



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**2-[(E)-(X-KLOROFENİL)İMİNO]METİL}-6-METOKSİ-
4-[(E)-FENİLDİAZENİL]FENOLLERİN (X = 2 veya 4)
veNi(II), Cu(II)
METALKOMPLEKSLERİNİNSENTEZİ,
YAPILARININAYDINLATILMASI**

SUNA GÖZDAŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2015

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

*2-[(E)-[(X-KLOROFENİL)İMİNO]METİL]-6-METOKSİ-4-
[(E)-FENİLDİAZENİL]FENOLLERİN (X = 2 veya 4) ve
Ni(II), Cu(II) METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI*

SUNA GÖZDAŞ

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

KAHRAMANMARAŞ 2015

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Suna GÖZDAŞ tarafından hazırlanan“2- $\{(E)-[(X\text{-Klorofenil})\dot{I}mino]Metil\}$ -6-Metoksi-4- $[(E)Fenildiazenil]Fenollerin$ (X = 2 veya 4) ve Ni(II), Cu(II) Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması” adlı bu tez, jürimiz tarafından 09 /01 /2015 tarihinde oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Mükerrem KURTOĞLU (DANIŞMAN)

Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
KAHRAMANMARAŞ

Doç.Dr. Esin İSPİR (ÜYE)

Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
KAHRAMANMARAŞ

Prof.Dr.Osman SERİNDAG (ÜYE)

Kimya Anabilim Dalı, Kanuni Üniversitesi
ADANA

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

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.

SUNA GÖZDAŞ

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı (KSÜ BAP) tarafından desteklenmiştir.

Proje No:2013/6-15YLS

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

**2-{(E)-[(X-KLORFENİL)İMİNO]METİL}-6-METOKSİ-4-(E)-
FENİLDİAZENİL]FENOLLERİN, Ni(II) ve Cu(II) METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ (X=2 veya 4) VE MOLEKÜLER YAPILARININ AYDINLATILMASI
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)
SUNA GÖZDAŞ**

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında, aromatik amin bileşiği olan anilin, 0-5 °C sıcaklık aralığında, sodyum nitrit (NaNO₂) ve hidroklorik asitli (HCl) ortamda diazolandıktan sonra 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehitte kenetlenmiştir. Reaksiyon sonucunda oluşan, 2-hidroksi-3-metoksi-5-[(E)-(fenildiazenil)]benzaldehydin, 2-kloranilin (2-ClC₆H₄NH₂) ve 4-kloranilin (4-ClC₆H₄NH₂) ile kondenzasyonu neticesindeyeni *N,O* tipi iki dişli ligantların [(as-2Cl₂H)] ve [(as-4Cl₂H)] sentezleri yapılmıştır. Sentezlenen bu azo-Schiff bazı türü ligantlarının Ni(II) ve Cu(II) geçiş metal iyonları ile metal ligant oranı 1:1 ve 1:2 olacak şekilde metal kompleksleri izole edilmiştir. Sentezi yapılan azo grubu içeren iki dişli ligant ve metal komplekslerinin yapıları, çeşitli spektroskopik ve analitik yöntemler yardımıyla karakterize edilmiştir. as-2Cl₂H ve as-4Cl₂H ligandlarının tek kristalleri elde edilerek yapısal özellikleri incelenmiştir. Bu ligantların ve metal komplekslerinin UV-Vis. spektrumları, magnetik süsseptibilite ve molar iletkenlikleri incelenmiştir.

Diğer yandan çalışma kapsamında elde edilen bileşiklerin antikanser özellikleri de araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Azo, Azo-metin, Bakır(II), Nikel(II), Spektroskopi, Kristal yapı,
Antikanser aktivite.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Ocak / 2015

Danışman: Prof. Dr. Mükerrrem KURTOĞLU

Sayfa sayısı: 83

**SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of 2-[(E)-(X-CHLORO
PHENYL)IMINO]METHYL}-6-METHOXY-4-[(E)-PHENYL
DIAZENYL]PHENOLS (x=2 or 4) and THEIR Ni(II) and Cu(II) METAL
COMPLEXES
(M.Sc. THESIS)**

SUNA GÖZDAŞ

ABSTRACT

In this study, aniline, an aromatic amine compound, has been coupled first in sodium nitrite and hydrochloric acid media then 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde in the 0-5 °C temperature range. After the reaction completion, the formed product, 2-hydroxy-3-methoxy-5-[(E)-(phenyldiazenyl)]benzaldehyde, has been condensed with 2-chloroaniline and 4-chloroaniline and *N,O* type new bidentate ligands [(**as-2Cl_aH**)] and [(**as-4Cl_aH**)] have been synthesised. The synthesised azo-Schiff base type ligands have been isolated as metal complexes with transition metal ions Ni(II) and Cu(II) with the metal/ligand ratio of 1:1 or 1:2. The structures of synthesised azo-group containing bidentate ligands and their metal complexes have been characterized through use of different spectroscopic and analytical methods. The single crystals of azo-Schiff bases **as-2Cl_aH** and **as-4Cl_aH** have been obtained and their structural properties have been studied. UV-Vis spectra, magnetic susceptibilities and molar conductivities of the ligands and their metal complexes have been analysed.

Additionally, anti-cancer properties of the synthesised ligands and their metal complexes have also been investigated.

Key words: Azo, Azo group, Cu(II), Ni(II), Spectroscopic, Crystals configuration,
Anti cancer

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

Supervisor: Prof. Dr. Mürkerrem KURTOĞLU

Page Numbers: 83

TEŞEKKÜR

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

Tez çalışmalarım sırasında bana, özellikle ligandların kristal yapılarını alan ve yorumlayan sayın hocam *Ar. Gör. Dr. Muhammed Köse*'ye ve yapı analizlerinde olanaklarından yararlanma imkanı veren Loughborough Üniversitesi'ne, bu üniversitede görev yapan *Prof. Dr. Vickie McKee*'ye teşekkür ederim.

Ligandların ve metal komplekslerin antikanser özelliklerini inceleyen ve yorumlayan Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Bölümü öğretim üyesi sayın *Prof. Dr. Mahfuz Elmastaş* ve ekibine teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma arkadaşlarım *Kimyager Asuman Gözel*'e, *Münire Sarıgül*'e ve *Gözde Özkan*'a ve KSU Kimya Bölümü hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca, her zaman bana destek olan aileme saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

SUNA GÖZDAŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Azo Bileşikleri ve Özellikleri	2
1.1.1. Azo bileşiklerinin sentezi	3
1.1.2. Diazolamatepkimleri	3
1.1.3. Kenetlenme tepkimeleri	4
1.2. Azo Boyar Maddeler.....	6
1.2.1. Azo boyar maddelerin özellikleri.....	6
1.3. Schiff Bazları	7
1.3.1. Schiff bazlarının sentezi	9
1.3.2. Schiff bazlarının metal kompleksleri	10
1.3.3. Schiff bazlarının adlandırılması	11
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	13
3. MATERYAL VE METOT	28
3.1. Materyal	28
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	28
3.1.2. Kullanılan araç ve gereçler.....	29
3.2. Metot.....	30
3.2.1. Sentez	30
3.2.1.1. 2-hidroksi-3-metoksi-5-[(E)-(fenildiazenil)]benzalhid sentezi, (as)	30
3.2.1.2.2-[(E)-[(2-klorfenil)imino]metil]-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenol } bileşiğinin sentezi (as-2Cl _a H)	31
3.2.1.3. [Ni(as-2Cl _a)(CH ₃ COO)(H ₂ O)].H ₂ O.MeOH kompleksinin sentezi.....	32
3.2.1.4. [Cu(as-2Cl _a) ₂].4H ₂ O.MeOH kompleksinin sentezi	34
3.2.1.5.2-[(E)-[(4-klorfenil)imino]metil]-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenol } bileşiğinin sentezi, (as-4Cl _a H)	35
3.2.1.6. [Ni(as-4Cl _a)(CH ₃ COO)(H ₂ O)].2H ₂ O.MeOH kompleksinin sentezi	36
3.2.1.7. [Cu(as-4Cl _a H) ₂].MeOH kompleksinin sentezi.....	37
3.2.2. X-ray kristallografisi	39
3.2.3. Anti-Kanser çalışmalar	39

4. TARTIŞMA VE SONUÇ	40
4.1. Azo-aldehit Sentezi ve Karakterizasyonu, (as).....	40
4.2. Ligantların Sentezi.....	41
4.2.1. [2-{(E)-(2-klorfenil)imino]metil}-6-metoksi-4-(E)-fenildiazenil]fenol], (as-2Cl _a H) sentezi ve karakterizasyonu	42
4.2.2. [2-{(E)-(4-klorfenil)imino]metil}-6-metoksi-4-(E)-fenildiazenil]fenol] (as-4Cl _a H), sentezi ve karakterizasyonu	44
4.3. Metal Komplekslerin Sentezi	44
4.4. Elementel Analiz ve Çözünürlük.....	47
4.5. NMR Spektroskopisi	49
4.6. FT-IR Spektroskopisi.....	52
4.7. Ligant Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Uv-Görünür Bölge Spektrumlarının Değerlendirilmesi	56
4.8. Cu(II) ve Ni(II) Metal Kompleksinin Magnetik Süsseptibilite ve Molar İletkenlik Hesaplamaları	61
4.9. Sentezlenen Ligantların Kristal Özellikleri	63
4.9.1. as-2Cl _a H X-ray Yapısı	63
4.9.2. as-4Cl _a H X-ray Yapısı	64
4.10. Antikanser Aktivite.....	71
KAYNAKLAR.....	76
ÖZGEÇMİŞ.....	82

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1.. Anilinin diazolanması.	4
Şekil 1.2. Anilinin diazolanması için kurulan düzenek.	4
Şekil 1.3. Kenetlenme Tepkimesinin Temel Mekanizması.	5
Şekil 1.4. Schiff Bazlarının sentezi.	9
Şekil 1.5. Schiffbazı bakır kompleksinin bi nükleer hali.	11
Şekil 1.6. Bazı bileşiklerin adlandırılması.	12
Şekil 2.1. Sentezlenen Schiff baz ligandı ve metal kompleksi.	14
Şekil 2.2. Sentezlenen Cu-HL ₃ koordinasyon bileşiği.	14
Şekil 2.3. Metal kompleksinin yapısı.	15
Şekil 2.4. H ₂ L ¹ ve H ₂ L ² ligantlarının kimyasal yapısı.	16
Şekil 2.5. Hidroksi Antipridin Azo Boyarmaddeleri.	16
Şekil 2.6. 4-aminobenzilamin ile salisilaldehit türevlerinden elde edilen Schiff bazlarının Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin yapıları.	17
Şekil 2.7. Sentezlenen ligantların genel yapısı.	18
Şekil 2.8. 1,2,4- triazol esaslı azo-azometin ligandının genel sentezi.	19
Şekil 2.9. Ligandın 3D modelleme çalışması.	20
Şekil 2.10. Sentezlenen bileşiğin kristal yapısı.	20
Şekil 2.11. 1,2,4-triazol-bazlı azo-azometin türevlerinin yapısı.	21
Şekil 2.12. Yeni azo-azometin boyalarının sentezi.	21
Şekil 2.13. Azo-azometin dibenzoik asit-bazı sentezi ve onun metal kompleksleri.	22
Şekil 2.14. 2,3-bis(5-(4-klorofenil) diazenil)-2-hidroksibenzilidenamino)maleonitril	23
Şekil 2.15. Azometin ligandı ve nikel(II) kompleksi.	23
Şekil 2.16. Reseptör 1 ve 2 sentezi.	24
Şekil 2.17. Sentezlenen maddenin moleküller arası hidrojen bağları.	25
Şekil 2.18. [Ni(sb) ₂] Kompleksi (B3LYP/LANL2DZ) gaz fazı.	26
Şekil 2.19. Azo-azometin ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı.	27
Şekil 3.1. 2-hidroksi-3-metoksi-5-[(E)-(fenildiazenil)]benzaldehit [as] Sentezi.	31
Şekil 3.2. {[2-((E))((2klorofenil)imino)metil)-6-metoksi-4-(E))fenildiazenil)fenol]} bileşiğinin sentezi (as-2Cl _a H).	32
Şekil 3.3. [Ni(as-2Cl _a)(CH ₃ COO)(H ₂ O)].H ₂ O.MeOH kompleksinin sentezi	33
Şekil 3.4. [Cu(as-2Cl _a) ₂].4H ₂ O.MeOH kompleksinin sentez reaksiyonu	35

Şekil 3.5. {[2-((E))((4klorofenil)imino)metil)-6-metoksi-4-(E))-fenildiazenil)fenol]}	
Bileşiğinin Sentezi (as-4Cl _a H)	36
Şekil 3.6. [Ni(as-4Cl _a)(CH ₃ COO)(H ₂ O)].2H ₂ O.MeOH kompleksinin sentez reaksiyonu .	37
Şekil 3.7. [Cu(as-4Cl _a) ₂].MeOH kompleksinin Sentez Reaksiyonu	38
Şekil 4.1. Azo-aldehit (as) bileşiğinin sentezi.	41
Şekil 4.2. Yeni azo Schiff bazı sentezi, (as-2Cl _a H ve as-4Cl _a H).	42
Şekil 4.3. as-2Cl _a H sentezi.....	43
Şekil 4.4. as-4Cl _a H yapısı	44
Şekil 4.5. Azo Schiff bazı nikel(II) kompleksinin önerilen yapısı.	45
Şekil 4.6. Azo Schiff bazı bakır (II) kompleksinin önerilen yapısı.	45
Şekil 4.7. as-2Cl _a H (DMSO-d ₆) ligantının ¹ H NMR spektrumu.	50
Şekil 4.8. as-2Cl _a H ligantının ¹³ C NMR spektumu.	50
Şekil 4.9. as-4Cl _a H ligantının ¹ H NMR spektrumu.	51
Şekil 4.10. as-4Cl _a H ligantının ¹³ C NMR spektrumu.	51
Şekil 4.11. as-2Cl _a H ligandı ve bu ligandın metal komplekslerinin IR spektrumları.	54
Şekil 4.12. as-4Cl _a H ligandı ve bu ligandın metal komplekslerinin IR spektrumları.	55
Şekil 4.13. as-2Cl _a H ligandının DMF-DMSO karışımındaki Uv-vis spektrumu.	57
Şekil 4.14. as-4Cl _a H ligandının DMF-DMSO karışımındaki Uv-vis spektrumu.	57
Şekil 4.15. Farklı sıcaklıklardaki as-2Cl _a H'nin DMSO içerisindeki spektrumları.	58
Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklardaki as-4Cl _a H'nin DMSO içerisindeki spektrumları.	58
Şekil 4.17. Sentezlenen maddelerin DMSO içerisindeki spektrumları.	58
Şekil 4.18. Sentezlenen maddelerin DMSO içerisindeki spektrumları.	59
Şekil 4.19. Sentezlenen maddelerin DMSO içerisindeki spektrumları.	59
Şekil 4.20. Sentezlenen maddelerin DMSO içerisindeki spektrumları	59
Şekil 4.21. as-2Cl _a H bileşiğinin farklı çözeltilerdeki spektrumları	60
Şekil 4.22. as-2Cl _a H bileşiğinin farklı çözeltilerdeki spektrumları	60
Şekil 4.23. as-2Cl _a H bileşiğine ait moleküler yapı numaralandırılmış atom numaraları ile verilmiş olup hidrojen bağları kesikli çizgiler ile gösterilmiştir.	65
Şekil. 4.24. as-2Cl _a H yapısına ait paketlenmiş diyagram.	65
Şekil. 4.25. as-2Cl _a H yapısındaki istiflenme etkileşimleri.	66
Şekil 4.26. as-4Cl _a H bileşiğine ait X-ray sonuçları numaralandırılmış atom numaraları ile verilmiş olup hidrojen bağları kesikli çizgiler ile gösterilmiştir.	66
Şekil 4.27. as-4Cl _a H yapısındaki hidrojen bağı etkileşimleri.	67

Sayfa No

Şekil 4.28. as-4Cl _a H yapısına ait paketlenmiş diyagram.	67
Şekil 4.29. Ni(as-2Cl _a) kompleks bileşiği için antikanser aktivite diyagramı.	72
Şekil 4.30. Ni(as-4Cl _a) kompleks bileşiği için antikanser aktivite diyagramı.	72
Şekil 4.31. as-2Cl _a H kompleks bileşiği için antikanser aktivite diyagramı.	73
Şekil 4.32. as-4Cl _a H kompleks bileşiği için antikanser aktivite diyagramı.	73
Şekil 4.33. [Cu(as-2Cl _a) ₂] kompleks bileşiği için antikanser aktivite diyagramı.	74
Şekil 4.34. [Cu(as-4Cl _a) ₂] kompleks bileşiği için antikanser aktivite diyagramı.	74
Şekil 4.35. as azo aldehit bileşiğinin antikanser aktivite diyagramı.	75
Şekil 4.36.5FU bileşiğinin antikanser aktivite diyagramı.	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 4.1.Sentezlenen maddelerin fiziksel özellikleri.....	46
Çizelge 4.2.Sentezlenen maddelerin elementel analiz sonuçları.....	47
Çizelge 4.3.Sentezlenen maddelerin çözünürlükleri.....	48
Çizelge 4.4. Çeşitli çözücülerdeki aldehit ligant ve metal komplekslerinin absorpsiyon eğrileri.....	61
Çizelge 4.5.Metal komplekslerin magnetik suseptibilite değerleri.....	62
Çizelge 4.6.Sentezlenen bileşiklerin molar iletkenlik değerleri.....	63
Çizelge 4.7. Ligandların kristallografik değerleri.....	68
Çizelge4.9. as-2Cl _a H ligandının seçilen bağ uzunlukları ve açıları [A ve °].....	69
Çizelge 4.8.as-2Cl _a H bileşğinin hidrojen bağı parametreleri [Å and °].....	68
Çizelge 4.10.as-4Cl _a H bileşğinin hidrojen bağı parametreleri [Å and °].....	70
Çizelge 4.11.as-4Cl _a H bileşğinin bağ uzunlukları [Å] ve açıları [°].	70

SİMGELER VE KISALTMALAR

FT-IR	:	Fourier Transform Infrared
Uv-vis	:	Ultraviyole Görünür Bölge
SEM	:	Elektron Mikroskobu
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
XRD	:	X-Ray Difraksiyonu
g	:	Gram
mg	:	Mili Gram
cm	:	Santimetre
J	:	Joule
kJ	:	Kilojoule
Kg	:	Kilogram
°C	:	Santigrat derece
K	:	Kelvin
L	:	Litre
mL	:	Mililitre
Cal	:	Kalori
M	:	Metre
µm	:	Mikrometre
nm	:	Nanometre
mmol	:	Milimol
Min	:	Minimum
%	:	Yüzde
ppm	:	Milyonda bir
C	:	Karbon
H	:	Hidrojen
O	:	Oksijen
N	:	Azot
Ni	:	Nikel
Hg	:	Civa
Cu	:	Bakır
Cd	:	Kadmiyum
Pb	:	Kurşun

Cr	:	Krom
NaNO₂	:	Sodyum Nitrit
NaOH	:	Sodyum Hidroksit
HCl	:	Hidroklorik Asit
DMF	:	<i>N,N</i> -Dimetilformamid
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
DCM	:	Diklormetan
ACN	:	Asetonitril
MeOH	:	Metanol
EtOH	:	Etanol
as-2Cl_aH:		{(E)-[(2-klorfenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenol}
as-4Cl_aH:		{(E)-[(4-klorfenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenol}

1. GİRİŞ

Aromatik aldehit ve alifatik ya da aromatik aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazları, organik ligandların önemli serisini oluşturmakta ve yaygın olarak incelenmektedir. Schiff bazları ve bunların metal komplekslerinin biyolojik (Balasubramanian,2007; Balasubramanian, 2006; Jian, 2006), klinik (Huang, 1998; Ashish,2007), analitik (Gholivan, 2007; Mashhadizadeh, 2007), endüstriyel (Zoubi, 2011) ve katalitik (Yang, 2007) gibi çok çeşitli uygulamalarının olduğu literatürlerde ifade edilmiştir. Aromatik aldehit Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri, antimikrobiyal, antibakteriyel, antiviral ve anti-kanser aktiviteleri gibi çeşitli biyolojik özellikleri nedeniyle de, çok ilgi çekmiştir. Bu tür bileşikler, çeşitli kromatografik yöntemlerde, organik reaktiflerin seçiciliğini ve duyarlılığını arttırmak için optik ve elektrokimyasal sensörlerde çok kullanılır. Schiff bazlarının yapıları, kolayca karakterize edilir. Bunlar, doğal biyolojik maddeler ile yapısal benzerliklere sahiptir. Onların hazırlanma yöntemleri, nispeten basittir ve uygun yapısal özellikleri ayarlamayı sağlayan sentetik esnekliğe sahiptir.

Mevcut araştırmada, azo aldehit ile 2-kloranilin ve 4-kloranilinin kondensasyon reaksiyonu ile iki yeni Schiff bazı sentezlenmiştir. Bu ligandların Ni(II) ve Cu(II) iyonları ile mononükleer metal kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, ¹H NMR, ¹³C NMR, IR, UV.-Vis. spektrokopisi ve elementel analiz sonuçlarından yararlanılarak karakterize edilmiştir. Azo-azometin ligandlarının single kristalleri hazırlanarak tek kristal x ışını kırınımı özelliklerinden yararlanılarak yapısı belirlenmiştir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin iletkenlik, x ışını toz kırınımı, magnetik duyarlılığı araştırılmıştır. Öte yandan, ligand ve metal komplekslerin antikanser aktivitesi incelenmiştir.

Çok bilinen Cu (II) iyonu, iyi tanımlanmış yapıli koordinasyon bileşiklerinin bir serisini oluşturur (Zolfaghar, 2005). Bu, elektron transfer reaksiyonları ya da bazı anti-tümör maddelerin aktivasyonunu içeren çok sayıda biyolojik süreçlerde önemli bir rol oynar (Kumarand, 2010).Azo bileşikleri, aynı zamanda bilimsel araştırmalarda dikkat çeken bir kimyasal bileşiklerin çok önemli bir sınıfıdır. Bunlar son derece renklidir ve uzun bir süre, boya ve pigment olarak kullanılmıştır (Pooja, 2004).

1.1. Azo Bileşikleri ve Özellikleri

Azo bileşikleri, molekül yapısında azo grubu (-N=N-) bulunan organik bileşiklerdir. Azot atomlarına bağlı atom grupları herhangi bir organik sınıftan olabilir; ama sanayi açısından çok büyük değer taşıyan ve ticari boyar maddelerin yarısından fazlasını oluşturan azo bileşiklerinde, azot atomlarına bağlı olan bu organik grup, benzen grubu ya da türevleridir. Aromatik azo bileşiklerinin çoğu, kolayca oynatılabilen hidrojen atomları içeren bir organik bileşğin bir diazonyum tuzuyla tepkimesinden elde edilir. Nitrobenzeni hidrojen giderici ayıraçlarla işleyerek gerçekleştirilen azobenzen bileşimi de, bakışimli azo bileşiklerinin üretiminde oldukça sıkuygulanan yöntemin tipik bir örneğidir. Azot atomlarına bağlanmış alifatik organik gruplar içeren azo bileşikleri genellikle hidrazinden (N₂H₄) üretilen ve yapısında -HN-NH- grubu bulunan hidrazo bileşiklerinden hidrojenin giderilmesiyle elde edilir. Alifatik azo bileşiklerinin en önemli tepkimelerinden biri, ısı etkisiyle azot ve serbest kökler halinde ayrışmalarıdır; bu kökler, genellikle polimerleşme tepkimelerini başlatmakta kullanılır.

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 boya ve analitik maddeler olarak kullanıldığı gibi bilgilerin depolanmasında yararlı bir materyal olarak da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Son zamanlarda, pek çok önemli çalışma azo bileşiklerinin mükemmel optik hafıza ve fotoelektrik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir (Little ve Venagas 1978). Bu bileşikler mekanik ve sentetik organik kimyanın gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Hashimve ark., 1996; Prasad ve ark., 1991).

Azo bileşiklerinin önemli uygulama alanlarından bir diğeri polimer sentezidir. Son yirmi yılda aromatik azo birimlerini içeren polimerlerin tasarlanması ve sentezlenmesi

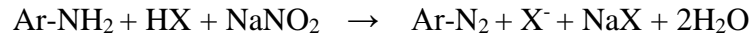
üzerine bir çok çalışma yapılmıştır (Dalton ve ark., 1995; Dalton ve ark., 1995; Xie ve ark.1993; Kumar, 1999).

1.1.1. Azo bileşiklerinin sentezi

Azo bileşiklerinin sentezinde en önemli yöntem diazolanın aromatik aminlerin kenetlenme tepkimeleridir. Çok sayıda azo bileşiği başka yöntemlerle elde edilir. Bu kesimde diazolama ve kenetlenme tepkimelerine ilişkin bilgiler yer almaktadır.

1.1.2. Diazolama tepkimeleri

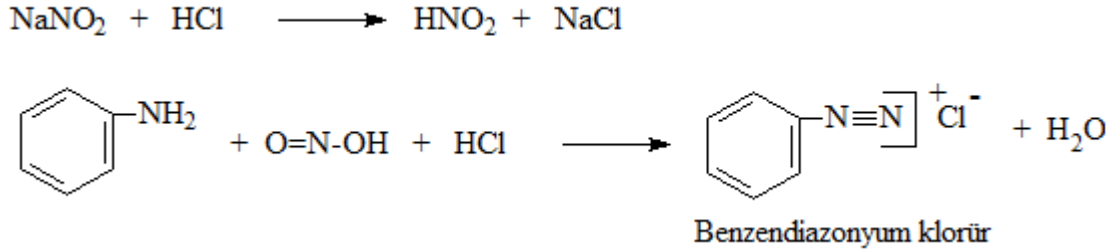
Azo boyarmaddelerin sentezi iki basamaktan oluşur. Birinci basamağı primer aminin diazolanması oluşturur. Bir primer aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5 °C de bir mineral asit varlığında NaNO₂ ile diazonyum iyonuna dönüşür. Tepkime için mineral asidin 2-2,5 katı kullanılması gerekir. Bu tepkime mekanizması çeşitli asit-baz dengesinin bir sonucudur.



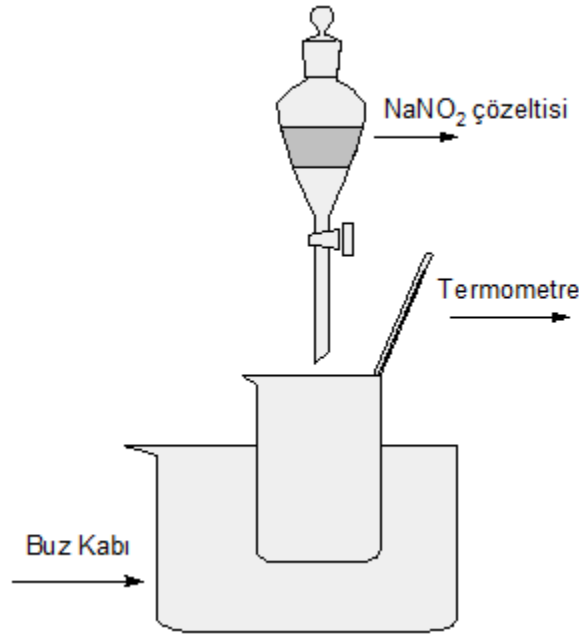
Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında H₂SO₄ gibi daha güçlü asitler kullanılır. Burada diazolama maddesi kolayca oluşan nitrozilsülfürikasittir (ONHSO₄). Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Hughes, tarafından aydınlatılmıştır (Hughes, 1958). Son çalışmalar da Williams tarafından özetlenmiştir (Williams, 1983). Diazolama tepkimesinde temel basamak aminin nitrozolanmasıdır. Sekonder alifatik yada aromatik aminlerle tepkime bu basamakta durur. Primer aminlerle, oluşan nitrozaminler hızla diazonyum tuzuna dönüşür.

Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H₂SO₄ gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum iyonu (NO⁺) oluşur. Seyreltik asit koşullarında ortamdaki Y⁻ gibi bir nükleofille katılma ürünü oluşur. Bu katılma ürünü daha sonra amin ile tepkimeye girer. Bu nedenle HCl yada HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozil klorür yada bromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için protonlanmış nitroz asit iyonu, nitrit iyonları ile reaksiyona girerek nitrozolama reaktifi olan diazotrioksiti (nitroz asit anhidriti) oluşturur. Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile tepkimeye giren serbest amin değil amonyum iyonudur.

Peter Griess tarafından 1860 yılında 5 C de yapılan deneylerde, aromatik aminler nitroz asidi ile tepkimeye sokulduğunda azot gazı çıkışı izlenmiştir. Nitroz asidine gerek duyulduğu zaman, HCl veya H₂SO₄ maddeleri NaNO₂ ile muamele edilerek nitroz asidinin çözeltisi hazırlanıp, diazolanma tepkimelerinde bu şekilde yeni hazırlanmış olarak kullanılır. Asitlendirilmiş anilin çözeltisinin nitroz asidi ile tepkimesi aşağıdaki gibidir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1.. Anilin diazolanması.



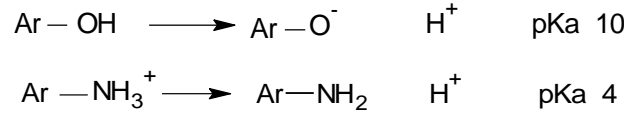
Şekil 1.2. Anilin diazolanması için kurulan düzenek.

1.1.3. Kenetlenme tepkimeleri

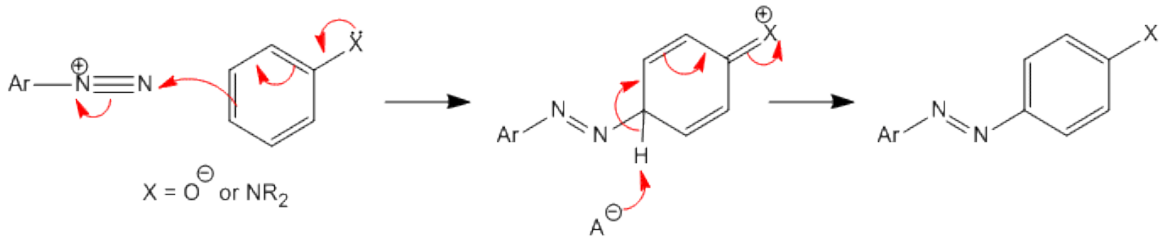
Diazonyum iyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği aromatik yerdeğiştirme tepkimeleri azo kenetlenme tepkimeleri olarak adlandırılır. Nükleofilik substrata ise kenetlenme bileşeni denir. Diazonyum iyonları göreceli olarak zayıf elektrofiller olduğu

için sadece $-OH$, $-NH_2$, $-NHR$ gibi elektron sağlayan grupları bulunan aromatik bileşikler kenetlenme bileşenleri olarak kullanılabilirler.

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



Diazo ve kenetlenme bileşiklerinin ortamın pH'sına bağlı olan bu dengeleri kenetlenme ve tepkimenin hızını etkilediğinden teknolojik açıdan da önemlidir. Kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşenine göre fenolat anyonu, enolat anyonu yada 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). Kenetlenme tepkimesinin mekanizması, nitrolama, halojenlenme, sülfolama gibi elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimelerinin mekanizmasıyla aynıdır. İlk basamakta elektrofil nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağla bağlanır ara ürün olarak bir σ -kompleksi oluşur. Daha sonraki basamakta baza bir proton transferi olur. Bu mekanizma, bir seri azo kenetlenme tepkimelerinin kinetik araştırmalarıyla da ilk kez Zollinger tarafından doğrulanmıştır (Zollinger, 1955). Aşağıdaki tepkime 2-naftol iyonunun kenetlenme mekanizmasını göstermektedir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Kenetlenme Tepkimesinin Temel Mekanizması.

Sistemdeki tüm proton alıcılar baz olarak etkiyebilir ve hız belirleyen proton transferini etkilerler. Baz eklenmesi tepkime hızını etkilemektedir. Bu yüzden kenetlenme tepkimesi tipik genel baz katalizli (OH⁻ iyonu katalizli) tepkimedir. Ortamın pH'sını değiştirmeksizin baz eklenmesi ön dengeleri değiştirmez, sadece kenetlenmeyi katalizler. Piridin ve homologlarının azo kenetlenme tepkimelerini katalizlediği bilinmektedir. Piridin eklenmesi hem kenetlenme hızını arttırmakta, hem de kenetlenme konumunu etkilemektedir (Freemann 1986).

1.2. Azo Boyar Maddeler

Boyar madde molekülleri, kromojen gruplarını içermektedir. Kromojen gruplar, kromofor adı verilen grupları içeren aromatik yapılardır. Kromofor renk veren anlamına gelmektedir. Kromofor içeren boyar maddelerin içerisinde en önemli yeri azo boyar maddeler teşkil eder. Azo boyalar en az bir tane N=N bağı içeren boyar maddelerdir. Azo boyalar genelde benzen ve naftalin halkaları içermektedirler (Zollinger, 1991). Yapısında bir veya birkaç azo grubu (-N=N-) olan bileşiklerdir. Azo boyalar en yaygın kullanılan boyar maddeleridir. Bu boyarmaddeler tekstil, lak-boya, poliografiya, lastik, deri, plastik materyaller, sentetik elyafların boyanmasında ve diğer sanayii alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Azo boyar maddeler, yapısındaki azo grubun sayısına bağlı olarak isimlendirilmektedirler.

- Mono - azo boyar maddeler: Bir azo grubu taşır.
- Di - azo boyar maddeler: İki azo grubu taşır.
- Tri - azo boyar maddeler: Üç azo grubu taşır.
- Poli - azo boyar maddeler: Üçten fazla azo grubu taşır.

Bu boyar madde grubu boyacılık ve basmacılıkta kullanılan bir çok boyar maddeyi içermektedir. Anyonik yapıdaki asit boyar maddeleri bu grup içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. Katyonik (bazik), reaktif, pigment, inkişaf ve lak boyar maddeler de bu grupta yer alabilmektedir. Substantif boyar maddelerin çok azı bu grupta yer almaktadır. Oksitlenebilen aminoazo boyar maddeleri de bu grup içerisinde bulunabilmektedir (Kurbanova ve ark., 1998; Seventekin, 1998).

