



T.C.

KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI YENİ SCHİFF BAZI LİGANDLARI İLE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, SPEKTRAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

BETÜL ORHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2015

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI YENİ SCHİFF BAZI LİGANDLARI İLE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, SPEKTRAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

BETÜL ORHAN

**Bu tez
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
Derecesi için hazırlanmıştır.**

KAHRAMANMARAŞ 2015

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Betül ORHAN tarafından hazırlanan “**BAZI YENİ SCHIFF BAZI LİGANDLARI İLE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, SPEKTRAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” adlı bu tez, jürimiz tarafından 31/12/2015 tarihinde **oy birliği / oy çokluğu** ile KİMYA Anabilim Dalında Yüksek Lisans / ~~Doktora tezi~~ olarak kabul edilmiştir.

Yrd.Doç. Dr. Selma BAL (BAŞKAN)

Kimya

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Ferhan TÜMER (ÜYE)

Kimya

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof.Dr., Ömer SÖĞÜT (ÜYE)

Fizik

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

Doç. Dr. Mustafa ŞEKKELİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgiler 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.

BETÜL ORHAN

Bu çalışma KSÜ araştırma fonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 2015/1-38 YLS

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

**BAZI YENİ SCHIFF BAZI LİGANDLARI İLE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, SPEKTRAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

BETÜL ORHAN

ÖZET

Bu çalışmada (E)-2-(((9-etil-9-H-karbazol-3-il)metilen)amino)-4-metilfenol (L¹) ve (E)-2-(((9-etil-9H-karbazol-3-il)metilen) amino fenol (L²) ligandları ve bu ligandların Cu(II), Co(II), Ni(II) kompleksleri 9-etil-3 karbazol karbaldehit, 2-amino-4-metil fenol ve 2-amino fenol bileşiklerinden yola çıkılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu termal analiz, analitik ve spektroskopik metodlar ile yapılmıştır. Her iki ligandın ve komplekslerinin elektrokimyasal ve antimikrobiyal özellikleri de incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, Ligand, Kompleksler, Termal, elektrokimyasal

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

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Selma BAL

Sayfa sayısı:79

**SOME NEW SCHIFF BASE LIGANDS AND METAL COMPLEXES SYNTHESIS,
CHARACTERIZATION, INVESTIGATION OF THE SPECTRAL
CHARACTERISTICS**

(M.Sc. THESIS)

BETÜL ORHAN

ABSTRACT

In this study (E)-2-(((9-ethyl-9H-carbazol-3-yl)methylene)amino)-4-methylphenol (L¹) ve (E)-2-(((9-ethyl-9-H-carbazol-3-yl)methylene) amino phenol (L²) ligands and these ligands Cu(II), Co(II), Ni(II) complexes have been synthesized from 9-ethyl-3-carbazol carbaldehyde, 2-amino-4-methyl phenol ve 2-amino phenol. Characterization of synthesis compounds were carried out by thermal analysis, analytical and spectroscopic methods. Ligands and complexes of both the electrochemical and antimicrobial properties were examined.

Keywords: Schiff bases, ligands, complexes, thermal, electrochemical

Kahramanmaraş Sutcu Imam University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry, December / 2015

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Selma BAL

Number of Pages: 79

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince benden ilgisini, bilgisini, tecrübesini ve desteğini esirgemeyen, çalışmalarına ışık tutan ve manevi desteğini hep üzerimde hissettiğim değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Selma BAL 'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yüksek lisans öğrenimim süresince bana emeği geçen, çalışmalarım süresince yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden maddi, manevi desteklerini esirgemeyen, varlıklarını her zaman yanımda hissettiğim canım aileme ve eğitimim boyunca her zaman beni destekleyen ve yardım eden sevgili ablam Burcu ORHAN 'a sonsuz teşekkür ederim.

BETÜL ORHAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	IX
EKLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR	XI
1. GİRİŞ	1
1.1 Schiff Bazlarının Sentezi	2
1.2 Schiff Bazlarının Eldesi	5
1.3 Schiff Bazlarının Adlandırılması	10
1.4 Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri	11
1.5 Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri	12
1.6 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	16
1.7 Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi	19
1.8 Schiff Bazlarının Antibakteriyel Özellikleri	20
1.9 Antimikrobiyal Yöntemler	21
1.9.1 Antimikrobiyal duyarlılık testleri	21
1.10 Termal Yöntemler	23
1.10.1 Termogravimetri (TG)	24
1.10.2 Diferansiyel termal analiz (DTA)	26
1.11 Elektroanalitik Yöntemler	27
1.11.1 Dönüşümlü voltametri (CV)	27
1.11.2 Voltametrizde kullanılan çözücüler ve destek elektrolitler	29
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	30

3. MATERYAL VE METOT	41
3.1 Materyal	41
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	41
3.1.2 Kullanılan cihazlar	41
3.2 Metot	42
3.2.1 Ligandların sentezi	42
3.2.2 Schiff baz ligandlarının çeşitli metallerle kompleksleri	44
3.2.3 Mikroorganizma kültür hazırlanması	50
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	51
4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Bazı Fiziksel Özellikleri	51
4.2 Spektrum Analizleri (NMR, IR, UV)	51
4.3 Termal Analiz	55
4.4 Siklik Voltametri Analizi	58
4.5 Antimikrobiyal Aktivite	61
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR	65
EKLER	70
ÖZGEÇMİŞ	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1 Schiff bazlarının genel oluşum şeması.....	2
Şekil 1.2 Schiff bazlarının iki basamaklı genel oluşum mekanizması	3
Şekil 1.3 Aldehitin amonyak ile imin oluşturma şeması	3
Şekil 1.4 <i>O</i> -nitroanilin benzaldehit Schiff bazı oluşumuna aldehit oranının etkisi	4
Şekil 1.5 Alman kimyager Schiff tarafından sentezlenen ilk Schiff bazı	4
Şekil 1.6 Bazı Schiff bazlarının adlandırılması	11
Şekil 1.7 Salisilaldoksim'in Ni(II) kompleksi	17
Şekil 1.8 Mokhles'in sentezlediği metal kompleksi	18
Şekil 1.9 Mono ve dinükleer Schiff bazlarına örnek	18
Şekil 1.10 Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali	19
Şekil 1.11 Transaminasyon reaksiyonu	19
Şekil 1.12 Pridoksal (B6 Vitamini)	20
Şekil 1.13 Antibakteriyel Schiff Bazlarının sentezi (R=H;CH ₃ ;F;C ₆ H ₆ , Het= Piridin-2-yl, Primidin-2-yl)	20
Şekil 1.14 CuSO ₄ .5H ₂ O molekülünün hızlı ısıtılması ile elde edilen termogramı	25
Şekil 1.15 CuSO ₄ .5H ₂ O molekülünün yavaş ısıtılması ile elde edilen termogramı	26
Şekil 1.16 Diferansiyel Termal Analiz (DTA) bozunma diyagramı	27
Şekil 1.17 Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi.....	28
Şekil 1.18 Doğrusal taramalı voltametrde akım – potansiyel eğrileri ve akımın tarama hızıyla değişimi.....	29
Şekil 2.1 Etilendiamin ve propilendiamin ile sentezlenen dört dişli schiff bazı	30
Şekil 2.2 Antifungal özelliğe sahip Schiff Bazları	30

Şekil 2.3 Antifungal özelliği olan Schiff bazı metal kompleksleri	31
Şekil 2.4 S ₂ N ₂ tipi schiff bazı ligandı (Y : C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , 2,2'-biphenyl).....	31
Şekil 2.5 S ₂ N ₂ tipi Schiff bazı ligandının metal kompleksi	32
Şekil 2.6 Fenolik Schiff bazı ligandları	32
Şekil 2.7 Sentezlenen Schiff bazı ligandları	32
Şekil 2.8 Di veya triaminler ile 5-fenilazo salisilaldehitin kondenzasyonu İle elde edilen Schiff Bazları ve Cu(II) kompleksleri	33
Şekil 2.9 Schiff bazı metal komplekslerinin yapısı	34
Şekil 2.10 Katalizörlü ve katalizörsüz ortamdaki reaksiyon zamanı ve epoksidasyon ürünü arasındaki ilişki (■: MnSO ₄ .H ₂ O; ▲: Mn(OAc).4H ₂ O; ◆: katalizörsüz; x: salen-Mn-kompleksi)	35
Şekil 2.11 2,2'-ditiyoanilin sentezi	36
Şekil 2.12 2,2'-{dithio bis [2,1phenylenenitrilo(<i>E</i>)methylylidene]} diphenol ligand sentezi.....	36
Şekil 2.13 2,2'-{dithio bis[2,1phenylenenitrilo(<i>E</i>)methylylidene]} diphenol ligandının kompleksinin sentezi.....	36
Şekil 2.14 5-(3- Metoksisalisildenimino)-1,10- Fenantrolin (L ¹)'in sentezi	37
Şekil 2.15 5-(3- Metoksisalisildenimino)-1,10- Fenantrolin (L ¹)'in metal Kompleksleri	37
Şekil 2.16 5-(4-X-fenil)-azo-salisilaldehid (X = H, Cl, NO ₂ , CH ₃) ile 4-(<i>N</i> -karbazol metil) benzohidrazid ve <i>N</i> -karbazol asethidrazid'in kondensasyonu	37
Şekil 2.17 Ligand ve kompleksin sentezi	38
Şekil 2.18 CuL kompleksinin Ortep çizimi (%50 olasılıkla)	39
Şekil 2.19 Schiff bazının sentezi (X:Br (a), OCH ₃ (b))	39
Şekil 2.20 (a) ve (b) ligandlarının en uygun geometrik yapısı	40
Şekil 3.1 (E)-2-(((9-etil-9H-karbazol-3-yl) metilen) amino) -4-metilfenol'ün sentez reaksiyonu	42

Şekil 3.2 (E) -2 - (((9-etil-9H-karbazol-3-il) metilen) amino) fenol'ün sentez reaksiyonu	43
Şekil 3.3 L ¹ -Co sentez tepkimesi	45
Şekil 3.4 L ¹ -Cu sentez tepkimesi	46
Şekil 3.5 L ¹ -Ni sentez tepkimesi	47
Şekil 3.6 L ² -Co Sentez Tepkimesi	48
Şekil 3.7 L ² -Cu Sentez Tepkimesi	49
Şekil 3.8 L ² -Ni Sentez Tepkimesi	50
Şekil 4.1 L ¹ ligandının ¹ H NMR spektrumu	52
Şekil 4.2 L ¹ ligandının ¹³ C NMR spektrumu	53
Şekil 4.3 L ² ligandının ¹ H NMR spektrumu	53
Şekil 4.4 L ² ligandının ¹³ C NMR spektrumu	54
Şekil 4.5 (L ¹) ligandı ve komplekslerinin TGA grafiği	56
Şekil 4.6 (L ²) ligandı ve komplekslerinin TGA grafiği	56
Şekil 4.7 L ¹ (a) ve L ² (b) ligandlarının 250 mVs ⁻¹ ve 500 mVs ⁻¹ tarama hızlarıncı CV grafikleri	60
Şekil 4.8 Ni(L ¹) ₂ (OAc) ₂ (a) ve Co(L ²) ₂ (OAc) ₂ (b) komplekslerinin 500 mVs ⁻¹ ve 750 mVs ⁻¹ tarama hızında CV grafikleri.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1 Farklı metal merkezli komplekslerin katalitik aktivitesi	35
Çizelge 4.1 Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri	51
Çizelge 4.2 Asimetrik ve Simetrik karboksilat gerilme değerleri	55
Çizelge 4.3 Ligandlar ve bunların kompleksleri için termal analiz verileri	57
Çizelge 4.4 Ligandlar ve bunların komplekslerinin döngüsel voltamogramda verileri	59
Çizelge 4.5 L ¹ ve komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri	62
Çizelge 4.6 L ² ve komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri	62

EKLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil A1. L ¹ ligandının FT-IR spektrumu	71
Şekil A2. L ¹ -Co kompleksinin FT-IR spektrumu.....	72
Şekil A3. L ¹ -Cu kompleksinin FT-IR spektrumu.....	73
Şekil A4. L ¹ -Ni kompleksinin FT-IR spektrumu	74
Şekil A5. L ² ligandının FT-IR spektrumu	75
Şekil A6. L ² -Co kompleksinin FT-IR spektrumu.....	76
Şekil A7. L ² -Cu kompleksinin FT-IR spektrumu.....	77
Şekil A8. L ² -Ni kompleksinin FT-IR spektrumu	78

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: Derece Santigrat
δ	: Kimyasal Kayma
M	: Molarite
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
cm	: Santimetre
nm	: Nanometre
ppm	: Milyonda bir
EtOH	: Etilalkol
DMF	: Dimetilformamit
E.N.	: Erime noktası
M.W.	: Molekül ağırlığı
¹H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹³C-NMR	: Karbon Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier transform Infrared Spektroskopisi
Uv-Vis	: Ultraviyole Görünür Alan Spektroskopisi
CV	: Siklik Voltammogram

1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşikleri, metal atomu veya iyonu ile bir veya daha çok ligandın oluşturduğu bileşiklerdir. Koordinasyon bileşiklerinin geniş kullanım alanlarının olması nedeniyle; koordinasyon kimyası anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalıdır.

