



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ONO TİPİ TRİDENTAT AZO-SCHİFF BAZI BAKIR(II)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
ELEKTROKİMYASAL VE BİYOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

MÜNİRE SARIGÜL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2015

**KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ONO TİPİ TRİDENTAT AZO-SCHİFF BAZI BAKIR(II)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
ELEKTROKİMYASAL VE BİYOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

MÜNİRE SARIGÜL

**Bu tez,
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.**

KAHRAMANMARAŞ 2015

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Münire SARIGÜL tarafından hazırlanan “*ONO Tipi Tridentat Azo-Schiff Bazı Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi, Elektrokimyasal ve Biyolojik Özelliklerinin İncelenmesi*” adlı bu tez, jürimiz tarafından 22/05/2015 tarihinde oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mükerrerem KURTOĞLU (DANIŞMAN)

Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ (ÜYE)

Kimya Ana Bilim Dalı, Kanuni Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Muhammet KÖSE (ÜYE)

Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

Doç.Dr Mustafa ŞEKKELİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

MÜNİRE SARIGÜL

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

**ONO TİPİ TRİDENTAT AZO-SCHİFF BAZI BAKIR(II) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, ELEKTROKİMYASAL VE BİYOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

MÜNİRE SARIGÜL

ÖZET

Bu çalışmada üç farklı azo-azometin ligandları ve bakır(II) kompleksleri sentezlendi ve yapıları spektroskopik ve analitik yöntemlerle karakterize edildi. Hazırlanan komplekslerin mononükleer yapıda olduğu belirlenmiştir. Bakır(II) şelasyonları iki fenolik O ve ligandların azometin gruplarının N atomu üzerinden gerçekleşir (ONO). Çözeltilerdeki azo-azometin tautomerik davranışları farklı polaritede üç farklı çözücü (DMF, DMSO, CHCl₃) ortamında oda sıcaklığında UV-Vis. spektrumları ile incelenmiştir. Azo-azometin bileşiklerinin ve Cu(II) komplekslerinin redoks davranışları referans elektrolit olan 0.1 M tetrabutylamonyumtetrafloroborat(TBATFB) ihtiva eden DMSO çözeltisi içinde siklik voltametri (CV) yöntemi ile tespit edildi. Buna ek olarak, anti-bakteriyel aktivite için *Staphylococcus Aureus*, *Enterococcus Faecalis*, *Escherichia Coli*, *Klebsiella Pneumoniae* ve *Pseudomonas Aeruginosa* bakterileri ile mikro seyreltme yöntemi kullanıldı. Bileşiklerin iki referans antibiyotik için (ampisilin ve gentamisin) test edilen tüm bakterilere karşı daha az etkili olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Azo Schiff bazı; Bakır(II) kompleksleri; ONO donör; Çözücü etkisi; Siklik voltametri; antibakteriyel aktivite.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Mayıs / 2015

Danışman: Prof.Dr. Mükerrerem KURTOĞLU

Sayfa sayısı: 86

**ONO TYPE TRIDANTE AZO-SCHIFF BASE LIGANDS AND THEIR COPPER
COMPLEXES: INVESTIGATION OF BIOLOGICAL AND
ELECTROCHEMICAL PROPERTIES
(M.Sc. THESIS)**

MÜNİRE SARIGÜL

ABSTRACT

In this study, three azo–azomethines and their copper(II) complexes were prepared and characterized by analytical and spectroscopic methods. The complexes prepared were found to be mononuclear and the chelation of the ligands to the copper(II) ions occurs through two phenolic oxygens and a nitrogen atom of the azomethine group of the ligand. The tautomeric behaviors of the azo–azomethines in solution were studied by UV–Vis. spectra in three organic solvents with different polarity (CHCl₃, DMSO and DMF) at room temperature. The redox behaviors of the azo–azomethines and their Cu(II) complexes were investigated by cyclic voltammetry (CV) in DMSO solution containing 0.1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBATFB) as supporting electrolyte. Additionally, the antibacterial activity was also evaluated by the broth microdilution methods against *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* and *Pseudomonas aeruginosa*. The compounds were found to be less effective against all bacteria tested than two reference antibiotics (ampicillin and gentamicin).

Key words: Azo-Schiff bases; Copper(II) complexes; ONO donor; Solvent effect; Cyclic voltammetry; Antibacterial activity

University of Kahramanmaraş Sütçü İmam
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry , May / 2015

Supervisor: Prof. Dr. Mükerrerem KURTOĞLU

Page Numbers: 86

TEŐEKKÜRLER

Yüksek lisans tezimin bütün aşamaları boyunca, büyük bir ilgi ve titizlikle çalışmalarına yön veren ve desteğini esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Mükerrer KURTOĞLU'na en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Elektrokimya ve Biyolojik testlerin yapılması ve yorumlanmasında yardım aldığım Doç. Dr. Pervin Deveci, Yrd. Doç. Dr. Uğur Arslan ve Yrd. Doç. Dr. Hatice Türk Dağı'na teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında bana her türlü konuda yardımcı olan sayın hocam Ar. Gör. Dr. Muhammed Köse'ye, her fırsatta bilgi ve birikimlerinden yararlandığım benimle alakadar olan üniversitedeki tüm hocalarıma, laboratuvar çalışmalarımda destek aldığım KSÜ İnorganik Kimya Anabilim Dalı Doktora Öğrencisi Fatih Purtaş'a tüm çalışmalarım süresince değerli görüş ve fikirlerini benimle paylaşan çalışma arkadaşlarım Fatma Şahan, Gözde Özkan ve Mesut İkiz'e teşekkür ederim.

Son olarak, hiç bir karşılık beklentisi olmadan maddiyat ve maneviyat gözetmeksizin her an yanımda bulunan babam Ali Can Sarıgül ve annem Emine Sarıgül'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
EK ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XI
EK ÇİZELGELER DİZİNİ	XII
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Azo Bileşikleri ve Özellikleri	1
1.1.1. Azo bileşiklerinin sentez yöntemleri	2
1.1.2. Diazonyum tuzunun oluşturulması	3
1.1.3. Diazolama tepkimeleri.....	3
1.1.4. Kenetleme tepkimeleri.....	4
1.2. Schiff Bazları	5
1.2.1. Schiff bazlarının genel özellikleri.....	6
1.2.2. Schiff bazlarının sentezi	7
1.2.3. Schiff bazı metal kompleksleri	8
1.2.4. Schiff bazlarının Cu(II) kompleksleri	9
1.2.5. Schiff bazlarında tautomeri	10
1.2.6. Schiff bazlarının biyolojik önemi	11
1.2.7. Schiff bazlarının kullanım alanları	12
1.2.8. Schiff bazları uygulamaları	13
1.2.9. Bakır bileşikleri ve kullanım alanları	14
1.2.10. Bakır bileşiklerinin insan hayatındaki yeri	15
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	16
3. MATERYAL ve METOT	28
3.1. Materyal	28
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	28
3.1.2. Kullanılan araç ve gereçler	28
3.2. Metot.....	29
3.2.1. Sentez.....	29
3.2.1.1. 2-hidroksi-3metoksi-5-[(E)-(fenildiazenil)]benzaldehyd sentezi, (as) 29	29

3.2.1.2. 2-{(E)-[(2-hidroksifenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenol bileşiminin sentezi (L ¹ H ₂)	31
3.2.1.3. 2-{(E)-[(2-hidroksi-5-metilfenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenol bileşiminin sentezi (L ² H ₂)	32
3.2.1.4. 2-{(E)-[(5-kloro-2-hidroksifenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenol bileşiminin sentezi (L ³ H ₂)	33
3.2.1.5. {[2-{(E)-[(2-hidroksifenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenolato)]metanol bakır(II)} kompleksinin sentezi [CuL ¹ (CH ₃ OH)]	35
3.2.1.6. {[2-{(E)-[(2-hidroksi-5-metilfenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenolato)]akua bakır(II)} kompleksinin sentezi [CuL ² (H ₂ O)] ..	36
3.2.1.7. {[2-{(E)-[(5-kloro-2-hidroksifenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenolato]akua bakır(II)} kompleksinin sentezi [CuL ³ (H ₂ O)].....	37
3.3. Elektrokimyasal Çalışma	38
3.4. Biyolojik (antibakteriyal) Çalışma	39
4. TARTIŞMA ve SONUÇ	40
4.1. Ligandlar ve Metal Komplekslerinin Sentezi	41
4.2. Sentezlenen Maddelerin Fiziksel Özellikleri	44
4.3. Elementel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	45
4.4. Ligantlarının ¹ H ve ¹³ C-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	45
4.5. Ligandlar ve Cu(II) Komplekslerinin IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	49
4.6. Ligantların ve Cu(II) Komplekslerinin Uv-Görünür Bölge Spektrumlarının Değerlendirilmesi	50
4.7. Ligantların ve Komplekslerin Kütle Spektrumlarının Değerlendirilmesi	50
4.8. Molar İletkenlik Hesaplamaları	51
4.9. Elektrokimyasal Çalışmanın Değerlendirilmesi	51
4.10. Antibakteriyel Çalışmaların Değerlendirilmesi	52
KAYNAKLAR.....	55
EKLER	63
ÖZGEÇMİŞ.....	85

SİMGELER VE KISALTMALAR

FT-IR	:	Fourier Transform Infrared
Uv-vis	:	Ultraviyole Görünür Bölge
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
g	:	Gram
mg	:	Mili Gram
cm	:	Santimetre
kg	:	Kilogram
°C	:	Santigrat derece
L	:	Litre
mL	:	Mililitre
Cal	:	Kalori
µm	:	Mikrometre
nm	:	Nanometre
mmol	:	Milimol
Min	:	Minimum
λ_{max}	:	Maksimum absorpsiyon dalga boyu
ppm	:	Milyonda bir
C	:	Karbon
H	:	Hidrojen
O	:	Oksijen
N	:	Azot
Ni	:	Nikel
Cu	:	Bakır
NaNO₂	:	Sodyum Nitrit
NaOH	:	Sodyum Hidroksit
HCl	:	Hidrojen klorür

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Diazolama için kurulan düzenek	4
Şekil 1.2. Schiff bazı oluşumu	6
Şekil 1.3. Bazı Schiff bazlarında görülen molekül içi hidrojen bağları.....	7
Şekil 1.4. Schiff Baz Sentez Reaksiyonu.....	7
Şekil 1.5. Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali.....	9
Şekil 1.6. Schiff bazından bakır kompleksi sentezi	10
Şekil 1.7. Schiff bazlarının keto ve enol formları.....	10
Şekil 1.8. Schiff bazların keto-enol dengesi	10
Şekil 1.9. 4-[(E)-fenildiazenil]-2-[(E)-{[4-etilfenil]imino}metil]fenol,(ag-4eaH) boyarmaddesinin tautomerik yapıları	11
Şekil 2.1. Schiff bazlarında keto-enol tautomerisi.....	16
Şekil 2.2. Antifungal özelliğe sahip Schiff bazları	17
Şekil 2.3. Sentezlenen Schiff bazı ligandı	17
Şekil 2.4. Cu(II)-HL ₃ kompleksinin koordinasyon molekülü	18
Şekil 2.5. 4-[[4-(benziloksi)fenil]-imino}metil]benzen-1,3-diol (bmbH) yapısı.....	19
Şekil 2.6. 4-[(2-hidroksietilimino)metil]benzen-1,3-diol	19
Şekil 2.7. Sentezlenen metal komplekslerinin genel yapısı.....	20
Şekil 2.8. Schiff bazlarının yapısı	21
Şekil 2.9. Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapısı.....	21
Şekil 2.10. Sentezlenen kompleksin Platin elektroda cyclic voltammetry yöntemiyle kaplamışlardır	22
Şekil 2.11. X: (<i>p</i> -COOH), (<i>o</i> -NO ₂) ve (<i>p</i> -Br) yapısı.....	22
Şekil 2.12. 4-(R-arylazo 2-salisilalden)-ure azo-azometin R: <i>p</i> -COOH (I _a), <i>o</i> -OCH ₃ (I _b), <i>o</i> - NO ₂ (I _c) ve <i>p</i> -Cl(I _d)	23
Şekil 2.13. M = Ag (I), Cu (II), Zn (II), ve Hg(II) metal iyonları (x: 2; n: 1 veya 2).....	23
Şekil 2.14. Termal olarak stabil suda çözünmeyen azo-azometin boya ları.....	24

Şekil 2.15. Azometin ligandı ve nikel(II) kompleksi.....	24
Şekil 2.16. 2,3-bis(5-(4-klorofenil)diazenil)-2-hidroksibenzilidenamino)maleonitril ligandı	25
Şekil 2.17. Intra ve inter moleküler hidrojen bağı	26
Şekil 2.18. Azo-azometin ligandının Cu(II) Kompleksi.....	27
Şekil 3.1. 2-hidroksi-3-metoksi-5-[(E)-(fenildiazenil)]benzaldehit [as] sentezi.....	30
Şekil 3.2. 2-[(E)-[(2-hidroksifenil)imino]metil]-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenol bileşiğinin sentez reaksiyonu (L^1H_2)	32
Şekil 3.3. -[(E)-[(2-hidroksi-5-metilfenil)imino]metil]-6-metoksi-4-[(E) fenildiazenil]fenol bileşiğinin sentez reaksiyonu (L^2H_2).....	33
Şekil 3.4. 2-[(E)-[(5-kloro-2-hidroksifenil)imino]metil]-6-metoksi-4-[(E)- fenildiazenil]fenol bileşiğinin sentez reaksiyonu (L^3H_2).....	34
Şekil 3.5. {[2-[(E)-[(2-hidroksifenil)imino]metil]-6-metoksi-4-[(E) fenildiazenil]fenolato]}metanol bakır(II)} Kompleksinin Sentezi $CuL^1(CH_3OH)$]	36
Şekil 3.6. {[2-[(E)-[(2-hidroksi-5-metilfenil)imino]metil]-6-metoksi-4-[(E) fenildiazenil]fenolato]}akua bakır(II)} Kompleksinin Sentezi [$CuL^2(H_2O)$]..	37
Şekil 3.7. {[2-[(E)-[(5-kloro-2-hidroksifenil)imino]metil]-6-metoksi-4-[(E) fenildiazenil]fenolato]}akua bakır(II)} Kompleksinin Sentezi [$CuL^3(H_2O)$]	38
Şekil 4.1. Azo-aldehit bileşiğinden azo-azometin ligandının sentez mekanizması (katılma).....	41
Şekil 4.2. Azo-aldehit bileşiğinden azo-azometin ligandının sentez mekanizması (ayrılma)	42
Şekil 4.3. Azo-Azometin boyalarının sentez şeması	43
Şekil 4.4. [$CuL^1(CH_3OH)$] kompleksi,(5).....	43
Şekil 4.5. L^2H_2 ve L^3H_2 ligantlarının Cu(II) komplekslerinin önerilen yapıları.....	44
Şekil 4.6. Sentezlenen boyaların olası taotomerleri (R = H için L^1H_2 , R = CH_3 için L^2H_2 ve R = Cl için L^3H_2)	44
Şekil 4.7. L^1H_2 ligandının 1H NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.8. L^1H_2 ligandının ^{13}C NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.9. L^2H_2 ligandının 1H NMR spektrumu.....	47

Sayfa No

Şekil 4.10. L^2H_2 ligandının ^{13}C NMR spektrumu	47
Şekil 4.11. L^3H_2 ligandının 1H NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.12. L^3H_2 ligandının ^{13}C NMR spektrumu	48
Şekil 4.13. Siklik voltagramları (a) 1.0 mM olan L^1H_2 ve $[CuL^1(MeOH)]$ (b) 0 ila -2.3 V Tarama hızı aralığında 0.1 M TBATB ihtiva eden DMSO içinde bir GC elektrotta 100 mV s ⁻¹ için kaydedilen voltamogramları	52

EK ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Ek Şekil 1. L ¹ H ₂ ligantının FTIR spektrumu	68
Ek Şekil 2. [CuL ¹ (CH ₃ OH)] kompleksinin FTIR spektrumu.....	69
Ek Şekil 3. L ² H ₂ ligantının FTIR spektrumu	70
Ek Şekil 4. [CuL ² (H ₂ O)] kompleksinin FTIR spektrumu	71
Ek Şekil 5. L ³ H ₂ ligandının FTIR spektrumu	72
Ek Şekil 6. [CuL ³ (H ₂ O)] kompleksinin FTIR spektrumu	73
Ek Şekil 7. L ² H ₂ .1/2H ₂ O ligantının DMSO, DMF ve CHCl ₃ çözücüleri içerisindeki UV-vis spektrumu	74
Ek Şekil 8. L ³ H ₂ ligantının DMSO, DMF ve CHCl ₃ çözücüleri içerisindeki UV-vis spektrumu	74
Ek Şekil 9. L ¹ H ₂ ligantının DMSO-H ₂ O karışımı içerisindeki UV-vis. Spektrumu	75
Ek Şekil 10. L ² H ₂ .1/2H ₂ O ligantının. DMSO-H ₂ O karışımı içerisindeki UV-vis. Spektrumu	75
Ek Şekil 11. L ³ H ₂ ligantının DMSO-H ₂ O karışımı içerisindeki UV-vis. Spektrumu	76
Ek Şekil 12. L ¹ H ₂ ve Cu(II) kompleksinin DMF çözücüsü içerisindeki UV-vis spektrumu	76
Ek Şekil 13. L ² H ₂ ve Cu(II) kompleksinin DMF çözücüsü içerisindeki UV-vis spektrumu	77
Ek Şekil 14. L ³ H ₂ ve Cu(II) kompleksinin DMF çözücüsü içerisindeki UV-vis spektrumu	77
Ek Şekil 15. L ¹ H ₂ ligantının kütle spektrumu	79
Ek Şekil 16. [CuL ¹ (CH ₃ OH)] kompleksinin kütle spektrumu	80
Ek Şekil 17. L ² H ₂ .1/2H ₂ O ligandının kütle spektrumu	81
Ek Şekil 18. [CuL ² (H ₂ O)] kompleksinin kütle spektrumu.....	82
Ek Şekil 19. L ³ H ₂ ligandının kütle spektrumu.....	83
Ek Şekil 20. [CuL ³ (H ₂ O)] kompleksinin kütle spektrumu.....	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. Ligantlar ve Cu(II) kompleks bileşiklerinin elektrokimyasal değerleri.	52
Çizelge 4.2. Ligandlar ve metal komplekslerinin antimikrobiyal değerleri	53

EK ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Ek Çizelge 1. Sentezlenen maddelerin fiziksel özellikleri	64
Ek Çizelge 2. Sentezlenen maddelerin çözünürlük testi sonuçları	65
Ek Çizelge 3. Sentezlenen maddelerin elementel analiz sonuçları ve Molar İletkenlikleri	66
Ek Çizelge 4. Sentezlenen bileşiklerin IR değerleri	67
Ek Çizelge 5. Çeşitli çözücülerdeki ligandların ve Cu(II) komplekslerinin absorpsiyon değerleri	78

1.GİRİŞ

Doğal boyarmaddelerin tarihi M.Ö. 2500 yıllarına kadar dayanmaktadır. Bu boyarmaddeler genellikle, hayvanların deri ve salgı bezlerinden; bitkilerin kök, kabuk, tohum ve meyve gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilmiştir. Türk kırmızısı adıyla tanınmış kırmızı renkteki alizarin boyarmaddesi doğal boyarmaddelerin en önemlilerinden bir kök boyarmaddesidir. En çok tanınan bitkisel boyarmadde ise çivit otundan (*Isatis tinctoria*) elde edilen mavi renkli indigo boyarmaddesidir (Peker, 2000). Yün, yün-naylon gibi karışımların boyanmasında kullanılan sentetik boyarmaddeler keşfedilmeden önce yüksek haslıkta sarı, kırmızı, kahverengi ve siyah tonlarının elde edilmesinde doğal mordan boyar maddeler, mavi tonların elde edilmesinde küpe boyarmaddesi sınıfından indigo kullanılmaktaydı (Baplı, 2006).

Ancak doğal boyarmaddelerin yerlerini, tarihsel gelişim içinde sentetik boyarmaddelere bırakmasına ham madde azlığı, ham maddelerin işlenmesindeki zorluklar, üretim maliyetlerinin çok yüksek olması ve bazı niteliklerinin yetersiz olması gibi dezavantajları neden olmuştur. Bu değişim süreci 19. yy başlarında, anilin esaslı boyarmaddelerin sentetik olarak elde edilmesiyle başlamıştır (Başer ve İnanıcı, 1990).

1.1. Azo Bileşikleri ve Özellikleri

Azo bileşikleri, yapısında $-N=N-$ bağ grubu bulunduran organik bileşiklerdir. Bu bileşikler, çift bağlı iki azot atomuna fenil veya alkil gruplarının bağlanmasıyla oluşmaktadır. Alkil gruplarının bağlı olduğu bileşikler alifatik azo bileşikleri olarak adlandırılmaktadır. Hem aril hem de alkil gruplarını birlikte bulunduran pek çok azo bileşiği bilinmektedir. Azo bileşiklerinin ilk sentezlenen üyesi azobenzendir ve bu bileşik, Mitscherlich tarafından nitrobenzenin metil alkollü ortamda sodyum hidroksit ile etkileştirilmesi sonucu sentezlenmiştir. İndirgen olarak sodyum amalgamı, alüminyum sodyum hidrür, sodyum sülfid veya D-glukoz kullanılmıştır. Bakır tuzları ile katalizlenmiş diazonyum tuzlarından azo benzenlerin sentezi için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bogoslawski 0 °C'ye kadar soğutulmuş diazonyum tuzu ile etkileştirerek yüksek verimle simetrik azobenzen türevlerini elde etmiştir (Zollinger, 1961).

Aromatik azo bileşikleri genellikle renkli katı maddelerdir. Süstitüe gruplara bağlı olarak renkleri sarı, kırmızı, mor ve mavi arasında değişebilir. Azo bileşiğinde karboksilik

asit veya sülfanilik asit grupları varsa bu grupları içeren azo bileşiğinin renginin kalıcılığı artar.

Azo bileşikleri sentetik boyarmaddeler arasında önemli bir yere sahiptir. Azo bileşiklerinin sayısının fazla olmasını başlangıç maddelerinin fazla olması, sulu ortamlarda basitçe sentezlenebilmeleri sağlar.

Tekstil, kâğıt, plastik, ilaç, boya, gıda ve mürekkep endüstrisinde, kimyasal analizlerde, biyolojik araştırmalarda ve kompleks oluşturmada azo bileşiklerin özelliklerinden faydalanılarak çeşitli yeni ürünler sentezlenebilmektedir. Ayrıca azo bileşikler tekstil liflerinin boyanması, lazer, sıvı kristal ekranlar, elektronik optik cihazlar ve mürekkep püskürtmeli yazıcılar gibi ve onların çeşitli uygulamaları nedeniyle organik sentez boyaların en büyük sınıfıdır. Aynı zamanda azo-azometin bileşiklerinin anti bakteriyel, antifungal, antitümör ve anti oksidan faaliyetlerindeki genişliği bilinmektedir. Buna ek olarak farmosatik kimyada da önemli yer alarak çeşitli ilaçların etken maddesi olarak kullanılırlar. Kimyanın ve özellikle biyokimyanın çeşitli alanlarında da proton tautomerizm önemli bir rol oynar.

Çeşitli fenol ve aldehitlerle, değişik süstitüe gruplu azo bileşikleri etkileştirilerek, yeni azobenzen türevleri sentezlenebilmektedir. Bunlar arasında donör özellik gösteren azometin grubu içeren ve Schiff bazı yapısındaki azo türevleri ilgi çekicidir. Buna rağmen bu tür azo bileşiklerinin sayısı oldukça azdır.

Schiff bazları, primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondensasyonundan elde edilen bileşiklerdir. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı olarak da bilinmektedir. Schiff bazları $RCH=NR^1$ genel formülüyle (R ve R¹ alkil veya aril gruplarıdır) gösterilebilir.

Schiff bazlarındaki azometin grubunun en karakteristik özelliklerden birisi de metallere kompleks teşkil etmesidir. Yapılarında oksokrom gruplar bulunan Schiff bazlarının metal kompleksleri de renkli maddeler olduklarından, boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyarmaddesi olarak kullanılmaktadır.

1.1.1. Azo bileşiklerinin sentez yöntemleri

Azo bileşiklerinin eldesinde en önemli yöntem, diazolan aromatik aminlerin kenetlenme tepkimeleridir. Çok az sayıda azo bileşiğinin sentezinde başka yöntemler kullanılır. Bu kısımda diazolama ve kenetlenme tepkimelerine ilişkin bazı bilgiler verilmiştir.

1.1.2. Diazonyum tuzunun oluşturulması

Diazolama reaksiyonu ilk defa 1858 yılında Peter Griess tarafından gerçekleştirilmiştir. 1876 yılında da aynı bilim adamı tarafından diazolama reaksiyonu azo kimyasında naftalin türevlerinin sentezinde uygulanmıştır.

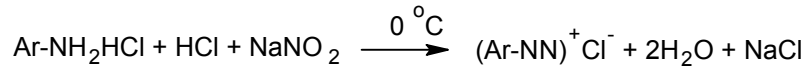
Aromatik bir sistemin bir hidrojenin yerinde, azotlar arasında üçlü bağa sahip fonksiyonel grup içeren bileşiklere diazonyum tuzları denir. Diazonyum tuzları adlandırılırken önce amino grubunun bağlandığı hidrokarbonun adı, sonra diazonyum kelimesi en sonra da anyon söylenir. Örneğin;

a) Benzen diazonyum klorür: $C_6H_5-N_2Cl$

b) *P*-Toluen diazonyum nitrat: $p-CH-C_6H_4N_2NO_3$

Bileşiklerin anyon kısımları renksiz ise diazonyum tuzları renksizdir. Aromatik diazonyum tuzlarının yapısı çözeltinin pH'sına bağlıdır.

Diazonyum tuzlarının hazırlanmasında, önce amin 2.5-3 kat fazla (genellikle HCl veya H_2SO_4 kullanılır) asitte çözülür ve 0 °C kadar soğutulur. Buna, sürekli karıştırarak $NaNO_2$ 'in derişik ve soğuk bir çözeltisi damla damla ilave edilir. Reaksiyon ekzotermiktir. Meydana gelen diazonyum katyonunun bozunmaması için sıcaklık 5 °C'yi geçmemelidir. $NaNO_2$ 'in damlatma hızı buna göre ayarlanır.

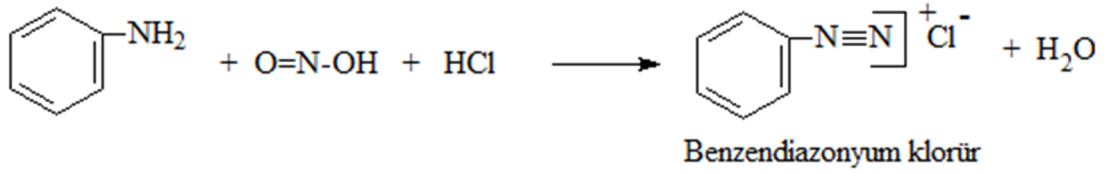


Denkleme göre iki eşdeğer gram asit alınmalıdır. Bunlardan biri aromatik amin ile tuz oluşturur. İkincisi $NaNO_2$ 'den nitroz asit yapar. Yapılan deneylerde 2.5-3 kat fazla asit alınmasının nedeni, reaksiyon sonuna doğru çözeltinin nötrlüğe yaklaşarak, henüz reaksiyona girmemiş olan aminin kenetlenme reaksiyonunu vermesini önlemek içindir (Zollinger, 1961).

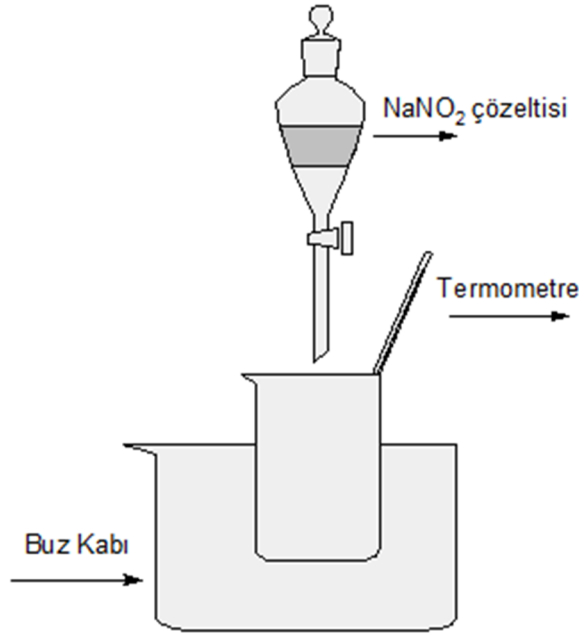
1.1.3. Diazolama tepkimeleri

Primer aromatik aminin diazolanması, azo bileşiklerinin sentezinde iki tepkime basamağının birincisini oluşturur. Birincil aromatik aminin sulu çözeltisi, 0-5 °C'de (Şekil 1.1) bir mineral asit varlığında $NaNO_2$ ile diazonyum iyonuna dönüşür (Şekil 1.2). Tepkime için en azından 2,5 eşdeğer gram mineral asit gereklidir. Bu, tepkime mekanizmasının çeşitli asit-baz dengelerinin bir sonucudur. Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında daha derişik asitler kullanılır. Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması *Huges* tarafından 1958 yılında aydınlatılmıştır. Diazolama

tepkimesinde temel basamak aminin nitrozolanmasıdır. İkincil alifatik ya da aromatik aminlerle tepkime bu basamakta durur. Birincil aminlerle, oluşan nitrozaminler hızla diazonyum iyonuna dönüşür. Nitrozolama türü, ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H₂SO₄ gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum katyonu (NO⁺) oluşur.



Anilinin diazolanması.



Şekil 1.1. Diazolanma için kurulan düzenek.

1.1.4. Kenetleme tepkimeleri

Diazonyum katyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği aromatik yer değiştirme tepkimeleri azo kenetlenme tepkimeleri olarak bilinir. Nükleofilik substrata ise kenetlenme bileşeni adı verilir. Diazonyum katyonları göreceli olarak zayıf elektrofiller olduğu için sadece -OH, -NH₂, -NHR gibi elektron veren grupları bulunan aromatik bileşikler

kenetlenme bileşenleri olarak kullanılırlar. Azo kenetlenme (Şekil 1.3) tepkimelerinde sadece diazo bileşiklerinin dengesi değil kenetlenme bileşenlerinin de dengeleri göz önüne tutulmalıdır. Genel olarak, nükleofilik substratın etkinliği bazlık arttıkça artacağından, fenolat iyonu ve serbest amin, fenol ve amonyum iyonundan daha hızlı tepkime verecektir. Daha etkin türlerin oluşumu ortamın pH 'sına bağlıdır.

Kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşenine göre fenolat anyonu, enolat anyonu ya da aromatik amin yönüne doğru olmalıdır. Ortamın pH aralığı aromatik aminler için 4-9 arası, enoller için 7-9, fenoller için ise 9 civarındadır (Zollinger, 1991). Bu mekanizma, bir seri azo kenetlenme tepkimelerinin kinetik araştırmalarıyla da ilk kez Zollinger tarafından 1955 yılında doğrulanmıştır.

1.2. Schiff Bazları

İlk kez 1864'te Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondensasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren ligandlara "Schiff Bazları" denir. Bu bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir. Schiff bazları aminotiyoller, *o*-aminofenoller, amino asitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından türetilbilir (Şener, 1999).

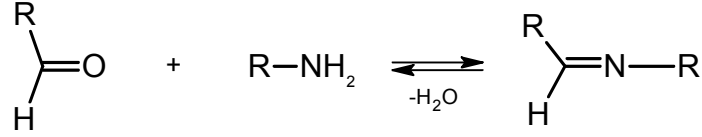
Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($-C=N-$) olarak ta bilinmektedir. Bu ligandlar, koordinasyon bileşiminin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970). Schiff bazları $RCH=NR_1$ genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R_1 alkil veya aril sübstitüentleridirler. Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan *N*-süstitüe iminler kararsızdır. Ancak azometin veya Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan *N*-süstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdır (Oskay, 1990).

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım sahası oldukça geniştir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu Mn ve Ru şelatlarının özel koşullar altında suyun fotolizini katalizlediği, Fe(II)

iyonunun Schiff bazı şelatları katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde başarı ile kullanılabileceği tespit edilmiştir (Birbiçer, 1998).

1.2.1. Schiff bazlarının genel özellikleri

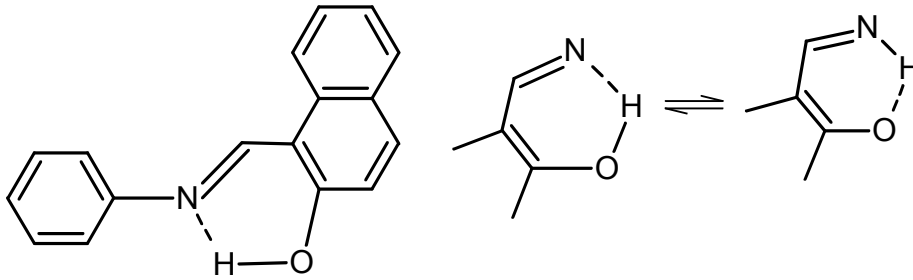
Azometin grubundaki azot atomuna elektron verici bir alkil veya aril grubu bağlandığında azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Azot atomunda –OH taşıyan oksimler, –NH taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil ya da aril sübtüentini taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok daha dayanıklıdır. Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondensasyonundan oluşan N-alkil veya N-aril sübtütie imin yapısındaki Schiff bazları, hidrolize karşı pek dayanıklı değildir. Özellikle düşük pH'larda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Schiff bazı oluşumu.

Reaksiyon azot atomunda en az bir tane eşleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle (hidroksilamin, semikarbazit, hidrazin vs.) yapıldığı takdirde tek yönlüdür. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle izole edilebilir. Hidrolize yatkınlıkları sebebiyle Schiff bazlarının sentezinde genelde susuz ortamda çalışılır. Reaksiyon sonucu meydana gelen su, azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken, reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehit ve dialkil ketonlardan Schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Buradan diaril ve alkilaril ketiminler hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklı olduğu sonucu çıkarılabilir. Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondensasyonunda, para pozisyonunda elektron çekici bir sübtütientin aldehitte bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı anlaşılmıştır (Pratt ve ark., 1961).

Aldehitler primer aminlerle kolayca Schiff bazı verebildikleri halde, ketonlardan Schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı veya uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekir. Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazlarını elde edebilmek için, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi veya katalizör gereklidir. Ar-CH=N-Ar tipindeki bileşiklere son zamanlarda ilgi artmıştır. Moleküller incelendiğinde 1627-1626 cm⁻¹ bölgesinde frekans verir. Clougherty, Sousa ve Wyman, oniki anilin bileşiğini incelediğinde frekans sıklığını 1631-1613 cm⁻¹ bulmuşlardır. Schiff bazlarında bulunan molekül içi hidrojen bağları hakkında Chearetti, polar çözücülerde molekül içi hidrojen bağı oluşmasının ve molekül içi hidrojen bağı açılmasının mümkün olduğunu açıklamıştır (Şekil 1.3). Burada temel olarak naftalin ve fenantrolin türevleri örneklendirilmiştir. Bu moleküllerin özellikle sıcaklık ve çözücü değişiminde NH/OH tautomerik dengesinin önemli oranda etkilendiği belirtilmiştir (Patai, 1970).

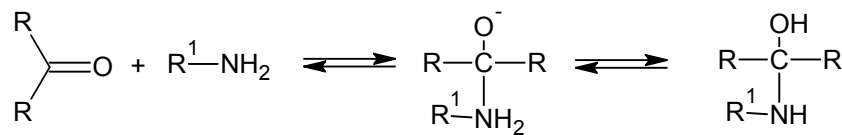


Şekil 1.3. Bazı Schiff bazlarında görülen molekül içi hidrojen bağları.