1.2.1. Azo boyar maddelerin özellikleri

Azo boyar maddeler, yapısında amino- ya da oksijen-grup taşıdığından dolayı bazik veya asidik özellik göstermektedirler. Azo boyar maddelerin asidik özellikleri, molekül

yapısında sülf- grupları bulunduğunda yükselmektedir. Yapısında sülfogrup olan azo boyar maddeleri Na- tuzları (çözünen azo boyalar), Ba- ve Ca- tuzları olarak (çözünmeyen azo boyalar, laklar) kullanılmaktadırlar.Yapısında sülf- ve karboksil- grup olmayan azo boyar maddeler sudaçözünmez. Bu tip boyar maddeler, pigment boyar maddeler grubunda yer almaktadırlar. Ayrıca yağlarda çözünen azo boyar maddeler de bulunmaktadır. Bunlar yağlarda, alkollerde, benzende ve diğer organik çözücülerde ve suda çözünmektedirler. Bu boyaların yapısında sülf-, nitro- grupları ve halojenler bulunmamaktadır.

Azo boyar maddeler grubunda bütün renkli boyar maddeler (sarı, kırmızı, mor, mavi, yeşil, kahve, siyah) yer almaktadır. Azo boyar maddelerin kimyasal yapısı ile renk arasında bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Boyar madde molekülündeki azo-grupların sayısı arttığında renk şiddeti artmaktadır. Ayrıca, boyar madde molekülünde benzen türevleri yerine naftalin türevleri kullanıldığında, aynı zamanda boyar madde molekülünde -OH, -NH₂, -N(CH₃)₂, CH₃ gibi grupların sayısı arttığında, rengin şiddetinin arttığı belirtilmektedir. Azo boyar madde molekülünün yapısında sülf- veya karboksil- grupların olmasının renge hiçbir etki göstermediği belirtilmektedir (Kurbanova ve ark., 1998;Seventekin, 1998). Azo boyar maddelerin yapısındaki azo grupları, bağımsız aromatik halkalara bağlanmış durumdadır. Aromatik bileşiklerin yapısında bulunan azo gruplarının absorpsiyon spektrumlarında, absorpsiyon bantlarının düşük dalga boylarında olduğu (örneğin azometan bandı, 222-342 nm), azo grubunun güçlü bir kromofor olduğu, aromatik sistemlere bağlandıkları zaman absorpsiyon bantlarının görülebilir dalga boylarına (400-700 nm) kaydığı belirtilmiştir (Labudzinska ve ark.,1993).

1.3. Schiff Bazları

İlk kez 1864'te Alman kimyacı H. Schiff tarafından sentezlenen, bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren bileşiklere "Schiff Bazları" denir (Tüzün, 1996). Bu bileşikler ilk defa 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır (Ölmez ve Yılmaz, 1998). Bu koordinasyon bileşikleri açısından önemli bir olaydır. Çünkü o güne kadar bilim adamları -NH₂, H₂N-NH₂, C₂O₄⁻² ve CN- gibi küçük moleküllü ligandları kullanmak zorundaydılar. Bu bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir. Schiff Bazları aminotiyoller, o-aminofenoller, α-aminoasitler ve aminoalkollere, asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından türetilir (Şener, 1999). Schiff Bazları iyi bir azot donör ligandı (C=N-) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar

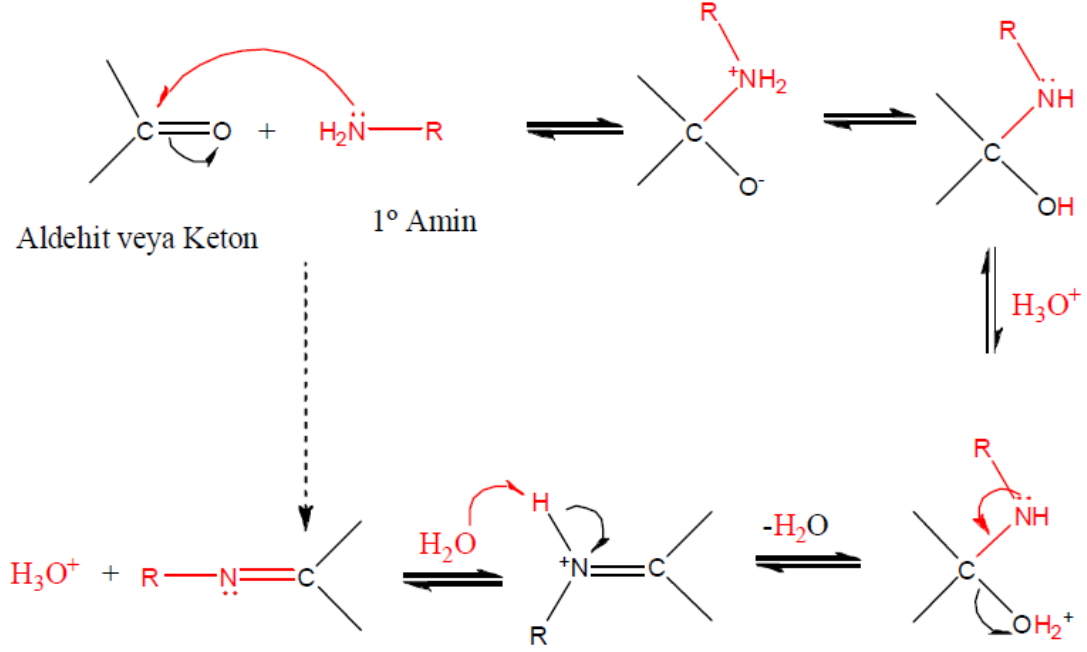
koordinasyon bileşiminin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff Bazlarının oldukça kararlı 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel 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 substituentleridir.

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 bulunduğu için, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdır (Oskay, 1990). Schiff Bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım sahası oldukça geniştir. Schiff Bazları, bazı ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetik, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Schiff Bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerinde çok çalışılan bileşiklerdir (Birbiçer, 1998). Ayrıca salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin kondenzasyonundan oluşan NR ve N-Ar salisilidenaminler çok komplike bir sistem olan pridoksal ve B1 vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı bir modeldir (Murty ve Reddy, 1981).

Kemoterapik özelliği nedeniyle ilaç sanayinde ve endüstride kullanma alanının olduğu bilinmektedir. Özellikleri arasında en önemli olan biyolojik sistemlerdeki aktivitelerdir. Bu aktiviteleri de eser elementlerle yaptıkları şelatlarından kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak; çok geniş farmakolojik aktiviteye sahiptirler. Schiff Bazları genelde 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 etkisi gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır (Burger, 1973; Erduran ve ark., 1997). Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, polimer oluşumunu 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 bulunabilir (Yazıcı ve Karabağ, 1988).

1.3.1. Schiff bazlarının sentezi

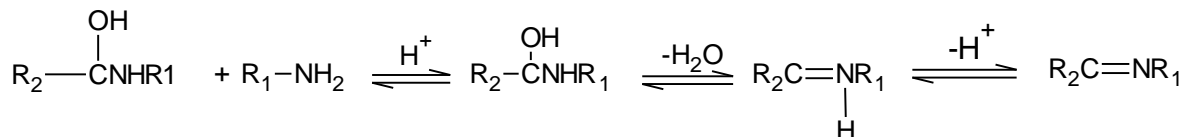
Schiff Bazları primer amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılarak su ayrılması sonucu elde edilebilir. Örneğin aminotioller, o-aminofenoller, amino asitler ve amino alkollere asetilaseton veya salisilaldehit ve benzerlerinin katılması ile elde edilebilir (Şekil 1.4).



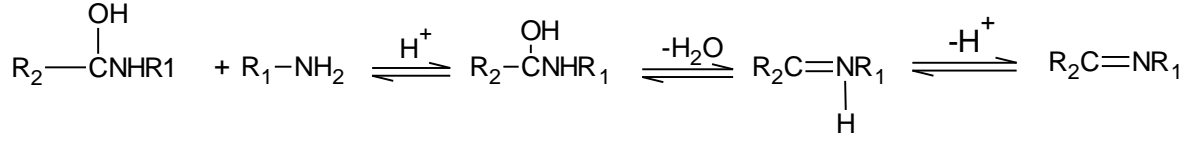
Şekil 1.4. Schiff Bazlarının sentezi.

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

1. Basamak katılma



2. Basamak ayrılma



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

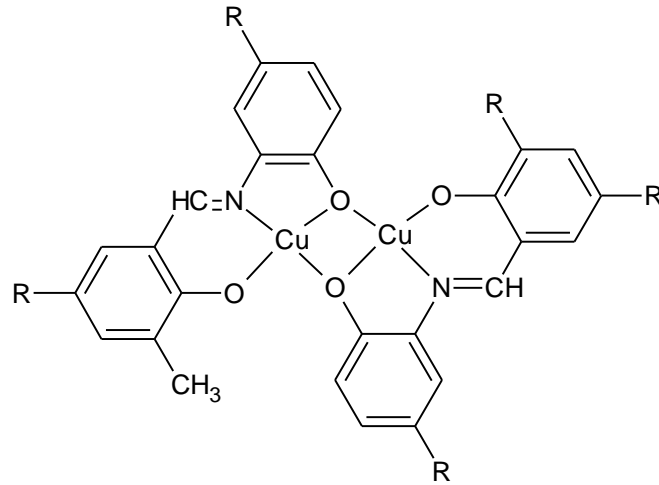
1.3.2. Schiff bazlarının metal kompleksleri

Schiff Bazlarının diğer adıyla iminlerin en karakteristik özelliklerinden birisi mevcut C=N grubunun metal iyonlarıyla kompleks oluşturmasıdır. C=N grupları zayıf bazik karakterli olduklarından metallerle kararlı kompleksler oluşturamazlar. Bu nedenle Schiff Bazlarının daha kararlı bir kompleks oluşturabilmesi için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir grubun bulunması gerekmektedir. Bu grup da tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır. Koordinasyon bileşiklerindeki 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 antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill ve ark., 1982; West ve ark.,1989; Zhu, 2004). Amin ve/veya karbonil bileşikler beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler (Bush, 1967). Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir (Wasiak, 1997).

Kompleks bileşiklerin teşekkülü esnasında kullanılan Schiff bazı ligandlarında eğer iki veya daha fazla koordinasyona giren grup var ise, “şelat“denilen halkalı kompleks bileşikler meydana gelmektedir. Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Tarafer ve Miah, 1986; Grama, 2002). Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde, polimerler için anti-statik madde olarak (Allan, McClay, 1992; Wei ve ark., 2004) ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Jack- Bean’in yaptığı çalışmada üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (Costmanga ve ark., 1992 ; El-Sonbati, 2002).

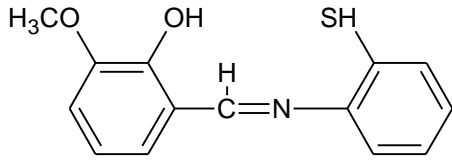
Geçiş metal iyonları ile süstitüe ve ansüstitüe o-aminofenol ve 5-süstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff Bazları incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülür (Şekil 1.5).



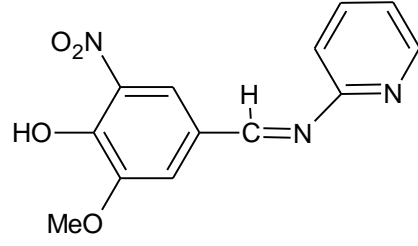
Şekil 1.5. Schiffbazı bakır kompleksinin bi nükleer hali.

1.3.3. Schiff bazlarının adlandırılması

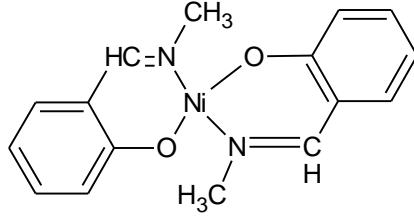
Schiff Bazlarının literatürlerde farklı şekillerde adlandırılmalarına rastlanmaktadır. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilaldiimin, benzilidenamin, imino veya salisiliden anilin şeklinde adlandırılmaktadır (Şekil 1.6).



3-metoksisalisiliden-2-aminotiofenol



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



Bis(N-metilsalisilaldimin)Ni(II)

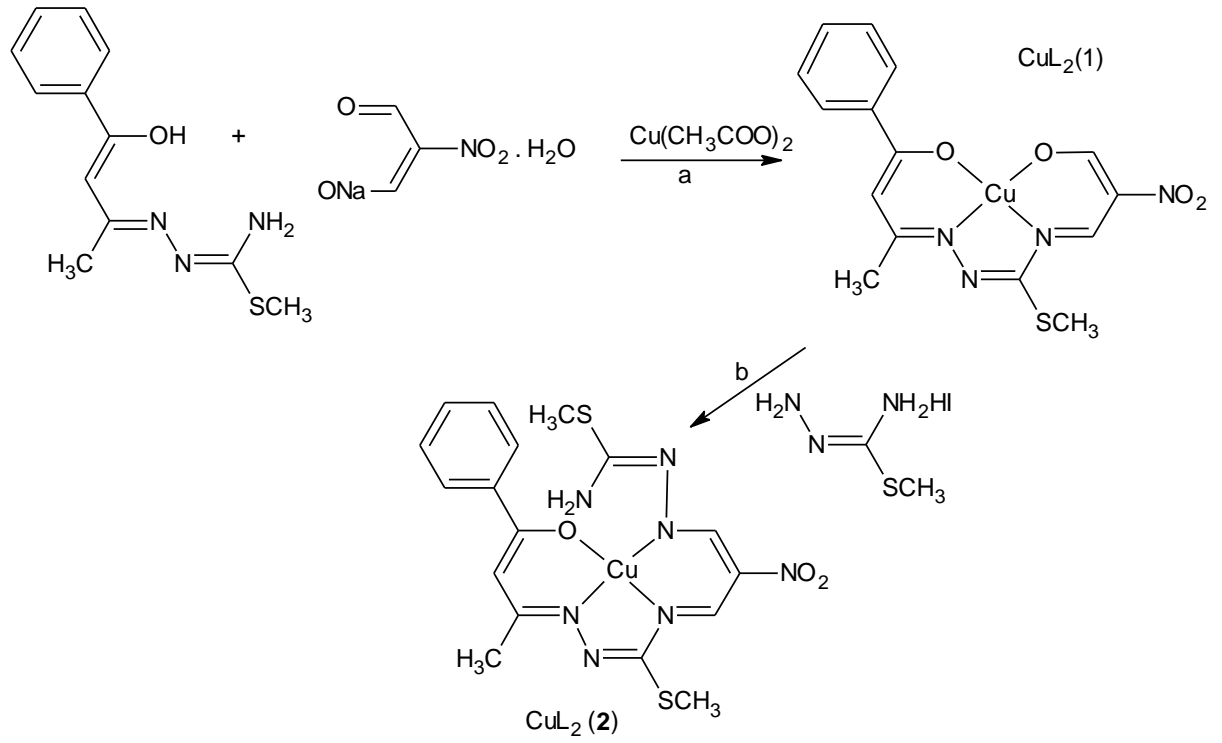
Şekil 1.6. Bazı bileşiklerin adlandırılması.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Son dönemlerde azo-azometin ligant ve bunların metal kompleksleri ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Aşağıda, bu çalışmaların bazıları verilmiştir.

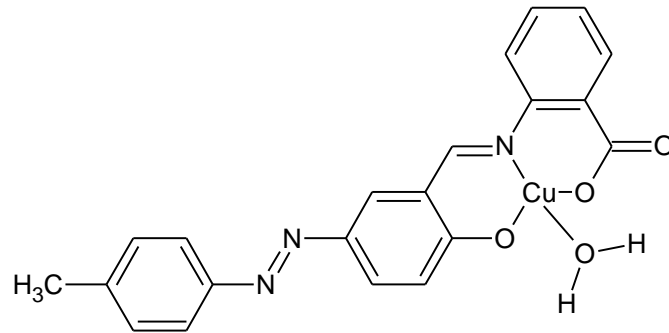
Cu(II) ve Ni(II) tuzları ile su ve amonyak ortamındaki Schiff bazı 6-amino-5-formil-1,3-dimetilurasil-benzolhidrazon (H_2BEZDO) arasındaki reaksiyon sonucu dianiyonik organik ligand içeren $Ni(BEZDO).H_2O.NH_3$, $Cu(BEZDO).H_2O.NH_3$ ve $[Cu(BEZDO)(H_2O)].H_2O$ kompleksleri elde edilmiştir. Bu bileşiklerin IR, elektronik ve EPR spektroskopisi ve magnetik özellikleri ölçülmüştür. $[Cu(BEZDO)(H_2O)].H_2O$ kompleksinin yapısı X-ray kırınım metod ile çözümlenmiştir. Cu(II) etrafındaki koordinasyon kare düzlem olarak ifade edilmiştir. Bu yapıda Schiff bazı N(6), N(51) ve O(52) atomları üzerinden üç dişli ligand olarak hareket ettirilmiş ve 2-5 ve 6 üyeli kelat halkaları oluşturulmuştur. Su molekülüne ait oksijen kure koordinasyonun tamamlanmasını sağlamış ve X ekseninde donör atomlar ile kompleks arasında herhangi bir etkileşim tespit edilmemiştir. Elde edilen kompleksin kristal yapısı sayısız tek boyutlu hidrojen bağ halkaları tarafından şekillendirilmiştir ve bu yapıya en yakın merkez metali 4.511 ve 3.585 Å mesafededir (Urena-Hueso ve ark., 2000).

Dört koordinatlı nötr bir $Cu^{II}NO_3$ kompleksi ile Schiff bazı ligandı, iki S-metiloziyosemikarbazit üniteleri ile benzolaseton ve nitromalondialdehit bir kalıp toplama ürünü iki adımda $Cu^{II}N_2O_2$ şelat ön maddesi ile sentezlenmiştir (Şekil 2.1) ve yapısı elementel analiz, IR, UV-Vis, ESR spektra ve manyetokimya ile tamamen karakterize edilmiştir. X-Ray analizi onun yapısal görevini onaylamaktadır. Ligand bir asiklik yapı yüzünden “4+1” tipini almış, S-metiloziyosemikarbazit ünitesinin metal ve amino grubu arasında bağ dışı etkileşim meydana gelmiştir (Gradinaru ve ark., 2004).



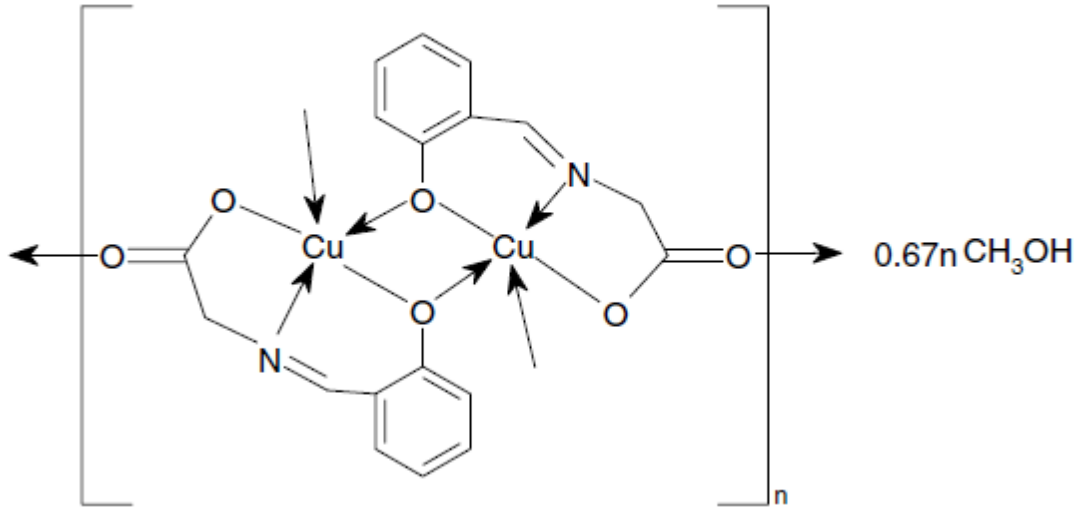
Şekil 2.1. Sentezlenen Schiff baz ligandı ve metal kompleksi.

5-fenil azo-salisilladehid ve *o*-amino benzoik asitten sağlanan yeni heterosiklik Schiff bazı ile Cu(II), Mn(II), Ni(II), ve Zn(II) metal kompleksleri oluşturulmuş (Şekil 2.2) 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) stokiyometri ile üç dişli (ONO) nötral şelatlar oluşturan ligantlar gibi davranmıştır (Refat ve ark., 2006).



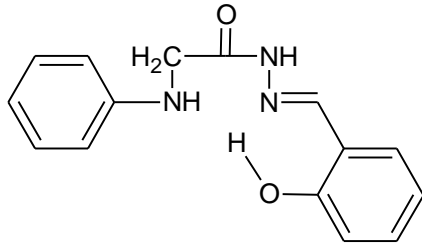
Şekil 2.2. Sentezlenen Cu-HL₃ koordinasyon bileşiği.

Salisilaldehid, glisin, *N*-(2-aminoetil) morfolin, 4-(2-aminoetil)fenil asit ve 4-(2-aminoetil) benzensulfamid bileşiklerinin yoğunlaşma reaksiyonu sonucu altı yeni geçiş metal kompleksi [$M = \text{Cu(II)}$, Ni(II) ve Mn(III)], üç dişli (H_2L^1 , HL^2) ve iki dişli (HL^3 , HL^4) Schiff bazı ligandları sentezlenmiş olup Şekil 2.3’de verilmiştir. Daha sonra yapısı tek-kristal X-ray ile analiz edilmiştir. 1-6 Komplekslerinin Jack Bean ureaz ve ksantin oksidaz (XO) olan etkilerini değerlendirmiştir (Li ve ark., 2007).

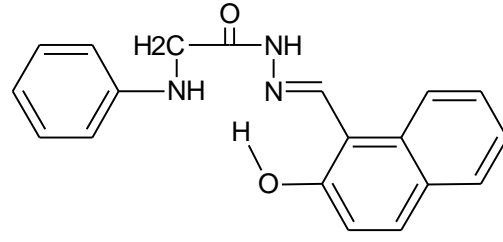


Şekil 2.3. Metal kompleksinin yapısı.

Salisidin-*N*-anilin-*o*-asetohidrazin (H_2L^1) ve 2-hidroksi-1-naftilidin-*N*-anilin-*o*-asetohidrazin (H_2L^2) (Şekil 2.4) ve onların Fe(III) , Mn(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiş IR, elektronik spektrum, molar iletkenlikleri magnetik süsebtibilite ve ESR ile karakterize edilmiştir. Mononükleer kompleksler molar oranları 1:1, 1:2 ve 1:3 (M:1) ile oluşturulmuştur. IR çalışmaları çeşitli şelasyon şekilleri ortaya koymaktadır. EMS ve magnetik süsebtibilite ölçümleri gösteriyor ki H_2L^1 in Fe(III) , Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri oktehdral geometriye sahiptir. Öte yandan H_2L^2 ‘ın Cu(II) kompleksleri tetrahedral yapıya ayrıldı. Cu(II) kompleksleri kare düzlemsel stereokimyaya sahiptir. Oda sıcaklığında bakır komplekslerinin ESR parametreleri hesaplandı. Bakır kompleksleri için (g) değeri kanıtıyor ki Cu-O ve Cu-N bağı çok yüksek bir kovalent bağıdır.



Salisidin-N-anilinoasetohidrazin

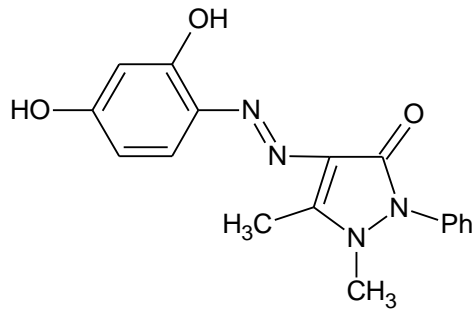


2-hidroksi-1-naftilidin-N-anilinoasetohidrazin

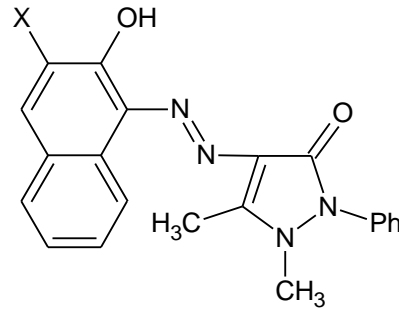
Şekil 2.4. H_2L^1 ve H_2L^2 ligantlarının kimyasal yapısı.

Azo ve azometin grupları içeren azo Schiff bazı ligand sentezi için yeni bir yöntem, bir Schiff bazlı maddeden çıkılarak geliştirilmiştir. Başlangıç maddesi, 3-aminofenolden türetilen *N*-4-metoksibenziliden-3-hidroksi-fenilamin seçici bir diazonyum iyon ile birleştirildi. *Paraseçicilik* hidroksil grubunun yönlendirici etkisiyle kontrol edilmiştir. Ligand ve nikel(II) kompleksinin yapıları, element analiz, IR ve UV-Vis spektroskopisi ile belirlenmiştir. Analitik ve spektral veriler, (M:L=1:0) oranında, mononükleer metal kompleksinin oluştuğunu ve kare düzlemsel bir geometri de olduğunu göstermiştir (Oforka ve ark., 2007).

Yeni hidroksi antipridin azo boyar maddeleri (Şekil 2.5) ve bu boyar maddelerin Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerini sentezlemiş ve sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarını spektroskopik yöntemler kullanarak aydınlatmışlardır (Gaber ve ark., 2007).



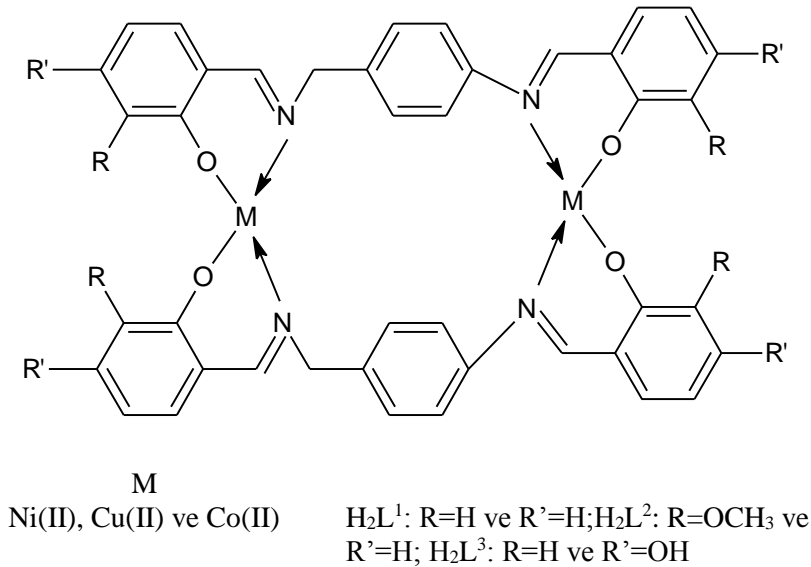
(L^1)



X= H(L^2), X= COOH (L^3)

Şekil 2.5. Hidroksi Antipridin Azo Boyarmaddeleri.

4-aminobenzilamin ile salisilaldehit türevlerinin kondenzasyondan elde edilen üç farklı Schiff Bazı ligandı analitik ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Sentezlenen ligandların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri sentezlenmiş olup yapıları Şekil 2.6'da verilmiştir. 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., 2009).



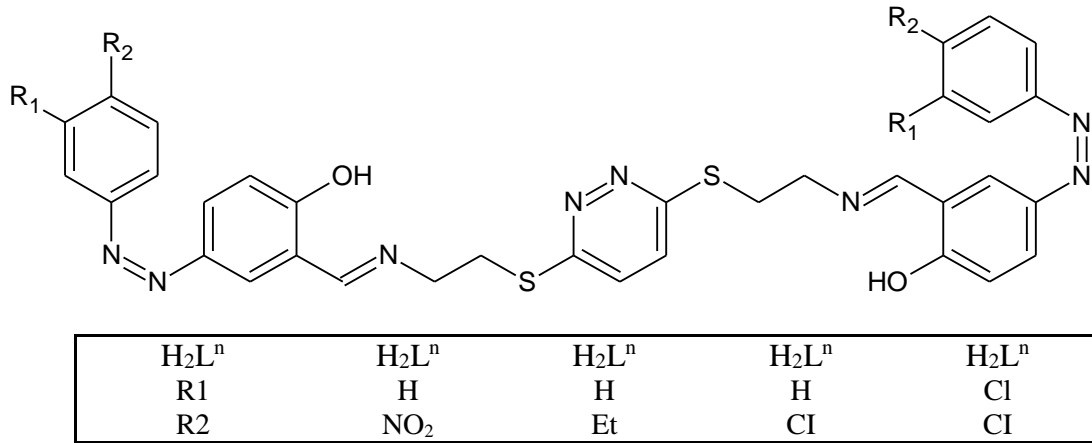
Şekil 2.6. 4-aminobenzilamin ile salisilaldehit türevlerinden elde edilen Schiff bazlarının Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin yapıları.

Bis(2-(piridin-2-ylimino)fenil)-4,4'-(diazeno-1,2-diyl)dibenzoat (BPPD, L) adlı yeni bir hetero halkalı azo Schiff bazı ve bunun Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları ile metal kompleksleri hazırlanmış ve IR, NMR and elemental analiz sonuçları ile yapıları aydınlatılmıştır. Heterohalkalı ligand ve metal komplekslerinin *Staphylococcus aureus* (gram pozitif) ve *Escherichia coli* (gram negatif) bakterilerine karşı, antibakterial, *Aspergillus niger* ve *Candida albicans* mantarlarına karşı da antifungal aktiviteleri araştırılmıştır. Sonuçlar, metal komplekslerin liganda oranla daha yüksek antimikrobiale aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Antimikrobiale aktivite sırası ise Cu(II)L > Zn(II)L > Ni(II)L > Co(II)L > L şeklinde bulunmuştur (Kumarve Chaudhary, 2010).

N-salisilidin 2-aminopiridin (L1H) ve Cu(NO₃)₂.3H₂O bileşiklerinin kendi kendine birleşmesi sonucu [Cu₄(L1)₄(NO₃)₃(CH₃OH)][Cu(L1)(NO₃)₂](2-aminopiridinyum)(NO₃).5CH₃OH bileşiği oluşmuştur. Oluşan bu bileşik asimetrik (2x2)

ızgara gibi katyonik yapılardan oluşmaktadır ve bu kompleks yapı Cu(II) tek nükleer anyonları ile kristalleşebilir. Bu dikkat çekici tetranükleer birim üç penta-koordineli ve bir hekza-koordineli Cu(II) bölgesi göstermektedir. Bu dörtlü yapı ikili alkokso köprü üzerinden Cu(II) iyonları arasında güçlü anti-ferromagnetik eşleşme ($J=-340(2) \text{ cm}^{-1}$) açığa çıkmıştır. L1H kompleksinin $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksi ile farklı şartlarda reaksiyonu sonucu daha simetrik bir yapıya sahip olan ızgara tipi tetranükleer kompleksi $[\text{Cu}_4(\text{L1})_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2](2\text{-aminopiridinyum})(\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})(2)$ sentezlenmiştir. Başka bir donör ligand varlığında (L2H=N-salisiliden3-aminometilpiridin), bir dinükleer kompleks olan $[\text{Ni}_2(\text{L2})_2(\text{L2H})_2(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (3)'de hazırlanmıştır (Robert ve ark., 2010).

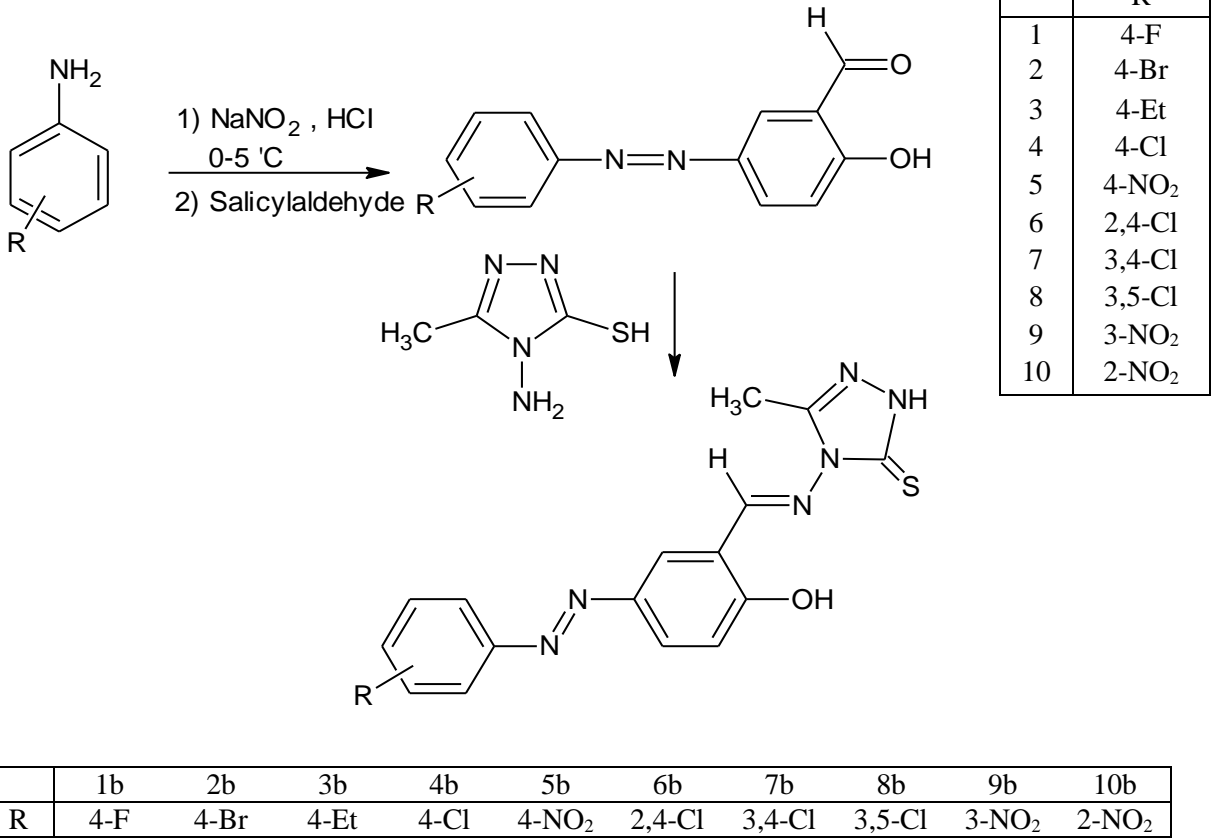
Yeni Cu(II) kompleksleri mavi-mor ışıklı dalga boyu absorpsiyonlu bakır iyonları asiklik azo-azometin pridazin temelli ligandların doğrudan reaksiyonları kullanılarak sentezlenmiştir (Şekil 2.7). Hazırlanmış kompleksler elemental analiz, spektroskopik metodlar ve termal analizler kullanılarak karakterize edilmiştir. Hazırlanmış komplekslerin 200-800 nm dalga boylarında absorpsiyon özellikleri ve ayrıca komplekslerin maksimum absorpsiyon üzerindeki farklı etkileri incelenmiştir. Termalgravimetrik sonuçlar bütün komplekslerin 270-320 °C kadar kararlı olduğunu göstermiştir (Khanmohammadi ve Darvishpour, 2011).