Biyolojik sistemlerde de koordinasyon bileşikleri çok büyük öneme sahiptir. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki HEM ve klorofil bu tür bileşiklere örnek olarak verilebilir. Hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerde oksijen üretmesindeki fonksiyonu hayati derecede önemlidir. Hemoglobin yapısında demir, pirol sistemine bağlanarak kompleks hale gelmiştir. Klorofil maddesi de magnezyum-pirol kompleksidir. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemiyle meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörlerdir. Miyogloblin, ftalosiyanın ve B₁₂ vitamini, canlı sistemlerdeki koordinasyon bileşiklerine verilebilecek örneklerden bazılarıdır. (Ağlamış, 2010 ve Karataş, 2006)

Koordinasyon bileşiklerine ait tepkimelerinin açıklanması ve bağ kuramlarının Alfred Werner (1866-1919) ile başladığı kabul edilmesine rağmen, bu bileşikler çok önceden bilinmekteydi. Eski çağlardan beri boyarmadde olarak kullanılan koordinasyon bileşiklerine örnek olarak Prusya mavisi ($K_3[Fe(CN)_6]$), Aurolin ($K_3[Co(NO_2)_6].6H_2O$, sarı) ve Alizarin kırmızısı (1,2-hidroksi-9-10-antrakinonun kalsiyum ve alüminyum tuzları) verilebilir (Miessler ve ark., 1994). Koordinasyon kimyasının önemli bir sınıfını Schiff bazı ve metal komplekslerinden oluşan koordinasyon bileşikleri oluşturmaktadır.

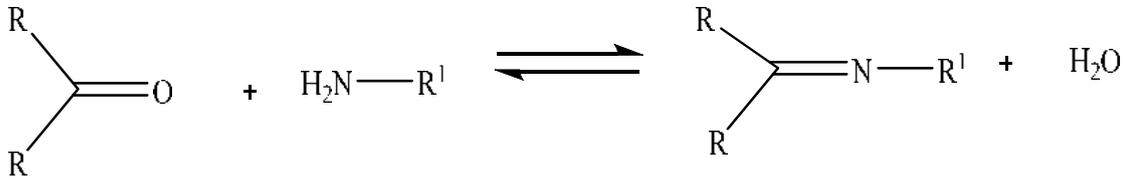
Schiff bazlarının ve bunların metal komplekslerinin önemi günlük yaşamımızda gitgide artmaktadır. Bazı geçiş metal komplekslerinin antibakteriyel, antifungal, antimikrobiyal, antiülser, antikanser, antitümör, antioksidant özelliklere sahip olduğu da bilinmektedir. Boyarmadde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, katalizör ve dezenfektan maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Zishen, 1987).

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 oluşturuucu, 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).

Schiff bazları ilk defa 1864’ da Alman kimyager H.Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869). Bunlar ilk defa 1930’larda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmışlardır (Pfeiffer ve ark., 1933). Schiff bazları $RCH=NR_1$ genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R_1 alkil veya aril sübstitüentleridir.

Schiff bazları genellikle karbonil bileşiklerinin özellikle aldehit ve ketonların primer aminle kondenzasyonu sonucu oluşan bileşiklerdir.



Şekil 1.1. Schiff bazlarının genel oluşum şeması

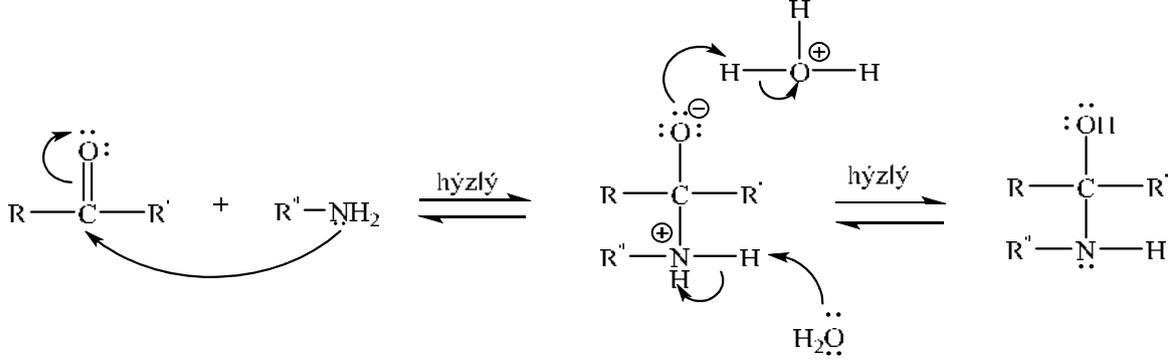
Schiff bazları iyi azot donör ligandı ($-C=N$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Kompleks bileşiğin oluşumunda kullanılan Schiff bazı ligandlarında iki ya da daha fazla koordinasyona giren grup var ise “şelat” denilen halkalı kompleks bileşikler meydana gelir. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. 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).

1.1. Schiff Bazlarının Sentezi

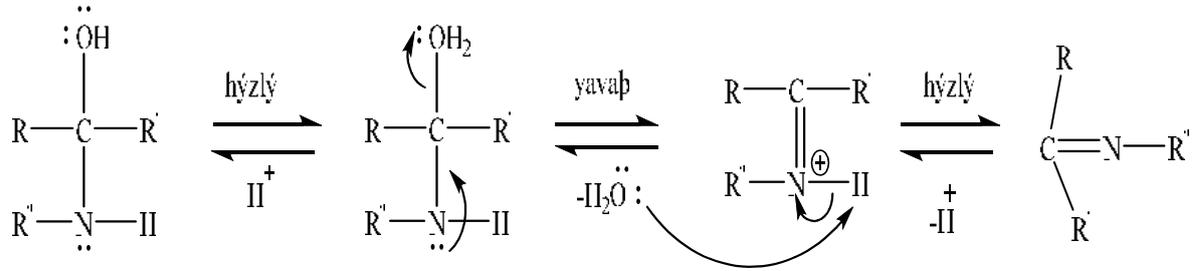
Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşumunun mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan bir karbonil amin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbonil amin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonucunda Schiff Bazı oluşur. Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir. Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan

oluşan N-alkil veya aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyonunda reaksiyon dengesi sulu kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır.

1. Basamak: katılma

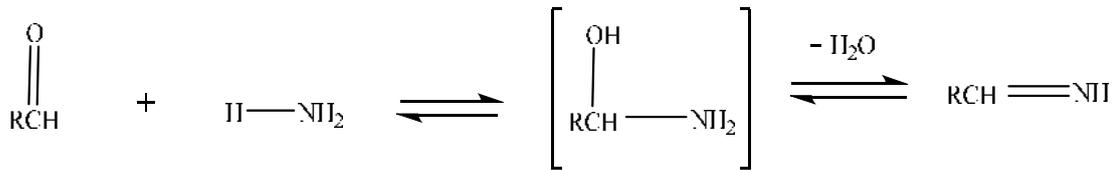


2. Basamak: ayrılma



Şekil 1.2. Schiff bazlarının iki basamaklı genel oluşum mekanizması

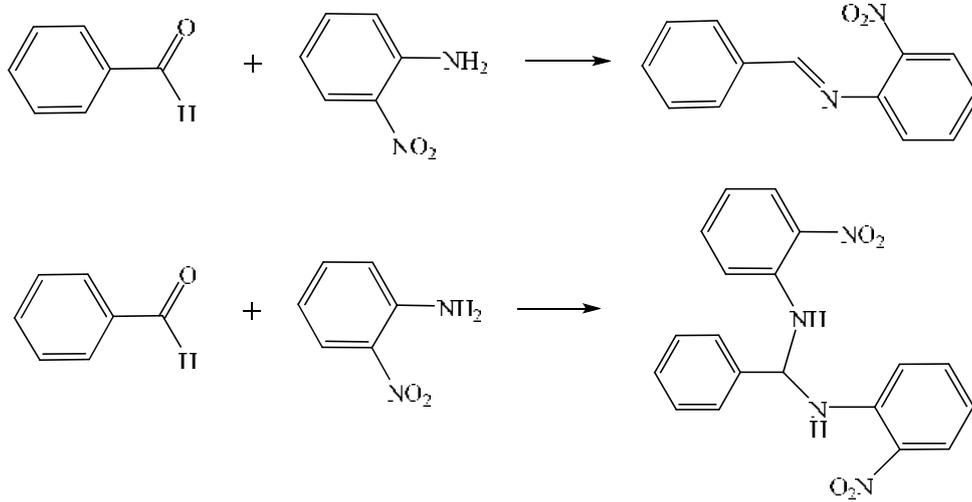
Amonyak, aldehit ve ketonlara etkiyerek bir katılma-ayrılma tepkimesi verebilen bir nükleofildir. Tepkime asitle katalizlenir. Ürün, C=N grubu içeren bir bileşik olan imindir.



Şekil 1.3. Aldehitin amonyak ile imin oluşturma şeması

Amonyak ile elde edilen Schiff Bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir. Aromatik aldehitler (benzaldehit gibi) ya da aril aminler (anilin gibi) daha dayanıklı iminleri oluştururlar, fakat diğer aldehit, keton ve birincil aminler de kullanılabilirler.

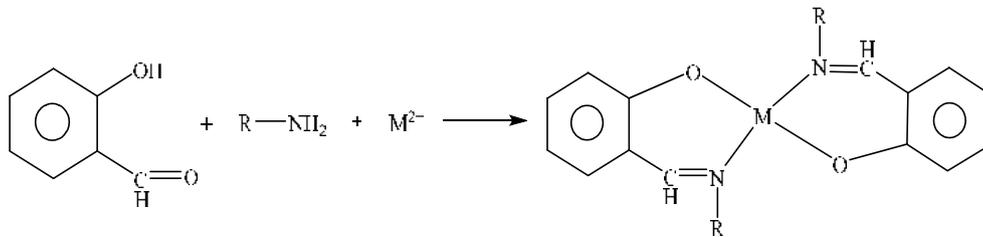
Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehit/amin oranının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin *o*-nitroanilin benzaldehitte molar oranındaki reaksiyonundan Schiff bazı meydana gelirken, *o*-nitroanilinin aşırısı ile yapıldığında ise Schiff bazı oluşmamaktadır (Öztürk, 1998).



Şekil 1.4. *o*-nitroanilin benzaldehit Schiff bazı oluşumuna aldehit oranının etkisi

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 bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdır (Oskay, 1990).

Salisilaldehitin stokiometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle alkollü veya sulu alkollü ortamda az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında ısıtılması ile N-alkil salisilaldiminlerin metal kompleksleri ilk kez Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869).



