompleksin genel yapısı (Şekil 2.25) te gösterilmiştir.



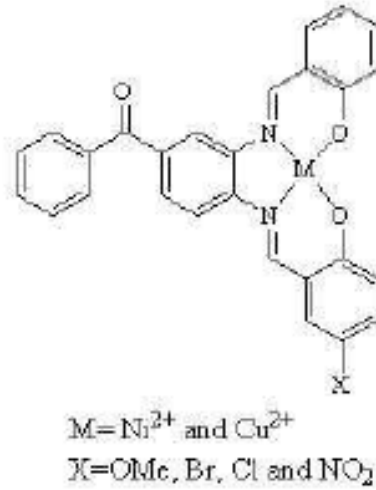
Şekil 2.25: 3,4-diaminobenzofenonun salisilaldehid türevi bazı ligand ve komplekslerinin genel yapısı.

2.3.6.5. 3,4-Diaminobenzofenon' dan Türetilen Bazı Yeni Asimetrik Diimino Tetradentat Schiff Bazı Sentezi Karakterizasyonu ve Ni(II), Cu(II) Kompleksleri

3,4-diaminobenzofenon' dan elde edilen bazı yeni asimetrik bisimino Schiff bazları, (N-salisiliden-N'-5-OMe.salisiliden)-3,4-diaminobenzofenon ($H_2sal-5-OMe.sal.dabp$) (H_2L^1), ($H_2sal-5-Br.sal.dabp$) (H_2L^2), ($H_2sal-5-Cl.sal.dabp$) (H_2L^3) ve ($H_2sal-5-NO_2.sal.dabp$) (H_2L^4) ve Ni (II) ve Cu (II) komplekslerinin sentez ve elementel analizi, IR, 1H NMR, UV-Vis spektrumları ve kütle spektrumları ile karakterize edilmiştir.Sentez şeması aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.26: 3,4-diaminobenzofenonun salisilaldehidle oluşturduğu ligandların sentez şeması.



Şekil 2.27: 3,4-diaminobenzofenonun salisilaldehidle oluşturduğu ligandın Ni(II) ve Cu(II) kompleksinin genel yapısı.

2.4. ÇİNKONUN BİYOLOJİK ÖNEMİ

Çinko, yıldızı son yıllarda parlayan bir elementtir. Etkileri ve önemi yeni yeni anlaşılmaya başlamıştır. 100 den fazla enzimin yapısına girmesinin yanında vücut işlevlerinde en fazla rol alan elementtir.

İnsan bedeninde toplam olarak 2-2,5 mg bulunur. Demirden sonra yoğunluğu en fazla olan ikinci maddedir. Toprakta bulunur. Fakat suda eriyebilmesi nedeniyle kolay olarak da topraktan kaybolabilir. Diğer bir çok element ve vitamin gibi pişirme esnasında suya geçer. Özellikle sebzelerden yiyecek hazırlanırken pişirme suyu tüketilmediği takdirde yok olur gider. Tahılların öğütülmesi gibi işlemlerde de çinko içeriği tahrip olur. Emilimi demire benzer. Hayvansal kökenli olanı bitkisel kökenlilere oranla daha iyi emilirler. Vücudumuzda en çok erkeklerde prostat bezinde bulunur. Her iki cinstede bulunduğu diğer dokular göz retinası, kalp, dalak, deri, beyin ve böbrek üstü bezidir. Dışkı ile atılır. Az miktarda idrar ile de atılabilir. Ter ile doğal olarak kaybolur.

Çinko çok sayıda vücut fonksiyonunda rol almaktadır. Alkol dehidrogenaz enziminin yapısına girerek içki olarak alınan ve ayrıca vücuttaki kimyasal olaylarda oluşan alkolün etkisizleştirme işlemini yapar. A Vitaminin fonksiyonlarına etki eder. Deri sağlığına yararlıdır. Deri hücrelerinin üremesine, yağ bezlerinin çalışmasına, kollajen dokuya etki eder. Böylelikle hem cildimizin sağlığının korunmasına hem de yanık vs. nedenlerle oluşan kayıpların tamir edilmesine yardımcı olur. Enerji üretimine ve kemiğe fosforun tutunmasına etkilidir. Bizzat kemik ve dişlerin yapısına girer. Prostat bezi, göz, dalak ve adale dokularına bu gün kesin olarak belirlenemeyen etkisi vardır. Antioksidan özelliği ile hem hücreleri serbest radikallerden korur hem de hücre zarı ve fonksiyonlarına yardım eder. İmmun sisteme destek verir. Dış enfeksiyon etkenlerine karşı antikor üretimine yardımcı olur. Aşıların etkilerini göstermesine katkı sağlar. Protein sindirimine etkili enzimlerin yapısında bulunur. İnsulin aktivitesine etkili olup tat alma işlemine etkisi vardır. Beyin fonksiyonlarına, adale, eklem ve damar tabakalarına olumlu etkisi bulunur [19].

2.5. NİKELİN BİYOLOJİK ÖNEMİ

Nikel gümüşümsü beyaz renkli sert bir metaldir. Nikel, hücre membranı ve ribonükleik asit sentezinde ve kan olusumunda önemlidir. Nikel biyolojik sistemlerde adenosin, trifosfat, aminoasit, peptit, protein ve deoksiribonükleik asitle kompleks oluşturlar. Normal olarak insana zarar vermeyen, fakat sıcak karbon monoksitle tepkime ilişkisi içine girince öldürücü bir zehir oluşturan eser element. Öldürücü zehir etkisi otomobillerde yakıtın yanması sırasında gerçekleşir. Nikel bileşikleri pratik olarak

suda çözünmez. Suda çözünebilir tuzları; klorür, sülfat ve nitrattır. Havadaki nikel bileşiklerinin solunması sonucunda, solunum savunma sistemi ile ilgili olarak; solunum borusu tahrisi, tahribatı, immünolojik değişim, alveoler makrofaj hücre sayısında artış, silia aktivitesi ve immünite baskısında azalma gibi anormal fonksiyonlar meydana gelir. Deri absorpsiyonu sonucunda alerjik deri hastalıkları ortaya çıkar. Havada bulunan nikel uzun süre maruz kalan insan sağlığına etkileri hakkında güvenilir kanıtlar tespit edilememişse de, nikel çalışanlarda astım gibi olumsuz sağlık etkilerinin yanı sıra, burun ve gırtlak kanserlerine rastlanmıştır. Kanserojen etkisi nedeni ile güvenilirlik limitinin belirtilmesi mümkün değildir [19].

2.6. DEMİRİN BİYOLOJİK ÖNEMİ

Vücudumuzda bulunan demir, ortalama 4 gram kadardır. Bunun 2,5 gram kadarı kırmızı kan hücrelerinin rengini veren hemoglobinin bileşiminde, geriye kalan yaklaşık 1,5 gramı depo demiri olarak (ferritin) karaciğer, dalak ve kemik iliğinde yer alır. Hemoglobinin içindeki demir oksijenin hücrelere taşınmasını sağlar. Demirin dokulardan kana geçmesinde bakıra ihtiyaç duyulur. Kırmızı kan hücreleri ömürlerini tamamlayıp parçalandığında hemoglobinden açığa çıkan demir yeni hemoglobin yapımı için tekrar kullanılır. Demir ayrıca bağışıklık sistemini güçlendirir ve dokuları bağlayan bir protein olan kollagenin üretilmesine yardımcı olur. Buna ek olarak vücut metabolizması için bir çok enzim yeterli miktarda demire ihtiyacı vardır. Serotonin ve dopamin gibi beyinin davranış ve karakterini etkileyen beyin kimyasallarının üretilmesi için yine demire ihtiyaç vardır. Yeterli ve dengeli bir beslenme yapıldığında önemli bir demir eksikliği görülmemektedir. Vücutta yeterli miktarda demir bulunduğunda sporcularda özellikle aerobik kapasitede artma olmaktadır. Demirin miktar ve emilim kolaylığı yönünden en iyi kaynakları, karaciğer, dalak, böbrek ve organ etleridir. Yumurta sarısı, pekmez, tahin, kuru meyveler, kuru baklagiller, yeşil sebzeler, fındık, fıstık ve susam gibi besinlerde iyi kaynak sayılabilir. Yeşil yapraklı sebzelerle, tahıllarda bulunan demirin emilimi daha güçtür. Bitkisel kaynaklı besinlerden kuru baklagillerin demir içeriği ve emilim oranları tahıl ürünlerinden daha fazladır. Etilerde demir emilim oranı % 25-30, yumurtanın % 15 bitkisel kaynaklı besinlerin % 4-15 kadardır. Bitkisel kaynaklı besinler; hayvansal kaynaklı besinlerle ve C vitamininden

zengin besinlerle birlikte tüketilirse emilim oranları artmakta, çay ve kahve ise azaltmaktadır.

Günlük demir gereksinimi vücuttan atılan miktar kadardır (normalde 0,9 mg). Ancak diyetle alınan demirin sadece % 10' u emilebildiğinden alınması gerekli miktar, erkeklerde 10 mg kadınlarda 18 mg civarındadır.

Demir yetersizliğinin en belirgin hali, takatsizlik, nefes darlığı, sarılık, müzmin baş ağrıları, uyku düzensizlikleri, aşırı yorgunluk, çökük tırnak rahatsızlığı, çabuk tırnak kırılmaları ve saç dökülmesidir. Uzun süreli yetersizliğinde demir eksikliği anemisi dediğimiz kansızlık oluşmaktadır. Anemi çocuklarda, kadınlarda, et veya türevlerini tüketmeyen vejetaryenlerde ve dayanıklılık sporu yapan sporcularda daha çok görülebilmektedir. Ancak demir eksikliği kadar, aşırı demir yüklenmesi de çok tehlikelidir. Demir fazlası, ender rastlansa da karaciğer (hepatik) yetersizliğine yol açabilir. Bu durumda, vücudun dışarıya atamadığı demir yığılını mide kramplarına, baş dönmesine, kusmaya, soka ve hatta bazı durumlarda komaya bile sebep olabilir [19].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Reaktif kimyasal maddelerin tamamı kimyasal saflıktadır. 3,4-diaminobenzofenon, 2-hidroksi-1-naftaldehid, salisilaldehid, 5-Bromo salisilaldehid, 3-Metoksi salisilaldehid, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mutlak metil alkol, mutlak etil alkol, DMF, diklormetan, kloroform, eter ve petrol eteri Merck ve Alfa Aesar ürünleridir.

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Çalışmada yararlanılan ve İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'nde mevcut cihazlar; Infrared Spektrofotometresi (Agilent Technologies Cary 630 FTIR), UV/Görünür Spektrofotometre (Shimadzu UV-2600 UV-VIS Spectrophotometer), Erime Noktası Cihazı (Gallenkamp MPD350 BM2.5) ve Terazı (Gec Avari VA/WA Analytical Balances) şeklinde sıralanabilir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Varian Unity INOVA 500 MHz NMR cihazı, elementel analizler Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series cihazı, Mass spektrumu ise Thermo Finnigan LCQ Advantage Max LC/MS/MS cihazı kullanılarak İleri Analizler Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır.

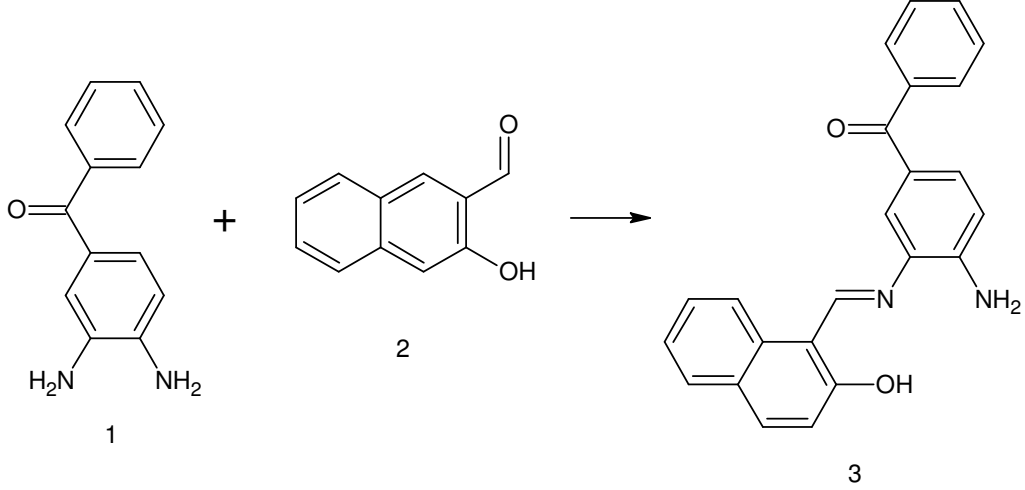
3.3. LİGANDLARIN SENTEZİ

3.3.1. Monoimin (HL) Ligandı

3,4-diaminobenzofenon'un (DAB), 2-Hidroksi-1-Naftaldehit ile tepkimesinden monoimin (yarım ünite Schiff bazı) ilk kez birimizde sentezlenmiştir [1]. Çalışmamızda da sentezlenerek asimetrik bisimin ligandları eldesinde kullanılmıştır. Monoimin sentez reçetesi aşağıda verilmiştir:

10 ml metanoldeki 10.00 mmol 3,4-diaminobenzofenon (DAB) **1** çözeltilisine, 10 ml metanolde çözüldürülen 2-hidroksi-1-naftaldehid **2** (10.00 mmol veya 20 mmol) ilave

edilerek geri soğutucu altında 3 saat karıştırıldı. Oluşan çökelti süzüldü ve metanolle yıkandı. Vakumda CaCl_2 altında kurutuldu. Turuncu renkli bileşik **3** metanolden tekrar kristallendirildi. Keton ve aldehiden (1:2) ölçülerinde çalışıldığında da aynı bileşik elde edildi.



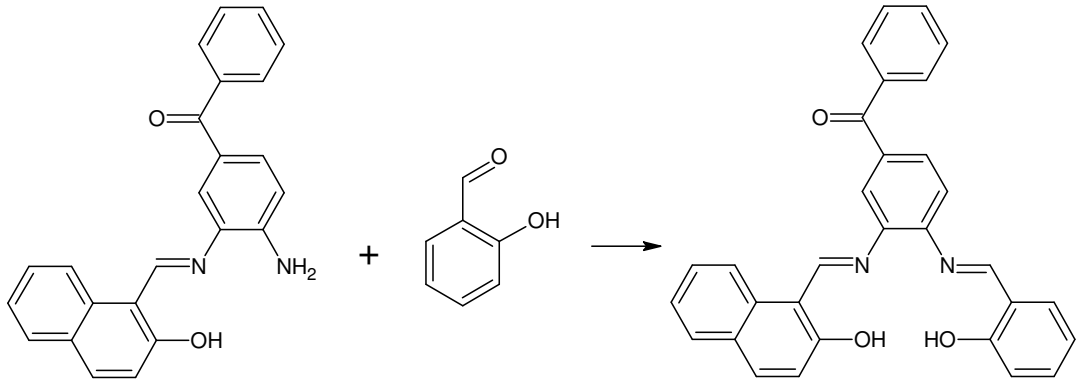
Şekil 3.1: HL ligandının sentez şeması.

3.3.2. Tetradentat Asimetrik Bisimin Ligandları

HL (monoimin) ligandı başlangıç maddesi olarak kullanılmak suretiyle asimetrik bisimin ligandlarını sentezlemek üzere salisilaldehit, 5-bromo salisilaldehit ve 3-metoksi salisilaldehitlerle reaksiyonlardan asimetrik bisimin ligandları elde edildi. Sentez reçeteleri aşağıda verilmiştir.

3.3.2.1. H_2L^1 Sentezi

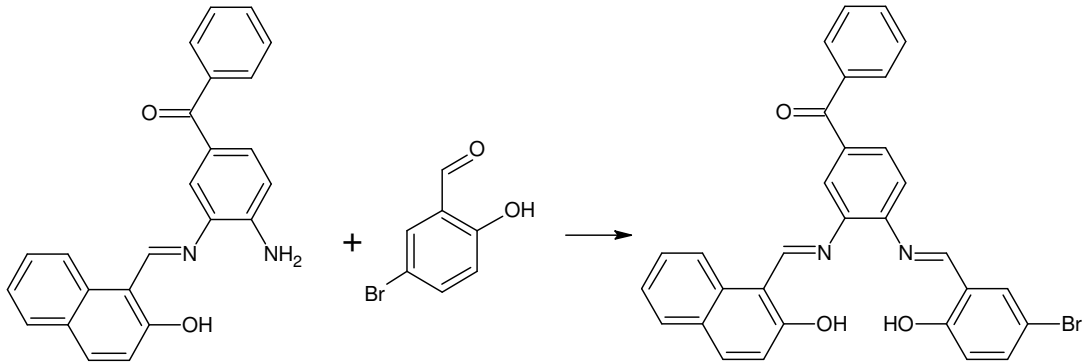
0.1 mmol HL ligandı 2 ml kloroform ve 2 ml metanolde tam çözündürülmeden, 0.02 ml salisilaldehid ilave edildi. Hafif sıcaklıkta iki buçuk saat karıştırıldıktan sonra sarı renkli çökelti oluştuğu gözlemlendi. Çökelti süzüldü ve metanolle yıkandı ve vakumda CaCl_2 altında kurutuldu.



Şekil 3.2: H_2L^1 ligandının sentez şeması.

3.3.2.2. H_2L^2 Sentezi

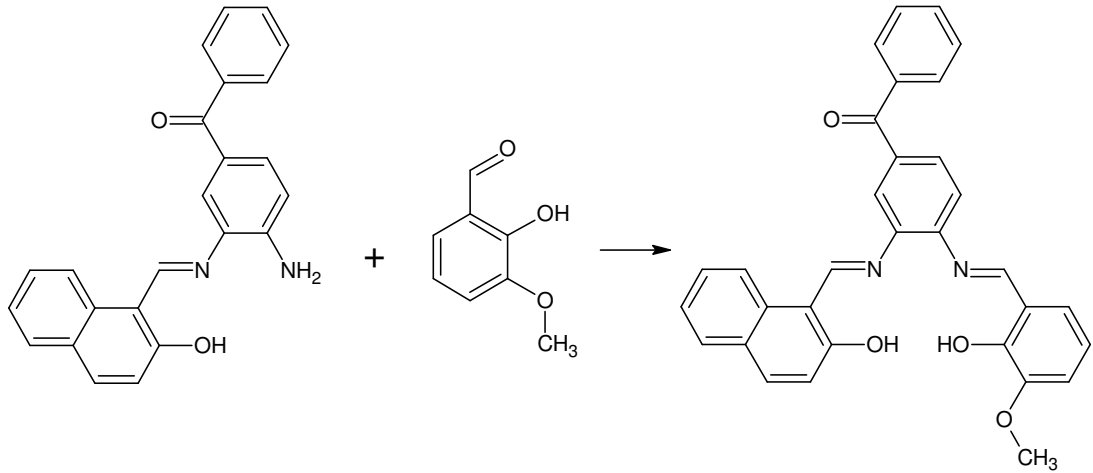
0.1 mmol HL ligandı 4 ml kloroform ve 4 ml metanolde çözüldürüldü. Üzerine 0.1 mmol 5-bromo-salisilaldehid 4 ml metanolde çözüldürüldükten sonar ilave edildi. 2 saat hafif sıcakta karıştırıldı ve sarı-turuncu renkli çökelti elde edildi. Elde edilen çökelti metanolla yıkandı ve vakumda $CaCl_2$ altında kurutuldu.



Şekil 3.3: H_2L^2 ligandının sentez şeması.

3.3.2.3. H_2L^3 Sentezi

0.1 mmol HL ligandı 4 ml kloroform ve 4 ml metanol içerisinde çözüldürüldü. Üzerine 0.1 mmol 3-metoksi salisilaldehid 4 ml metanolde çözüldürülüp ilave edildi. 4 saat sonunda elde edilen sarı-turuncu renkteki çökelti süzülüp metanolla yıkandı ve vakumda $CaCl_2$ altında kurutuldu.



Şekil 3.4: H_2L^3 ligandının sentez şeması.