Şekil 2.7. Sentezlenen ligantların genel yapısı.

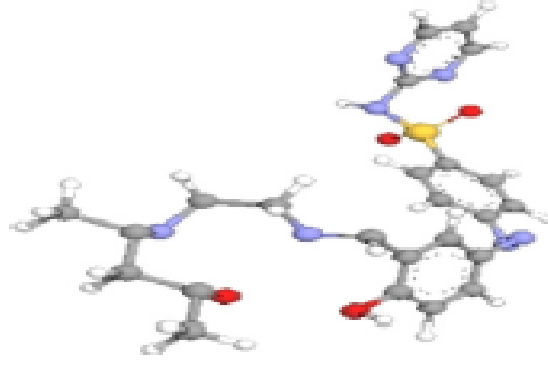
Monoiminlenmiş 1,2,4-triazol esaslı azo-azomethine boyaların yeni bir serisi, 4-amino-3-metil-5-merkpto-1,2,4-triazol ile sübtütiye azo grubu içeren salisilaldehitin kondensasyonu ile sentezlenmiş ve genel sentez reaksiyonu Şekil 2.8' de gösterilmiştir. Elde edilen boyaların kimyasal yapıları, elementel analizlerin yanında, FT-IR, UV-Vis ve

^1H NMR spektroskopik metodları ile karakterize edilmiştir. Boyaların DMSO ortamında elektrokimyasal davranışları, siklik voltametri ile 5 farklı tarama hızında araştırılmıştır. Boyaların solvatokromik özellikleri de polariteleri farklı, 4 organik çözücü içerisinde araştırılmıştır. Ayrıca DFT ile boyaların ^1H kimyasal shieldingleri çalışılmıştır (Khanmohammadi ve ark., 2012).



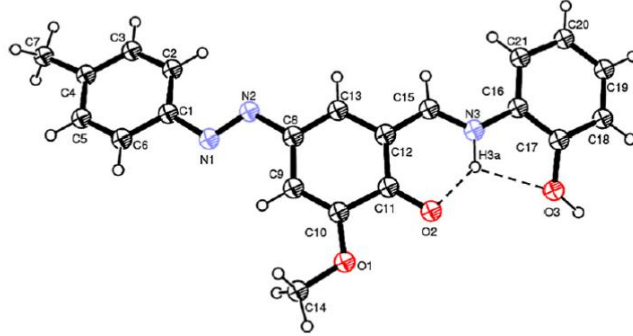
Şekil 2.8. 1,2,4- triazol esaslı azo-azometin ligandının genel sentezi.

Azosulfapirimidine'den yeni Schiff bazı türü ligandlar ve bunların Cu(II) and Mn(II) iyonları metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları, elementel ve termal çalışmalar, iletkenlik ölçümleri IR, elektronik ve EPR spektroskopisi gibi analitik ve spektral yöntemlerle karakterize edilmiştir. Ligandın 3D modelleme çalışmaları (Şekil 2.9), azo grubunun kompleks oluşumuna katılmadığını, azometin grubunun etrafında elektron yoğunluğunun çok daha yüksek olduğunu, dolayısı ile bu grupların koordinasyon bağı oluşturduğu belirtilmiştir. Geometrik yapılar, metal iyonlarının ve Schiff bazı ligandlarının doğasına bağlıdır. Termo kinetik parametreler hesaplanmış ve sonuçlar tartışılmıştır. Ligandların ve komplekslerin bazı bakteri ve mantarlara karşı, biyolojik aktiviteleri de incelenmiştir (Abdelrazak ve ark., 2012).



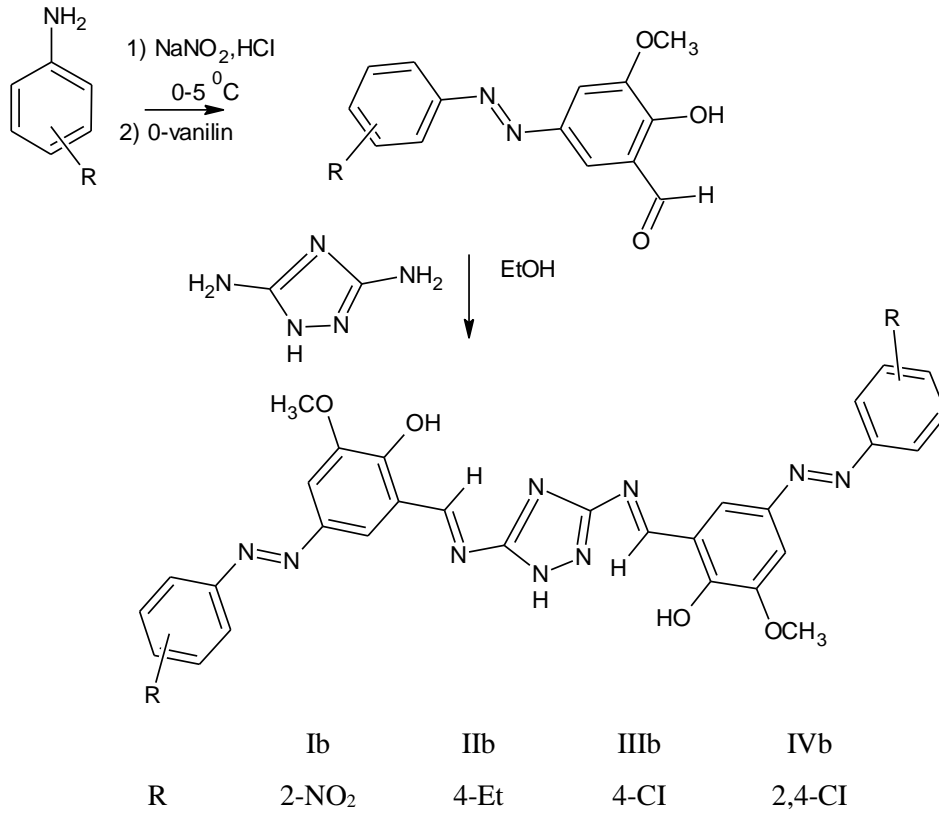
Şekil 2.9. Ligandın 3D modelleme çalışması.

(Z)-4-[(E)-p-tolildiazeil]-6-[(2-hidroksifenilamino)metilen]-2-metoksisiklohekza-2,4-dienon bileşiğinin moleküler yapısı ve spektroskopik özellikleri X-ışını kırınımı, FT-IR ve Uv-vis spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. X-ışını difraksiyonu ve FT-IR analizleri katı hal içinde keto formunun varlığını ortaya koymaktadır. Hazırlanan ligandın kristal yapısı, Şekil 2.8’de verilmiştir (Odabaşoğlu ve ark., 2012).



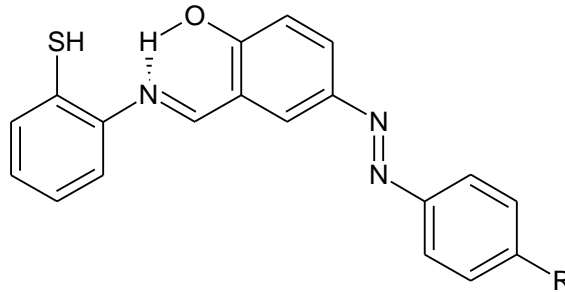
Şekil 2.10.Sentezlenen bileşiğin kristal yapısı.

Dört yeni 1,2,4-triazol-bazlı azo boyarmaddeler, 3,5-diamino-1,2,4-triazol ile o-vanilin öncülerinin kondensasyonu ile azo azometin türevleri sentezlenmiş, hazırlanan bileşikler, IR, Uv-vis ve ¹H NMR spektroskopik yöntemlerinin yanı sıra element analiz ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan bileşiklerin ısıl özellikleri termogravimetrik analiz ile incelemiştir. Sonuçlar çerçevesinde bileşiklerin, 225 °C’ye kadar stabil olduğunu göstermektedir. Ayrıca, sentezlenen maddelerin Uv-vis spektrumları üzerine zaman ve DMSO-EtOH karışımları da dahil olmak üzere çeşitli faktörlerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen bileşik Şekil 2.11’de verilmiştir (Khanmohammadi ve Erfantalab, 2012).



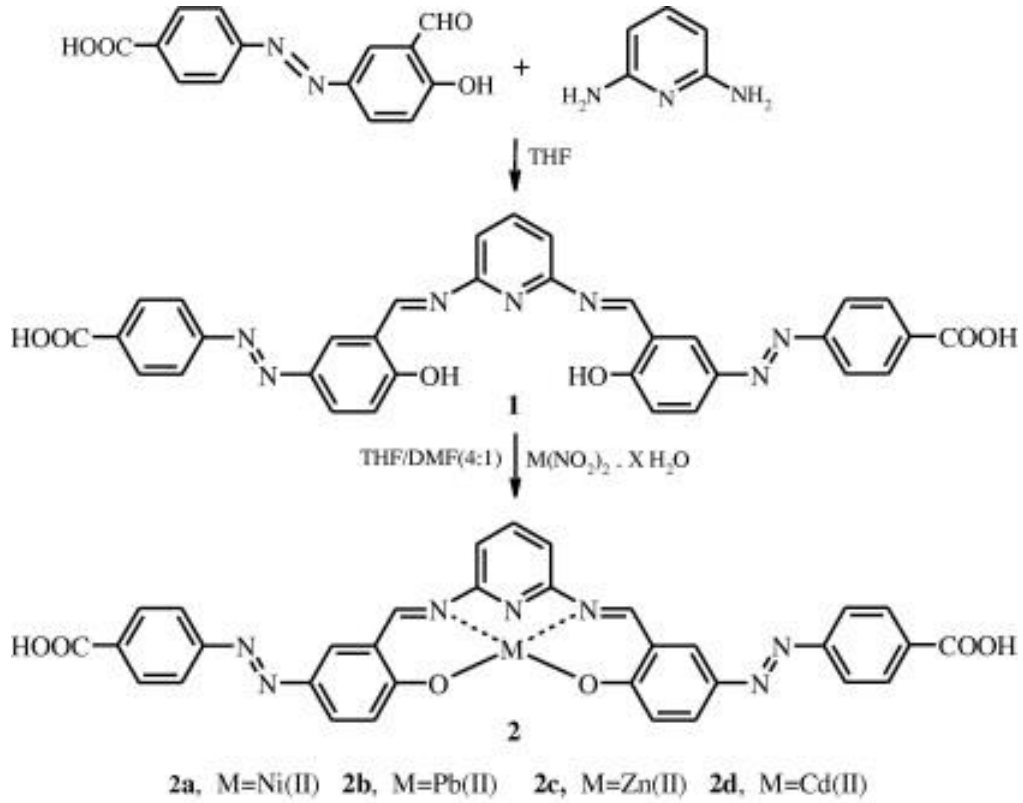
Şekil 2.11. 1,2,4-triazol-bazlı azo-azometin türevlerinin yapısı.

2-aminotiyofenol ile azo kenetlenmiş 2-hidroksi-5-(arildiazenil)benzaldehyd'in kondensasyonu ile yeni azo-azometin boyalarının sentezi yapılmıştır (Şekil 2.12). UV-vis spektrumları, sentezlenen bileşiklerin pozitif solvatokromizm özelliği göstermekte olduğunu ve bunun da çözücü, pH ve sıcaklığa bağlı olarak değişmekte olduğu ifade edilmiştir. Bu bileşiklerin bazıları, antibakteriyel ve antioksidant aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur (Kakanejadifard ve ark., 2013).



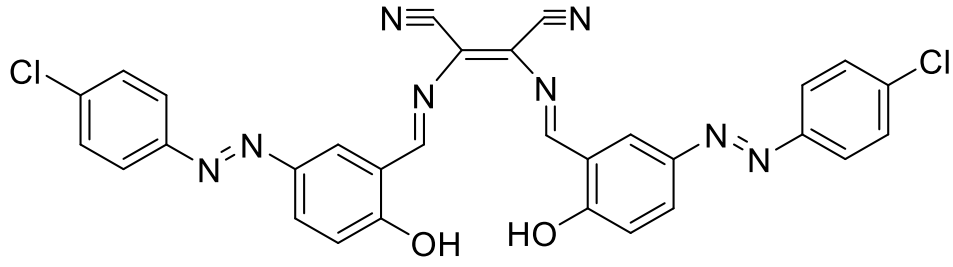
Şekil 2.12. Yeni azo-azometin boyalarının sentezi.

2,6-diaminopiridine ile 4-((3-formil-4-hidroksifenil)diazenil)benzoik asidi, metanol içerisinde kondenzasyonu ile 4,4'-(1E,1'E)-(3,3'-(1E,1'E)-(piridin-2,6-diylbis(azan-1-yl-1-ylidene)))bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-hidroksi-3,1-fenilin)bis(diazene-2,1-diyl)dibenzoik asid (**1**) Schiff bazı sentezlenmiştir. Bileşik potansiyel olarak N, O çok dişli şelatlaştırıcıdır. Metal ligant oranı 1:1 ve 1:3'e kadar kararlı kompleksler oluşturulabilir. Bu çalışmada, Ni(II), Pb(II), Zn(II) and Cd(II) iyonlarının uygun metal tuzları ile ligandın etkileştirilmesi neticesinde 1:1 Schiff bazı kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.13). Schiff bazı ligandının ve metal komplekslerinin yapıları, elemental analiz, kütle, IR, UV-Vis., ¹H ve ¹³C NMR spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir (Kakanejadifard ve ark., 2013).



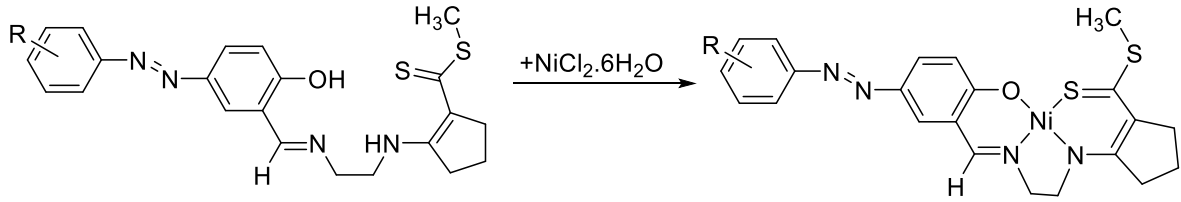
Şekil 2.13. Azo-azometin dibenzoik asit-bazı sentezi ve onun metal kompleksleri.

2,3-bis(5-(4-klorofenil)diazenil)-2-hidroksi benzilid enamino) maleonitril (CDHBDMN)ligandının VO(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), ve Zn(II) iyonları ile yeni metal kompleksleri sentezlenmiş (Şekil 2.14) ve yapıları analitik ve fizikokimyasal tekniklerle (elementel analiz, molar iletkenlik, UV, IR, EPR, ¹H-NMR, spektral, magnetik susseptibilite ve SEM) aydınlatılmıştır (Anitha ve ark., 2013).



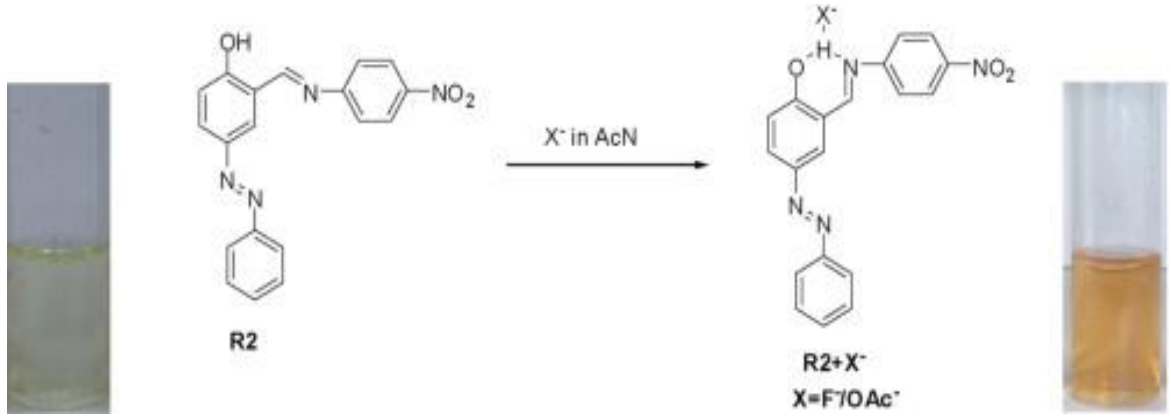
Şekil 2.14.2,3-bis(5-(4-klorofenil)diazenil)-2-hidroksibenzilidenamino)maleonitril

5 yeni azo-azometin ligandı ve bunların Ni(II) metal kompleksleri hazırlanmıştır. Elde edilen bu bileşikler, elementel analiz, IR, UV-Vis, ^1H NMR spektroskopi gibi analitik ve spektral yöntemlerle karakterize edilmiştir. Öte yandan (metil 2-(2-((E)-2-hidroksi-5-((E)-p-tolildiazenil)benzilidenamino)etilamino)siklopent-1-enekarbodithioato)nikel(II) ve (metil2-(2-((E)-5-((E)-(4-klorofenil)diazenil)-2-hidroksibenzilideneamino)etilamino)siklopent-1-enekarbodithioato)nikel(II) komplekslerinin yapıları, X-ray kristallografi tekniği ile belirlenmiştir. Aynı zamanda sentezlenen bileşiklerin siklik voltagramları incelenmiştir. Şekil (2.15)'de Ni(II) komplekslerinin genel sentez reaksiyonları verilmiştir (Menati ve ark., 2013).



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

4-[(E)-fenildiazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenol ve 2-{(E)-[(4-nitrofenil)imino]metil}-4-[(E)-fenildiazenil].fenol adlarında iki kolarimetrik sensör bileşiği iki aşamada sentezlenmiş ve yapıları karakterize edilmiştir (Şekil 2.16) Bu reseptörlerin Halit iyonları ile etkileşimi, kolarimetrik, UV-Vis ve NMR çalışmaları ile tayin edilmiştir. Reseptör 1, 2'deki hidroksil grubu ve reseptör 2'deki nitro grubunun varlığına bağlı olarak her iki sistem de yoğun sarı ve kırmızı renk değişiklikleri ile florür ve asetat iyonları için mükemmel bir seçicilik ve hassasiyet göstermiştir. Sensörlere, florür ve asetat iyonu eklenmesi ile renkleri açık şekilde değişir ve CH_3CN çözeltisi içinde çıplak gözle bile fark edilebilir. Reseptör 1 ve 2 sentezi renk değişimi şekli de gösterilmiştir (Reena ve ark., 2013).

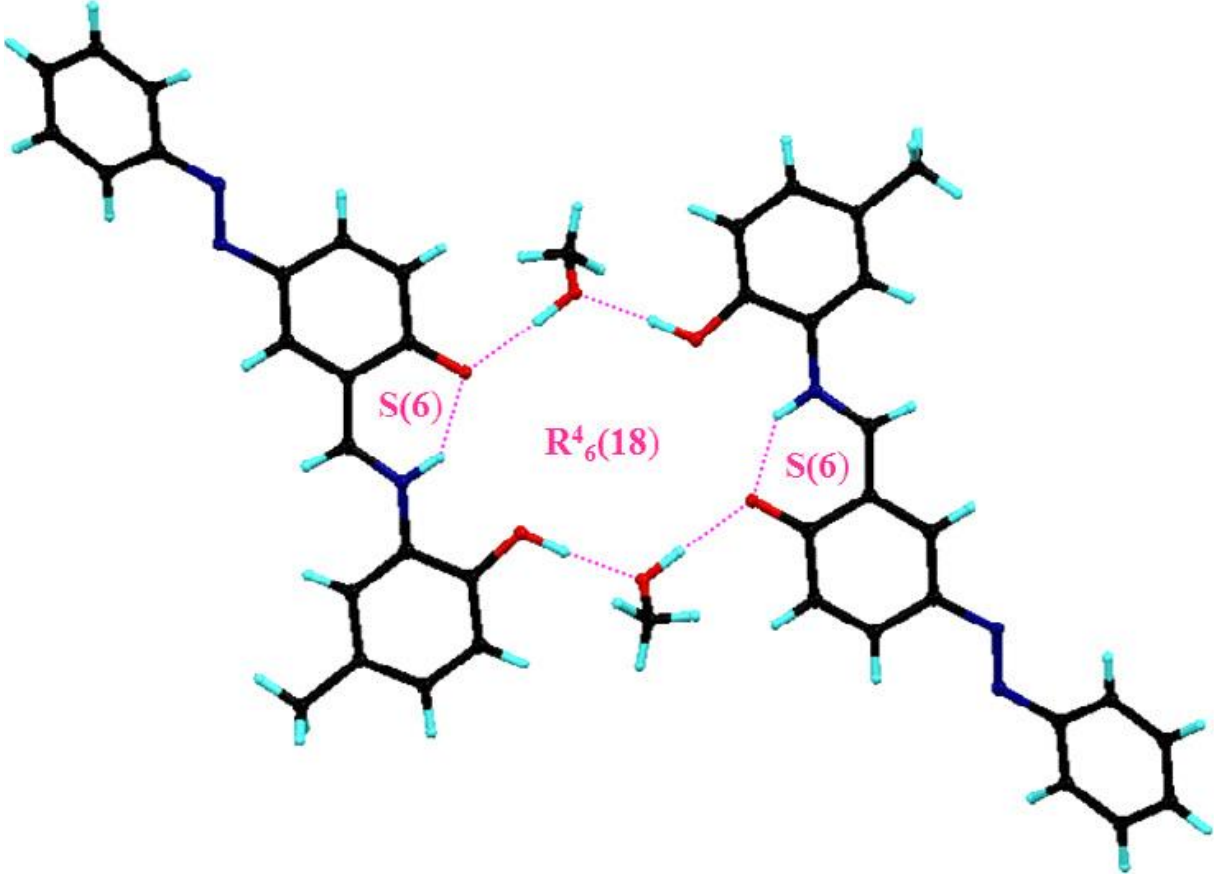


Receptor 1: R= H
 Receptor 2: R= NO₂

Şekil 2.16. Reseptör 1 ve 2 sentezi.

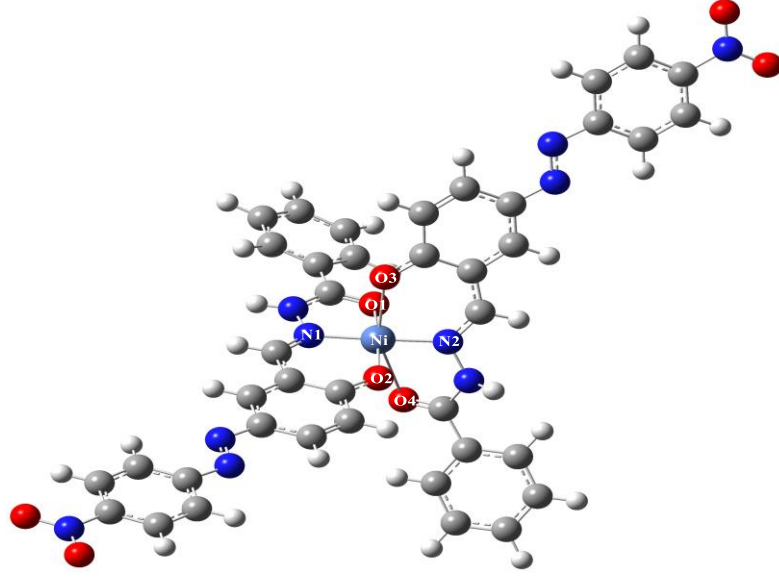
2-hidroksi-5-[(E)-fenildiazenil]benzaldehyd ile 2-amino-4-metilfenol bileşiklerinin metanol içinde yoğunlaşma reaksiyonu sonucunda yeni bir boyar madde olan 2-[(E)-[(2-hidroksi-5-metilfenil)imino]metil]-4-[(E)-fenildiazenil]fenol bileşiği elde edilmiştir. Boyar madde özellikleri erime noktası, element çözümü, FT-IR, ¹H, ¹³C NMR ve kütle spektroskopisi çalışılarak karakterize edilmiştir. Boyar maddenin yapısı X-ray difraksiyon çalışılarak tespit edilmiştir. X-ray'a ait veriler boyar maddenin kristallerinin monoklinik group P2_{1/c} yapısında olduğunu ve hücre boyutlarının a=18.541(2)Å, b = 4.7091(5)Å, c=20.586(2)Å, V=1761.5(3) Å ve Z=4 olduğunu göstermiştir. Boyar madde katı hal yapısında azo-enamin tautomer bulundurmaktadır. Moleküller arası hidrojen bağları sonucu R₆⁴(18) hidrojen bağları yapısında, boyar madde molekülleri dimerleşme şeklinde iki molekül metanol ile birleşerek kristalleşirler. Sentezlenen maddenin moleküller arası hidrojen bağları Şekil 2.17' de verilmiştir. Buna ilaveten moleküller arası keto-amin hidrojen bağları (NH—O) söz konusudur ve bu bağın mesafesi 2.6172(17) Å'dur. B3LYP metodu, 6-311++G(d,p), 6-31G ve 3-21G bazları ile birlikte kullanılarak gaz fazında mümkün olabilecek 3 tane optimize edilmiş tautomer yapısı elde edilmiştir. Elde edilen boyar maddenin termal özellikleri termalgravimetrik analiz yöntemiyle incelenmiştir ve bu inceleme sonucunda alınan sonuçlar yapının 172 °C'ye kadar stabil olduğunu göstermiştir. Buna ilaveten üretilen boyar maddenin patojenik özellikleri duyarlı organizmalarla incelenmiştir ve bu bakteriler *Bacillus cereous*(ATCC 33019) ve *Staphylococcus aureus*(ATCC 25923) gram pozitif bakteri, *Escherichia coli*(ATCC 11229), ve *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 13883) gram negatif bakterilerdir. Bu patojenik özelliklerin tespiti ile ilgili çalışmanın sonuçları hazırlanan boyar maddenin gram pozitif bakterilere (*Bacillus cereous* ve *Staphylococcus aureus*) karşı antibakteriyal aktiviteler

gösterdiğini fakat gram-negatif bakterilere (*Escherichia coli* ve *Klebsiella pneumonia*) karşı herhangi bir aktivite göstermediğini ortaya koymuştur (Köse ve ark., 2013).



Şekil 2.17. Sentezlenen maddenin moleküller arası hidrojen bağları.

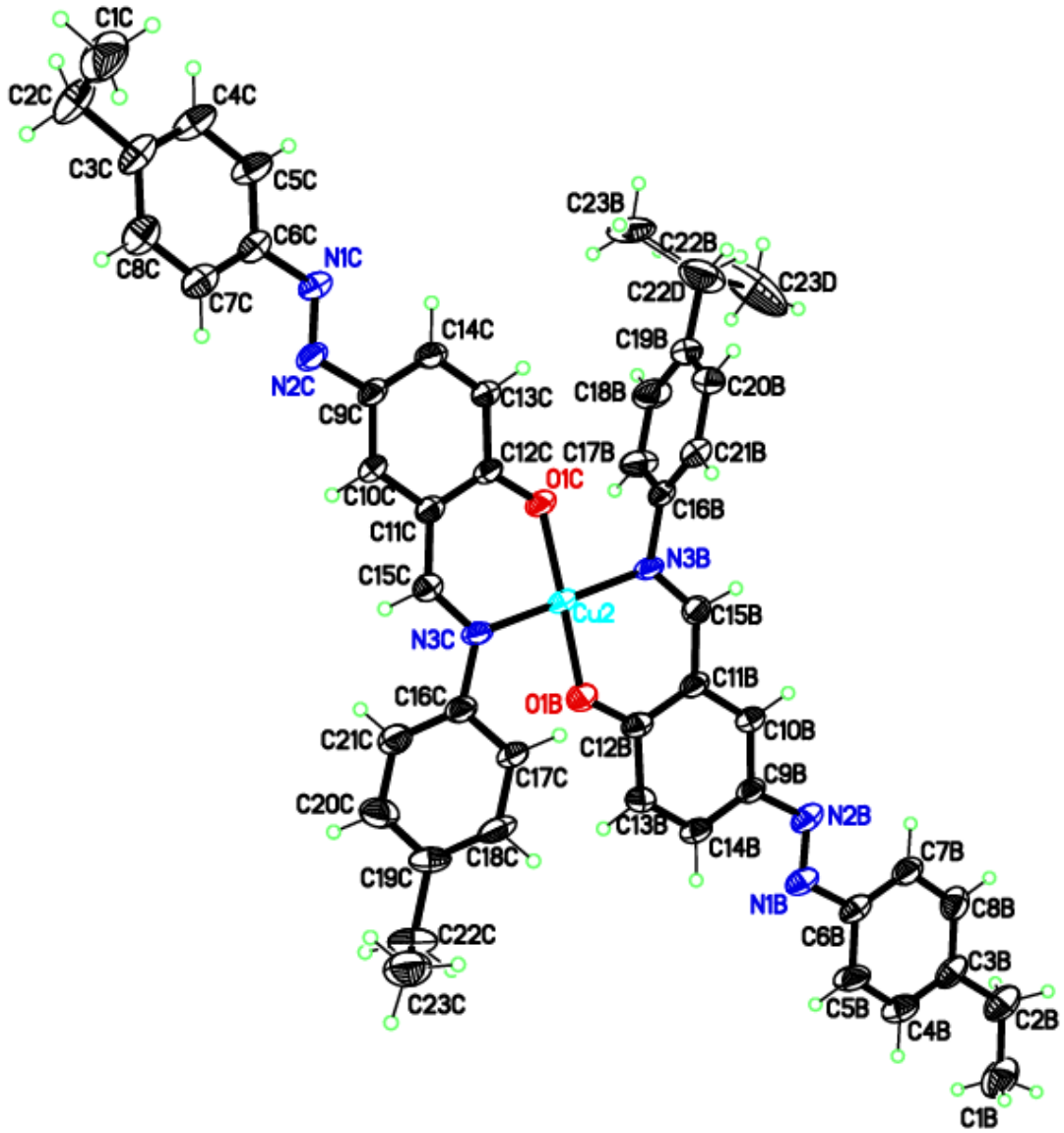
Tridentat yeni bir ligand ve bazı geçiş metal iyonları ile (Şekil 2.18'de Ni(II) kompleksinin teorik değerlere göre bulunan yapısı verilmiştir) metal kompleksleri sentezlenmiştir.



Şekil 2.18. [Ni(sb)₂] Kompleksi (B3LYP/LANL2DZ) gaz fazı.

Elde edilen ligand ve metal komplekslerin yapılarının analizinde, çeşitli analitik ve spektral yöntemler kullanılmıştır. Teorik olarak ligand ve komplekslerin bazı özellikleri araştırılmıştır. Sentezlenmiş bileşiklerin tek kristalleri elde edilememiş ve toz kırınımı X ışını özellikleri incelenmiştir. Ayrıca genotoksik özellikleri araştırılmıştır (Bitmez ve ark.,2014).

Yeni bir azo-azometin ligandı ve bunun Ni(II), Cu(II) metal kompleksleri sentezlenmiş yapıları aydınlatılmıştır. Ligand ve bakır(II) kompleksin tek kristalleri elde edilerek yapıları belirlenmiştir. Aşağıda bu kompleksin belirlenen yapısı verilmiştir (Şekil 2.19). 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 ve Kurtoğlu, 2014).



Şekil 2.19. Azo-azometin ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

- **ACN (Asetonitril):** Çözünürlük testinde kullanılan bu madde Merck firmasından alınmıştır.
- **Anilin:** Azo sentezinde kullanılmış olup Merck firmasından temin edilmiştir.
- **Bakır(II)klorür dihidrat (CuCl₂.2H₂O):** Merck firmasından temin edilen bu madde [Cu(as-2Cl_a)₂].4H₂O.MeOH ve [Cu(as-4Cl_a)₂].MeOH, komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır.
- **DMF (N,N-Dimetilformamit):** Merck firmasından sağlanan madde çalışmada çözücü olarak kullanılmıştır.
- **DMSO (Dimetilsülfoksit):** Merck firmasından satın alınan madde, çözücü olarak kullanılmıştır.
- **DCM (Diklormetan):** Bu madde Merck firmasından temin edilmiş olup çözünürlük testinde kullanılmıştır.
- **Etil alkol (C₂H₅OH):** Merck firmasından sağlanan madde çözücü olarak kullanılmıştır.
- **Hidroklorik asit (HCl):** Anilinindiazolama reaksiyonunda kullanılmış olup Merck firmasından alınmıştır.
- **Kloroform (CHCl₃):** Merck firmasından temin edilen bu madde sentezlenen maddelerin çözünürlük tayinlerinde kullanılmıştır.
- **Metil alkol (CH₃OH):** Merck firmasından satın alınmıştır. Çözücü olarak kullanılmıştır.
- **Nikel(II)asetat tetrahidrat [Ni(CH₃COO)₂.4H₂O]:** Bu madde [Ni(as-2Cl_a)(CH₃COO)(H₂O)].H₂O.MeOHve [Ni(as-4Cl_a)(CH₃COO)(H₂O)].2H₂O.MeOH komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
- **Sodyum hidroksit (NaOH):** Kenetleme reaksiyonunda kullanılmış olup, Merck firmasından temin edilmiştir.
- **Sodyum nitrit (NaNO₂):** Diazonyum tuzu sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.

- **2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (C₈H₈O₃):** Merck firmasından temin edilen bu madde as simgeli azo aldehit sentezinde kullanılmıştır.
- **2-kloranilin:** Belirli oranlarda aldehit ile reaksiyonu sonucu ligant eldesinde kullanılmıştır.
- **4-kloranilin:** Belirli oranlarda aldehit ile reaksiyonu sonucu ligant eldesinde kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan araç ve gereçler

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.