Şekil 1.5. Alman kimyager Schiff tarafından sentezlenen ilk Schiff bazı

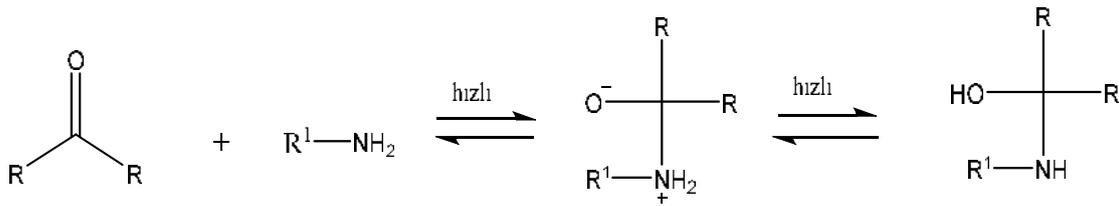
1.2. Schiff Bazlarının Eldesi

1.2.1. Aldehit ve ketonların primer aminlerle reaksiyonundan

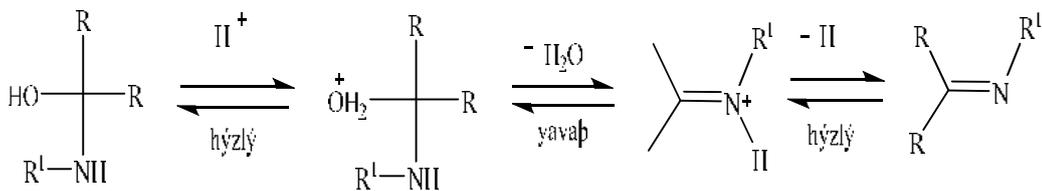
Schiff bazlarının eldesinde en yaygın kullanılan metot, alifatik yada aromatik aldehit veya ketonların alifatik yada aromatik primer aminlerle reaksiyonudur. Bu reaksiyon çeşitli koşullarda örneğin;

- Gaz halindeki primer amini katı keton eriği üzerinden geçirerek,
- Aminlerin aldehitlerle herhangi bir solvent ve kataliz olmadan direk reaksiyonundan,
- Bazı aldiminlerin hazırlanışında düşük kaynama noktasına sahip çözücü ile suyun azeotrop oluşturarak ortamdan uzaklaştırılmasıyla,
- Su fazındaki aminlerin ketonlarla direk reaksiyonundan,
- Sodyum veya potasyum hidroksit katalizörlüğünde düşük sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleştirilerek,
- Yüksek sıcaklık ve basınçta ortama baz ilave edilerek,
- Asidik reaktiflerin örneğin p-toluen sulfonik asit, metan sulfonik asit veya titanyum tetraklorit varlığında dehidrasyon ile gerçekleştirilebilir.

Bu yolla imin oluşumu iki basamakta gerçekleşen işlemdir. İlk basamakta nükleofilik özellik taşıyan amin, kısmi pozitif yük taşıyan karbonil grubuna katılır. Bu katılma reaksiyonu sonrası azot bir proton kaybeder ve azottan ayrılan proton oksijene bağlanır (Duman, 2007).



İkinci basamakta ise OH grubu protonlanarak ortamdan su olarak ayrılır ve amin elde edilir.



İmin oluşumu pH 'a bağlı bir reaksiyondur. İlk basamakta çözelti çok asidik olursa nükleofilik amin derişimi azalır ve normalde hızlı olan reaksiyon yavaşlar. İkinci basamakta OH- grubu su olarak ayrılmaktadır ve ortamdaki asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını arttırmaktadır. Bu nedenle en uygun pH, bu iki ucun arasındaki pH değeridir. En uygun pH 'da tepkimenin hızı en yüksek olur ve yapılan çalışmalarda en uygun pH degeri 3–4 olarak bulunmuştur. Bu pH 'da ortamdaki aminlerin bir kısmı protonlanmıştır, fakat nükleofilik katılma tepkimesinin başlaması için yeterli miktarda serbest aminde ortamda bulunmaktadır.

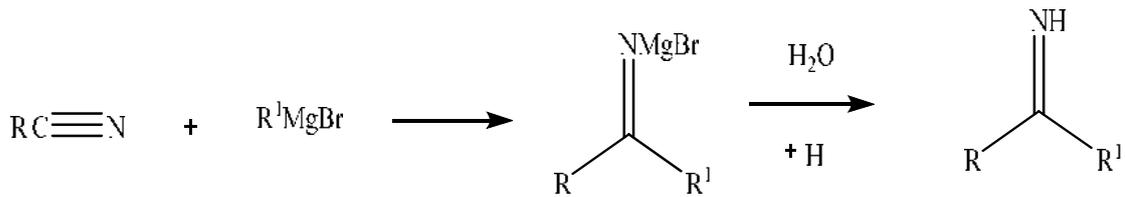
Alifatik aldehit, aromatik aldehit, aromatik keton ve alifatik ketonların aynı primer aminle verdikleri reaksiyonların hızları karşılaştırıldığında reaksiyon hızı sıralaması; aromatik aldehit > alifatik aldehit > alifatik keton > aromatik keton olarak bulunmuştur. Ketonlar ile primer aminlerin reaksiyonunda verimi arttırmak için aldehitlere göre daha yüksek sıcaklık, daha uzun reaksiyon süresi gerekmektedir.

Primer alifatik aldehitlerin aminlerle reaksiyonunda dimerik ve polimerik kondenzasyon görülmektedir. Aromatik aldehit ve aromatik aminler arası gerçekleşen reaksiyonlarda, aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici grup taşınması reaksiyon hızını düşürürken, aromatik aldehitlerin para pozisyonunda elektron çekici grup bulunması reaksiyon hızını yükseltmektedir.

Reaksiyonda kullanılan aminler göz önüne alındığında, kullanılan amin ne kadar zayıfsa reaksiyon hızının da o kadar düşük olduğu gözlemlenmiştir.

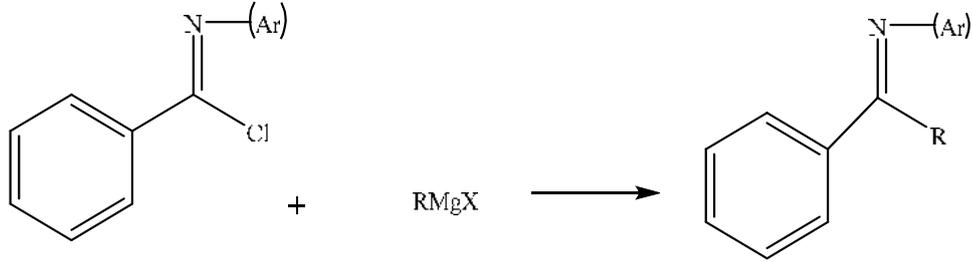
1.2.2 Organometalik bileşiklerin nitrillerle reaksiyonundan

Grignard reaktifleri nitrillerle ketiminleri oluşturmak için reaksiyon verebilirler. Oluşan ara katılma ürünlerinin ketonlara hidrolize uğramasını engellemek için ortama susuz amonyak veya susuz hidrojen klorür katılarak ara katılma ürünlerinin izolasyonu sağlanabilir. Bu yolla % 50 ile 90 arasında verim sağlanabilmektedir fakat oluşan ketiminin ketona hidrolizini engellemek için ketimin susuz ortamda saklanmalıdır.

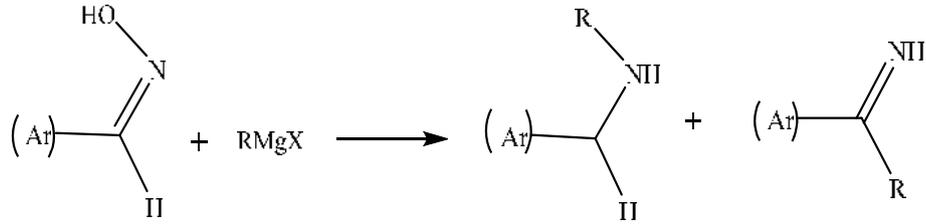


1.2.3 Organometalik bileşikler ile C=N çifte bağlı bileşiklerin reaksiyonundan

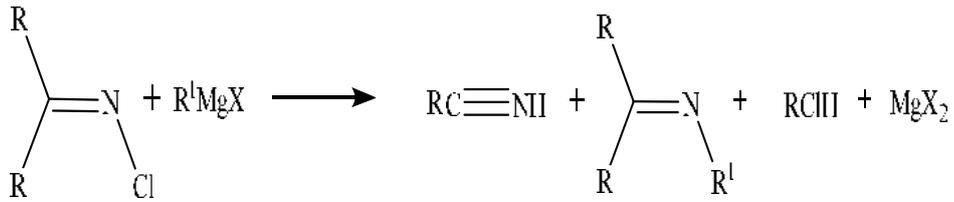
C-klor-N-benzilideanilinlerdeki klor atomunun grignard reaktifinin aril veya alkil grubuyla yer değiştirmesi sonucu yüksek verimle iminler elde edilebilmektedir.



Aromatik aldehytlerin oksimleri ile grignard reaktiflerinin reaksiyonu sonucu ana ürün olarak benzilamin elde edilirken, yan ürün olarak ketiminler elde edilebilmektedir.

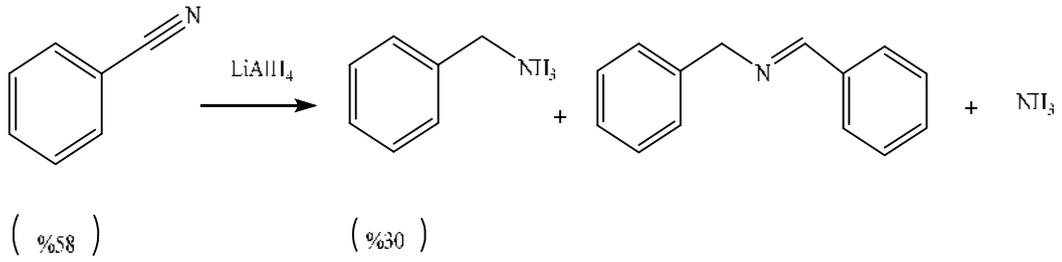


N-kloroiminlere grignard reaktiflerinin eter ortamında yavaşça eklenmesi %50 imin ve %20 verimle nitril elde edilmesiyle sonuçlanmaktadır.

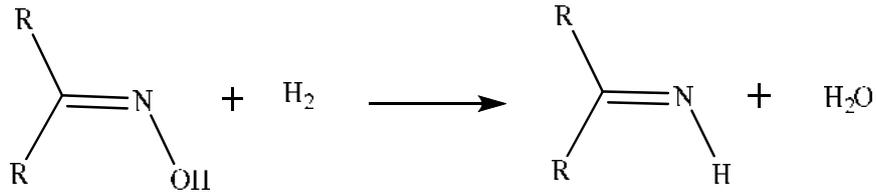


1.2.4 Karbon azot bileşiklerinin indirgenmesinden

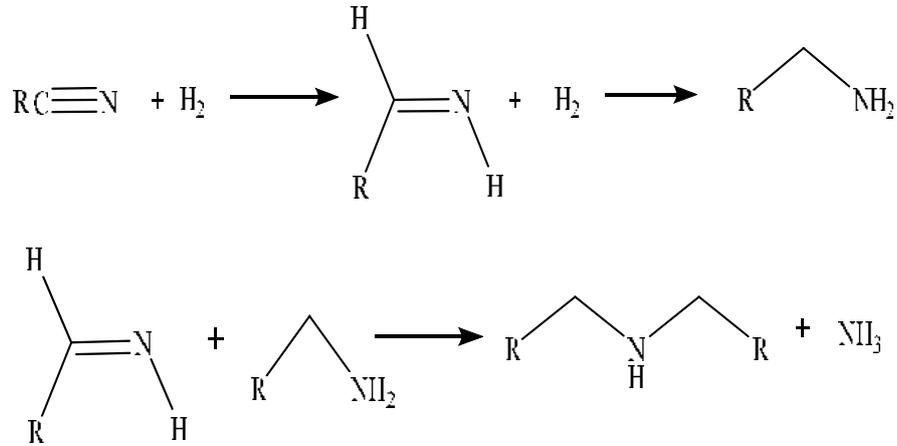
LiAlH₄'in THF içindeki çözeltisinin aromatik nitrilleri amin ve imin oluşturmak üzere indirgediği bulunmuştur. Reaksiyon sonucu amonyakta oluşmaktadır.