Sentezlenen ligandların kullanılan aldehide göre kod adları ve isimlendirilmeleri;

DAB + 2-hidroksi-1-naftaldehid \longrightarrow HL

N-(2-hidroksinaftilidenamin)-N'-aminobenzofenon

HL + salisilaldehid \longrightarrow H_2L^1

N-(2-hidroksinaftiliden)-N'-(2-hidroksibenziliden)-3,4-diaminobenzofenon

HL + 5-bromosalisilaldehit \longrightarrow H_2L^2

N-(2-hidroksinaftiliden)-N'-(2-hidroksi-5-bromobenziliden)-3,4-diaminobenzofenon

HL + 3-metoksisalisilaldehit \longrightarrow H_2L^3

N-(2-hidroksinaftiliden)-N'-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-3,4-diaminobenzofenon

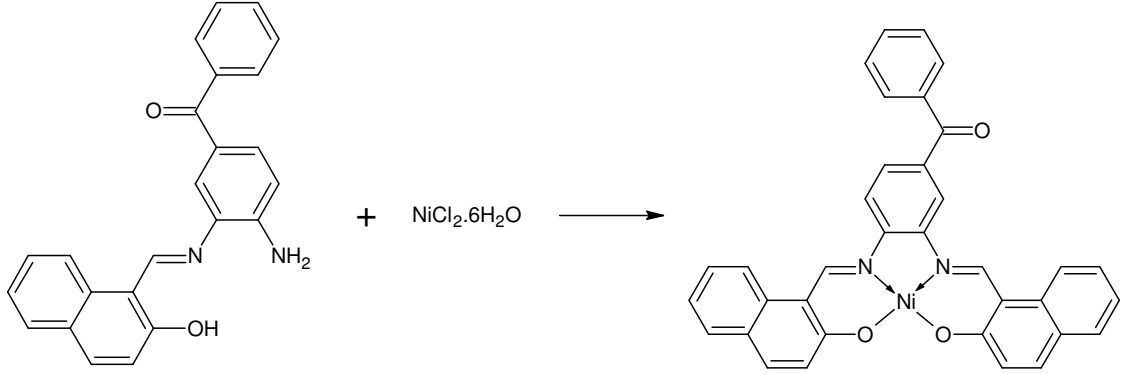
3.4. METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

3.4.1. Monoimin (HL) Kompleksleri

3.4.1.1. [NiL] Sentezi

0.1 mmol HL ligandı, 10 ml diklormetanda geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. Üzerine 5 ml etanolde çözüldürülen 0.1 mmol $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi ilave edildi. Geri soğutucu altında karıştırma işlemine 2 saat devam edildi. Oluşan çökelti süzülerek, diklormetan ve eterle yıkandı. Vakumda $CaCl_2$ altında kurutuldu. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir. Bu reaksiyon denklemi başlangıçta alınan maddeye ve sonuçta elde

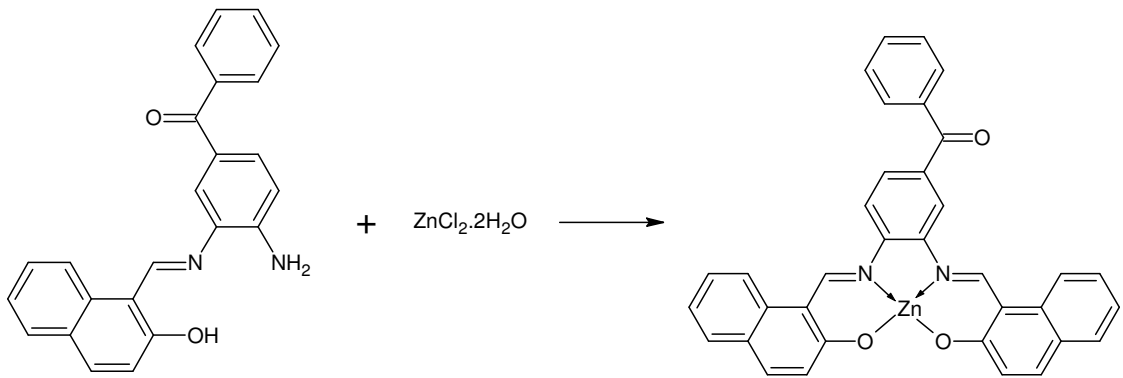
edilen maddeye göre yazılmıştır. Gerçek reaksiyonun nasıl olabileceği Bölüm 4.2 (Komplekslere Ait Fiziksel Veriler)' de gösterilmiştir.



Şekil 3.5: [NiL] kompleksinin sentez şeması.

3.4.1.2. [ZnL] Sentezi

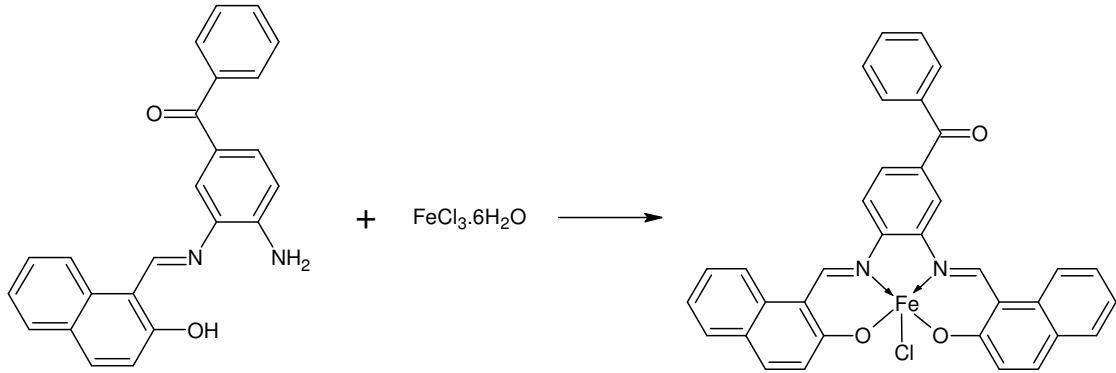
0.1 mmol HL ligandı 10 ml diklormetanda geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. Üzerine 5 ml etanolde çözüldürülen 0.1 mmol $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ çözeltisi ilave edildi. Geri soğutucu altında karıştırma işlemine 1 saat devam edildi. Oluşan çökelti diklormetan ve eterle yıkandı. Vakumda $CaCl_2$ altında kurutuldu. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir. Bu reaksiyon denklemi başlangıçta alınan maddeye ve sonuçta elde edilen maddeye göre yazılmıştır. Gerçek reaksiyonun nasıl olabileceği Bölüm 4.2 (Komplekslere Ait Fiziksel Veriler)' de gösterilmiştir.



Şekil 3.6: [ZnL] kompleksinin sentez şeması.

3.4.1.3. [FeLCl] Sentezi

0.1 mmol HL ligandı 10 ml diklormetanda geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. Üzerine 5 ml etanolde çözüldürülen 0.1 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ilave edildi. Geri soğutucu altında karıştırma işlemine 1 saat devam edildi. Oluşan çökelti diklormetan ve eterle yıkandı. Vakumda CaCl_2 altında kurutuldu. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir. Bu reaksiyon denklemi başlangıçta alınan maddeye ve sonuçta elde edilen maddeye göre yazılmıştır. Gerçek reaksiyonun nasıl olabileceği Bölüm 4.2 (Komplekslere Ait Fiziksel Veriler)' de gösterilmiştir.



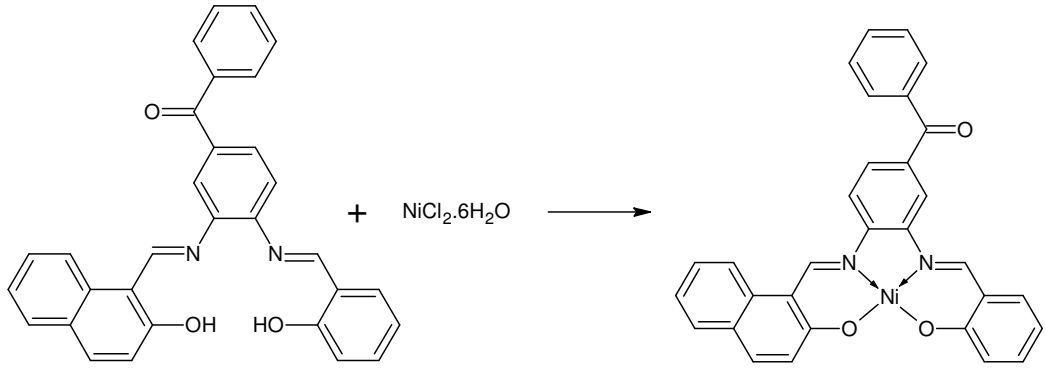
Şekil 3.7: [FeLCl] kompleksinin sentez şeması.

3.4.2. Tetradentat Asimetrik Bisimin Kompleksleri

Asimetrik bisimin ligandları kullanılarak Ni(II) Zn(II) ve Fe(III) iyonları ile ONNO tipi çelatlar elde edildi. Sentez reçeteleri aşağıda verilmiştir.

3.4.2.1. [NiL¹] Sentezi

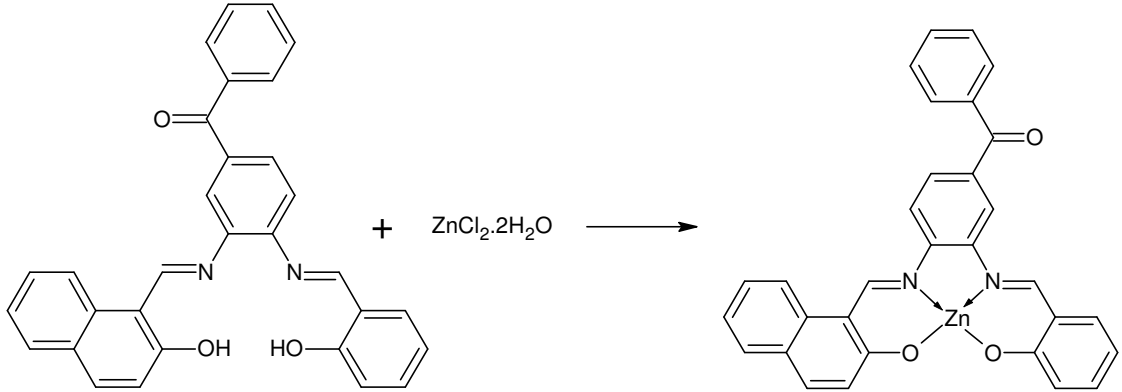
0.1 mmol H_2L^1 ligandı 10 ml diklormetanda geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. Üzerine 5 ml etanolde çözüldürülen 0.1 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Renk hemen kırmızıya döndü. 1 saat sonra oluşan kırmızı çökelti süzülüp etanolle ve eterle yıkanıp vakumda CaCl_2 altında kurutuldu. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.8: $[\text{NiL}^1]$ kompleksinin sentez şeması.

3.4.2.2. $[\text{ZnL}^1]$ Sentezi

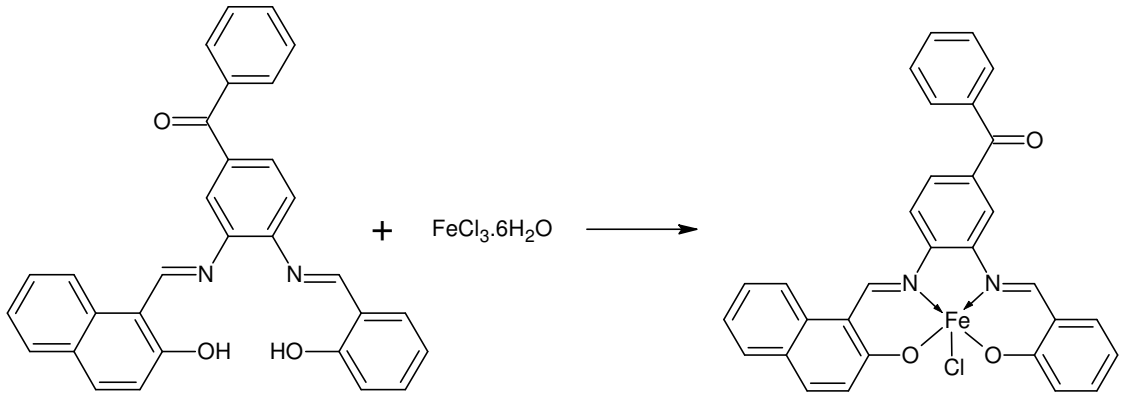
0.1 mmol H_2L^1 ligandı 10 ml diklormetanda geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. Üzerine 5 ml etanolde çözüldürülen 0.1 mmol $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. 3 saat sonra oluşan çökelti süzülüp etanolla ve eterle yıkanıp vakumda CaCl_2 altında kurutuldu. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.9: $[\text{ZnL}^1]$ kompleksinin sentez şeması.

3.4.2.3. $[\text{FeL}^1\text{Cl}]$ Sentezi

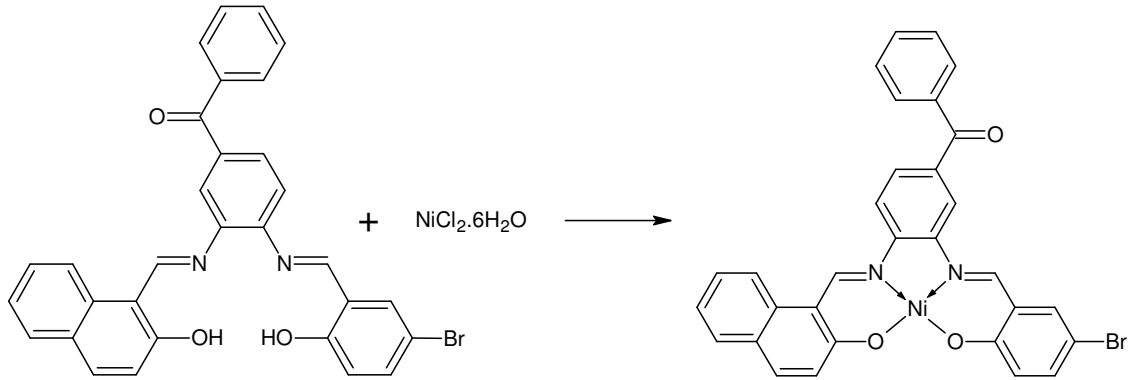
0.1 mmol H_2L^1 ligandı 10 ml diklormetanda geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. Üzerine 5 ml etanolde çözüldürülen 0.1 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. 3 saat sonra oluşan çökelti süzülüp etanolla ve eterle yıkanıp vakumda CaCl_2 altında kurutuldu. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.10: $[\text{FeL}^1\text{Cl}]$ kompleksinin sentez şeması.

3.4.2.4. $[\text{NiL}^2]$ Sentezi

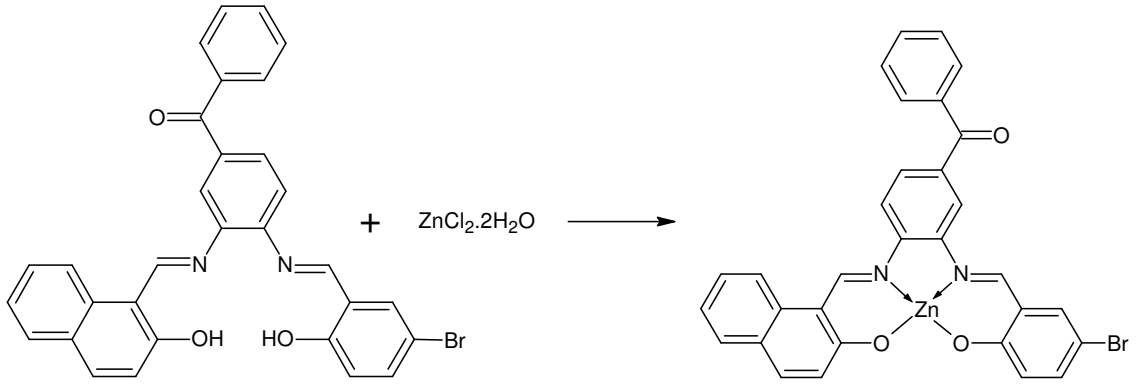
0.1 mmol H_2L^2 10 ml diklorometanda geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. Üzerine 5 ml etanolde çözüldürülen 0.1 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Kırımızı renkte çökelti oluştuğu gözlemlendi. 1 saat sonra oluşan çökelti süzülüp etanolle ve eterle yıkanıp vakumda CaCl_2 altında kurutuldu. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.11: $[\text{NiL}^2]$ kompleksinin sentez şeması.

3.4.2.5. $[\text{ZnL}^2]$ Sentezi

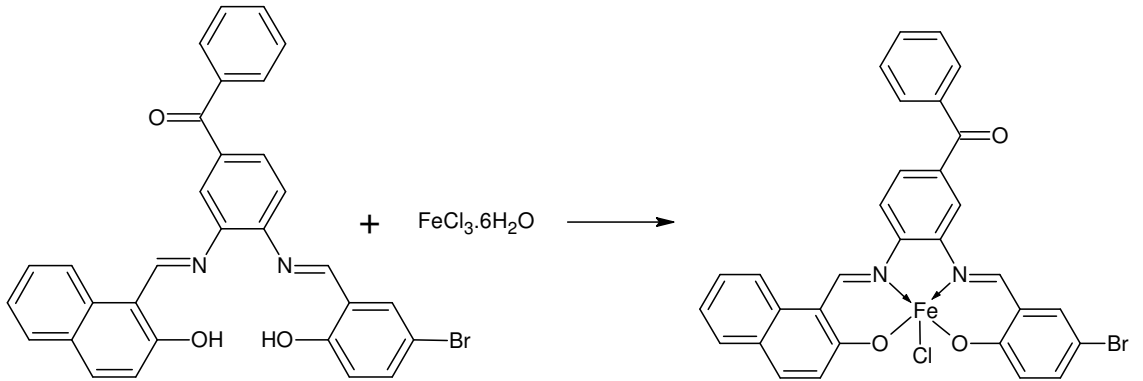
0.1 mmol H_2L^2 10 ml diklorometanda geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. Üzerine 5 ml etanolde çözüldürülen 0.1 mmol $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. 3 saat sonra oluşan çökelti süzülüp etanolle ve eterle yıkanıp vakumda CaCl_2 altında kurutuldu. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.12: $[ZnL^2]$ kompleksinin sentez şeması.

3.4.2.6. $[FeL^2Cl]$ Sentezi

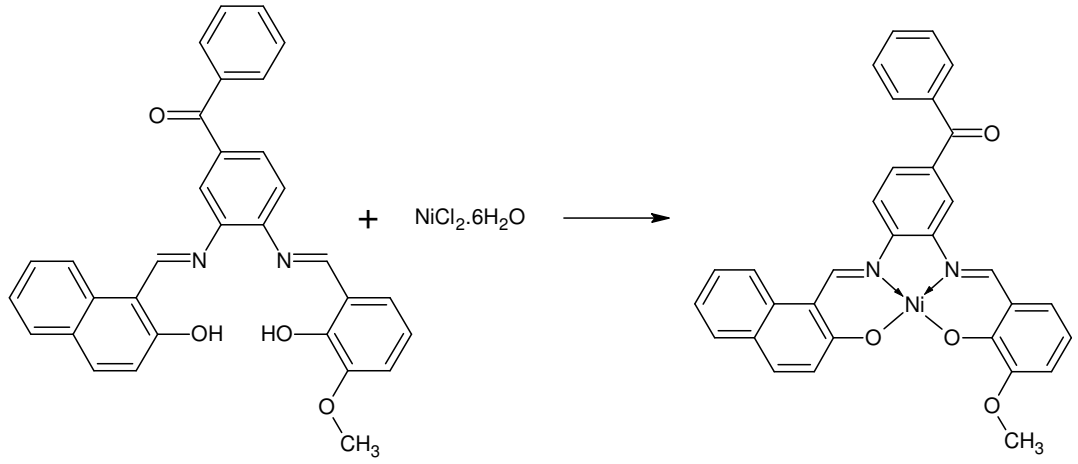
0.1 mmol H_2L^2 10 ml diklorometanda geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. Üzerine 5 ml etanolde çözüldürülen 0.1 mmol $FeCl_2.6H_2O$ ilave edildi. 3 saat sonra oluşan çökelti süzülüp etanolle ve eterle yıkanıp vakumda $CaCl_2$ altında kurutuldu. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.13: $[FeL^2Cl]$ kompleksinin sentez şeması.