Etüv: KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan WON-50 cihazı kullanılmıştır.

¹H 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.

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

Kriyostat: KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Polyscience 9105 cihazı kullanılmıştır.

pH: Metre: MACHEREY-NAGEL prim renk sabit pH test şeritleri kullanılmıştır.

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

X-Ray Çalışmaları: X-Ray kristallografisi için veri toplama işlemi Bruker APEX2 CCD diffraktometresi kullanılmış olup veri indirgeme işlemi Bruker SAINT cihazı ile tamamlanmıştır. Yapıları çözme ve rafine etme işlemi için ise SHELXTL kullanılmıştır.

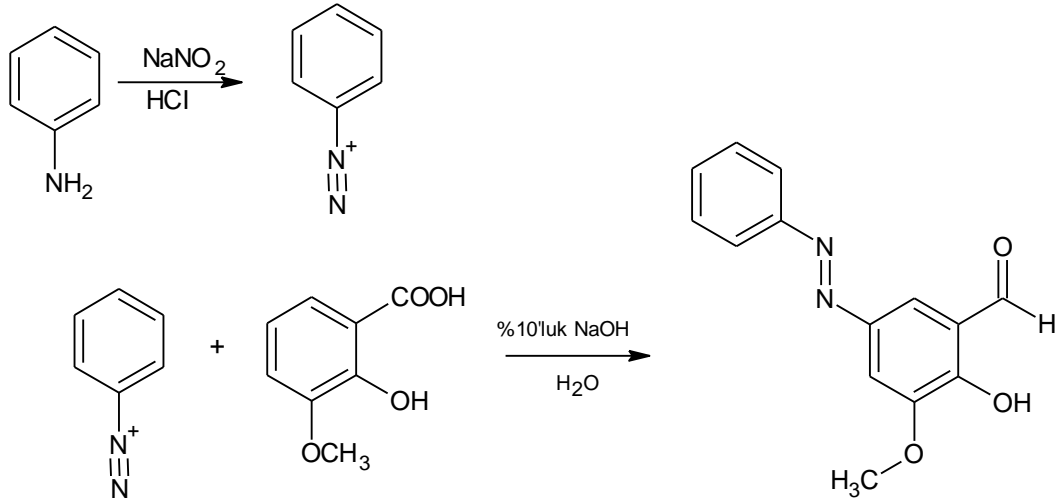
3.2. Metot

3.2.1. Sentez

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

0.93 g (10mmol) anilin 50 mL su içerisinde süspansiyon haline getirilir. Bu süspansiyona çözünme gerçekleşinceye kadar HCl (yaklaşık 2-5 mL) ilave edilir. Birkaç dakika karıştırılmaya devam edilir. Diğer taraftan diazolama işlemini gerçekleştirebilmek için bir behere 0.96g (10mmol) NaNO₂ alınır ve üzerine 2 mL su ilave edilip çözünmesi sağlanır. Tuz-buz banyosunda hazırlanan bu NaNO₂ çözeltisi -5°C ye soğutulur. Diazolama reaksiyonu için ise kriyostat sıcaklığı 0°C ye ayarlanır ve yarım saat süre içerisinde NaNO₂ çözeltisi damla damla ilave edilir. Bu çözeltiye 1.52 g (10mmol) 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehytin, %10'luk NaOH çözeltisi ve 30 mL su ile hazırlanan çözeltisi bir saat süre ile ilave edilir. reaksiyon sonucunda koyu sarı renkli ürün elde edilir. Elde edilen ürün süzülür ve vakum etüvünde 70-80°C'de kurutulur. as simgeli azoaldehit türü olan bu bileşiğin çözünürlüğü incelendiğinde, EtOH, MeOH, CHCl₃, DMSO ve DMF gibi genel organik çözücülerde çözüldüğü gözlenmiştir. as bileşiğinin sentez reaksiyonu aşağıda verilmiştir (Şekil 3.1).

Renk	: Sarı
E.N	: 140-142°C
Verim	: 2.15g (%84)
Molekül Ağırlığı	: 256g/mol
Kapalı Formül	: C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃
Uv-Görünür Bölge (λ_{max}, nm, ϵ)	: DMSO; 365 (22400) , 482 (4670).
IR (KBr, cm⁻¹)	: 3100 (O-H), 3001-2907 (Ar C-H), 2845 (Alifatik C-H), 1641 (C=O), 1585 (Ar C-C), 1457 (N=N), 1283 (C-OH), 1121 (C-O-C).
Molar iletkenlik (ohm⁻¹ cm² mol⁻¹)	:3.6



Şekil 3.1. 2-hidroksi-3-metoksi-5-[(E)-(fenildiazenil)]benzaldehit [as] Sentezi.

3.2.1.2.2-{(E)-[(2-klorfenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenol} bileşiğinin sentezi (as-2Cl_aH)

0.512g (2 mmol) as 15 mL metanol içerisinde çözülür. Bu karışımın üzerine 0.254g (2 mmol) 2-kloranilin 50 mL MeOH' de ki çözültisi ilave edilir. Elde edilen karışım iki saat geri soğutucu altında kaynatılır. Oda sıcaklığında soğutulur. Oluşan kırmızı renkli ürün süzülür ve etüvde kurutulur. Çözünürlüğüne bakıldığında ise EtOH ve MeOH de kısmen çözüldüğü, CHCl₃, CH₂Cl₂, DMF ve DMSO da tam çözüldüğü gözlemlenmiştir.

Renk	: Kırmızı
E.N	: 121-123°C
Verim	: 0.504g (%69)
Molekül Ağırlığı	:365,81g/mol.
Kapalı Formül	: C ₂₀ H ₁₆ ClN ₃ O ₂
Elementel Analiz Sonuçları:	
Bulunan Değerler (%)	: C, 66.21; H, 4.915; N, 11.51.
Hesaplanan Değerler (%)	: C, 65.67; H, 4.41; N, 11.49.
Uv-Görünür Bölge (λ_{max} nm, ε)	: DMSO: 465 (6380) , 365 (16350) , 298 (14920).
	DMF: 470 (8100) , 350(20550).
	CH ₂ Cl ₂ : 4328(1250) , 345 (11940).
	ACN; 373 (19100) , 335 (21430).

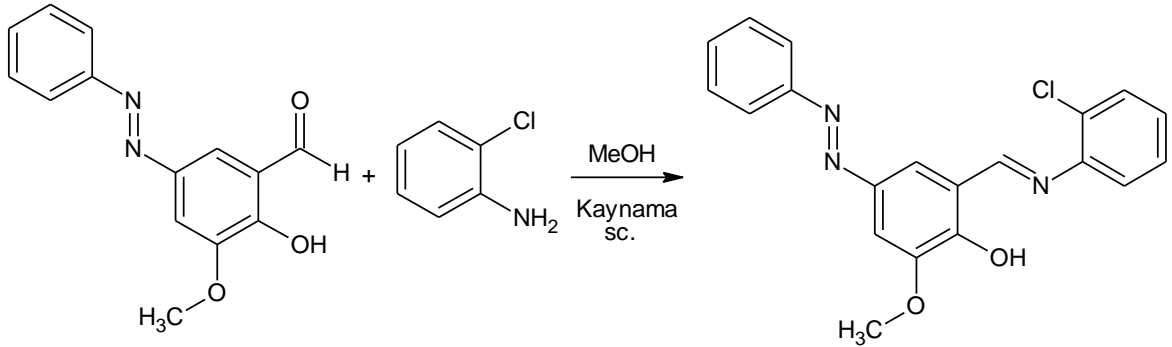
IR (KBr, cm⁻¹) : 3081,59 (O-H), 2991-2929 (Ar C-H), 2838 (Alifatik C-H), 1615 (CH=N), 1581 (Ar C=C), 1456 (-N=N-), 1263 (C-OH), 1148 (C-O-C).

NMR; (DMSO-d₆), (Δppm) as-2Cl_aH

¹H :14.27 (s, 1H, OH), 9.24 (s, 1H, CH=N), 7.99-7.38 (Ar-H), 3.94 (s, 1H, O-CH₃).

¹³C :163.23 (C14, CH=N), 155.39, 151.33, 148.82, 143.395, 142.72, 130.26, 129.42, 128.85, 128.07, 127.91, 127.68, 123.00, 121.67, 119.36, 117.51, 104.82 (C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C15, C16, C17, C18, C19, C20, Ar-C), 55.32 (C13, O-CH₃).

Molar iletkenlik (ohm⁻¹ cm² mol⁻¹) :2.8.



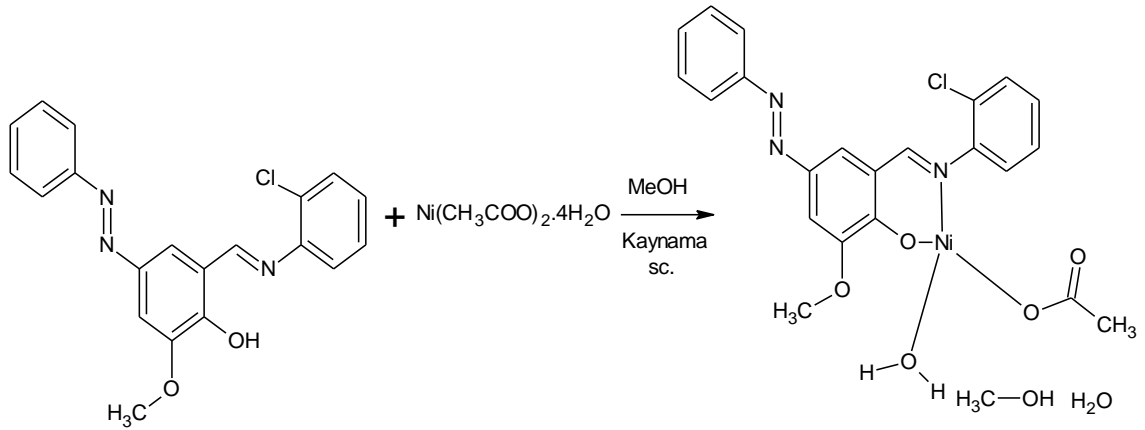
Şekil 3.2. {[2-((E))((2klorofenil)imino)metil)-6-metoksi-4-(E))fenildiazenil)fenol]} bileşiğinin sentezi (as-2Cl_aH).

3.2.1.3. [Ni(as-2Cl_a)(CH₃COO)(H₂O)].H₂O.MeOH kompleksinin sentezi

As-2Cl_aH ligandı ile metal kompleks oluşturmak için Ni(CH₃COO)₂.4H₂O (0.198g, 0.8 mmol) tuzundan ve as-2Cl_aH ligandından (0.292 g, 0.8 mmol) alınarak her ikisinde ayrı beherlerde olmak üzere 20 mL metanol içerisinde ısıtılarak çözülür ve iki saat süre ile karıştırılır. Isıtmadan sonra tuğla kırmızısı renge dönen ürün, ısıtıcıdan alınarak oda şartlarında 15 dakika kadar kendi halinde soğumaya bırakılır ve daha sonra süzgeç kağıdı ile süzülür. Süzgeç kağıdında toplanan ürün vakum etüvünde 80-90°C'de kurutulur.

Nikel kompleksinin elde edilme reaksiyonu aşağıda verilmiştir (Şekil 3.3). Çözünürlüğü incelenen $[\text{Ni}(\text{as-2Cl})](\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{MeOH}$ kompleksinin, EtOH ve MeOH'de kısmen çözüldüğü, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , DMF ve DMSO'da çözüldüğü gözlemlenmiştir.

Renk	: Tuğla kırmızısı
E.N	: 165-168 °C.
Verim	: 0.213g (%48,41).
Molekül Ağırlığı	:550,61g/mol.
Kapalı Formül	: $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{ClN}_3\text{NiO}_7$
Elementel Analiz Sonuçları:	
Bulunan Değerler (%)	: C, 50.13; H, 4.61; N, 7.835.
Hesaplanan Değerler (%)	: C, 50.17; H, 4.76; N, 7.63.
Uv-Görünür Bölge (λ_{max} nm, ϵ)	: DMSO; 580(0), 555 (250), 435 (25190), 298(13430)
IR (KBr, cm^{-1})	: 3335 (OH), 3062 (Ar C-H), 2963 (Alifatik C-H), 1602 (CH=N), 1585 (Ar C=C), 1456 (-N=N-), 1255 (C-O), 1129 (C-O-C), 874 (Ni-OH ₂), 504 (Ni-O), 455 (Ni-N).
Magnetik Suseptibilite (BM)	: 3.04.
Molar iletkenlik ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	:4.0.

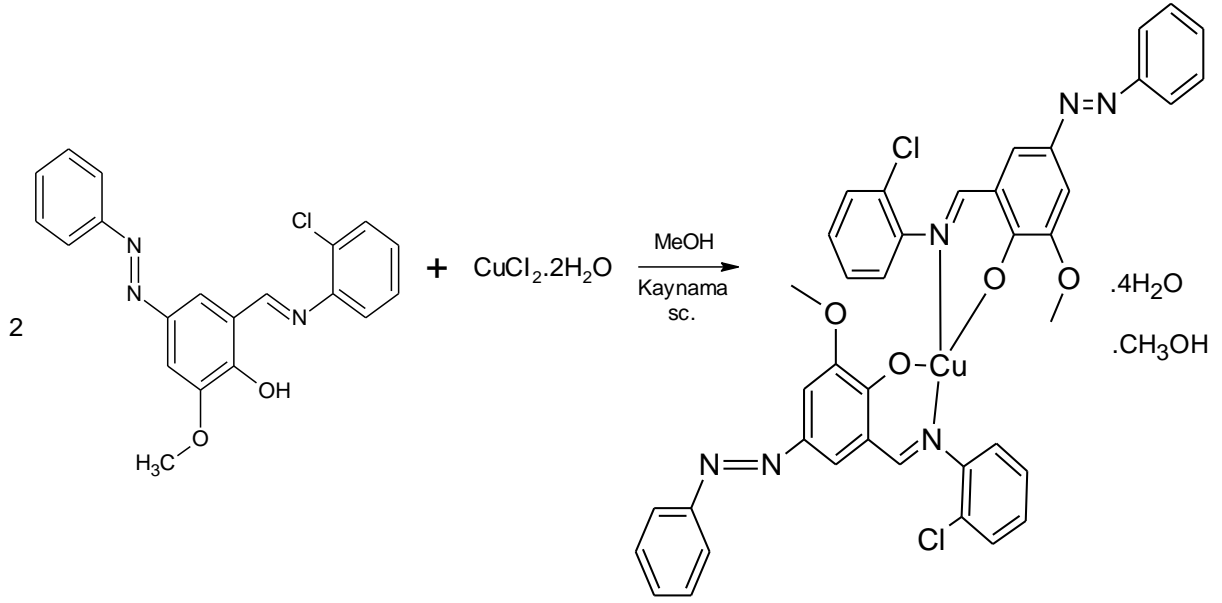


Şekil 3.3. $[\text{Ni}(\text{as-2Cl})](\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{MeOH}$ kompleksinin sentezi

3.2.1.4. [Cu(as-2Cl)a]₂.4H₂O.MeOH kompleksinin sentezi

Ligant ile kompleks oluşturmak için CuCl₂.2H₂O (0.068 g, 0.4 mmol) ve as-2Cl)aH ligantından ise (0.292 g, 0.8mmol) alınarak her ikisinde ayrı beherlerde olmak üzere 20 mL metanol içerisinde ısıtılarak çözülür ve iki saat süre ile karıştırılır. Isıtmadan sonra kahverengi renge dönen ürün, ısıtıcıdan alınarak oda şartlarında 15dakika kadar kendi halinde soğumaya bırakılır ve daha sonra süzgeç kağıdı ile süzülür. Süzgeç kağıdında toplanan ürün vakum etüvünde 80-90°C'de kurutulur. Bakır kompleksinin elde edilme reaksiyonu Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Çözünürlüğüne bakılacak olursa EtOH ve MeOH'de kısmen çözüldüğü, CHCl₃, CH₂Cl₂, DMF ve DMSO'da çözüldüğü gözlenmiştir.

Renk	: Siyah
E.N	:>250°C
Verim	: 0.370g (%51.56)
Molekül Ağırlığı	: 897.26 g/mol.
Kapalı Formül	: C ₄₁ H ₄₂ Cl ₂ CuN ₆ O ₉
Elementel Analiz Sonuçları:	
Bulunan Değerler (%)	: C, 54.66; H, 4.397; N, 8.896.
Hesaplanan Değerler (%)	: C, 54.88; H, 4.72; N, 9.37.
Uv-Görünür Bölge (λ_{max} nm, ε)	: DMSO; 495 (1740) , 390 (23670) , 348(21390) 295 (24830).
IR (KBr, cm⁻¹)	: 3366 (OH), 3058 (Ar C-H), 2976 (Alifatik C-H), 1598 (CH=N), 1543 (Ar C=C), 1455 (-N=N-), 1256 (C-O), 1128 (C-O-C), 513 (Cu-O), 486 (Cu-N).
Magnetik Suseptibilite (BM)	: 1.4.
Molar iletkenlik (ohm⁻¹ cm² mol⁻¹)	:31.2.



Şekil 3.4. [Cu(as-2Cl)a]₂.4H₂O.MeOH kompleksinin sentez reaksiyonu

3.2.1.5.2-{(E)-[(4-klorfenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenol} bileşiğinin sentezi, (as-4Cl)aH

0.512g (2 mmol) as. 15 ml metanol ile karıştırılır ve çözülür. Bu karışımın üzerine 0.254g (2 mmol) 4-kloranilin 50 mL MeOH de çözülür ve eklenir. Elde edilen karışım 50 °C sıcaklık altında iki saat refluks edilir. Refluks edilen karışım kristallenmeye bırakılır. Kırmızı kristaller elde edildi (Şekil 3.5). (as-4Cl)aH çözünürlüğüne bakıldığında ise, EtOH, MeOH'da kısmi çözüldüğü, CHCl₃, CH₂Cl₂, DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise tam çözüldüğü gözlenmiştir.

Renk : Kırmızı

E.N : 143-145°C

Verim : 0.619g (%84.79)

Molekül Ağırlığı : 365,81g/mol.

Kapalı Formül : C₂₀H₁₆ClN₃O₂

Elementel Analiz Sonuçları:

Bulunan Değerler (%) : C, 65.90; H, 4.73; N,11.41.

Hesaplanan Değerler (%) : C, 65.67; H, 4.41; N,11.49.

Uv-Görünür Bölge (λ_{max} nm, ε) : DMSO: 450 (3120) , 355 (18240).

;DMF: 465 (9150) , 382 (19340) , 345(22270).

; CH₂Cl₂: 350 (27350).

;ACN: 376 (17840) , 325 (21360).

IR (KBr, cm⁻¹)

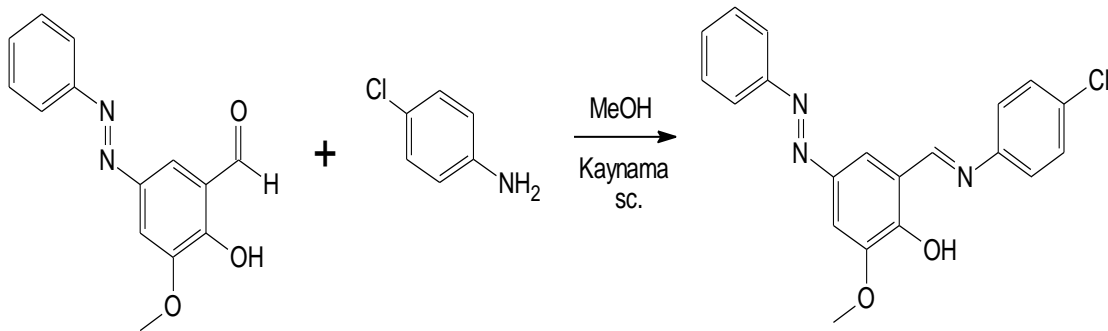
: 3104 (OH),2962 (Ar C-H), 2899 (Alifatik C-H),
1610 (CH=N), 1538 (Ar C-C), 1462 (-N=N-), 1260
(C-OH), 1125 (C-O-C).

NMR(DMSO-d₆),(Δppm) as-4Cl_aH

¹H :14.27 (s, 1H, OH), 8.72 (s, 1H, CH=N), 7.93-7.27
(Ar-H)

¹³C: 162.03 (CH=N), 155.77, 152.54, 149.64, 145.57, 145.03, 133.09, 130.62, 129.77,
129.13, 123.64, 122.68, 122.63, 122.43, 122.39,
117.81, 105.30, 105.26, 105.15, 77.396, 77.35, 77.27,
77.15, 77.06, 76.97, 76.95, 76.85, 56.35-56.18 (O-
CH₃)

Molar iletkenlik (ohm⁻¹ cm² mol⁻¹) :0.8.



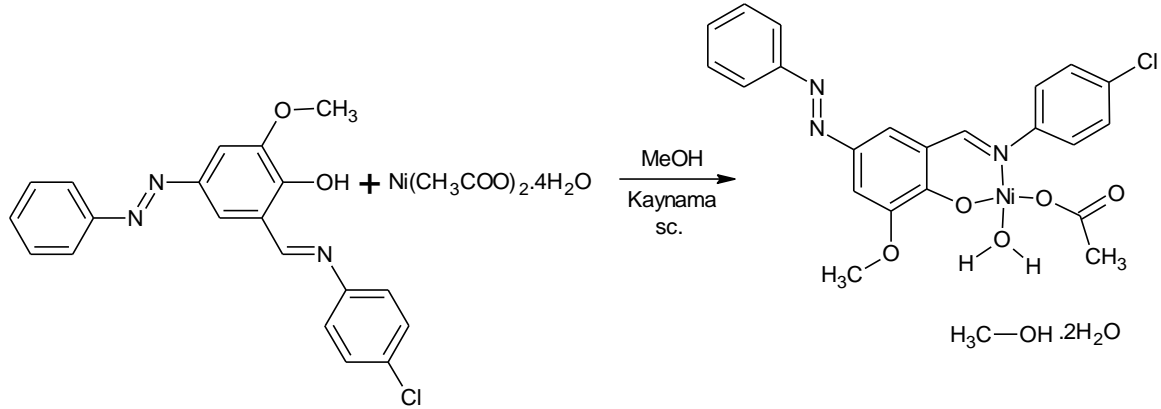
Şekil 3.5. { [2-((E))((4klorofenil)imino)metil)-6-metoksi-4-(E))-fenildiazenil)fenol] }
Bileşiğinin Sentezi (as-4Cl_aH)

3.2.1.6. [Ni(as-4Cl_a)(CH₃COO)(H₂O)].2H₂O.MeOH kompleksinin sentezi

Ligant ile metal kompleks oluşturmak için Ni(CH₃COO)₂.4H₂O (0.099g, 0.4 mmol) tuzundan ve (as-4Cl_aH) ligantından (0.146 g, 0.4 mmol) alınarak ayrı beherlerde 20'şer mL metanol içerisinde ısıtılarak çözülür ve iki saat süre ile karıştırılır. Isıtmadan sonra tuğla kırmızısı renge dönen ürün, ısıtıcıdan alınarak oda şartlarında 15 dakika kadar kendi halinde soğumaya bırakılır ve daha sonra süzgeç kağıdı ile süzülür. Süzgeç kağıdında toplanan ürün vakum etüvünde 80-90°C'de kurutulur. Nikel(II) kompleksinin elde edilme reaksiyonu Şekil 3.6'da gösterilmiştir. [Ni(as-4Cl_a)(CH₃COO)(H₂O)].2H₂O.MeOH

kompleksinin çözünürlüğüne bakılacak olursa EtOH ve MeOH de kısmen çözüldüğü, CHCl₃, CH₂Cl₂, DMF ve DMSO da tam çözüldüğü gözlemlenmiştir.

Renk	: Kırmızı
E.N	: >250°C
Verim	: 0.183 g (% 73,49).
Molekül Ağırlığı	: 568,63g/mol.
Kapalı Formül	: C ₂₃ H ₂₈ ClN ₃ NiO ₈
Elementel Analiz Sonuçları:	
Bulunan Değerler (%)	: C, 48.27; H, 4.69; N, 7.28.
Hesaplanan Değerler (%)	: C, 48.58; H, 4.96; N, 7.39.
Uv-Görünür Bölge (λ_{max} nm, ε)	: DMSO: 580 (0) , 555 (0) , 425 (22600) , 292 (15080).
IR (KBr, cm⁻¹)	: 3433 (OH), 3066 (Ar C-H), 2998 (Alifatik C-H), 1604 (CH=N), 1539 (Ar C-C), 1456(-N=N), 1261 (C-O), 1132 (C-O-C), 833 (Ni-OH ₂), 516 (Ni-O), 457 (Ni-N).
Magnetik Suseptibilite (BM)	: 2.13
Molar iletkenlik (ohm⁻¹ cm² mol⁻¹)	: 5.2.



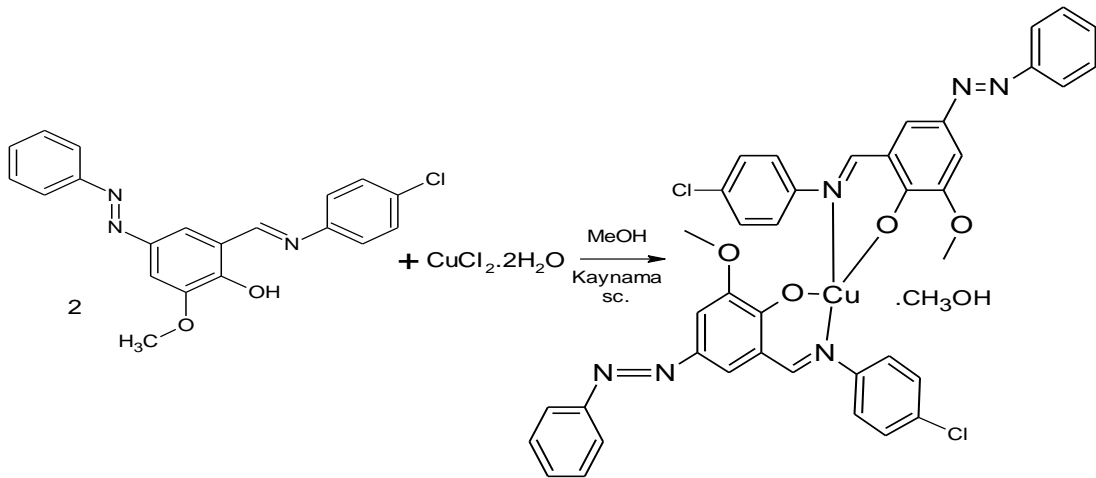
Şekil 3.6. [Ni(as-4ClA)(CH₃COO)(H₂O)].2H₂O.MeOH kompleksinin sentez reaksiyonu

3.2.1.7. [Cu(as-4ClA)2].MeOH kompleksinin sentezi

As-4ClA ligant ile kompleks oluşturmak için CuCl₂.2H₂O (0.034g, 0.2 mmol) tuzundan (as-4ClA) ligantından ise (0.146 g, 0.4 mmol) alınarak her ikisinde ayrı beherlerde olmak üzere 20'şer mL metanol içerisinde ısıtılarak çözülür ve iki saat süre ile

kariştirilir. Isıtmadan sonra kahverengine dönen ürün ısıtııcıdan alınarak oda şartlarında 15 dakika kadar kendi halinde soğumaya bırakılır ve daha sonra süzgeç kağıdı ile süzölür. Süzgeç kağıdında toplanan ürün vakum etövünde 80-90°C’de kurutulur. Bakır kompleksinin elde edilme reaksiyonu şekil 3.7’de gösterilmiştir. Çözünörlüęüne bakılacak olursa, EtOH ve MeOH’de kısmen çözöndüğü, CHCl₃, CH₂Cl₂, DMF ve DMSO’da çözöndüğü gözlenmiştir.

Renk	: Siyah
E.N	: >250°C
Verim	: 0.17g (% 51,62)
Molekül Ağırlığı	: 825.19 g/mol
Kapalı Formöl	: C ₄₁ H ₃₄ Cl ₂ CuN ₆ O ₅
Elementel Analiz Sonuçları:	
Bulunan Değerler (%)	: C, 59.41; H, 4.23; N, 10.17.
Hesaplanan Değerler (%)	: C, 59.15; H, 4.10; N, 10.35.
Uv-Görünür Bölge (λ_{max} nm)	: DMSO; 559 (890) , 465 (28890) , 399 (24830) , 295 (25030).
IR (KBr, cm⁻¹)	: 2966 (Alifatik C-H), 1599 (CH=N), 1582 (Ar C-C), 1470 (-N=N-), 1256 (C-O), 1132 (C-O-C), 522 (Cu- O), 467 (Cu-N)
Magnetik Suseptibilite (BM)	: 1.4.
Molar iletkenlik (ohm⁻¹ cm² mol⁻¹)	: 5.7.



şekil 3.7. [Cu(as-4ClIa)₂].MeOH kompleksinin sentez reaksiyonu

3.2.2. X-ray kristallografisi

as-2Cl_aH ve as-4Cl_aH verileri Bruker ApexII CCD diffraktometresinde 150(2)K° ve Mo-K α radyasyonu ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$) kullanılarak elde edilmiştir. Yapı ilk olarak direct metodlar kullanılarak çözülmüş olup daha sonra tüm yansımalar kullanılarak F^2 'de rafine edilmiştir (Sheldrick, 2008).

Hidrojeniz tüm atomlar anizotropik atomsal yer değiştirme parametreleri kullanılarak rafine edilmiştir ve karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları bir sürme modeli kullanılarak hesaplanan pozisyonlara eklenmiştir. Oksijen atomlarına bağlı hidrojen atomları ise farklılık haritasına göre yerleştirilmiş olup sıcaklık faktörünün taşıyıcı atomlar üzerine etkisi kullanılarak rafine edilmiştir.

3.2.3. Anti-Kanser çalışmalar

Besi yeri olarak %10 fetal bovine serum ve %2 streptomisin-penisilin içeren DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium) kullanılmış ve analizler inkübatör içinde (%5, CO₂, %100 nem) 37 °C'da yapılmıştır. İlk olarak kuyucuklara 50 μ L besi yeri konulan E-Plate 96 15 dk. steril kabinde ve 15 dk. inkübatörde bekletilmiş ve sonrasında inkübatör içindeki istasyona yerleştirilmiş ve arka plan (background) okuması yapılmıştır. Sonrasında kuyucuklara her bir kuyucukta $2,5 \times 10^4$ adet HeLa hücresi olacak şekilde 100 μ L hücre süspansiyonu koyulmuştur. Bundan sonra plaka yarım saat steril kabinde ve oda koşullarında bekletilerek hücrelerin kuyucuk tabanına yerleşmesi beklenmiştir. Bu plaka istasyona yerleştirilerek 80 dk. boyunca 10 dakika aralıklarla ölçüm yapılmıştır. Bu sürede hücreler kuyucuk tabanına yerleşerek normal büyüme periyoduna girmiştir. Bundan sonra istasyondan çıkarılan plakanın kuyucuklarına steril DMSO ve besi yeri kullanılarak hazırlanan ekstre çözeltilerinden kuyucuklardaki son derişimler 25, 10 ve 2,5 μ g/mL olacak şekilde çözeltiler eklenmiş ve sonrasında besi yeri ile kuyucuklardaki son hacim 200 μ L'ye tamamlanmıştır. Eklemelerden sonra plaka derhal istasyona yerleştirilmiş ve 48 saat boyunca 10 dakika aralıklarla analiz gerçekleştirilmiştir. Testler üçer tekrarlı yapılmış ve grafikler standart sapma çubukları ile verilmiştir.