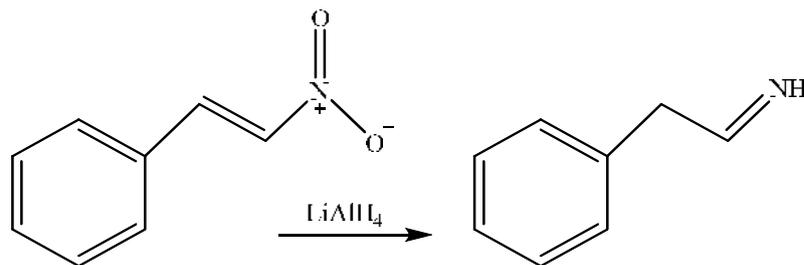
Alifatik ve aromatik ketonların oksimleri, nikel katalizör kullanılarak basınç altında hidrojen tarafından ketiminler vermek üzere indirgenirler.



Nitriller, platin veya nikel katalizör varlığında iminleri vermek üzere hidrojene edilebilirler fakat bu reaksiyonun verimi iminlerin amine doğru indirgenmesi ve kondenzasyon yüzünden düşüktür.

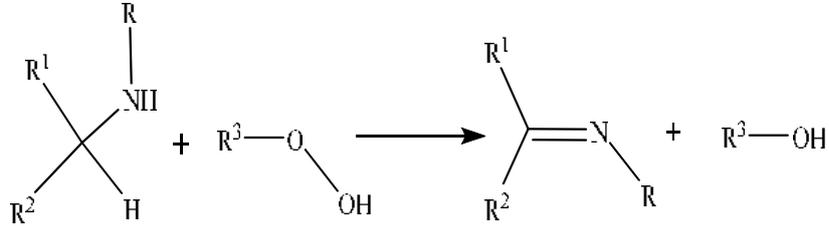


α -Nitrostirenler LiAlH4 tarafından 0°C ' nin altında ve %20 'lik sodyum potasyum tartaratın çözeltisi içinde hidrolize olarak iminlere indirgenebilirler.

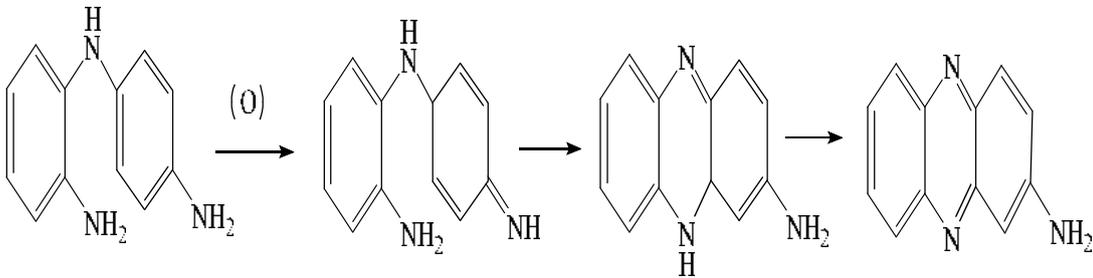


1.2.5 Aminlerin yükseltgenmesinden

Peroksitler ve hidro peroksitler primer ve sekonder alifatik aminleri iminlere yükseltgeyebilmektedir.

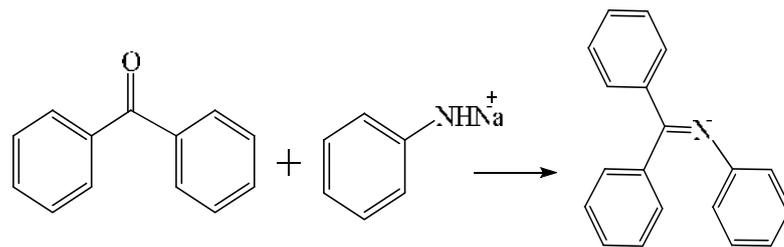


Kompleks aromatik aminlerin nitrobenzene, gümüşoksit ve potasyum ferrasiyanit gibi reaktifler ile siklik iminleri oluşturabildiği son yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur.



1.2.6 Metal amitlerin reaksiyonundan

Primer aminlerin kalsiyum veya alkali metal tuzlarının aromatik ketonlar ile reaksiyonu sonucunda iminler elde edilebilir.

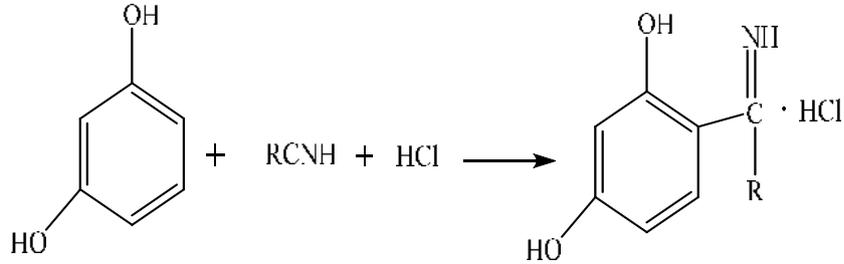


Sekonder aminlerin alkali, kalsiyum, magnezyum veya alüminyum metal amitlerinin dinitrillerle eter ortamında gerçekleşen reaksiyonundan siklik yapıdaki α -siyano iminler elde edilebilmektedir.

1.2.7 Fenollerin ve fenol eterlerin nitrillerle reaksiyonundan

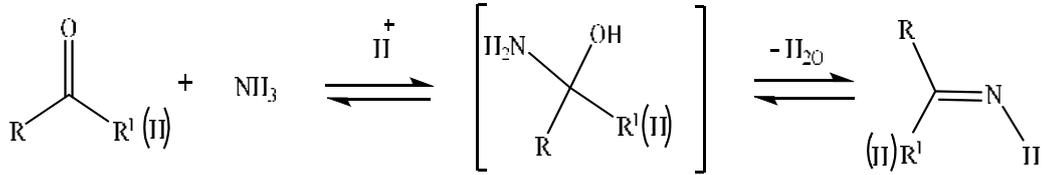
Alkil veya aril siyanürlerin, fenol ve fenol eterlerle hidrojen klorür yada çinko klorür katalizörlüğünde, eter ortamında reaksiyonu sonucu yüksek verimle ketiminler elde edilmektedir. Dihidroksifenoller ile fenol mono eterlerde eğer gruplar birbirine meta

pozisyonda ise bu reaksiyonla yine iyi bir verimle ketiminlerin eldesi mümkündür. Reaksiyon fenol ve nitrili eter içinde çözüp hidrojen klorürle doyurarak gerçekleştirilir. Daha az reaktif fenoller kullanıldığında reaksiyonu katalizlemek için çinko klorür kullanılır.

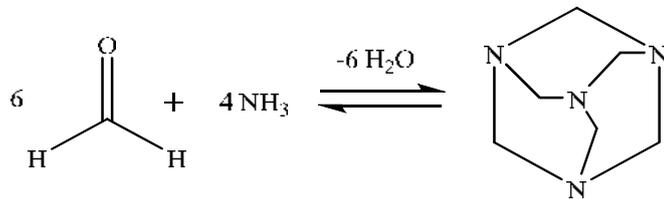


1.2.8 Aldehit ve ketonların amonyak ile reaksiyondan

Aldehit ve ketonlar amonyakla katılma-ayırılma tepkimesi vererek asit katalizörlüğünde iminleri oluşturabilmektedir. Bu reaksiyonla elde edilen iminler pek dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşmektedirler.



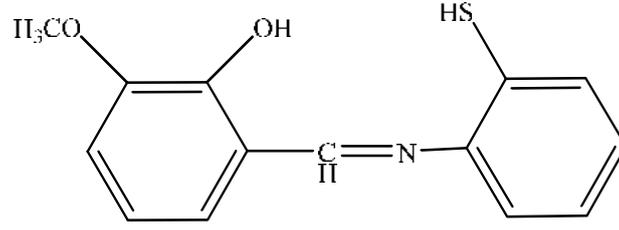
Polimerleşme özellikle küçük molekül ağırlıklı primer aldehitlerin amonyakla reaksiyonlarında göze çarpmaktadır. Örnek olarak; formaldehitin amonyakla reaksiyonu sonucu siklik heksametilentetramin bileşiği oluşmaktadır.



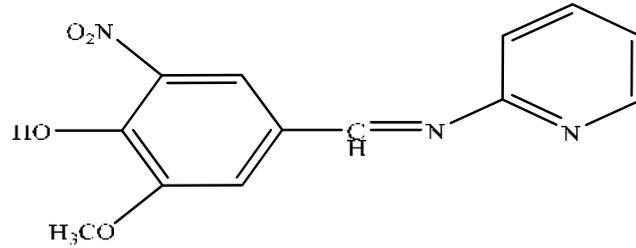
1.3 Schiff Bazlarının Adlandırılması

Schiff bazlarının literatürlerde farklı şekillerde adlandırılmalarına rastlanmaktadır. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği

için bu bileşikler salisilalddimin, benzilidenamin, imino veya salisiliden anilin şeklinde adlandırılmaktadır. (Özbülbül,2006)



(a) 3-metoksisalisiliden-2-aminotiyofenol



(b) N-(Piridil)-3-metoksi-4-hidroksit-5-nitrobenzalddimin

Şekil 1.6. (a) ve (b) bazı Schiff bazlarının adlandırılması

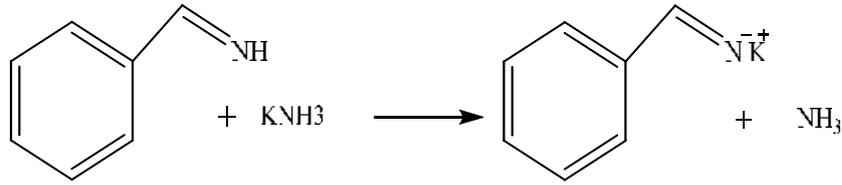
1.4 Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

Azot atomunda sübstituenti bulunmayan küçük molekül ağırlıklı alifatik iminler kolaylıkla polimerleşirler ve bu yüzden bu iminler hakkında literatürlerde çok az bilgi verilmektedir. Kaynaklarda formaldiminle ($\text{CH}_2=\text{NH}$), ilgili hiçbir bilgiye rastlanmazken, formaldimin elde etmek için kullanılan tüm reaksiyonlar siklikhekzametilentetramin ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) bileşiğini meydana getirmişlerdir. Asetaldimin ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$) sıvı olarak elde edilmiştir fakat yüksek sıcaklıklarda katı trimere dönüştüğünden kaynama noktası ölçülemedi. Benzaldimin ($\text{PhCH}=\text{NH}$) kararsız bir yağ iken, benzofenon imin ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$) kararlı bir yapıya sahiptir. Azot atomunun substituasyonu iminlerin kararlılığını fark edilir miktarda artırır. İminler, karşılıkları olan aminlerden daha az baziktirler. $\text{C}=\text{N}$ sistemi ultraviyole alanda absorpsiyon gösteren zayıf bir kromofordur. Fenil gruplarıyla konjugasyon absorpsiyonu görünür bölgeye kaydırır. $\text{C}=\text{N}$ sisteminin IR gerilme bantları genellikle $1610\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$ de ve $\text{C}=\text{N}^+$ 'nın ise $1665\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir.