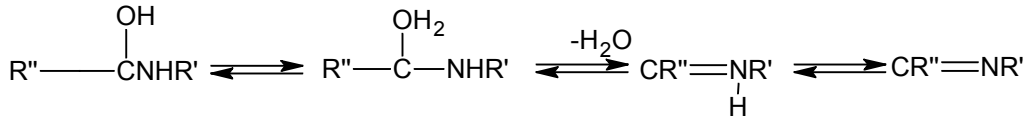
1.2.2. Schiff bazlarının sentezi

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin tepkimesinden elde edilen Schiff bazlarının sentezi iki ana basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği, ikinci basamakta ise ara bileşiğin dehidratasyonundan Schiff bazı oluşur.

1. Basamak: katılma



2. Basamak: ayrılma



Şekil 1.4. Schiff Baz Sentez Reaksiyonu.

Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Bunun yerine birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir. İmin oluşumu *pH*'ya bağlıdır.

Çok asidik çözeltilerde amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Aromatik aminler, azot üzerindeki elektron çiftinin aromatik halkaya doğru yönelmesinden dolayı alifatik aminlere göre daha zayıf bazlardır.

1.2.3. Schiff bazı metal kompleksleri

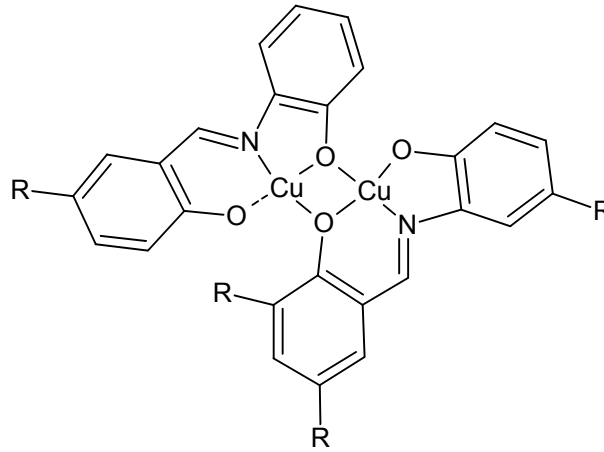
Azometin (C=N) grubunun en karakteristik özelliklerinden birisi metallere kompleks teşkil etmesidir. Bu grubun bir diğer özelliği de metal iyonlarıyla kararlı kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasından dolayıdır. Bu nedenle kararlı kompleksler teşkil edebilmek için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır, öyle ki metal atomu ile beş veya altı şelat halkası meydana getirsin. Metal iyonları karbonil bileşiğinin primer aminlerle kondense olarak yaptığı bileşiklerle etkileşerek reaktantları bir kompleks teşkil edecek şekilde bir araya getirirler.

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusunda birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin anti kanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede de reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır.

Geçiş metali Schiff bazı kompleksleri, literatürde oldukça geniş bir çalışma alanına sahiptir. Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler. Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve

metal iyonuna bağı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir.

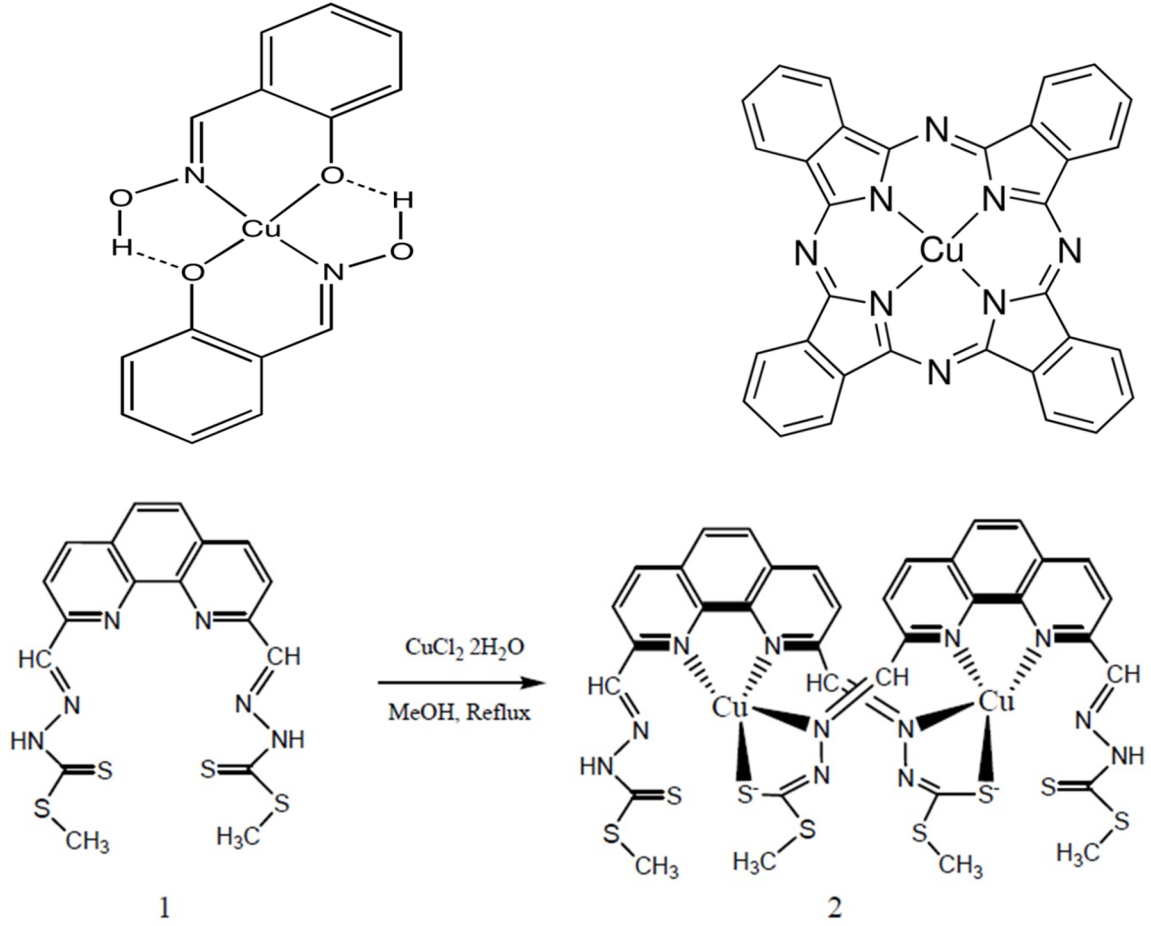
Schiff bazları mononükleer, binükleer yapıdaki bileşiklerdir. Metal şelatlaşması, biyolojik proseslerde değişik metal iyonlarının bir çok ligand ile koordine edilebilmesinden dolayı çok önemlidir. Geçiş metal iyonları ile substitüe ve ansübütüe o-aminofenol ve 5-sübütüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazları incelendiğinde, Cu(II) komplekslerinin yapısının dimer olduğu görülür (Şekil 1.5) (Özelcanat, 2008).



Şekil 1.5. Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali.

1.2.4. Schiff bazlarının Cu(II) kompleksleri

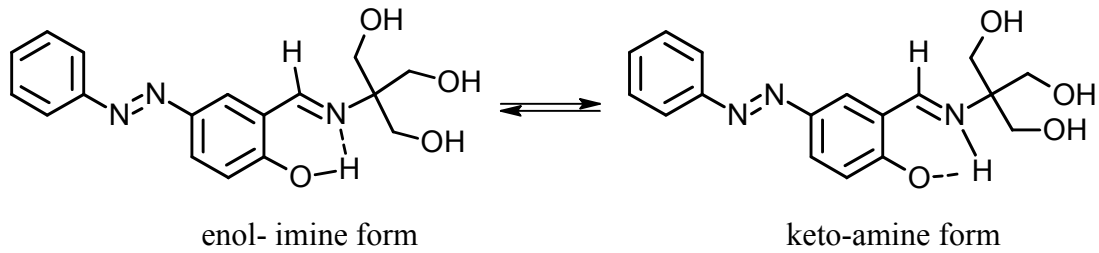
Schiff bazlarının Cu(II) kompleksleri ile ilgili çalışmalar 1930' lu yıllarda başlamıştır. Bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite göstermelerinden dolayı çalışmalar artan bir şekilde devam etmektedir. Cu(II) kare düzlem, tetrahedral veya oktahedral yapıda kompleksler verebilir. Koordinasyon sayısı dört olan metal komplekslerinde, kare düzlem veya tetrahedral yapının olup olmadığı manyetik süsseptibilite ölçümlerinden büyük ölçüde anlaşılabilir. Fakat Cu(II) d⁹ sisteminde olduğundan, kompleks her iki halde de paramanyetiktir. Bundan dolayı manyetik süsseptibilite ölçümleri bir yarar sağlamaz. Literatürde kare düzlem trans N₂O₂ tipinde olduğu ve çözeltide yalancı tetrahedral komplekslerin oluştuğu gösterilmiştir (Knoch ve ark., 1990). Tetrahedral geometri, Cu(II)'nin büyük hacimli ligandlarla yapmış olduğu katı haldeki komplekslerinde görülmektedir.



Şekil 1.6. Schiff bazından bakır kompleksi sentezi (Arifuzzaman ve ark., 2013).

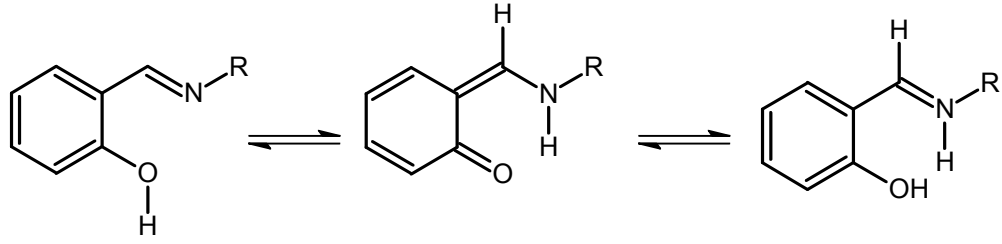
1.2.5. Schiff bazlarında tautomeri

Orto- Hidroksi Schiff bazları enol, keto ya da enol-keto karışımı olarak bulunurlar (Şekil 1.6).



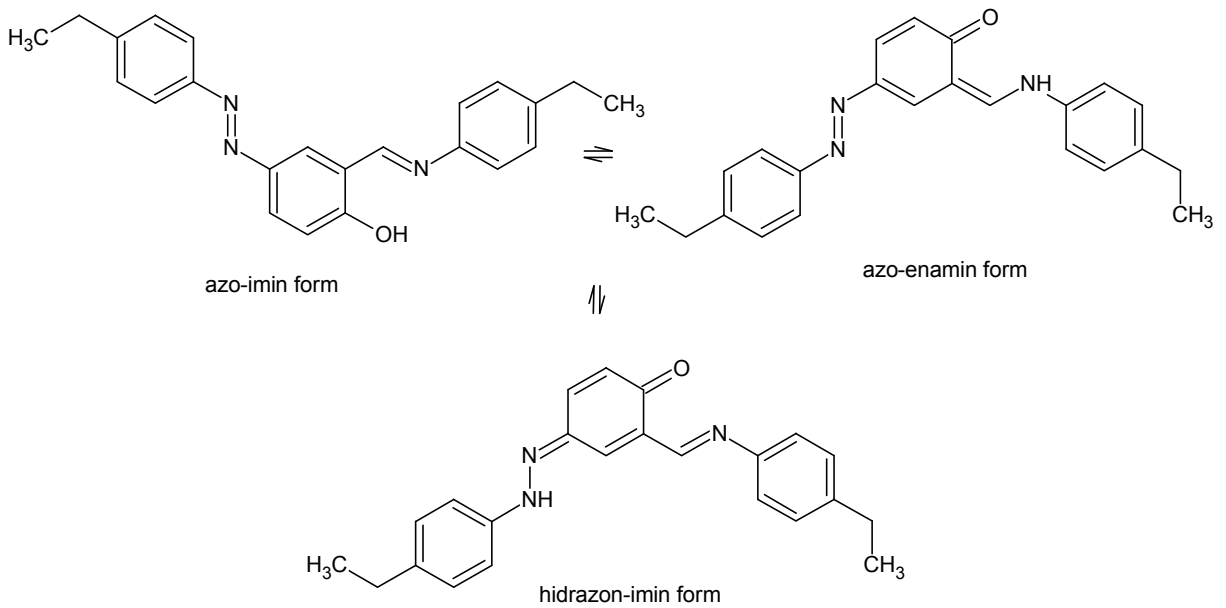
Şekil 1.7. Schiff bazlarının keto ve enol formları (Odabaşoğlu ve ark., 2007).

Schiff bazları genellikle çözelti içerisinde enol-imin tautomerisi yaparlar, ve bu moleküller, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yaparak tautomeri dengeleri gösterirler. Schiff bazı metal komplekslerinin ¹H NMR spektrumları incelendiğinde enol-imin ve keto-enol dengelerinin olduğu doğrulanmıştır (Şekil 1.7.).



Şekil 1.8. Schiff bazların keto-enol dengesi.

(Gözel ve Kurtoğlu, 2014) yüksek lisans kapsamında 4-[(*E*)-fenildiazenil]-2-[(*E*)-{4-etilfenil}imino}metil]fenol, (ag-4eaH) boyarmaddesinin sentezini gerçekleştirmiş ve farklı tautomerik yapıları olduğunu ifade edilmiştir (Şekil 1.8.).



Şekil 1.9. 4-[(*E*)-fenildiazenil]-2-[(*E*)-{4-etilfenil}imino}metil]fenol, (ag-4eaH) boyarmaddesinin tautomerik yapıları.

1.2.6. Schiff bazlarının biyolojik önemi

Substratın bir amino ya da karbonil grubu ile bir enzimin enzimatik reaksiyonunu kapsayan etkileşiminin büyük çoğunluğunda Schiff bazlarının önemi gözlenir (Lehlinger, 1975). Biyokimyasal işlemlerde katalitik mekanizmaların yaygın türlerinin bir çoğu bir imin ya da Schiff bazı şekilli substratın bir karbonil grubu ile lizin kalıntısı içeren bir enzimde bir primer aminin kondensasyonunu içerir.

Moleküler modellerin yardımıyla gerçekleştirilen steriokimyasal araştırmalar Schiff bazlarının oksijen atomları ile arasında bir yük transferi ortaya çıkabilen peptit gruplarının

N atomuna doğru yol almasında geri kıvrılabilen proteinlerin lizin zincirlerinin metilglioksal ve amino grupları arasında oluşan Schiff bazlarını gösterir. Amino asitlerden türetilen Schiff bazları bu bakış açısıyla hazırlanır ve çalışılır Pridoksal ve amino asitlerden türetilen Schiff bazları biyolojik bakış açısına göre çok önemli ligandlar olarak dikkate alınır. Böyle liganların geçiş metalleri ile kompleksleri enzim modellerinde çok önemlidir. Bu ligandların gelişim aralığı çok ilginç sonuçlara yol açan koordinasyon kimyası alanında gelişmiş araştırma faaliyeti ile sonuçlanır. Bir çok polimerik Schiff bazları antitümör aktiviteye sahip olduğu saptanmıştır. Schiff bazları pH 5'te hidrolizin en yüksek derecesine sahiptir ve bu pH da hemde suda çözünürlük en yüksektir (Bukhari, 2002).

1.2.7. Schiff bazlarının kullanım alanları

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Yapılarında azo grupları taşıyan Schiff bazlarından elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olmalarından dolayı boya endüstrisinde özellikle tekstil sektöründe boyarmadde olarak kullanılmaktadır. Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım sahası oldukça geniştir. Schiff bazları, bazı ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetik, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerine çok çalışılan bileşiklerdir (Birbiçer, 1998). Kemoterapik özelliği nedeniyle ilaç sanayinde ve endüstride kullanma alanının olduğu bilinmektedir. Özellikleri arasında en çok önemli olan biyolojik sistemlerdeki aktivitelerdir. Bu aktiviteleri de eser elementlerle yaptıkları şelatlardan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak; çok geniş farmokolojik aktiviteye sahiptirler. Schiff bazı ligandlarında görülen floresans özelliğın kompleksleşme durumunda metal konsantrasyonuna bağlı olarak düzenli şekilde değişiminin saptanması metal tayininde analitik amaçlarla kullanılmasını sağlamaktadır. Bunun yanı sıra, literatürde bu tür bileşiklerin, özellikle farmasötik kimyasal maddelerin, haşere öldürücülerin ve bazı plastik maddelerin hazırlanmasında ara maddeler olarak kullanıldığı belirtilmektedir (Wenwu ve ark., 2003).

Schiff bazları genelde saydam ve katıdır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde de oldukça fazla kullanılabilir. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla öneme sahip maddelerdir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, antitümör gibi özelliklerinin yanında bazı metal

iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır (Özelcanat, 2008). Cu(II) kompleksleri biyolojik aktivite bakımından oldukça önemlidir ve antitümör, antiviral ve antiinflamatuvar ajanları olarak bilinmektedirler. Özellikle Schiff bazı ligandlarından oluşturulan Cu(II) kompleksleri, biyolojik bakır sistemlerinin fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesinde önemli model bileşikler olmuşlardır (Reddy ve Reddy, 2000). 1,10-Fenantrolin'in Cu(II) kompleksi etkili bir şekilde nükleolitik aktivite gösteren ilk sentetik geçiş metal kompleksidir (Pope ve Sigman, 1984). Schiff bazı ligandları antitümör aktivitelerinden dolayı çok ilgi çekmektedirler (Odabaşoğlu ve ark., 2007).

Elektronikte sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı olarak da kullanılabilir. Schiff bazları kesin erime noktasına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metalle kompleks verebilme özellikleri nedeniyle metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadır. Ayrıca Schiff bazları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir. Schiff bazları yenileme reaksiyonları, halka ekleme, halka hapsetme yoluyla endüstriyel ve biyo aktif bileşiklerin büyük çoğunluğunun hazırlanmasında substrat olarak kullanılmıştır (Jarrahpour ve Zarei, 2004).

Schiff bazlarının antitümör, antifungal ve yabancı ot öldürücü, böcek öldürücü ve antibakteriyel aktifler olarak biyolojik aktiviteleri iyi bilinir. Azo Schiff bazları çoğunlukla azo aldehit olarak adlandırılan aromatik aldehidlerle bir diazonyum iyonunu bağlayarak sentezlenirler. Azo aldehidlere Schiff bazı oluşturmak için amin (alkil ya da aril) ile kondanse olmaya izin verilir (Oforka ve ark., 2007).

1.2.8. Schiff bazları uygulamaları

Schiff bazı metal kompleksleri, modern inorganik kimyada önemli bir konumu işgal etmektedir. Bu bileşiklere olan ilgi bioinorganik kimya alanındaki (Menif, 1992), çeşitli uygulamalardan kaynaklanmaktadır. Schiff bazları mantar öldürücü olarak biyolojik önemi iyi bilinmektedir. Bu tür bir anti-enflamatuvar aktivite antibiyotik aktivitesi (Rotmistrov ve ark., 1965) ve antimikrobiyal aktivitesi ile Schiff bazlarının farmakolojik aktiviteleri tamamen incelenmiştir. Tiazol parçasını ihtiva eden Schiff bazlarının, biyolojik aktifliği ve faaliyetleri kompleks ile artar. Schiff bazlı komplekslerin çok sayıda farmakolojik ve biyolojik yönden de büyük yararı olduğu bildirilmektedir. Sülfür ihtiva eden ligandlarla metal kompleksleri kanserojen ve anti-tümör aktivitesi göstermektedir.

Schiff bazı kompleksleri moleküler oksijeni geri dönüşümlü olarak (Vogt ve ark., 1963; Floriani, 1966; Crumblis, 1970; Kauffman, 1973; Sykes, 1971; Murray, 1974) almak

için önemli bir özelliğe sahiptir. Sentetik döner oksijen taşıyan şelatları (Drevenkar, 1975) çok karmaşık bir doğal oksijen taşıyıcılarla ilgili döner oksijenasyon mekanizmasının çalışma modeli olarak ilgi çekmektedir. Moleküler oksijen taşıyan Schiff bazlı kompleksler bu alanlarda moleküler oksijen önemli biyolojik ve endüstriyel bir işlemde yararlıdır. Schiff bazı kompleksleri, organik sentez pigment endüstrisinde, polimer sanayiinde, tekstil endüstrisinde kullanmak açısından yararlı olduğu bulunmuştur. Daha yakın zamanlarda azo boya olan -2-(6'-hidroksi Schiff baz-5'-pirazolil)-5-nitrobenzotiyazol sentezlendi ve polyester elyaf üzerine boyama performansı değerlendirildi. Pigment ve boya maddesi endüstrisi 'de, geçiş metali komplekslerinin faydası da renkli doğasına bağlıdır. Schiff bazlı pigment veya boyaların çok sayıda tekstil ve kauçuk endüstrisinde ve vernikler ve matbaa mürekkeplerinin üretiminde kullanılmaktadır.

Yün, ipek ve naylon boyanması kobalt ve krom karışık bağ komplekslerinin kullanımını incelemiştir. Co (II), Cu (II), Ni (II), Fe (III) ve Cr (III) 'Schiff bazlı trietilentetraminin kompleksleri 5-5'-sülfonil-bis-salisilaldehit, ve bis(2-piridil)-biphenyl-4,4-diamin polimer sanayi de, inorganik polimerler olarak kullanılır (Dey, 1974).

1.2.8.Bakır bileşikleri ve kullanım alanları

Bakır; Periyodik çizelgenin I B grubunda yer alan kimyasal bir elementtir.

Sembolü: Cu

Atom Numarası: 29

Atom Ağırlığı: 63.546

Maddenin Hali: Katı

Görünümü: Metalik Kahverengi

Bakır; kırmızımsı, parlak, dövülebilir ve çekilebilir bir metaldir. Elektrik ve ısıyı çok iyi iletir. Metaller arasında gümüşten sonra elektriği en iyi ileten metaldir. Bununla birlikte içinde bulunan çok küçük orandaki safsızlıklar iletkenliğin çok büyük oranda azalmasına neden olurlar. Doğal bakır iki izotopun karışımıdır: Cu-63 (% 69.09) ve Cu-65 (%30.91). Ayrıca kütle numaralan 58-62, 64, 66-68 olan 9 tane yapay izotopu vardır. Herhangi bir kritik çalışma sıcaklığına bağlı olmayarak kendine özgü plastikliği geniş bir sıcaklık aralığında çekilmesine ya da dövülmesine olanak sağlar. Bakır dövülebilir ve sünek olduğundan soğukta da işlenebilir. Soğuk işleme sertliğini arttırıp uzama yeteneğini azalttığından metalin yumuşak durumda bulunması istenildiğinde 400-600°C arasında tavlanır.

Kullanım Alanları: Bakırın en önemli kullanım alanı, elektrik-elektronik sanayidir. Elektrik iletkenliği çok yüksektir. Madeni para ve silah yapımında kullanılan metal alaşımlarının büyük çoğunluğu bakır içerir. Diğer alaşımları da, kuyumculukta ve bronz heykelciliğinde kullanılır. Pirinç ve bronz, bakır alaşımlarıdır. Tarımda, su yosunu öldürücü (algasit) olarak kullanılır. Şekerlerle yapılan analitik kimya testlerinde kullanılan Fehling çözeltisi gibi çeşitli bileşimler de bakır içerirler.

1.2.9. Bakır bileşiklerinin insan hayatındaki yeri

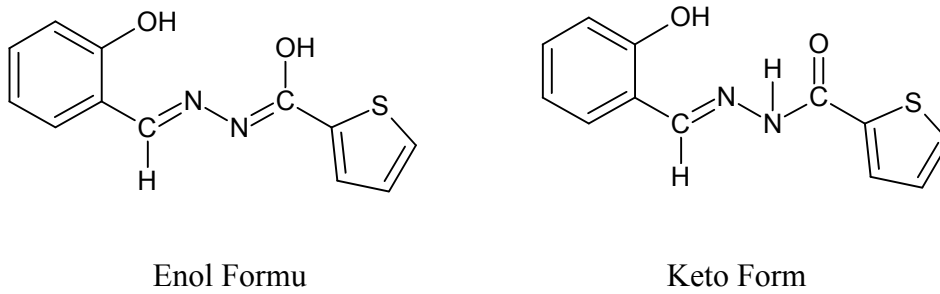
Biyolojik açıdan bitkiler ve hayvanlar için bir eser elementtir. Çok saf olarak (% 99.999) elde edilebilir. İnsanlar için vücut fonksiyonları açısından önemli olan bakır özellikle saç, derinin esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşeni konumundadır. Erişkin insanlarda ortalama 50-120 mg civarında bulunan bakır, aminoasitler, yağ asitleri ve vitaminlerin normal koşullarda metabolizmadaki reaksiyonlarının temel öğesidir. Bakır birçok enzim ve proteinin yapısında da bulunur. Bütün bunların yanında demirin fonksiyonlarını yerine getirmesinde aktivatör görevi de üstlenir. Bakır eksikliğinde insanlarda ve hayvanlarda büyümede gecikme, solunum sistemi enfeksiyonları, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı gibi ciddi sağlık problemleri oluşur. Bunun yanında bakır bileşikler eklemlerin kireçlenmesi ve romatizma tedavisinde kullanılırlar.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Schiff bazları, primer aminlerin aldehit ve ketonlarla meydana getirdiği kondenzasyon ürünleridir (Ermiş, 2005) ve ilk defa 1869 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir. Çok esnek ve değişken yapısal özelliklerinden dolayı çok sayıda Schiff bazı ve kompleksi sentezlenmiş ve incelenmiştir (Raman, 2002). Schiff bazı kompleksleri sentetik ve doğal oksijen taşıyıcılara bağlanan metal kompleksleri tasarlamada önemlidir (Thangadurai, 2002). Elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi substitue Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla etkin olduğu bulunmuştur. Bazı ilaçlarda Schiff bazlarının serbest ligandlardan daha çok metal kompleksleri olarak yüksek etkinliğe sahip olduğu bilinmektedir (Ramesh, 2003).

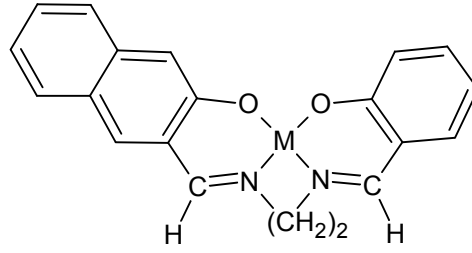
Son yıllarda azo bileşikleri, Schiff bazı, azo-azometin ligand ve bunların metal kompleksleri ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Aşağıda, bu çalışmaların bazıları verilmiştir.

Syamal ve Mauraya (1986), Schiff bazlarının biyolojik aktiviteleri ve analitik kimyada metal ayırıcı olarak kullanılmaları, koordinasyon kapasiteleri sebebiyle kimyasal özellikleri hakkında çalışmalar yapmışlardır. Sentezlenen Schiff bazları aşağıda (Şekil 2.1) görüldüğü gibi keto-enol tautomerisi gösterirler.



Şekil 2.1. Schiff bazlarında keto-enol tautomerisi.

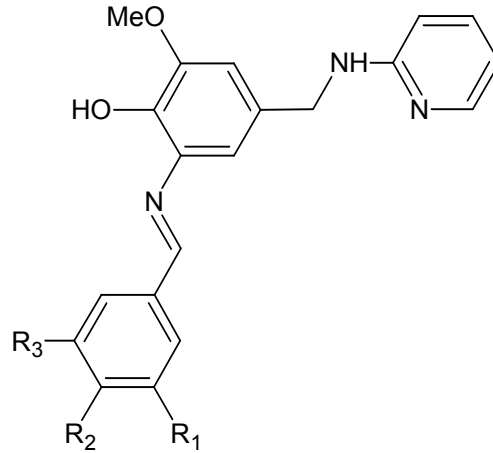
Patel ve ark. (1989), karışık Schiff bazı ligandları ve bunların Cu(II), Ni(II), komplekslerini (Şekil 2.2) sentezleyerek spektral, magnetik ve antifungal aktivitelerini incelemişlerdir.



Şekil 2.2. Antifungal özelliğe sahip Schiff bazları.

Rao ve arkadaşlarının (1990) yaptığı çalışmada tridentat ligandların bakteriler üzerinde etkili olduğu sonucuna karşın, Gölcü ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışma ile polidentat Schiff bazı ligandları ve Cd(II) ve Cu(II) bileşiklerinin hiçbir antibakteriyal aktivite göstermedikleri ortaya koymuşlardır.

Tümer ve ark. (1999), vanilin (HL₁), 4-dimetilaminobenzaldehyt (HL₂) ve 3,5-di-t-butil-4-hidroksibenzaldehyt (HL₃), *N*-(piridil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-aminobenzilamine ile bidentat Schiff bazlarını sentezlemişlerdir (Şekil 2.3). Ligandların bakır(II), kobalt(II), nikel(II), oksavanadyum(IV) ve çinko(II) ile komplekslerini elde ederek yapılarını aydınlatmışlardır.

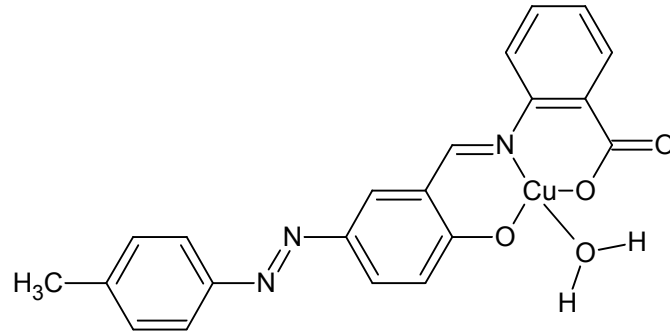


Şekil 2.3. Sentezlenen Schiff bazı ligandı.

Natic ve ark. (2004), usnik asit ile bazı hidrazinleri etkileştirerek açilhidrazonları ve bu açilhidrazonların Pd(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezlenmiş, kimyasal yapılarını IR, ¹H ve ¹³C NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. Komplekslerin monomerik, kare-düzlem yapıda olduğu ve metale üç dişli olarak bağlandığı bildirilmiştir. Yine aynı çalışmada sentezlenen komplekslerin in-vitro olarak *Aspergillus niger*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Bacillus subtilis* mikroorganizmalarına karşı

etkili olduğu rapor edilmiştir. Bunlara ilaveten aynı çalışmada insan Cervix carcinoma HeLa hücreleri üzerine yapılmış sitotoksikite çalışmalarında komplekslerin sitotoksik etki gösterdiği (IC50 değerleri 1.8-86.0 µM arasında) belirlenmiştir.

Refat ve ark., 2006; 5-fenil azo-salisilaldehid ve *o*-amino benzoik asitten sağlanan yeni heterosiklik Schiff bazı ile Cu(II), Mn(II), Ni(II), ve Zn(II) metal kompleksleri oluşturulmuş ve temelinde elementel analiz, elektronik, IR, ¹H NMR spektrum ve ayrıca elektron tarama mikroskobu (SEM), X-ışını toz kapması, mol oranı ölçümleri, mol iletkenlik ölçümleri ve termogravimetrik analiz yardımıyla karakterize edilmiştir. Bu Schiff bazı sahip olduğu 1:1 (metal-ligand) stokiometri ile üç dişli (ONO) nötral şelatlar oluşturan ligantlar gibi davranmıştır (Şekil.2.4).

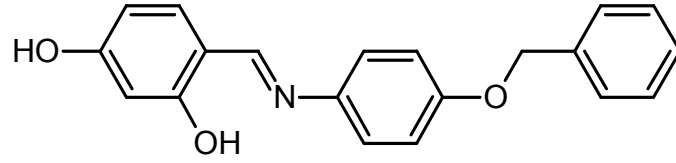


Şekil 2.4. Cu(II)-HL₃ kompleksinin koordinasyon molekülü.

Aykanat Y. Ö.(2007) çalışmasının ilk aşamasında 3-amino metil piridin bileşiği ile salisilaldehit, 5-kloro salisilaldehit ve 5-bromo salisilaldehit bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu üç adet Schiff bazı sentezlemiştir. İkinci aşamada ise sentezlenen bu bileşikler, bakır (II) klorür dihidrat (CuCl₂·2H₂O) tuzu ile reaksiyona sokularak metal kompleksleri elde etmişlerdir. Sentezlenen Schiff bazları ve metal komplekslerinin UV-VIS spektroskopik yöntemi ile tautomerik özellikleri incelenip Schiff bazlarının yapıları elementel analiz, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopisi, Termal analiz yöntemleri ile komplekslerin yapıları ise elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, Manyetik duyarlılık ve Termal analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

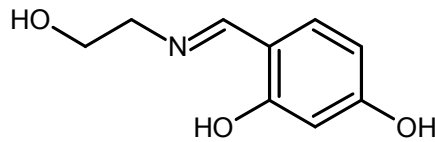
Kurtoğlu ve İspir (2007), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) ile Schiff bazı komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve biyolojik değerlendirmesini yapmışlardır. Yeni bir Schiff bazı ligandı, 4-[[4-(benziloksi)fenil]-imino}metil]benzen-1,3-diol (bmbH) (Şekil 2.5), kaynama noktasında EtOH çözücüsünde 2,4-dihidroksibenzaldehid ile p-benziloksianilin'in kondensasyonu ile sentezlemiştir. bmbH'nin bir mononükleer kompleksini çift dişli

Schiff bazı ligandı ile Co(II) asetat, Ni(II) asetat ve Cu(II) asetat tuzlarından sentezlenmişlerdir. Bütün komplekslerin iletkenlik ölçümü, IR ve elektronik spektrum gibi bir kaç elementel analiz tekniğini kullanarak karakterize etmişlerdir. Ayrıca bmbH için ¹H NMR spektrumlarında taramışlardır. Elde ettikleri mononükleer metal kompleksleri için, N ve O atomları üzerinden koordine olduğunu ve ligand/metal oranının 2:1 olduğunu rapor etmişlerdir. Metal komplekslerini antibakteriyel ve antifungal aktivitelerinde test etmişlerdir.



Şekil 2.5. 4-[[4-(benziloksi)fenil]-imino]metil]benzen-1,3-diol (bmbH) yapısı.

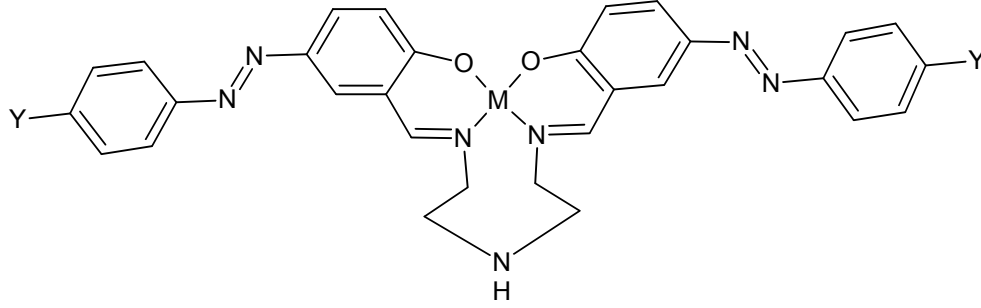
Mülazımoğlu ve ark. (2008), 4-[(2-hidroksietilimino)metil]benzen-1,3-diol'ün sentezi (Şekil 2.6.), yapı aydınlatması, modifikasyonu ve elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Yeni bir Schiff bazı ligandı olan 4-[(2-hidroksietilimino)metil]benzen-1,3-diol etanolamin ve 2,4-dihidroksibenzaldehit reaksiyonu ile sentezlemişlerdir. Ligandı elementel analiz, IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR kullanılarak karakterize etmişlerdir. Elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri (CV) ile camsı karbon elektrot (GC) yüzeyinde incelemişlerdir. GC yüzeyine 4-[(2-hidroksietilimino)metil]benzen -1,3- diol'ün modifikasyonu, 0.0 / +1,6 V potansiyel aralığında 0.1 Vs⁻¹ tarama hızında ve 10 döngülü olarak yapmışlardır. Modifiye yüzeyin elektrokimyasal karakterizasyonu için susuz ortamda 1 mM ferrosen ve sulu ortamda 1 mM ferrisiyanür redoks prob kullanmışlardır.