4. TARTIŞMAVE SONUÇ

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

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

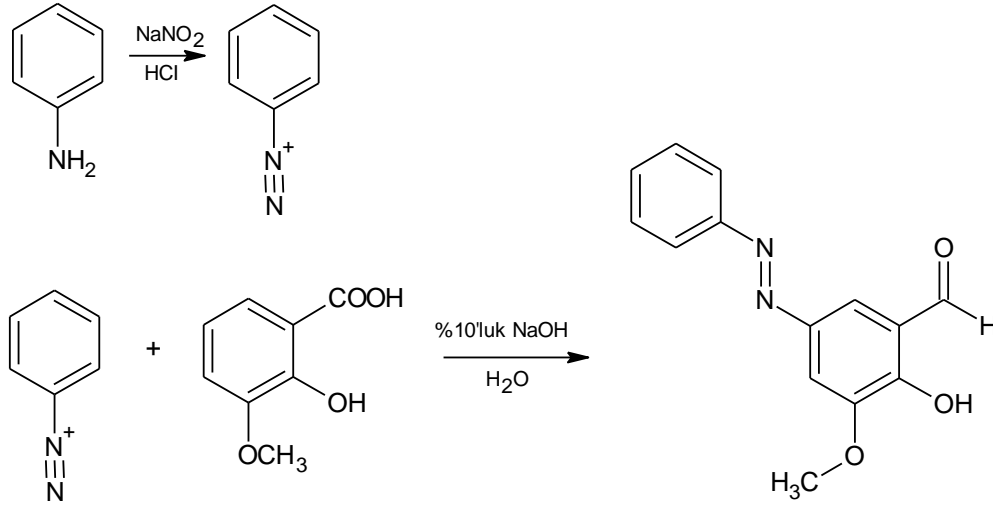
Diğer taraftan sentezlenen azo-azometin türü bu bileşiklerin antikanser aktiviteleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar, Şekil (4.10.1-4.10.7)'de verilmiştir. Sentezlenen azo-aldehyd, azo-azometin ligantları, Ni(II), ve Cu(II) metal komplekslerinin adları aşağıda verilmiştir:

- 2-hidroksi-3-metoksi-5-[(*E*)-(fenildiazenil)]benzaldehyd (as), (**1**)
- 2-{(*E*)-[(2-klorofenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(*E*)-fenildiazenil]fenol (as-2Cl_aH), (**2**)
- [Ni(as-2Cl_a)(CH₃COO)(H₂O)].H₂O.MeOH, (**3**)
- [Cu(as-2Cl_a)₂].4H₂O.MeOH, (**4**)
- 2-{(*E*)-[(4-klorofenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(*E*)-fenildiazenil]fenol (as-4Cl_aH) (**5**)
- [Ni(as-4Cl_a)(CH₃COO)(H₂O)].2H₂O.MeOH, (**6**)
- [Cu(as-4Cl_aH)₂].MeOH, (**7**)

4.1. Azo-aldehyd Sentezi ve Karakterizasyonu, (as)

Bir amin bileşiği olan anilin soğuk ortamda diazolanarak diazonyum tuzu hazırlanmıştır. Hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehyd ile etkileştirilerek azo-aldehyd türü bir karbonil bileşiği olan 2-hidroksi-3-metoksi-5-[(*E*)-(fenildiazenil)]benzaldehydsentezlenmiştir. Genel formülü C₁₄H₁₂N₂O₃ olan bu bileşik

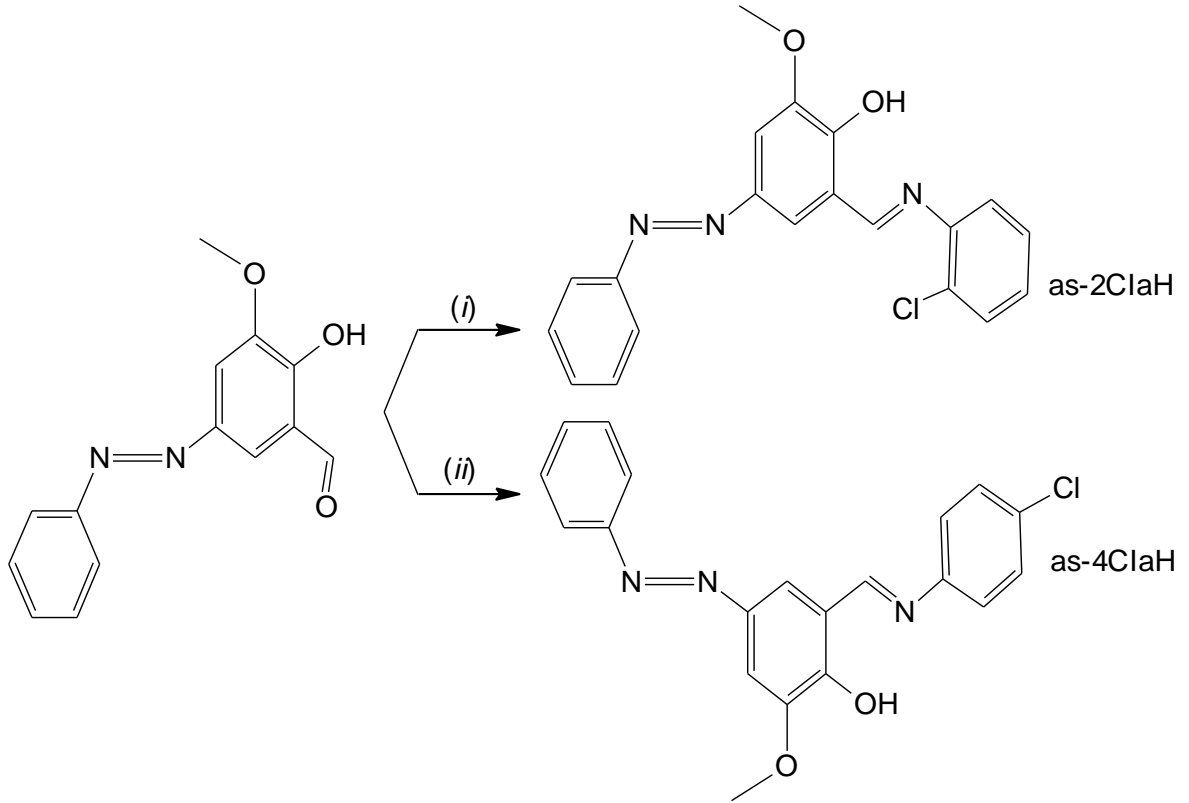
literatürde mevcuttur ve literatürle uyumludur.(C.C. Ersanlı, M. Odabasoglu, C. Albayrak, and A. Erdönmez, Acta Cryst. E60 (2004) o230-o231).



Şekil 4.1. Azo-aldehit (as) bileşiğinin sentezi.

4.2. Ligantların Sentezi

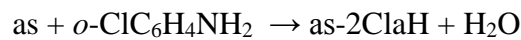
Çalışmada, 2-hidroksi-3-metoksi-5-[(*E*)-(fenildiazenil)]benzaldehid (*as*), karbonil bileşiği sırasıyla, 2-kloranilin ve 4-kloranilin aromatik amin bileşikleri ile etkileştirilerek [2-{(*E*)-[(2-klorfenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(*E*)-fenildiazenil]fenol] (*as-2Cl**aH*) ve [2-{(*E*)-[(4-klorfenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(*E*)-fenildiazenil]fenol] (*as-4Cl**aH*) ligantlarının sentezi yapılmıştır. Ligantların sentezi, MeOH ortamında ve geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında yapılmıştır. Bu ligantların sentez tepkimeleri Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2.Yeni azo Schiff bazı sentezi, (as-2Cl aH ve as-4Cl aH).

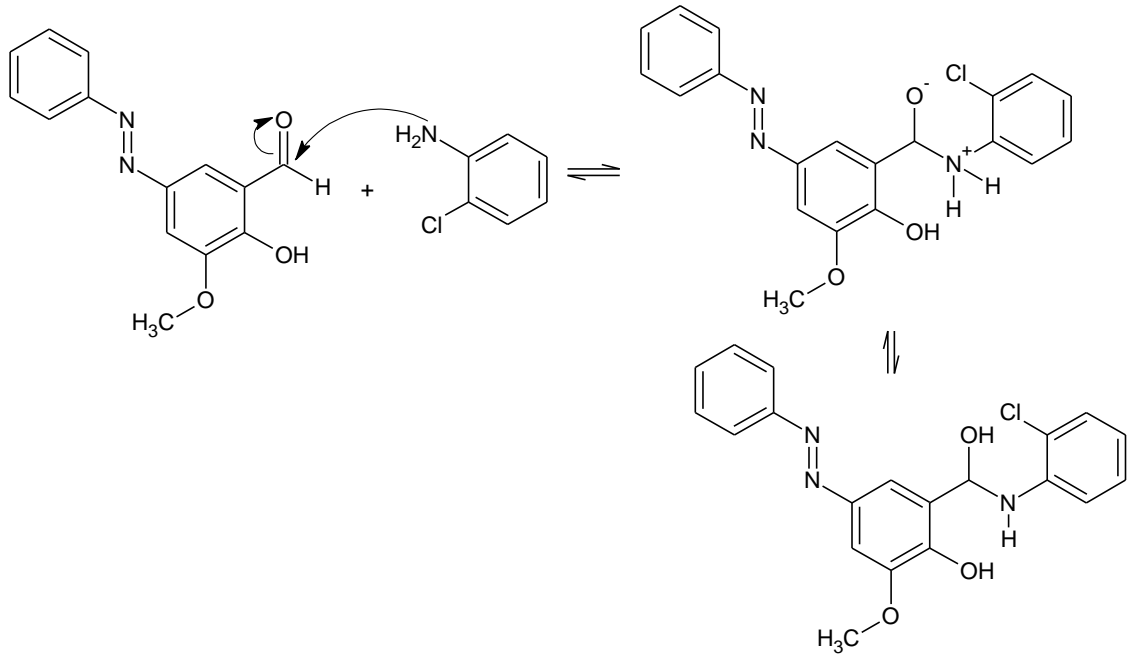
4.2.1. [2-{(E)-[(2-klorfenil)imino]metil}-6-metoksi-4-[(E)-fenildiazenil]fenol], (as-2Cl aH) sentezi ve karakterizasyonu

Bidentat azo-azometin türü bu ligant (as-2Cl aH), Şekil 4.2’de görüldüğü gibi as simgeli karbonil bileşiğinin, 2-kloranilin ile MeOH ortamında etkileştirilmesi sonucunda elde edilmiştir (Şekil 4.3).



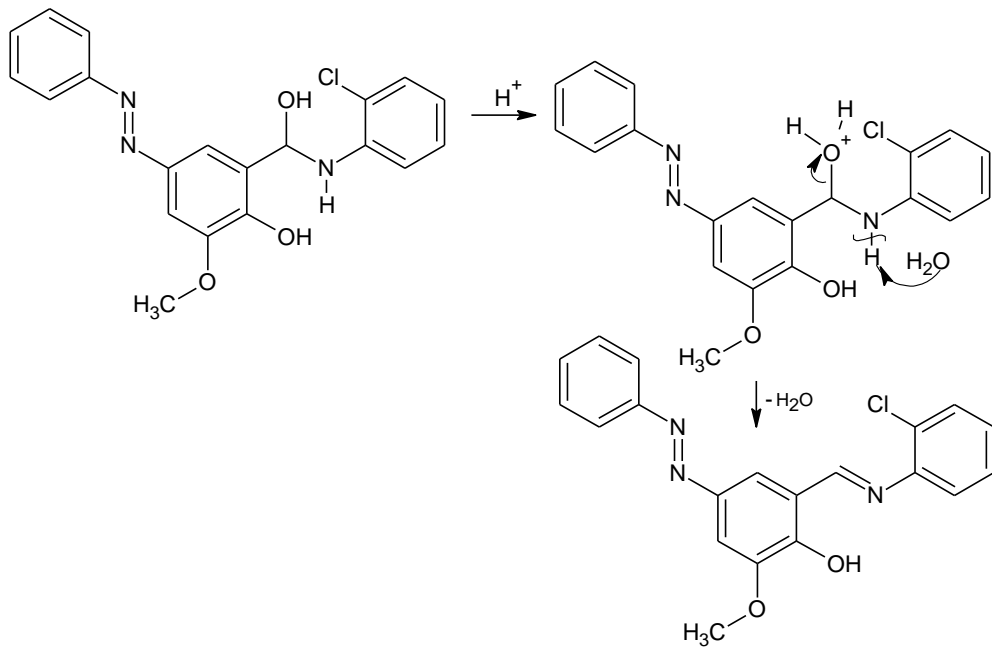
Genel olarak bir azo-aldehit türü karbonil bileşiği, primer aromatik veya alifatik amin bileşikleriyle kondanase edilerek azometin (-CH=N-) grubu içeren bileşikler oluşturulur. Bu bileşiklerin sentezi iki basamak halinde verilebilir. Aşağıda(Şekil 4.3) de as-2Cl aH (2) ligandının sentez basamağı *katılma* ve *ayrılma* olarak verilmiştir.

1. Basamak: *katılma*



2-[[2-(2-chlorophenyl)amino](hydroxy)methyl]-6-methoxy-4-[(*E*)-phenyldiazenyl]phenol

2. Basamak: *ayrılma*

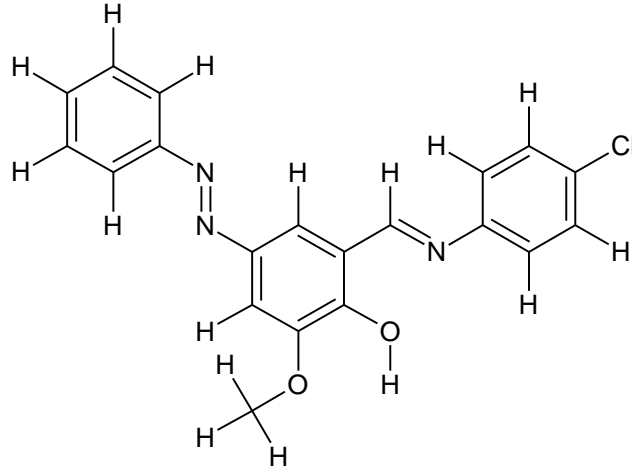


2-[(*E*)-[(2-chlorophenyl)imino]methyl]-6-methoxy-4-[(*E*)-phenyldiazenyl]phenol

Şekil 4.3. as-2Cl_aH sentezi.

4.2.2. [2-*(E)*-[(4-klorfenil)imino]metil]-6-metoksi-4-*(E)*-fenildiazenil]fenol] (as-4ClaH), sentezi ve karakterizasyonu

[2-*(E)*-[(4-klorfenil)imino]metil]-6-metoksi-4-*(E)*-fenildiazenil]fenol](as-4ClaH) ligandı da (as-2ClaH) ligandının sentezine benzer şekilde elde edilmiştir. 2-kloranilin yerine 4-kloranilin aromatik amin bileşiği, as karbonil bileşiği ile etkileştirilmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. as-4ClaH yapısı

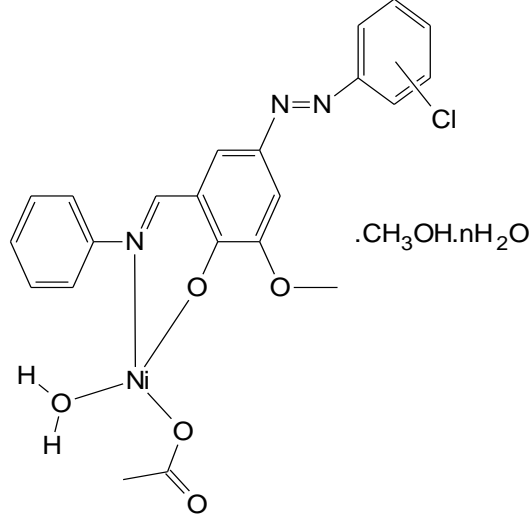
Elde edilen bu (as-2ClaH) ve (as-4ClaH) ligantlarının elementel analizi, infrared spektrumu, ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları, x-ışını tek kristali analiz edilerek yapısı belirlenmiştir.

4.3. Metal Komplekslerin Sentezi

Hazırlanan bidentat yapıdaki azo-azometin ligandlarının (as-2ClaH) ve (as-4ClaH) Ni(II) ve Cu(II) tuzları ile metanol ortamında etkileştirilmesiyle metal kompleksler sentezlenmiştir. Bu amaçla, Ni(CH₃COO)₂.4H₂O ve CuCl₂.2H₂O tuzları kullanılmıştır. Sentezlenen ve çeşitli analiz yöntemleri ile yapıları önerilen metal kompleksler şunlardır: [Ni(as-2Cla)(CH₃COO)(H₂O)].H₂O.MeOH, (3), [Cu(as-2Cla)₂].4H₂O.MeOH, (4), [Ni(as-4Cla)(CH₃COO)(H₂O)].2H₂O.MeOH, (6), [Cu(as-4ClaH)₂].MeOH, (7). Bu sentezlenen maddelerin fiziksel özellikleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

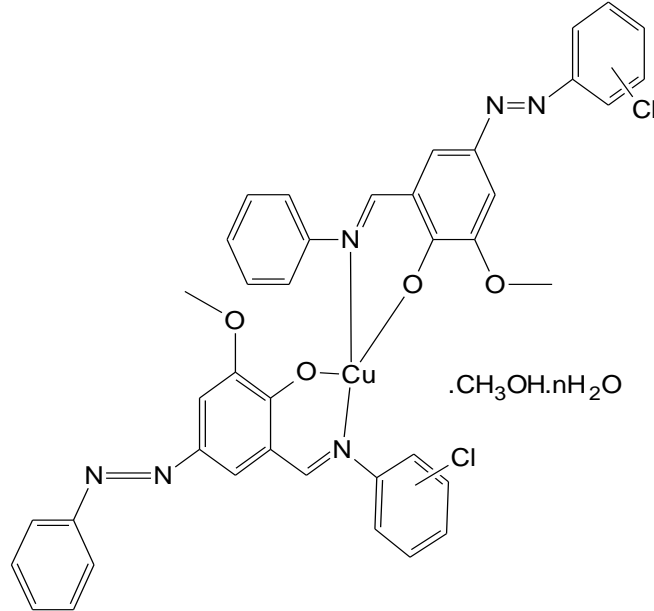
Ni(II)asetat tetrahidrat metanol içerisinde hazırlanmış çözeltisi, hem (as-2ClaH) ve hem de (as-4ClaH) ligandı ile metal ligand oranı 1:2 olacak şekilde etkileştirilmiş fakat olumlu sonuç alınamamıştır. Bundan dolayı daha sonra metal ligand oranı 1:1 olacak oranlarda ayarlanarak nikel(II) kompleksleri elde edilmiştir (Şekil

4.5).Bakır(II)klorürdihidratın metanoldeki çözeltisi (as-2Cl_aH) ve (as-4Cl_aH) ligandlarının metanol çözeltileri ile metal ligant oranı 1.2 olacak şekilde tepkimeye sokularak bakır(II) kompleksleri sentezlenmiştir(Şekil 4.6). Bu Ni(II) ve Cu(II) metal komplekslerin yapıları, elementel analiz, infrared, UV-Vis. spektroskopisi, magnetik susseptibilite ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir.



[*o*-Cl, n = 1 (2); *p*-Cl, n = 2 (5)]

Şekil 4.5. Azo Schiff bazı nikel(II) kompleksinin önerilen yapısı.



[*o*-Cl, n = 4 (3); *p*-Cl, n = 0 (6)]

Şekil 4.6. Azo Schiff bazı bakır (II) kompleksinin önerilen yapısı.

Çizelge 4.1.Sentezlenen maddelerin fiziksel özellikleri

Bileşik	Molekül formülü	Formül ağırlığı (g/mol)	Renk	E.N.(°C)
As	$C_{14}H_{12}N_2O_3$	256	Sarı	140-142 °C
as-2Cl_aH	$C_{20}H_{16}ClN_3O_2$	365,81	Kırmızı	121-123 °C
[Ni(as-2Cl_a)(CH₃COO)(H₂O)].H₂O.MeOH	$C_{23}H_{26}ClN_3NiO_7$	550,61	Kırmızı	165-168 °C
[Cu(as-2Cl_a)₂].4H₂O.MeOH	$C_{41}H_{42}Cl_2CuN_6O_9$	897,26	Siyah	>250 °C
as-4Cl_aH	$C_{20}H_{16}ClN_3O_2$	365,81	Kırmızı	143-145 °C
[Ni(as-4Cl_a)(CH₃COO)(H₂O)].2H₂O.MeOH	$C_{23}H_{28}ClN_3NiO_8$	568,63	Kırmızı	>250 °C
[Cu(as-4Cl_aH)₂].MeOH	$C_{41}H_{34}Cl_2CuN_6O_5$	825,19	Siyah	>250 °C

4.4. Elementel Analiz ve Çözünürlük

Yüksek lisans çalışması amacıyla hazırlanan bu ligantların ve bunların Nikel(II) ve bakır(II) komplekslerinin % karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) oranları belirlenmiştir. Deneysel olarak bulunan elementel analiz sonuçları, teorik olarak hesaplanan elementel analiz sonuçlarına yakındır. Teorik ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar, Çizelge 4.2' de , sentezlenen maddelerin çözünürlükleri ise Çizelge 4.3' de verilmiştir.

Çizelge 4.2.Sentezlenen maddelerin elementel analiz sonuçları.

Bileşikler	Hesaplanan (%)			Bulunan (%)		
	C	H	N	C	H	N
as-2Cl ₁ aH	65,67	4,41	11,49	66,21	4,915	11,51
[Ni(as-2Cl ₁ a)(H ₂ O)(AcO)]	50,17	4,76	7,63	50,13	4,61.	7,835
[Cu(as-2Cl ₁ a) ₂]	54,88	4,72	9,37	54,66	4,397	8,896
as-4Cl ₁ aH	65,67	4,41	11,49	65,90	4,73	11,41
[Ni(as-4Cl ₁ a)(H ₂ O)(AcO)]	48,58	4,96	7,39	48,27	4,69	7,28
[Cu(as-4Cl ₁ a) ₂]	59,15	4,10	10,35	59,41	4,23.	10,17

Çizelge 4.3.Sentezlenen maddelerin çözünürlükleri.

Bileşik	EtOH	MeOH	DMF	CHCl ₃	DMSO	DCM	H ₂ O
As	Tam	Tam	Tam	Tam	Tam	Tam	Çözünme
as-2Cl_aH	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Yok
[Ni(as-2Cl_a)(CH₃COO)(H₂O)].H₂O.MeOH	Kısmen	Kısmen	Tam	Tam	Tam	Tam	Çözünme
[Cu(as-2Cl_a)₂].4H₂O.MeOH	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Yok
as-4Cl_aH	Kısmen	Kısmen	Tam	Tam	Tam	Tam	Çözünme
[Ni(as-4Cl_a)(CH₃COO)(H₂O)].2H₂O.MeOH	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Yok
[Cu(as-4Cl_aH)₂].MeOH	Kısmen	Kısmen	Tam	Tam	Tam	Tam	Çözünme
	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Yok

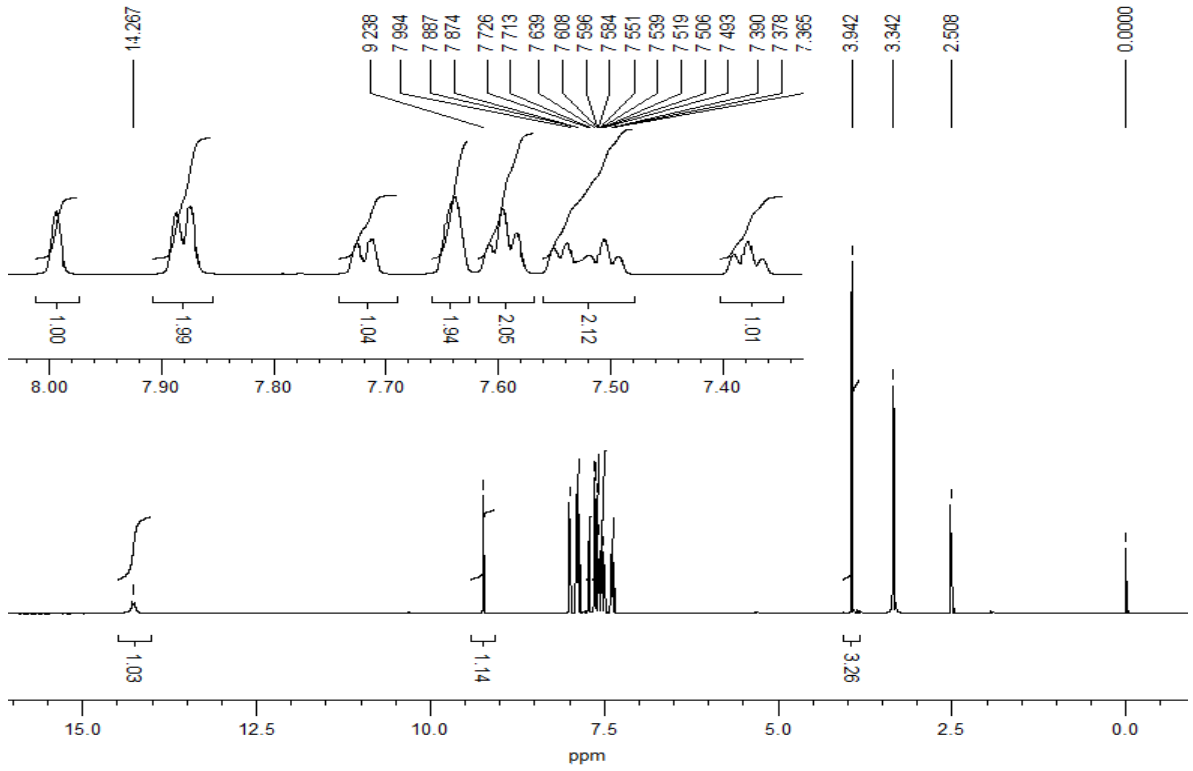
4.5. NMR Spektroskopisi

Çalışmada azo-azometin ligandlarının proton ve karbon (¹³C) nükleer magnetik spektrumları DMSO d₆ ve kloroform çözücü ortamında alınmıştır. Elde edilen bu spektrumlar Şekil(4.7 - 4.10)' da verilmiştir.

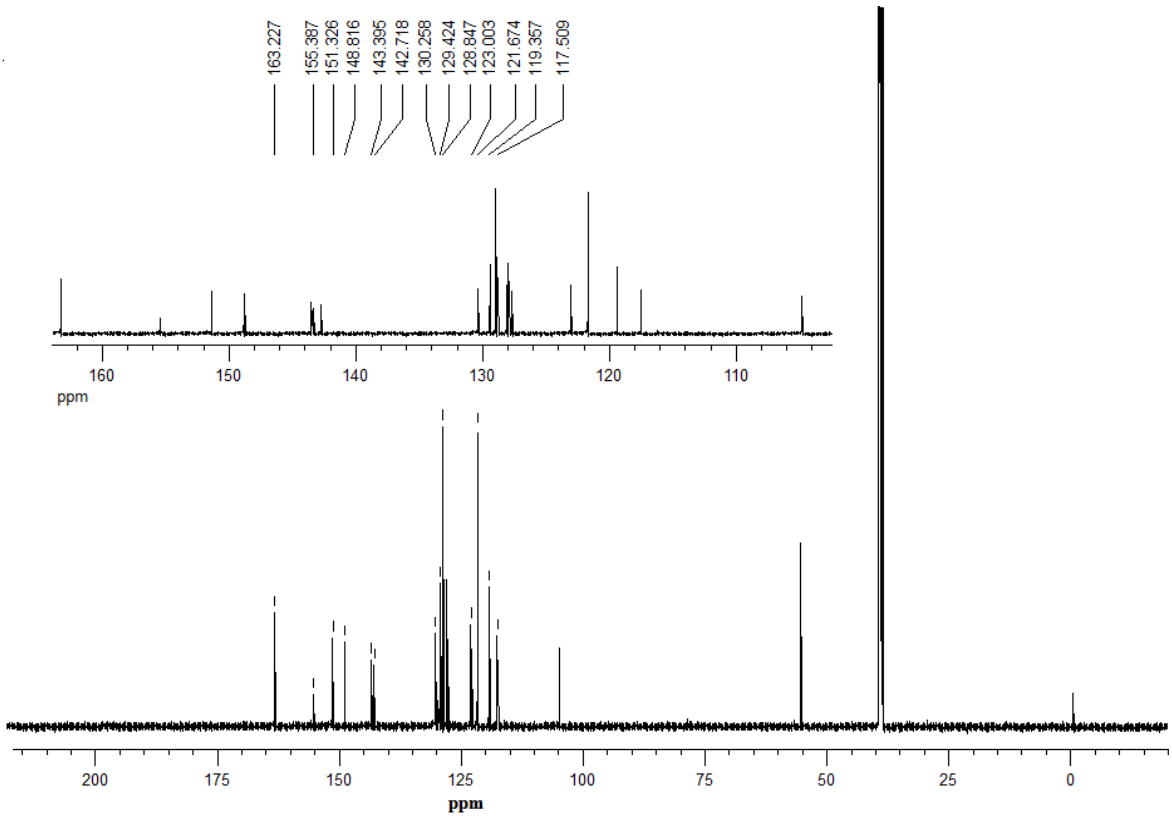
Sentezlenen iki liganttan biri olan as-2Cl_aH (2) ligandının DMSO-d₆ çözücü ortamında alınan proton nükleer magnetik rezonans spektrumunda, 14.27 ppmde gözlenen singlet halindeki pik, yapıda bulunan fenolik-OH protonundan kaynaklanmaktadır. Spektrumda, 9.24 ppmde ortaya çıkan singlet, yapı için karakteristik olan azometin protonuna (-CH=N) aittir. Aromatik protonlar ligandın NMR spektrumunda 7.99-7.38 ppm aralığında gözlenmiştir. 3.94 ppm de oluşan singlet halindeki pik, metoksi (-OCH₃) protonlarının varlığına yorumlanmıştır. NMR spektrumunda ele edilen değerler, literatürlerle uyumludur. Diğer taraftan spektrumda, 3.34 ve 2.51 ppmde gözlenen pikler, sırasıyla su ve çözücüden kaynaklanmaktadır.

Sentezlenen bu ligantın ¹³C-NMR spektrumları DMSO d₆ çözücüsü kullanılarak alınmıştır. as-2Cl_aH (2) ligandının ¹³C-NMR spektrumunda azometin (CH=N) grubuna ait karbon atomunun sinyali 163 ppm' de gözlenmiştir. Aromatik halkadaki karbonlara ait sinyallerde 155-104 ppm arasında görülmüştür. Ayrıca 55 ppmde gözlenen sinyal yapıda bulunan metoksi (O-CH₃) grubunda ki karbonun varlığını hakkında bilgi vermektedir.

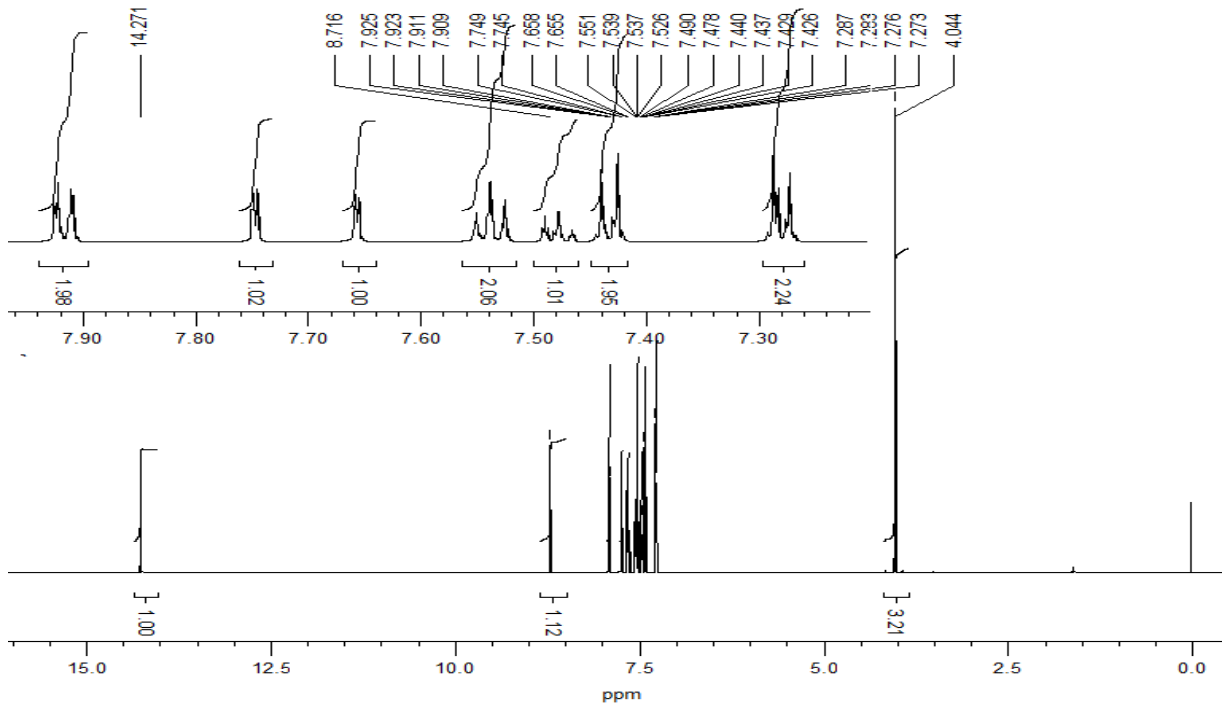
as-4Cl_aH (5) azo-azometin ligandının proton nükleer magnetik rezonans spektrumu DMSO-d₆ çözücüsü içerisinde alınmıştır. Spektrumda ortaya çıkan pikler yapı ile uyumludur. 14.27ve 8.72 ppmde meydana gelen pikler sırasıyla yapı için karakteristik olan fenolik hidroksi (-OH) ve azometin (-CH=N-) protonunun varlığına yorumlanmıştır. DMSO d₆ çözücüsü kullanılarak alınan ¹³C-NMR'ında 162 ppmde gözlenen pik CH=N grubundaki karbonun sinyalleridir. 155-105 ppm arasındaki sinyaller aromatik karbonları göstermektedir. Alifatik karbon olan metoksi grubunda ki karbon atomunun sinyalleri ise 56 ppm de gözlenmiştir.



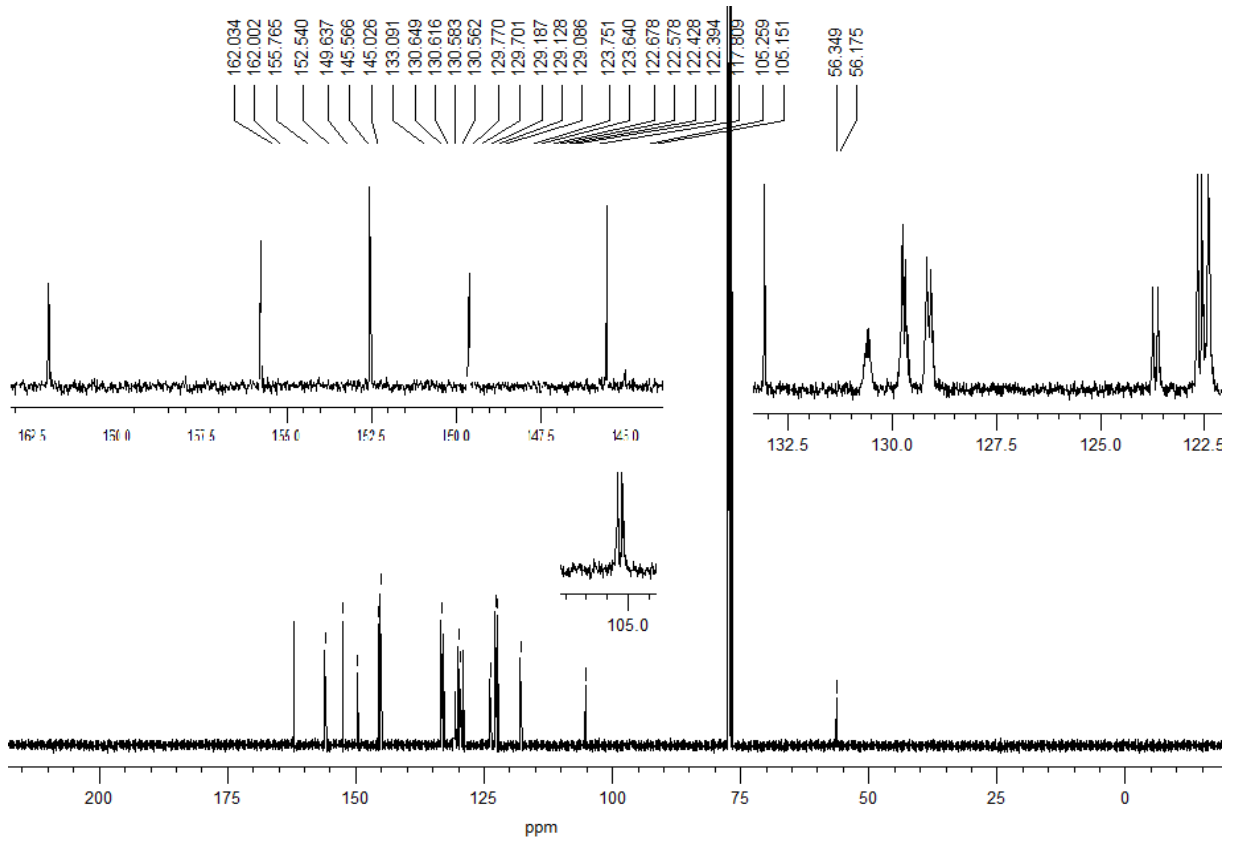
Şekil 4.7. as-2Clah (DMSO- d_6) liganının ^1H NMR spektrumu.