1.5 Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

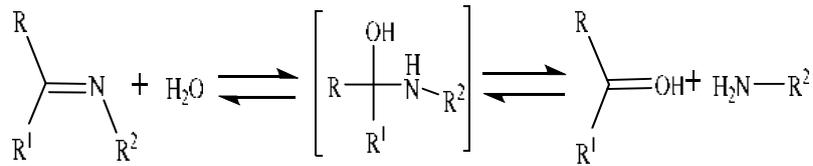
1.5.1 Tuz oluşumu

Schiff bazları mineral asitlerle birlikte tuz oluşturabilirler fakat bu tuzların hazırlanması veya su çözeltisi içinde tutulması zordur. Azot atomunda substituenti bulunmayan iminler bazlarla da tuz oluşturabilirler. α -aminlerin magnezyum ve lityum tuzları, organometalik reaktiflerin nitrillerle reaksiyonu sonucu olduğundan iyi bilinmektedir. Ayrıca benzaldimin ($\text{PhCH}=\text{NH}$) potasyum amid (KNH_2) ile reaksiyona sokulduğunda potasyum tuzu meydana gelmektedir.



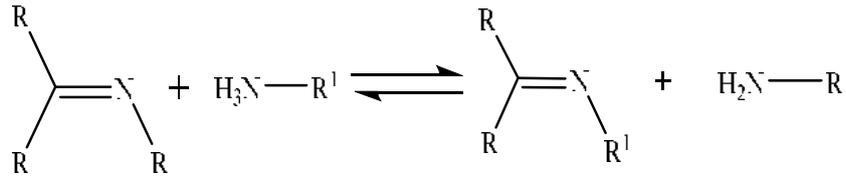
1.5.2 Hidroliz

Schiff bazı sentezindeki metotlardan biri olan karbonil bileşikleri ve aminlerin reaksiyonun da tüm basamakların tersinir olduğu bilinmektedir. Sonuçta Schiff bazlarının hidroliziyle başlangıç maddelerini elde etmek mümkündür. Hidroliz gerçekleşirken ilk basamakta ara ürün olan karbinolamin oluşur ve ikinci basamakta karbinolamin parçalanarak reaksiyon ürünleri olan aldehit veya keton ile amini meydana getirir. Hidroliz reaksiyonun hızı $[\text{H}^+]$ ilk kuvvetine bağlıdır ve hidroliz reaksiyonlarının genellikle asit katalizöründe gerçekleştiği söylenebilir.



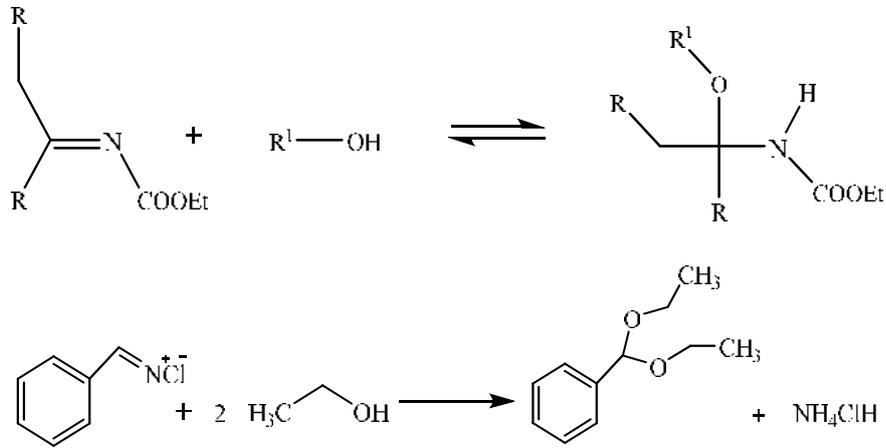
1.5.3 Aminlerin katılması

Primer aminlerin Schiff bazları ile reaksiyonu genellikle yer değiştirme, transalkilidenasyon, ile sonuç verir ve ortamdan bir amin distilasyon ile uzaklaştırılmadığı sürece denge reaksiyonu halinde yürür. Sekonder aminler Schiff bazları ile reaksiyon vermezler. Reaksiyona giren primer aminin bazikliği arttıkça, yer değiştirme reaksiyonun hızı lineer bir biçimde artar. Primer aminlerin Schiff bazları ile reaksiyonlarında asitlerin katalizörlüğüne ihtiyaç yoktur.



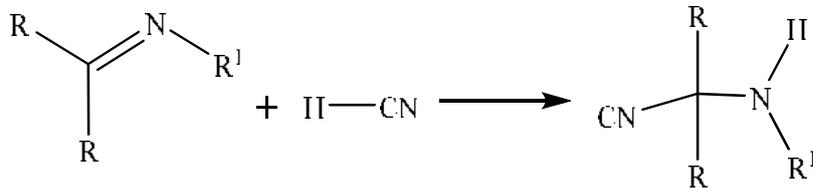
1.5.4 Alkolizasyon

Schiff bazlarının alkolizasyonu iki basamakta gerçekleşir. İlk basamak geri dönüşebilir bir reaksiyondur ve ürün olarak karbinolamin eter oluşmaktadır. Asit katalizörlüğünde alkolizasyon devam ettirilirse geri dönüşümsüz ikinci basamakta ürün olarak asetal ve amin tuzu elde edilebilir.



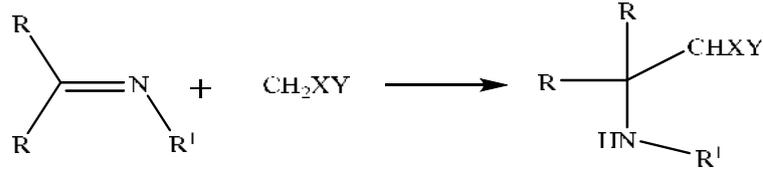
1.5.5 Hidrojen siyanür (HCN) katılması

Schiff bazlarına hidrojen siyanür (HCN) katılması reaksiyonu hızlı gerçekleşen bir reaksiyondur ve α -amino nitrillerin oluşmasını sağlar. Bu reaksiyon Strecker α -amino asit sentezinin temelini oluşturmaktadır.



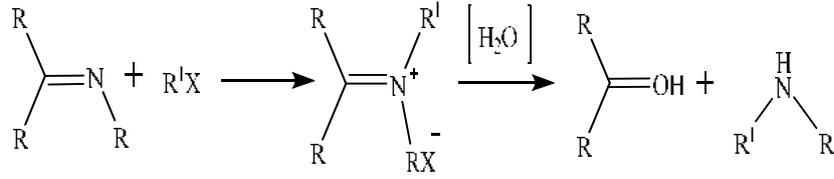
1.5.6 Aktif hidrojen bileşiklerinin katılması

Azot atomunun substitue olan Schiff bazlarına aktif hidrojen bileşiklerinin katılması mekanizması, karbonil bileşiklerine aktif hidrojen bileşiklerinin katılma mekanizmasına benzer, reaksiyon sonucu ürün olarak amin elde edilir. Aktif metilen bileşiklerinin metal türevleri de benzer şekilde Schiff bazlarına eklenebilirler.



1.5.7 Alkilizasyon ve açilizasyon

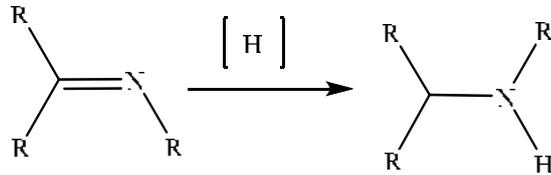
Schiff bazları imin tuzları oluşturmak üzere genel alkilizasyon reaktifleri ile reaksiyon verebilirler, fakat bu reaksiyonların hızı iminlerin bazikliğinin zayıf olmasından dolayı yavaştır.



Schiff bazlarının açilleşmesine fazla önem verilmemekle birlikte, basit açilizasyonun azot atomun substitue olmayan Schiff bazlarında gerçekleştiği bilinmektedir. Bu durumun istisnası ise N-alkil iminlerden N-açil imin tuzlarının oluşumudur.

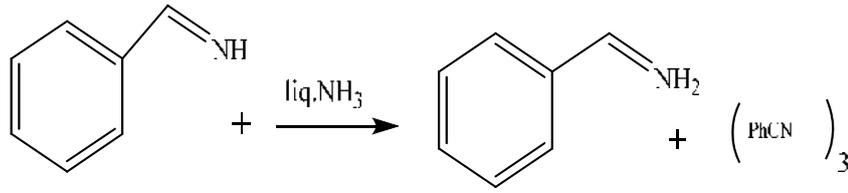
1.5.8 İndirgenme

Schiff bazlarının indirgenmesi genellikle sekonder aminlerin oluşumu ile sonuç verir ve bu reaksiyon organik kimyada önemli bir hazırlayıcı reaksiyondur. Bu reaksiyon, katalitik hidrojenasyon, sodyum ve alkol, elektroliz, alüminyum amalgam, merkaptanlar, magnezyum ve magnezyum iyodür, sodyum borohidrid, lityum alüminyum hidrit, formik asit gibi yöntemler ve reaktifler kullanarak gerçekleştirilebilir.

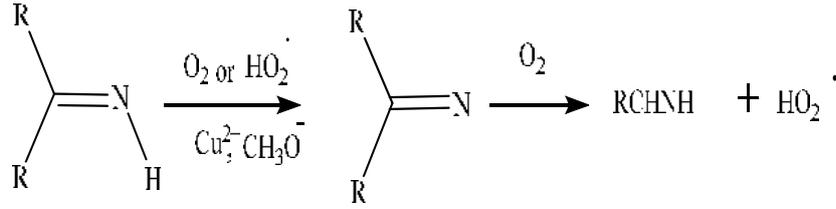


1.5.9 Yükseltgenme

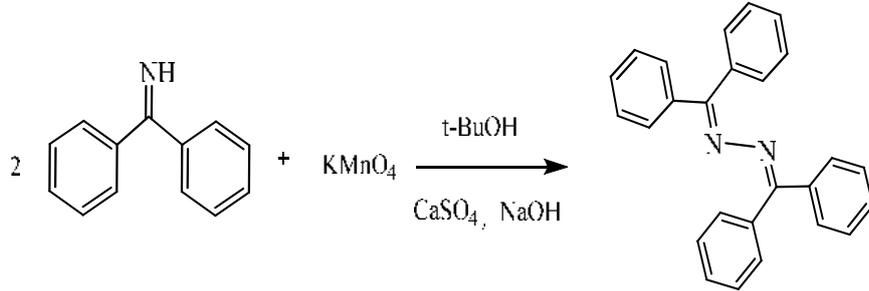
Aldiminler kolaylıkla yükseltgenebilirler fakat aldiminler hidrolize yatkın bileşikler olduklarından yükseltgenme reaksiyonlarını susuz ortamda gerçekleştirmek gerekir. Benzaldimin sıvı amonyak ortamında iyodür ile kolaylıkla yükseltgenebilir ve ürün olarak benzamidin ve trimerik benzonitril oluşur.



Aldiminler genel olarak oksijen ile serbest zincirleme radikal reaksiyonu ile nitrillere yükseltgenebilirler.

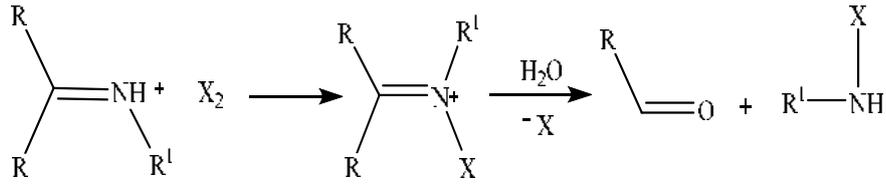


Ketiminlerin yükseltgenmesi peroksitler ile gerçekleşebilir. Yeterli miktarda yükseltgen reaktif kullanıldığında ketone ve nitrozo dimer oluşabilir. Azot atomu substitue olmamış ketiminler KMnO_4 varlığında azot atomundaki dimerizasyon ile azinlere dönüşebilir.