Şekil 2.6. 4-[(2-hidroksietilimino)metil]benzen-1,3-diol.

Nejati ve ark. (2009), yeni Schiff bazları ve bunların metal komplekslerini [Cu(II), Ni(II)] sentezlemişler ve termal özelliklerini incelemişlerdir. Yapıların karakterizasyonu

için Uv-Vis., NMR, ve MS spektroskopisi kullanmışlardır. Yapıların termal özellikleri incelendiğinde komplekslerin mavi bölgede absorpsiyon spektrumunun olmasından ve yüksek termal kararlılığından dolayı kaydedici ortam olarak kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir. Elde edilen bileşiklerin genel yapısı, Şekil 2.7’de verilmiştir.

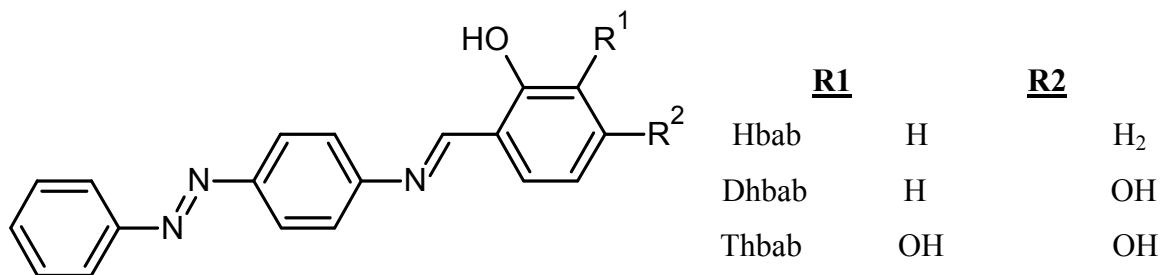


M = Cu; Y = H; CuL₁; M = Cu; Y = OCH₃; CuL₂; M = Ni, Y = H; NiL₁

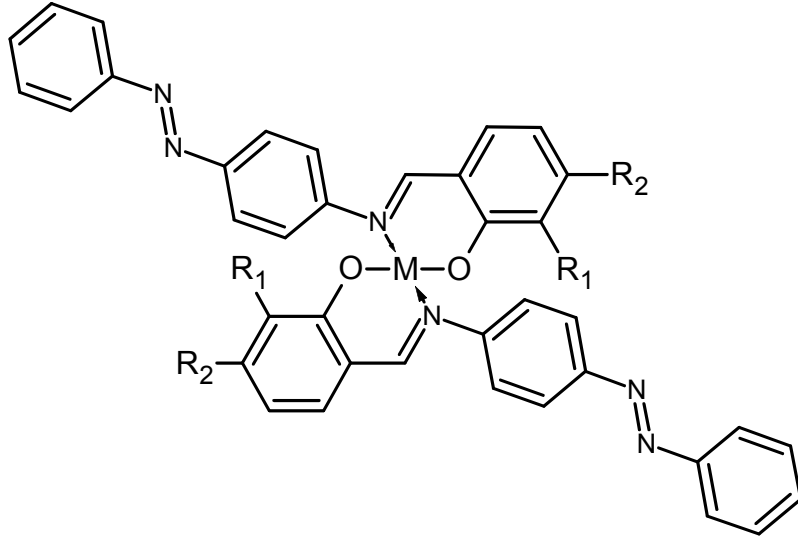
M = Ni; Y = OCH₃; NiL₂; M = VO; Y = H; VOL₁; M = VO; Y = OCH₃; VOL₂

Şekil 2.7. Sentezlenen metal komplekslerinin genel yapısı.

İspir (2009), yeni ve azo içeren Schiff bazları ile metal komplekslerinin sentezi (Şekil 2.8), karakterizasyonu, elektrotermal karakteri, katalitik ve antibakteriyal aktivitesi üzerinde çalışmıştır. Azo grubu içeren üç yeni Schiff bazı ligandı 2-((E)-(4-((E)-fenildiazenil)fenilimino)metil)fenol, 3-((E)-(4-((E)-fenildiazenil)fenilimino)metil)benzen-1,2-diol ve 4-((E)-(4-((E)-fenildiazenil)fenilimino)metil)benzen-1,2,3-triol, p-aminoazobenzen ile sırasıyla salisilaldehid, 2,4-dihidroksibenzaldehid ve 2,3,4-trihidroksibenzaldehidin reaksiyonundan sentezlemiştir. Schiff bazı ligandlarının mononükleer Co(II) ve Cu(II) kompleksleri hazırlamış (Şekil 2.9.) ve IR, UV spektroskopisi, manyetik süseptibilitesi, iletkenlik ölçümleri, ¹H NMR ve kütle spektroskopisi gibi testleri yapmıştır. Co(II) ve Cu(II) metal komplekslerinde ligandın N ve O atomları üzerinden bağlanarak kompleks oluşturduğunu tespit etmiştir. Elde edilen ligand ve komplekslerin in vitro bakteriyal aktivitelerini de test etmiştir.



Şekil 2.8. Schiff bazlarının yapısı.

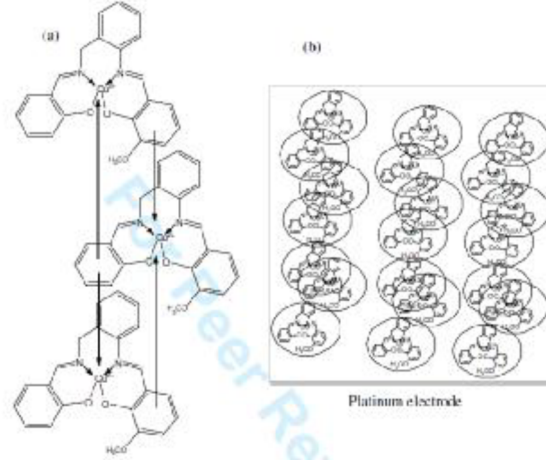


M = Co(II) ve Cu(II)

Şekil 2.9. Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapısı.

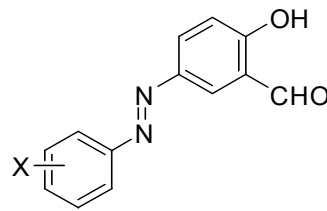
Demetgül ve ark. (2009), 4-aminobenzilamin ile salisilaldehit türevlerinin kondenzasyondan elde ettikleri üç farklı Schiff Bazı ligandını analitik ve spektroskopik yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Sentezlenen ligandların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerini sentezledikleri ve AAS, FT-IR, UV-Vis. Magnetik duyarlılık ve molar iletkenlik yöntemi ile yapıları tayin edilen komplekslerin bazı mantar ve bakterilere karşı biyolojik etkinliklerinin de incelendiği belirtilmiştir.

Demetgül ve ark. (2010), [*N*-(salisiliden), *N'*-(3-metoksisalisiliden)(2-aminobenzilamin)]'in Cu(II) kompleksini (4Cu) sentezleyip, karakterize etmişlerdir (Şekil.2.10).

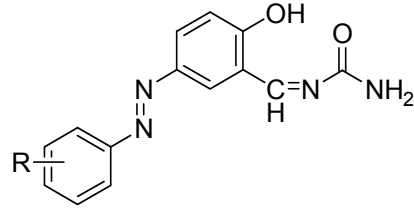


Şekil 2.10. Sentezlenen kompleksin Platin elektroda cyclic voltammetry yöntemiyle kaplamışlardır.

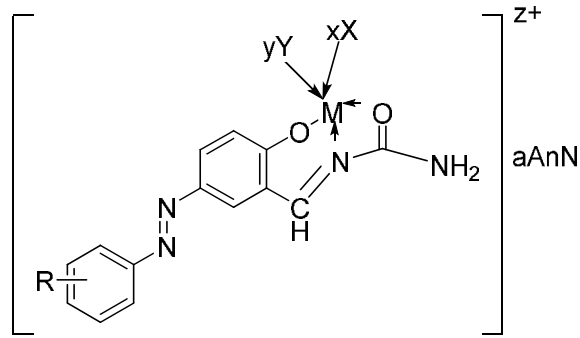
Başka bir araştırmada, Ahmed ve ark. (2011) tarafından *p*-amino benzoik asit, -aminobenzoik asit, *o*-anisidin, *o*-nitro anilin ve *p*-bromoanilin ile salisil aldehytlerin reaksiyonuyla sırasıyla azo bileşikleri oluşturulmuş ve ardından üre formundaki 4-(*R*-arilazo-2-salisiladon)-üre azo-azometin türevlerinin kondenzasyonu ile yeni azo-azometin boyaları hazırlanmıştır (Şekil 2.11-12). Bu ligantların, Ag(I), Cu(II), Zn(II) ve Hg(II) metal iyonları ile metal kompleksleri hazırlanmıştır (Şekil 2.13). Serbest ligant yapısı ve bunların metal kompleksleri, elementel analiz (CHN), ¹H NMR, IR ve UV-Vis-spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Ligantların proton ayrılma sabitleri ve komplekslerinin denge sabitleri, %40 (v/v) alkol su ortamı içinde potansiyometrik olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, bu komplekslerin kondüktometrisi de incelenmiştir. Bu verilere göre, komplekslerin (1:1) ve (1:2) (M:L) molar stokiometrik oranda olduğu görülmüştür. Elektrolit ve elektrolit olmayan kompleksler, molar iletkenlik ölçümlerine göre belirlenmiştir. Termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termal analizler (DTA), 100 C/min sıcaklık/hız ile azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin termal bozunması için kinetik ve termodinamik parametreleri Coats-Redfern(CR) yöntemini kullanılarak grafiksel yöntemle hesaplanmıştır.



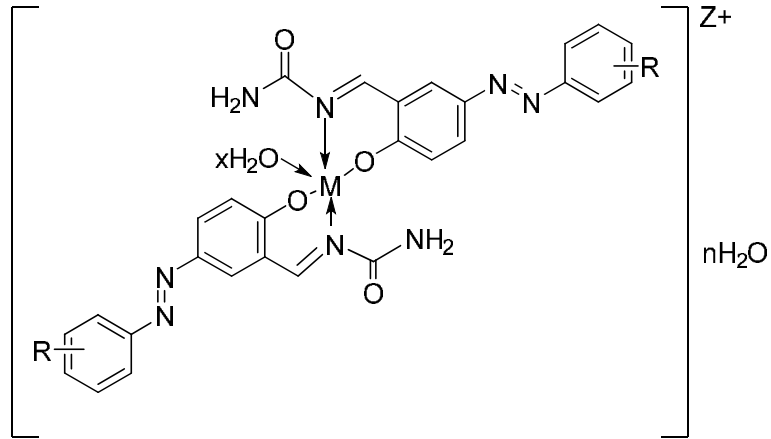
Şekil 2.11. X: (*p*-COOH), (*o*-NO₂) ve (*p*-Br) yapısı.



Şekil 2.12. 4-(R-aryldiazo 2-salisilalden)-üre azo-azometin R: *p*-COOH (I_a), *o*-OCH₃ (I_b), *o*-NO₂ (I_c) ve *p*-Cl (I_d).



(1:1) (M:L)

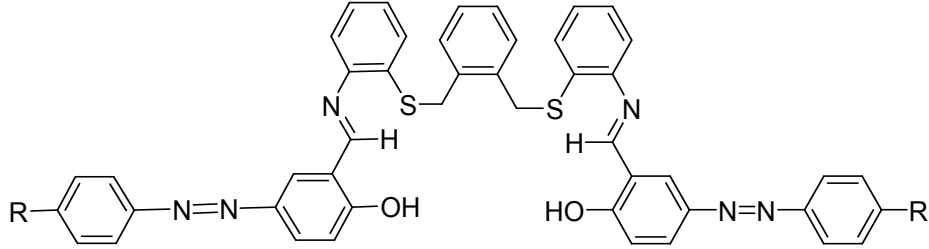


(1:2) (M:L)

Şekil 2.13. M = Ag (I), Cu (II), Zn (II), ve Hg(II) metal iyonları (x: 2; n: 1 veya 2).

Khanmohammadi ve Rezaeian (2012), yeni suda çözünmeyen azo boyaları, azometin α kondensasyon reaksiyonu, α' -bis (*o*-aminofenilthio) bağlı azo kenetli salisilaldehid-1,2-ksilen vasıtasıyla sentezlemiştir (Şekil 2.14). Kondensasyon reaksiyonu, %59 ile %90 arasında değişen verimle gerçekleştirilmiştir. Azo kromoforlu boyalar, IR, UV-Vis ve ¹H NMR spektroskopik yöntemlerin yanı sıra, element analiz

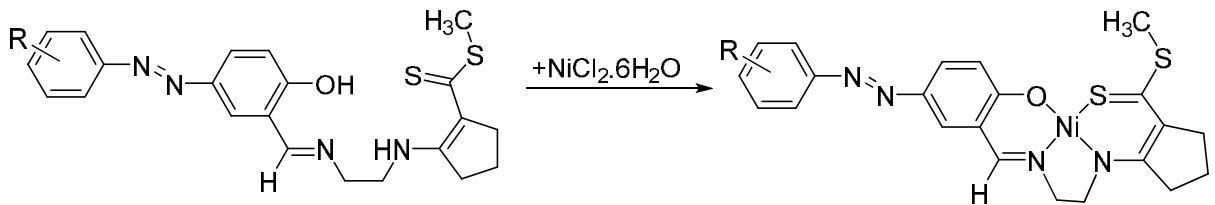
teknigi ile de karakterize edilmiştir. Hazırlanan boyaların termal davranışı, termogravimetri tekniği kullanılarak tespit edilmiştir. Ayrıca, boyaların, UV-Vis spektrumları, çeşitli organik çözücülerde alınarak absorpsiyon üzerine, çözücü etkisi de araştırılmıştır.



R = NO₂, Et, Cl, Br, F, Me

Şekil 2.14. Termal olarak stabil suda çözünmeyen azo-azometin boyaları (Khanmohammadi; Rezaeian, 2012).

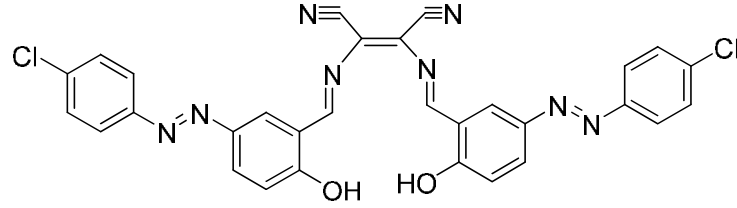
Menati ve ark. (2013), ligand yapılı 5 yeni azo-azometin bileşiği ve bunların Ni(II) metal komplekslerini hazırlamışlardır. Elde edilen bu bileşikler, elementel analiz, IR, UV-Vis, ¹H NMR spektroskopisi gibi analitik ve spektral yöntemlerle karakterize edilmiştir. Öte yandan, (metil-2-(2-((E)-2-hidroksi-5-((E)-p tolildiazenil) benzilidenamino) etilamino) siklopent-1-enekarbothioato) nikel(II) ve (metil-2-(2-((E)-5-((E)-(-4-klorofenil) diazenil)-2 hidroksibenzilideneamino) etilamino) siklopent-1-enekarbothioato)-nikel(II) komplekslerinin yapıları, X-ray kristallografi tekniği ile belirlenmiştir. Aynı çalışmada, sentezlenen bileşiklerin siklik voltagramları alınarak elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Aşağıda Ni(II) komplekslerinin genel sentez reaksiyonları verilmiştir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Azometin ligandı ve nikel(II) kompleksi.

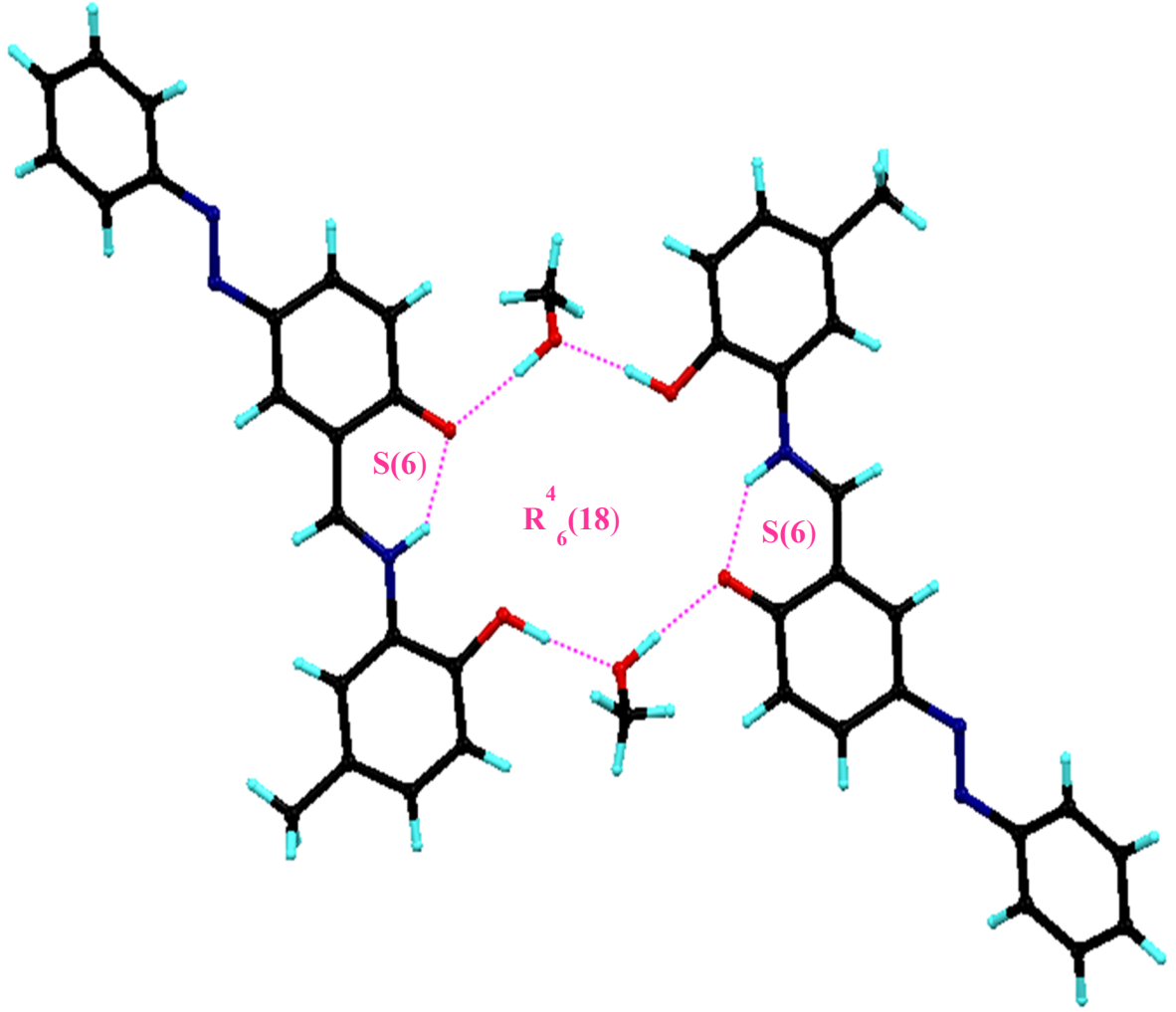
(Şekil 2.16)'da yapısı verilen bisazo gruplu azometin türü, 2,3-bis(5-(4-klorofenil) diazenil)-2-hidroksi benzilidenamino) maleonitril ligandı ve bunun VO(II),

Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), ve Zn(II) iyonları ile yeni metal kompleksleri, Anitha ve ark. (2013) tarafından sentezlenmiş ve yapıları analitik ve fizikokimyasal tekniklerle (elementel analiz, molar iletkenlik, UV, IR, EPR, ¹H-NMR, spektral, magnetik susseptibilite ve SEM) aydınlatılmıştır.



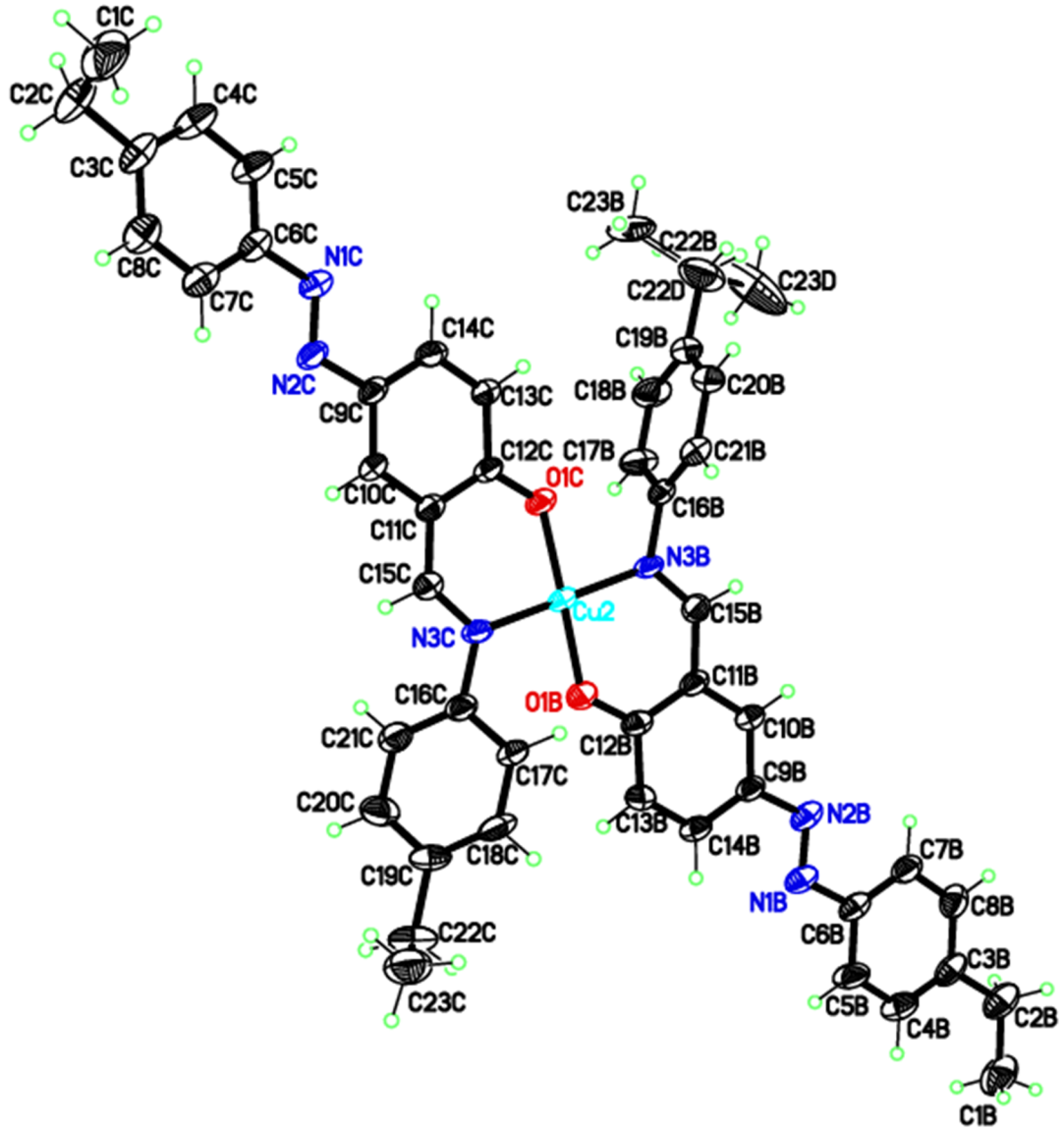
Şekil 2.16. 2,3-bis(5-(4-klorofenil)diazenil)-2-hidroksibenzilidenamino)maleonitril ligandı.

Çalışma grubumuzca (2013) son dönemlerde, 2-hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazenil]benzaldehyd ile 2-amino-4-metilfenol'ü metanol ortamında ve kaynama sıcaklığında etkileştirilmiş ve yeni bir azo-azometin boyası (2-[(*E*)-(2-hidroksi-5-metilfenil)imino]metil}-4-[(*E*)-fenildiazenil]fenol) elde edilmiştir (Şekil 2.17.). Bu bileşiğin karakterizasyonunda, erime noktası, elementel analiz, FT-IR, ¹H, ¹³C NMR ve kütle spektroskopilerinden yararlanılmıştır. Bileşiğin molekül yapısı, tek kystal kırınım çalışması ile belirlenmiştir. Molekül içi ve moleküller arası oluşan H- bağları, elde edilen verilerden yararlanılarak detaylı olarak verilmiştir (Köse ve ark., 2013).



Şekil 2.17. Intra ve inter moleküler hidrojen bağı.

Gözel ve Kurtoğlu (2014), azo-azometin ligandı ve bunun Ni(II), Cu(II) metal kompleksini sentezlemişler yapılarını aydınlatmışlardır. Ligand ve bakır(II) kompleksin tek kristalleri elde edilerek yapıları belirlenmiştir. Aşağıda bu kompleksin belirlenen yapısı verilmiştir. Ayrıca elde edilen bileşiklerin katalizör özellikleri araştırılmıştır. Kullanılan substratlara uygulanan katalitik oksidasyon sonuçlarında, Cu(II) kompleksi, Ni(II) kompleksine göre daha iyi katalitik etki göstermiştir (Gözel, 2014).



Şekil 2.18. Azo-azometin ligandının Cu(II) kompleksi.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- **Sodyum nitrit (NaNO_2):** Diazonyum tuzu sentezinde kullanılmış olup Merck firmasından temin edilmiştir.
- **2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$):** Merck firmasından temin edilen bu madde aldehit sentezinde kullanılmıştır.
- **Anilin:** Azo sentezinde kullanılmış olup Merck firmasından temin edilmiştir.
- **Hidroklorik asit (HCl):** Diazolama reaksiyonunda kullanılmış olup Merck firmasından temin edilmiştir.
- **Sodyum hidroksit(NaOH):** Merck firmasından temin edilmiştir. Kenetleme reaksiyonunda kullanılmıştır.
- **Bakır(II)asetatmonohidrat($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$):** Merck firmasından temin edilen bu madde $[\text{CuL}^1(\text{CH}_3\text{OH})]$, $[\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{CuL}^3(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin sentezinde kullanılmıştır.
- **2-aminofenol:** Fluka firmasından alınan madde belirli oranlarda aldehit ile reaksiyonu sonucu ligand eldesinde kullanılmıştır.
- **2-amino-4-klorofenol:** Merck firmasından alınan madde belirli oranlarda aldehit ile reaksiyonu sonucu ligant eldesinde kullanılmıştır.
- **2-amino-*p*-kresol:** Fluka firmasından alınan madde belirli oranlarda aldehit ile reaksiyonu sonucu ligant eldesinde kullanılmıştır.
- **DMF (*N,N*-Dimetilformamit):** Merck firmasından sağlanan madde çözücü olarak kullanılmıştır.
- **DMSO (Dimetil sülfoksit):** Merck firmasından sağlanan madde çözücü olarak kullanılmıştır.
- **Asetonitril:** Merck firmasından sağlanan madde çözücü olarak kullanılmıştır.
- **Etil alkol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$):** Merck firmasından sağlanan madde çözücü olarak kullanılmıştır.
- **Metil alkol (CH_3OH):** Merck firmasından sağlanan madde çözücü olarak kullanılmıştır.

- **Kloroform (CHCl₃):** Merck firmasından temin edilen bu madde sentezlenen maddelerin çözünürlük tayinlerinde kullanılmıştır
- **DCM (diklormetan):** Bu madde sentezlenen maddelerin çözünürlük tayinlerinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
- **Saf Su:** Sentezlenen maddelerin çözünürlük tayinlerinde kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

UV-VİS. Spektrofotometresi: KSÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan T80- UV-Vis Spectrometer PG Instruments LTD marka cihazı kullanılmıştır.

Elementel Analiz: İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde LECOCHNS-932 cihazı kullanılmıştır.

Erime Noktası Tayin Cihazı: KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Elektrothermal LTD 9200 cihazı kullanılmıştır.

Infrared (IR) Spektrofotometresi: KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR/FT-FIR Spectrometer cihazı kullanılmıştır.

H Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi: İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde Bruker Advance 150 MHz marka cihazı kullanılmıştır.

¹³C Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi: İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde Bruker Advance 150 MHz marka cihazı kullanılmıştır.

LC-MS/MS (Kütle): KSÜ Merkez Laboratuvarı Üskimde bulunan Tandem Gold marka cihaz kullanılmıştır.

Molar İletkenlik Cihazı: WTW Inolab Cond 7110 marka cihaz kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Sentez

3.2.1.1. 2-hidroksi-3metoksi-5-[(E)-(fenildiazenil)]benzaldehyd sentezi, (as)

0.93g (10mmol) anilin 50 mL su içerisinde süspansiyonu hazırlanır. Bu süspansiyona çözünme gerçekleşinceye kadar 2.5 mL HCl ilave edilir. Çözeltinin tamamen çözünebilmesi için bir süre daha karıştırılmaya devam edilir. Diğer taraftan diazolama işlemini gerçekleştirebilmek için bir behere 0.96 g (10 mmol) NaNO₂ alınır ve üzerine 2

mL su ilave edilerek çözünmesi sağlanır. Tuz-buz banyosunda hazırlanan bu NaNO_2 çözeltisi $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar soğutulur. Diazolama reaksiyonu için ise kriyostad sıcaklığı 0°C ye ayarlanır ve yarım saat süre içerisinde NaNO_2 çözeltisi damla damla ilave edilir. Bu çözeltiye 1.52 g (10 mmol) 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehitin,%10'luk NaOH çözeltisi ve 30mL su ile hazırlanan çözeltinin bir saat süre ile ilave edilmesi sonucu koyu sarı renkli ürün elde edilir. Sentezlenen bu aldehit literatüre göre sentezlenmiştir (Ersanlı ve ark., 2004). Elde edilen ürün süzülür ve vakum etüvünde $70\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulur. Elde edilen aldehitin çözünürlüğüne bakıldığında ise EtOH, MeOH, CHCl_3 , DMSO ve DMF gibi çözücülerde tam çözüldüğü gözlemlenmiştir. (as) bileşiğinin sentez reaksiyonu aşağıda verilmiştir (Şekil 3.1).

E.N : 140-141 $^\circ\text{C}$.

Verim : 2.20 g (%86)

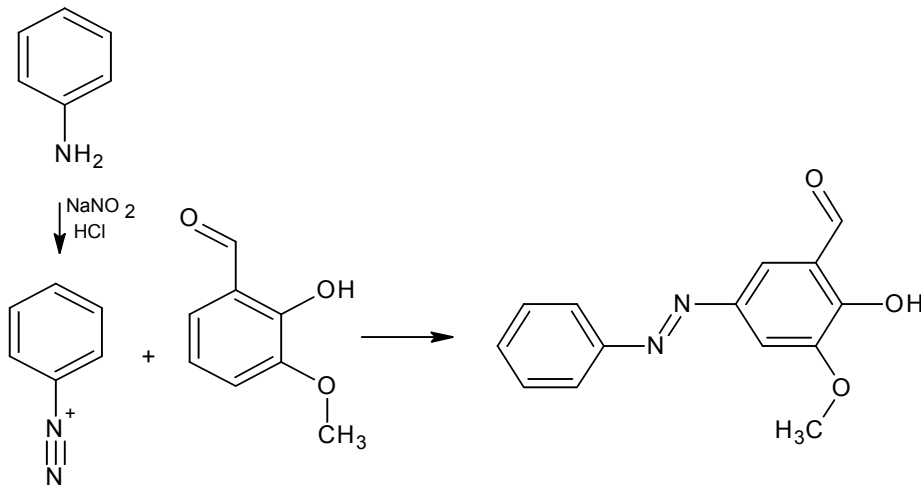
MA : 256 g/mol.

Kapalı Formül : $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$.

Renk : koyu sarı.

Uv-Görünür Bölge (λ_{max} , nm, ϵ) : DMSO; 365 (22400), 482 (4670).

IR (KBr, cm^{-1}) : 3100 (ph-OH), 3001-2907 (Ar C-H), 2845 (Alifatik C-H), 1641 (C=O), 1585 (Ar C-C), 1457 (N=N), 1283 (ph C-O), 1121 (C-O-C).



Şekil 3.1. 2-Hidroksi-3-metoksi-5-[(E)-(fenyldiazenil)]benzaldehit [as] sentezi.

3.2.1.2. 2-{(E)-[(2-hidroksifenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenol

Bileşiminin Sentezi (L¹H₂)

0.256 g (1 mmol) as 30 ml metanol ile karıştırılır ve çözülür. Bu karışımın üzerine 0.109 g (1 mmol) 2-aminofenol 50 mL MeOH de çözülür ve bir yandan da karıştırılır. Elde edilen karışım 50 °C geri soğutucu altında iki saat karıştırılır. Oluşan turuncu renkli çökelek süzülür. MeOH ile yıkanır ve vakum etüvünde 80-90 °C’de kurutulur. Sentezlenen bu maddenin CH₃Cl, DCM, MeCN çözücülerinde ısıtılarak çözüldüğü, H₂O, EtOH, MeOH de hiç çözünmediği ve DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise tam çözüldüğü gözlemlenmiştir (Şekil 3.2).

E.N : 285-286°C.

M_A : 347.36 g/mol.

Verim : (0.21 g) %61.

Kapalı Formülü : C₂₀H₁₇N₃O₃.

Renk : Turuncu.

Elementel Analiz Sonuçları:

Bulunan Değerler (%): C(69.36), H(5.019), N(11.95).

Hesaplanan Değerler (%): C(69.15), H(4.93), N(12.10).

UV-Görünür Bölge (λ_{max}, nm, ε): (DMF) 365 (20630) 475 (13070); (kloroform) 365(23890) 482(2570); (DMSO) 382(23890) 482(2570).

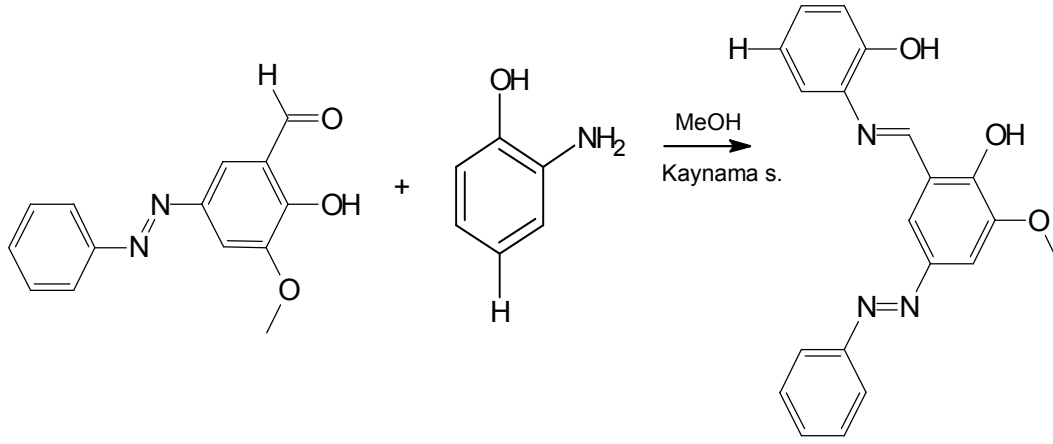
NMR: ¹H (ppm, d₆-DMSO):15.30 (b, 1H, -NH-), 10.46 (b, 1H, Ph-OH-), 9.24 (s, 1H, =CH-N), 7.85 (s, 1H, aromatik-H), 7.83-7.82 (d, 2H, aromatik-H), 7.69-7.67 (d, 1H, aromatik-H), 7.575-7.55 (t, 2H, aromatik-H), 7.49-7.48 (d, 1H, aromatik-H), 7.46-7.45 (s, 1H, aromatik-H), 7.21-7.18 (t, 1H, aromatik-H), 7.045-7.030 (d, 1H, aromatik-H), 6.99-6.96 (t, 1H, aromatik-H), 3.85 (s, 3H, OCH₃).