Şekil 4.8. as-2Clah liganının ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil 4.9. as-4Clahligantının ^1H NMR spektrumu.



Şekil 4.10. as-4Clahligantının ^{13}C NMR spektrumu.

4.6. FT-IR Spektroskopisi

Yapısında –N=N– kromofor grubu içeren Schiff bazı ligandlarının ve bunların metal komplekslerinin titreşim spektrumları alınarak fonksiyonel grupların titreşim bandları yorumlanmıştır.

as-2Cl_aH ligandının infrared spektrumu, 450-4000 cm⁻¹ aralığında absorpsiyonu incelenmiştir. Spektrumda, Aromatik yapılı C-H grubunun gerilim bandı 2991-2929 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Schiff bazı oluşumunu gösteren C=N bağına ait titreşim bandı ise 1615 cm⁻¹ de oluşmuştur. Azo-aldehid bileşiğinde mevcut olan karbonil grubu titreşim bandı kaybolmuş ve farklı olarak bu band gözlenmiştir. Aromatik C=C bağına ait titreşim bandı 1581 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Azo-aldehid bileşiğinde varolan C-OCH₃ gurubu titreşim bandı ise 1121 cm⁻¹ oluşurken Schiff bazında bu band, 1148cm⁻¹ de gözlenmiştir (Şekil 4.11).

Ni(II) kompleksinin alınan infrared spektrumunda, yapı için önemli bilgiler edinilmiştir. Kompleksin infrared spektrumunda, 3335 cm⁻¹ de OH grubu gözlenmiştir. Spektrumda, 3062 cm⁻¹ gözlenen titreşim bandı yapıda bulunan aromatik C-H bağının varlığının işaretidir. Ligandın infrared spektrumunda, 1615 cm⁻¹ gözlenen azometin (C=N) grubunun titreşim bandı bu kompleksin spektrumunda 1602 cm⁻¹ de meydana gelmiştir. Dalga sayısındaki bu azalma metalin bu grup üzerindeki azot üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. 1585, 1456 cm⁻¹ de mevcut olan titreşim bandları ise sırasıyla (C=C), (N=N) gruplarından dolayı gözlenmiştir. Komplekste ligantta olmayan Ni-O ve Ni-N bandları da sırasıyla 504, 455 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Ayrıca koordinasyonu tamamlamak için yapıya bağlanmış olan koordine su olan (Ni-OH₂), 874 cm⁻¹ gözlenmiştir.

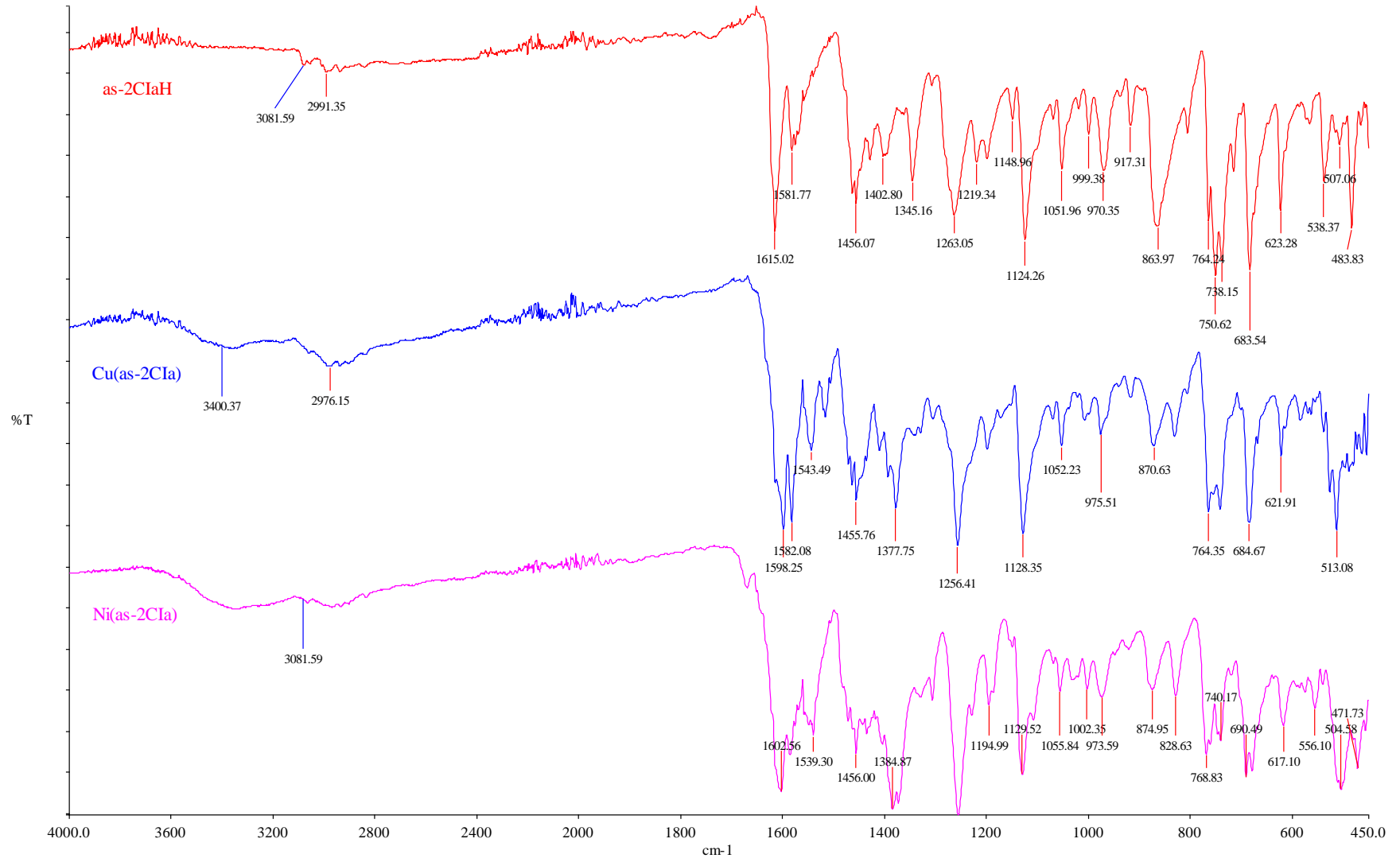
Cu(II) kompleksinin alınan infrared spektrumunda, 3366 cm⁻¹ de OH grubu gözlenmiştir. Spektrumda, 3058 cm⁻¹ gözlenen titreşim bandı yapıda bulunan aromatik C-H bağının varlığının işaretidir. Ligandın infrared spektrumunda, 1615 cm⁻¹ gözlenen azometin (C=N) grubunun titreşim bandı bu kompleksin spektrumunda 1598 cm⁻¹ de meydana gelmiştir. Dalga sayısındaki bu azalma metalin bu grup üzerindeki azot üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. 1543, 1455 cm⁻¹ de mevcut olan titreşim bandları ise sırasıyla (C=C), (N=N) gruplarından dolayı gözlenmiştir. Komplekste ligantta olmayan Cu-O ve Cu-N bandları da sırasıyla 513, 486 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

as-4Cl_aH ligandının infrared spektrumu, 450-4000 cm⁻¹ aralığında absorpsiyonu incelenmiştir. Kompleksin infrared spektrumunda, 3104 cm⁻¹ de OH grubu gözlenmiştir. Spektrumda, Aromatik yapılı C-H grubunun gerilim bandı 2899 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Schiff bazı oluşumunu gösteren C=N bağına ait titreşim bandı ise 1610 cm⁻¹

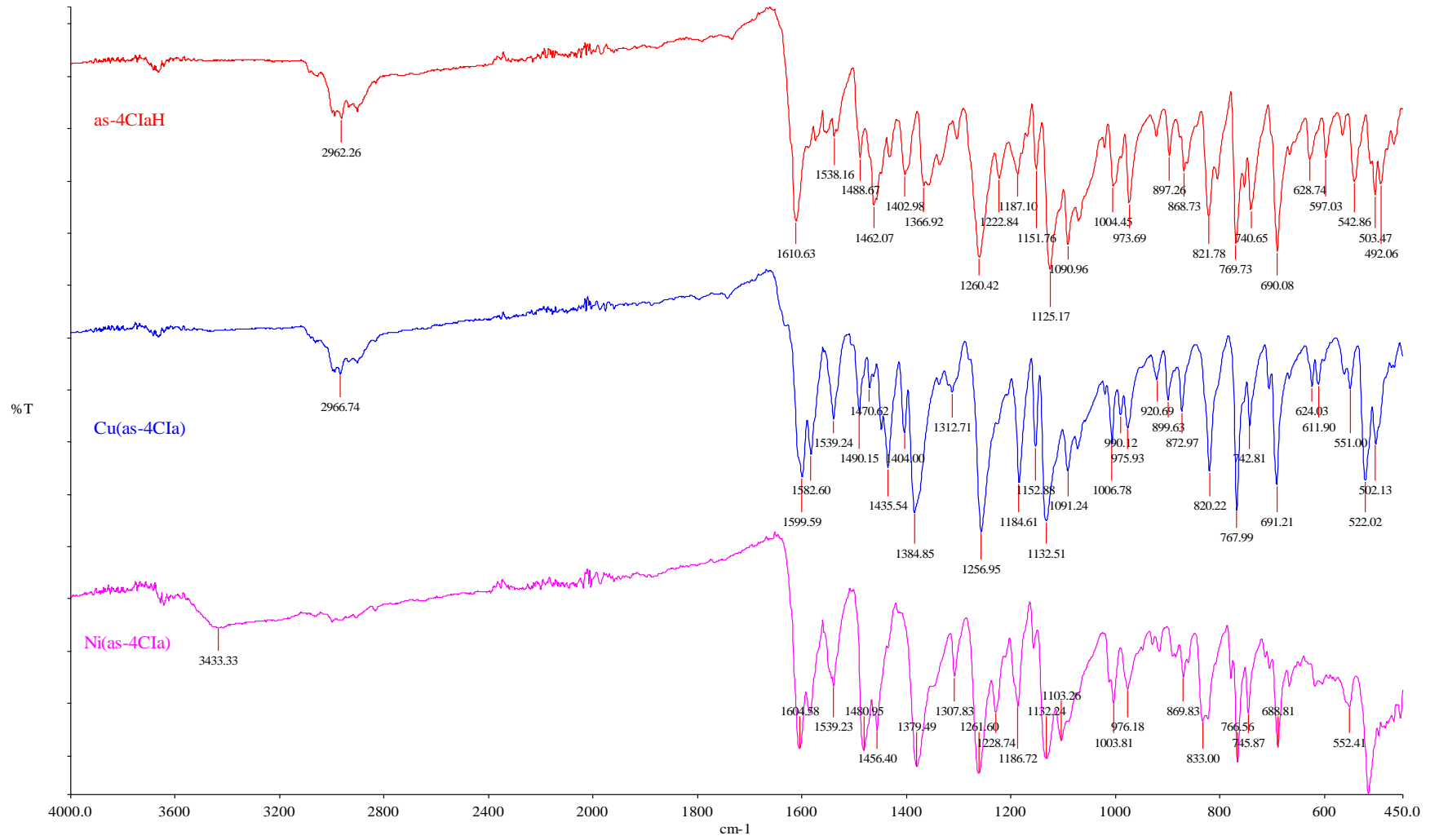
de oluşmuştur. Azo-aldehid bileşiğinde mevcut olan karbonil grubu titreşim bandı kaybolmuş ve farklı olarak bu band gözlenmiştir. Aromatik C=C bağına ait titreşim bandı 1538 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Azo-aldehid bileşiğinde varolan C-OCH₃ gurubu titreşim bandı ise 1121 cm⁻¹ oluşurken Schiff bazında bu band 1125 cm⁻¹ de gözlenmiştir (Şekil 4.12).

as-4Cl_aH ligandının Ni(II) kompleksinin infrared spektrumu incelendiğinde 3433 cm⁻¹ de OH grubu gözlenmiştir. Spektrumda, 3062 cm⁻¹ gözlenen titreşim bandı yapıda bulunan aromatik C-H bağının varlığının işaretidir. Ligandın infrared spektrumunda, 1610 cm⁻¹ gözlenen azometin (C=N) grubunun titreşim bandı bu kompleksin spektrumunda 1604 cm⁻¹ de meydana gelmiştir. Dalga sayısındaki bu azalma metalin bu grup üzerindeki azot üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. 1539, 1456 cm⁻¹ de mevcut olan titreşim bandları ise sırasıyla (C=C), (N=N) gruplarından dolayı gözlenmiştir. Komplekste ligantta olmayan Ni-O ve Ni-N bandları da sırasıyla 516, 457 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Ayrıca koordinasyonu tamamlamak için yapıya bağlanmış olan koordine su olan (Ni-OH₂), 833 cm⁻¹ gözlenmiştir.

Cu(II) kompleksinin alınan infrared spektrumunda, yapı için önemli bilgiler edinilmiştir. Spektrumda, 2966 cm⁻¹ gözlenen titreşim bandı yapıda bulunan aromatik C-H bağının varlığının işaretidir. Ligandın infrared spektrumunda, 1610 cm⁻¹ gözlenen azometin (C=N) grubunun titreşim bandı bu kompleksin spektrumunda 1599 cm⁻¹ de meydana gelmiştir. Dalga sayısındaki bu azalma metalin bu grup üzerindeki azot üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. 1582, 1470 cm⁻¹ de mevcut olan titreşim bandları ise sırasıyla (C=C), (N=N) gruplarından dolayı gözlenmiştir. Komplekste ligantta olmayan Cu-O ve Cu-N bandları da sırasıyla 522, 467 cm⁻¹ de gözlenmiştir.



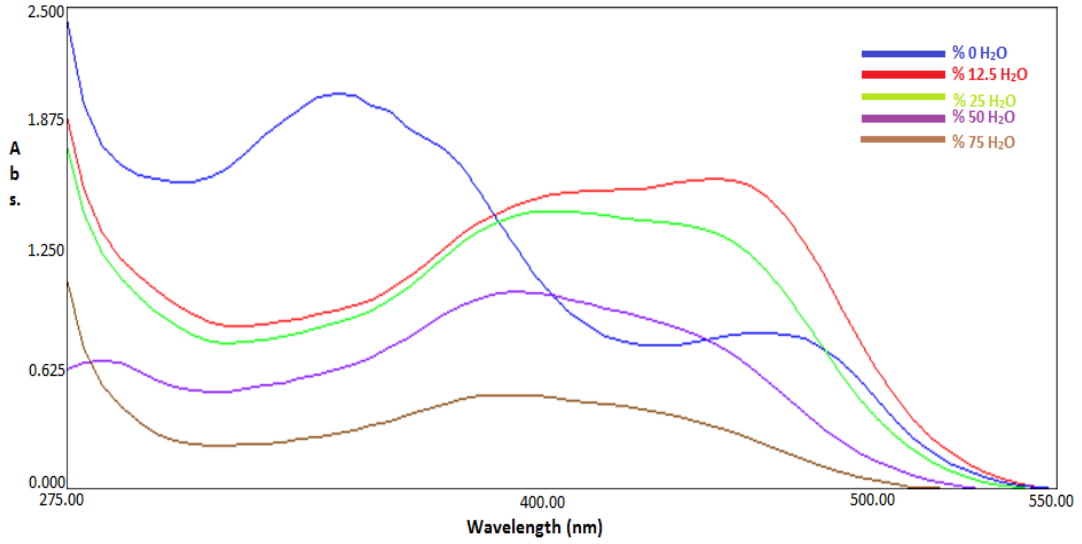
Şekil 4.11. as-2Clah ligandı ve bu ligandın metal komplekslerinin IR spektrumları.



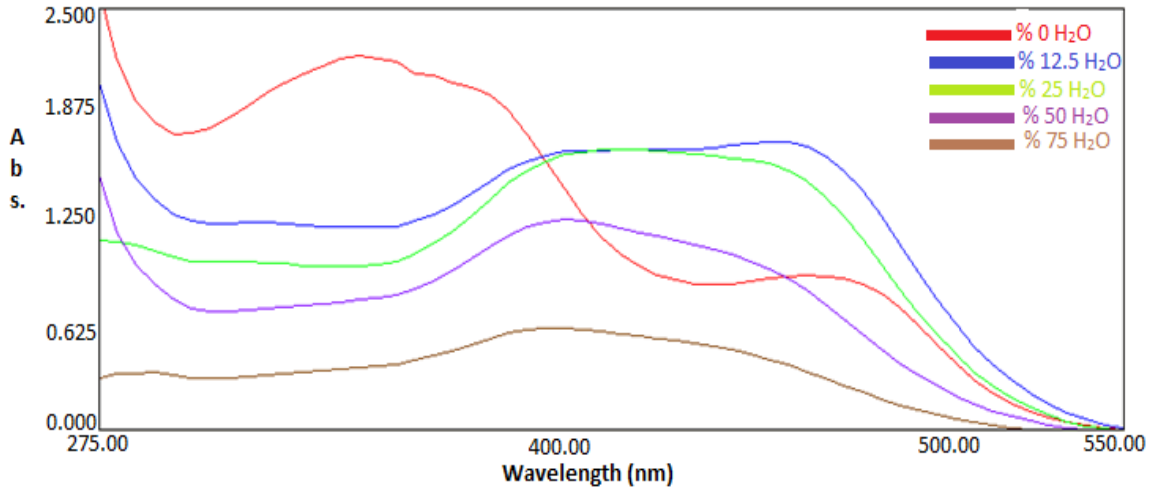
Şekil 4.12. as-4ClAH ligandı ve bu ligandın metal komplekslerinin IR spektrumları.

4.7. Ligant Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Uv-Görünür Bölge Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Spektral karakterizasyon kapsamında hazırlanan azo-aldehit, azo-azometin ligantları ve bunların Ni(II) ve Cu(II) metal iyonları ile (1:1) ve (2:1) oranında hazırlanmış metal komplekslerinin UV-visible absorpsiyonları incelenmiştir. Bu kapsamda sentezlenen bileşiklerin diklormetan, asetonitril, dimetilformamid, dimetilsülfoksit ve kloroform içerisinde hazırlanmış çözeltilerinin elektronik absorpsiyonları incelenmiştir. Çalışma neticesinde elde edilen absorpsiyon eğrileri Şekil 4.13-4.22' de verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen λ_{max} değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir. Ek olarak, azo-azometin ligantlarının değişik oranlarda DMF-H₂O hazırlanmış karışımlarında, Uv-visible spektral davranışları da incelenmiştir. DMF-H₂O karışımındaki H₂O oranı arttıkça azo-azometin gruplarının varlığından dolayı meydana gelen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait absorpsiyonun dalga boyu (λ_{max}) belirli bir noktaya kadar artıp sonrasında absorpsiyonun dalga boyu değişmeden absorpsiyonun düştüğü gözlenmiştir. Polariteleri farklı çözücüler içeren karışımlarda polariteleri değişmektedir. Bu da absorpsiyonun farklı farklı olmasına neden olmaktadır. Genel olarak çözücünün polaritesi arttıkça absorpsiyonun da arttığı söylenebilir. En düşük absorpsiyon %75 H₂O-%25 DMF çözeltilinde, en yüksek absorpsiyon ise su içermeyen DMF çözeltilinde elde edilmiştir.

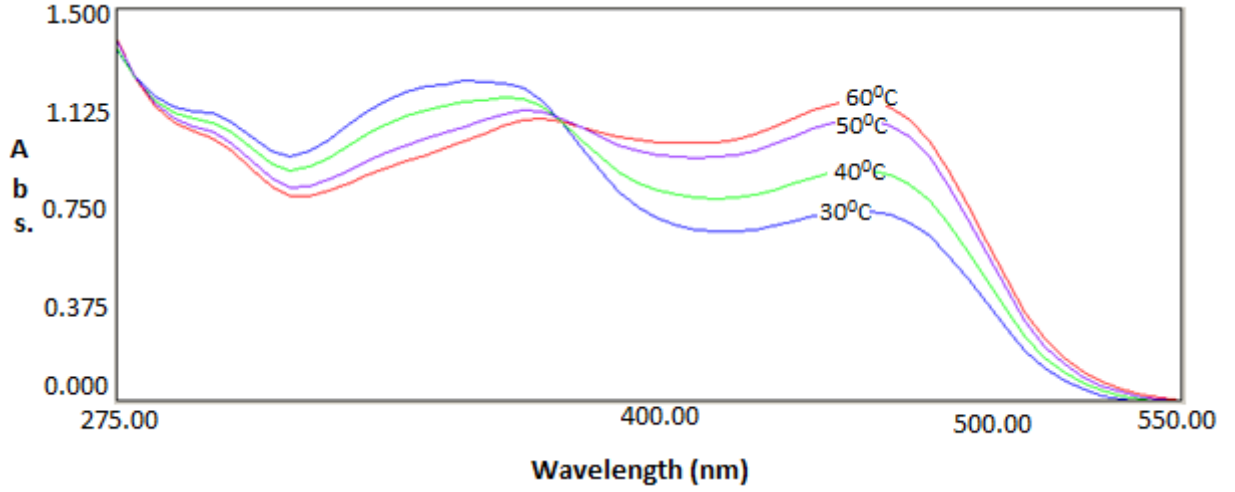


Şekil 4.13. as-2Clah ligandının DMF-DMSO karışımındaki Uv-vis spektrumu.

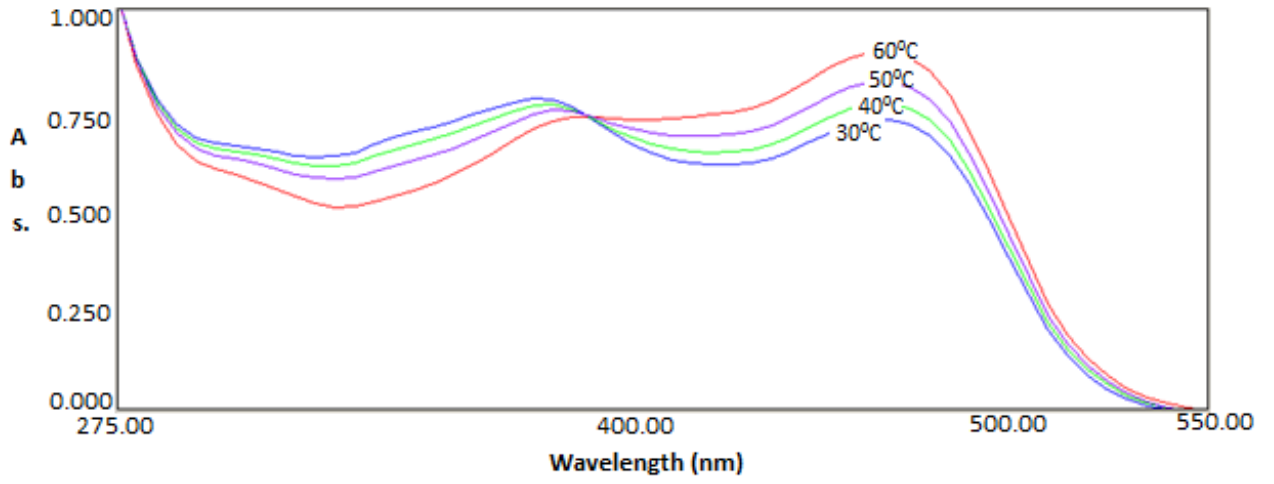


Şekil 4.14. as-4Clah ligandının DMF-DMSO karışımındaki Uv-vis spektrumu.

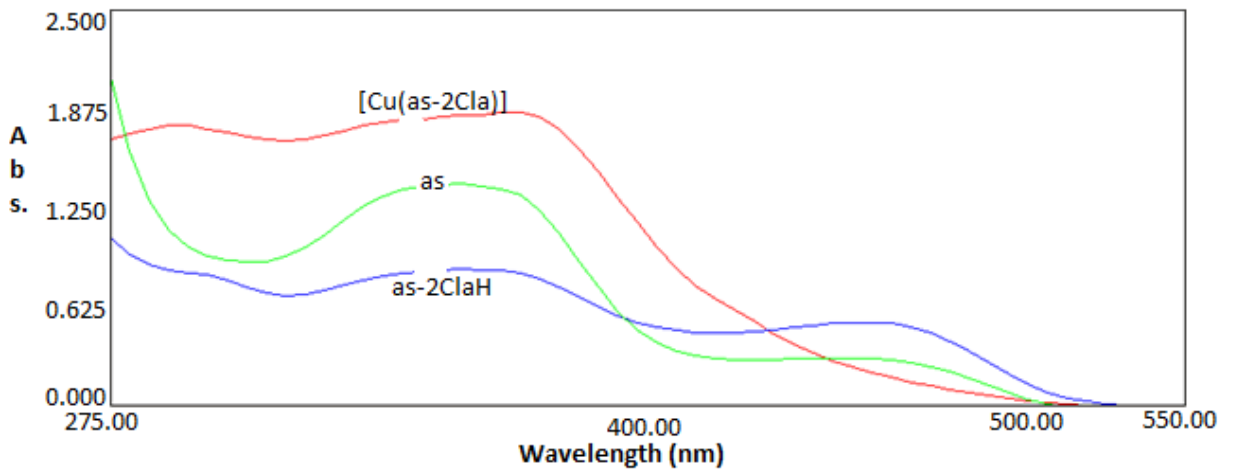
DMSO çözeltilisinde farklı sıcaklıklarda hazırlanan as-2Clah ve as-4Clah ligantlarının Uv-visible spektrumları incelendiğinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait absorpsiyonun düştüğü $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait absorpsiyonun ise arttığı görülmüştür.



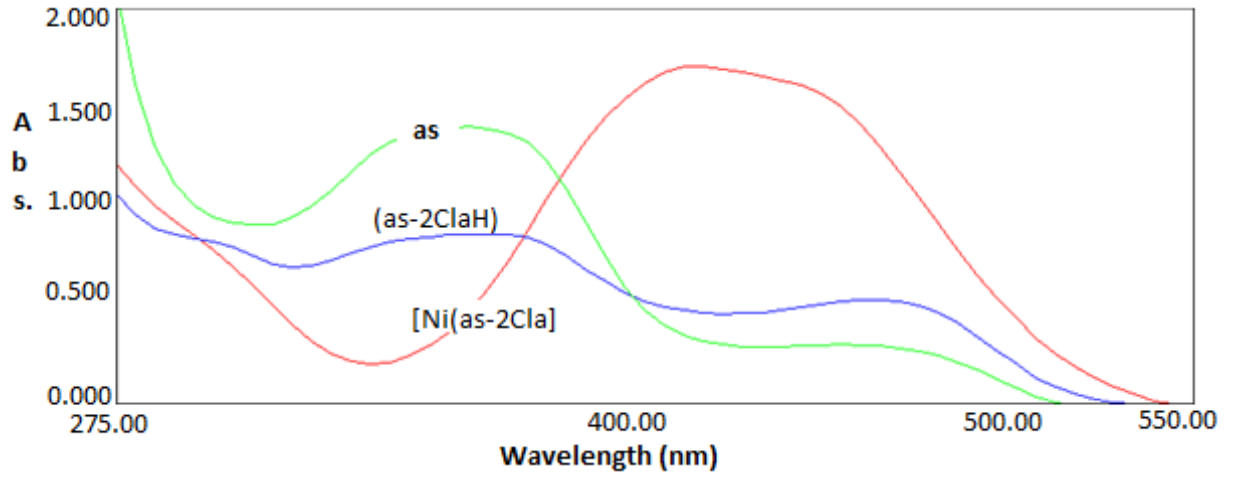
Şekil 4.15. Farklı sıcaklıklardaki as-2Clah'ın DMSO içerisindeki spektrumları.



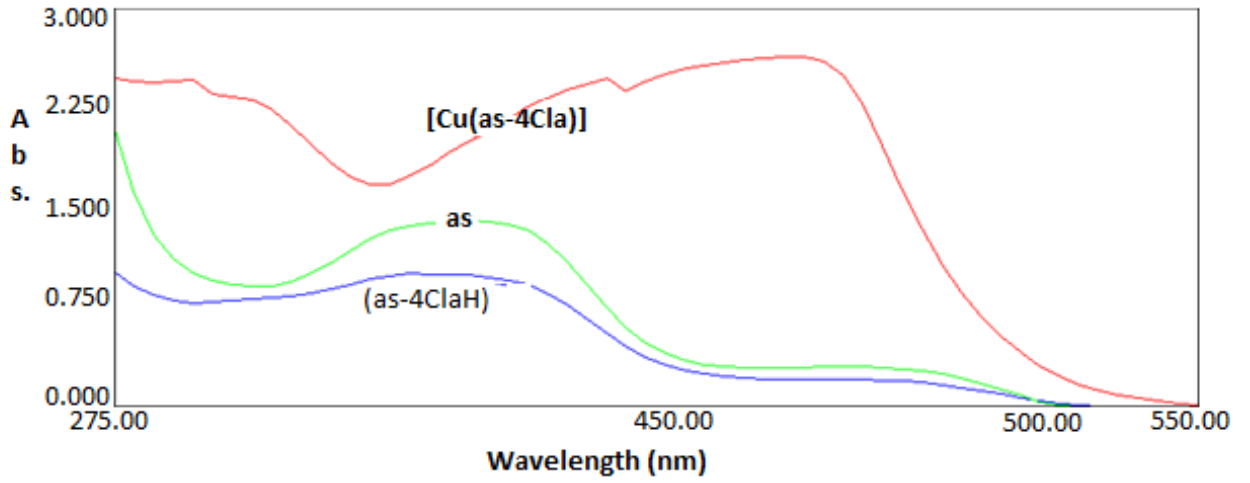
Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklardaki as-4Clah'ın DMSO içerisindeki spektrumları.



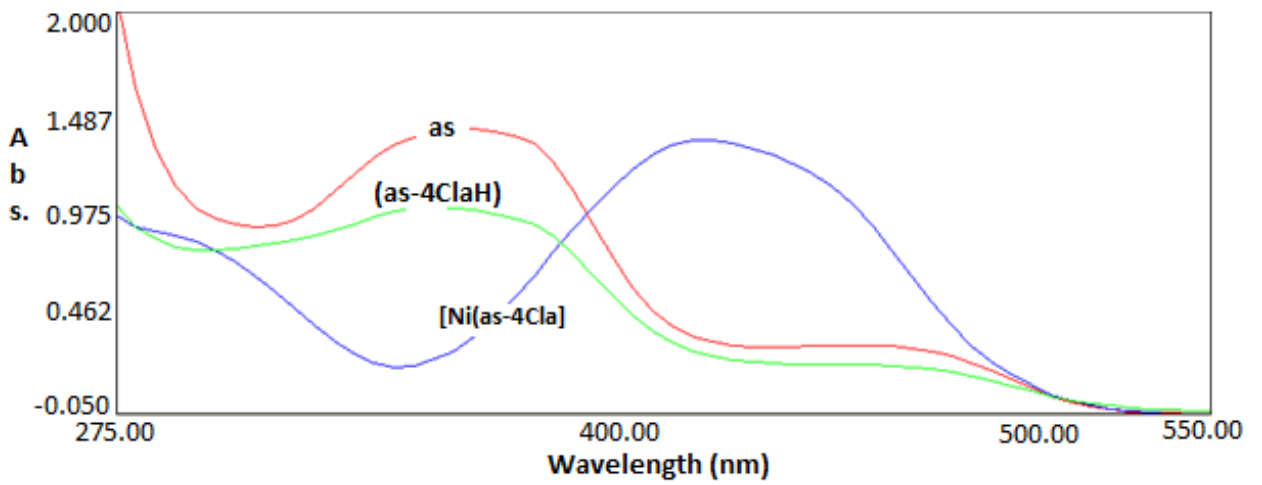
Şekil 4.17. Sentezlenen maddelerin DMSO içerisindeki spektrumları.



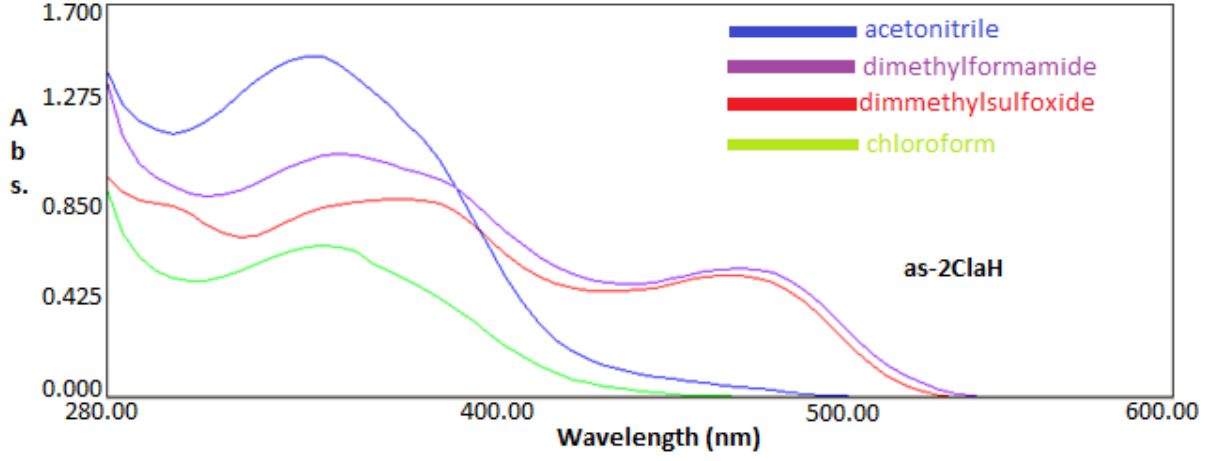
Şekil 4.18. Sentezlenen maddelerin DMSO içerisindeki spektrumları.