1.5.10 Halojenleştirilmesi

Schiff bazlarının halojenleştirilmesi serbest halojenler, alkil hipokloritler veya hipoklorik asit ile gerçekleştirilebilir fakat oluşan ürünün yapısı Schiff bazının yapısına bağlı olduğu kadar reaktiflerin de yapısına bağlıdır. N-substitue aldiminler ile serbest halojenler katılma ürünleri oluşturabilirler. Oluşan ürünler su ile aldehit ve haloamine kolaylıkla hidroliz olabilir.



1.6 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

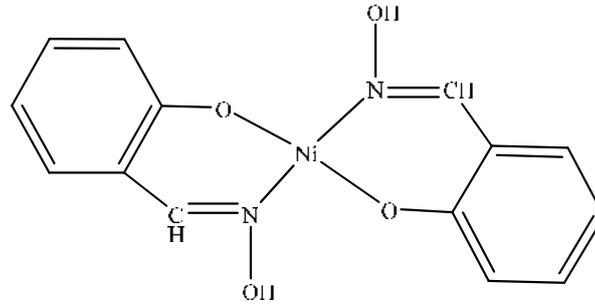
Schiff bazlarının metal komplekslerini sentezlemekte üç yöntem kullanılabilir. Bu yöntemler metal tuzu ile Schiff bazının doğrudan etkileşmesi (March, 1972), aldehit, amin ve metal tuzunun template olarak kondenzasyonu (Fernández ve ark., 2001) ve son olarak aldehit komplekslerinin aminlerle kondenzasyonudur (Krygowski ve ark., 1997).

Metal asetatlar, alkoldeki çözünürlüklerinden ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturduklarından dolayı en uygun bileşiklerdir. Metal nitrür ve klorürlerinin kullanımı ise ligandın önce NaOH veya KOH ile etkileştirildikten sonra mümkün olur. Kullanılan yöntemlerden en etkili olanı önce ligandı sentezleme ve sonra izole etmekle başlar. Metal olarak ise iki değerlikli metal iyonları (başlıca Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve VO^{+2}) yaygın olarak kullanılır. Schiff bazları uygun metal tuzlarıyla metanol veya etanol çözeltisi içinde tepkimeye sokulur (Nathan ve Traina, 2003). Genellikle ligandı deprotonlandırmak için asetat veya hidroksit tuzları kullanılır (Hovey ve ark., 1959; McCarthy ve ark., 1955). Alternatif olarak trietilamin baz olarak kullanılabilir veya metanol ya da etanolde daha sonra baz olarak davranan metoksit veya etoksit iyonları oluşturmak için sodyum ya da potasyum metali kullanılabilir (Yamada ve Nishikawa, 1973; Srivastava ve ark., 1983).

Ligandlar, merkezi atoma elektron çiftleri verdiklerinden dolayı Lewis bazları olarak adlandırılırlar. İmin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli bağlanma noktasıdır. Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi de π -orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuçta; azot atomunun da bulunduğu bu grup hem s-donör hem de π -donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılığının bir nedenidir. Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör; molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik -OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ki, bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır (Öztürk, 1998). Schiff bazı metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar

spektrofotometrik olarak yapılmıştır (Metzler ve ark., 1980). Potansiyometrik olarak incelenmesi ise Leussing ve arkadaşlarının çalışmaları ile başlamıştır. Bu çalışmalar incelendiğinde Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 ve 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu görülür (Helmut, 1976).

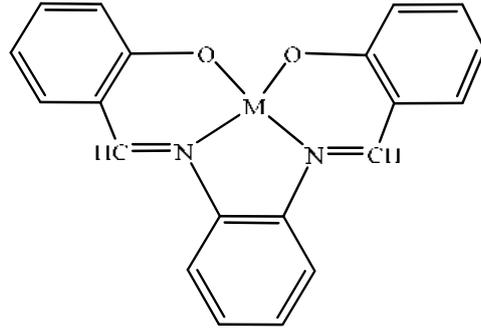
Azometin grubunun bazik olması, eşleşmemiş elektronların metal iyonları ile koordinasyon yaparak kararlı kompleksler oluşturması için yeterli değildir. Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesi için molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup bulunmalıdır. Örneğin; fenolik OH grubu. Böylece meydana gelen beşli ve altılı kararlı şelat halkaları ortaya çıkar. Bunlara en iyi örnek salisilaldoksim kompleksleridir (Demirhan, 1997). Bu komplekslerin sudaki çözünürlükleri çok azdır.



Şekil 1.7 Salisilaldoksim'in Ni(II) kompleksi

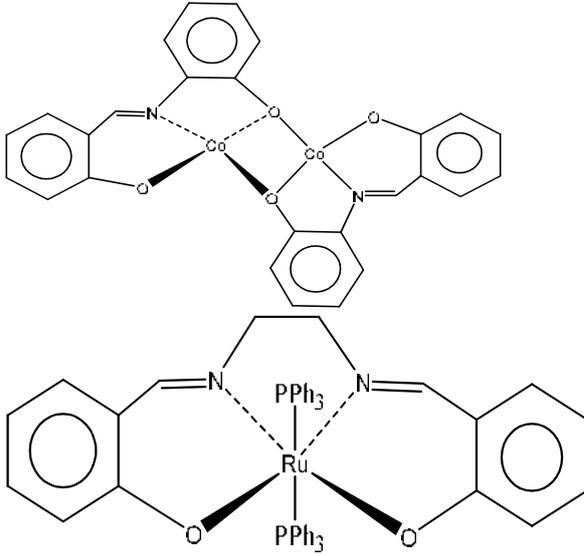
Bu tür bileşiklerin iki değerlikli metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin yapıları kare düzlem veya tetrahedraldir. Bu yalnızca metal iyonunun karakterine değil, aynı zamanda azot atomundaki substitüentlerin karakterine de bağlıdır. Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılması için en iyi metot magnetik susseptibilitesinin ölçümüdür. Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) iyonları d orbitallerinde 8 elektrona sahiptirler ($Ni^{+2}:[Ar]3d^84s^04p^0$). Bu iyonların dörtlü koordinasyon yapmaları için iki ayrı olasılık vardır. Bu iyonlar eğer dsp^2 hibrit orbitalleri ile koordinasyona girerse böyle bir kompleks kare düzlem yapıda ve diamagnetik olacaktır. İyonlar sp^3 hibrit orbitalleri ile koordinasyona girdiğinde ise tetrahedral yapıda ve paramanyetik bir kompleks oluşur (Bıçak, 1980)

Çinko(II) atomu d orbitalinde on elektronu vardır. sp^3 hibrit orbitalleri ile tetrahedral geometriye sahip diamanyetik kompleksler oluşturur. Salisilaldiminin ve salisilaldoksimin Ni(II), Cu(II) ve Pd(II) kompleksleri kare düzlem yapıda ve diamanyetikdir. Mokhles'in sentezlediği N,N' bis(salisilaldehit) o-fenilendiamin ligandının Ni(II) kompleksi kare düzlem yapıda ve diamanyetik, Cu(II) kompleksi ise kare düzlem yapıda ve paramanyetikdir (Mokhles, 2001).



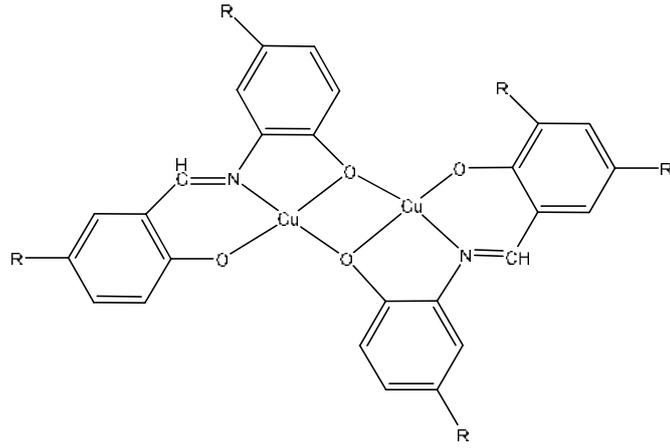
Şekil 1.8 Mokhles'in sentezlediği metal kompleksi

En iyi bilinen Schiff bazlarından bir tanesi bis(salisilaldehit)etilendiamin'dir. Bu asidik (iki OH) ve dört dişli (2N,2O) bir liganddır. Diğer Schiff bazları mono, di, tri veya tetra fonksiyonlu olabilir (Cotton ve ark., 1999). Bunlar için aşağıdaki bileşikler örnek olarak verilebilirler.



Şekil 1.9. Mono ve dinükleer Schiff bazlarına örnek

Geçiş metal iyonları ile süstitüe ve ansüstitüe *o*-aminofenol ve 5-süstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazlarının Cu(II) komplekslerinin yapısının dimer olduğu görülmüştür.



Şekil 1.10 Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali

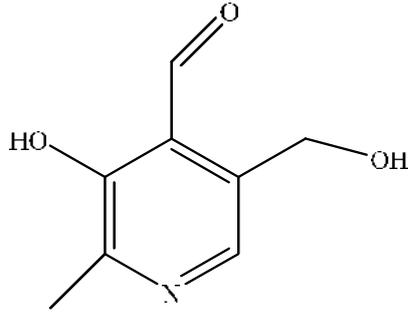
1.7 Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi

Schiff bazları birçok biyolojik aktivitede kullanılır. Bunlardan en ilgi çekici olanı ise amino asit biosentezinde oynadıkları roldür. Organizmalarda proteinlerin sentezinde kullanılan α -aminoasitlerin, $RCH(NH_2)COOH$, biosentezindeki önemli ara bileşiklerdir. Yiyeceklerin, yeterli miktarda alınması zorunlu aminoasit içermemesi halinde organizma bazı durumlarda ihtiyaç fazlası bir aminoasidi transaminasyon tepkimesiyle ihtiyaç duyduğu aminoaside dönüştürür. Bu işlemde ihtiyaç fazlası aminoasidin amino grubu, bir keto-aside taşınır.



Şekil 1.11 Transaminasyon reaksiyonu

Organizma çok önemli olan bu transaminasyon reaksiyonunun bir dizi ara ürünü üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir (Fessenden ve Fessenden, 1992). Ayrıca Schiff bazı verebilen N-alkil -Salisilaldehit yapısı pridoksal için önemli özellikleri olan temel moleküllere ışık tutmuştur.

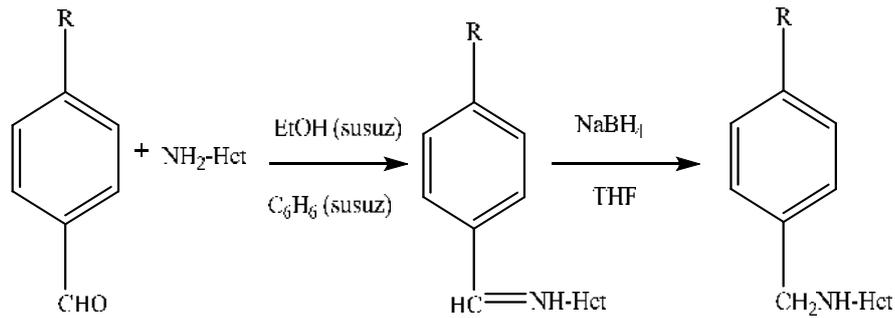


Şekil 1.12 Pridoksal (B6 Vitamini)

Pridoksal, fosfat ile birleşerek pridoksal fosfatı oluşturur. Oluşan pridoksal fosfat aldehit grubu ile enzim içindeki lizin asidi Schiff bazı meydana getirir. Ayrıca fosfat grubu da enzimin başka bir yerine bağlanır. Bu şekilde bir enzim sistemine bir aminoasit etki ederek Schiff bazı bağını açar ve kendisi bağlanır. Böylece yeni bir Schiff bazı oluşur. Oluşan Schiff bazı hidroliz olarak pridoksamini oluşturur. Ayrıca bazı Schiff bazlarının da anti bakteriyel etkiye sahip olduğu belirlenmiştir (Öztürk, 1998).