¹³C NMR (ppm, d₆-DMSO): 167.865 (=CH-N), 158.33 ve 152.63 (Ph-OH veya Ph=O), 152.32, 149.89, 141.84, 130.47, 129.80, 129.07, 128.85, 128.76, 122.415, 120.35, 118.49, 116.86, 115.57, 102.92 (aromatik C atomları), 55.90 (OCH₃).

IR (KBr, cm⁻¹): 3356-2925 (OH), 3061 (Ar-H), 2992, 2831 (alifatik C-H), 1635 (C=O), 1613 (C=N), 1590 (C-C aromatik), 1541 (-N=N-), 1273 (C-O), 1127 (C-O-C).

ESI-MS (m/z): 347.36 (30%) [M]⁺.

Molar İletkenlik (Ω⁻¹, cm², mol⁻¹): 0.34.



Şekil 3.2. 2-((E)-[(2-hidroksifenil)imino]metil}-6-metoksi-4-((E)-fenildiazenil]fenol bileşiğinin sentez reaksiyonu (L^1H_2).

3.2.1.3. 2-((E)-[(2-hidroksi-5-metilfenil)imino]metil}-6-metoksi-4-((E) fenildiazenil]fenol Bileşiğinin Sentezi (L^2H_2)

0.256 g (1 mmol) as 30ml metanol ile karıştırılır ve çözülür. Bu karışımın üzerine 0.123 g (1 mmol) 2-amino-p-kresol 50 mL MeOH de çözülür ve iyice karıştırılır. Elde edilen karışım geri soğutucuda 50 °C sıcaklık altında iki saat ısıtılarak karıştırılırken kırmızı renkli çökelek oluşur. Oluşan kırmızı renkli çökelek süzülür. Vakum etüvünde 80-90 °C'de kurutulması için MeOH ile yıkanır. Sentezlenen ligandın CH_3Cl , DCM, MeCN çözücülerinde ısıtılarak çözündüğü, H_2O , EtOH, MeOH de hiç çözünmediği ve DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise tam çözündüğü gözlemlenmiştir (Şekil 3.3).

E.N	: 242-243°C
M_A	: 740.80 g/mol.
Verim	: (0.25g) %68.30.
Kapalı Formülü	: $C_{42}H_{40}N_6O_7$.
Renk	: Koyu Kırmızı.

Elementel Analiz Sonuçları:

Bulunan Değerler (%): C(68.77), H(5.518), N(11.41).

Hesaplanan Değerler (%): C(68.09), H(5.44), N(11.34).

UV-Görünür Bölge (λ_{max} , nm, ϵ): (DMF) 380(16070), 475(11780); (DMSO) 385(24110), 473(19560); (kloroform) 475(5180) 365(22780).

NMR: 1H (d_6 -DMSO, ppm): 15.305-15.29 (d, 1H, -NH-), 10.23 (s, 1H, Ph-OH), 9.23-9.22 (d, 1H, =CH-N), 7.84-7.83 (d, 2H, aromatik-H), 7.81 (s, 1H, aromatik-H), 7.57-7.54

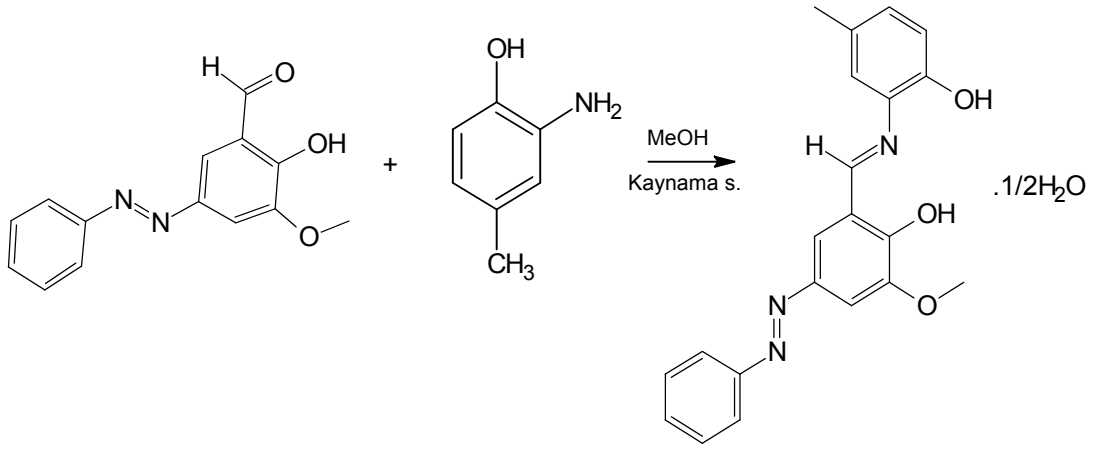
(t, 2H, aromatik-H), 7.53 (s, 1H, aromatik-H), 7.48-7.46 (t, 1H, aromatik-H), 7.445 (s, 1H, aromatik-H), 7.01-7.00. (d, 1H, aromatik-H), 6.93-6.91 (d, 1H, aromatik-H), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 2.30 (s, 3H, Ph-CH₃).

¹³C NMR (d₆-DMSO, ppm): 168.52 (=CH-N), 157.87 ve 152.64 (Ph-OH veya Ph=O), 152.46, 147.54, 141.675, 130.41, 129.80, 129.35, 129.27, 129.015, 128.35, 122.40, 118.57, 116.70, 115.40, 102.75 (aromatik C atomları), 55.875 (OCH₃), 20.79 (Ph-C).

IR (KBr, cm⁻¹): 3338-2816 (OH), 3061 (Ar-H), 2967 (alifatik C-H), 1633 (C=O), -1612 (C=N), 1590 (C-C aromatik), 1537 (-N=N-), 1263 (C-O), 1122 (C-O-C).

ESI-MS (m/z): 362 (30%) [M+2]⁺.

Molar İletkenlik (Ω⁻¹, cm², mol⁻¹): 0.34.



Şekil.3.3. 2-{(E)-[(2-hidroksi-5-metilfenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E) fenildiazenil]fenol bileşiğinin sentez reaksiyonu (L²H₂).

3.2.1.4. 2-{(E)-[(5-kloro-2-hidroksifenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenol Bileşiğinin Sentezi (L³H₂)

0.256 g (1 mmol) as 30 ml metanol ile karıştırılır ve çözülür. Bu karışımın üzerine 0.143 g (1 mmol) 2-amino-4-klorofenol 50 mL MeOH deki çözeltisi ilave edildi. Elde edilen karışım geri soğutucu altında 50 °C sıcaklıkta iki saat karıştırılır. Oluşan kırmızı renkli çökelek süzülür. Sentez kısmında gelebilecek safsızlıkları önlemek için MeOH ile yıkanır ve 80-90 °C'de vakum etüvünde kurutulur. Sentezlenen ligandın çözünürlüğüne bakıldığında CH₃Cl, DCM, MeCN çözücülerinde ısıtılarak çözüldüğü, H₂O, EtOH, MeOH de hiç çözünmediği ve DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise tam çözüldüğü gözlemlenmiştir (Şekil 3.4).

E.N : 255-256°C.
Verim : (0.33 g) %88.
M_A : 381.81 g/mol.
Kapalı Formül : C₂₀H₁₆N₃O₃.
Renk : Koyu kırmızı.

Elementel Analiz Sonuçları:

Bulunan Değerler (%): C(63.18), H(4.303), N(10.98).

Hesaplanan Değerler (%): C(62.91), H(4.22), N(11.01).

UV-Görünür Bölge (λ_{\max} , nm, ϵ): (DMF) 365(21200), 470(10910); (DMSO) 390(21700), 475(20070); (kloroform) 480(2690).

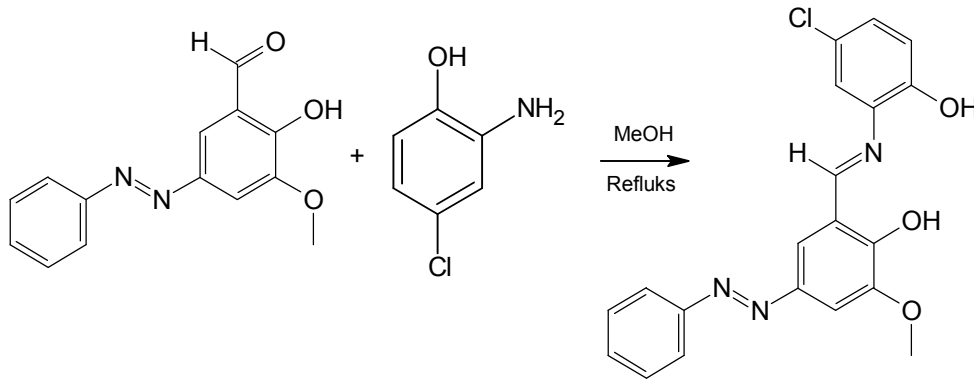
NMR: ¹H (d₆-DMSO, ppm), 14.975-14.973 (b, 1H, –NH–), 10.60 (s, 1H, Ph-OH), 9.25 (s, 1H, =CH-N), 7.86-7.85 (d, 2H, aromatik-H), 7.84 (s, 1H, aromatik-H), 7.75 (s, 1H, aromatik-H), 7.76-7.75 (s, 1H, aromatik-H), 7.59-7.56 (t, 2H, aromatik-H), 7.51-7.49 (t, 2H, aromatik-H), 7.23-7.21 (dd, 1H, aromatik-H), 7.03-7.01 (d, 1H, aromatik-H), 3.87 (s, 3H, OCH₃).

¹³C NMR (d₆-DMSO, ppm): 164.85 (=CH-N), 160.055 ve 152.54 (Ph-OH veya Ph=O), 151.64, 149.31, 142.66, 131.73, 130.77, 129.85, 128.15, 127.33, 123.85, 122.52, 118.64, 118.18, 116.46, 109.18, 103.81 (aromatik C atomları), 56.05 (OCH₃).

IR (KBr, cm⁻¹): 3330-2843 (OH), 3060 (Ar-H), 2835 (alifatik C-H), 1611 (C=N), 1587 (C–C aromatik), 1539 (–N=N–), 1257 (C-O), 1123 (C–O–C).

ESI-MS (m/z): 383.81 (30%) [M+2]⁺.

Molar İletkenlik (Ω^{-1} , cm², mol⁻¹): 0.50.



Şekil 3.4. 2-((E)-[(5-kloro-2-hidroksifenil)imino]metil)-6-metoksi-4-((E)-fenildiazenil]fenol bileşiğinin sentez reaksiyonu (L³H₂).

3.2.1.5. {[2-{(E)-(2-hidroksifenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)fenildiazenil]fenolato)]metanol bakır(II)} Kompleksinin Sentezi [CuL¹(CH₃OH)]

Elde edilen ligand ile kompleks oluşturmak için Cu(CH₃COO)₂.H₂O tuzu 0.0574g (0.28 mmol) bir beher içerisine MeOH ortamında çözüldü. (L¹H₂) ligandı ise 0.1g (0.28 mmol) 150 mL kloroform-DMF çözücülerini içerisinde ısıtılarak çözülür ve balon içerisine alınan ligand çözeltisinin içerisine beherde çözülen metal tuzu çözeltisinden damla damla ilave edilir. Madde geri soğutucu altında 150 °C de 2 saat karıştırılır. Bu sırada turuncu renkli ligand ilave sonrası askeri yeşil çökelek oluşturur, ısıtıcından alınarak oda şartlarında 30 dakika kadar kendi halinde soğumaya bırakılan çökelek daha sonra süzgeç kağıdı ile süzülür. Süzgeç kağıdında toplanan çökelek vakum etüvünde 50-60 °C'de kurutulur. Sentezlenen bu maddenin CH₃Cl, DCM, asetonitril çözücülerinde kısmen çözüldüğü, suda, EtOH, MeOH de hiç çözünmediği ve DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise ısıtılarak çözüldüğü gözlemlenmiştir (Şekil.3.5).

E.N : >350°C.
M_A : 440.93 g/mol.
Verim : (0.083 g) %65.
Kapalı Formülü : C₂₁H₁₉CuN₃O₄.
Renk : Askeri yeşil.

Elementel Analiz Sonuçları:

Bulunan Değerler (%): C(57.9), H(3.877), N(10.00).

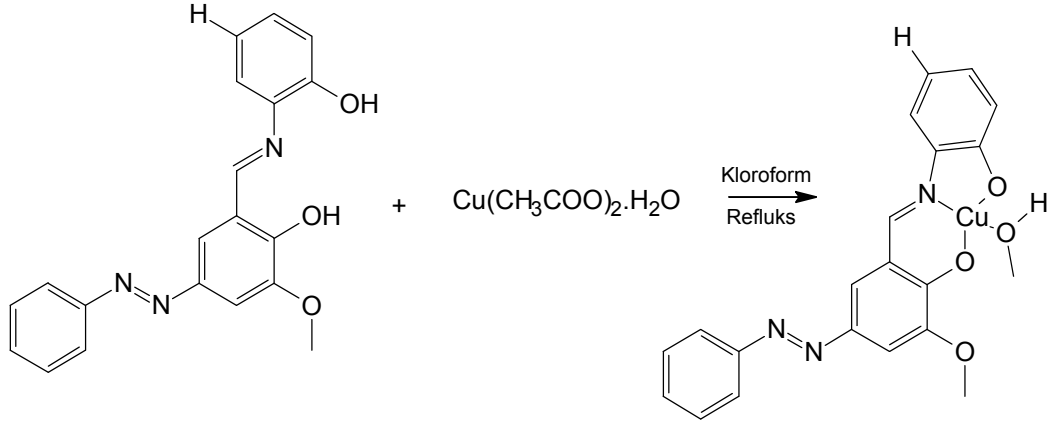
Hesaplanan Değerler (%): C(57.20), H(4.34), N(9.53).

UV-Görünür Bölge (λ_{max}, nm, ε): (DMF) 420(11670).

IR (KBr, cm⁻¹): 3338-2816 (OH), 3056 (Ar-H), 2957, 2839 (alifatik C-H), 1601 (C=N), 1583 (C-C aromatik), 1539 (-N=N-), 1270 (C-O), 1129 (C-O-C), 982 (MeOH için C-O), 868 (Cu-OHMe), 511 (Cu-O), 427 (Cu-N).

ESI-MS (m/z): 440.93 (30%) [M+1]⁺.

Molar İletkenlik (Ω⁻¹, cm², mol⁻¹): 0.33.



Şekil 3.5. {[2-{(E)-[(2-hidroksifenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E) fenildiazenil]fenolato)]metanol bakır(II)} Kompleksinin Sentezi [$\text{CuL}^1(\text{CH}_3\text{OH})$].

3.2.1.6. {[2-{(E)-[(2-hidroksio-5-metilfenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E) fenildiazenil]fenolato)]akua bakır(II)} Kompleksinin Sentezi [$\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})$]

Kompleks oluşturmak için $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuzundan 0.0552 g (0.27 mmol) ve (L^2H_2) ligandından ise 0.1 g (0.27 mmol) alınarak her ikisinde ayrı beherlerde olmak üzere 150 mL kloroform içerisinde ısıtılarak çözülür ve balon içerisine alınan ligand çözeltisinin içerisine beherde çözülen metal tuzu çözeltisinden damla damla ilave edilir ve geri soğutucu takılarak iki saat karıştırılır. Bu sırada turuncu renkli ligandtan ilave sonrası askeri yeşil çökelek oluşur, ısıtıcından alınarak oda şartlarında 30 dakika kadar kendi halinde soğumaya bırakılan çökelek daha sonra süzgeç kağıdı ile süzülür. Süzgeç kağıdında toplanan çökelek vakum etüvünde 50-60 °C’de kurutulur. Sentezlenen bu maddenin CH_3Cl , DCM, MeCN çözücülerinde kısmen çözüldüğü, H_2O , EtOH, MeOH de hiç çözünmediği ve DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise ısıtılarak çözüldüğü gözlemlenmiştir (Şekil.3.6).

E.N : >350°C.
 M_A : 440.93 g/mol.
 Verim : (0.11 g) %91.
 Kapalı Formülü : $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{CuN}_3\text{O}_4$.
 Renk : Askeri yeşil.

Elementel Analiz Sonuçları:

Bulunan Değerler (%) : C(56.73), H(4.048), N(9.636).

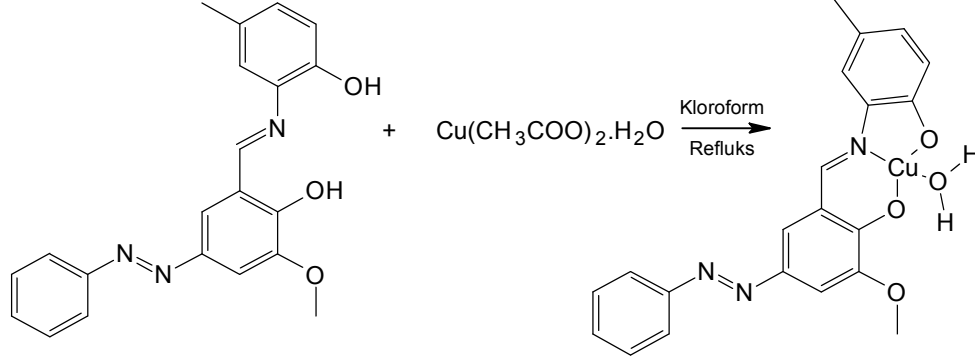
Hesaplanan Değerler (%): C(57.20), H(4.34), N(9.53).

UV-Görünür Bölge (λ_{max} , nm): (DMF) 415(26540).

IR (KBr, cm⁻¹): 2915, 2835 (alifatik C-H), 1595 (C=N), 1590 (C–C aromatik), 1538 (–N=N–), 1128 (C–O–C), 870(Cu–OH₂), 514 (Cu–O), 421 (Cu–N).

ESI-MS (m/z): 440.94 (30%) [M+H]⁺.

Molar İletkenlik (Ω⁻¹, cm², mol⁻¹): 0.50.



Şekil 3.6. {[2-{(E)-[(2-hidroks-5-metilfenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)fenildiazenil]fenolato)]akua bakır(II)} Kompleksinin Sentezi [CuL²(H₂O)].

3.2.1.7. {[2-{(E)-[(5-kloro-2-hidroksfenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)fenildiazenil]fenolato]akua bakır(II)} Kompleksinin Sentezi [CuL³(H₂O)]

Cu(CH₃COO)₂.H₂O tuzundan kompleks oluşturmak için 0.0523 g (0.26 mmol) ve (L³H₂) ligandından ise 0.1 g (0.26 mmol) alınır. Her ikisinde ayrı beherlerde olmak üzere 150 mL kloroform içerisinde ısıtılarak çözülür ve balon içerisine alınan ligand çözeltisinin içerisine beherde çözülen metal tuzu çözeltisinden damla damla ilave edilir ve geri soğutucu takılarak iki saat karıştırılır. Bu sırada kırmızı renkli ligandan ilave sonrası askeri yeşil çökelek oluşur, ısıtıcıdan alınarak oda şartlarında 30 dakika kadar kendi halinde soğumaya bırakılan çökelek daha sonra süzgeç kağıdı ile süzülür. Süzgeç kağıdında toplanan çökelek vakum etüvünde 50-60 °C’de kurutulur. Sentezlenen bu maddenin CH₃Cl, DCM, MeCN çözücülerinde kısmen çözündüğü, H₂O, EtOH, MeOH de hiç çözünmediği ve DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise ısıtılarak çözündüğü gözlemlenmiştir (Şekil.3.7).

E.N : >350°C.

M_A : 461.35 g/mol.

Verim : (0.118 g) %98.

Kapalı Formülü : C₂₀H₁₆ClCuN₃O₄.

Renk : Askeri yeşil.

Elementel Analiz Sonuçları:

Bulunan Değerler (%) : C(54.08), H(3.39), N(9.40).

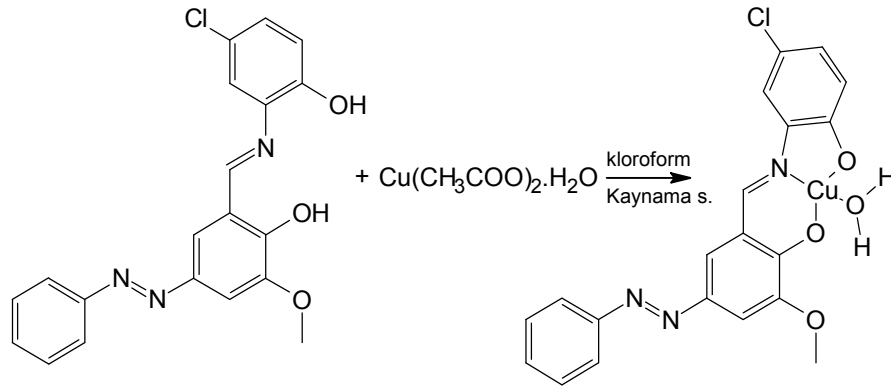
Hesaplanan Değerler (%) : C(52.07), H(3.50), N(9.11).

UV-Görünür Bölge (λ_{max} , nm) : (DMF) 435(28680).

IR (KBr, cm^{-1}): 3060 (Ar-H), 2994, 2835 (alifatik C-H), 1602 (C=N), 1580 (C-C aromatik), 1538 (-N=N-), 1255 (C-O), 1129 (C-O-C), 871 (Cu-OH₂), 511 (Cu-O), 439 (Cu-N).

ESI-MS (m/z): 461.35 (30%) [M]⁺

Molar İletkenlik (Ω^{-1} , cm^2 , mol^{-1}): 0.45.



Şekil 3.7. {2-[(E)-[(5-kloro-2-hidroksifenil)imino]metil]-6-metoksi-4-[(E)fenildiazenil]fenolato}akua bakır(II)} Kompleksinin Sentezi [$CuL^3(H_2O)$.]

3.3. Elektrokimyasal Çalışma

Tüm elektrokimyasal deneyler BAS C3 hücre standı ile donatılmış aa Gamry Referans 600 iş istasyonu (Gamry, Pennsylvania, ABD) elektrokimyasal analizör (Model 600C serisi) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu 0.027 cm^2 geometrik alana sahip parlak camsı karbon (GC) disk (BAS Model MF-2012) oldu. Referans elektrot sulu olmayan ortamda Ag / Ag⁺ (0.01 M), ve karşı elektrot, bir Pt tel seçildi.

GC elektrotlar için ilk olarak tane büyüklüğü 4,000 ile parlatma pedi hazırlandı (Buehler, Lake Bluff, IL, ABD) ardından ince ıslak zımpara kağıdına ayna benzeri bir görünüm vermek için parlatma pedi üzerine 0.1 ve 0.05 μm alümina bulamacı (Buehler, Lake Bluff, IL, ABD) hazırlandı. Elektrotlar su içinde 5 dakika süreyle 50:50(v/v) izopropil alkol ve asetonitril (IPA+MeCN) çözeltisi içinde arıtıldı ve aktif karbon üzerinde ultrasona tabi tutulmuştur. Elektrokimyasal deneylerden önce elektrotlar ve çözeltiler en az

10 dakika boyunca saf argon gazı (%99.999) ile temizlendi ve argon atmosferi deneyler sırasında çözelti içinde muhafaza edilmiştir.

Bileşiklerin elektrokimyasal çalışmaları 0 ile -2.3V arasında 100 mV lik bir tarama hızı ile Ag/Ag^+ (0.0.1 M) referans elektroduna karşılık DMSO içinde 0.1M TBATFB 1 mM'lık bir çözelti içinde CV si gerçekleştirildi.

3.4. Biyolojik (antibakteriyal) Çalışma

Minimal inhibitör konsantrasyon (MİK) yaklaşık 5×10^5 koloni (CFU)/mL Mueller–Hinton besiyerine (MHB) ekilerek CLSI Enstitüsü (CLSI) yöntemlerine göre sıvı mikrodilüsyon yöntemi ile klinik ve laboratuvar standartlarına göre belirlendi (Clinical and Laboratory Standard Institute, 2011).

Maddelerin invitro antibakteriyal aktivitesi, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 (Amerikan Tipi Kültür Koleksiyonu), *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 700603 ve *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 standart suşlarına karşı değerlendirilmiştir. Sentezlenen tüm kompleksler tartıldı.(10.24 mg) ve stok çözelti hazırlamak için DMSO (10 ml) içinde çözüldü. 256 - 0.25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 'ye kadar bir seri seyreltme ile 96 kuyu mikroplaka yapılmıştır. Her bir oyuğa 100 μL ihtiva eden 5×10^5 CFU/mL bakteri süspansiyonu eklendi. Plakalar 24 saat boyunca 35°C'de inkübe edilmiştir. 35°C'de 24 saat boyunca inkübasyondan sonra görünür büyüme en düşük antibiyotik konsantrasyonu MIC değeri ile inhibe edilerek rapor edilmiştir. Kalite kontrolü için ampisilin (IE Ulugay, Turkey) için antimikrobiyal bir gentamisin (IE Ulugay, Turkey) için antimikrobiyal bir madde olarak test edilmiştir. Bu deneyler iki kopya halinde yapılmıştır.

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Yüksek lisans tezi kapsamında hazırlanan bu çalışmada, bir azo-aldehit bileşiği olan 2-hidroksi-3-metoksi-5-[(*E*)-(fenildiazenil]benzaldehyd, (as) karbonil bileşiğinden üç (3) ligant ve bunların bakır(II) metal iyonları ile üç metal kompleksi sentezlenmiştir. Sentezi yapılan bu ligand ve metal komplekslerin yapılarının analizinde, bazı analitik ve spektroskopik yöntemlerden yararlanılmıştır (elementel analiz, FT-IR, UV-Vis., kütle, ¹H ve ¹³C NMR spektroskopisi).

Ligandlar MeOH ortamında sentezlenmiş olup yapısal çalışmalar neticesinde kimyasal yapıları belirlenmiştir. Cu(II) metal kompleksleri için ise çeşitli denemeler yapılmış olmasına rağmen X-ray analizi için uygun kristaller elde edilememiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin çeşitli çözücü ortamlarında elektronik spektrumları alınarak değişik polaritedeki çözücülerin çözücü etkileri araştırılmıştır.

Diğer taraftan sentezlenen azo-azometin türü bu bileşiklerin elektrokimyasal ve biyolojik aktiviteleri de incelenmiş ve elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır. Sentezlenen azo-aldehit, azo-azometin ligantları, ve Cu(II) metal komplekslerinin adları aşağıda verilmiştir:

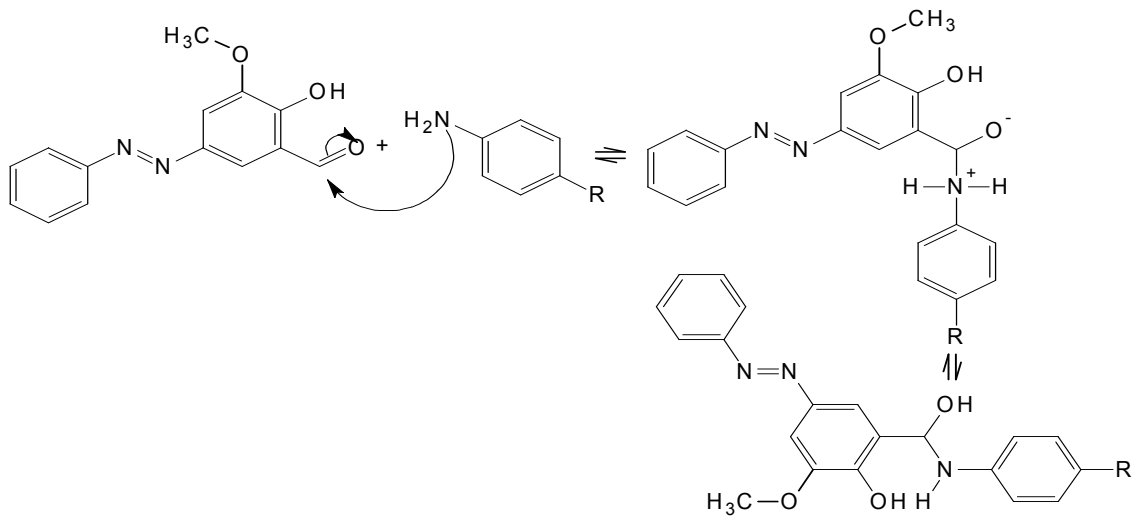
- 2-hidroksi-3-metoksi-5-[(*E*)-(fenildiazenil]benzaldehyd (as), (**1**)
- [2-{(E)-[(2-hidroksifenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenol] (L¹H₂), (**2**)
- [2-{(E)-[(2-hidroksi-5-metilfenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E) fenildiazenil]fenol (L²H₂) (**3**)
- 2-{(E)-[(5-kloro-2-hidroksifenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenol (L³H₂), (**4**)
- {[2-{(E)-[(2-hidroksifenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)fenildiazenil]fenolato)]metanol bakır(II)} kompleksi, [CuL¹(CH₃OH)], (**5**)
- {[2-{(E)-[(2-hidroksi-5-metilfenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)fenildiazenil]fenolato)]akua bakır(II)} kompleksi [CuL²(H₂O)], (**6**)
- {[2-{(E)-[(5-kloro-2-hidroksifenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E) fenildiazenil]fenolato] akua bakır(II)} kompleksi, [CuL³(H₂O)], (**7**)

Ayrıca yapısı aydınlatılan bu bileşiklerin elektrokimyasal, ve biyolojik aktiviteleri araştırılmıştır.

4.1. Ligandlar ve Metal Komplekslerinin Sentezi

Anilin ve 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehitin sulu ortamda, 5 °C'de NaNO₂ ile reaksiyonu sonucu oluşan boyarmadde, 2-hidroksi-3metoksi-5-[(E)-(fenildiazenil)]benzaldehyd (as) sentezi, ile 2-aminofenol, 2-amino-p-kresol ve 2-amino-4-klorofenol'ün MeOH ortamında kondensasyonu ile elde edilen [2-[(E)-(2-hidroksifenil)imino]metil]-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenol (L¹H₂), [2-[(E)-(2-hidroksi-5-metilfenil)imino]metil]-6-metoksi-4-[(E) fenildiazenil]fenol (L²H₂), 2-[(E)-(5-kloro-2-hidroksifenil)imino]metil]-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenol (L³H₂), ligantları elde edilmiştir. Aşağıda 2-hidroksi-3metoksi-5-[(E)-(fenildiazenil)]benzaldehyd (as) azo-aldehyd bileşiğinden azo-azometin ligantlarının sentez mekanizmaları literatürlerden yararlanılarak verilmiştir. Genel olarak, primer aminlerle karbonil bileşikleri iki basamak üzerinden etkileştiği kabul edilir. Bu basamaklar, katılma (Şekil 4.1) ve ayrılma (Şekil 4.2) basamakları şeklinde adlandırılır. Sentezlemiş olduğumuz bileşiklerin sentez şeması (Şekil 4.3) verilmiştir. Yapıların daha iyi anlaşılması için [CuL¹(CH₃OH)] kompleksinin (5), üç boyutlu yapısı (Şekil 4.4) verilmiştir. L²H₂ ve L³H₂ ligantlarının Cu(II) komplekslerinin önerilen yapıları (Şekil 4.5) te verilmiştir ve bu bileşiklere ait olası tautomer yapıları (Şekil 4.6) da gösterilmiştir. Elde edilen azo-azometin ligantların karakterizasyonu elementel analiz, FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR, kütle spektroskopisi yöntemleri ile yapılmıştır. Bu analiz çalışmalarına ait sonuçlar deneysel çalışmalar kısmında sunulmuştur. ¹H ve ¹³C NMR spektrumları sırası ile (Şekil 4.7-4.12) verilmiştir. L¹H₂, L²H₂, L³H₂ azo-azometin ligantlarına ait elementel analizler ve teorik hesaplamalar birbirini desteklemektedir.

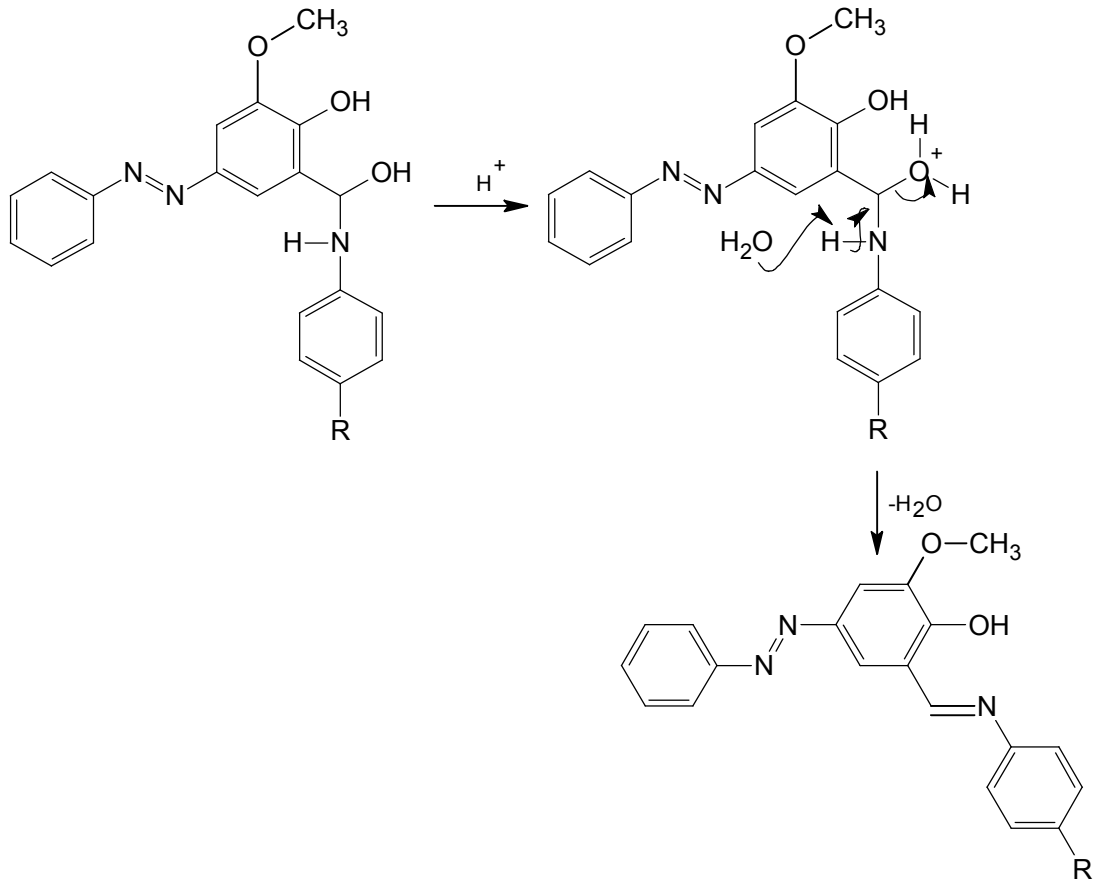
1. Basamak: KATILMA



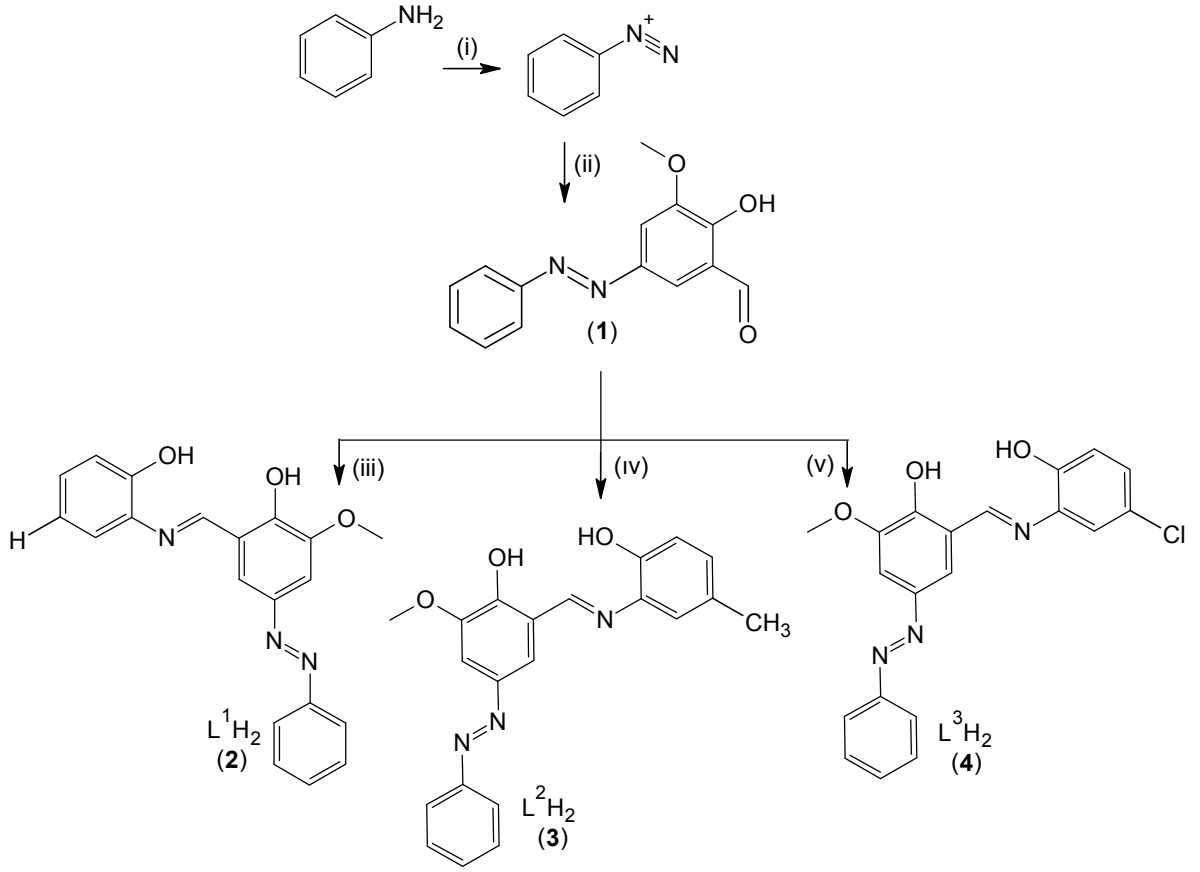
Şekil 4.1. Azo-aldehyd bileşiğinden azo-azometin ligandının sentez mekanizması (katılma)

R= H, CH₃, Cl.