3.4.2.7. $[NiL^3]$ Sentezi

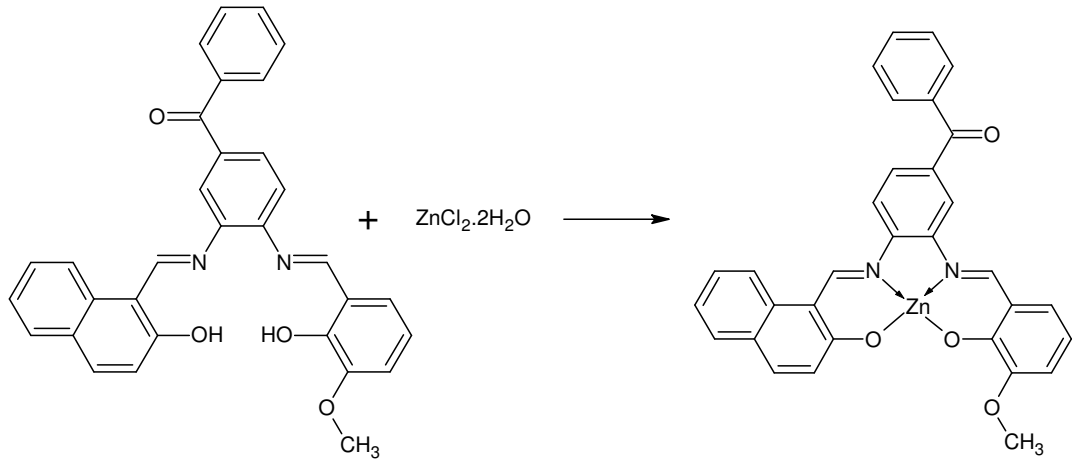
0.1 mmol H_2L^3 10 ml diklorometanda geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. Üzerine 5 ml etanolde çözüldürülen 0.1 mmol $NiCl_2.6H_2O$ ilave edildi. Kırmızı renkte çökelti oluştuğu gözlemlendi. 1 saat sonra oluşan çökelti süzülüp etanolle ve eterle yıkanıp vakumda $CaCl_2$ altında kurutuldu. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.14: $[\text{NiL}^3]$ kompleksinin sentez şeması.

3.4.2.8. $[\text{ZnL}^3]$ Sentezi

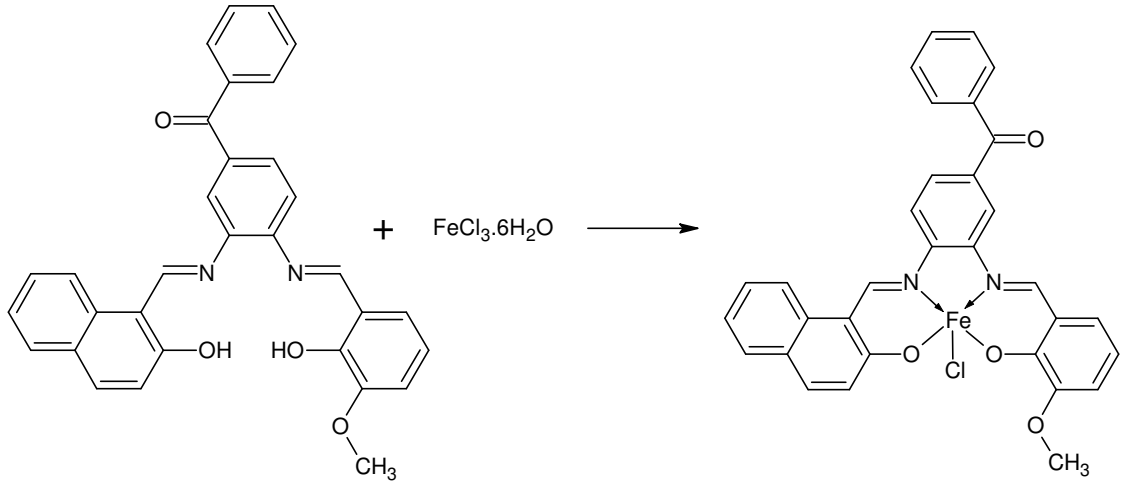
0.1 mmol H_2L^3 10 ml diklorometanda geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. Üzerine 5 ml etanolde çözüldürülen 0.1 mmol $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. 3 saat sonra oluşan çökelti süzülüp etanolle ve eterle yıkanıp vakumda CaCl_2 altında kurutuldu. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.15: $[\text{ZnL}^3]$ kompleksinin sentez şeması.

3.4.2.9. $[\text{FeL}^3\text{Cl}]$ Sentezi

0.1 mmol H_2L^3 10 ml diklorometanda geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. Üzerine 5 ml etanolde çözüldürülen 0.1 mmol $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. 3 saat sonra oluşan çökelti süzülüp etanolle ve eterle yıkanıp vakumda CaCl_2 altında kurutuldu. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.16: [FeL³Cl] kompleksinin sentez şeması.

3.5. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

3.5.1. IR Spektrumlarının Alınması

Çalışmalar sonucu elde edilen ligand ve komplekslerin hepsi katı formda olup, 1 mg kadar bileşik için 4000-400 cm⁻¹ bölgesindeki kırmızı ötesi (IR) spektrumları incelendi. Ligandlar için başlıca OH ve C=N gruplarına ait bandlar tespit edildi. Kompleks sentezi sonrası OH bandının kaybolup kaybolmadığı, C=N grubuna ait bandlardaki değişim incelendi.

3.5.2. ¹H-NMR Spektrumlarının Alınması

Ligandların ve komplekslerin spektrumları DMSO-d₆ ve CDCl₃ içinde alındı. Elde edilen değerler tabloda verildi.

3.5.3. UV-Vis Spektrumlarının Alınması

Ligandların ve komplekslerin DMF çözücüsü içerisinde 2.10⁻⁵ M. lık çözeltileri hazırlanarak kuvars hücrelerde UV-Vis spektrumları alındı. Tespit edilen herbir λ_{max} değeri için konsantrasyonlara bağlı olarak çözeltilerin okunan absorban değerleri ile konsantrasyonlar kullanılarak ε değerleri hesaplandı.

3.5.4. Kütle Spektrumlarının Alınması

Kütle spektumları ESI (Elektrospray İyonizasyon) metodu kullanan kütle spektrometresi ile alındı. Bu metodla, dar bir iğne ucundan püskürtülen oldukça yüklü damlacıklar kullanılarak atmosfer basıncında ve yüksek elektrik alanda bir çözülden gaz fazında iyonlaşmış türler elde edilir.

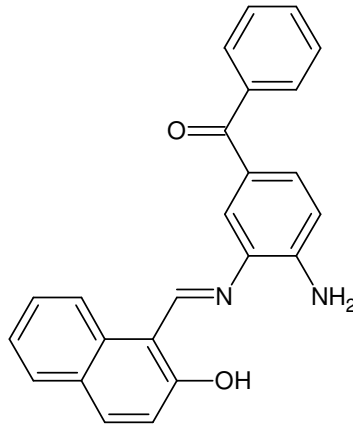
3.5.5. CUPRAC Yöntemi İle Antioksidan Özelliklerin Belirlenmesi

"Bakır(II) iyonu indirgeme antioksidan kapasite tayini" (CUPRAC) yöntemi olarak ifade edilen spektrofotometrik yöntem, antioksidan bileşikler varlığında Cu(II)-Nc kompleksinin renkli Cu(I)-Nc kelatına indirgenmesi ve bu kelatın maksimum ışığı soğurduğu 450 nm'de absorbans değerlerinin ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Bir cam tüp içerisine bakır(II) çözeltisi, neokuproin çözeltisi ve amonyum asetat tamponundan sırasıyla 1'er mL eklendi. Üzerine (x) mL örnek çözeltisi ve (1.1-x) mL H₂O ilave edilip iyice çalkalandı. Toplam hacim 4.1 mL olacak şekilde çözeltiler hazırlandı. Tüpler oda koşullarında ağzı kapalı olarak 30 dakika boyunca bekletildi. Bu süre sonunda içinde örnek bulunmayan referans çözültiye karşı 450 nm'de absorbans değerleri ölçüldü. Bu yöntemle hidroksil grupları içeren ligandların antioksidan özellikleri belirlendi [20].

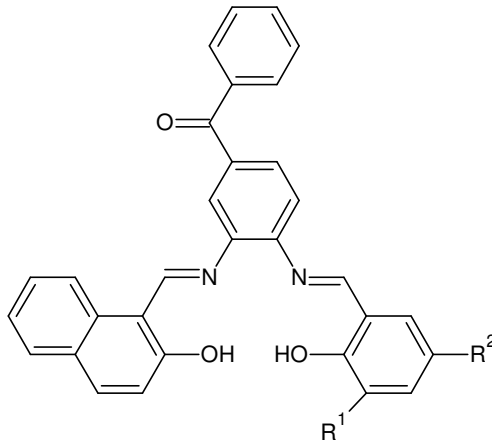
4. BULGULAR

4.1. LİGANDLARA AİT FİZİKSEL VERİLER

N-(2-hidroksinaftilidenamin)-N'-aminobenzofenon (HL), N-(2-hidroksinaftiliden)-N'-(2-hidroksibenziliden)-3,4-diaminobenzofenon (H_2L^1), N-(2-hidroksinaftiliden)-N'-(2-hidroksi-5-bromobenziliden)-3,4-diaminobenzofenon (H_2L^2) ve N-(2-hidroksinaftiliden)-N'-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-3,4-diaminobenzofenon (H_2L^3) ligandlarına ait bazı fiziksel ve enstrümental analiz verileri tablo ve grafikler halinde verildi. Ligandlara ait öngörülen yapılar aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Monoimin (yarı ünite) (HL) ligandının yapısı.



Şekil 4.2: H_2L^1 (R^1 : H, R^2 : H), H_2L^2 (R^1 : H, R^2 : Br) ve H_2L^3 (R^1 : OCH₃, R^2 : H) ligandlarının genel yapısı.

Ligandlara ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz verileri Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Ligandların bazı fiziksel özellikleri.

Bileşik	Renk	E.N. (°C)	Verim
HL	Turuncu	196-198	% 81
H ₂ L ¹	Sarı	243-244	% 56
H ₂ L ²	Sarı-turuncu	239-240	% 61
H ₂ L ³	Sarı-turuncu	231-232	% 53

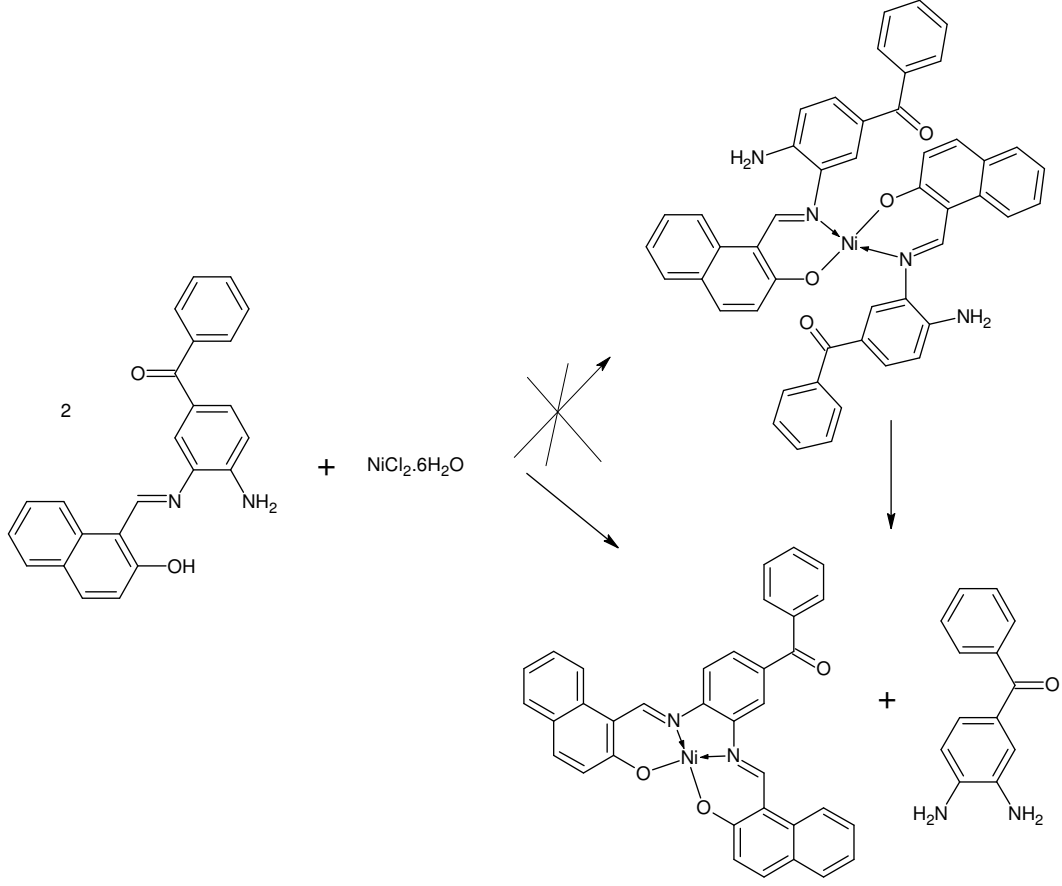
Tablo 4.2: Ligandların elementel analiz verileri.

Bileşik	Elementel Analiz		
	% Bulunan (% Hesaplanan)		
	% C	% H	% N
HL (C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂)	78.14 (78.67)	4.41 (4.95)	7.25 (7.65)
H ₂ L ¹ (C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₃)	79.76 (79.13)	4.04 (4.71)	6.11 (5.95)
H ₂ L ² (C ₃₁ H ₂₁ BrN ₂ O ₃)	68.32 (67.77)	3.13 (3.85)	5.51 (5.10)
H ₂ L ³ (C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₄)	76.15 (76.78)	4.22 (4.83)	5.09 (5.60)

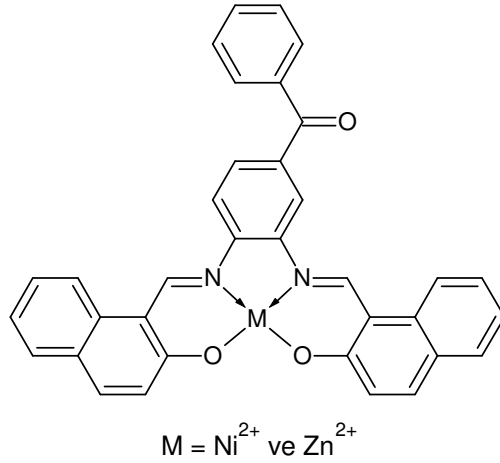
4.2. KOMPLEKSLERE AİT FİZİKSEL VERİLER

HL, H₂L¹, H₂L² ve H₂L³ ligandlarından elde edilen Ni²⁺, Zn²⁺ ve Fe³⁺ komplekslerine ait bazı fiziksel ve enstrümental analiz verileri tablo ve grafikler halinde verildi.

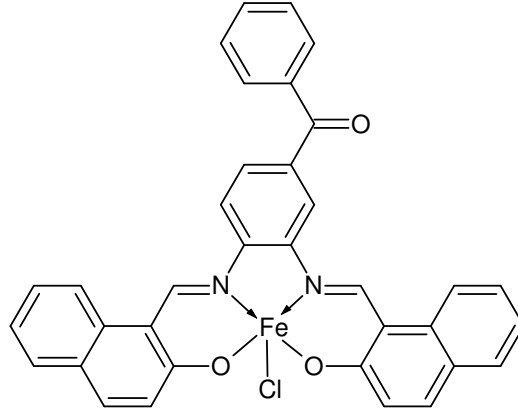
Monoiminden bisimin kompleksi oluşumu için Şeki 4.3' deki reaksiyon adımı öngörülmektedir. Diğer komplekslerin açık formül yapıları da aşağıda verilmektedir.



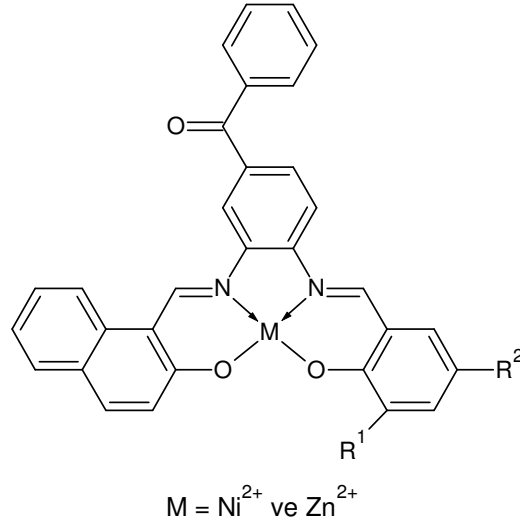
Şekil 4.3: Sentezlenen komplekslere ait sentez şeması.



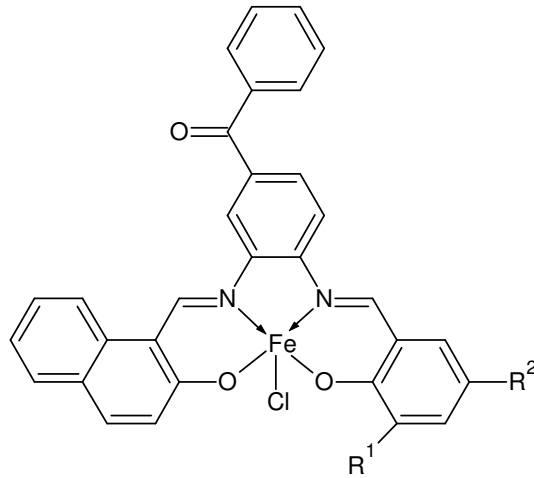
Şekil 4.4: Mono iminden (HL) türeyen Ni^{2+} ve Zn^{2+} komplekslerinin genel yapısı.



Şekil 4.5: Mono iminden (HL) türeyen Fe^{3+} kompleksinin genel yapısı.



Şekil 4.6: H_2L^1 (R^1 : H, R^2 : H), H_2L^2 (R^1 : H, R^2 : Br) ve H_2L^3 (R^1 : OCH_3 , R^2 : H) ligandlarının Ni^{2+} ve Zn^{2+} komplekslerinin genel yapısı.



Şekil 4.7: H_2L^1 (R^1 : H, R^2 : H), H_2L^2 (R^1 : H, R^2 : Br) ve H_2L^3 (R^1 : OCH_3 , R^2 : H) ligandlarının Fe^{3+} komplekslerinin genel yapısı.

Tüm komplekslere ait bazı fiziksel özellikler ve elementel analiz verileri Tablo 4.3 ve Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.3: Komplekslerin bazı fiziksel özellikleri.

Bileşik	Renk	E.N. (°C)	Verim
[NiL]	Kırmızı	>300	% 71
[ZnL]	Kırmızı	322-324	% 78
[FeLCl]	Siyahımsı kırmızı	246-247	% 80
[NiL ¹]	Kırmızı	>300	% 74
[ZnL ¹]	Sarı-Turuncu	307-309	% 73
[FeL ¹ Cl]	Siyahımsı kırmızı	237-238	% 88
[NiL ²]	Kırmızı	>300	% 65
[ZnL ²]	Turuncu	340-341	% 68
[FeL ² Cl]	Siyahımsı kırmızı	262-264	% 78
[NiL ³]	Kırmızı	>300	% 70
[ZnL ³]	Kırmızı	332-334	% 63
[FeL ³ Cl]	Siyahımsı kırmızı	251-253	% 72

Tablo 4.4: Komplekslerin elementel analiz verileri.