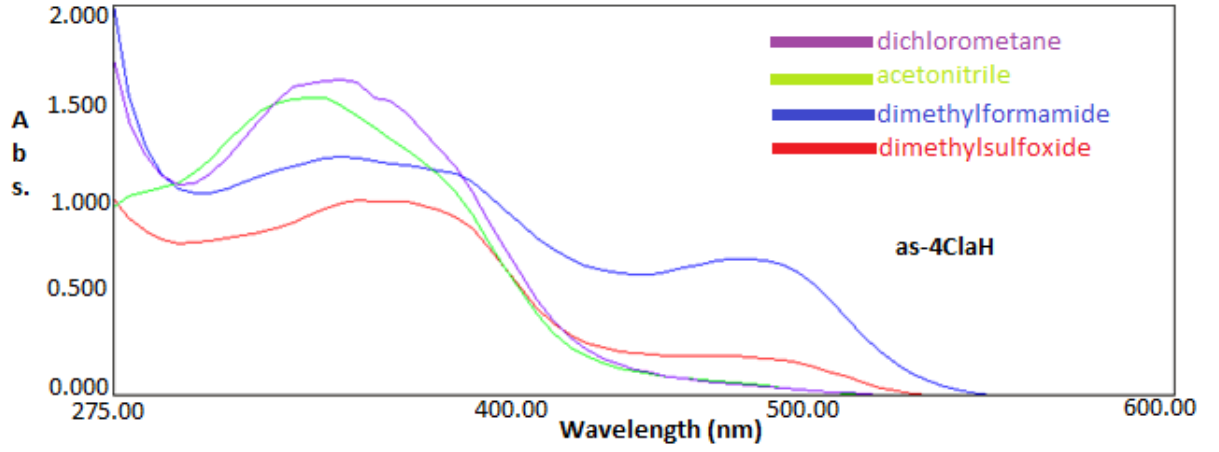
Şekil 4.19. Sentezlenen maddelerin DMSO içerisindeki spektrumları.



Şekil 4.20. Sentezlenen maddelerin DMSO içerisindeki spektrumları



Şekil 4.21. as-2Cl α H bileşiğinin farklı çözeltilerdeki spektrumları



Şekil 4.22. as-4Cl α H bileşiğinin farklı çözeltilerdeki spektrumları

Çizelge 4.4. Çeşitli çözücülerdeki aldehit ligant ve metal komplekslerinin absorpsiyon eğrileri.

Bileşikler	DMSO	DMF	AcCN	CH ₂ Cl ₂	Geçişler
As	365(22400)				n→π*
	482(4670)				n→π*
as-2ClaH	298(14920)	350(20550)	335(21430)	345(11940)	π→π*
	365(16350)	470(8100)	373(19100)	432(1250)	n→π*
	465(6380)				n→π*
[Ni(as-2Cla)]	298(13430)				π→π*
	435(2519)				n→π*
	555(250)				d→d
	580(0)				d→d
[Cu(as-2Cla) ₂]	295(24830)				π→π*
	348(21390)				n→π*
	390(23670)				n→π*
	495(1740)				d→d
as-4ClaH	355(18240)	345(22270)	325(21360)	350(27350)	n→π*
	450(3120)	382(19340)	376(17840)		n→π*
		465(9150)			n→π*
[Ni(as-4Cla)]	292(15080)				π→π*
	425(22600)				n→π*
	555(0)				d→d
	580(0)				d→d
[Cu(as-4Cla) ₂]	295(25030)				π→π*
	399(24830)				n→π*
	465(28890)				d→d
	559(890)				d→d

4.8. Cu(II) ve Ni(II) Metal Kompleksinin Magnetik Süsseptibilite ve Molar İletkenlik Hesaplamaları

Metal komplekslerin geometrik yapıların belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen magnetik süsseptibilite ölçümleri sonucunda, as-2ClaH ligandıyla oluşan Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramagnetik 3.04 ve 1,4 BM olduğu, as-4ClaH ligandıyla elde edilen

metal komplekslerinde ise bu değerler sırasıyla (Ni ve Cu), 2.13 ve 1.4 BM olarak bulunmuştur (Çizelge 4.5). as-2Cl_aH ligandının metal komplekslerin de olduğu gibi as-4Cl_aH' nin Ni(II) ve Cu(II) metal komplekslerinde paramagnetik olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.5. Metal komplekslerin magnetik suseptibilite değerleri.

Bileşikler	Magnetik Susseptibilite (BM)
[Ni(as-2Cl _a)(CH ₃ COO)(H ₂ O)].H ₂ O.MeOH	3.04
[Cu(as-2Cl _a) ₂].4H ₂ O.MeOH	1.4
[Ni(as-4Cl _a)(CH ₃ COO)(H ₂ O)].2H ₂ O.MeOH	2.13
[Cu(as-4Cl _a H) ₂].MeOH	1.4

Çalışmada sentezlenen Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin DMSO içerisinde hazırlanan çözeltilerinin molar iletkenlikleri ölçülmüştür. Bu komplekslerin bulunan molar iletkenlikleri 4.0-31.2 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹ arasında değişmektedir (Çizelge 4.6). Bu düşük iletkenlik değerleri komplekslerin elektrolitik olmadığını göstermektedir. Molar iletkenlik değerleri de fizikokimyasal ve spektral yöntemlerle önerilen yapıyı desteklemektedir.

Heriki ligandın metal komplekslerinin magnetik süseptibilite sonuçları metal komplekslerin ortaklanmamış elektrona sahip olduklarını göstermektedir.

Ni(II) komplekslerinin dört kordinasyonlu metal komplekslerinin paramanyetik özellik göstermesi geometrilerinin kare düzlem değil tetrahedral yapıda olduğunu göstermektedir. Cu(II) kompleksleri ise dört kordinasyonlu olduklarında sp³ ve dsp² hibritleşmesi yapabilir. Bu hibritleşmeye bağlı olarak bakır(II) kompleksleri tetrahedral veya kare düzlem geometride olabilir.

Çizelge 4.6.Sentezlenen bileşiklerin molar iletkenlik değerleri

Molar İletkenlik	(ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)
as	3.6
as-2Cl _a H	2.8
[Ni(as-2Cl _a)]	4.0
[Cu(as-2Cl _a) ₂]	31.2
as-4Cl _a H	0.8
[Ni(as-4Cl _a)]	5.2
[Cu(as-4Cl _a) ₂]	5.7

4.9. Sentezlenen Ligantların Kristal Özellikleri

4.9.1. as-2Cl_aH X-ray Yapısı

Azot içeren boyar madde as-2Cl_aH X-ray difraksiyonu için uygun olacak şekilde tek kristaller halinde izole edilmiştir. Bileşik Pna21 uzay formatında merkezli olmayacak şekilde ortorombik olarak kristalize olmuştur. Şekil 4.23’de numaralandırılmış atomlar ile molekülün bir perspektiften görünümü gösterilmiştir. Kristalin rafinasyonuna ve verilere ait detaylar ise Çizelge 4.7’de verilmiştir. Hidrojen bağına ait parametreler Çizelge 4.8.’da, bağ uzunlukları ve açıları ise Çizelge 4.9’de verilmiştir. Diazenil (–N1=N2) ve azometin (–C14=N3–) bağ uzunlukları sırasıyla 1.274(5) ve 1.289(6) Å. Veriler azo-azometin bileşiklerinde elde edilen verilerle benzerdir.

Yapıda, her iki dış halka merkezi benzen halkasına göre hafifçe bükülmüştür. C1–C6 ve C15–C20 için ortalama düzlem merkezi (C7–C12) halkasına göre sırasıyla 23.531(21) ve 8.452(18) şeklindedir. Aromatik (C1–C6) ve (C7–C12) halkaları çift azot (–N=N–) bağına istinaden trans yapıyı tercih etmiştir. 2.582(5) Å bağ uzunluğuna sahip moleküller arası bir tane fenol-imin hidrojen bağı (O1...N1) vardır ve bu yapı S(6) hidrojen bağı motifini oluşturmaktadır. Ayrıca moleküller arası zayıf hidrojen bağı tipinde CH...O etkileşimleri vardır ve bu etkileşimler molekülü stabil halde tutmaktadır. Zayıf hidrojen bağı tipinde etkileşimler molekülleri hidrojen bağı zincirine eklemektedir. Hidrojen bağı tipi zincirler Şekil 4.23’de gösterilmiştir. Yapıdaki π..π istiflenme etkileşimi gösteren moleküller Şekil 4.25’te verilmiştir.

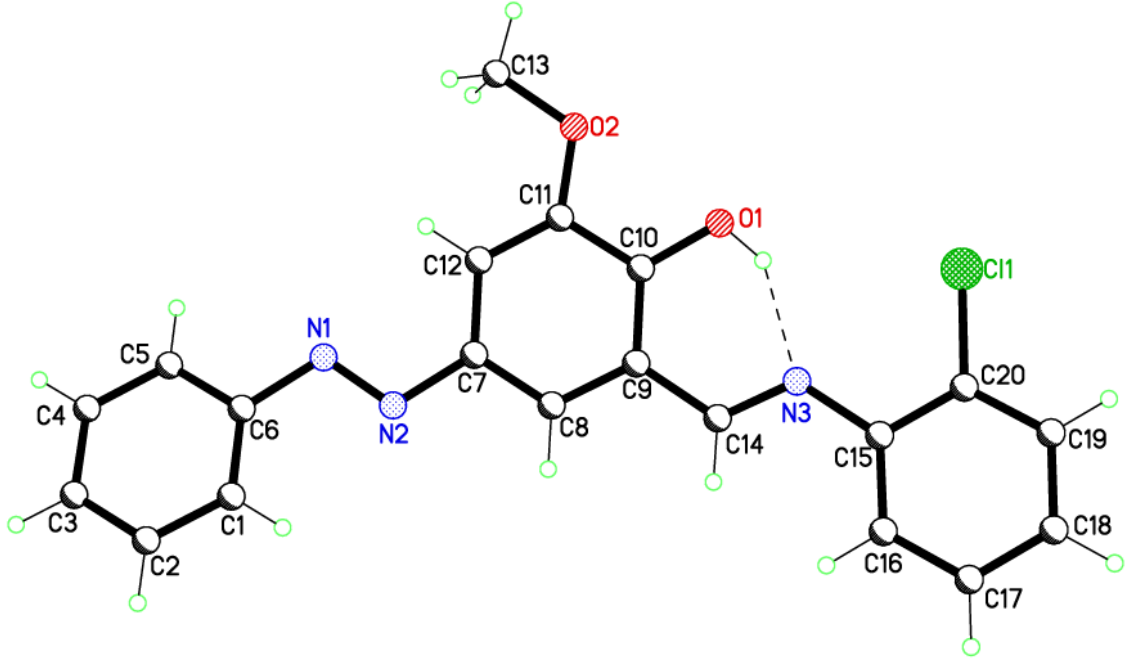
4.9.2. as-4Cl_aH X-ray Yapısı

Azo-azometin as-4Cl_aH boyar maddesine ait moleküler yapı X-ray diffraksiyonu kullanılarak tekli kristaller halinde belirlenmiştir. Yapı *monoclinic* birim hücreleri ile C2/c uzay grubunda çözülmüştür. Kristal yapıya ve rafinasyona ait detaylar Çizelge 4.7’de verilmiştir. Hidrojen bağına ait parametreler Çizelge 4.10’da, bağ uzunlukları ve açıları ise Çizelge 4.11’de verilmiştir. as-4Cl_aH bileşiğine ait moleküler yapı Şekil 4.26.’da gösterilmiştir. Bileşikteki bütün bağ uzunlukları ve bağ açıları normal sınırlar içerisindedir. Fenil halkasındaki bütün bağ uzunlukları ve bağ açıları küçük sapmalara rağmen normal *C_{sp2}-C_{sp2}* ile benzerdir. X-raydan alınan sonuçlar bileşiğin katı halde fenol-imin tautomer yapısında olduğunu göstermiştir.

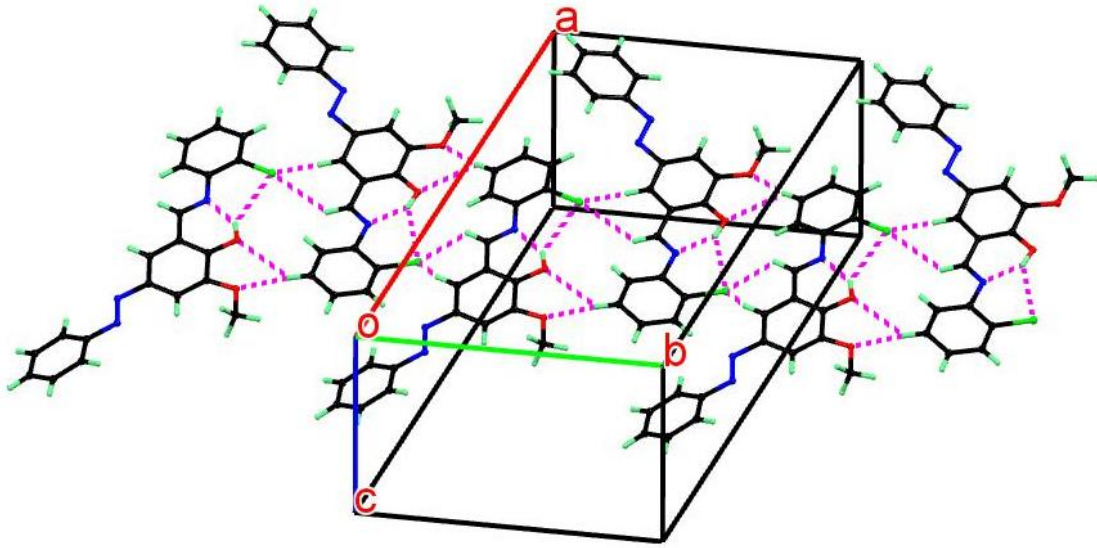
Azometin (-C14=N3-) bağ uzunluğu 1.2878(19) Å olarak belirlenmiştir. Veriler azo-azometin bileşiğinde elde edilen verilerle benzerdir. Diazenil (-N1=N2-) bağ uzunluğu 1.2626(17) Å. Aromatik halkalar (C10-C15) ve (C16-C21), çift bağlı azo grubuna (-N=N-) istinaden *trans* yapıyı tercih etmiştir ve C(6)-N(1)-N(2)-C(7) torsiyon açısı -176.68(11).

Azo-azometin boyar maddesi (as-4Cl_aH) moleküller arası bir tane fenol-imin hidrojen bağı (O1...N3) oluşturmuştur ve bu yapı S(6) hidrojen bağı motifini oluşturmaktadır. Azo-azometin bileşiğine ait moleküller hidrojen bağı halkaları oluşturarak zayıf hidrojen bağları (CH...O) ile bağlanmıştır. Bu tip zayıf hidrojen bağlarına ait etkileşimler Şekil 4.27’de verilmiş ve Çizelge 4.10’da listelenmiştir. Yapıda, her iki dış halka merkezi benzen halkasına göre hafifçe bükülmüştür. C1-C6 ve C15-C20 için ortalama düzlem merkezi (C7-C12) halkasına göre sırasıyla 12.85(8) ve 7.36(7)° şeklindedir.

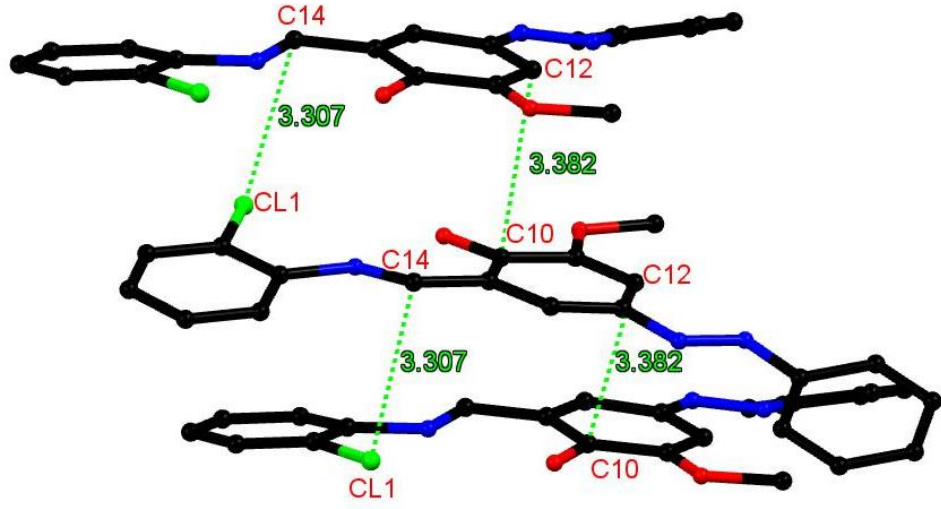
Bu farklılıklar örgüdeki moleküller arası farklı etkileşimleri yansıtmaktadır. Yapıdaki π...π istiflenme etkileşimi gösteren moleküller Şekil 4.28’de verilmiştir.



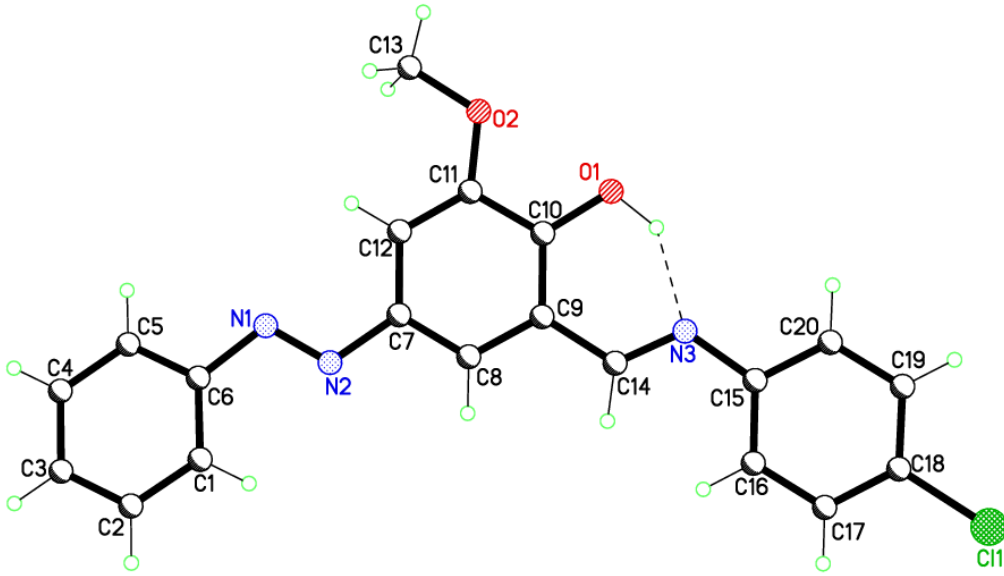
Şekil 4.23. as-2Cl aH bileşiğine ait moleküler yapı numaralandırılmış atom numaraları ile verilmiş olup hidrojen bağları kesikli çizgiler ile gösterilmiştir.



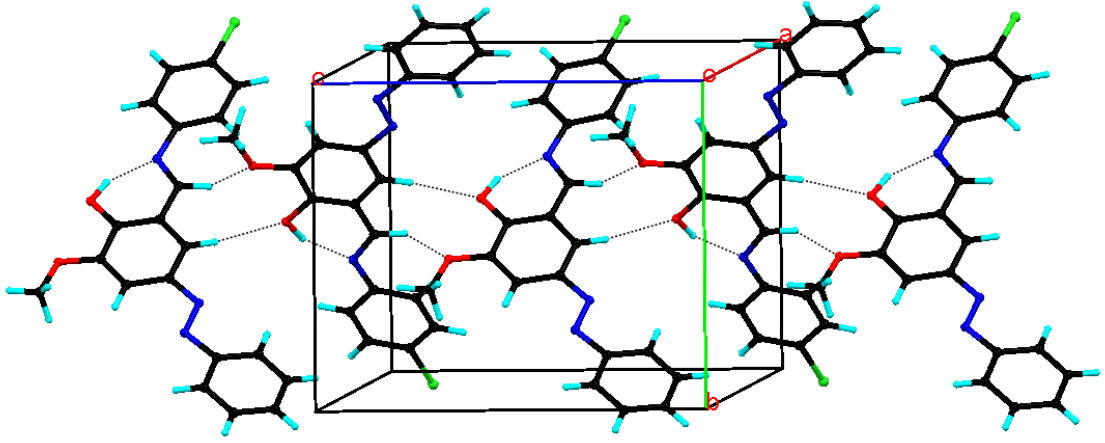
Şekil. 4.24. as2Cl aH yapısına ait paketlenmiş diyagram.



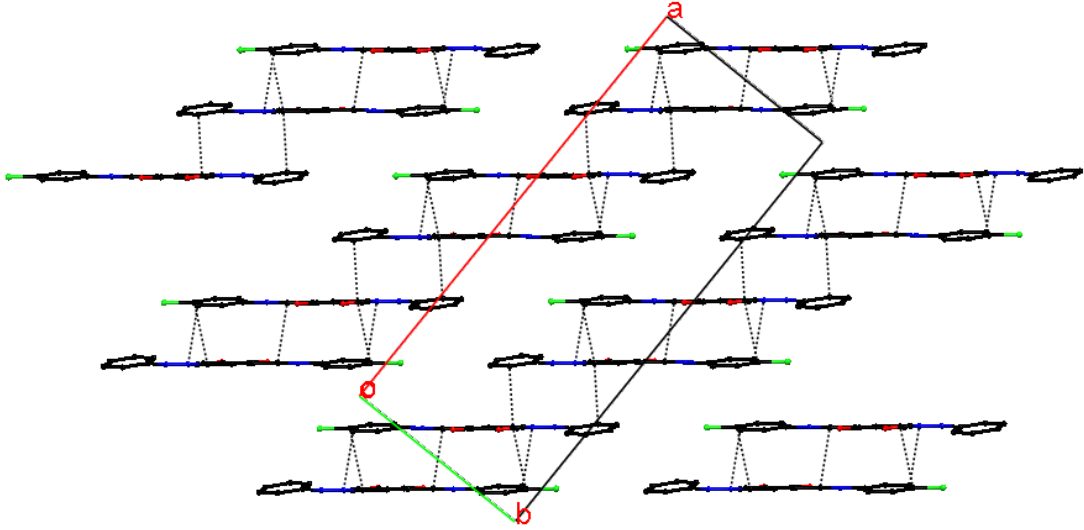
Şekil. 4.25.as-2Cl1aH yapısındaki istiflenme etkileşimleri.



Şekil 4.26.as-4Cl1aH bileşiğine ait X-ray sonuçları numaralandırılmış atom numaraları ile verilmiş olup hidrojen bağları kesikli çizgiler ile gösterilmiştir.



Şekil 4.27. as-4Cl α H yapısındaki hidrojen bağı etkileşimleri.



Şekil 4.28. as-4Cl α H yapısına ait paketlenmiş diyagram.

Çizelge 4.7. Ligandların kristallografik değerleri.

Özellik	as-2Cl ₂ H	as-4Cl ₂ H
Empirik formül	C ₂₀ H ₁₆ ClN ₃ O ₂	C ₂₀ H ₁₆ ClN ₃ O ₂
Formül ağırlığı	365,81	365,81
Kristal ölçü (mm ³)	0.61 x 0.09 x 0.06	0.33 x 0.31 x 0.14
Kristal rengi	Kırmızı	Kırmızı
Kristal sistem	<i>Orthorhombik</i>	<i>Monoklinik</i>
Uzay grup	<i>Pbca</i>	<i>C2/c</i>
Birim hücre		
<i>a</i> (Å)	34.770 (16)	25.919 (4)
<i>b</i> (Å)	12.996 (6)	10.5993 (14)
<i>c</i> (Å)	7.786 (4)	12.6400 (17)
α (°)	90	90
β (°)	90	92.268 (2)
γ (°)	90	90
Hacim (Å ³)	3518 (3)	3469.8(8)
Z	8	8
Abs. kat. (mm ⁻¹)	0.237	0.240
Bütünlük için $\chi^2 = 25.00^\circ$	99.9	99.7
Bağımsız yansıma. [R _{int}]	3094 [0.2014]	4333 [0.0473]
R1, wR2 [I > 2σ (I)]	0.0822, 0.1627	0.0391, 0.0857
R1, wR2 (tüm data)	0.1585, 0.2096	0.0638, 0.0970

Çizelge 4.8.as-2Cl₂H bileşğinin hidrojen bağı parametreleri [Å and °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...N(3)	0.84	1.84	2.582(5)	146.6
O(1)-H(1A)...Cl(1)	0.84	2.88	3.581(4)	141.6
C(17)-H(17)...O(1)#1	0.95	2.69	3.399(6)	131.6
C(17)-H(17)...O(2)#1	0.95	2.46	3.390(6)	164.6
C(14)-H(14)...Cl(1)#1	0.95	2.88	3.559(5)	129.4
C(8)-H(8)...Cl(1)#1	0.95	2.95	3.660(5)	132.2

Çizelge4.9. as-2Cl_aH ligandının seçilen bağ uzunlukları ve açıları [A ve °].

Liganda ait bağ uzunlukları [A]			
Cl(1)-C(20)	1.732(5)	C(5)-C(6)	1.399(7)
O(1)-C(10)	1.338(5)	C(7)-C(8)	1.381(7)
N(1)-N(2)	1.274(5)	C(7)-C(12)	1.409(7)
N(1)-C(6)	1.435(6)	C(8)-C(9)	1.403(6)
C(1)-C(6)	1.382(7)	C(9)-C(10)	1.408(6)
C(1)-C(2)	1.387(7)	C(9)-C(14)	1.447(7)
O(2)-C(11)	1.366(5)	C(10)-C(11)	1.423(7)
O(2)-C(13)	1.443(6)	C(11)-C(12)	1.368(6)
N(2)-C(7)	1.425(6)	C(15)-C(16)	1.392(7)
C(2)-C(3)	1.388(8)	C(15)-C(20)	1.400(7)
N(3)-C(14)	1.289(6)	C(16)-C(17)	1.379(7)
N(3)-C(15)	1.431(6)	C(17)-C(18)	1.387(7)
C(3)-C(4)	1.378(8)	C(18)-C(19)	1.386(7)
C(4)-C(5)	1.386(7)	C(19)-C(20)	1.382(7)
Liganda ait bağ açıları [°]			
N(2)-N(1)-C(6)	112.9(4)	O(1)-C(10)-C(9)	122.3(5)
C(6)-C(1)-C(2)	120.0(5)	O(1)-C(10)-C(11)	118.3(4)
C(11)-O(2)-C(13)	116.2(4)	C(9)-C(10)-C(11)	119.3(4)
N(1)-N(2)-C(7)	113.7(4)	O(2)-C(11)-C(12)	126.1(5)
C(1)-C(2)-C(3)	119.9(6)	O(2)-C(11)-C(10)	113.6(4)
C(14)-N(3)-C(15)	122.0(4)	C(12)-C(11)-C(10)	120.3(4)
C(4)-C(3)-C(2)	120.2(5)	C(11)-C(12)-C(7)	120.2(5)
C(3)-C(4)-C(5)	120.5(6)	N(3)-C(14)-C(9)	120.9(5)
C(4)-C(5)-C(6)	119.2(5)	C(16)-C(15)-C(20)	118.1(5)
C(1)-C(6)-C(5)	120.3(5)	C(16)-C(15)-N(3)	125.3(4)
C(1)-C(6)-N(1)	123.9(5)	C(20)-C(15)-N(3)	116.4(4)
C(5)-C(6)-N(1)	115.8(5)	C(17)-C(16)-C(15)	121.1(5)
C(8)-C(7)-C(12)	120.1(5)	C(16)-C(17)-C(18)	119.7(5)
C(8)-C(7)-N(2)	115.0(5)	C(19)-C(18)-C(17)	120.5(5)
C(12)-C(7)-N(2)	124.8(5)	C(20)-C(19)-C(18)	119.3(5)
C(7)-C(8)-C(9)	20.7(5)	C(19)-C(20)-C(15)	121.2(4)
C(8)-C(9)-C(10)	119.3(5)	C(19)-C(20)-Cl(1)	119.2(4)
C(8)-C(9)-C(14)	119.8(4)	C(15)-C(20)-Cl(1)	119.5(4)
C(10)-C(9)-C(14)	120.9(4)		

Çizelge 4.10.as-4Cl_aH bileşğinin hidrojen bağı parametreleri [Å and °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(3)-H(3)...N(2)#1	0.95	2.65	3.600(2)	178.2
C(2)-H(2)...N(1)#2	0.95	2.67	3.448(2)	139.3
C(8)-H(8)...O(1)#3	0.95	2.61	3.4974(19)	156.4
C(14)-H(14)...O(2)#3	0.98	2.57	3.1940(19)	121.8
O(1)-H(1A)...N(3)	0.98	1.80	2.6518(17)	142.6

Çizelge 4.11.as-4Cl_aH bileşğinin bağı uzunlukları [Å] ve açıları [°].

Liganda ait bağı uzunlukları [Å]			
C(1)-C(2)	1.383(2)	C(10)-O(1)	1.3471(17)
C(1)-C(6)	1.395(2)	C(10)-C(11)	1.419(2)
C(2)-C(3)	1.391(2)	C(11)-O(2)	1.3672(18)
C(3)-C(4)	1.382(2)	C(11)-C(12)	1.372(2)
C(4)-C(5)	1.393(2)	O(2)-C(13)	1.4243(19)
C(5)-C(6)	1.391(2)	C(14)-N(3)	1.2878(19)
C(6)-N(1)	1.435(19)	N(3)-C(15)	1.4256(19)
N(1)-N(2)	1.263(17)	C(15)-C(20)	1.393(2)
N(2)-C(7)	1.417(18)	C(15)-C(16)	1.396(2)
C(7)-C(8)	1.376(2)	C(16)-C(17)	1.387(2)
C(7)-C(12)	1.410(2)	C(17)-C(18)	1.380(2)
C(8)-C(9)	1.403(2)	C(18)-C(19)	1.375(2)
C(9)-C(10)	1.401(2)	C(18)-Cl(1)	1.7435(16)
C(9)-C(14)	1.451(2)	C(19)-C(20)	1.388(2)
Liganda ait bağı açıları [°].			
C(2)-C(1)-C(6)	119.56(15)	C(9)-C(10)-C(11)	119.56(13)
C(1)-C(2)-C(3)	120.57(15)	O(2)-C(11)-C(12)	125.31(14)
C(4)-C(3)-C(2)	119.90(15)	O(2)-C(11)-C(10)	114.15(13)
C(3)-C(4)-C(5)	120.08(15)	C(12)-C(11)-C(10)	120.54(14)
C(6)-C(5)-C(4)	119.86(15)	C(11)-C(12)-C(7)	119.51(14)
C(5)-C(6)-C(1)	120.02(14)	C(11)-O(2)-C(13)	116.83(12)
C(5)-C(6)-N(1)	116.46(13)	N(3)-C(14)-C(9)	122.87(14)
C(1)-C(6)-N(1)	123.50(14)	C(14)-N(3)-C(15)	120.13(13)
N(2)-N(1)-C(6)	112.27(12)	C(20)-C(15)-C(16)	118.68(15)
N(1)-N(2)-C(7)	115.81(12)	C(20)-C(15)-N(3)	117.29(14)

C(8)-C(7)-C(12)	120.56(13)	C(16)-C(15)-N(3)	124.03(14)
C(8)-C(7)-N(2)	114.63(13)	C(17)-C(16)-C(15)	120.39(16)
C(12)-C(7)-N(2)	124.81(13)	C(18)-C(17)-C(16)	119.74(16)
C(7)-C(8)-C(9)	120.63(14)	C(19)-C(18)-C(17)	120.93(15)
C(10)-C(9)-C(8)	119.20(14)	C(19)-C(18)-Cl(1)	120.48(13)
C(10)-C(9)-C(14)	121.85(14)	C(17)-C(18)-Cl(1)	118.58(14)
C(8)-C(9)-C(14)	118.95(14)	C(18)-C(19)-C(20)	119.38(15)
O(1)-C(10)-C(9)	122.13(14)	C(19)-C(20)-C(15)	120.86(15)
O(1)-C(10)-C(11)	118.30(13)		

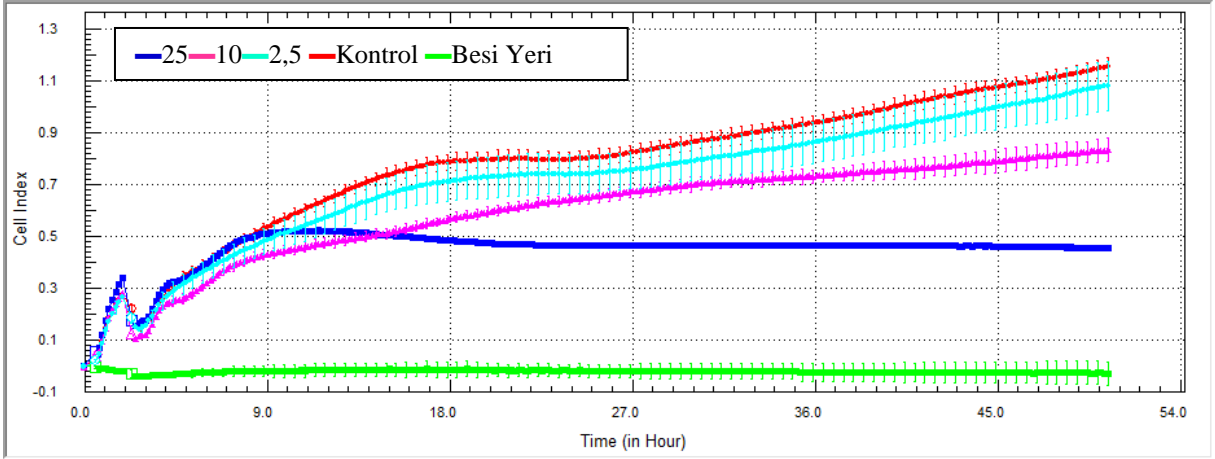
4.10. Antikanser Aktivite

Antikanser/antiproliferatif aktivite testleri insan rahim kanseri (HeLa) hücre hattına karşı xCelligence Gerçek Zamanlı Hücre Analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler E-Plate 96 kuyucuklarının tabanlarına yerleşen hücrelerden kaynaklanan impedans farklılığına dayanmaktadır. Zaman karşı hücre sayısı ile orantılı olarak değişen CI (Cell Index) değerine ait grafik elde edilmektedir.