2. Basamak: AYRILMA

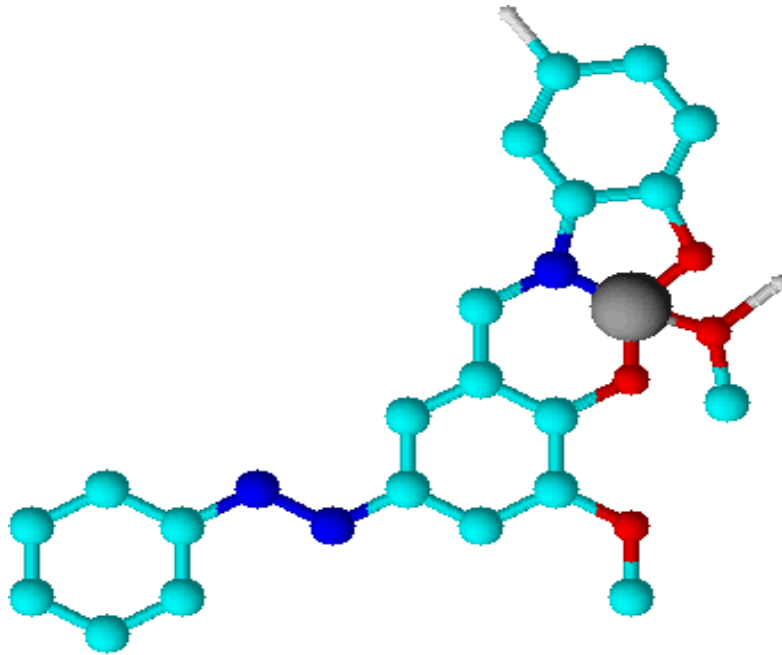


Şekil 4.2. Azo-aldehit bileşiğinden azo-azometin ligandlarının sentez mekanizması (ayrılma) R= H, CH₃, Cl.

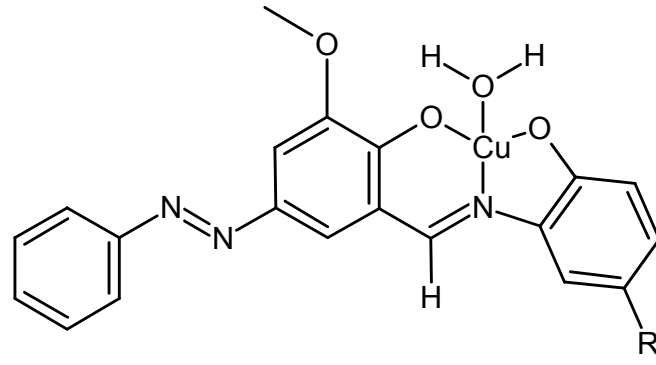


i) NaNO_2 , ii) 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid, iii) 2-aminofenol, iv) 2-amino-*p*-kresol, ve v) 2-amino-4-klorofenol.

Şekil 4.3. Azo-azometin boyaalarının sentez şeması.

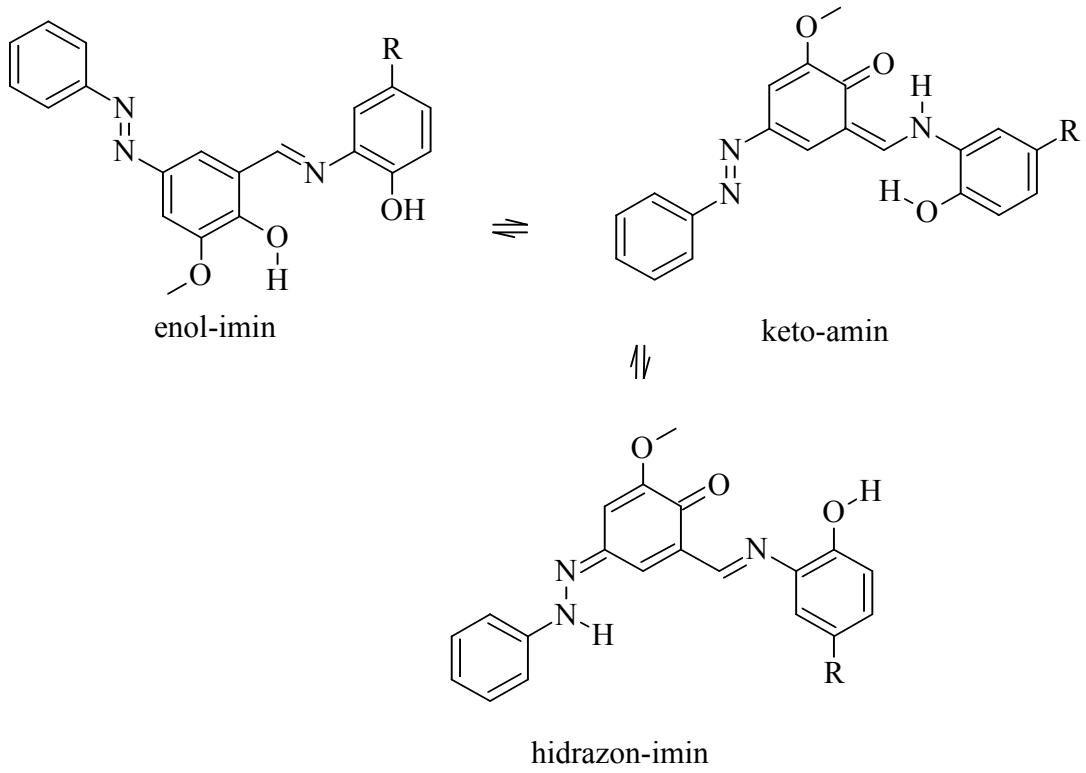


Şekil 4.4. $[\text{CuL}^1(\text{CH}_3\text{OH})]$ kompleksi, (5).



R = H (6); R = Cl (7)

Şekil 4.5. L^2H_2 ve L^3H_2 ligantlarının Cu(II) komplekslerinin önerilen yapıları.



Şekil 4.6. Sentezlenen boyaların olası taotomerleri (R = H için L^1H_2 , R = CH_3 için L^2H_2 ve R = Cl için L^3H_2).

Bileşiklere ait elementel analizler ile teorik analizler oldukça iyi bir şekilde uyuşmaktadır. $[CuL^1(CH_3OH)]$, $[CuL^2(H_2O)]$ ve $[CuL^3(H_2O)]$ koordinasyon bileşiklerinin analizleri, metal şelatlarında metal-ligand oranının 1:1 olduğunu göstermiştir.

4.2. Sentezlenen Maddelerin Fiziksel Özellikleri

Sentezlenen maddelerin fiziksel özellikleri (Ek Çizelge 1) ve çözünürlük testi sonuçları (Ek Çizelge 2) ekler kısmında verilmiştir.

4.3. Elementel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

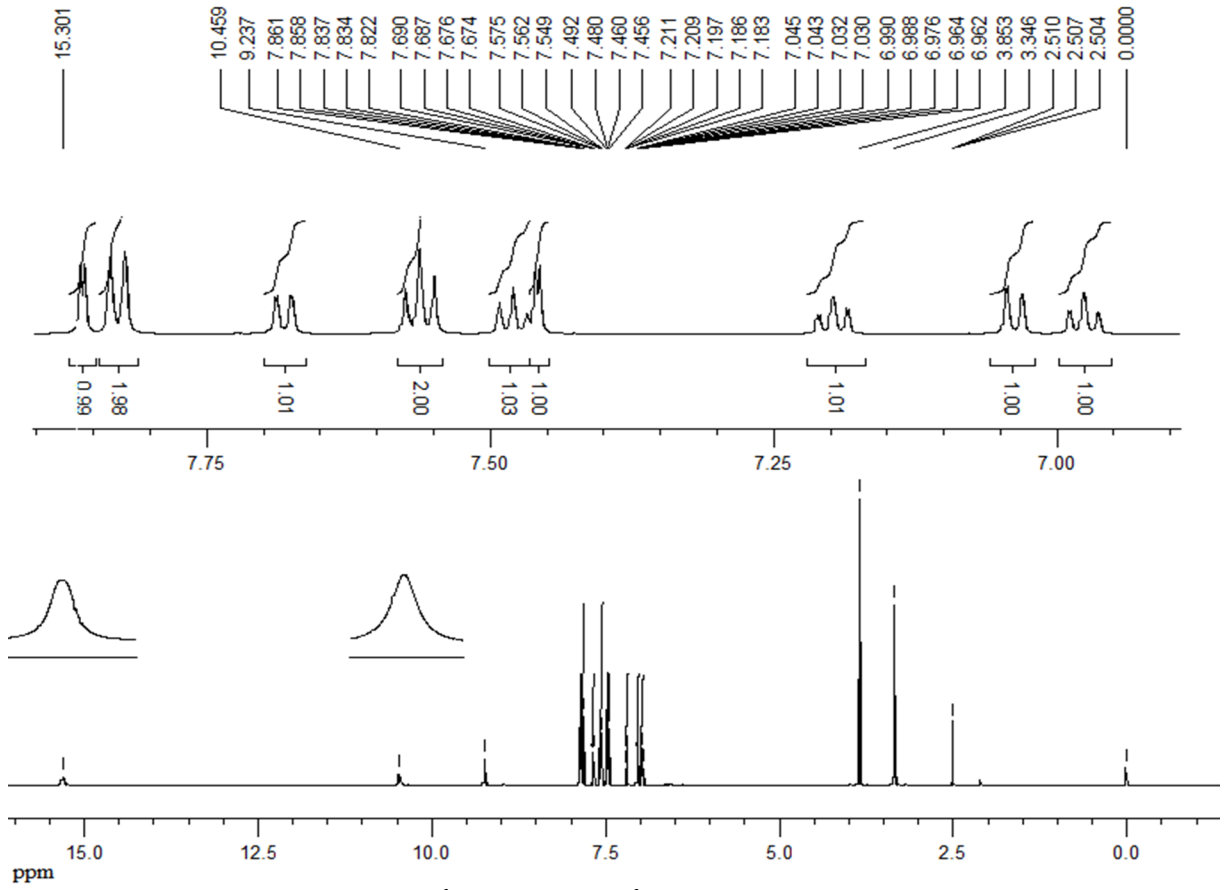
Sentezlenen as aldehiti, L¹H₂, L²H₂, L³H₂ ligandlarının ve *ONO* tipi metal komplekslerinin elementel analizi (C, H, N) İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma laboratuvarında yapılmıştır. Elde edilen çalışmada, sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin elementel analiz sonuçları teorik olarak hesaplanan değerler ile paralellik göstermektedir. Bu veriler doğrultusunda sentezlenen ligant ve komplekslerinin 1:1 oranında olduğu bulunmuştur.

Yapılan çalışmada sentezlenmiş olan bileşiklerin elementel analiz (C, H, N) sonuçları ve hesaplanan değerleri (%) ekler kısmında Ek Çizelge 3'te verilmiştir.

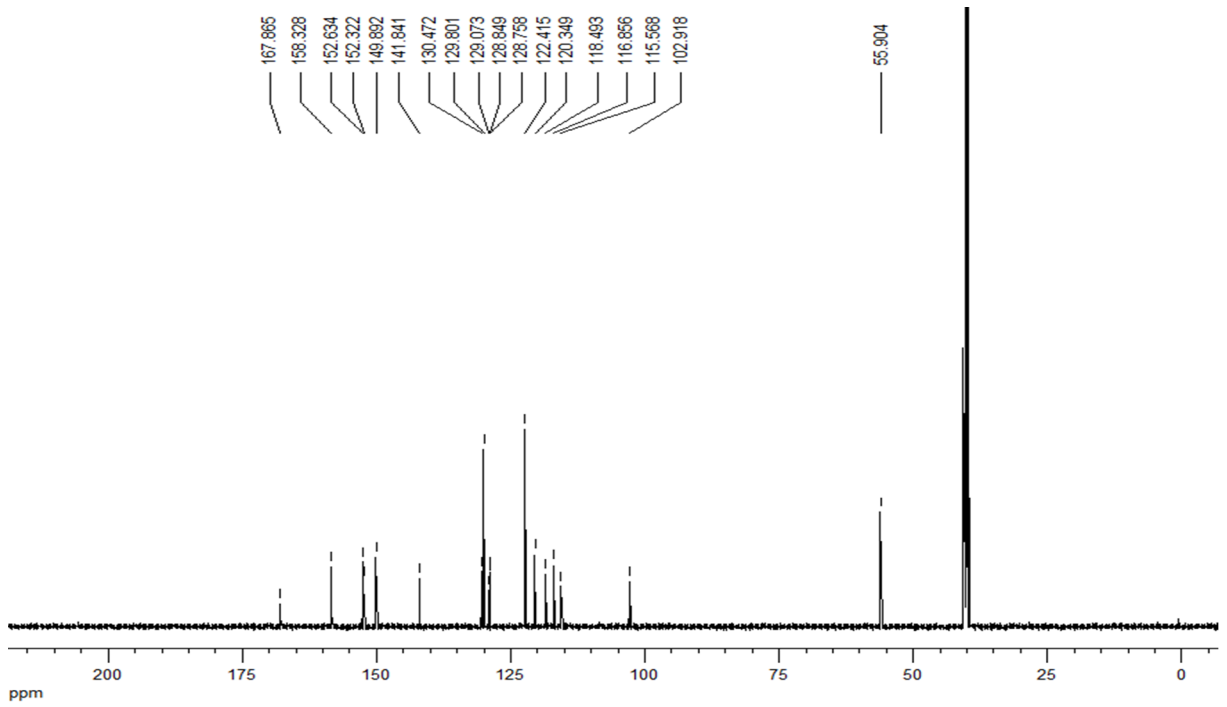
4.4. Ligandlarının ¹H ve ¹³C NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

L¹H₂ - L³H₂ azo-azometinleri için ¹H ve ¹³C NMR'ları d₆-dimetilsülfoksit (DMSO) içerisinde çözülerek, tetrametilsilan iç standart olarak kullanılarak yapılmıştır. ¹H ve ¹³C NMR dataları deneysel bölümde toplanmıştır. L¹H₂ - L³H₂'de δ 3.85, 3.80 ve 3.87 ppm'deki eşdeğer üç hidrojen metoksi grubundaki (OCH₃) protonlardır. L¹H₂'nin ¹H NMR'ında δ 2.30 ppm deki tek pik metil grubunun protonunu (Ph-CH₃) göstermektedir. L¹H₂ - L³H₂'nin ¹H NMR'ında δ10.23-10.60 ppm'deki yaygın pikler anilin halkasındaki fenolik protonlardan oluşmaktadır. Azo-azometin sinyalleri sırası ile δ 14.97-15.30 ve δ9.22-9.25 ppm arası -NH- ve =CH-N protonlarını işaret eder. L¹H₂'nin spektrumunda -NH- ve =CH-N protonları δ 9.22-9.23 ppm'de ve δ 15.29- 15.30 ppm de olmak üzere dublet verir. Bileşiklerdeki bulunan bu kimyasal kaymalar keto-amin tautomer yapısını desteklemektedir.(Ghasemian ve ark., 2014; Güngör ve Gürkan, 2010).

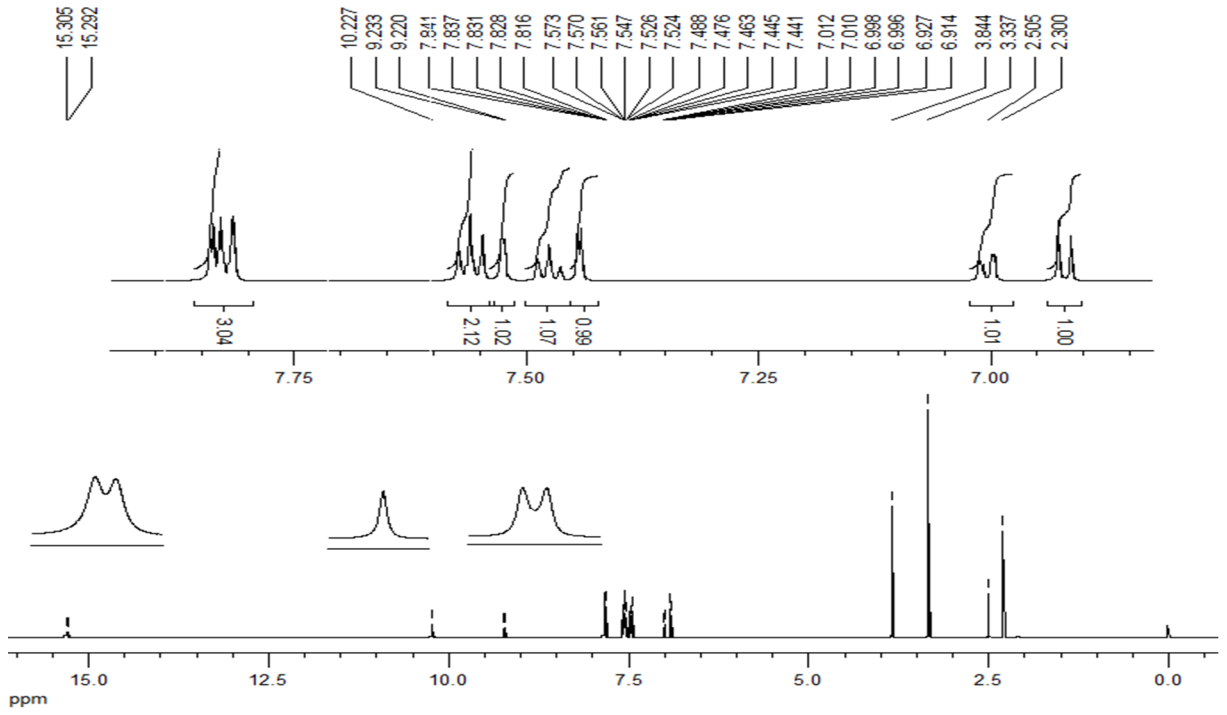
L¹H₂ - L³H₂ azo-azometin bileşiklerinin ¹³C NMR pikleri önerilen yapılarını desteklemektedir. L¹H₂ - L³H₂'nin ¹³C NMR pikleri δ 55.90, 55.875 ve 56.05 ppm sırası ile metoksi (OCH₃) grubunun karbon atomudur. L²H₂'deki metil karbonu (Ph-CH₃) sinyali δ 20.79 ppm de gözlenmiştir. L¹H₂ - L³H₂ azo-azometin bileşiklerinin ¹³C NMR spektrumunda δ 167.865, 168.521 ve 164.848 ppm deki pikler C=O grubunu gösterir. L¹H₂ - L³H₂ nin ¹³C NMR'ında fenolik karbon atomuna (C-OH) ait pikler sırası ile δ 158.33, 157.87, 160.055 ppm olarak görülmüştür. Kalan karbon atomları tüm üç bileşikte de δ 152-102 ppm arasında görülmüştür. Ligantlara ait NMR spektrumları (Şekil 4.7-4.12) verilmiştir.



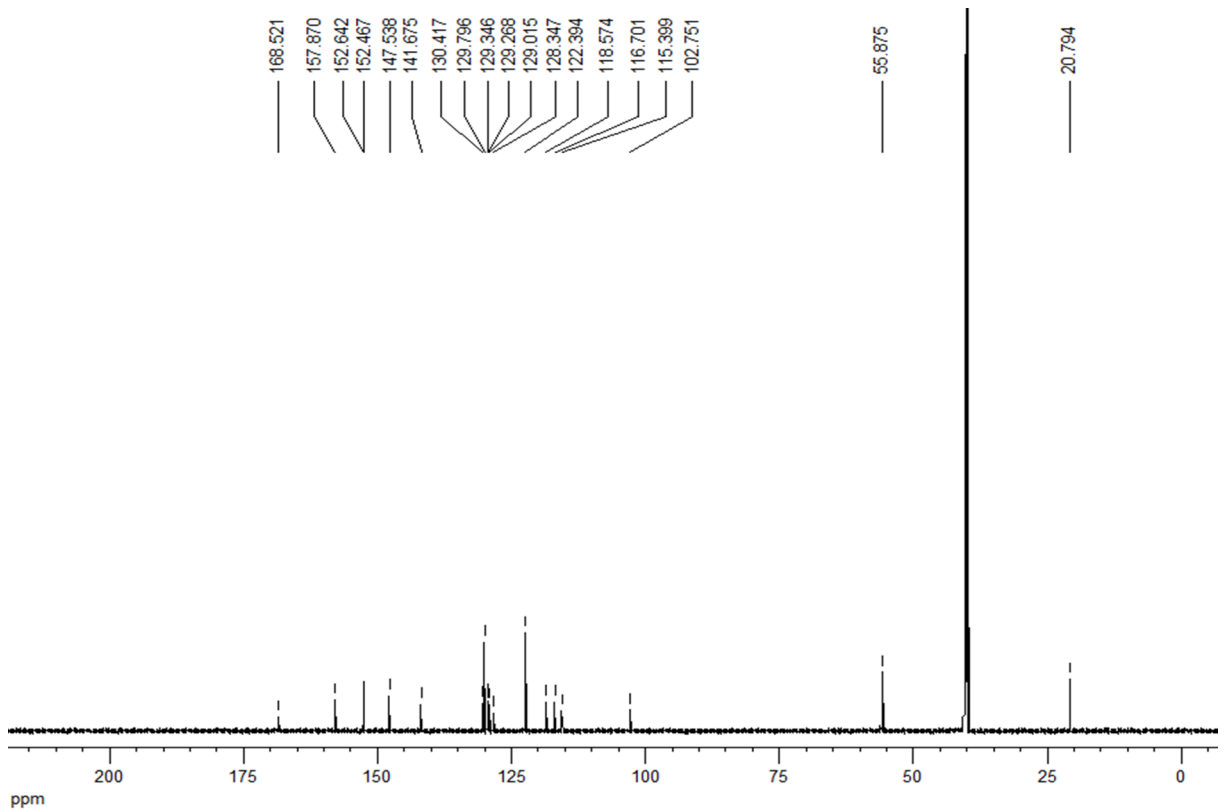
Şekil 4.7. L^1H_2 ligandının 1H NMR spektrumu.



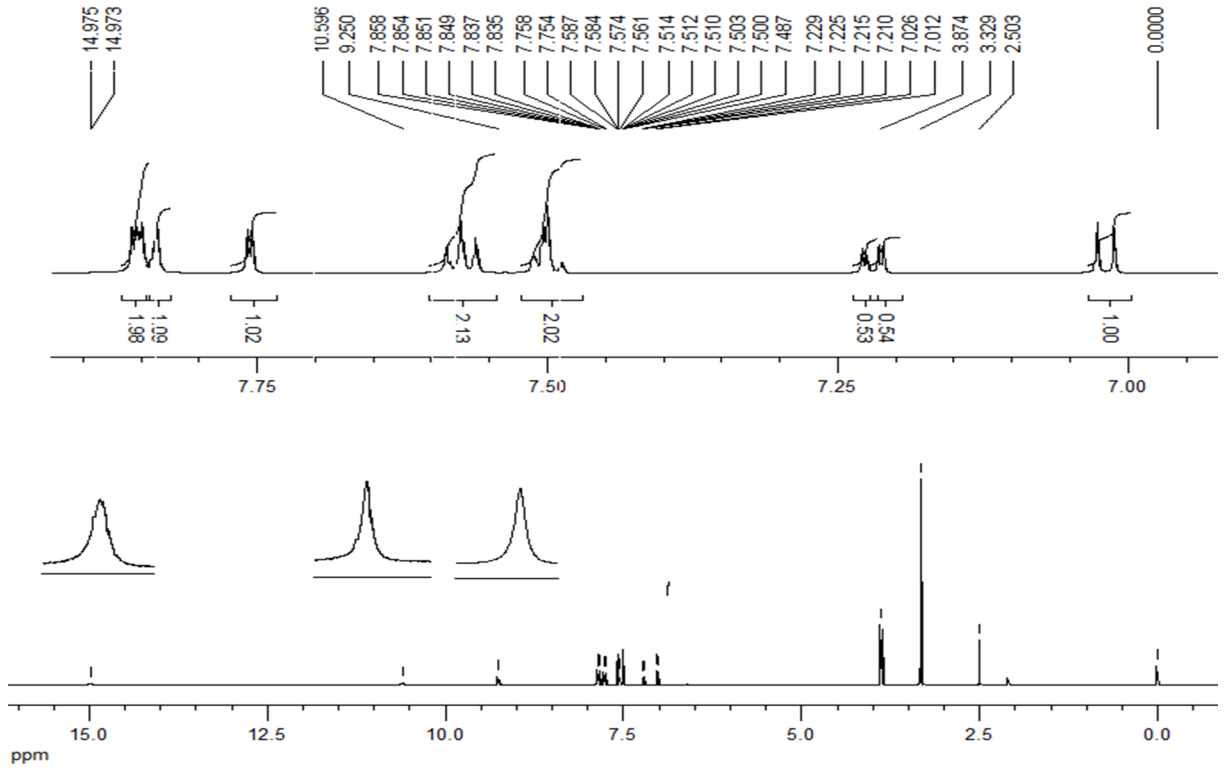
Şekil 4.8. L^1H_2 ligandının ^{13}C NMR spektrumu.



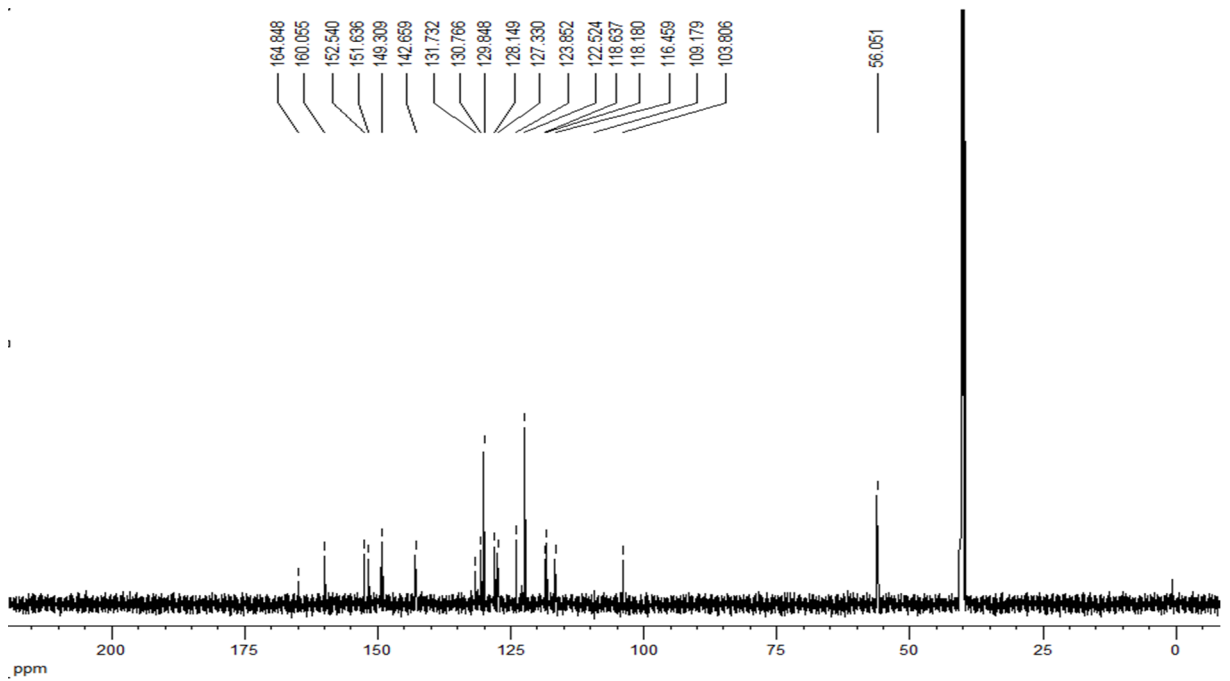
Şekil 4.9. L^2H_2 ligandının 1H NMR spektrumu.



Şekil 4.10. L^2H_2 ligandının ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil 4.11. L^3H_2 ligandının 1H NMR spektrumu.



Şekil 4.12. L^3H_2 ligandının ^{13}C NMR spektrumu.

4.5. Ligandlar ve Cu(II) Komplekslerinin IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Azo-azometin bileşikleri ve mononükleer Cu(II) komplekslerinin karakteristik absorpsiyon bantları deneysel olarak belirlendi ve dataları oluşturuldu.

L^1H_2 ve onun Cu(II) kompleksi $[CuL^1(CH_3OH)]$ 'nin FT-IR spektrumları (Ek Şekil 1-6) verilmiştir. Azometinlerin fenolik OH bandı $3360-2900\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görüldü. L^1H_2 için 1613 cm^{-1} ve $L_2H_2.1/2H_2O$ için 1612 cm^{-1} , L^3H_2 için 1611 cm^{-1} 'de görülen keskin absorpsiyon bandları azo-azometinler için $\nu(C=N)$ gerilme bandlarıdır. İlave olarak L^1H_2 ve $L^2H_2.1/2H_2O$ için 1633 cm^{-1} ve 1635 cm^{-1} 'de $\nu(C=O)$ titreşimleri görülmüştür. Bu bandlar katı bölge keto-amin tautomer'i işaret etmektedir. L^3H_2 bileşiklerinin $\nu(C=O)$ titreşim bandı göstermemesi katı bölge enol-imin taotomer yapısını desteklemektedir. Salisilaldehit ve 2-hidroksi anilinden elde edilen *o*-hidroksi Schiff bazlarının önceki X-ray kristal çalışmaları enol-imin ve keto-amin formlarının ikiside katı bölgede göstermektedirler (Elmalı ve ark.,1999; Kabak ve ark., 1999; Ünver ve ark., 2009; Elerman ve ark., 1995). $L^1H_2 - L^3H_2$ için azo grubu $\nu(N=N)$ titreşimleri sırası ile 1541, 1537 ve 1539 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Salisilaldehit ve 5-kloro-2-hidroksianilin'den elde edilen *N*-(2-hidroksi-5-klorofenil)salisilaldimin türevlerinin X-ray kristalografi çalışmalarında iki tautomerik form (keto ve enol form) görülür. Bu da iki form arasında önerilen düşük enerji farkından dolayı çabuk kaymaların olduğunu gösterir (birbirlerine dönüştüğünü). *o*-hidroksi Schiff bazındaki anilinin ikinci hidroksi grubundan dolayı kuvvetli keto-tautomerizm gösterir (Ledbetter, 1968).

L^1H_2 ve $L^2H_2.1/2H_2O$ 'nun Cu(II) iyonu ile komplekslerinde $\nu(C=O)$ titreşimlerinin olmaması, imin formlarını destekler. Komplekslerin FT-IR spektrumlarında, azometin $\nu(C=N)$ bandı kaymalarının düşük değerleri $[CuL^1(CH_3OH)]$ için 1601 cm^{-1} , $[CuL^2(H_2O)]$ için 1595 cm^{-1} , $[CuL^3(H_2O)]$ için 1602 cm^{-1} de görülmesi önerilen imin azotu ve merkez metal atomu arasındaki koordinasyonu desteklemektedir. Cu(II) komplekslerinde fenolik OH grubunun bulunmaması ligandın metale fenolat oksijen atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir. Bu Cu-O ve Cu-N düşük dalga boylu titreşimler $400-650\text{ cm}^{-1}$ dedir.

Ayrıca sentezlenen bakır komplekslerinin koordinasyonu sağlayan grupların pikleri; $CuL^1(CH_3OH)$ bileşiği için 982 cm^{-1} de (MeOH için C-O), 868 cm^{-1} de (Cu-OHMe); $CuL^2(H_2O)$ bileşiği için $870(Cu-OH_2)$; $CuL^3(H_2O)$ bileşiği için; 871 cm^{-1} de (Cu-OH₂) okunmuştur.

4.6. Ligantların ve Cu(II) Komplekslerinin UV-Görünür Bölge Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Azometin grubundaki orto pozisyonundaki hidroksil grubu içeren Schiff bazlarındaki tautomerizmi incelemek için UV-Vis. spektroskopisi çok iyi bir araçtır (Nazır ve ark., 2000; Ambroziak ve ark., 2002; Ünver ve ark., 2001). Önceki çalışmalarda o-hidroksi Schiff bazı ve azo grubu ($-N=N-$) ile keto yada enol formu oluşabileceği rapor edilmiştir (Salehzadeh ve ark., 2011). Çözücü polaritesi, sıcaklık gibi pek çok etken moleküldeki süstitüe grubun taotomerik eşitliğini etkiler (Odabaşoğlu ve ark., 2007). Azo-azometin bileşiklerinin $L^1H_2-L^3H_2$, tautomerik davranışları, elektronik spektrumları polaritesi farklı üç organik çözücü ($CHCl_3$, DMSO ve DMF) de ve oda sıcaklığında ölçülmüştür. (Ünver ve ark., 2001).