Bileşik	Elementel Analiz		
	% Bulunan (% Hesaplanan)		
	% C	% H	% N
[NiL] (C ₃₅ H ₂₂ N ₂ NiO ₃)	72.65 (72.82)	3.24 (3.84)	4.47 (4.85)
[ZnL] (C ₃₅ H ₂₂ N ₂ O ₃ Zn)	72.45 (71.99)	3.54 (3.80)	4.31 (4.80)
[FeLCl] (C ₃₅ H ₂₂ ClFeN ₂ O ₃)	68.54 (68.93)	3.28 (3.64)	4.12 (4.59)
[NiL ¹] (C ₃₁ H ₂₀ N ₂ NiO ₃)	71.02 (70.62)	3.21 (3.82)	5.01 (5.31)
[ZnL ¹] (C ₃₁ H ₂₀ N ₂ O ₃ Zn)	70.02 (69.74)	3.52 (3.78)	5.61 (5.25)
[FeL ¹ Cl] (C ₃₁ H ₂₀ ClFeN ₂ O ₃)	66.12 (66.51)	3.40 (3.60)	5.32 (5.00)
[NiL ²] (C ₃₁ H ₁₉ BrN ₂ NiO ₃)	61.75 (61.43)	3.78 (3.16)	4.22 (4.62)
[ZnL ²] (C ₃₁ H ₁₉ BrN ₂ O ₃ Zn)	60.55 (60.76)	3.47 (3.13)	4.81 (4.57)
[FeL ² Cl] (C ₃₁ H ₁₉ BrClFeN ₂ O ₃)	58.72 (58.30)	3.41 (3.00)	4.75 (4.39)
[NiL ³] (C ₃₂ H ₂₂ N ₂ NiO ₄)	68.38 (68.97)	3.62 (3.98)	5.45 (5.03)
[ZnL ³] (C ₃₂ H ₂₂ N ₂ O ₄ Zn)	68.41 (68.15)	3.58 (3.93)	4.71 (4.97)
[FeL ³ Cl] (C ₃₂ H ₂₂ ClFeN ₂ O ₄)	65.58 (65.16)	3.28 (3.76)	4.39 (4.75)

4.3. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN IR VERİLERİ

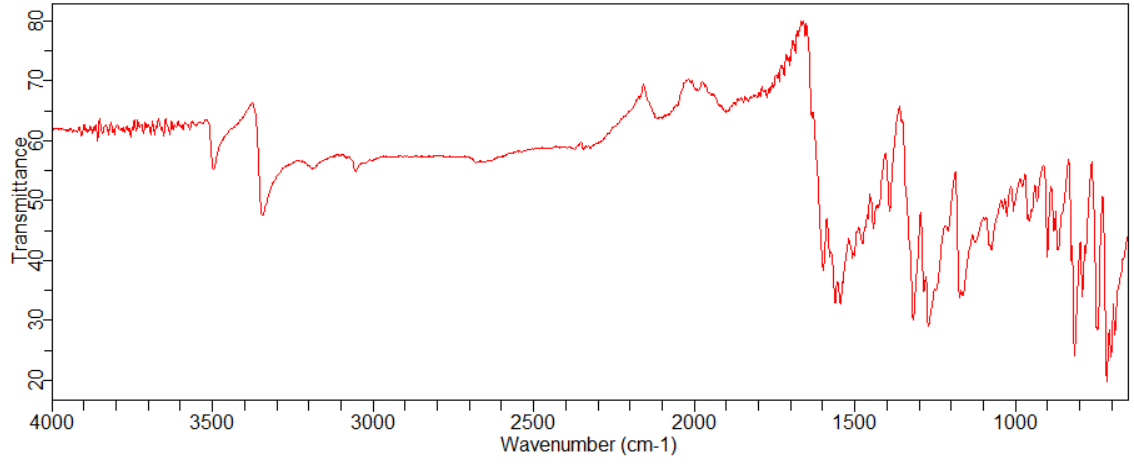
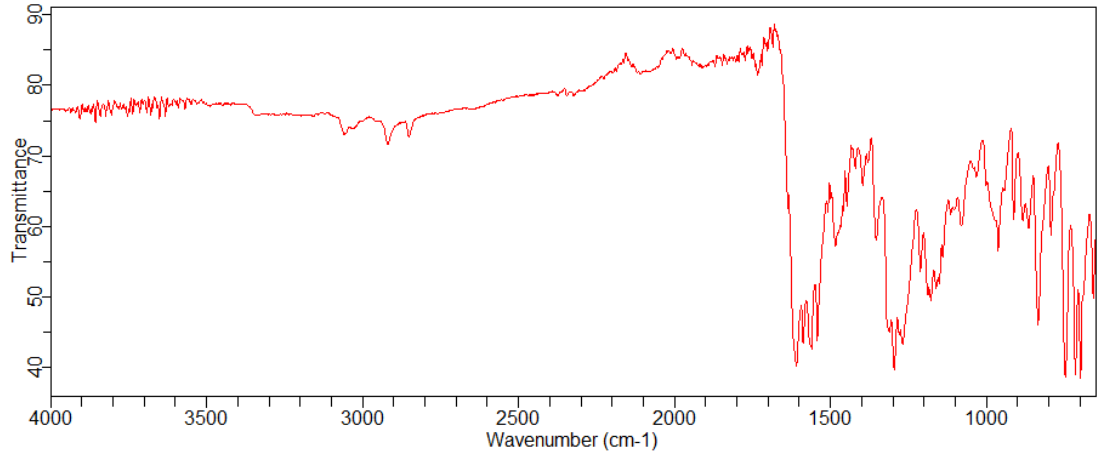
Ligandların ve komplekslerin IR spektrumları, katı formda 1 mg kadar bileşik kullanılarak 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısı arasında alındı.

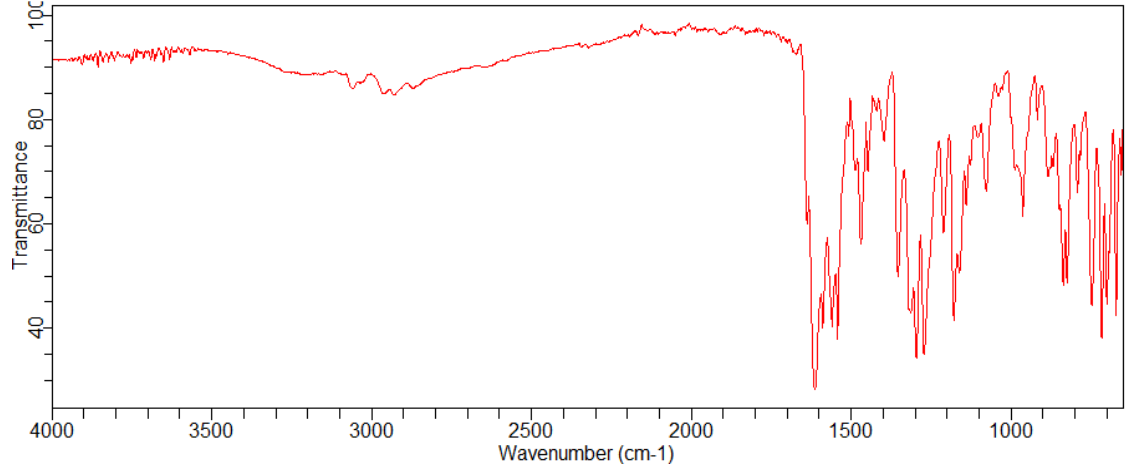
4.3.1. Ligandların IR Spektrumları

Ligandların elde edilen infrared spektrumları Şekil 4.8-4.11'de, bazı karakteristik bandlar ise Tablo 4.5 de verildi.

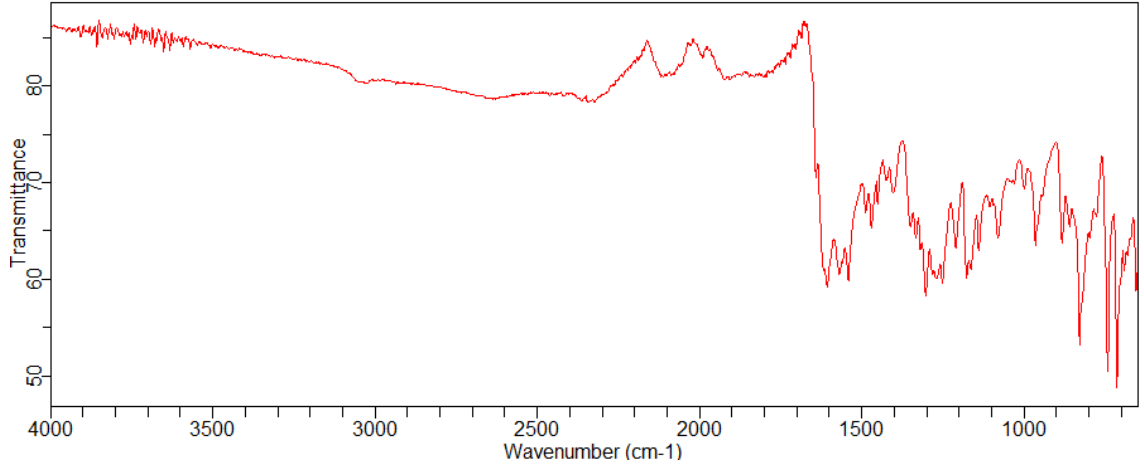
Tablo 4.5: Ligandların bazı karakteristik IR değerleri.

Bileşik	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
HL	3188	3496 3345	1601	1175	3054	1637	1546
H₂L¹	2918	-	1611 1588	1181	3058	1639	1544
H₂L²	2961	-	1615 1590	1181	3062	1641	1544
H₂L³	3026	-	1609 1572	1179	3026	1644	1546

**Şekil 4.8:** HL ligandının IR spektrumu.**Şekil 4.9:** H₂L¹ ligandının IR spektrumu.



Şekil 4.10: H_2L^2 ligandının IR spektrumu.



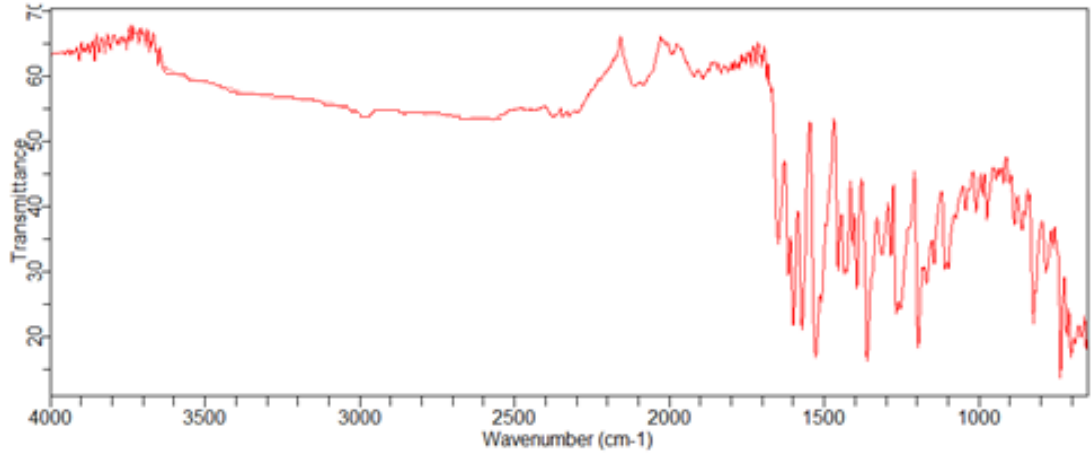
Şekil 4.11: H_2L^3 ligandının IR spektrumu.

4.3.2. Komplekslerin IR Spektrumları

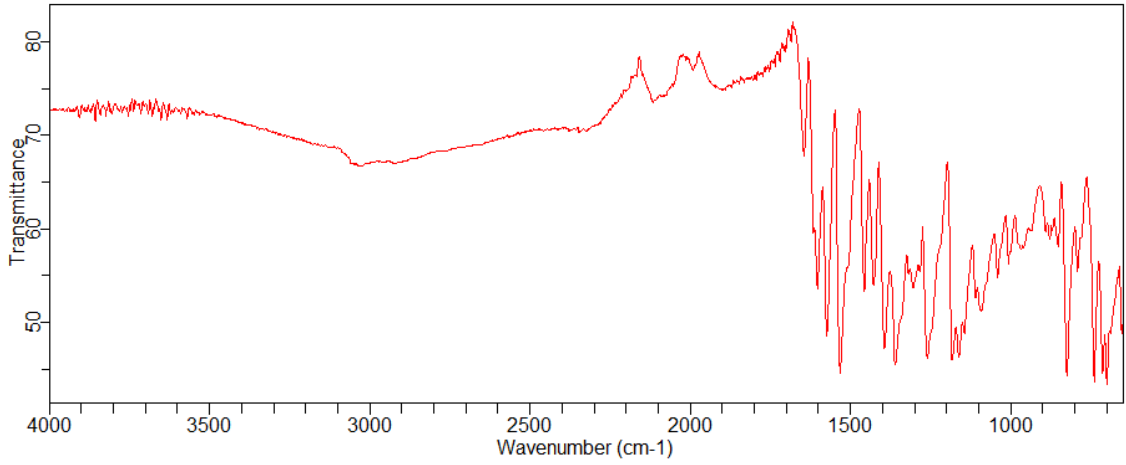
Komplekslerin elde edilen infrared spektrumları Şekil 4.12-4.23'de, bazı karakteristik bandlar ise Tablo 4.6'da verildi.

Tablo 4.6: Komplekslerin bazı karakteristik IR değerleri.

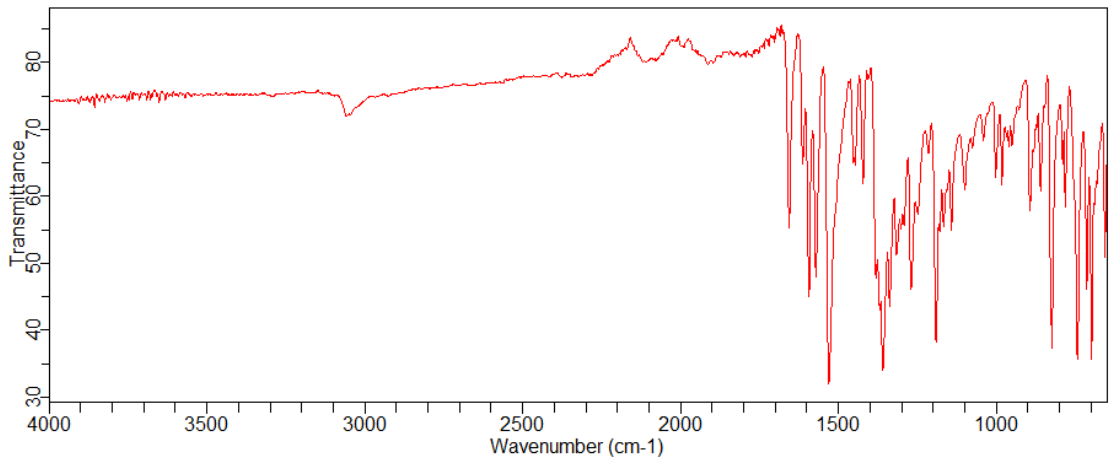
Bileşik	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-H})$
[NiL]	1650	1601 1574	1529	1147	3045
[ZnL]	1648	1605 1575	1534	1147	3034
[FeLCl]	1657	1615 1596	1533	1169	3060
[NiL ¹]	1657	1603 1574	1518	1153	3054
[ZnL ¹]	1655	1615 1583	1531	1164	3041
[FeL ¹ Cl]	1657	1598 1574	1531	1151	3058
[NiL ²]	1657	1605 1574	1533	1175	3058
[ZnL ²]	1648	1607 1581	1536	1164	3052
[FeL ² Cl]	1657	1596 1574	1533	1169	3058
[NiL ³]	1652	1603 1575	1534	1174	3054
[ZnL ³]	1646	1605 1577	1533	1164	3021
[FeL ³ Cl]	1657	1596 1574	1533	1169	3060



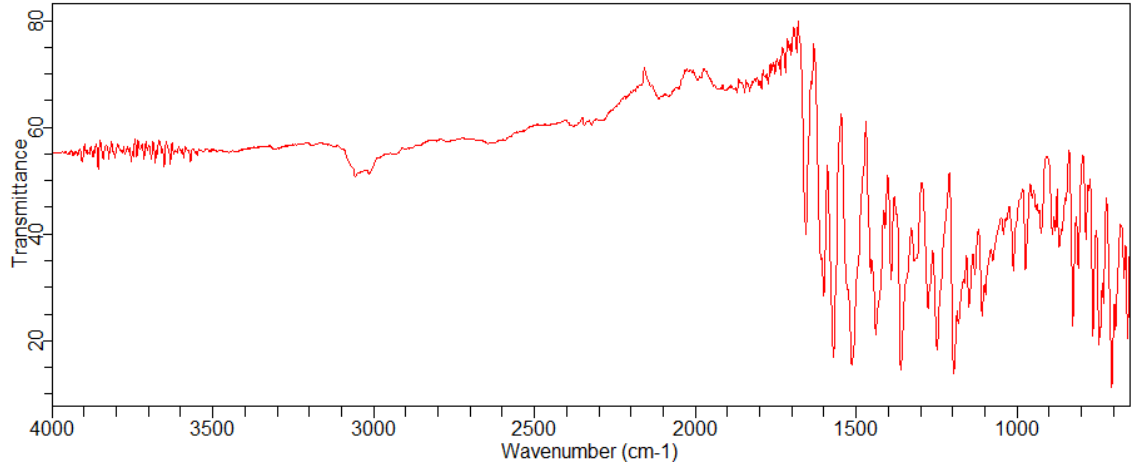
Şekil 4.12: [NiL] kompleksinin IR spektrumu.



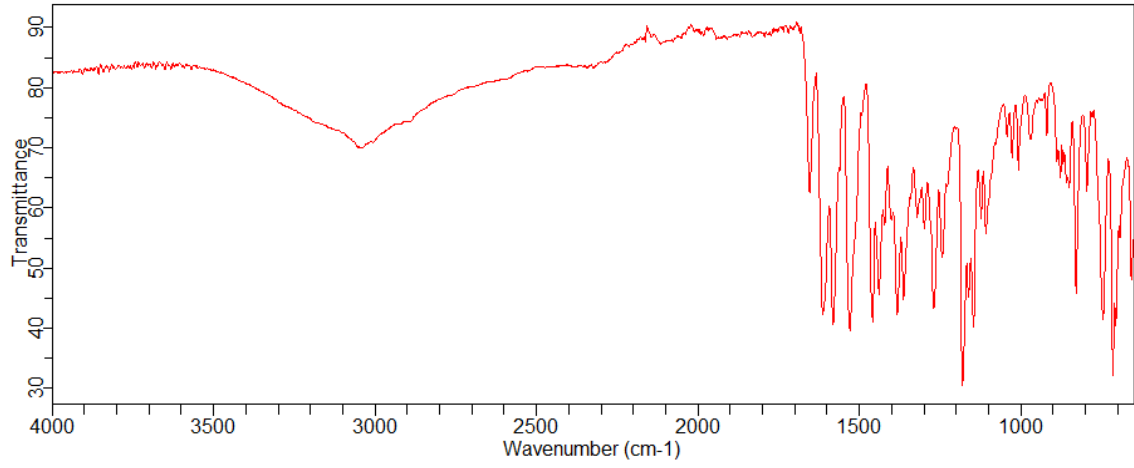
Şekil 4.13: [ZnL] kompleksinin IR spektrumu.



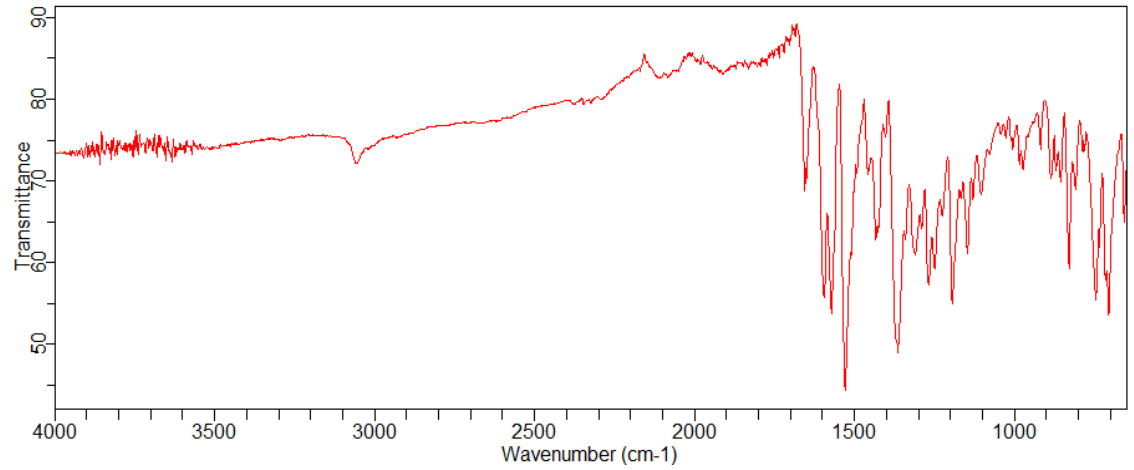
Şekil 4.14: [FeLCI] kompleksinin IR spektrumu.