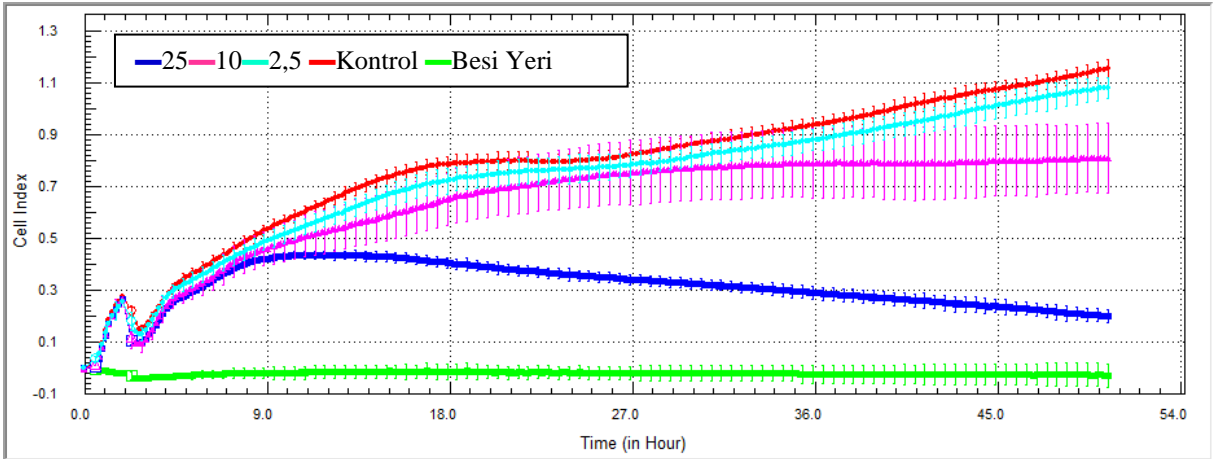
Sentezlenen maddelerin insan rahim kanseri (HeLa) hücre hatına karşı antiproliferatif aktiviteleri değişik konsantrasyonlarda (50, 100 ve 250 µg/mL) test edilmiştir. Yapılan ön deneme çalışmalarında yüksek konsantrasyonlardaki aktivitenin yüksek çıkması üzerine daha düşük konsantrasyonlarda (2.5, 10 ve 25 µg/mL) testler yapılmış ve sonuçlar aynı konsantrasyonlardaki 5-floro urasil (5-FU) ile karşılaştırılmıştır.

Grafiklerde ortama ilave edilen her bir konsantrasyon farklı renkler ile yapılmıştır. Yeşil renk besi yeri ortamıdır bu kuyucuklarda sadece besi yeri bulunuyor yani ortamda kanser hücreleri ve maddeler bulunmuyor. Kırmızı renkli olan kontroldür. Bu ortamda besi yeri ve kanserli hücreler bulunmaktadır. Diğer renkler her bir madde için üç farklı konsantrasyonu göstermektedir.

[Ni(as-2Cl_a)] ve [Ni(as-4Cl_a)] bileşiklerinin HeLa hücresine karşı antiproliferatif etkileri incelendiğinde, antikanser aktiviteye sahip oldukları görülmektedir. Bu bileşiklerin konsantrasyonun artmasıyla aktivitelerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu iki bileşik ile ilgili sonuçlar aynı konsantrasyonlardaki 5-FU ile karşılaştırıldığında bu bileşiklerin düşük konsantrasyonlardaki (2,5, 10 µg/mL) antikanser aktivitelerinin 5-FU ile benzer; yüksek konsantrasyonlarda ise 5-FU'in aktivitesinden daha yüksek bir aktiviteye sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.29 ve Şekil 4.30).

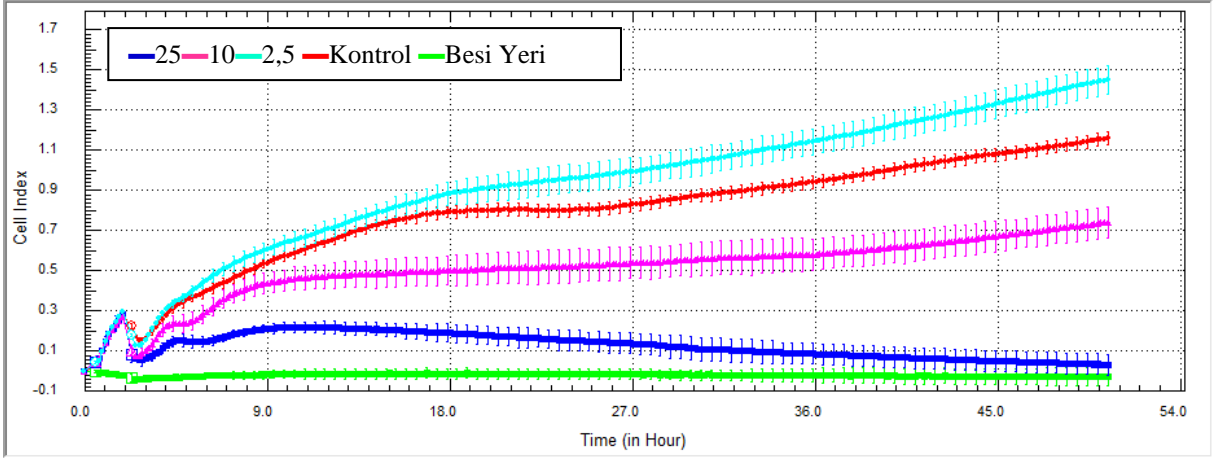


Şekil 4.29. Ni(as-2Cl) kompleks bileşiği için antikanser aktivite diyagramı.



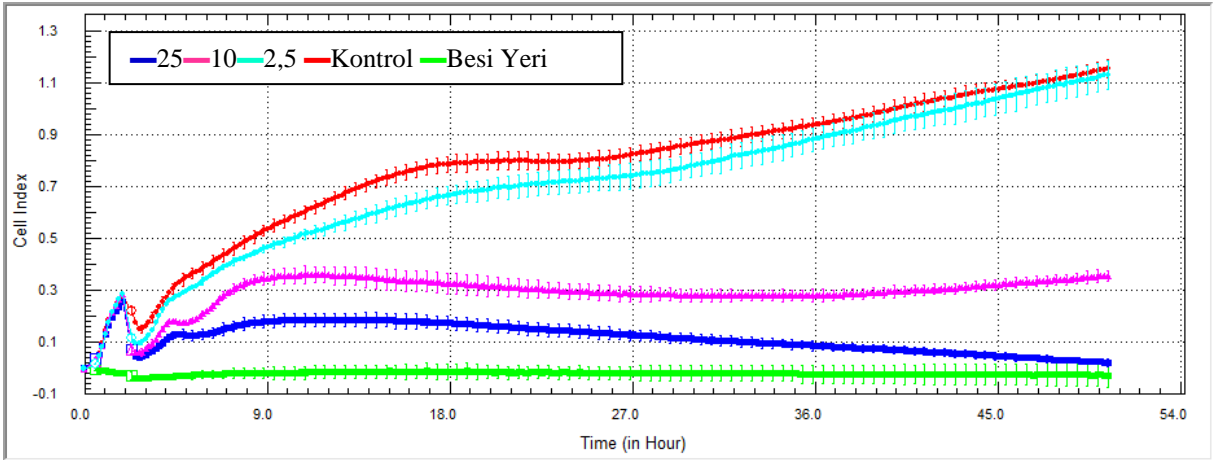
Şekil 4.30. Ni(as-4Cl) kompleks bileşiği için antikanser aktivite diyagramı.

as-2Cl_aH bileşiğinin antikanser aktivitesi konsantrasyonun artmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. Bu bileşik ile ilgili sonuçlar aynı konsantrasyonlardaki 5-FU ile karşılaştırıldığında bu bileşiğin 2,5 µg/mL konsantrasyonunda antikanser aktivite göstermezken 10 µg/mL konsantrasyonlardaki aktivitesinin 5-FU'den daha yüksek olduğu görülmüştür. 25 µg/mL konsantrasyonundaki aktivitesi ise çok yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 4.31).



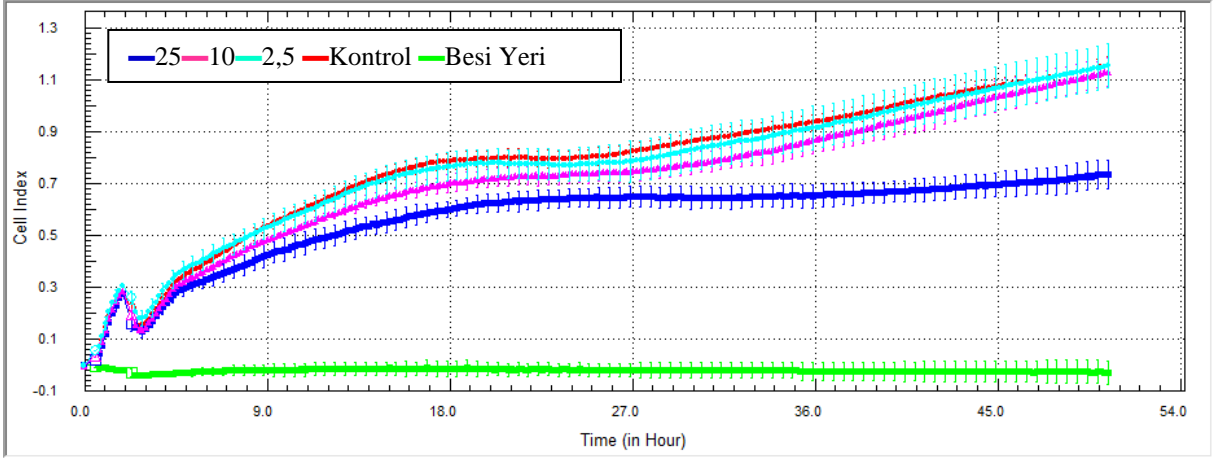
Şekil 4.31. as-2ClαH kompleks bileşiği için antikanser aktivite diyagramı.

as-4ClαH bileşiğinin 2,5 µg/mL konsantrasyonundaki antikanser aktivitesi çok düşük olmasına rağmen, 10 ve 25µg/mL konsantrasyonlardaki aktivitesinin çok yüksek olduğu görülmüştür. Bu bileşik ile ilgili sonuçlar aynı konsantrasyonlardaki 5-FU ile karşılaştırıldığında bu bileşiğin 10 ve 25µg/mL konsantrasyonlardaki aktivitesinin 5-FU'den çok daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.32).

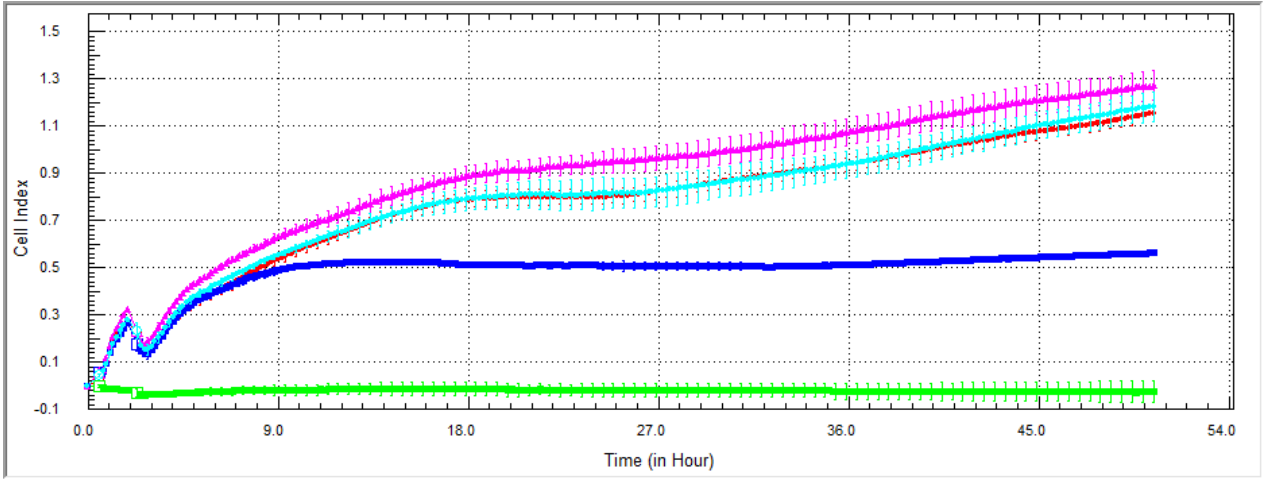


Şekil 4.32. as-4ClαH kompleks bileşiği için antikanser aktivite diyagramı.

[Cu(as-2Clα)₂] ve bileşiğinin antikanser aktivitesinin düşük olduğu gözlemlenmiş olmasına rağmen 25µg/mL konsantrasyonlardaki aktivitesinin 5-FU bileşiğinin aktivitesinden daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 4.33).

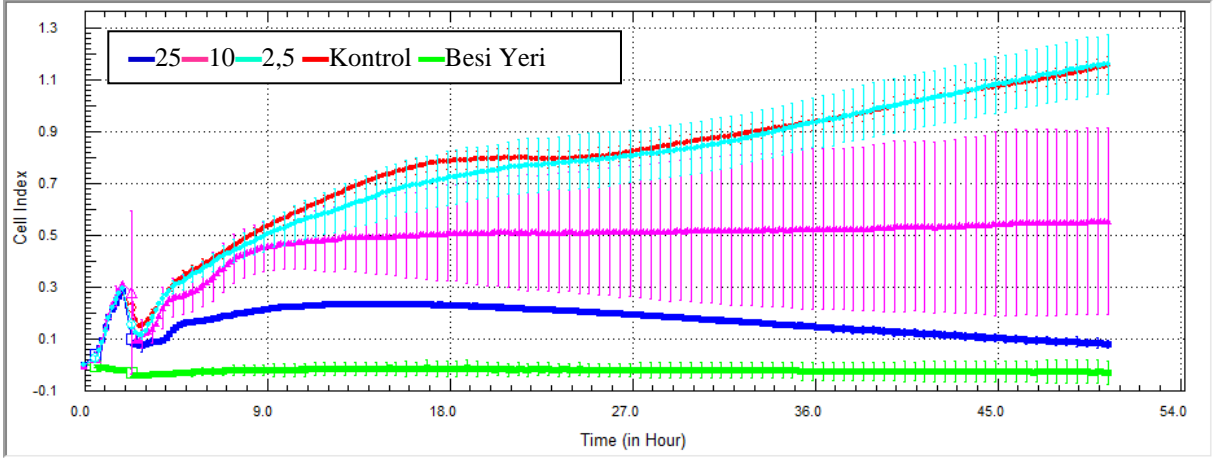


Şekil 4.33. [Cu(as-2Cl)a₂] kompleks bileşiği için antikanser aktivite diyagramı.

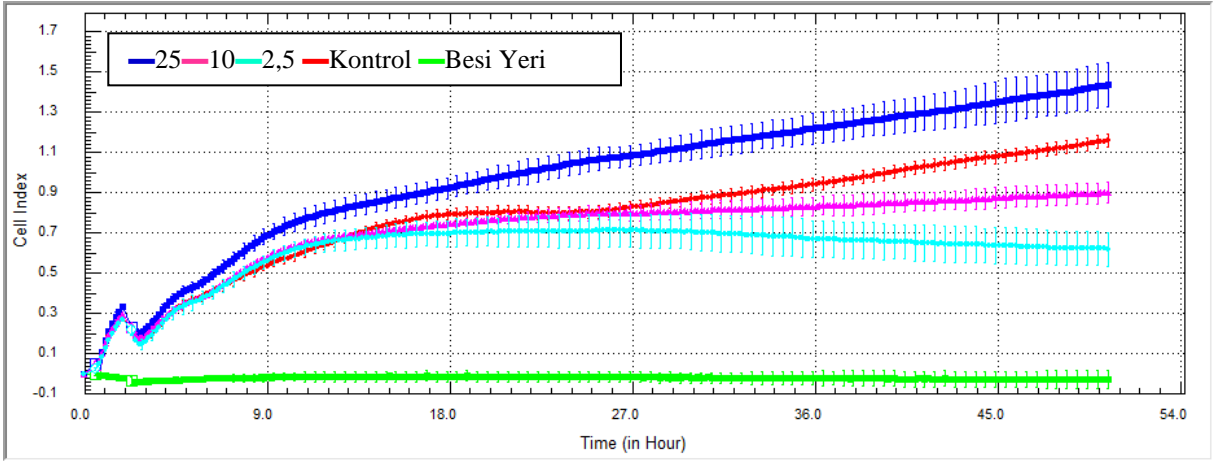


Şekil 4.34. [Cu(as-4Cl)a₂] kompleks bileşiği için antikanser aktivite diyagramı.

as bileşiğinin 2,5 µg/mL konsantrasyonundaki antikanser aktivitesi yok iken, 10 µg/mL konsantrasyonlardaki aktivitesinin 5-FU'den daha yüksek aktiviteye sahiptir. Ancak bu konsantrasyonun aktivitesi yüksek bir standart sapmaya sahip olduğu da Fig. 6 da görülmektedir. 25 µg/mL konsantrasyonundaki aktivitesi ise çok yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 4.35).



Şekil 4.35. as azo aldehit bileşiginin antikanser aktivite diyagramı.



Şekil 4.36. 5FU bileşiginin antikanser aktivite diyagramı.

KAYNAKLAR

- Abdelrazak, M., Tawfik, Mosad, A., El-ghamry, Samy, M., Abu-El-Wafa, Naglaa M., Ahmed., 2012. A New Bioactive Schiff Base Ligands Derived From Propylazo-N-pyrimidin-2-yl-benzenesulfonamides Mn(II) and Cu(II) Complexes, Synthesis, Thermal and Spectroscopic Characterization Biological Studies and 3D Modeling Structures. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, s.1172–1180.
- Allan, J. R. ve McCloy, B., 1992. Thermal, Spectral and Magnetic Studies of The Chloro Complexes of Manganese, Cobalt, Nickel and Copper with 3-pyridinealdoxime. *Thermochim Acta*, 211, s.85-91.
- Anitha, C., Sheela, C. D., Tharmaraj, P., ve Shanmugakala, R., 2013. Studies on Synthesis and Spectral Characterization of Some Transition Metal Complexes of Azo-Azomethine Derivative of Diaminomaleonitrile. *Inter. Journal. of Org. Chemistry.*, s.10.
- Balasubramanian, K. P., Parameswari, K., Chinnusamy, V., Prabhakaran, R., Natarajan, K., 2006. Synthesis, Characterization, Electro Chemistry, Catalytic and Biological Activities of Ruthenium(III) Complexes With Bidentate N, O/S Donor Ligands. *Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spect.*, 65, s.678-683.
- Balasubramanian, K. P., Karvembu, R., Prabhakaran, R., Chinnusamy, V., Natarajan, K., 2007. Synthesis, Spectral, Catalytic, and Antimicrobial Studies of PPh₃/AsPh₃ Complexes of Ru(II) With Dibasic Tridentate O, N, S Donor Ligands. *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomol. Spect.*, 68, s.50.
- Birbiçer, N., 1998. Suda Çözünülebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. ÇÜ Fen Bil. Enst., Adana.
- Bitmez, Ş., Sayin, K., Avar, B., Köse, M., Kayraldız, A., Kurtoglu, M., 2014. Preparation, Spectral, X-ray Powder Diffraction and Computational Studies and Genotoxic Properties of New Azo–azomethine Metal Chelates. *Journal Mol. Struct.* 1076, s.213–226.
- Bruker (1998). *APEX2* and *SAINT* Bruker AXS Inc.
- Burger, K., 1973. Organic Reagents in Metal Analysis. Pergamon Press, New York, International Series of Monographs in Analytical Chemistry, 54.
- Busch, D. H., 1967. Transition Metal Complexes of the New Synthetic Macrocyclic Ligands. *Helv. Chim. Acta*, 174 fasc. Extraord. Alfred Werner.
- Costmanga, J., Vargas, J., Alvarado, A., Latorre, R. and Mena, G., 1992. Coordination Compounds of Copper, Nickel and Iron with Schiff Bases Derived from Hydroxynaphthaldehydes and salicylaldehydes. *Coordination Chemistry Reviews.*, 119, s.67-88

- Dalton, L. R., Harper, A.W., Ghosn, R., Steier, W.H., Ziari, M., Fetterman, H., Shi, Y., Mustacich, R.V., Jen, A.K.Y. and Shea, K., 1995. Synthesis and Processing of Improved Organic Second-Order Nonlinear Optical Materials for Applications in Photonics. *Journal Chem. Mater.*, 7, s.1060-1081.
- Dalton, L. R., Harper, A. W., Wu B., Ghosn, R., Laquindanum, J., Liang, Z., Hubbel, A. and Xu, C., 1995. Polymeric Electro-Optic Modulators: Matereials Synthesis and Processing. *Adv. Mater.*, 7, s.519-540.
- Demetgül, C., Karakaplan, M., Serin, S., ve Dıgrak, M., 2009. Synthesis, Characterization, and Biological Properties of Ni(II), Co(II), and Cu(II) Complexes of Schiff Bases Derived from 4-aminobenzylamine. *Journal of Coordination Chemistry*, 62, 21, s.3544–3551.
- El-Sonbatı, A. Z., El-Bindary, A. A. and Shoair, A. F., 2002. Stereochemistry of New Nitrogen Containing Heterocyclic Aldehyde. VIII. Spectral and Coordination Modes of Mixed-ligand of Novel Ruthenium(III) complexes. *Spectrochimica Acta Part A.*, 58, s.3003-3009
- Erturan, S., Yalçın, M., Cankurtaran, H., and Kunt, G., 1997. 4-Dimetilaminosinnmaldehid ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazları ve Cu{II} Komplekslerinin Siklovoltametik İncelenmesi. *XI. Kimya Kongresi*, 494 p.
- Ersanlı, C. C., Odabaşoğlu, M., Albayrak, C. and Erdönmez, A., 2004. 6-Methoxy-5-(phenyldiazenyl)salicylaldehyde. *Acta Cryst. E*60; s.230-231
- Freeman, H. S., Williard, C. S. and Hsu, W. N., 1986. Purification Procedures for Synthetic Dyes. Part 1—dry column Chromatography. *Dyes and Pigments*, 7, s.397-405
- Gaber, M., Hassaem, A. M., Lotfalla, A. A., 2007. Synthesis And Characterization Of Co(II), Ni(II) And Cu(II) Complexes İnvolving Hydroxy Antipyrine Azodyes *Polym. Degr. Stab.*, 83, 3, 395.
- Gama, A., Flores-López , L., Z., Aguirre, G., Parra-Hake, M., Somanathan, R., Walsh, P., J., 2002. Steric Effects in the Design of Chiral Schiff Base–Titanium Complexes: New Catalysts for Asymmetric Trimethylsilylcyanation of Aldehydes. *Tetrahedron: Asymmetry*, 13, s.149- 154.
- Gholivand, M. B., Rahimi-Nasrabadi, M., Ganjali, M. R., Salavati-Niasari, M., 2007. Highly Selective and Sensitive Copper Membrane Electrode Based on a New Synthesized Schiff Base. *Talanta*, 73, s.553.
- 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.
- Gradinaru, J., Forni, A., Buza, N., Gerbeleu, N., 2004. Cu(II) Schiff-base Complex with [N₃O] Binding Site and a Pendant S-methylisothiosemicarbazide Arm. *Inorganica Chimica Acta*, 357, s.875–880.

- Gupta, D., A., Parveen, S., and Prasad, R., 2007. Arabinogalactan Protein From *Arachis Hypogaea*. Role as Carrier in Drug-formulations, *Inter.Journal of Pharm.*, 333, s.79-86.
- Hashim, A. B., Elie, A. J. and Noel, C., 1996. Unusal and Efficient (Z)-Steroselective Peterson Synthesis of 2- Diethoxyphosphonyl-1-Alkoxy 3-Methylpenta-1,3-Diens. Their Use in The Diels-Alder Reaction. *Tetrahedron Lett.*, 37, s.2951-2954
- Kakanejadifard, A., Azarbani, F., Zabardasti, A., Rezayat, A., Ghasemian, M., Kakanejadifard, S., 2013. Spectroscopic and Solvatochromism Studies Along with Antioxidant and Antibacterial Activities Investigation of 2-((2-mercaptophenylimino)methyl)-4-(phenyldiazenyl)phenol. *Spectrochimica Acta Part A., Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114, s.404–409.
- Kakanejadifard, A., Esna-ashari, F., Hashemi, P., Zabardasti, A., 2013. Synthesis and Characterization of an Azo Dibenzoic Acid Schiff Base and Its Ni(II), Pb(II), Zn(II) and Cd(II) Complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 106, s.80–85.
- Khanmohammadi, H. and Darvishpour, M., 2011. Copper(II) Complexes of Pyridazine-Based Azo-azomethine Ligands, Synthesis, Characterization Thermal and Absorption Properties. *Journal Inorg Organomet Polym*, 21, s.541–546.
- Khanmohammadi, H., Erfantalab, M., Bayat, A., Babaei, A., Sohrabi, M., 2012. New 1,2,4-triazole-based Azo–azomethine Dyes. Part II: Synthesis, Characterization, Electrochemical Properties and Computational Studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, s.876–884.
- Köse, M., Kurtoğlu, N., Gümüşsu, Ö., Tutak, M., McKee, V., Karakaş, D., Kurtoğlu, M., 2013. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Studies of 2-{(E)-[(2-hydroxy-5-methylphenyl)imino]methyl}-4-[(E)-phenyldiazenyl]phenol as a Novel Azo-azomethine Dye. *Journal of Molecular Structure*, 1053, s.89–99.
- Kumar, G.S., 1999. Azo Functional Polymers: Functional Group Approach in Macromolecular Design (Basel, Technomic Publishing co. Inc: Lancaster).
- Kumar, H. and Chaudhary, R. P., 2010. Biological Studies of a Novel Azo Based Heterocyclic Schiff Base and Its Transition Metal Complexes. Pelagia Research Library. *Der Chemica Sinica*, 1(2), s.55-61.
- Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., Özcan, E., 1998. “Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi” Ders Kitabı, S.Ü. Fen-Edebiyat Fak. Yayınları, ISBN 975-448-132-6, No:34, Konya, 1998.
- Labudzinska, A., Galka, S., Gorczynska, K., 1993. Studies of The Carbazole Azo Dyes By Means of UV/VIS Spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 294, s.247-250.
- Li, Y. G., Shi Da-Hua, Zhu Hai-Liang, Yan H., Ng S., W., 2007. Transition Metal Complexes (M = Cu, Ni and Mn) of Schiff-base Ligands: Syntheses, Crystal Structures, and Inhibitory Bioactivities Against Urease and Xanthine Oxidase. *Inorganica Chimica Acta*, 360, s.2881–2889.

- Little, R. D. and Venegas, G., 1978. A New, Mild Method for The Synthesis of Azo Compounds. *Journal Org. Chem*, 43, s.2921-2923
- Lv, J., Liu, T., Cai, S., Wang, X., Liu, L., Wang, Y., 2006. Synthesis, Structure and Biological Activity of Cobalt(II) and Copper(II) Complexes of Valine-derived Schiff Bases. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100, s.1888-1896.
- Mashhadizadeh, M. H., Pour Taheri, E. and Sheikhshoae, I., 2007. A Novel Mn²⁺ PVC Membrane Electrode Based on a Recently Synthesized Schiff Base. *Talanta*, 72, s1088-1092.
- 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, s.499-506.
- Oforika, N. C.,Mkpenie,V. N., 2007.A New Method of Synthesis of Azo Schiff Base Ligands with Azo and Azomethine Donors: Synthesis of *N*-4-Methoxy-benzylidene-2-(3-hydroxyphenylazo)-5-hydroxy-aniline and Its Nickel(II) Complex. *Chinese Journal of Chemistry*. 25, 6, s.869–871.
- Oskay E., 1990. Organik Kimya, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-42, 243, Ankara.
- Ölmez, H., Yılmaz V.T., 1998. Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Furkan Kitapevi, İstanbul,s.285-370.
- Patai, S., 1970. The Chemistry of The Hydrazo, Azo and Azoxy Groups. Part I and II, Jhon Willey Sons, London.
- Pooja, T., Malay, C., 2004. Decolourisation of Metal Complex Azo Dyes and Treatment of a Dyehouse Waste by Modified Photo-Fenton (Uv-Vis/ Ferrioxalatel H₂O₂) Process. *Indian J. Eng. Mater. Sci*, 11, s.499-504.
- Prasad, P. and Williams, D., 1991. Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers (New York USA: John Wiley and Sons.).
- Reena, V. H., Suganya, S., Velmathi, S., 2013. Synthesis and Anion Binding Studies of Azo-Schiff Bases, Selective Colorimetric Fluoride and Acetate Ion Sensors. *Journal of Fluorine Chemistry*, 153, s.89–95.
- Refat, M., S., M., El-Deen, I., Ibrahim, H. K., El-Ghool S., 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, s.1208–1220.
- Robert, F., Tinant, B., Clerac, R., Jacquemin, P. L., Garcia, Y., 2010. Self Assembly of Asymmetric Tetranuclear Cu(II) [2-2] Grid-like Complexes and of a Dinuclear Ni(II) Complex From Pyridyl-phenol Schiff Base Ligands. *Polyhedron*, 29, s.2739–2746.
- Scovill, P., Klayman, D. and Franchino, F., 1982. Acetylpyridine Thiosemicarbazones. 4. Complexes with Transition Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents. *Journal of Medicinal Chemistry*. 25, s.1261.

- Sheldrick, G., M., 2008. Foundations of Crystallography, *Acta Cryst A*, 64, s.112-122.
- Seventekin, N., 1998. Boyar Madde Kimyasına Giriş, 1. Baskı, Bornova.
- Şener, K., 1999. Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Anti Mikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi.
- Tüzün, C., 1996. Organik Kimya, Ankara, s.545-547.
- Urena-Hueso, F., Illa'n, Cabeza, A. N., Moreno-Carretero, N., M., Penas-Chamorro, L. A., Faure, R., 2000. Ni(II) and Cu(II) Complexes With the Dianionic N,N,O-tridentate Schiff Base 6-amino-5-formyl-1,3-dimethyluracil-benzoylhydrazone. Crystal Structure of the Monodimensionally Hydrogen-bonded Aqua-(6-amino-1,3-dimethyl-uracilatobenzoylhydrazone(2)N6,N51,O52)/copper(II)hydrate. *Polyhedron*, 19, s.689–693.
- Yang, T., L., Qin, W., W., 2007. Synthesis and Novel Fluorescence Phenomenon of Terbium Complex With a New Schiff Base Ligand Derived From Condensation of Triaminotriethylamine and 3-indolemethanal. *Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spect.*, 67, s.568-571
- Yazıcı, A. ve Karabağ, E. T., 1988. Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Araştırılması. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi.
- Zaiyin, H., Yi, L., Songsheng, Q., Ying, F., 1998. A Comparative Study on Half-Inhibitory Concentration of Schiff Base-metal Complexes Reacting With Bacteri. *Thermochimica Acta*, 320, s.121-126.
- Zhu, D. and Ooij, W. J., Van, 2004. Corrosion Protection of Metals By Water-based Silane Mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and Vinyltriacetoxysilane. *Progress In Inorganic Coatings*, 49, s.42-53.
- Zolfaghar, R., Reza, A., Kamellia, N., 2005. Liquid Crystalline Properties of Copper(II) Complexes Derived From Azocontaining Salicylaldimine Ligands. *Chin., Journal of Org. Chem.*, 63, s.934-940.
- Zollinger, H., 1955. Abhängigkeit Des Kinetischen Isotopeneffektes Der Azokupplung Von Basenkonzentration Und Diazokomponente., *Hel.Chim. Acta.*, 38,s.1623.
- Zollinger, H., 1961. Methods of Preparing Diazo Compounds. *Azo and Diazo Chem.*, 15.
- Zollinger, H., 1991. Color Chemistry: Syntheses, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments (2nd ed.)VCH, Weinheim.
- Zoubi, W. A., Kandil, F. and Chebani, M. K., 2011. The Synthesis of N₂O₂-Schiff base Ligand and Bulk Liquid Membrane Transport of Cu²⁺. *Arabian Journal of Chemistry*.

- Wasiak, W. and Urbaniak, W., 1997. Chemically Bonded Chelates as Selective Complexing Sorbents for Gas Chromatography V. Silica Chemically Modified by Cu(II) Complexes Via Amino Groups. *J. Chromotography A*, 757, s.137-143.
- Wei, Y., Ning, G., Hai-qian, Z., Jian-guo, W., Yi-hong, W. and Wesche, Klaus-d, 2004. Microarray Preparation Based on Oxidation of Agarose-gel and Subsequent Enzyme Immunoassay. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 98, s.83-91.
- West, D. X., Pannell, L. K., 1989. Transition- Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetrypyridine N-Oxide 2. the N-4-Dimethyl Derivative. *Transition Met. Chem.*, 14(6), s.457-462.
- Williams, D., Lin, H., 1983. Nitrosation Mechanism., *Adv. Phys. Org. Chem.*, 19, s.381-428.
- Xie, S., Natansohn, A. and Rochon, P., 1993. Recent Developments in Aromatic Azo Polymers Research, *Chem. Mater.*, 5, s.403-411.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : SUNA GÖZDAŞ
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 30/11/1984/Merkez/KAHRAMANMARAŞ
Medeni hali : Bekar
e-posta : sunagozdas@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSÜ /Kimya Anabilim Dalı	2015
Lisans	Erciyes Üniversitesi/Kimya Bölümü	2011
Lise	Fatih Lisesi (yda)	2002

İş Denevimi

Yıl	Yer	Görev
2009	İbrahim Ethem Ulagay İlaç Sanayi Türk A.Ş. (Ar-Ge) /İstanbul	Stajyer
2011	Maxicoll Yapı Kimyasalları San. Tic. Ltd. Şti./ K.MaraşKimyager	Kimyager
2014	İSKİ Ambarlı İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi/ İstanbul	Kimyager

Yabancı Dil

İngilizce

Katılımlar ve Bildiriler

2013 “Kanser tedavisinde Altın nano parçacıkların hücre içi
HOST-QUEST aktivasyonu.”
Yrd. Doç. Dr. Serdar BURMAOĞLU

2013 “Uluslararası Tekstil Zirvesi UTZ-2013” sempozyumu

M.E.B.	Bilgisayar (MS Office Programları; Word, Excel, PowerPoint)
İ.S.G	İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanlık Belgesi C Sınıfı, FER Eğitim Merkezi, Gaziantep
İ.M.D	İş ve Meslek Danışmanlığı Belgesi, SAUSEM, Sakarya Üniversitesi
Pedagojik Formasyon	Erciyes Üniversitesi