Azo-azometinler çözücü çalışmalarında, $CHCl_3$, DMSO ve DMF'te benzer iki maksimum absorpsiyon göstermişlerdir. Maksimum absorpsiyonlar 320-420 nm arasında aromatik halkadaki $\pi - \pi^*$ geçişini göstermektedir. $\pi - \pi^*$ geçişleri polariteyi artırarak daha yüksek dalga boyuna (batokromik etki) kaydırılabilir. İkinci band 450-550 nm arasında gözlemlendi. o-Hidroksi Schiff bazlarının önceki tautomer çalışmaları yaklaşık 400 nm bandında keto-amin tautomeri olduğunu işaret etmektedir (Güngör ve Gürkan, 2010). Keto-amin band yoğunluğu artışı çözücü polaritesinin artması ile değişir. Kloroform çözeltilisindeki keto-amin bandı yoğunluğu DMSO ve DMF'den her üç bileşikte de azdır. Azo-azometin bileşiklerinin DMSO/ H_2O karışımında farklı hacim oranlarında ölçüldü.

DMSO/ H_2O karışımında absorpsiyon bandları düşük dalga boyuna kaydı (hipokromik etki) Cu(II) komplekslerinin absorpsiyon değerleri DMF çözeltilisinde yapıldı. Kompleksler 330-500 nm arasında $M \rightarrow L$ yük geçişteki, $\pi - \pi^*$ geçişini göstermektedir. Sentezlenen maddelerin çeşitli uygulamaların spektrumları ekler kısmında (Şekil 4.7-4.14) verilmiştir.

4.7. Ligantların ve Komplekslerin Kütle Spektrumlarının Değerlendirilmesi

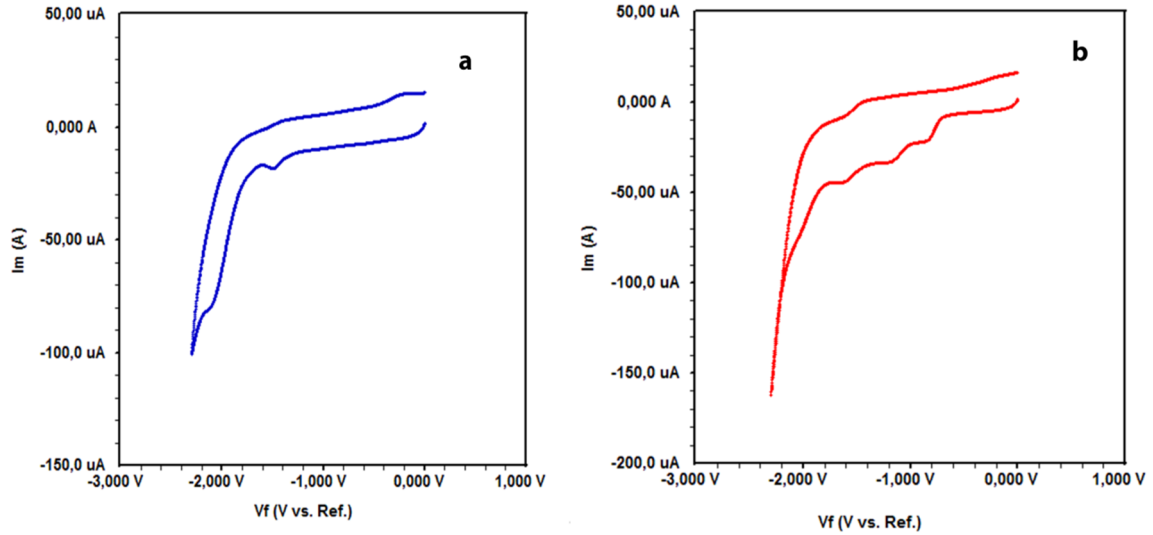
Yapısal karakterizasyonları için L^1H_2 , L^2H_2 , L^3H_2 ligantlarının ve Cu(II) komplekslerinin kütle spektrumları alınmıştır ve ekler kısmında (Ek Şekil 15-20) verilmiştir. m/z oranlarına göre bulunan değerler, şu şekilde yorumlanmıştır: (L^1H_2): 347.36 (30%) $[M]^+$; (L^2H_2): 362 (30%) $[M+2]^+$; (L^3H_2): 383.81 (30%) $[M+2]^+$; $[CuL^1(CH_3OH)]$: 440.93 (30%) $[M+1]^+$; $[CuL^2(H_2O)]$: 440.94 (30%) $[M+H]^+$; $[CuL^3(H_2O)]$: 461.35 (30%) $[M]^+$.

4.8. Molar İletkenlik Hesaplamaları

Çalışmada sentezlenen ligantlar ve bu ligantlardan sentezlenen Cu(II) komplekslerinin DMSO içerisinde (10^{-3} M) hazırlanan çözeltilerinin molar iletkenlikleri ölçülmüştür. Bu bileşiklerin ölçülen molar iletkenlikleri $0.33-0.5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ arasında değişmektedir (Ek Çizelge 3). Bu düşük iletkenlik değerleri komplekslerin elektrolit olmadığını göstermektedir. Molar iletkenlik değerleri de fizikokimyasal ve spektral yöntemlerle önerilen yapıyı desteklemektedir.

4.9. Elektrokimyasal Çalışmanın Değerlendirilmesi

Yeni azo-azometin boyalar ($L^1H_2-L^3H_2$) ve bakır(II) metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışı 0 ila -2.3 V aralığında 0.1 M TBATB ihtiva eden DMSO çözeltisi içinde CV tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Çalışılan tüm Schiff bazı ligantları için siklik voltamogramları 100 mVs^{-1} oluşur. İki katodik pik aralığı -1.45-(-1.58)V ve -2.05-(-2.12)'dir. Ters taramada anodik pik oluşmamıştır. Bu davranış tarama oranlarının geniş bir aralığı olan 25 ila 1000 mV s^{-1} de gözlenmiştir. Dolayısıyla bu tür indirgeme işlemi tamamen geri dönüşümsüz elektron transferi için uygun olmalıdır. L^1H_2 ve $[CuL^1(MeOH)]$ için CV eğrileri Şekil.4.13'de ve elde edilen tüm bileşiklerin elektrokimyasal dataları Çizelge 4.1' de verilmiştir. Bu redüksiyon pikleri çözelti içerisindeki ligantların -N=N- (azo) ve -C=N- (imino) gruplarına karşılık geldiği düşünülmektedir (Goswami ve ark., 1981; Yağmur ve ark., 2013). Cu(II) metal komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri, elektron transferine eşlik eden spektral ve yapısal değişikliklere dikkat etmek için incelenmiştir. $[CuL^1(MeOH)]$ kompleksinin siklik voltammogramı -0.83, -1.19 ve -1.59 V da olmak üzere üç tane dalga potansiyeli azalması gösterir. 0.83 V ve -1.19 V de görülen azalma sırası ile karakteristik $Cu^{II} \rightarrow Cu^I$ ve $Cu^I \rightarrow Cu^0$ azalmasıdır (Raman ve ark., 2004). -1.59 V 'da görülen zıt dalga azalması L^1H_2 'deki azalmayı işaret eder (Gili ve ark., 1997; Kianfar ve ark., 2013). $[CuL^2(H_2O)]$ ve $[CuL^3(H_2O)]$ için siklik voltammetrik azalma $Cu^{II} \rightarrow Cu^I$ prosesi için -0.72 V ve 0.80 V' de izlenir. Cu(II) kompleksleri için imin grubunun indirgenmesi hidroksilik proton yokluğunu işaret eder. Deneysel ölçümlerde dianyonik ligandların potansiyellerinin düşük değerlere kaydığı görülmüştür (Isse ve ark., 1997).



Şekil 4.13. Siklik voltagramları (a) 1.0 mM olan L^1H_2 ve $[CuL^1(MeOH)]$ (b) 0 ila -2.3 V tarama hızı aralığında 0.1 M TBATB ihtiva eden DMSO içinde bir GC elektrotta 100 mV s^{-1} için kaydedilen voltamogramları.

Çizelge.4.1. Azo Schiff bazı ligandlar ve bakır(II) komplekslerinin siklik voltametri parametreleri.

Bileşikler	E_{pc} (V); Ligand indirgenmeleri	E_{pc} (V); $Cu^{II} \rightarrow Cu^I$	E_{pc} (V); $Cu^I \rightarrow Cu^0$
$L^1H_2(1)$	-1.48, - 2.08	-	-
$L^2H_2.1/2H_2O$ (2)	-1.45, - 2.05 V	-	-
L^3H_2 (3)	-1.58, - 2.12	-	-
$[CuL^1(MeOH)]$ (4)	-1.59	-0.83	-1.19
$[CuL^2(H_2O)]$ (5)	-1.63	-0.72	-1.28
$[CuL^3(H_2O)]$ (6)	-1.62	-0.80	-1.14

Epc:geri dönüşümsüz azaltma işlemleri için katodik pik potansiyeli gösterir.

Sonuç olarak; ligant ve bakır(II) komplekslerinin DMSO solventindeki tüm bileşikleri 0-2.3 V aralığındaki siklik değerleri elektroaktiftir.

4.10. Antibakteriyel Çalışmaların Değerlendirilmesi

Bakterilere karşı maddelerin MIC değerleri 8 ile $128 \mu\text{g/mL}$ arasındadır ve herhangi bir antibakteriyel etkinlik gözlemlenememiştir. L^3H_2 maddesinin *E. faecalis* bakterisine karşı düşük MİK değeri ($8 \mu\text{g} / \text{ml}$) gösterdi ama bu değer referans antibiyotiklerde (ampisilin ve gentamisin) daha yüksektir. $[CuL^1(MeOH)]$ ve L^1H_2 maddeleri *K. pneumoniae* ve *P. aeruginosa* ırklarına karşı en yüksek MIC değerlerine sahiptir ($128\mu\text{g/mL}$). Bu değer gentamisin de daha yüksektir fakat ampisilin de eşittir. Bu maddelerin *E. coli* karşı MİK değerleri($128\mu\text{g} / \text{ml}$) aynı gentamisin ve ampisilin daha

yüksektir. Ayrıca $[\text{CuL}^1(\text{MeOH})]$ ($64 \mu\text{g/mL}$) ve L^1H_2 ($32 \mu\text{g/mL}$) maddelerinin değerleri Gram pozitif bakteri olan *S. aureus*, *E. Faecalis* referans antibiyotiklere karşı daha yüksek bulunmuştur $\text{L}^2\text{H}_2.1/2\text{H}_2\text{O}$ ve L^3H_2 aynı MIC değerine ($64 \mu\text{g/mL}$) sahiptir ama $\text{L}^2\text{H}_2.1/2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin bütün Gram pozitif bakterilere karşı, aynı MIC değeri ($16 \mu\text{g/mL}$) vardı. $[\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})]$ ve $[\text{CuL}^3(\text{H}_2\text{O})]$ maddeleri diğer bileşiklere göre bütün Gram negatif bakterilere karşı düşük MIC değerine ($32 \mu\text{g/mL}$) sahiptir. $[\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})]$ (5) $[\text{CuL}^3(\text{H}_2\text{O})]$ (6) komplekslerinin biyolojik aktiviteleri özdeş deney koşulları altında *E. coli*, *P.aeruginosa* ve *K. pneumoniae* bakterilerine serbest ligantlara göre daha çok biyolojik etkinlik göstermiştir. Serbest ligantlara kıyasla metal şelatlarının artan biyolojik aktivitesinin olası bir nedeni Tweedy'nin kenetleme teorisi (Tweedy, 1964) açısından açıklanabilir. Şelasyonun başlıca nedeni bütün şelat halka içinde donör grupları ve olası p-elektron delokalizesi onun kısmi pozitif yük paylaşımı merkezi atomun kutuplarını azaltır. Ayrıca, şelasyon sonrası hücre zarı lipid tabakasının içinden geçerek merkez atomunun geçirgenliğini, lipofilik doğasını artırır (Tweedy, 1964; Kurtoğlu ve ark., 2008; Kumar ve Ramesh, 2004). Sonuçlar Çizelge 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Ligandların ve bakır (II) komplekslerinin antibakteriyel aktiviteleri ve MIC değerleri (mg / ml).

Bileşikler	<i>E.coli</i>				
	<i>ATCC 25922</i>	<i>P.aeruginosa ATCC 27853</i>	<i>K. pneumoniae ATCC 700603</i>	<i>S.aureus ATCC 29213</i>	<i>E.faecalis ATCC 29212</i>
(1) L^1H_2	128	128	128	32	32
(2) $\text{L}^2\text{H}_2.1/2\text{H}_2\text{O}$	64	64	64	16	16
(3) L^3H_2	64	64	64	16	8
(4) $[\text{CuL}^1(\text{MeOH})]$	128	128	128	64	64
(5) $[\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})]$	32	32	32	16	16
(6) $[\text{CuL}^3(\text{H}_2\text{O})]$	32	32	32	16	16
Ampicillin	8	128	128	0,5	2
Gentamicin	1	0,5	1	1	4

Sonuç olarak; bakterilere karşı maddelerin MIC değerleri $8-128 \mu\text{g} / \text{ml}$ arasında idi. Bu maddelerin gram negatif bakterileri gram pozitif bakterilere karşı daha düşük MIC değerleri göstermiştir ve hiçbir antibakteriyel aktivite yoktur (Tweedy, 1964).

Yüksek lisans kapsamında yapmış olduğumuz bu çalışmada sonuç olarak; Azo-azometin ligantları $\text{L}^1\text{H}_2-\text{L}^3\text{H}_2$ ve bakır(II) kompleksleri sentez, spektroskopik ve analitik yöntemler ile karakterize edilmiştir. Analitik veriler bu bakır (II) komplekslerinin metal ligandı stokiyometrisinin 1:1 olduğunu göstermektedir. Spektral veriler, azometin ligandlar

ve bu ligandların hidroksil gruplarının iki oksijen atomu ve azot atomu üzerinden üçdişli koordine olarak hareket ettiklerini göstermektedir. L^1H_2 - L^3H_2 ligandlarının protona bağlı tautomer özellikleri 1H , ^{13}C NMR, FT-IR, UV-Vis. spektrumları ile incelenmiştir. L^1H_2 - L^3H_2 için ketoamin tautomerin varlığı ($CHCl_3$, DMSO ve DMF) içinde 450-550 nm aralığında bir absorpsiyon bandı ile doğrulanmıştır. Bu üç dişli tüm ligandlar ve bakır(II) bileşiklerinin siklik voltogramda DMSO çözücüsü içinde 0.0 - 2.3 V aralığı üzerinde elektro-kompleksleri olduğu bellidir. Bakterilere karşı azo-azometinlerin MİK değerleri 8-128 $\mu g/mL$ arasında idi. Sentezlenen bileşikler Gram negatif bakterilere göre Gram pozitif bakterilere karşı düşük MİK değerlerine sahiptir.

KAYNAKLAR

- Ahmed, I., Moustafa, S., Abdel, M.M., Aziz, M.M., 2011. Mono and binuclear Ag(I), Cu(II), Zn(II) and Hg(II) complexes of a new azo-azomethine as ligand: Synthesis, potentiometric, spectral and thermal studies. *Spectrochimica Acta Part A* (78) 1429–1436.
- Ambroziak, K., Z. Rozwadowski, T. Dziembowska, B. Bieg, 2002. Synthesis and spectroscopic study of Schiff bases derived from trans-1,2-diaminocyclohexane. Deuterium isotope effect on ^{13}C chemical shift. *J. Mol. Struct.* (615) 109-120.
- Aykanat Y. Ö., 2007. "Piridin Türevli Schiff Bazlarından Bakır Komplekslerinin Sentezi Ve Yapılarının Aydınlatılması" Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.
- Birbiçer, N., 1998. "Suda Çözünülebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi". Doktora Tezi s.13.5-J. P. ÇÜ Fen Bil. Enstitüsü, Adana.
- Bukhari, I. H., 2002. Preparation, characterization and biological evaluation of Schiff base metal complexes of some drug substances. A thesis submitted to Bahauddin Zakariya University. Multan, Pakistan.
- Clinical and Laboratory Standard Institute, 2011. Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing; Twenty-First Informational Supplement, CLSIDocumentM100-S21, CLSI, Wayne.
- Crumblis A.L., Basolo F., 1970. "Monomeric Oxygen Adducts of $\text{N,N}'$ -Ethylenebis(acetylaceton- iminato)ligandcobalt(II). Preparation and Properties" *J. Am.Chem .Soc.* 92 55.
- Demetgül, C., Deletioğlu, D., Karaca, F., Yalçınkaya, S., Timur, M., Serin, S., 2010. Synthesis and characterization of a Schiff base derived from 2- aminobenzylamine and its Cu(II) complex: Electropolymerization of the complex on platinum electrode. *J. Coord. Chem.*, 63(12) 2181–2191.
- Demetgül, C., Karakaplan, M., Serin. And Dıgırak, M., 2009. Synthesis, characterization, and biological properties of Ni(II), Co(II), and Cu(II) complexes of Schiff bases

- derived from 4-aminobenzylamine. *J. Coord. Chem., Journal of Coord. Chem.* 62 (21) 3544–3551.
- Dey K., 1974. Schiff bases and their uses. *J. Sci. Ind. Res.* (33) 76-97.
- Drevenkar V., Daljae A., Kuftinee J., Stefanac Z., 1975. Metal complexes with thio derivatives of N-salicylidene-ethylamine. *J. Inorg. Nucl. Chem.* (37) 1629-1633.
- Elmali, A., Kabak, M., Kavlakoglu, E., Elerman, Y., Durlu, T.N., 1999. Tautomeric properties, conformations and structure of N-(2-hydroxy-5-chlorophenyl) salicylaldimine. *J. Mol. Struct.* (510) 207-217.
- Ermiş, E., Berber, H. ve Dal, H., 2005. N-(2,2-metilenbis(metoksifenil)-salisilidin ve n-(2,2'-metilenbis(metoksifenil)-2-hidroksi-1-naftalidin-metilamin bileşiklerinin sentezi ve fenol-imin keto-amin tautomerlerinin araştırılması, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası.
- Ersanlı, C.C., Odabasoglu, M., Albayrak C., and Erdönmez A, 2004. 6-Methoxy-5-(phenyl diazenyl)salicylaldehyde". *Acta Cryst. E*(60) 230-231.
- Floriani C., Caldeazzo F., 1969. Oxygen adducts of Schiff's base complexes of cobalt prepared in solution. *J. Chem. Soc. (A)* 946-953.
- Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L., Minkin, V.I., 1993. Ligand environment and the structure of schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates. *Coord. Chem Rev.* (126) 1-69.
- Ghasemian, M., Kakanejadifard A., Azarbani F., Zabardasti A., Kakanejadifard S., 2014. Spectroscopy and solvatochromism studies along with antioxidant and antibacterial activities investigation of azo–azomethine compounds 2-(2-hydroxyphenylimino)methyl-4-phenyldiazenylphenol. *Spectrochim. Acta A* (124) 153-158.
- Gili P., Reyes M.G.M, Zarza P.M., Guedes da Silva M.F.C., Tong Y.Y., Pombeiro A.J.L, 1997. Complexes of Mn (II) and Mn (III) with the Schiff base N- [2-(3-ethylindole)] pyridoxaldimine. Electrochemical study of these and related Ni(II) and Cu(II) complexes. *Inorg. Chim. Acta* (255) 279-288.

- Goswami S., Chakravarty A.R., Chakravorty A., 1981. Chemistry of ruthenium 2. Synthesis, structure and redox properties of 2-(aryloxy)pyridine complexes. *Inorg. Chem.* (20) 2246-2250.
- Gölcü, A., Tümer, M., Demirelli, H. and Wheatley, R.A., 2005. Cd(II) and Cu (II) complexes of polydentate Schiff base ligands: Synthesis characterisation, properties and biological activity. *Inorganica Chimica Acta (1785)* 358.
- Gözel, A., 2014. “Yeni Bidentat Schiff Bazı, Ni(II) ve Cu(II) Metal Komplekslerinin Sentezi, ve Kristal Özellikleri”, KSU FBE Yayınları, Yüksek Lisans tezi, Kahramanmaraş.
- Güngör Ö., Gürkan P., 2010. Synthesis and spectroscopic properties of novel asymmetric Schiff bases *Spectrochim. Acta A* (77) 304-311.
- Isse, A.A., Gennaro, A., Vianello E., Electrochemical reduction of Schiff base ligands H₂ salen and H₂ salophen *Electrochim. Acta* 42 (1997) 2065-2071.
- İkiz M., 2015.” Azo Grubu İçeren Yeni Schiff Bazı Ligandları Ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”. K.S.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş.
- İspir, E., 2009. The synthesis, characterization, electrochemical character, catalytic and antimicrobial activity of novel, azo-containing Schiff bases and their metal complexes. *Dyes and Pigments* (82) 13–19.
- Jarrahpour, A.A. and Zarei M., 2004. Synthesis of (3,4-bis{[2-hydroxy-3-methoxy-5-(4-methylphenyl azo)benzylidene]-amino}phenyl) phenyl methanone as a novel azo Schiff base. *Molbank*. M 376.
- Kabak M., Elmali A., Elerman, Y., 1999. Keto–enol tautomerism, conformations and structure of N-(2-hydroxy-5-methylphenyl), 2-hydroxybenzaldehydeimine. *J. Mol. Struct.* (477) 151-158.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2004. Metallerin Çevresel Etkileri-II. *Metalurji Dergisi* 137 46-51.
- Kauffman G.B., 1973. Alfred Werner's research on polynuclear coordination compounds. *Coord. Chem.Rev.* (9) 339.

Editör:3 “Bakır Elementi ve Kullanım Alanları”
.URL(10.06.2015):<http://www.Dersimiz.Com/Bilgibankasi/BAKIR-ELEMENTI-VE-KULLANIM-ALANLARI-HAKKINDA-BILGI-365.Html#.Vqcdmo6sxcg>.

Khanmohammadi, H., ve Rezaeian, K., 2012. Thermally stable waterin soluble azo-azomethine dyes: Synthesis, characterization and solvato chromic properties. *Spectrochimica Acta Part A* (97) 652-658.

Kianfar A.H., Ramazani S., Fath R.H., Roushani M., 2013. Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and thermogravimetry of copper(II)tridentate Schiff base complexes, theoretical study of the structures of compounds and kinetic study of the tautomerism reactions by ab initio calculations. *Spectrochim. Acta A* (105) 374-382.

Knoch, R., Wilk, A., Wannowius, K.J, Reinen, D., Elias, H., 1990 Spectroscopic and kinetic investigation of bis (N-alkylsalicylaldiminato) copper(II) complexes: a study on the existence of planar .dblharw. tetrahedral configuration equilibria, *Inorg. Chem.* (29) 3799-3805.

Köse, M., Kurtoglu, N., Gümüŝsu, Ö., Tutak, M., McKee, V., Karakaŝ, D., Kurtoğlu, M.,2013. Synthesis, characterization and antimicrobial studies of 2- $\{(E)-[(2\text{-hydroxy-5-methylphenyl)imino]methyl}\}$ -4- $[(E)\text{-phenyldiazenyl}]$ phenol as a novel azo-azomethine dye. *Journal of Molecular Structure* (1053) 89–99.

Kumar K.N., Ramesh, R., 2004. Synthesis, characterization, redox property and biological activity of Ru(II) carbonyl complexes containing O,N-donor ligands and heterocyclic bases. *Spectrochim. Acta A* (609) 2913-2918.

Kurtoğlu, M. İspir, E. Kurtoglu, N. Serin,S., 2008. Novel vic-dioximes; synthesis, complexation with transition metal ions, spectral studies and biological activity *Dyes Pigments* (77) 75-80.

Kurtoğlu, M., İspir, E., 2007. Synthesis, characterization and biological evaluation of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of Schiff base. *Assian J. of Chem*, Vol. 19, No. 2, 1339-1245.

Ledbetter, J.W., 1968. Substituent effects on the tautomerism of Schiff bases. *J. Phys. Chem.* (72) 4111-4115.

- Lehlinger, A.L., 1975. Biochemistry 2nd edn. Worth Publisher. (84 85) 220 563-564.
- Arifuzzaman M., A. Siddiquee Tasneem, Karim M. R., Mirza A. H., A. Ali. Mohamad, 2013. Synthesis and Structure of Dimeric Copper (I) Complex from Bis[(2,2')-dimethyl 2,2'-(1,10-phenanthroline-2,9-diyl) bis(methan-1-yl-1-ylidene)-bis(hydrazinecarbo dithioate)]. *Cryst. Struc. Theory and Applications* (2) 159-166.
- Menati, S., Azadbakht, A., Azadbakht, R., Taeb, A., Kakanejadifard, A., 2013. Synthesis, characterization, and electrochemical study of some novel, azo-containing Schiff bases and their Ni(II) complexes. *Dyes and Pigments*(98) 499-506.
- Menif R., Martwell A.E., Squattrito, P.J. Clearfield A., 1992. New hexaaza macrocyclic binucleating ligands. Oxygen insertion with a dicopper(I) Schiff base macrocyclic complex. *Inorg. Chem.* (29) 4723-1429.
- Murray K.S., 1974. Dinuclear oxo-bridged iron (III) complexes. *Coord. Chem. Rev.* 12 1.
- Mülazımoğlu, A. D., Mülazımoğlu, İ. E., Mercimek, B., 2008. 4-[(2-hidroksietilimino) metil]benzen-1,3-diol'ün sentezi, yapı aydınlatması, modifikasyonu ve elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi. Selçuk Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğit. Fak. Dergisi Sayı (26) 67-176.
- Natic, M., Tesic, Z., Andelkovic, K., Brceski, I., Radulovic, S., Manic, S., Sladic, D., 2004. Synthesis and biological activity of Pd(II) and Cu(II) Complexes with acylhydrazones of usnic acid. *Synth. and React. in Inorg., Met.l-Organ. and Nano-Met. Chem.* (34) 101-113.
- Nazır H., M. Yıldız, H. Yılmaz, M.N. Tahir, D. Ülkü, 2000. Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Structure of N-(2-pyridil)-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine. *J. Mol. Struct.* (524) 241-250.
- Nejati, K., Rezvani, Z., Seyedahmadian, M., 2009. The synthesis, characterization, thermal and optical properties of copper, nickel, and vanadyl complexes derived from azo dyes. *Dyes and Pigments* (83) 304–311.
- Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Özkanca, R., Aykan, F.Z., Lonecke, P. 2007. Some polyhydroxy azo–azomethine derivatives of salicylaldehyde: Synthesis,

- characterization, spectroscopic, molecular structure and antimicrobial activity studies. *J. Mol. Struct.* (840) 71-89.
- Oforika, N. C., Mkpennie, V. N., 2007. A new method of synthesis of azo Schiff base ligands with azo and azomethine donors: Synthesis of *N*-4-methoxybenzylidene-2-(3-hydroxyphenylazo)-5-hydroxyaniline and its nickel(II) complex. *Chinese Journal of Chem.* (25) 869-871.
- Oskay, E., 1990. Organik Kimya, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-42, 243, Ankara.
- Özelcanat, Ç., 2008. “Yeni tip Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”. Yüksek Lisans Tezi. ÇÜ. Fen Bil. Ens. Kimya Anabilim Dalı. Adana. 77.s.
- Patai, S., 1970. The chemistry of The hydrazo, azo and azoxy groups. Part I and II, Jhon Willey Sons, London.
- Patel, V., K., Vasavalala and Jejurkar, C.R., 1989. *Indian J. Of Chem.* Vol. 28a, August, Pp.719-721.
- Pope, L.E., Sigman, D.S., 1984. Secondary Structure Specificity of the Nuclease Activity of the 1,10-Phenanthroline-Copper Complex. *Proc. Natl. Acad. Sci USA*, 81(1) 3-7.
- Pratt, E.F., Kamlet, M.J., 1961. Reaction rates by distillation. IX. The Condensation of anilines with benzaldehydes. *J. Org. Chem.*, 26(10) 4029-4031.
- Raman N., Kulandaisamy A., Thangaraja C., 2004. Synthesis, structural characterisation and electrochemical and antibacterial studies of Schiff base copper complexes *Trans. Met. Chem.* (29) 129-135.
- Raman, N., Kulandaisamy, A. and Jeyasubramanian, K., 2002. Synthesis, structural characterization, redox and antimicrobial studis of Schiff base copper(II), nickel(II), cobalt(II), manganase(II), zinc(II) and oxovanadium(II) complexes derived from benzil and 2-aminobenzyl alcohol. *Polish J. Chem.* (76) 1085-1094.
- Ramesh R., Sivagamasundari M., 2003. Synthesis, spectral and antifungal activity of Ru(II) mixed- ligand complexes. *Synth. React. Inorg, Met-Org.Nano Met. Chem.*, (33) 899-910.

- Rao, N.S. and Reddy, M.G., 1990. Studies on the synthesis, characterisation and antimicrobial activity of new Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of Schiff base derived from ninhydrin and glycine. *Biol. Met.*, 3(1) 19-23.
- Reddy, K.H., Reddy, P.S., 2000. Nuclease activity of mixed ligand complexes of copper(II) with heteroaromatic derivatives and picoline. *Transition Met. Chem.* 25(5) 505-510.
- Refat M. S., M. El-Deen I., Ibrahim H., K., El-Ghool Samir, 2006. Synthesis and spectroscopic studies of some transition metal complexes of a novel Schiff base ligands derived from 5 phenylazo-salicylaldehyde and *o*-amino benzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A* (65) 1208–1220.
- Rotmistrov M.M., Kulik G.V., Vasileves I.O., Stava'ka S.S, Lisenko L., 1965. Paskovs'ka D.F., Mikrobiol. Nar. Gspod. Med. Matter Zizadu, Ukr. Mikrobiol. Iov. 189 34.
- Salehzadeh S., Mahdavian M., Khalaj M., 2011. Zwitterionic form of tris-([5-(4-methoxy-phenyl-azo)salicylidene]amino)-ethylamine. *Acta Crystallogr. E*(67) 606.
- Syamal, A., and Mauraya, M.R., 1986. Synthesis and characterization of nickel(II), cobalt(II), copper(II), manganese(II), zinc(II), zirconium(IV), oxomolybdenum(V), and dioxouranium(VI) complexes of the Schiff base derived from salicylaldehyde and thiophene-2-carboxylic acid hydrazide. *Synth. React Inorg. Met.-Org. Chem.*, 16(1) 39-60.
- Sykes A.G., Weil J.A., 1971. The Formation and Reactions of Binuclear Complexes of Cobalt. *Proc. Inorg. Chem.* 13 1.
- Şener, K., 1999. K.S.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, K.ahramanmaraş.
- Taylor, R., Kennard, O., 1983. Comparison of X-ray and neutron diffraction results for the N-H ...O=C hydrogen bond, *Acta Cryst.B* (39) 133-138.
- Thangadurai T.D., Gowr, M., Natarajan K., 2002. Synthesis and Characterisation Of Ruthenium(II) Complexes Containing Monobasic Bidentate Schiff Bases And

- Their Biological Activities *Synth. React. Inorg, Met-Org., Nano Met. Chem.* (32) 329-343.
- Tümer, M., Çelik, C., Köksal, H. ve Serin, S., 1999. Transition Metal Complexes of Bidentate Schiff Base Ligands. *Transition Metal Chem.* 24(5) 525–532.
- Tweedy B.G., Plant extracts with metal ions as potential antimicrobial agents. *Phytopathology* (55) 910.
- Ünver H., Yıldız M., Zengin D.M., Özbey S, Kendi E., 2001. intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in N-(3-pyridil)-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine. *J. Chem. Crystallogr.* (31) 211.
- Ünver H., Yıldız M., Kiraz A., Özgen Ö., 2009. Spectroscopic Studies and Crystal Structure of (Z)-6-[(2-hydroxyphenylamino)methylene]-2-methoxycyclohexa-2,4-dienone. *J. Chem. Crystallogr.* (39) 17-23.
- Vogt L.H., Faigenbaum H.M., Wiberley S.E., 1963. Synthetic Reversible Oxygen-Carrying Chelates. *Dhem. Rev.* (63) 269-277.
- Wenwu, Q., Yanling, Z., Weisheng, L. and Minyu, T., 2003. Synthesis and infrared and fluorescence spectral properties of luminescent terbium and europium complexes with open-chain carboxylate crown ethers. *Spectrochimica Acta Part A* (59) 3085-3092.
- Y. Elerman, Elmalı A., 1995. N-(2-Hydroxyphenyl)salicylaldimine. *Acta Cryst.* (C51) 2344-2346.
- Yağmur, S. Yılmaz, S. Sağlıkoğlu G., Sadıkoğlu M., Yıldız M., Polat K., Serbian J., 2013. Synthesis, spectroscopic studies and electrochemical properties of Schiff bases derived from 2-hydroxy aromatic aldehydes and phenazopyridine hydrochloride. *Chem. Soc.* (78) 795-804.
- Knoch, R., Wilk, A., Wannowius, K.J, Reinen, D., Elias, H., 1990. Spectroscopic and kinetic investigation of bis (N-alkylsalicylaldiminato) copper(II) complexes: a study on the existence of planar .dblharw. tetrahedral configuration equilibria. *Inorg. Chem.* (29) 3799-3805.

EKLER

Ek Çizelge 1. Sentezlenen maddelerin fiziksel özellikleri.

Bileşikler	Molekül formülü	Formül ağırlığı (g/mol)	Renk	E.N. (°C)
as	$C_{14}H_{12}N_2O_3$	256.25	Sarı	140-141
L^1H_2	$C_{20}H_{17}N_3O_3$	347.36	Turuncu	285-286
$L^2H_2.1/2H_2O$	$C_{42}H_{40}N_6O_7$	740.80	Koyu Kırmızı	242-243
L^3H_2	$C_{20}H_{16}N_3O_3$	381.81	Koyu Kırmızı	255-256
$[CuL^1(CH_3OH)]$	$C_{21}H_{19}CuN_3O_4$	440.93	Askeri yeşil	>350
$[CuL^2(H_2O)]$	$C_{21}H_{19}CuN_3O_4$	440.93	Askeri yeşil	>350
$[CuL^3(H_2O)]$	$C_{20}H_{16}ClCuN_3O_4$	461.35	Askeri yeşil	>350

Ek Çizelge 2. Sentezlenen maddelerin çözünürlükleri.