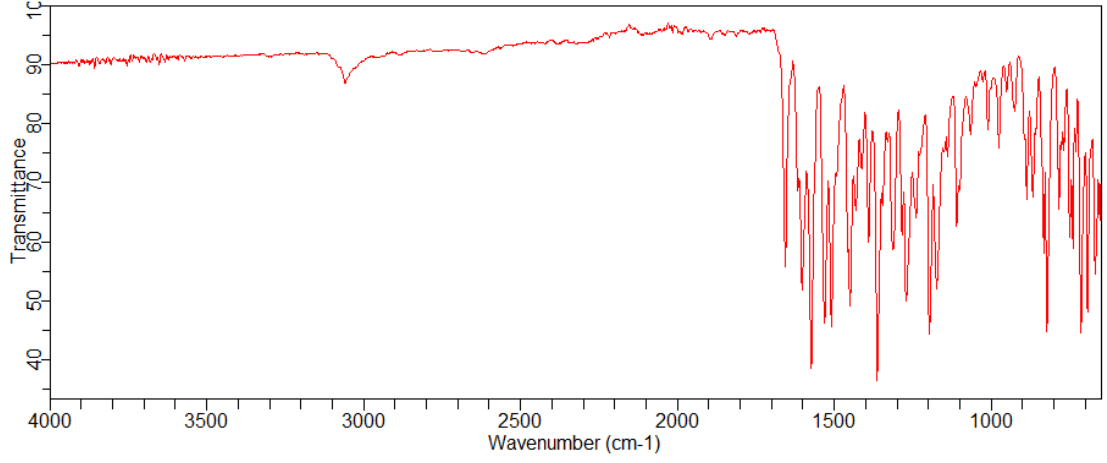
Şekil 4.15: [NiL¹] kompleksinin IR spektrumu.



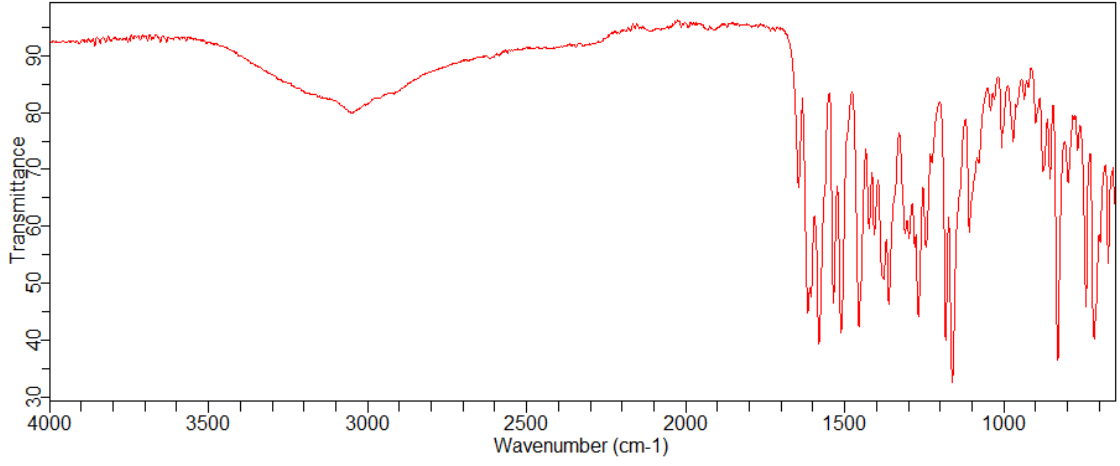
Şekil 4.16: [ZnL¹] kompleksinin IR spektrumu.



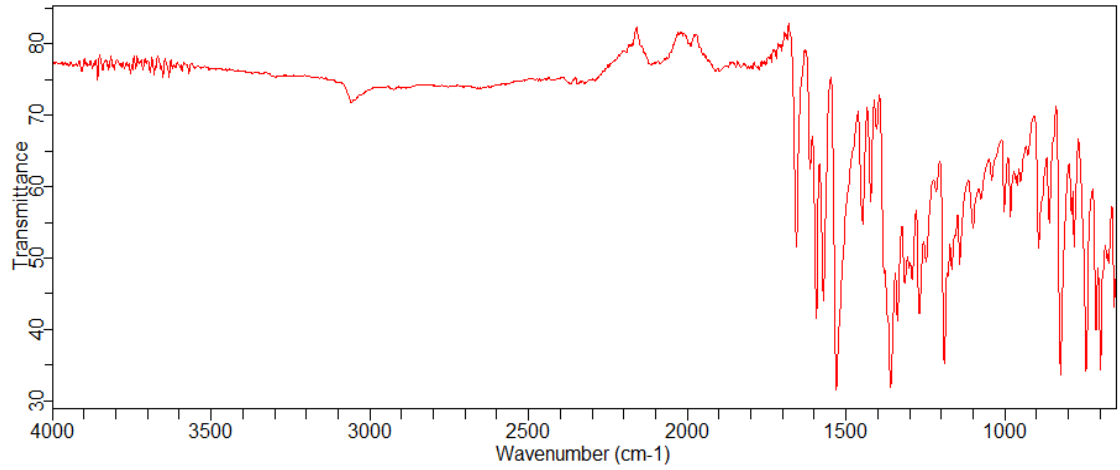
Şekil 4.17: [FeL¹Cl] kompleksinin IR spektrumu.



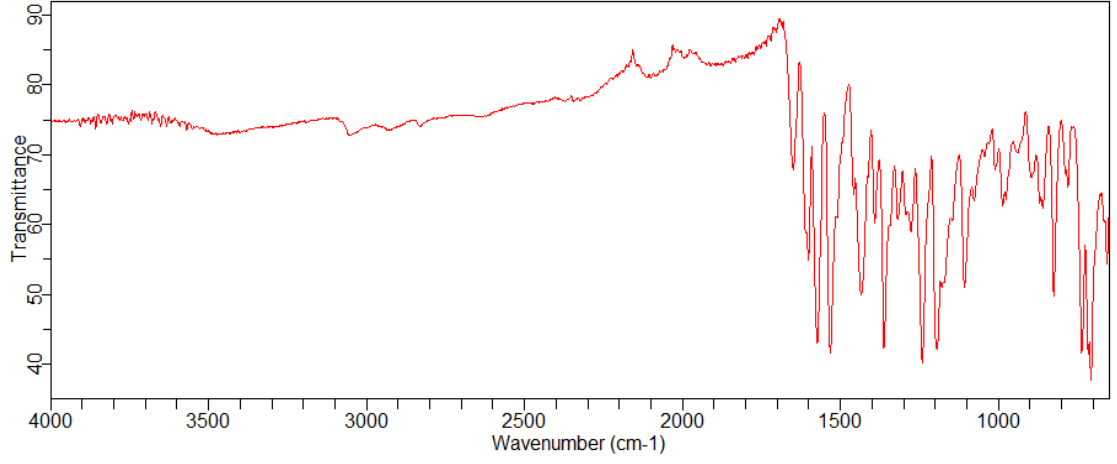
Şekil 4.18: [NiL²] kompleksinin IR spektrumu.



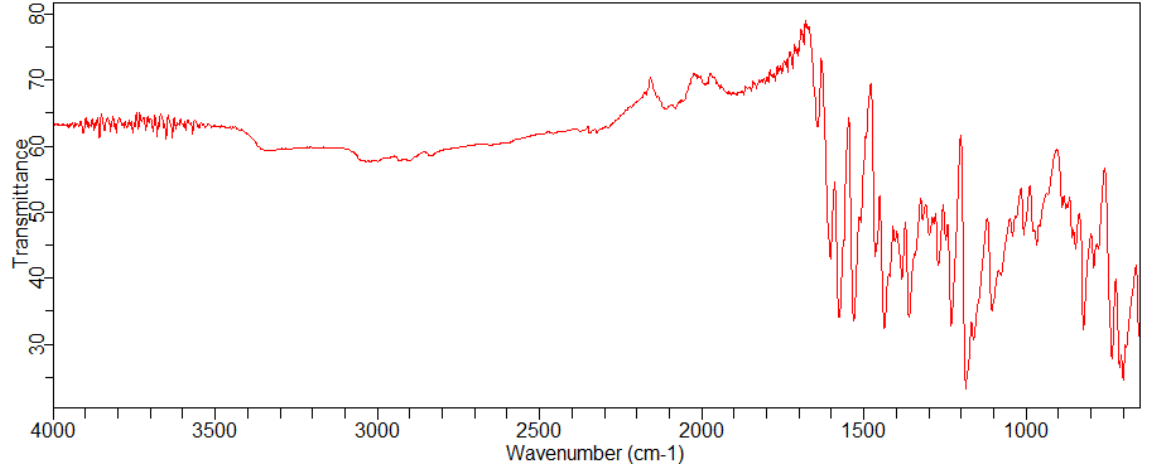
Şekil 4.19: [ZnL²] kompleksinin IR spektrumu.



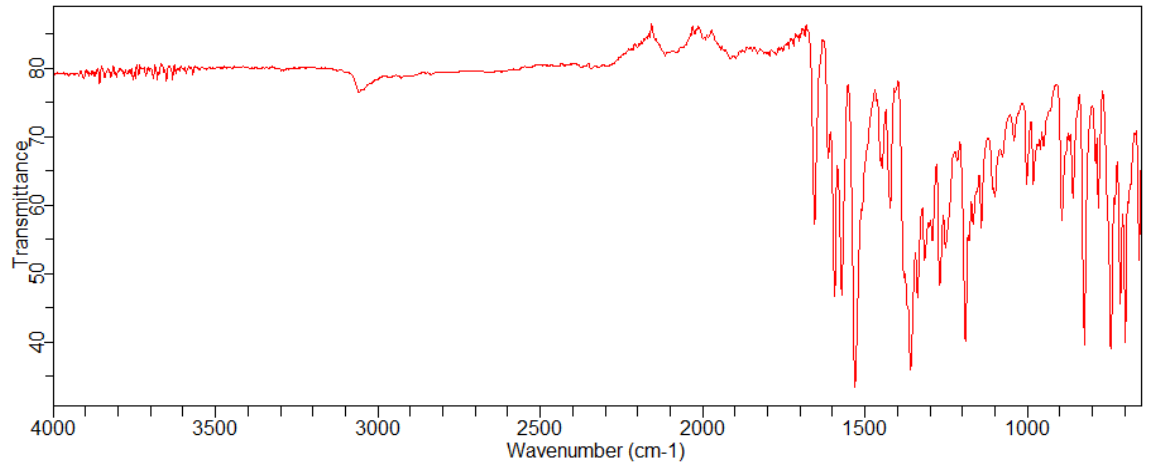
Şekil 4.20: [FeL²Cl] kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 4.21: [NiL³] kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 4.22: [ZnL³] kompleksinin IR spektrumu.



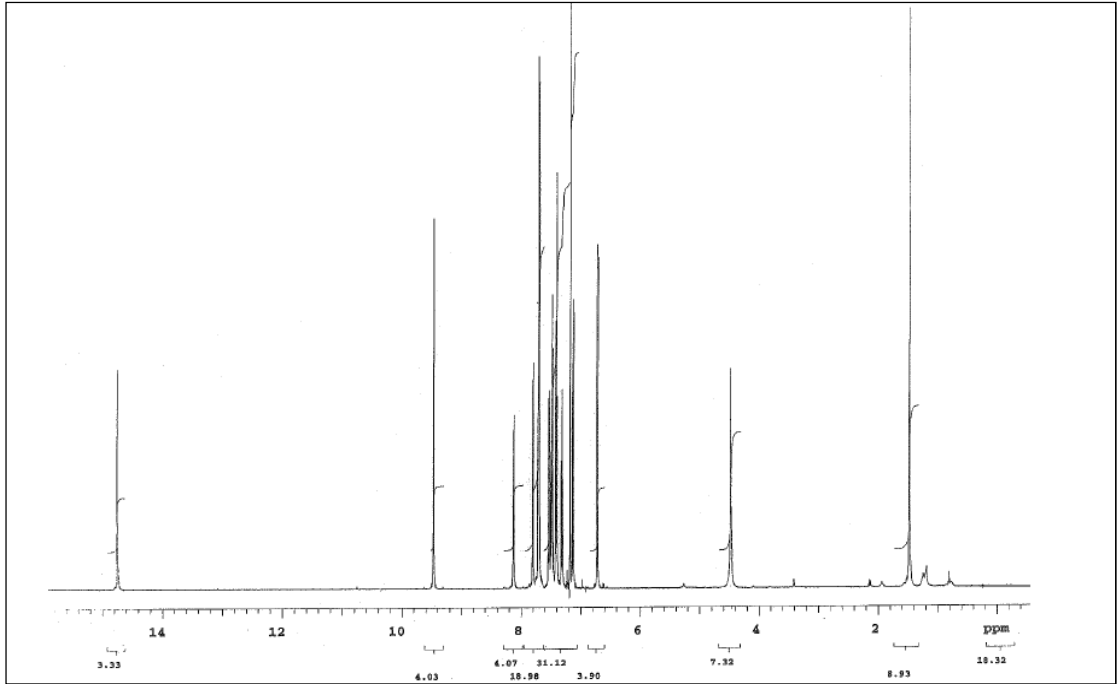
Şekil 4.23: [FeL³Cl] kompleksinin IR spektrumu.

4.4. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN ¹H-NMR VERİLERİ

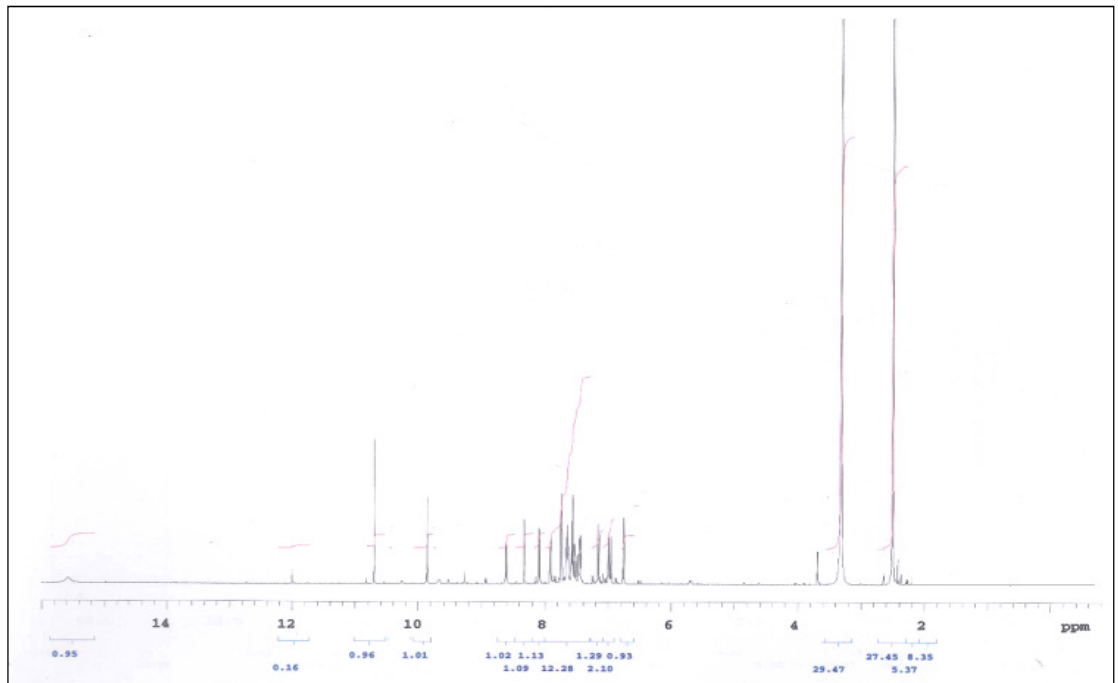
Ligandların ve bazı komplekslerin ¹H-NMR spektrumları DMSO-d₆ ve kloroform içinde alındı. Spektrum verileri Tablo 4.7 ve Şekil 4.24-4.30'da verildi.

Tablo 4.7: Ligandların ve bazı komplekslerin ¹H-NMR verileri.

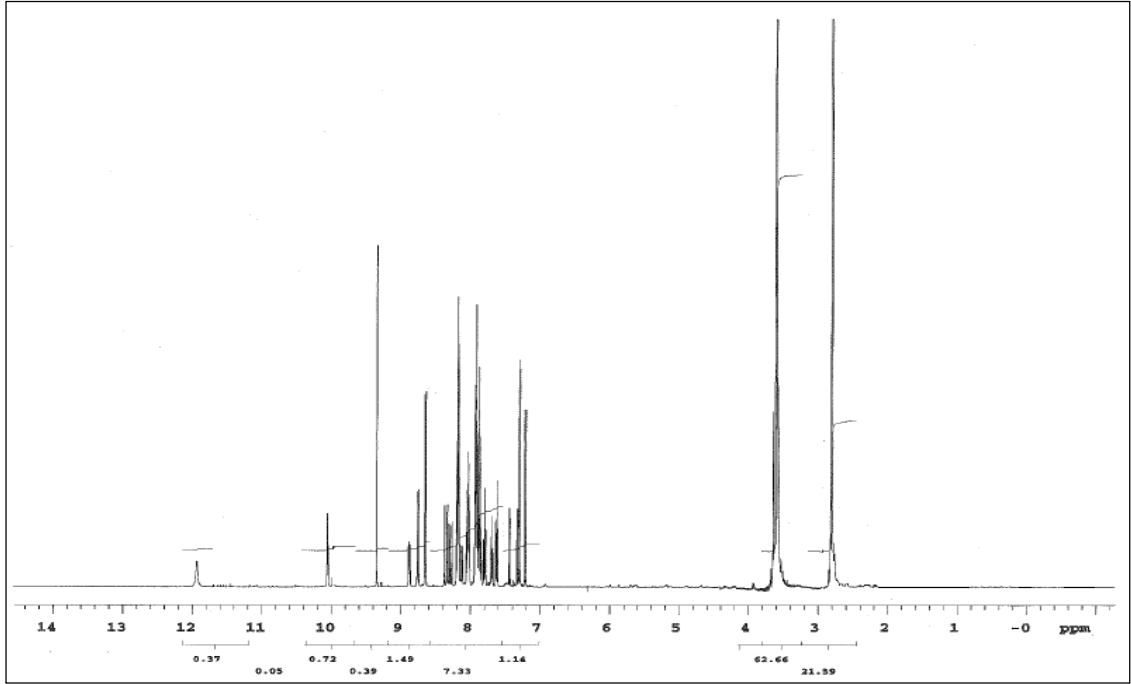
Bileşik	-OH _{naft.}	-OH _{sal.}	-NH ₂	-CH=N-	Aromatik H	-OCH ₃
HL	14.75 s (1H)	-	4.45 s (2H)	9.42 s (1H)	8.14-6.73 m (14H)	-
H₂L¹	15.58 s (1H)	11.99 s (1H)	-	10.70 s (1H) 9.87 s (1H)	8.62-6.76 m (18H)	-
H₂L²	15.10 s (1H)	11.93 s (1H)	-	10.05 s (1H) 9.34 s (1H)	8.89-7.20 m (17H)	-
H₂L³	14.76 s (1H)	11.99 s (1H)	-	10.82 s (1H) 9.65 s (1H)	8.58-6.87 m (17H)	3.84 s (3H)
[NiL]	-	-	-	9.46 s (1H) 8.35 s (1H)	8.04-6.97 m (20H)	-
[NiL¹]	-	-	-	9.67s (1H) 9.09 s (1H)	7.94-6.62 m (18H)	-
[ZnL²]	-	-	-	9.74 s (1H) 9.12 s (1H)	8.34-6.71 m (17H)	-
[NiL³]	-	-	-	9.40 s (1H) 9.02 s (1H)	8.73-6.61 m (17H)	3.79 s (3H)



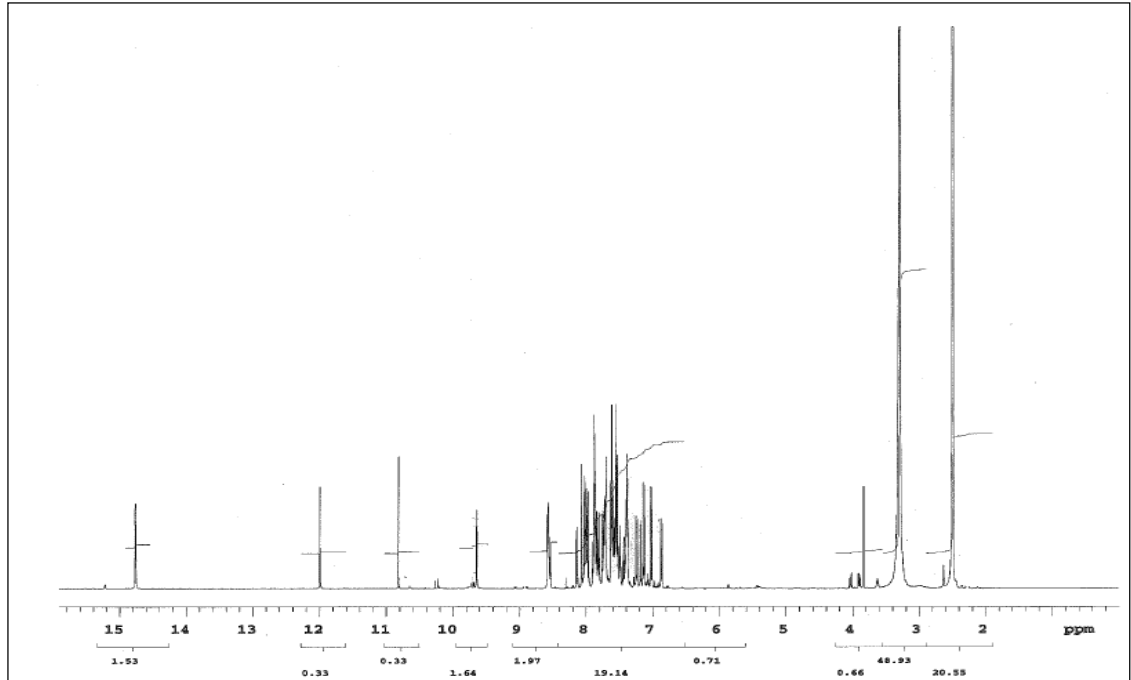
Şekil 4.24: HL ligandının NMR spektrumu (CDCl₃).