1.8 Schiff Bazlarının Antibakteriyel Özellikleri

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



Şekil 1.13 Antibakteriyel Schiff Bazlarının sentezi (R=H;CH₃;F;C₆H₆ , Het=Piridin-2-yl,Primidin-2-yl).

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

1.9 Antimikrobiyal Yöntemler

1.9.1 Antimikrobiyal duyarlılık testleri

Antimikrobiyal duyarlılık testleri, bir antimikrobiyal ajanın belli bir bakteri türüne karşı in-vitro etkinliğini saptamak amacıyla uygulanan testlerdir. Klinikte antimikrobiyal tedavinin, duyarlılık testlerinin sonuçlarına göre belirlenmesi esastır. Ancak bazı durumlarda etiyolojik ajanın üremesi ve duyarlılığının belirlenmesi beklenmeden ampirik tedavi protokolleri uygulanabilir. Ampirik tedavi protokollerini belirlemede belli bir bölge veya hastanede önceden belirlenmiş duyarlılık sonuçları göz önüne alınmaktadır.

Antibiyotik duyarlılık testlerinde "difüzyon" ve "dilüsyon" olmak üzere başlıca iki metod kullanılır.

1.9.1.1 Difüzyon testleri

1.9.1.1.1 Disk difüzyon testi

Rutin laboratuvarlarda antibiyotik duyarlılığının saptanmasında en sık olarak kullanılan yöntem disk difüzyon testleridir. Ucuz ve uygulaması basit olan bu yöntem Kirby-Bauer tarafından geliştirilmiştir ve bu isimlerle de anılmaktadır. Bu test, kağıt disklere emdirilen antibiyotiğin, duyarlılığı araştırılan organizmanın inoküle edildiği besiyerine difüze olması temeline dayanmaktadır. Bu amaçla; belli miktarlarda antibiyotik emdirilmiş kağıt diskler, test edilecek olan mikroorganizmanın yoğun bir şekilde inoküle edildiği katı besiyerlerine yerleştirilir. Diskler bir süre sonra çözünüp agara doğru difüze olurken, inoküle edilen mikroorganizma da çoğalmaya başlar. Belirli bir inkübasyon süresinden sonra ilacın inhibitör konsantrasyonlarının sağlandığı diskin çevresinde üreme görülmez. Mikroorganizma ilaca ne kadar duyarlı ise, diskin etrafında oluşan inhibisyon zonu o kadar geniş olacaktır. İnhibisyon zonunun çapı mm şeklinde ölçülerek, standart zon tablolarına göre değerlendirmeler yapılır ve mikroorganizmanın kullanılan antimikrobik ajanlara karşı duyarlılık durumu belirlenir.

Bu yöntemde, incelenecek olan mikroorganizma trypticase soy buyyonda 2 saat süreyle 37°C 'de inkübe edilir. Bulanıklık oluştuğundan sonra McFarland 0.5 (108 mikroorganizma / ml)'e göre ayarlanarak standart bir bulanıklık oluşturulur (McFarland

standartları, bir sıvı besiyerinde bulunan bakteri sayısını belirlemek amacıyla geliştirilmiştir. McFarland 'ın baryum klorür ve sülfirik asit kullanarak geliştirdiği standart bulanıklık tüpleri, sıvı bir besiyerine ekilen bakterinin miktarına eşdeğer bulanıklık derecelerini içerir). Bu süspansiyondan steril bir eküvyon yardımıyla alınan örnek Mueller-Hinton agar yüzeyine inoküle edilir. Takiben farklı antibiyotikleri içeren diskler steril bir pens yardımıyla agar yüzeyine yerleştirilir. Bu işlem yapılırken, oluşacak zonların birbiri üzerine gelmemesi için diskler arasında 22 mm, petri kenarından ise 14 mm uzaklık olmasına dikkat edilmelidir. Daha sonra besiyerleri 18-24 saat süreyle 35°C 'de inkübe edilir ve oluşan inhibisyon zonları ölçülür.

1.9.1.1.2 E-test

Günümüzde katı besiyerinde difüzyon yoluyla MİK (minimum inhibitör konsantrasyon) değerlerinin saptanmasına olanak sağlayan yöntemler de bulunmaktadır. E-test bu prensibe dayanan bir yöntemdir. MİK(minimum inhibitör konsantrasyon) bir mikroorganizmanın üremesini önleyen en düşük ilaç konsantrasyonu olarak tanımlanmaktadır.

E-test yönteminde test edilecek bakteri 0.5 McFarland yoğunluğa getirilip Mueller-Hinton agar yüzeyine steril bir eküvyonla yayılır. Takiben agar yüzeyine, belli bir antibiyotik gradiyenti içeren E-test şeritleri yerleştirilir. Plaklar 18-24 saat süreyle 35°C'de inkübe edilip MİK değeri belirlenir. MİK değeri şerit etrafında oluşan inhibisyon elipsinin şerit üzerindeki ölçekle kesiştiği noktadır.

1.9.1.2 Dilüsyon testleri

Dilüsyon testleri, bir antimikrobiyal ajanın bir mikroorganizmanın üremesini inhibe etmek veya öldürmek için gerekli olan minimum konsantrasyonunu belirlemek için uygulanır. Dilüsyon testleri "tüp dilüsyon" ve "agar dilüsyon" olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır.

1.9.1.2.1 Tüp dilüsyon

Tüp dilüsyon "makro" ve "mikro" olmak üzere iki şekilde uygulanabilir. Her iki yöntemin de prensibi aynıdır. Makrodilüsyonda test tüpleri, mikrodilüsyonda ise "U" ya da "V" tabanlı "mikroplate"ler kullanılır. Tüp dilüsyon metodunda besiyeri olarak katyon (kalsiyum ve magnezyum) eklenmiş Mueller-Hinton buyyon kullanılır.

Test edilecek olan antibiyotikler önce özel çözücülerinde hazırlanır ve takiben bu sıvı besiyerinde iki kat azalan sulandırılmaları yapılır. Mikroorganizmanın standart bir inokulumu (1×10^6 CFU / ml) hazırlanıp, antimikrobiyal ajanın çeşitli dilüsyonlarını içeren her bir tüpe eşit miktarlarda eklenir. Ayrıca antibiyotik içermeyen, üremenin göstergesi olan kontrol tüpüne de eklenir. Bakteri inoküle edilmemiş, sadece besiyeri konmuş bir tüp veya çukur da besiyeri kontrolü olarak hazırlanır. Besiyerleri 35°C'de bir gecelik inkübasyondan sonra bakteri üremesini gösteren bulanıklık yönünden incelenir. Bakterinin üremesini önleyen, gözle görünür bir bulanıklığın olmadığı en düşük ilaç konsantrasyonu, minimum inhibitör konsantrasyon (MİK) olarak değerlendirilir.

1.9.1.2.2 Agar dilüsyon

Agar dilüsyon yönteminin prensipleri tüp dilüsyon yöntemiyle aynıdır. Tek fark, agar dilüsyon yönteminde antibiyotik sulandırılmalarının agar içine konması ve petri plaklarına dökülmesidir. Böylece her plakta antibiyotiğin farklı konsantrasyonları bulunur. Bu yöntem için de önerilen besiyeri Mueller-Hinton agardır.

Test edilecek bakterinin yoğunluğu 0.5 McFarland bulanıklığa ayarlanır, takiben 1:10 oranında sulandırılarak 107 CFU / ml elde edilir. Bu bakteri süspansiyonundan manuel olarak veya özel inokülatörler yardımıyla 1-2 ml inoküle edilir. Böylelikle agar yüzeyindeki bakteri sayısı ortalama 104 CFU / ml olur. Inoküle edilen plaklar 35°C'de 18-24 saat süreyle inkübe edilir. MİK değeri üremenin engellendiği en düşük antibiyotik konsantrasyonudur.

1.10 Termal Yöntemler

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belirli bir sıcaklık altında fiziksel özelliklerinde (ağırlık, enerji, manyetik özellik v.s.) meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine termal analiz metotları (TA) denir. Son yıllarda, mazisi eskilere dayanan bu yöntemler çok hızlı bir şekilde ilerlemiştir. Örneğin, endüstride, eczacılıkta, inorganik, organik, plastik, metalik, polimerik, seramik ve cam gibi her çeşit maddelerin incelenmesinde kullanılmıştır.

Isı etkisi, numunenin birçok özelliğinin değişmesine sebep olabilir. Termal analizde ağırlık değişmesi termogravimetri'nin (TG) temelini teşkil eder. Enerji değişmesi ise Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre'nin (DSC)

temelini oluşturur. Bunlar termal analiz metodlarının en önemlileridir. TG numunenin ağırlık kaybına uğrayıp uğramadığını ve bu kaybın miktarını gösterirken, DTA ve DSC reaksiyonun endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğunu, aktarılan ısı miktarının ölçülmesine imkân verir. Bu önemli teknikler hemen hemen bütün maddelerin incelenmesine imkân verir.

Endotermik ve ekzotermik etkiler numunede enerji değişmelerine sebep olur. Bu şekilde numuneyi eritebilmek için numuneyi katı halde bir arada tutan kuvvetlerin yenilmesi gerekmektedir. Numunenin dışarıdan ısı alarak değişikliğe uğraması endotermik bir olaydır. Kaynama ve buharlaşma hal değişikliğine neden olur. Her ikisi de endotermik bir olaydır. Donma ise tam tersine ekzotermik bir olaydır. Termal analizler sabit bir basınç altında gerçekleştirildikleri için geçerli olan termodinamik eşitliği reaksiyonu Gibbs-Helmholtz eşitliğidir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

G = Sistemin serbest enerjisi

H = Sistemin entalpisi

S = Sistemin entropisi

T = Sıcaklık (K)

$aA + bB \rightarrow cC + dD$ şeklinde ki bir tepkimede $\Delta G = 0$ ise sistem dengededir. ΔG negatif ise reaksiyon kendiliğinden oluşur. ΔG pozitif ise tepkime gerçekleşmeyecektir.

Sıcaklığın bağımsız olduğu yöntemlerde Gibbs-Helmholtz eşitliğinin türevi alınırsa;

$d(\Delta G)/dT = -\Delta S$ denklemi elde edilir.

Bu durumda ΔS negatif ise sıcaklığın artması ile ΔG negatif olacaktır, eğer ΔS pozitif ise sıcaklığın azaltılması ile ΔG negatif olacaktır. Sonuçta ΔG sıcaklık ayarlaması ile negatif hale getirilip reaksiyonun kendiliğinden oluşması sağlanacaktır.

1.10.1 Termogravimetri (TG)

Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlede meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram

veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır.

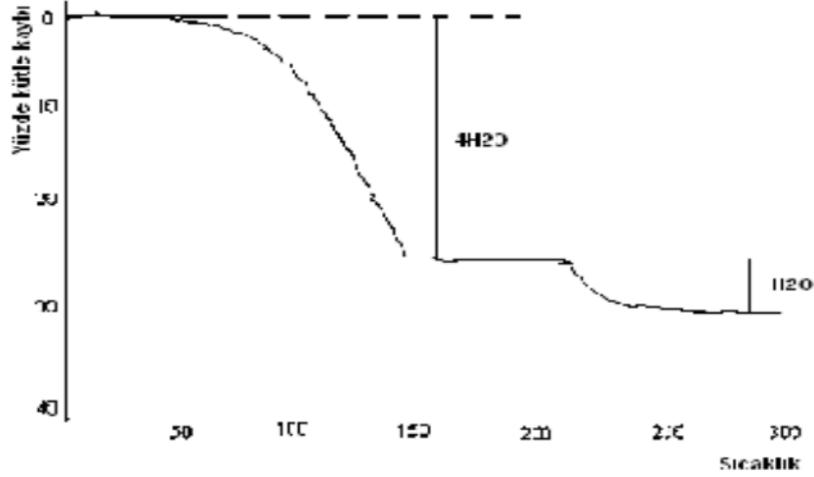
Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur.