Bileşikler	Çözücüler							
	EtOH	MeOH	DMF	DMSO	<i>CH₃Cl</i>	Diklorometan	Asetonitril	Saf Su
L ¹ H ₂	-	-	+	+	+	+/-	+/-	-
L ² H ₂ .1/2H ₂ O	-	-	+	+	+	+/-	+/-	-
L ³ H ₂	-	-	+	+	+	+/-	+/-	-
[CuL ¹ (CH ₃ OH)]	-	-	+	+	+/-	+/-	+/-	-
[CuL ² (H ₂ O)]	-	-	+	+	+/-	+/-	+/-	-
[CuL ³ (H ₂ O)]	-	-	+	+	+/-	+/-	+/-	-

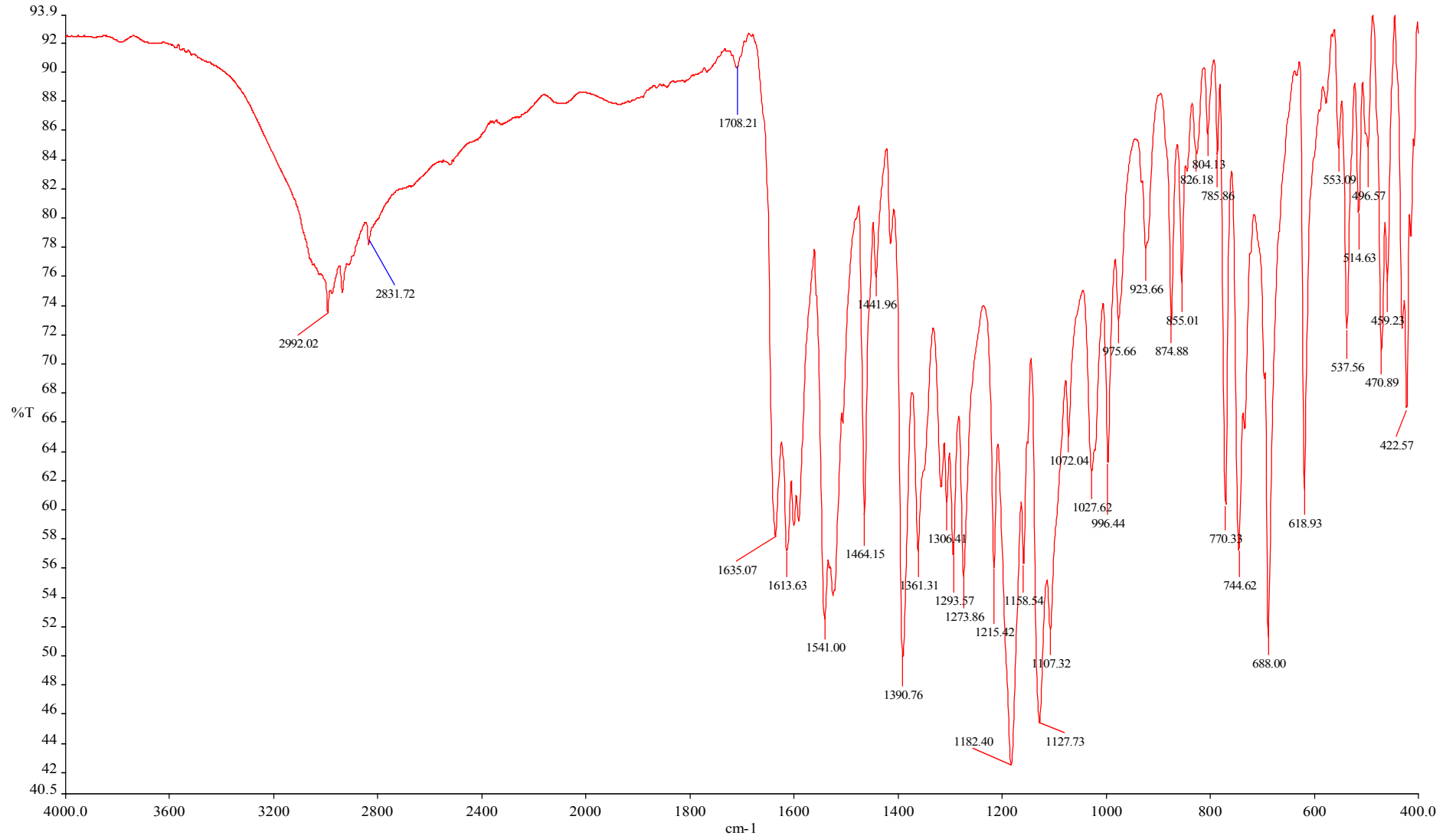
-:çözünmüyor; +: çözünüyor; +/- kısmen.

Ek Çizelge 3. Sentezlenen maddelerin elementel analiz sonuçları.

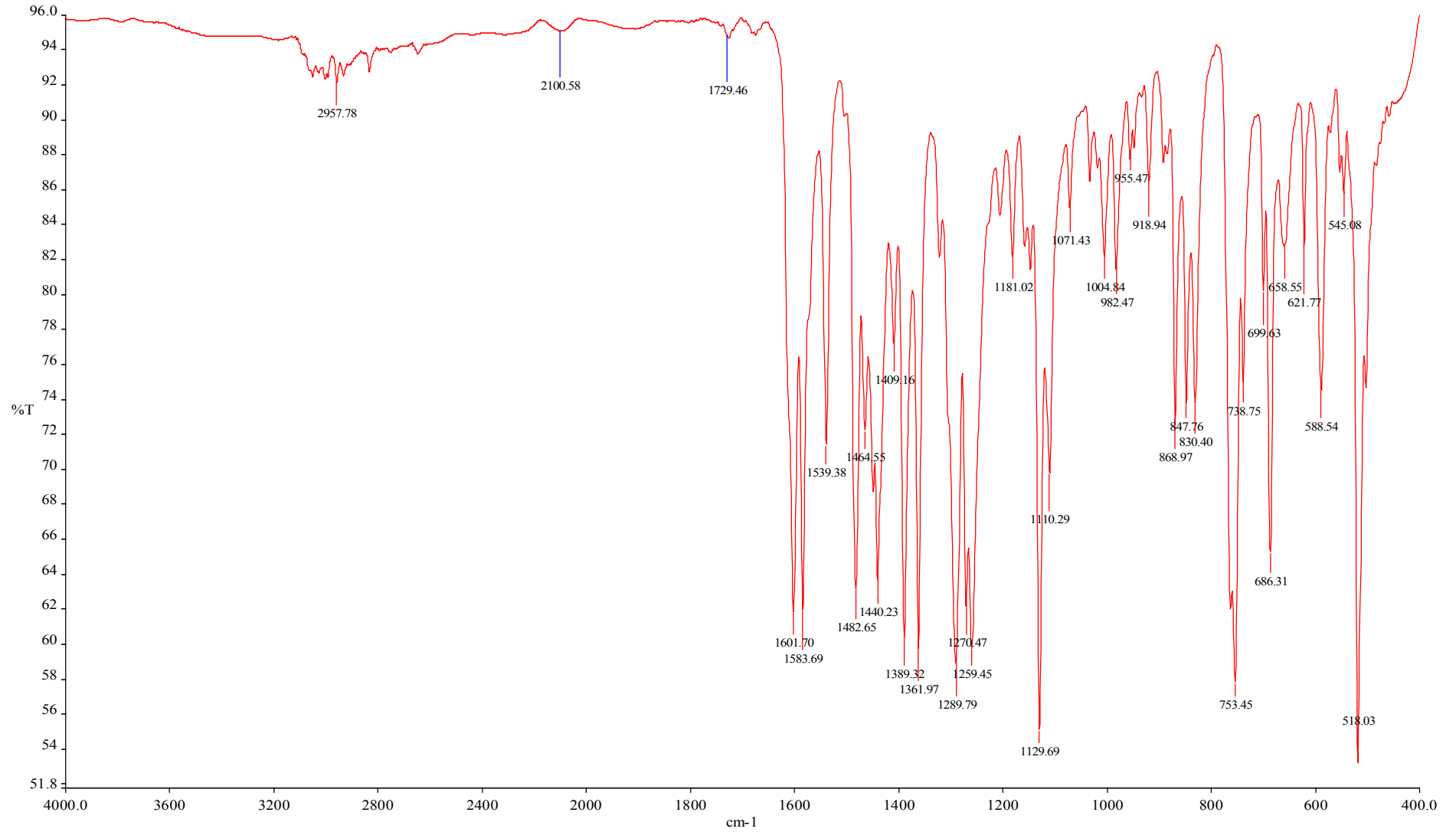
Bileşikler	Deneysel Değerler(%)			Teorik Değerler(%)			Molar İletkenlik $\Omega^{-1}, \text{cm}^2, \text{mol}^{-1}$
	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	
L^1H_2	69.36	5.019	11.95	69.15	4.93	12.10	0.34
$L^2H_2 \cdot 1/2H_2O$	68.77	5.518	11.41	68.09	5.44	11.34	0.34
L^3H_2	63.18	4.303	10.98	62.91	4.22	11.01	0.50
$[CuL^1(CH_3OH)]$	57.97	3.877	10.00	57.20	4.34	9.53	0.33
$[CuL^2(H_2O)]$	56.73	4.048	9.636	57.20	4.34	9.53	0.50
$[CuL^3(H_2O)]$	54.08	3.39	9.40	52.07	3.50	9.11	0.45

Ek Çizelge 4. Sentezlenen bileşiklerin IR değerleri.

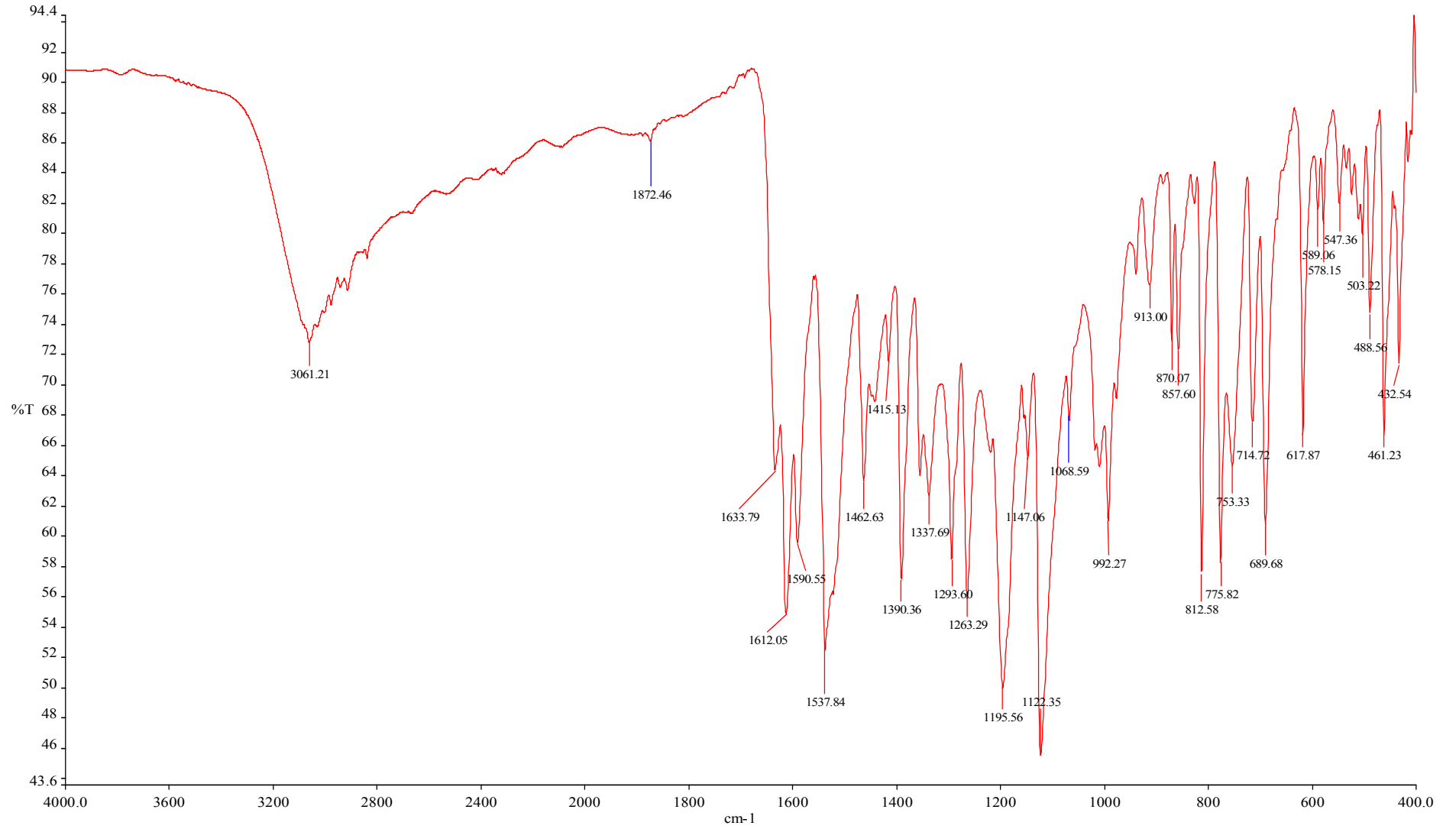
Bileşikler	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{Ar-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(-\text{N=N-})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{Ar C-C})$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{Cu-O})$	$\nu(\text{Cu-N})$
as	3100	3001- 2907	2845	-	1457	1641	1283	1585	1121	-	-
L^1H_2	3356- 2925	3061	2992, 2831	1613	1541	1635	1273	1590	1127	-	-
$\text{L}^2\text{H}_2.1/2\text{H}_2\text{O}$	3338- 2816	3061	2967	1612	1537	1633	1263	1590	1122	-	-
L^3H_2	3330- 2843	3060	2835	1611	1539	-	1257	1587	1123	-	-
$[\text{CuL}^1(\text{CH}_3\text{OH})]$	3338- 2816	3056	2957, 2839	1601	1539	-	1270	1583	1129	511	427
$[\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})]$	-	3060	2915, 2835	1595	1538	-	1255	1590	1128	514	421
$[\text{CuL}^3(\text{H}_2\text{O})]$	-	-	2994, 2835	1602	1538	-	-	1580	1129	511	439



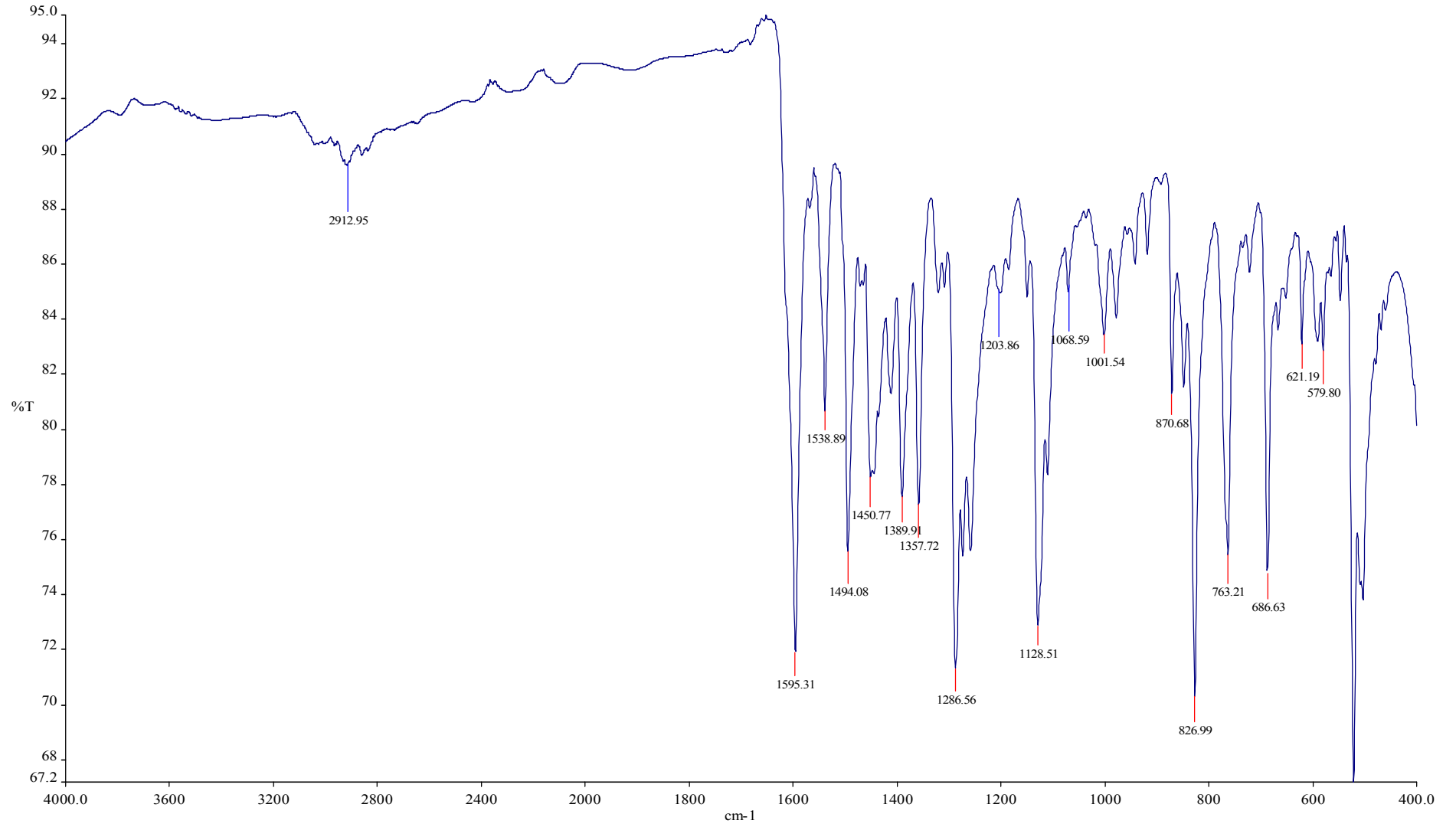
Ek Şekil 1. L¹H₂ ligantının FTIR spektrumu.



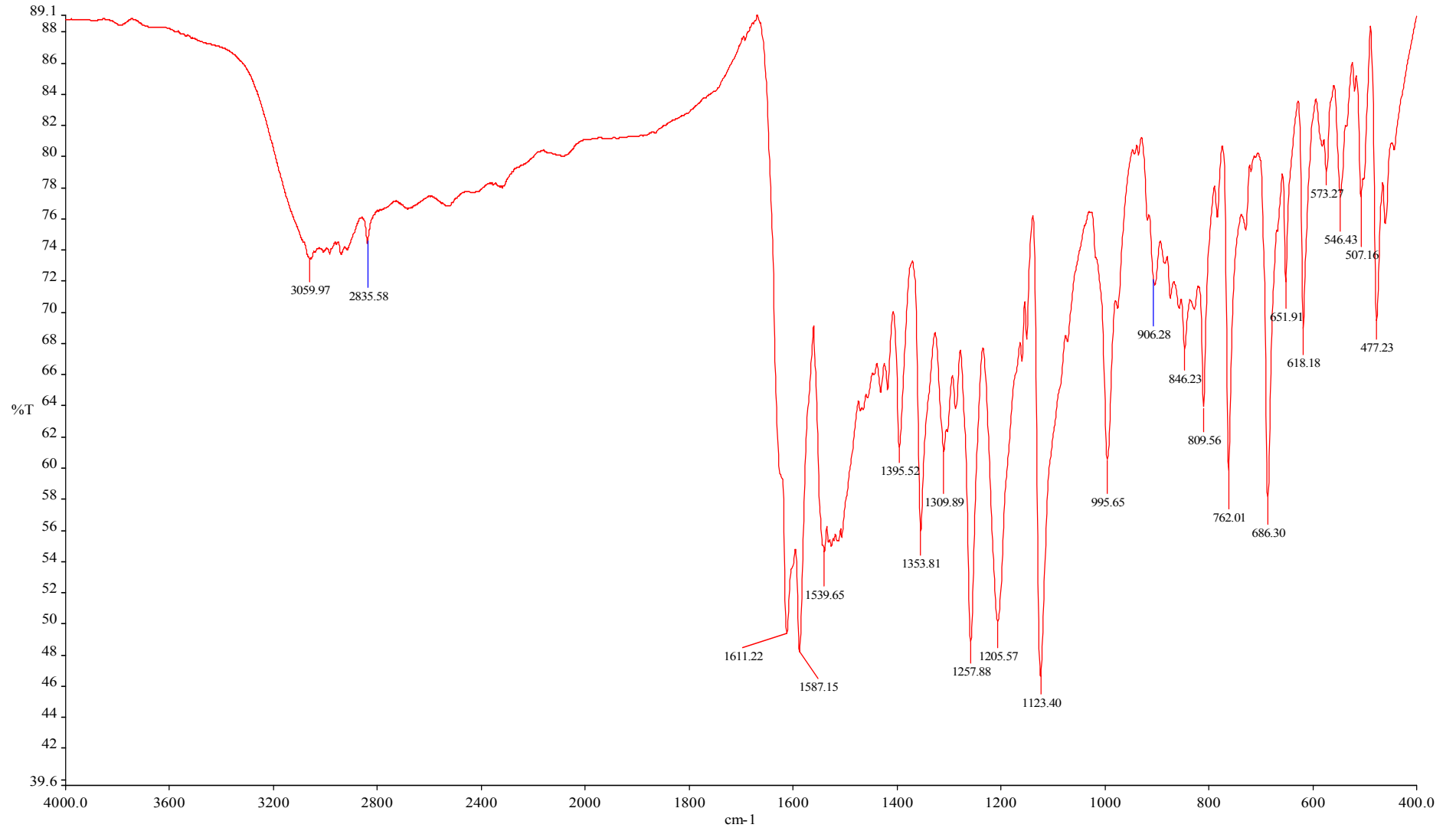
Ek Şekil 2. [CuL¹(CH₃OH)] kompleksinin FTIR spektrumu.



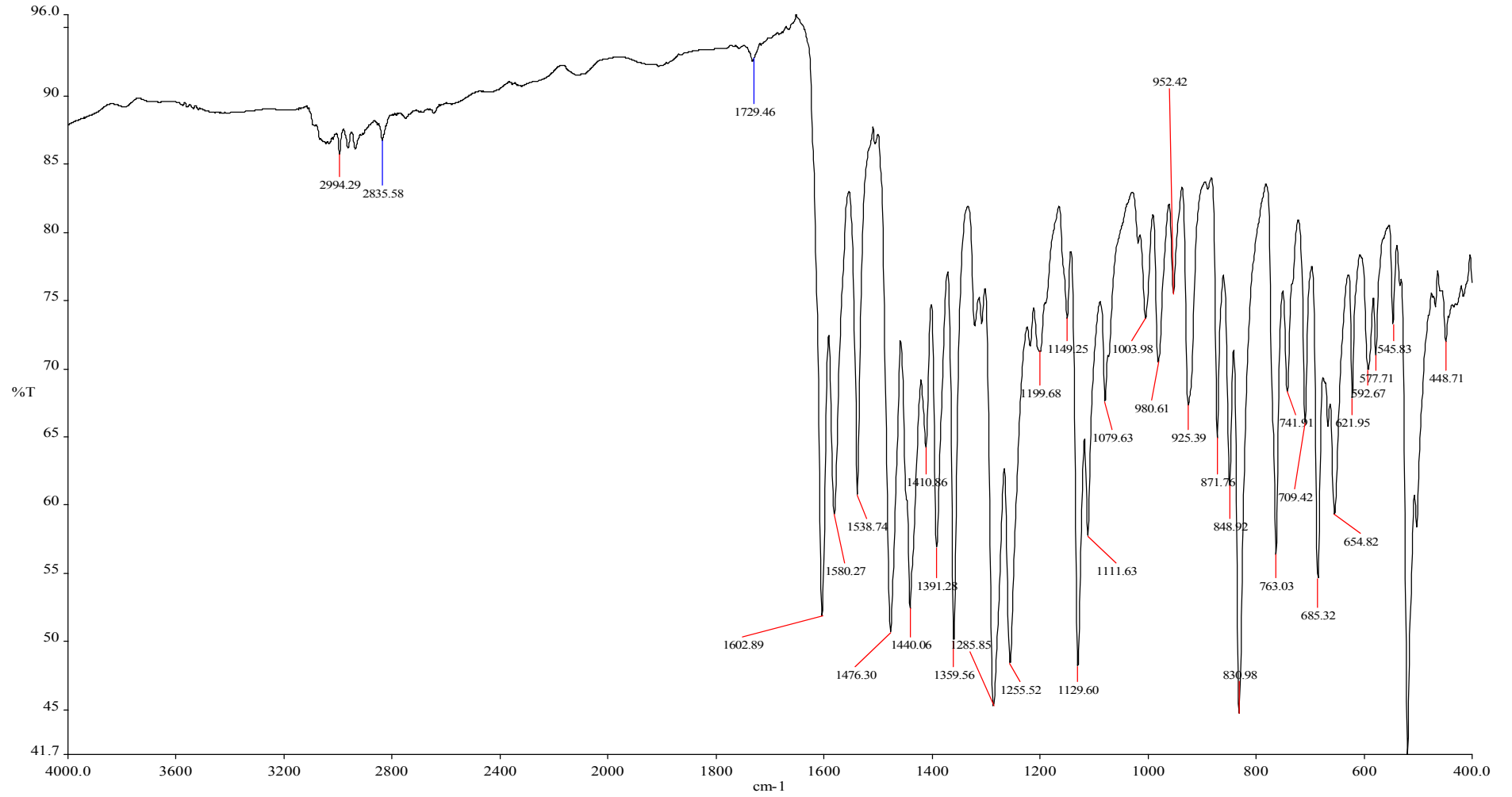
Ek Şekil 3. L²H₂ ligantının FTIR spektrumu.



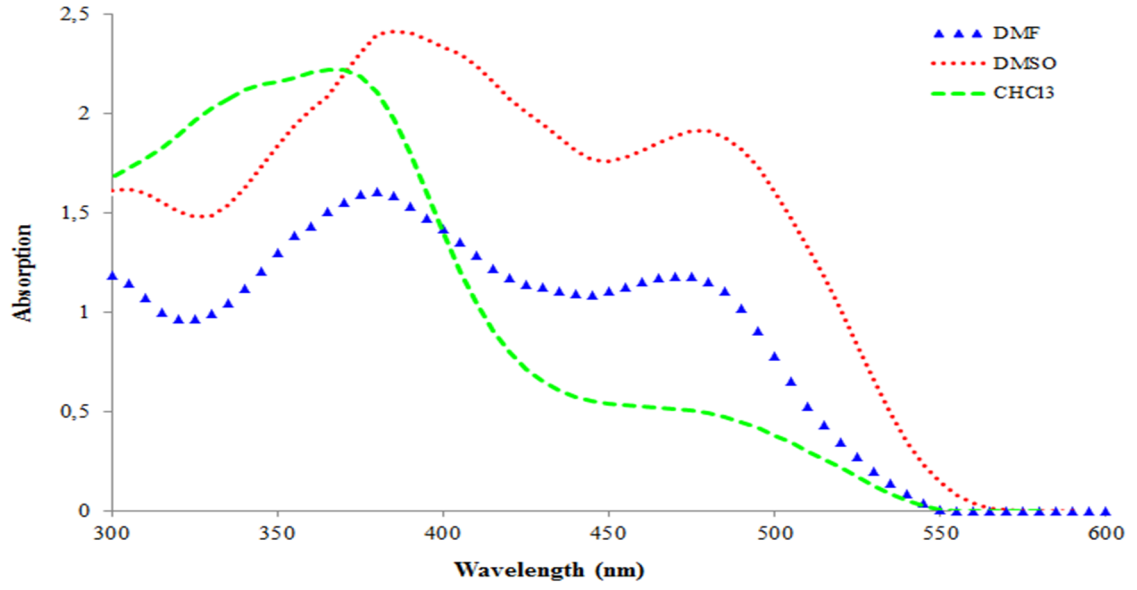
Ek Şekil 4. [CuL²(H₂O)] kompleksinin FTIR spektrumu.



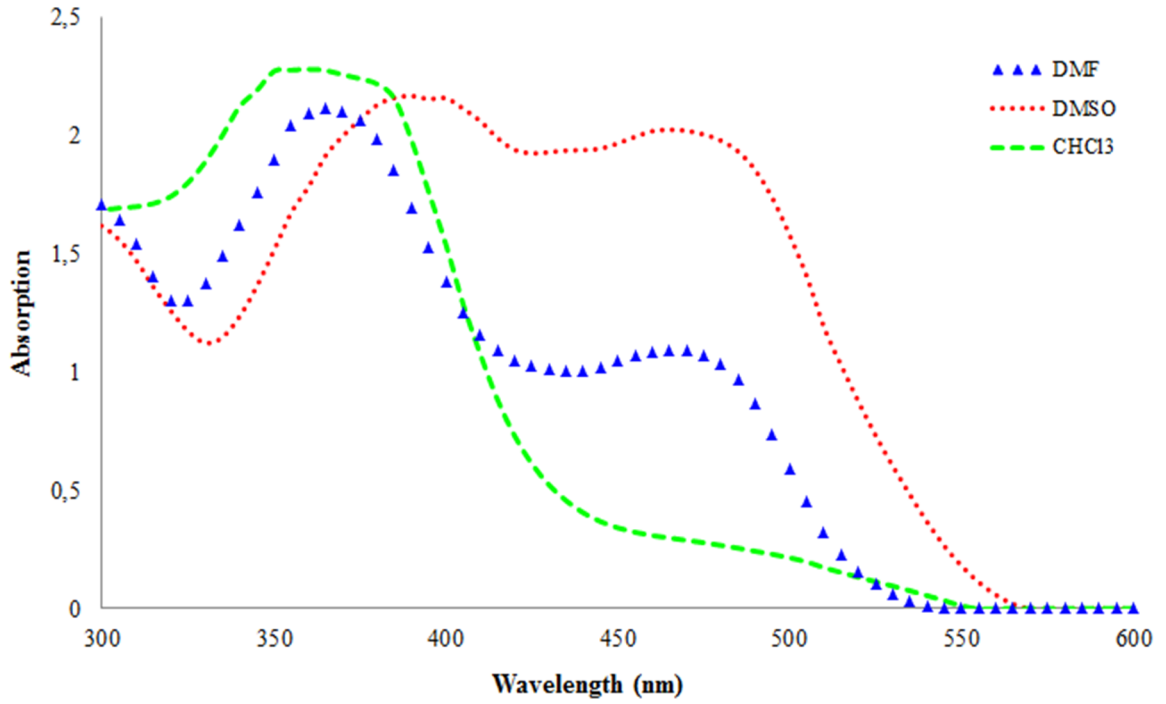
Ek Şekil 5. L³H₂ ligandının FTIR spektrumu.



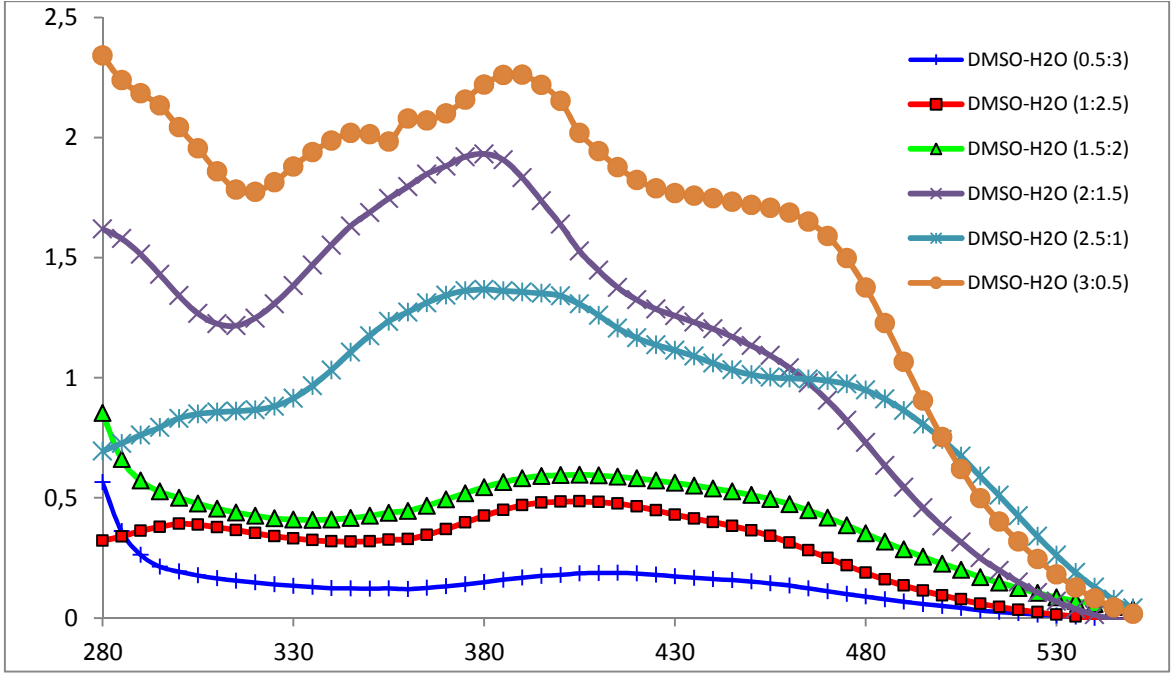
Ek Şekil 6. [CuL³(H₂O)] kompleksinin FTIR spektrumu.



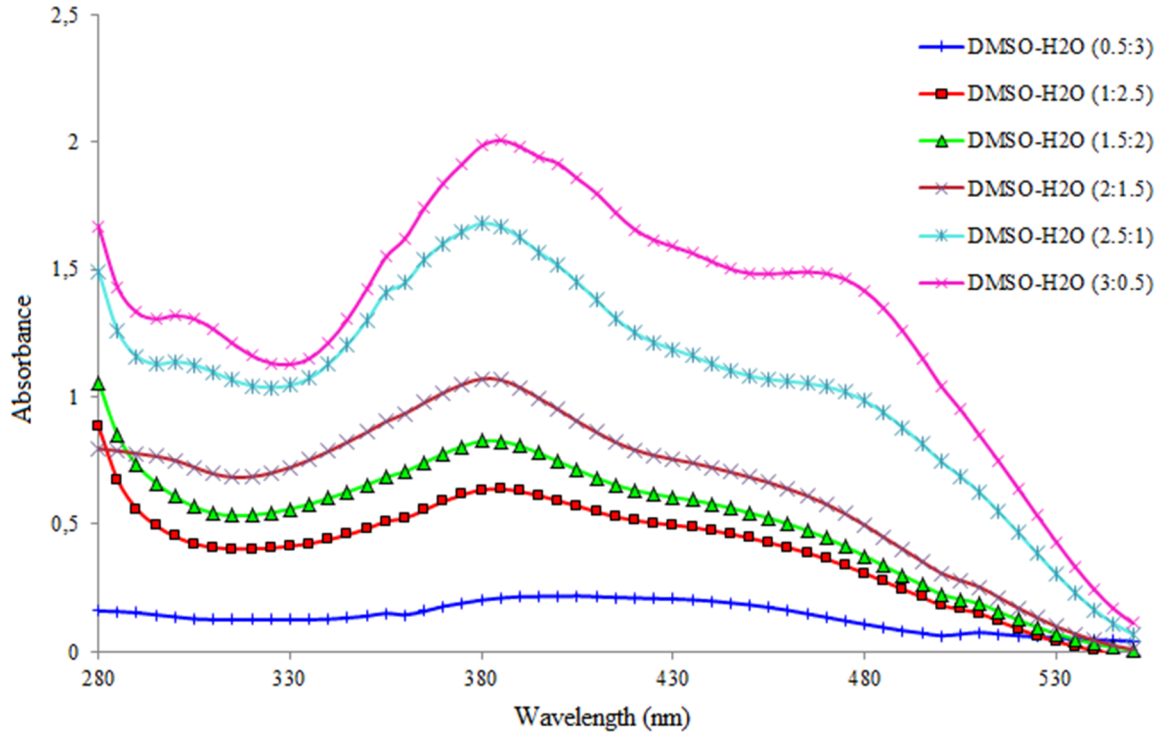
Ek Şekil 7. $L^2H_2.1/2H_2O$ ligantının DMSO, DMF ve $CHCl_3$ çözücülerinde UV-vis spektrumu.