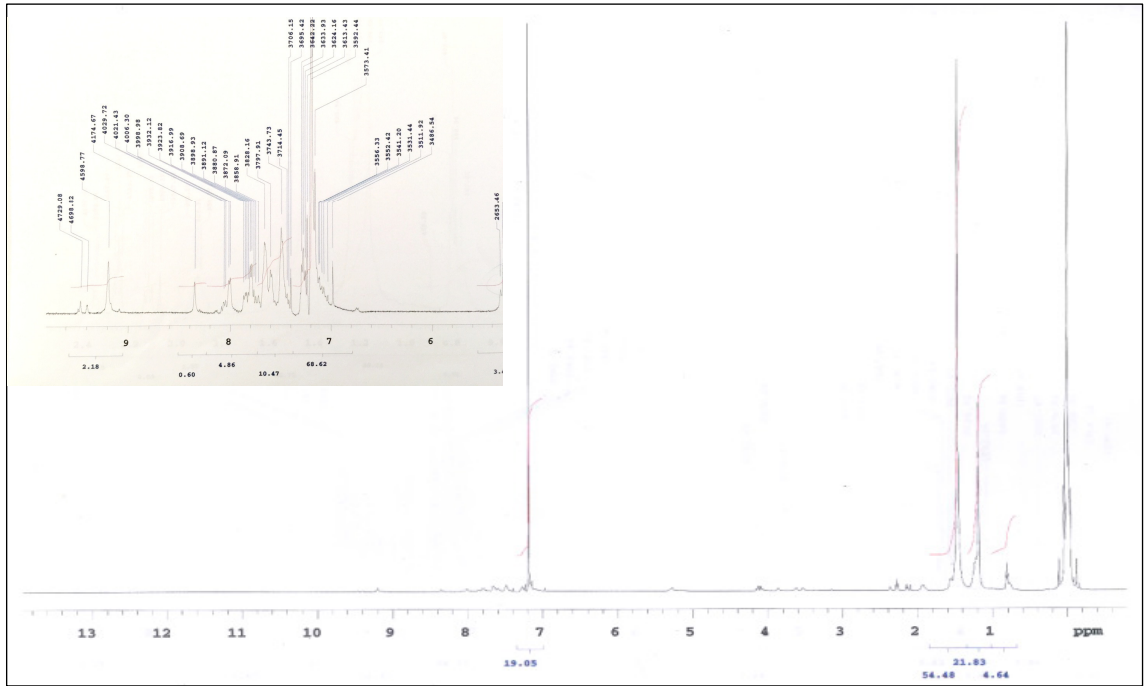
Şekil 4.25: H₂L¹ ligandının NMR spektrumu (DMSO).



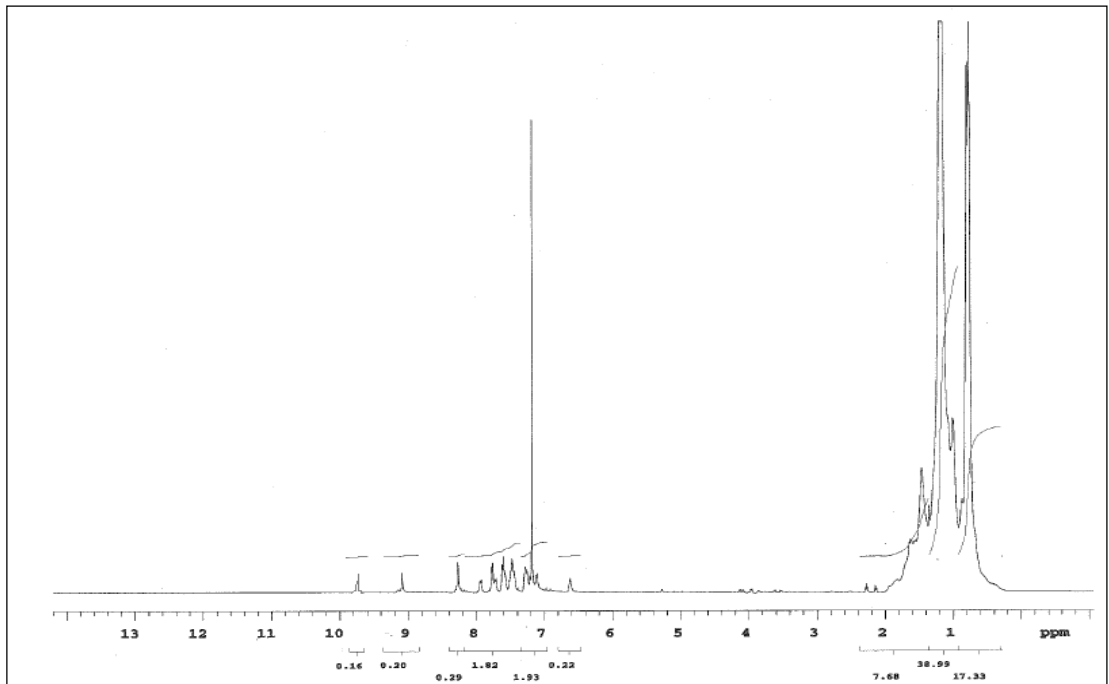
Şekil 4.26: H_2L^2 ligandının NMR spektrumu (DMSO).



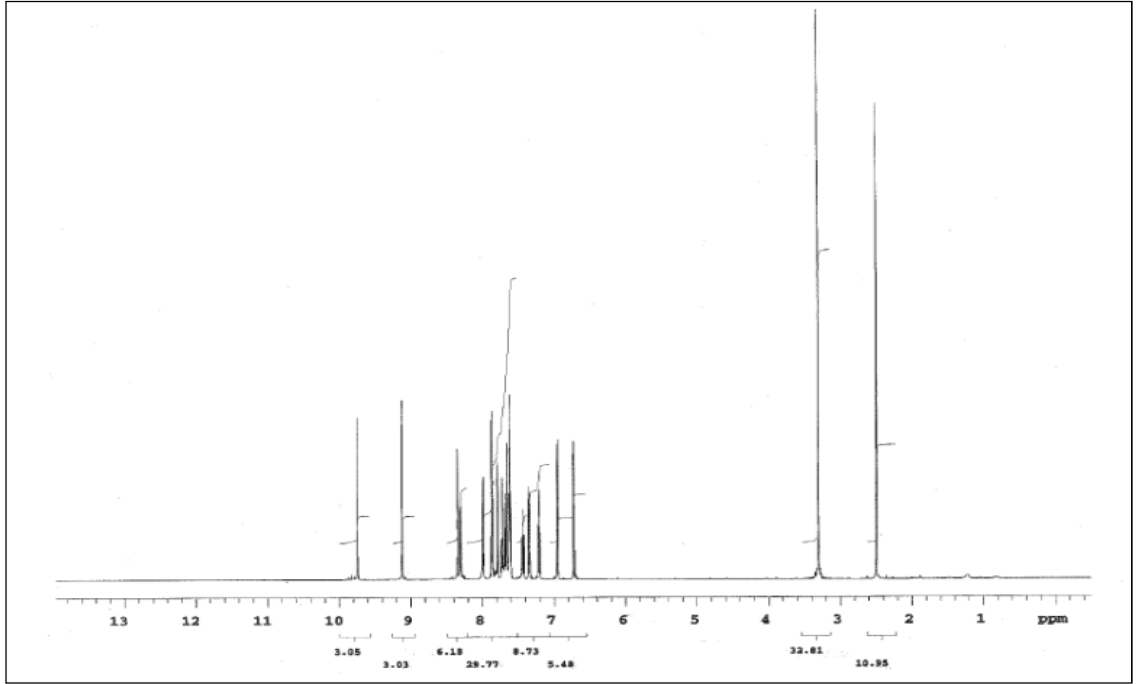
Şekil 4.27: H_2L^3 ligandının NMR spektrumu (DMSO).



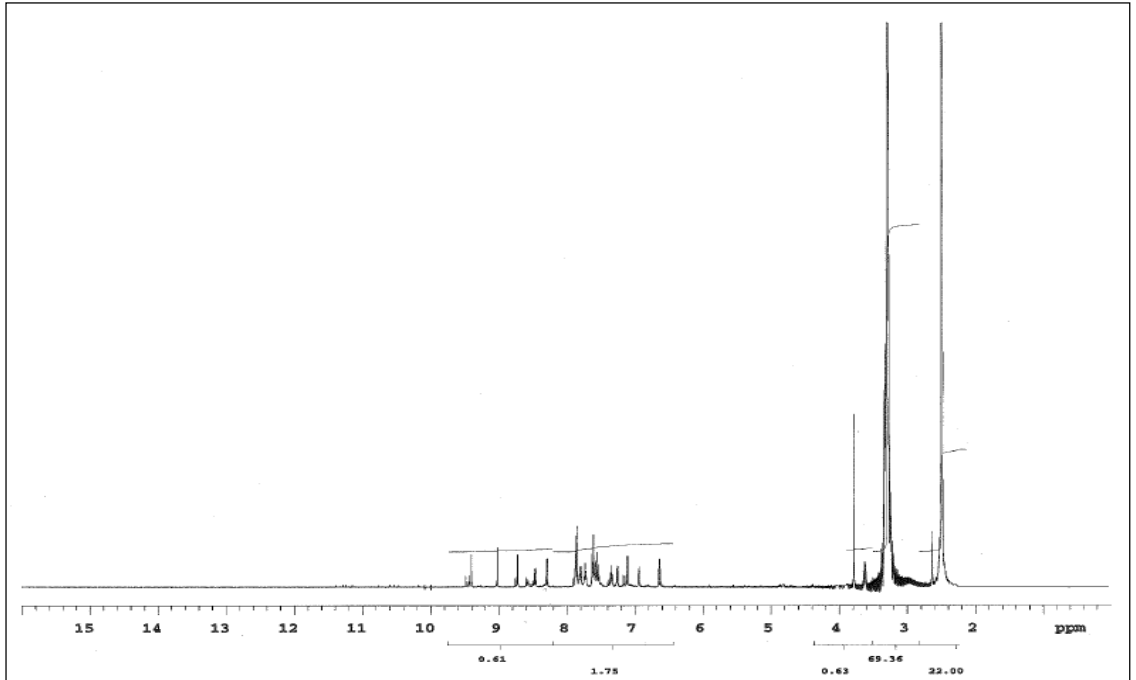
Şekil 4.28: [NiL] kompleksinin NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 4.29: [NiL¹] kompleksinin NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 4.30: [ZnL²] kompleksinin NMR spektrumu (DMSO).



Şekil 4.31: [NiL³] kompleksinin NMR spektrumu (DMSO).

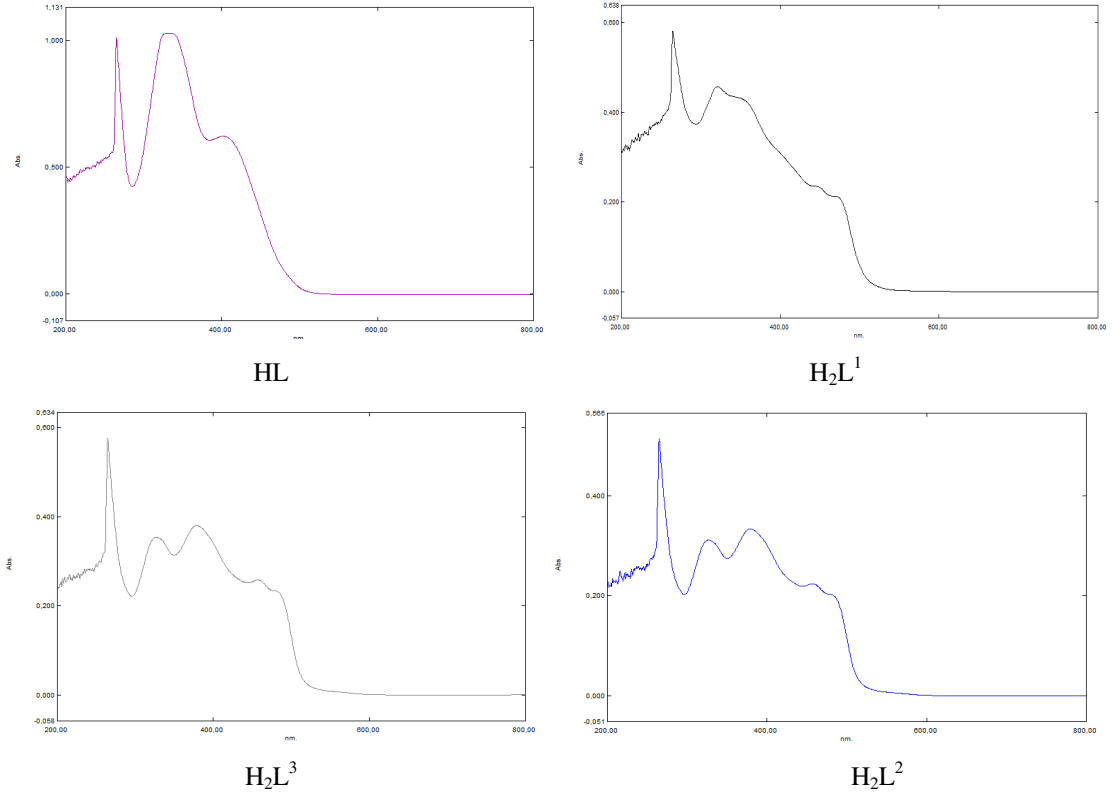
4.5. LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN UV-VİS VERİLERİ

4.5.1. Ligandların UV-VIS Verileri

Ligandların DMF içinde 2×10^{-5} M'lık çözeltileri hazırlanarak UV-Vis spektrumları alındı. Spektrumlar ve karakteristik geçişlere ait değerleri içeren Tablo 4.8'de verildi.

Tablo 4.8: Ligandların UV-VIS değerleri (λ (nm)).

Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	
HL	333	406	
H ₂ L ¹	321	354	461
H ₂ L ²	328	380	470
H ₂ L ³	326	380	473



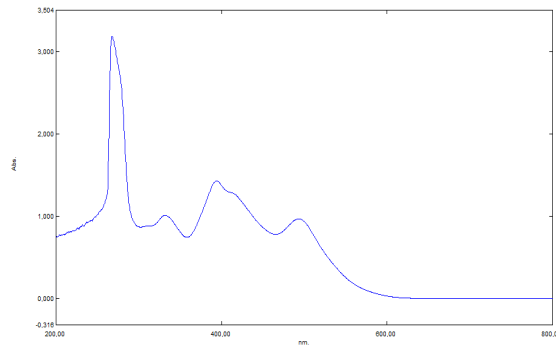
Şekil 4.32: Ligandların UV-VIS spektrumları.

4.5.2. Komplekslerin UV-VIS Verileri

Komplekslerin DMF içinde 2×10^{-5} M'lık çözeltileri hazırlanarak UV-Vis spektrumları alındı. Spektrumlar ve karakteristik geçişlere ait değerler Tablo 4.9'da verildi.

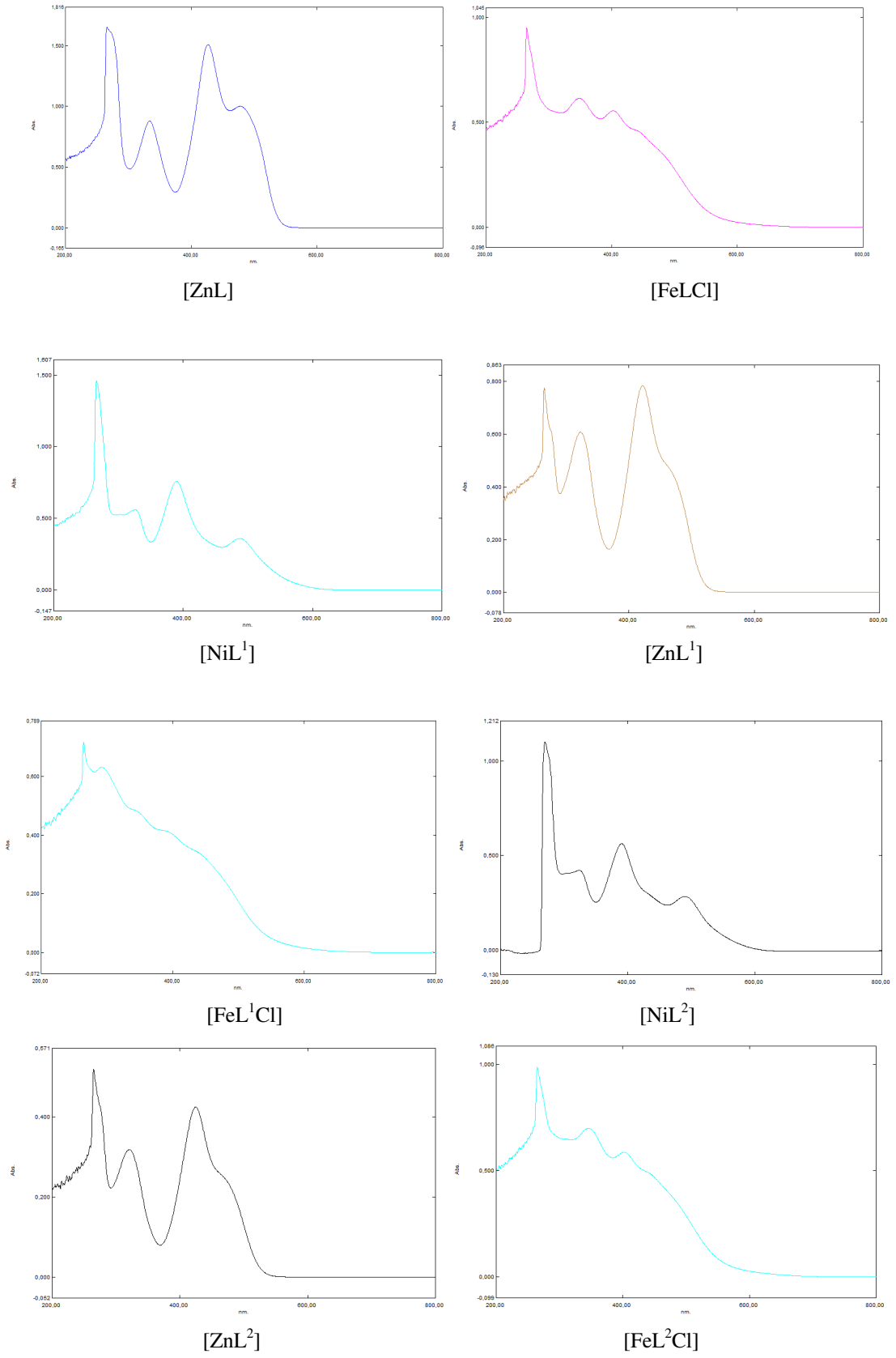
Tablo 4.9: Komplekslerin UV-VIS değerleri (λ (nm)).

Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	(MCLT)
[NiL]	333	394	495
[ZnL]	334	426	479
[FeL]	349	404	476
[NiL ¹]	326	390	489
[ZnL ¹]	323	422	466
[FeL ¹ Cl]	346	394	478
[NiL ²]	325	390	491
[ZnL ²]	320	425	469
[FeL ² Cl]	347	402	475
[NiL ³]	329	390	494
[ZnL ³]	333	430	477
[FeL ³ Cl]	347	403	479

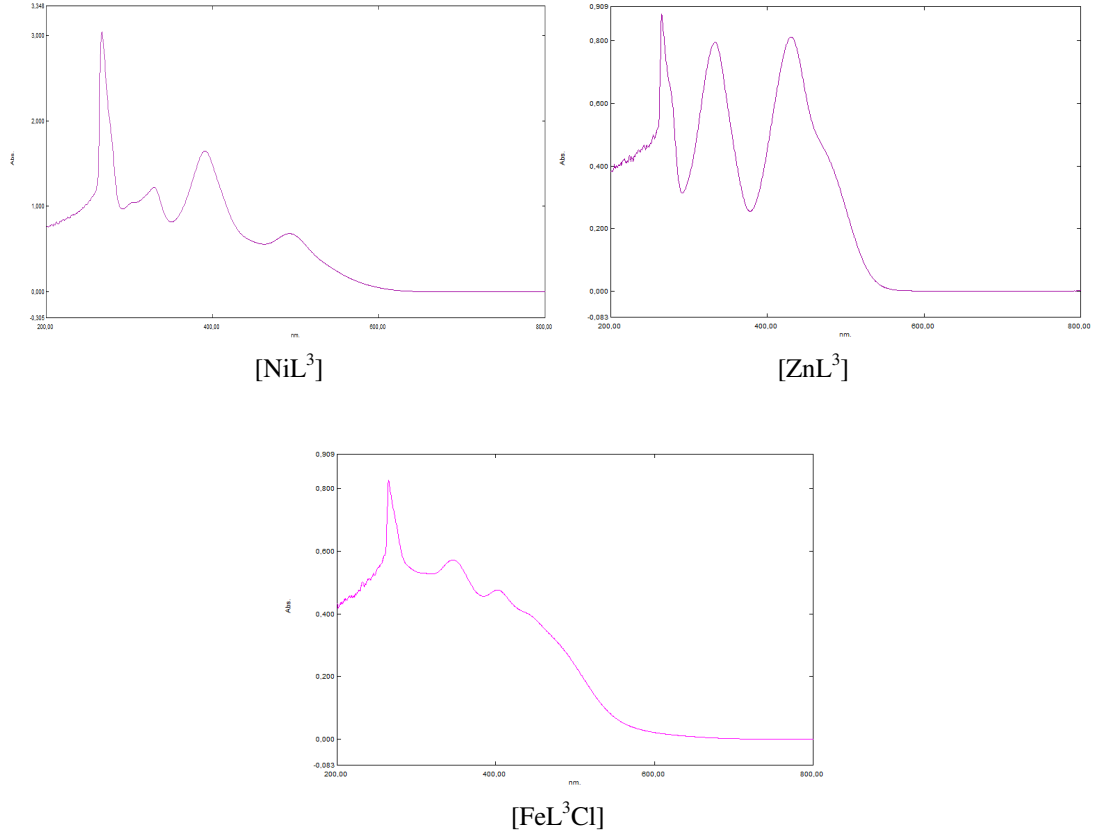


[NiL]

Şekil 4.33: Komplekslerin UV-VIS spektrumları.



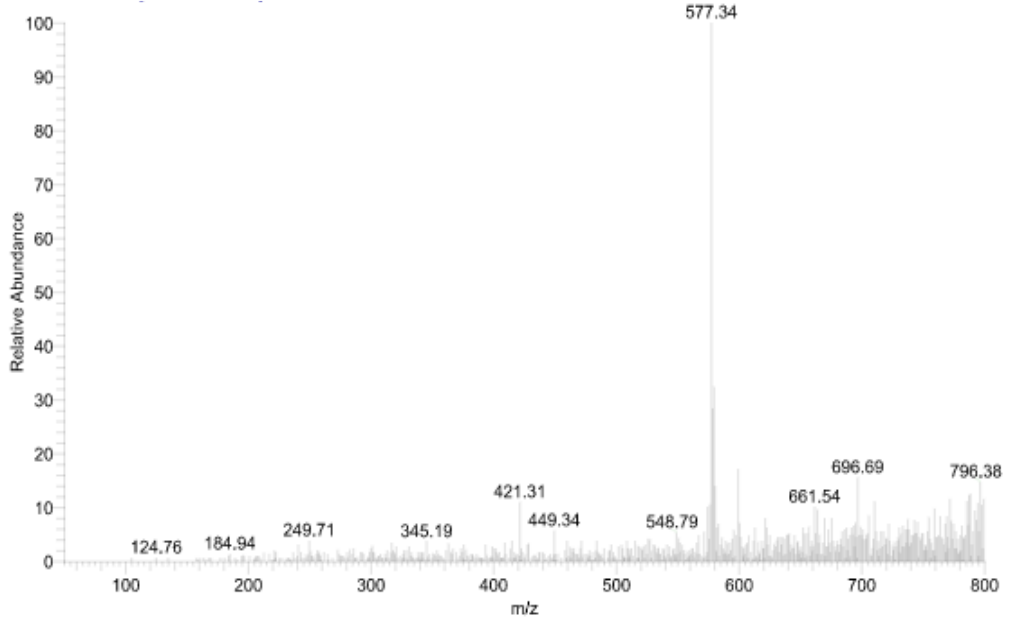
Şekil 4.33(devam): Komplekslerin UV-VIS spektrumları.



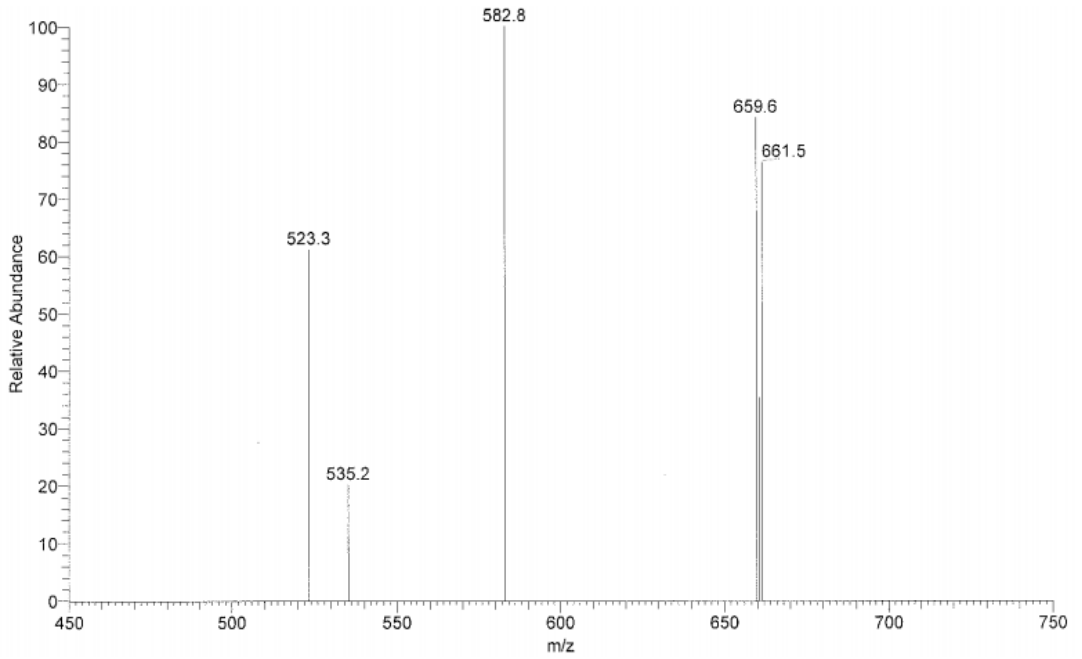
Şekil 4.33(devam): Komplekslerin UV-VIS spektrumları.

4.6. KÜTLE SPEKTRUMLARI

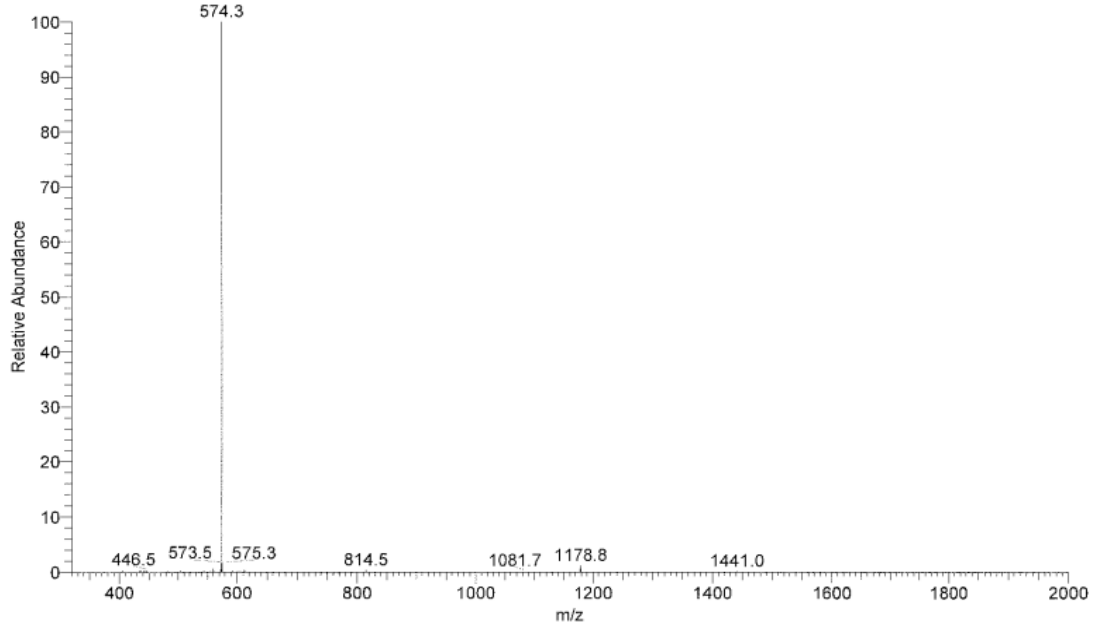
$[NiL]$, $[ZnL]$, $[FeLCl]$, $[NiL^1]$, $[FeL^1Cl]$, $[ZnL^2]$, $[FeL^3Cl]$ komplekslerinin kütle spektrumları alındı. Bu komplekslerin spektrumlarına ait molekül iyon pikleri (m/z) değerlendirildi. Elde edilen spektrumlar Şekil 4.34, 4.35, 4.36, 4.37, 4.38, 4.39, 4.40' da verildi.



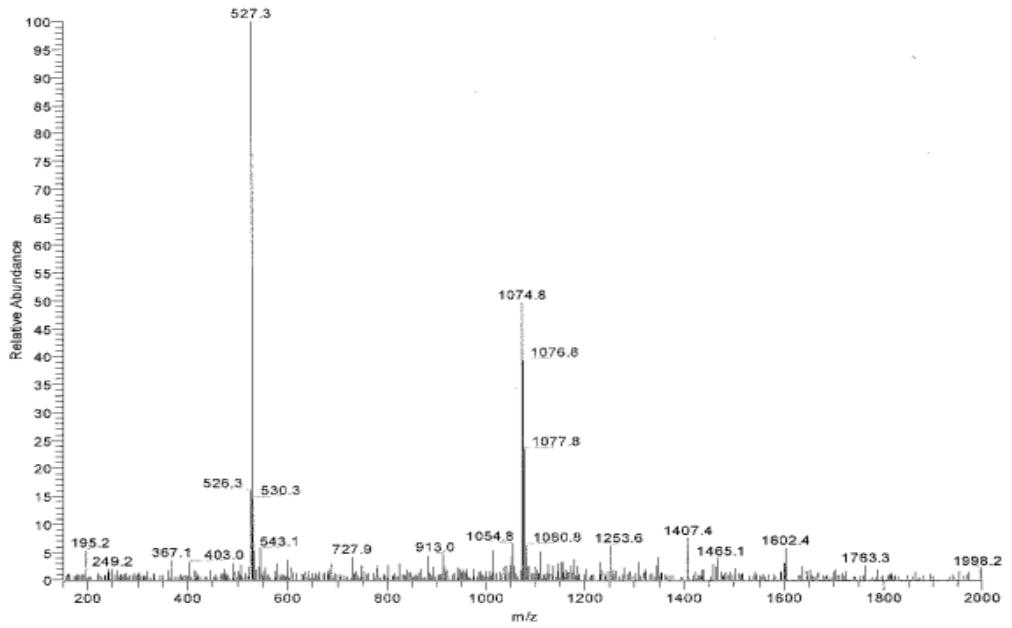
Şekil 4.34: [NiL] kompleksinin kütle spektrumu.



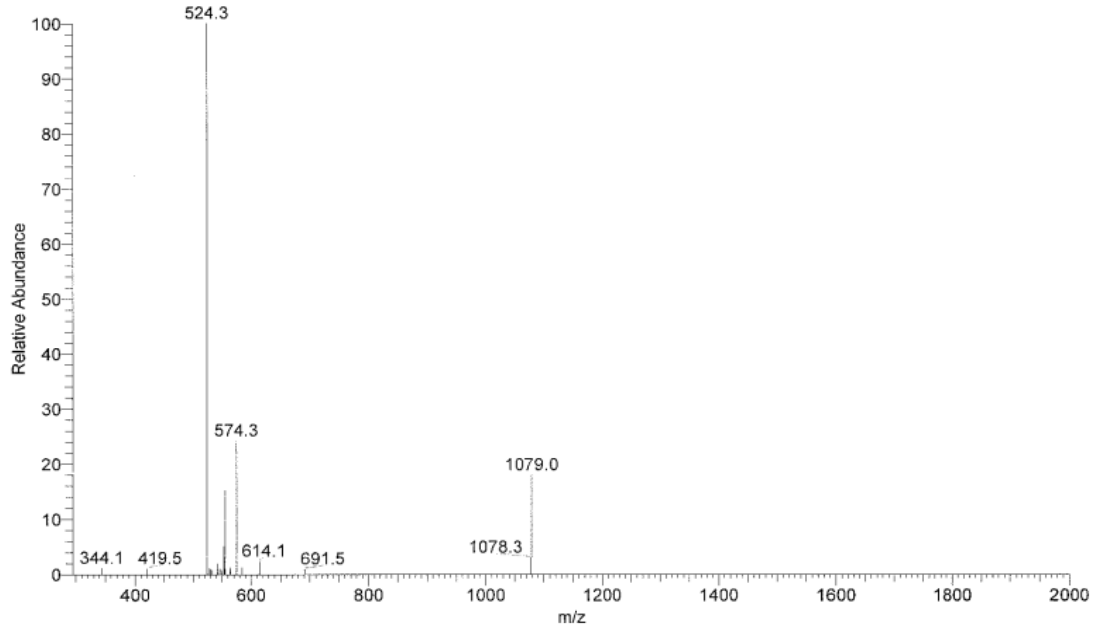
Şekil 4.35: [ZnL] kompleksinin kütle spektrumu.



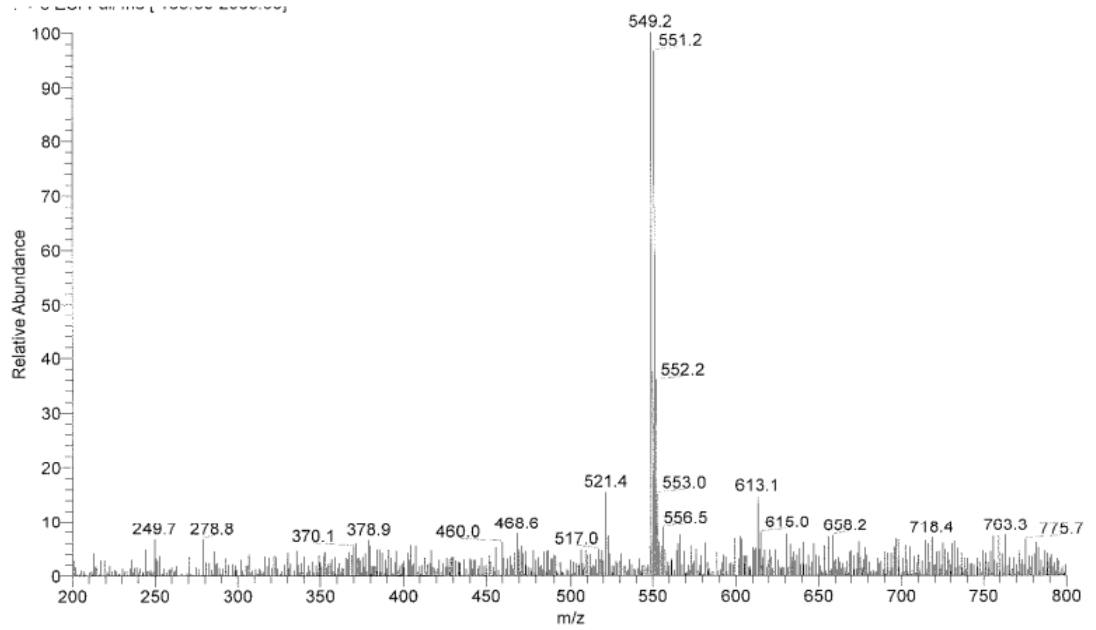
Şekil 4.36: [FeLCl] kompleksinin kütle spektrumu.



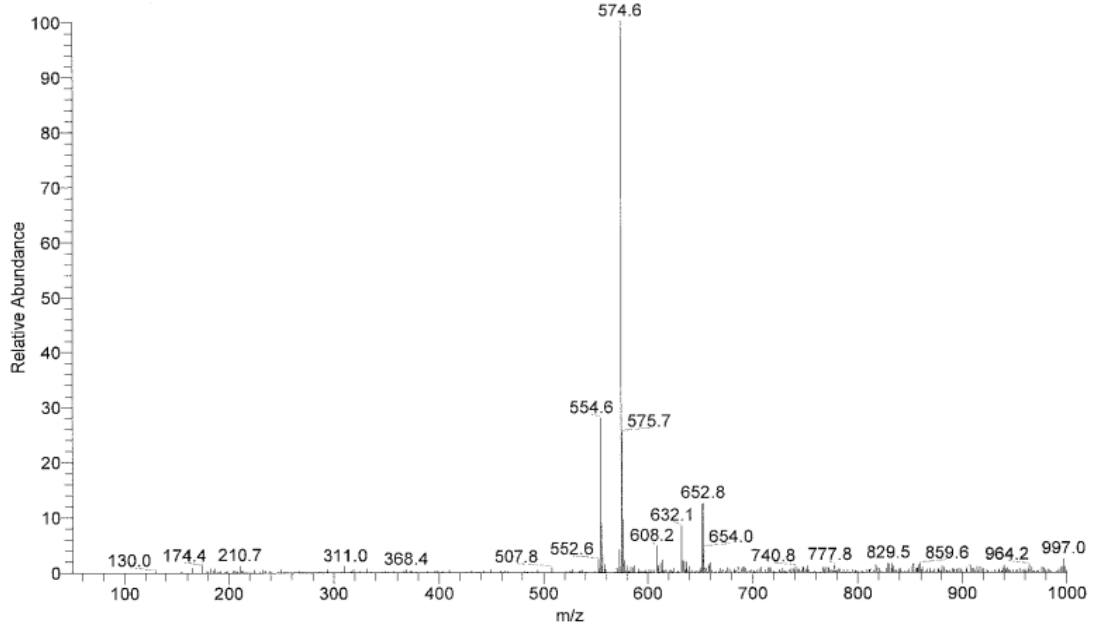
Şekil 4.37: [NiL¹] kompleksinin kütle spektrumu.



Şekil 4.38: $[\text{FeL}^1\text{Cl}]$ kompleksinin kütle spektrumu.



Şekil 4.39: $[\text{ZnL}^2]$ kompleksinin kütle spektrumu.



Şekil 4.40: [FeL³Cl] kompleksinin kütle spektrumu.