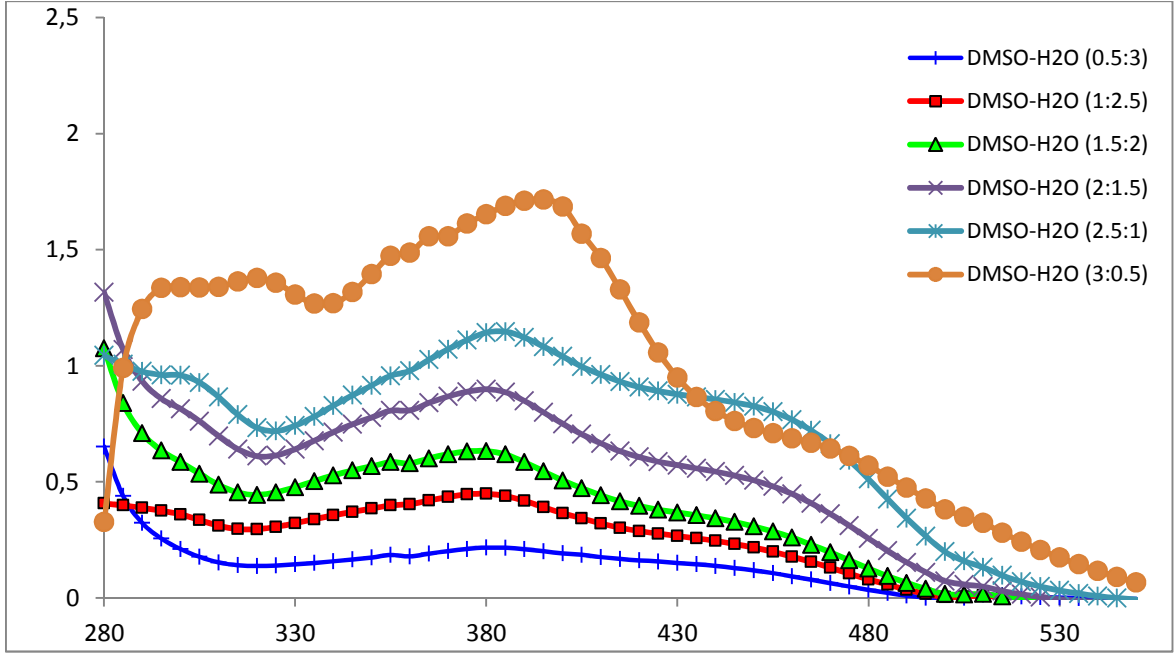
Ek Şekil 8. L^3H_2 ligantının DMSO, DMF ve $CHCl_3$ çözücülerinde UV-vis spektrumu.



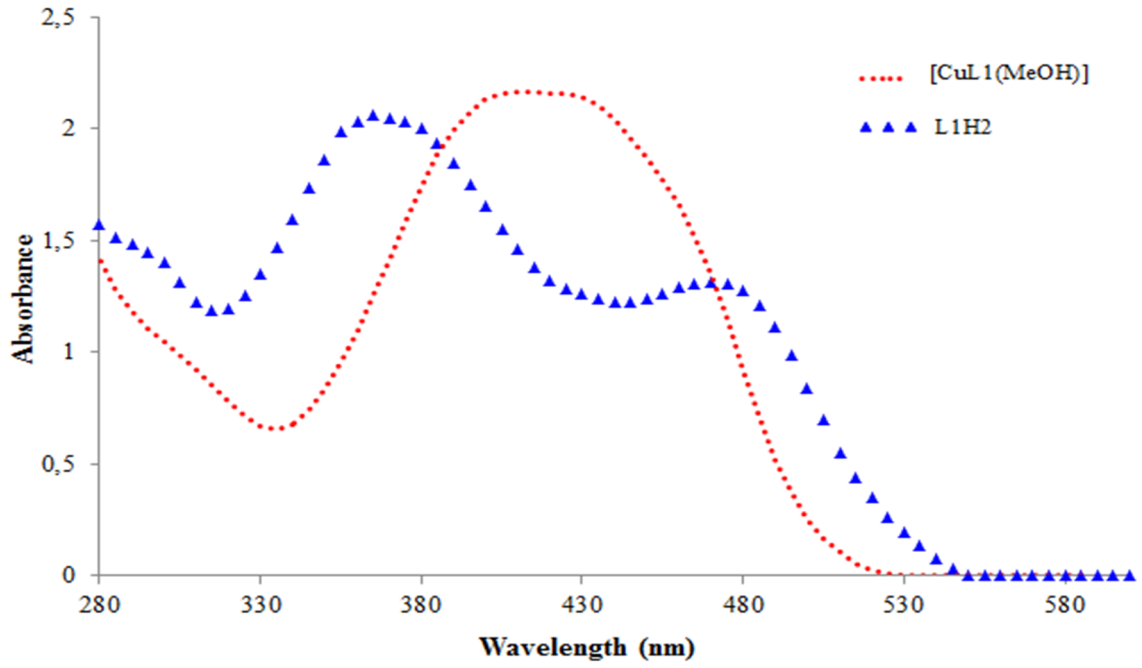
Ek Şekil 9. L^1H_2 ligantının DMSO- H_2O karışımı içerisindeki UV-vis. spektrumu.



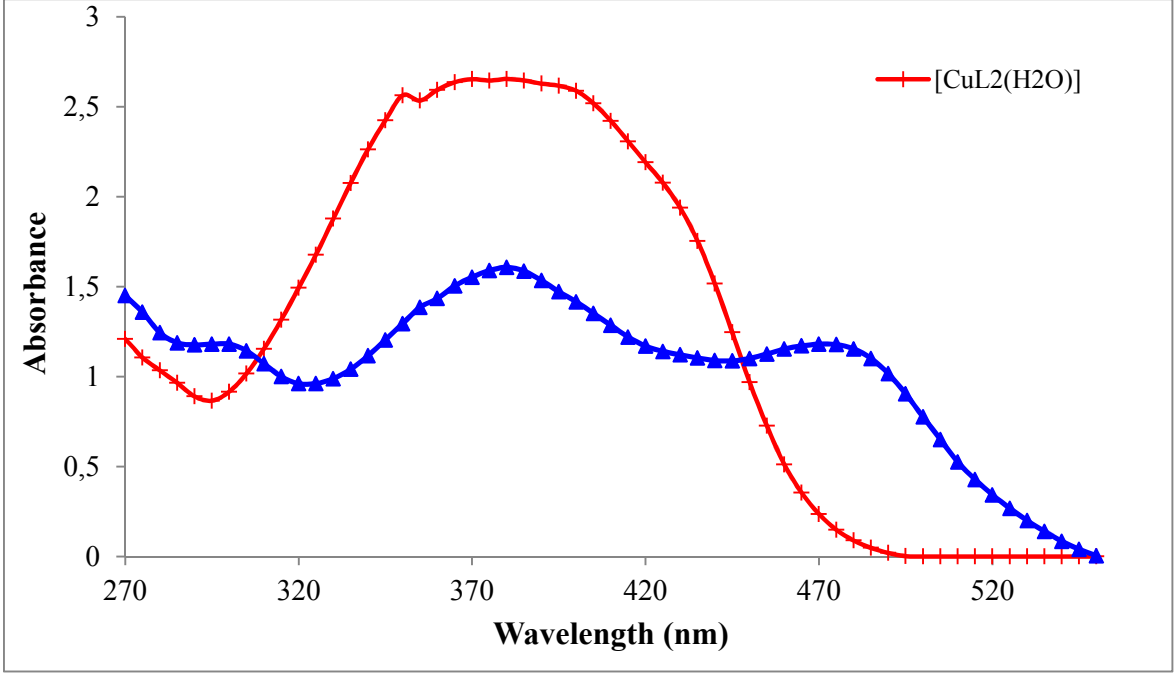
Ek Şekil 10. $L^2H_{2.1/2}H_2O$ ligantının. DMSO- H_2O karışımı içerisindeki UV-vis. spektrumu.



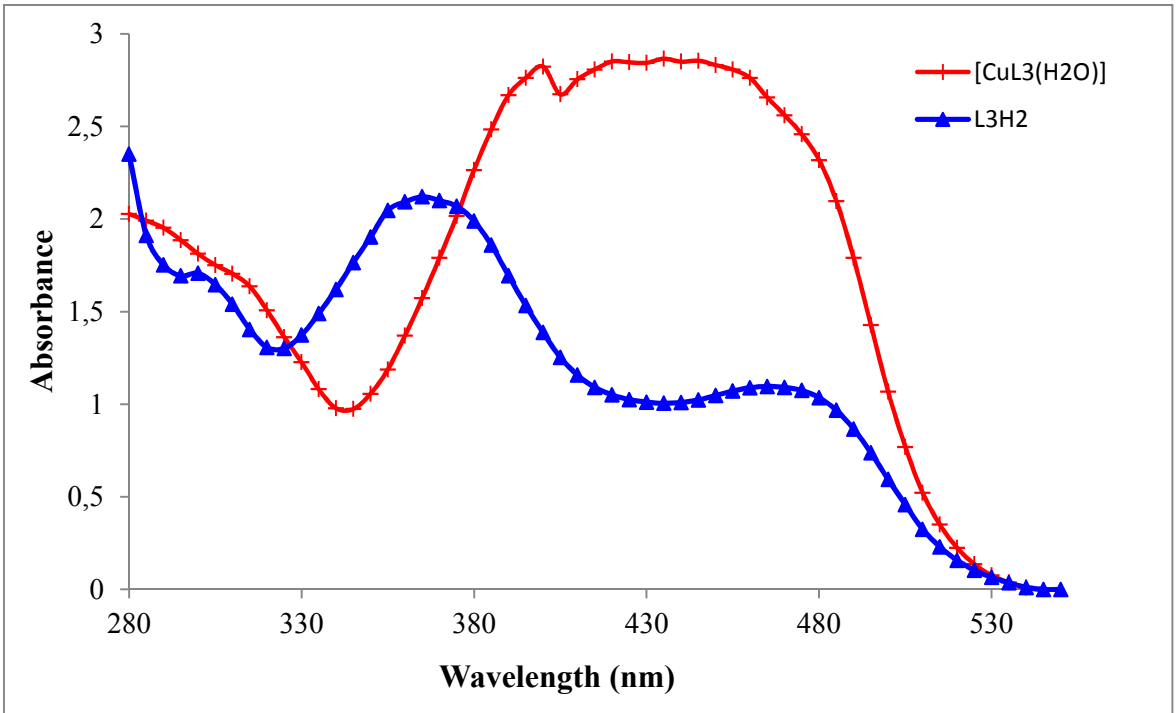
Ek Şekil 11. L^3H_2 ligantının DMSO- H_2O karışımı içerisindeki UV-vis. spektrumu.



Ek Şekil 12. L^1H_2 ve Cu(II) kompleksinin DMF çözücüsü içerisindeki UV-vis spektrumu.



Ek Şekil 13. L^2H_2 ve Cu(II) kompleksinin DMF çözücüsü içerisindeki UV-vis spektrumu.



Ek Şekil 14. L^3H_2 ve Cu(II) kompleksinin DMF çözücüsü içerisindeki UV-vis spektrumu.

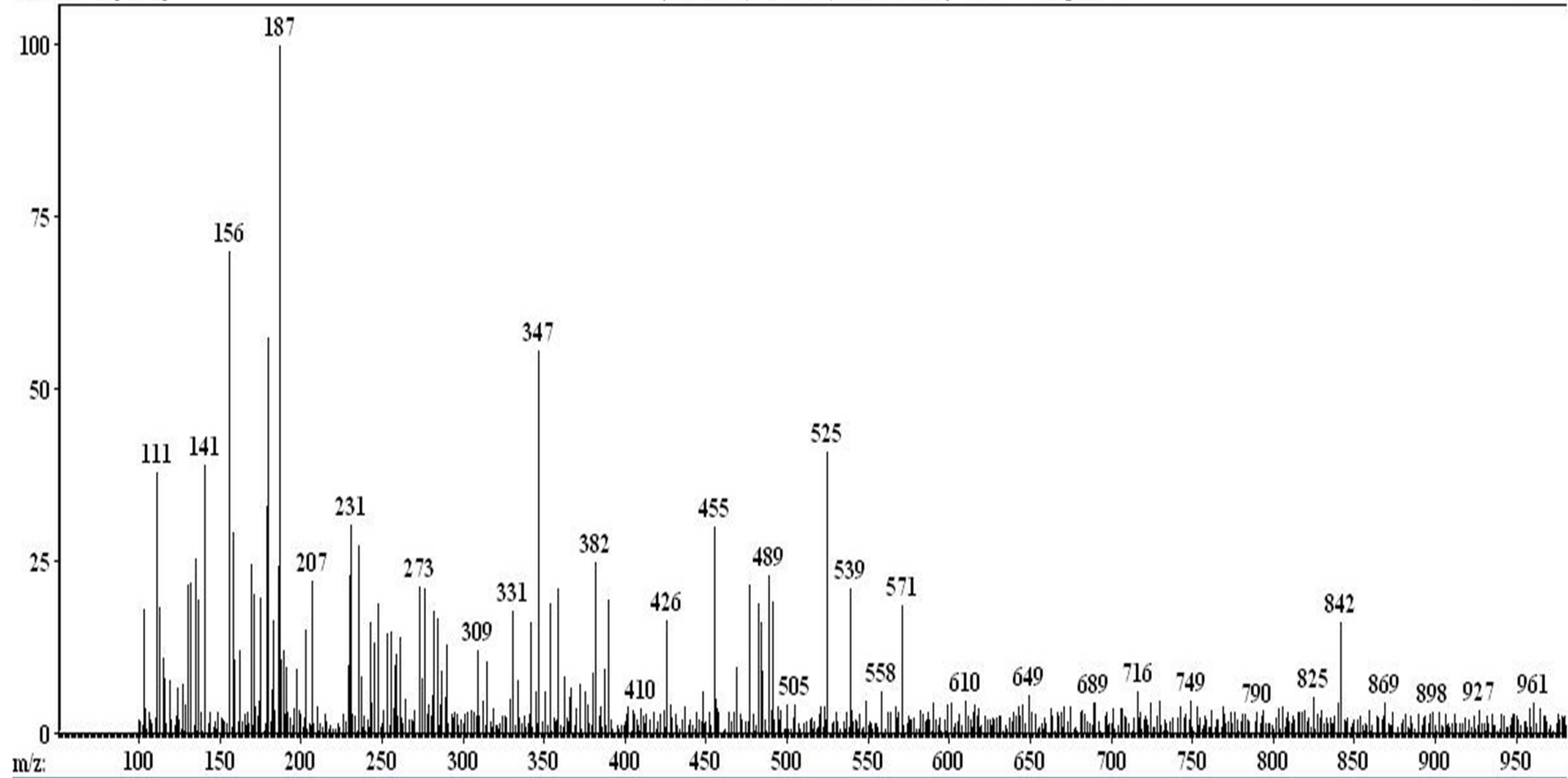
Ek Çizelge 5. Sentezlenen Azo Schiff bazları için çeşitli çözücülerde UV-vis absorpsiyon bantları (λ_{\max} , nm).

Bileşikler	CHCl ₃	DMSO	DMF
L ¹ H ₂	365(2.389), 482(0.257)	382(2.389), 482(0.257)	365(2.063), 475(1.307)
L ² H ₂ .1/2H ₂ O	360(2.181), 475(0.518)	385(2.411), 473(1.956)	380(1.607), 475(1.178)
L ³ H ₂	365(2.278), 480(0.269)	390(2.17), 475(2.007)	365(2.12), 470(1.091)
[CuL ¹ (MeOH)]	-	-	420(1.167)
[CuL ² (H ₂ O)]	-	-	415(2.654)
[CuL ³ (H ₂ O)]	-	-	435(2.868)

Abundance [6158]

| Scan 20 (0.253 min) and Manually Extracted spectrum

409 m/z, 503

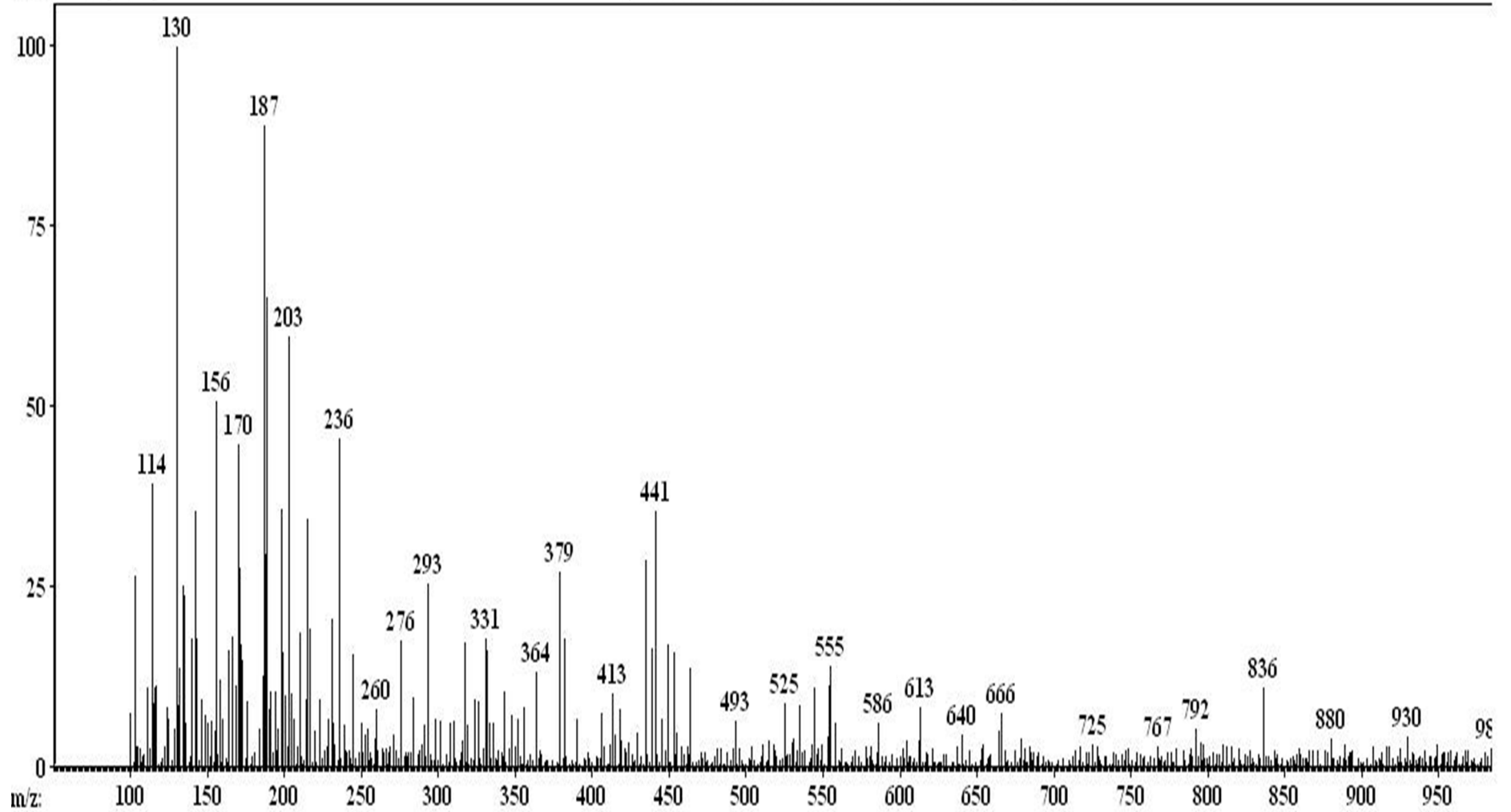


Ek Şekil 15. L¹H₂ ligantının kütle spektrumu.

Abundance [7065]

| Scan 67 (0.722 min) and Manually Extracted spectrum

[370 m/z, 593]

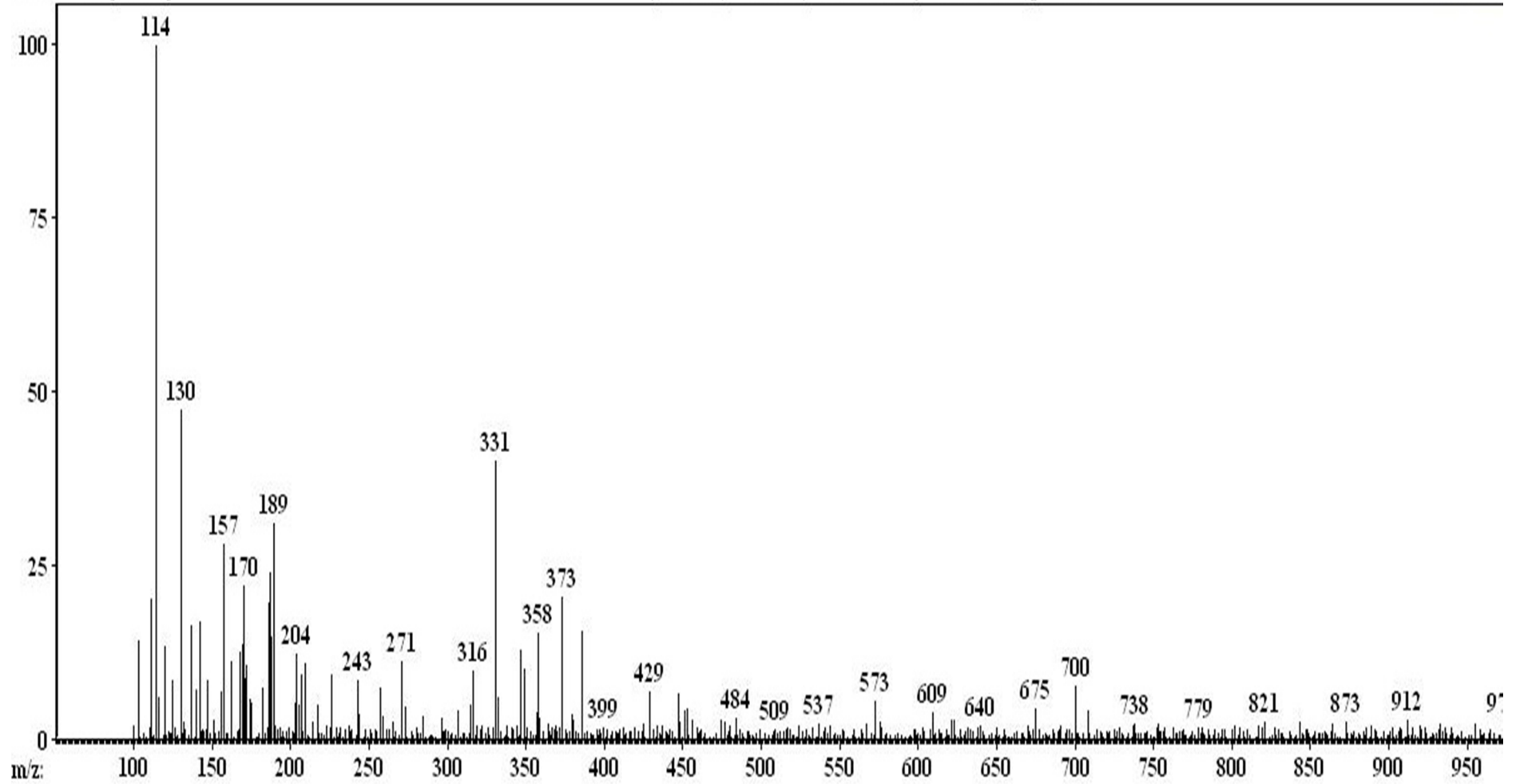


Ek Şekil 16. $[\text{CuL}^1(\text{CH}_3\text{OH})]$ kompleksinin kütle spektrumu.

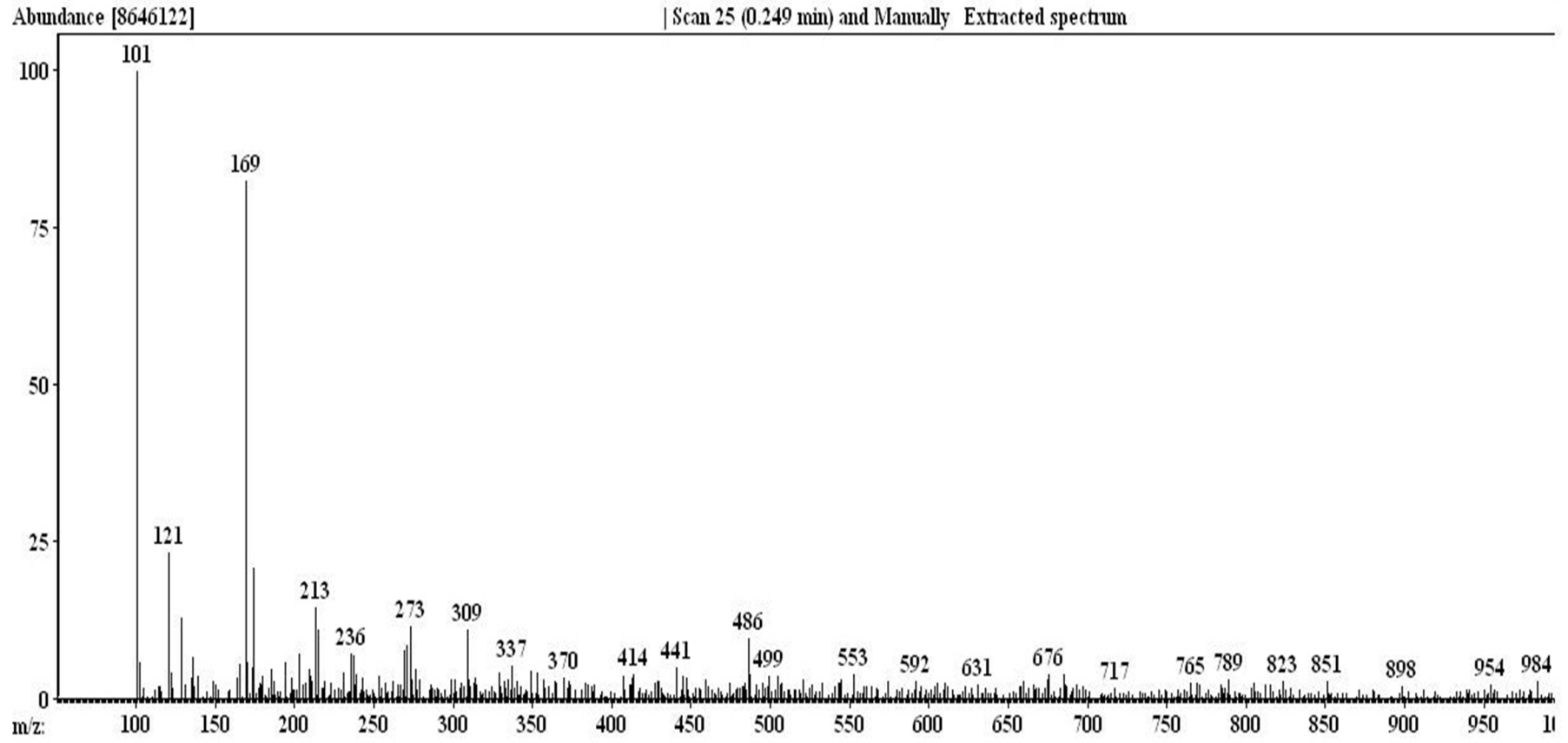
Abundance [10916]

| Scan 1 (0.088 min) and Manually Extracted spectrum

139 m/z, 71



Ek Şekil 17. $L^2H_2.1/2H_2O$ ligandının kütle spektrumu.

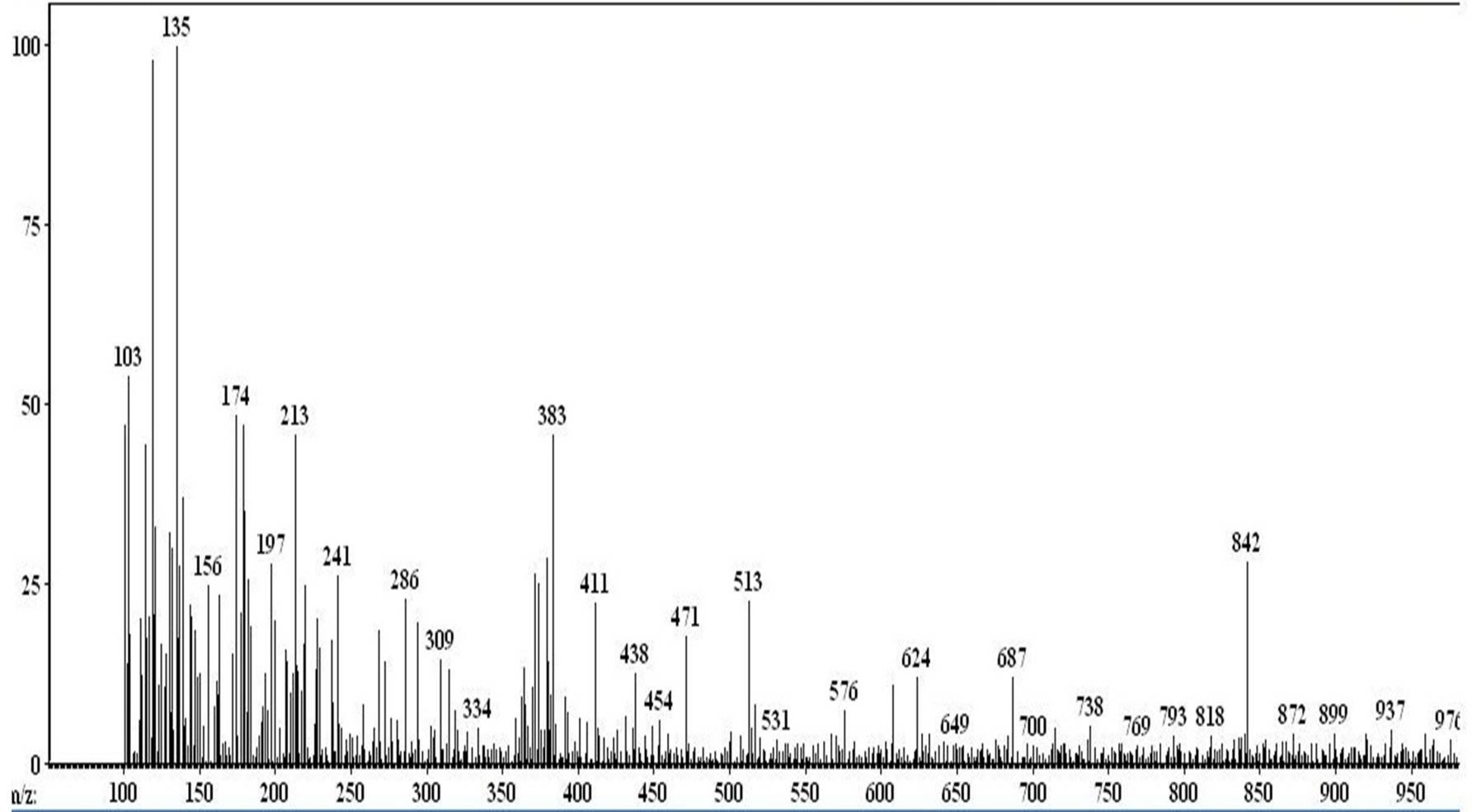


Ek Şekil 18. $[\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin kütle spektrumu.

Abundance [6269]

| Scan 178 (1.852 min) and Manually Extracted spectrum

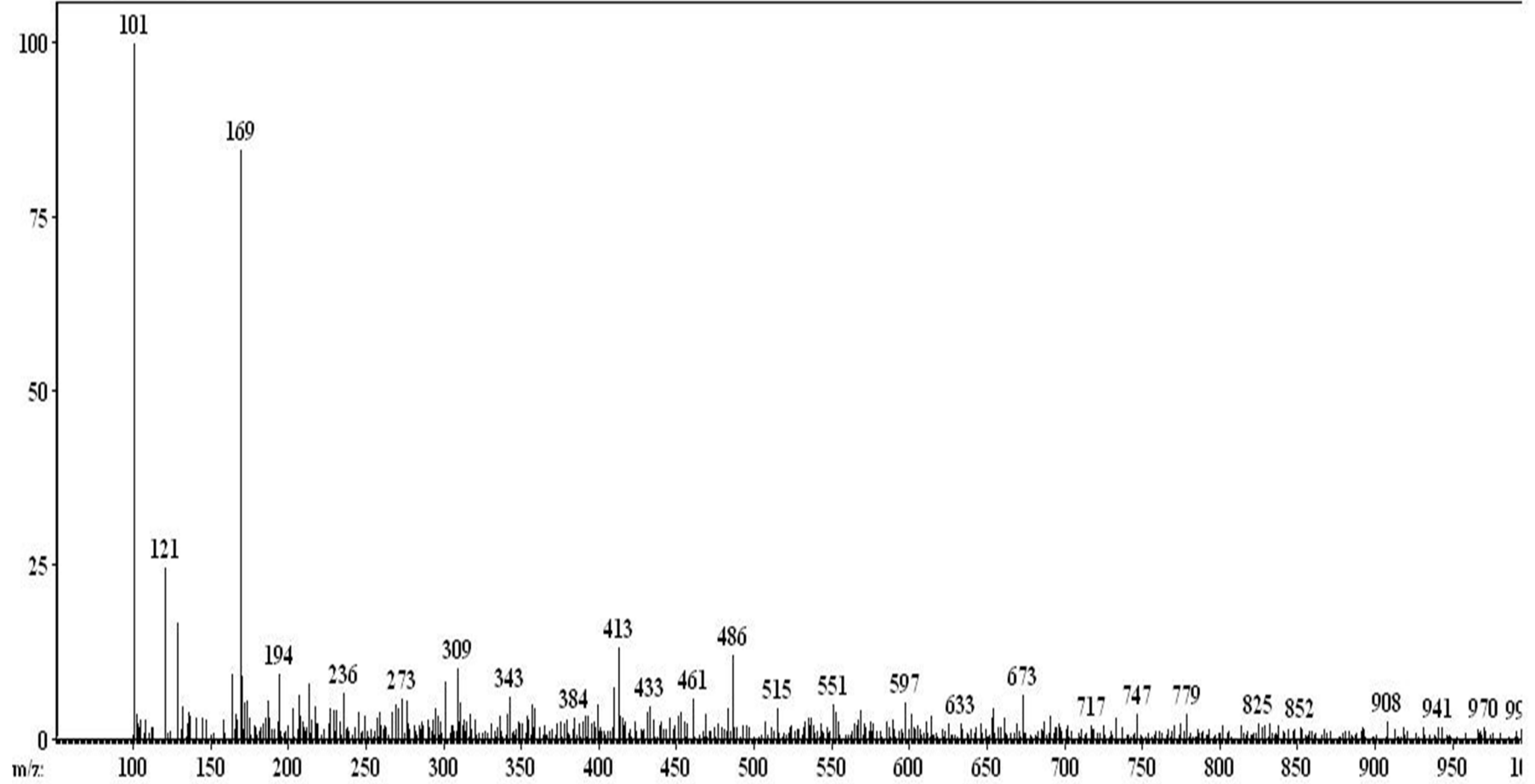
666 m/z, 310



Ek Şekil 19. L³H₂ ligandının kütle spektrumu.

Abundance [8613737]

| Scan 27 (0.343 min) and Manually Extracted spectrum



Ek Şekil 20. $[\text{CuL}^3(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin kütle spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Münire SARIGÜL
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 01.05.1991, Kahramanmaraş
Medeni hali : Bekar
e-posta : msarigull.46@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSÜ /Kimya Anabilim Dalı	2015
Lisans	KSÜ/ Kimya Bölümü	2013
Lise	19 Mayıs Lisesi	2009
Pedagojik Formasyon Eğitimi		2014

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2013	Yolderesi Ortaokulu	Matematik Öğretmeni
2015	TOKİ Kazım Karabekir MTAL	Kimya Öğretmeni

Yabancı Dil

İngilizce

Katılımlar

Uygulamalı HPLC ve GC Sertifikası 2012

Yayınlar

[1] M. Sarıgül, P. Deveci, M. Köse, U. Arslan, H. Türk Dağı, M. Kurtoğlu, “New tridentate azo-azomethines and their copper(II) complexes: Synthesis, solvent effect on tautomerism, electrochemical and biological studies“. J. Mol. Struct.,1096 (2015) 64-73.

- [2] M. Sarıgöl, S. Erkan Kariper, H. Atabay, P. Deveci, M. Kurtoglu, “Azo-azometin Ligandı ve Cu(II) Kompleksinin Sentezi, Kararlılık ve Elektrokimyasal Özellikleri” V.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 22-25 Nisan 2015 Mersin.
- [3] M. Sarıgöl, P. Deveci, M. Köse, U. Arslan, H. Türk Dağı, M. Kurtoğlu, “ONO Tipi Tridentat Azo-Schiff Bazı Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi, Elektrokimyasal ve Biyolojik Özellikleri” V.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 22-25 Nisan 2015 Mersin.