4.7. LİGANDLARIN ANTIOKSİDAN ÖZELLİKLERİ

Yapısında OH grubu bulunduran N-(2-hidroksinaftilidenamin)-N'-aminobenzofenon (HL), N-(2-hidroksinaftiliden)-N'-(2-hidroksibenziliden)-3,4-diaminobenzofenon (H₂L¹), N-(2-hidroksinaftiliden)-N'-(2-hidroksi-5-bromobenziliden)-3,4-diaminobenzofenon (H₂L²) ve N-(2-hidroksinaftiliden)-N'-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-3,4-diaminobenzofenon (H₂L³) ligandlarının CUPRAC (bakır(II) iyonu indirgeme antioksidan kapasite tayini) ile konsantrasyonlarına karşılık elde edilen absorpsiyon değerlerine bağlı olarak elde edilen doğru denklemleri ve TEAC (Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasitesi) katsayıları hesaplanmıştır. Referans bileşik olarak kullanılan troloksun kalibrasyon doğru denklemleri ve molar absorptiviteyi aşağıda verilmiştir. Bu molar absorpsiyon katsayıları kullanılarak antioksidan bileşiklerin TEAC katsayıları hesaplanmış ve Tablo 4.10'da verilmiştir.

- Genel formül;

$$A_{450} = \epsilon_{\text{numune}} \cdot a$$

a= eğrinin y eksenini kestiği nokta

- Troloks için;
 $A_{450} = 1.67 \times 10^4 C_{TR} - 3.72 \times 10^{-3}$
 $r = 0.9997$
 $\varepsilon_{TR} = 1.67 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- N-(2-hidroksinaftilidenamin)-N'-aminobenzofenon (HL) için;
 $A_{450} = 3.138 \times 10^4 C_{HL} - 0.2118$
 $r = 0.997$
 $\varepsilon_{H3L1} = 3.138 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- N-(2-hidroksinaftiliden)-N'-(2-hidroksibenziliden)-3,4-diaminobenzofenon (H₂L¹) için;
 $A_{450} = 1.10 \times 10^4 C_{H2L1} + 0.0564$
 $r = 0.9999$
 $\varepsilon_{H2L2} = 1.10 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- N-(2-hidroksinaftiliden)-N'-(2-hidroksi-5-bromobenziliden)-3,4-diaminobenzofenon (H₂L²) için;
 $A_{450} = 1.195 \times 10^4 C_{H2L2} + 0.0120$
 $r = 0.9953$
 $\varepsilon_{H2L2} = 1.195 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- N-(2-hidroksinaftiliden)-N'-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-3,4-diaminobenzofenon (H₂L³) için;
 $A_{450} = 2.133 \times 10^4 C_{H2L3} + 0.0048$
 $r = 0.9974$
 $\varepsilon_{H2L3} = 2.133 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

CUPRAC yöntemine göre ligandların TEAC katsayısı, ligandların molar absorptivitesi troloksun molar absorptivitesine oranlanarak bulunmaktadır.

Tablo 4.10: Ligandların TEAC katsayıları.

Bileşik	Molar Absorptivite (L mol⁻¹ cm⁻¹)	TEAC_{CUPRAC}
HL	3.138 x 10 ⁴	1.88
H₂L¹	1.10 x 10 ⁴	0.66
H₂L²	1.195 x 10 ⁴	0.71
H₂L³	2.133 x 10 ⁴	1.27

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmamızda; N-(2-hidroksinaftilidenamin)-N'-aminobenzofenon (HL), N-(2-hidroksinaftiliden)-N'-(2-hidroksibenziliden)-3,4-diaminobenzofenon (H_2L^1), N-(2-hidroksinaftiliden)-N'-(2-hidroksi-5-bromobenziliden)-3,4-diaminobenzofenon (H_2L^2), N-(2-hidroksinaftiliden)-N'-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-3,4-diaminobenzofenon (H_2L^3), ligandları ve Ni(II), Zn(II) ve Fe(III) komplekslerinin eldesi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi.

Bileşiklerin sentezinde kullanılan malzemeler ve yöntem Bölüm 3’de, elde edilen veriler ise Bölüm 4’de ayrıntılı olarak verildi. Elde edilen ligandlara ve komplekslere ait yapı özellikleri ve spektroskopik veriler literatür bilgileri ile karşılaştırılarak aşağıda bölümler halinde değerlendirildi.

5.1. LİGANDLARIN SENTEZİ

3,4-Diaminobenzofenon ile 2-hidroksi-1-naftaldehidin reaksiyonundan monoimin ligandı ve bu ligandın metanol ve kloroform ortamında 1:1 mol oranında kondenzasyonu sonucu sarı –turuncu renkli bisimin ligandları %81, %56, %61 ve %53 verimlerle sentezlendi. Tarafımızdan ilk kez sentezlenen ligandlar; metanol, etanol ve kloroformda az, asetonda iyi, DMF ve DMSO gibi çözücülerde kolay çözünmektedir.

5.2. METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Monoimin ligandının direkt metal kompleksleri sentezinde beklenen monoimin bazlı kompleksler yerine kompleksleşme esnasında monoiminin bir molünün ayrışarak açığa çıkan 2-hidroksi-1-naftaldehitle bisimin oluşturarak kompleksleştiği elementel analiz sonuçlarına bakılarak öngörüldü ve kütle spektrumu ile tespit edildi. Monoiminden çıkılarak üç adet yeni kompleks elde edildi.

Elde edilen ligandların 1:1 mol oranlarında etanol ve diklormetan ortamında $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyonundan turuncu, kırmızı ve kırmızımsı-siyah renklerde olan kompleksler düşük verimlerde sentezlendi. Kompleksler metanol, etanol, kloroform, aseton, DMF ve DMSO gibi çözücülerde çok az çözünmektedir.

5.3. LİGANDLARIN IR SPEKTRUMLARI

HL (monoimin)' in IR spektrumunda; $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimi 3188 cm^{-1} ' de ve imin oluşturmamış $-\text{NH}_2$ grubundan kaynaklanan $\nu(\text{NH}_2)$ bandları ise $3496\text{-}3345 \text{ cm}^{-1}$ ' karakteristik olarak gözlenmektedir. Tek $-\text{NH}_2$ grubunun iminleşmesinden kaynaklanan $\nu(\text{C}=\text{N})$ bandı 1601 cm^{-1} ' de gözlenmektedir.

Monoiminden çıkılarak farklı aldehidler kullanılarak elde edilen asimetric bisimin bileşikleri H_2L^1 , H_2L^2 ve H_2L^3 , ün IR spektrumları çok benzer değerler göstermektedir. H_2L^1 için IR spektrumunu incelediğimizde 2918 cm^{-1} ' de çok da karakteristik olmayan bir band $\nu(\text{OH})$ gerilim titreşimine atfedilebilir. Bu bandın imin azotu ile $-\text{OH}$ grubunun ($\text{O-H}\dots\text{N}=\text{C}$) etkileşmesi ve intramoleküler hidrojen bağlarının oluşmasından etkilendiği sonucu çıkarılabilir.

Ayrıca ligandların hepsinde, HL'de gözlenen $-\text{NH}_2$ grubuna ait bandlar görülmemektedir. Bu da bisimin bileşiği oluşumunu destekler. H_2L^1 ' de gözlenen en önemli bandlardan biri de 1611 cm^{-1} ve 1588 cm^{-1} ' de gözlenen $\nu(\text{C}=\text{N})$ bandlarıdır. Ligand moleküllerinde gözlenen diğer [$\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{H})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$] bandlar $5\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$ farklarla oldukça benzer değerler göstermektedir.

5.4. KOMPLEKSLERİN IR SPEKTRUMLARI

Ligandların metal iyonları ile kompleksleşmeleri sonucunda; ligandlarda gözlenen ve $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimine atfedilen bandların gözlenmeyişi, $-\text{OH}$ grubunun deprotonate olarak metal atomuna bağlandığını göstermektedir. Ligandlardaki imin bandları tüm komplekslerde, imin azotunun koordinasyonunu gösteren daha düşük dalga sayısına kayma göstermektedir. Diğer bandlar, $\nu(\text{C}-\text{O})$ dışında çok küçük değişimlerle yerlerini

korumaktadırlar. IR verileri, fenolik oksijen ile imin azotu üzerinden koordine olarak bisimin bileşiğinin metale bağlandığını göstermektedir.

5.5. LİGANDLARIN ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

HL (monoimin)' in ¹H-NMR spektrumunda 14.75 ppm' de –OH grubuna ait singlet, iminleşmemiş –NH₂ grubuna ait protonlar 4.45 ppm' de yine singlet olarak gözlenmektedir. Monoimin yapısından kaynaklanan tek –CH=N- grubuna ait imin protonu da 9.42 ppm' de yine singlet olarak görülmektedir. Aromatik protonlardan kaynaklanan bandlarda 8.14-6.73 ppm arasında gözlenmektedir.

H₂L¹, H₂L² ve H₂L³ bisimin ligandlarında ise HL' ye ilave olarak 11.99 ppm civarında bir ikinci fenolik OH protonu ve 10.05 civarında ikinci bir imin protonu gözlenmektedir. –NH₂ grubunun iminleşmesi nedeni ile 4.45 ppm' de gözlenen band asimetrik bisimin ligandlarında kaybolmuştur. Bu da bisimin ligandı oluşumunu kuvvetle destekler.

5.6. KOMPLEKSLERİN ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

Bütün komplekslerde –OH protonlarının gözlenmeyişi –OH grubunun deprotone olarak metale bağlandığını göstermektedir. Ayrıca imin protonlarında 5-10 ppm' lik kaymalar da imin azotundan koordinasyonu açıklar. ¹H-NMR verileri, ONNO çelat yapısının oluşumunu destekler niteliktedir.

5.7. LİGANDLARIN ELEKTRONİK SPEKTRUMLARI

Serbest ligandların elektronik spektrumları ikili orta şiddette bir band ile 406-473 nm arasında değişen birer omuzdan oluşmaktadır. 330-380 nm arasındaki bandlar benzen halkasının üstünde lokalize olan molekül orbitalleri içeren $\pi \rightarrow \pi^*$ tipi geçişlere atfedilir. 406-473 nm' deki omuzlarda C=N kromofor grubunun molekül orbitallerini içeren $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine atfedilebilir.

5.8. KOMPLEKSLERİN ELEKTRONİK SPEKTRUMLARI

Bütün komplekslerde az da olsa bandlar düşük enerjiye doğru kaymışlardır. Metal-azot bağı oluşumu azot atomu üzerindeki electron çiftini kararlı kılar. Daha düşük enerjili geçişler olarak; 466-495 nm' lerde metalden liganda yük-transfer geçişleri gözlenmektedir. Bütün komplekslerde ise d-d bantları gözlenmemiştir. Muhtemelen yük transfer bantları tarafından maskelenmektedir.

5.9. KOMPLEKSLERİN KÜTLE SPEKTRUMU

[NiL] kompleksinin kütle spektrumunda 577.34 m/z de moleküler iyon piki vermektedir. Bu pikin bağıl bolluğu %100 dür. Hesaplanan molekül kütlesiyle uyum içindedir. [M] pikine ithaf edilir. Bu molekül kütlesiyle, monoiminden kendi içinde bisimin oluşumu ve metalle kompleksleşmesi kanıtlanmıştır.

[ZnL] kompleksinin kütle spektrumunda 582.8 m/z de bağıl bolluğu %100 olan moleküler iyon piki gözlenmektedir. [M+1] pikine ithaf edilir.

[FeLCl] kompleksinin kütle spektrumunda 574.3 m/z de moleküler iyon piki gözlenmektedir. Pikin bağıl bolluğu %100 dür. [M-Cl] pikine ithaf edilir. Bu komplekste 5. Koordinasyonu işgal eden Cl' un kopmasıyla oluşan molekül kütlesi ile uyum içindedir.

[NiL¹] kompleksinin kütle spektrumunda 527.3 m/z de moleküler iyon piki gözlenmektedir. Bu pikin bağıl bolluğu %100 dür. Hesaplanan mol kütlesi ile uyum içindedir. [M] pikine ithaf edilir.

[FeL¹Cl] kompleksinin kütle spektrumunda 524.3 m/z de moleküler iyon piki gözlenmektedir. Bağıl bolluğu %100 dür. [M-Cl] pikine ithaf edilir.

[ZnL²] kompleksinin kütle spektrumunda 549.2 m/z de moleküler iyon piki gözlenmektedir. Bağıl bolluğu %100 dür. [M+2-Zn] pikine ithaf edilir. Kompleksten Zn

kütlesine eşdeğer bir azalma ile tüm organik kısmın kütlesine eşdeğer bir kütle ile uyum içindedir.

5.10. LİGANDLARIN ANTIOKSİDAN ÖZELLİKLERİ

Toplam antioksidan özelliği test eden CUPRAC yöntemine göre ligandların antioksidan özellikleri incelendi. Trolox kontrol maddesine göre antioksidan özellikler belirlendi. Monoimin (HL) ligandı kontrol maddesi troloxtan daha yüksek antioksidan özellik sergilerken, bisimin ligandları (H_2L^3 hariç) daha düşük özellik göstermiştir. H_2L^3 ligandı ise troloxtan yüksek antioksidan özellik sergilemiştir. Sayısal değerler Tablo 4.10'da verildi.

SONUÇ:

Çalışmamızda 2-hidroksi-1-naftaldehid ile 3,4-diaminobenzofenondan çıkılarak monoimin ligandı (HL); monoimin ligandı ile salisilaldehid, 5-bromosalisilaldehit ve 3-metoksisalisilaldehitten çıkılarak üç adet yeni asimetrik bisimin ligandları (H_2L^1 , H_2L^2 ve H_2L^3) izole edilerek saflaştırıldı.

Monoimin ligandı (HL) ve asimetrik bisimin ligandları (H_2L^1 , H_2L^2 ve H_2L^3)nın Ni(II), Zn(II) ve Fe(III) tuzları ile tepkimelerinden $[NiL]$, $[ZnL]$, $[FeLCl]$, $[NiL^1]$, $[ZnL^1]$, $[FeL^1Cl]$, $[NiL^2]$, $[ZnL^2]$, $[FeL^2Cl]$, $[NiL^3]$, $[ZnL^3]$, $[FeL^3Cl]$ katı kompleksleri elde edildi.

Ligand ve komplekslerin yapıları, mikro analiz ve spektroskopik yöntemler (IR, 1H -NMR, UV-Vis, Kütle) kullanılarak incelendi ve yapı formülleri önerildi.

Bütün kompleksler M/L : 1/1 olacak şekilde oluşmuştur ve nonelektrolit karakterdedirler. Monoimin ligandından çıkılarak hazırlanan komplekslerde, monoiminin bir molününun ayrılarak açığa çıkan aldehit ile metalin template etkisiyle simetrik bisimin kompleksleri elde edilmiştir. Kütle spektrumları da yapıları desteklemektedir. Ni(II) v Zn(II) kompleksleri için ONNO yapısı ve dörtlü

koordinasyon önerilirken Fe(III) kompleksleri için ONNO yapısı ve bir klor ligandının katılımı ile beşli koordinasyon önerilmektedir. ONNO yapısını fenolik oksijenler ve imin azotları oluşturmaktadır. Yapılan kristalizasyon çalışmalarında yapı tayini için uygun tek kristal elde edilememiştir.

Ligandların antioksidan özellikleri incelenmiş, komplekslerinki yetersiz çözünürlükleri nedeni ile incelenememiştir. Ligandlardan özellikle monoimin ligandı standart madde trolox'un üstünde aktivite göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1]. Erçağ, A., Koca, A., Bozkurt, E., 2013, *Synthesis, characterization, EPR, electrochemical, and in situ spectroelectrochemical studies of salen-type oxovanadium(IV) and copper(II) complexes derived from 3,4-diaminobenzophenone*, Journal of coordination chemistry, 66 (9), 1635–1649.
- [2]. Katsuki, T., 2004, Unique asymmetric catalysis of cis- β metal complexes of salen and its related Schiff-base ligands, Chem. Soc. Rev., 33, 437-444.
- [3]. Cozzi, P.G., 2004, Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects, Chem. Soc. Rev., 33, 410-421.
- [4]. Bıçak, N., 1980, *1-2-asetandion ‘un primer aminlerle doğrudan metal iyonları varlığındaki reaksiyonları*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [5]. Yazıcı, A., Karabağ, E.T., 1998, *Amino asitlerden türeyen schiff bazlarının metal komplekslerinin araştırılması*, Bitirme Projesi, İstanbul Üniversitesi.
- [6]. Tokatlı, Ş, 2006, *2-Amino-5-Merkapto-1,3,4-Tiyadiazol’ ün yeni imin bileşiklerinin sentezi ve bazı metal komplekslerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [7]. Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., 1990, *Organik Kimya. 4. Baskı*, Ankara Güneş Kitabevi.
- [8]. Nimitz, J.S., 1991, *Experiments in organic chemistry, from microscale to macroscale*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- [9]. Erturan, S., Yalçın, M., Cankurtaran, H., Kunt, G., 1997, *4-Dimetilaminosinnmaldehyd ile çeşitli anilinlerden türeyen Schiff bazları ve Cu(II)Komplekslerinin siklovoltametik incelenmesi*, XI. Ulusal Kimya Kongresi, 16–20 Haziran 1997, Van, 494.
- [10]. Tezcan, İ., 1974, *O.O’-Dihidroksi schiff bazları ile bunların Cu ve Ni kompleksleri*, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [11]. Othmer, K., 1968, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Second edition, 16, 795-804.
- [12]. Hadjoudis, E., Moustakali-M., I., Xexakis, J., 1979, *Effect of crystal and molecular structure on the thermochromism and photochromism of some salicylidene-2-aminopyridines*, Israel J. of Chem., 18, 202-207.

- [13]. Jacobsen, E.N., Wu, M.H., 1999, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis*; Jacobsen, E.N., Pfaltz, A., Yamamoto, H., Eds; Springer, Berlin, 2, 649.
- [14]. Edulji, S.K., Nguyen, S.T., 2003, *Organometallics*, 22, 3374.
- [15]. Silva, A.R., Vital, J., Figueiredo, J.L., Freire, C., Castro, B., 2003, *Activated carbons with immobilised Manganese(III) salen complexes as heterogeneous catalysts in the epoxidation of olefins: influence of support and ligand functionalisation on selectivity and reusability*, *New Journal Of Chemistry*, 27, 1511-1517.
- [16]. Di Serio, M., B, Carotenuto, G., Cucciolito, M.E., Lega, M., Ruffo, F., Tesser, R., Trifuoggi, M., 2012, *Shiff base complexes of zinc(II) as catalysts for biodiesel production*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 353, 106-110.
- [17]. Panneerselvam, P., Nair, R.R., Vijayalakshmi, G., Subramanian, E.H., Sridhar, S.K., 2005, *Synthesis of Schiff bases of 4-(4-aminophenyl)-morpholine as potential antimicrobial agents*, *Eur J Med Chem*, 40 (2), 225–229.
- [18]. Dalpozzo, R., de Nino, A., Nardi, M., Russo, B., Procopio, A., 2006, *Erbium(III)triflate: a valuable catalyst for the synthesis of aldimines, ketimines and enaminones*, *Synthesis*, 7, 1127–1132.
- [19]. Gökçek, M., 2006, *Kuşburnu meyvesinde bulunan eser elementlerin diferansiyelpuls polarografisi ile tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
- [20]. Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M., Karademir, E. S., 2004, *Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E, using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method*, *J. Agric. Food Chem.*, 52, 7970-7981.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adi Soyadı	Emire Demirayak
Doğum Yeri	Denizli
Doğum Tarihi	18.09.1987
Uyruğu	TC
Telefon	5355498680
E-posta adresi	emiredemirayak@gmail.com



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Bölümü	Kimya
Mezuniyet Yılı	2009

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Anorganik Kimya Anabilim Dalı
Programı	Anorganik Kimya Anabilim Dalı
Mezuniyet Tarihi	2015

Makaleler ve Bildiriler
Demirayak E., Kaya Y., Şahin M., Erçağ A., "3,4-Diaminobenzofenondan Türeyen Mono İmin Ligandı Ve Cu(II), Ni(II) Kompleksleri", III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, ÇANAKKALE, TÜRKİYE, 19-22 Mayıs 2011.
Kaya Y., Demirayak E., Şahin M., Erçağ A., "3,4-Diaminobenzofenondan Türeyen Dimin Ligandının Ni(II) Ve Vö(II) Kompleksleri", III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, ÇANAKKALE, TÜRKİYE, 19-22 Mayıs 2011.