Kullanılan numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Örnek kabı ortamda oluşacak gazları adsorplamamalıdır ve hiç bir şekilde kataliz etkisi taşımamalıdır. Bu örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir. Terazinin örnek koyulan kısmının dışındaki diğer bütün kısımları fırından izole edilmiştir. Terazi kolları elektromıknatısın kolları arasına yerleştirilmiş bir kola tutturulur. Elektromıknatıstan geçen akım elektrik sinyali olarak kaydedilir. Sistemdeki fırın 25-1600 °C arasında, sıcaklığın istenilen sürelerde istenildiği kadar arttırılabilecek şekilde programlanabilir.

Örneğin, oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmelidir. Ayrıca fırın içerisinde oluşan parçalanma ürünlerinin fırın içerisinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olur. Bu nedenle de sistemden sürekli inert gaz geçirilerek fırının içi temizlenmelidir. Böylece parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter.

Bu yöntemin kullanım alanı diğer yöntemlere göre daha sınırlıdır. Sıcaklık artışı ile kütle kaybı tespit edilebilir. Bu nedenle sadece örnekte meydana gelebilecek oksitlenme, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi reaksiyonları inceleyebilir. Polimer maddeler için uygun bir yöntemdir. Polimerin parçalanma mekanizması hakkında bilgi verebilir.

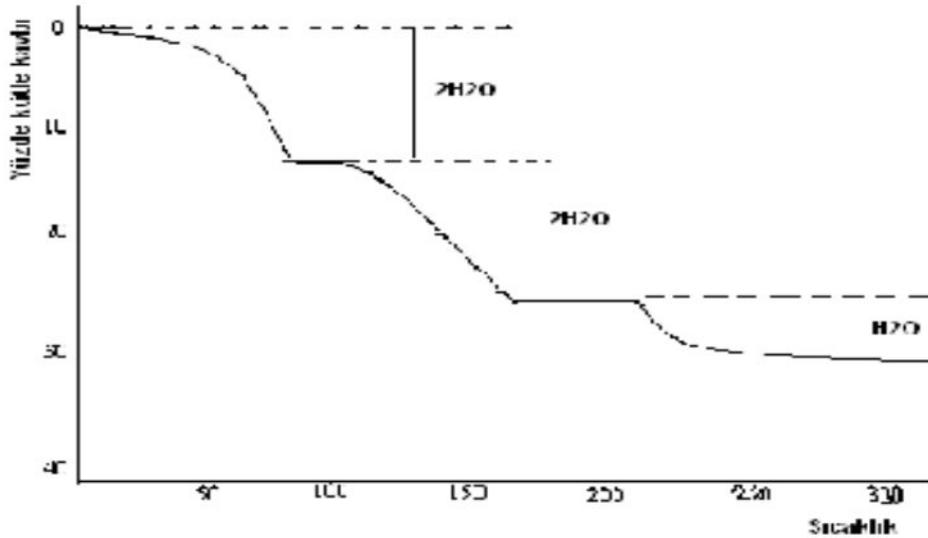
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ molekülünün termogramını inceleyecek olursak hızlı bir ısıtma yapıldığında alınan sonuç aşağıdaki gibidir (Şekil 1.14).



Şekil 1.14 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ molekülünün hızlı ısıtılması ile elde edilen termogramı

Burada şekilden de anlaşılacağı gibi termogramda ki ilk omuz oluşan ikinci omuzun dört katıdır. Grafikten okunan kütle kaybı hesabı da ilk etapta $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ molekülünden dört su molekülünün ayrıldığı daha sonra ki sıcaklıkta ise tek su molekülünün ayrıldığı göstermektedir. Bu da bize sonuçta dört H_2O molekülü ile bir H_2O molekülünün CuSO_4 'dan farklı bir şekilde bağlandığını göstermektedir.

Aynı örneğe daha yavaş bir sıcaklık artırılması uygulandığında termogramda ciddi değişiklikler gözlenmektedir. Yapıdan önce iki H_2O molekülü, daha sonra tekrar iki H_2O molekülü ve son olarak da bir H_2O molekülünün ayrıldığı göstermiştir. Buda bize ısıtma hızının termogravimetrik analizdeki önemini göstermektedir. Çünkü bilinen bakırın koordinasyon sayısı 4'tür ve her birinin birbirine eşit olması gerekmektedir (Şekil 1.15).

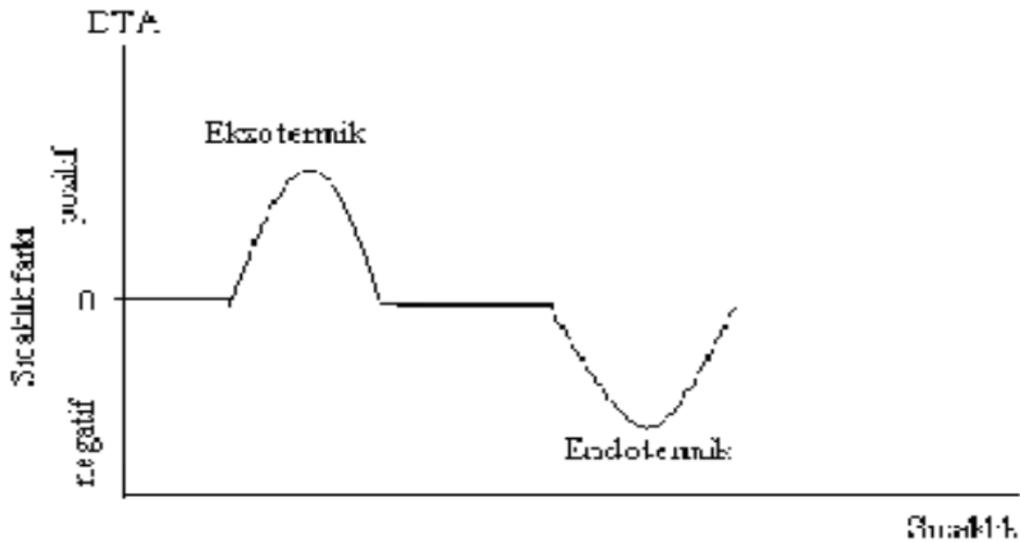


Şekil 1.15 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ molekülünün yavaş ısıtılması ile elde edilen termogramı.

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ örneğinin termogramı alınırsa 150-200 °C arasında yapıdan su molekülü ayrılır. Sıcaklık 400-500 °C arasına getirildiği zaman yapıdaki CO_2 ayrılarak geriye CaCO_3 kalır ve sıcaklık son olarak 700-850 °C dereceye getirildiğinde tekrar yapıdan CO_2 ayrılır ve geriye sadece CaO kalır. Burada örneğin % kütle kaybı ve başlangıç miktarı dikkate alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda yapıdan ayrılan molekülün ne olduğuna dair bir fikir öne sürmemiz mümkün olacaktır.

1.10.2 Diferansiyel termal analiz (DTA)

Bu yöntemde numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde artırılır. TG'deki gibi sadece kütle kaybına bağlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise ekzotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir (Şekil 1.16).



Şekil 1.16 Diferansiyel Termal Analiz (DTA) bozunma diyagramı

Örnekteki kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal bir bozunma sonucunda örnek ile referans arasında bir sıcaklık farkı oluşur.

Fırında numune ve referans koymak için birbirinden izole edilmiş iki kap bulunur. Kapların çok yakın bir yerine iki adet termal çift yerleştirilir. Numunenin termal çiftinin çıkışı mikrobilgisayara bağlanır. Bilgisayar numune sıcaklığını arttırırken diğer taraftan fırına giren akım şiddetini kontrol eder. Numune ve referans termal çiftleri arasında

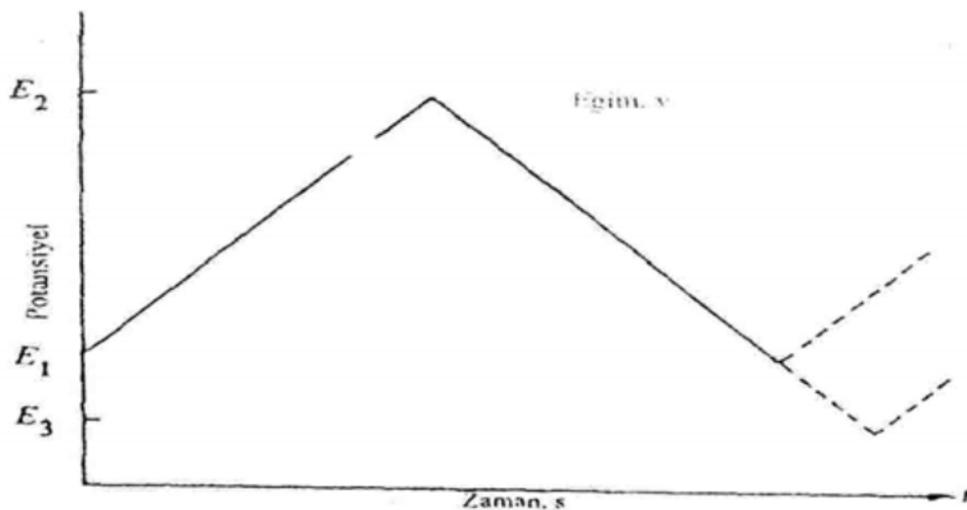
meydana gelen DE potansiyel farkı yükseltilecek DT sıcaklık farkına dönüştürülür ve böylelikle termogram elde edilir.

1.11 Elektroanalitik Yöntemler

Elektroanalitik yöntemlerde, elektrot ve çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak (bağımsız değişken) sistemin verdiği cevap (bağımlı değişken) ölçülür. Bu cevaptan, sistemin özellikleri hakkında bilgi edinilir

1.11.1 Dönüşümlü voltametri (CV)

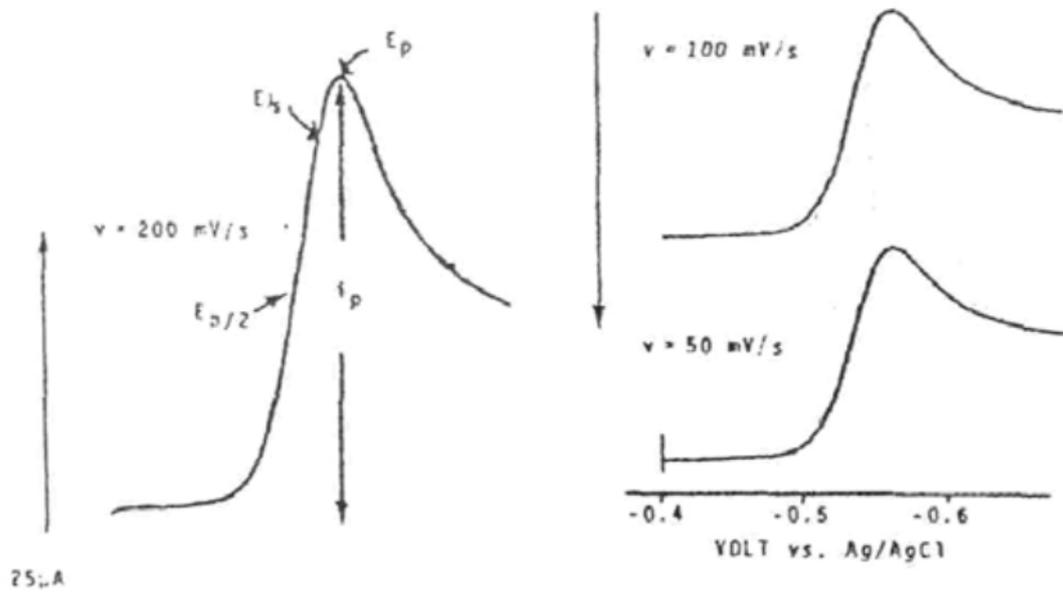
Dönüşümlü voltametri, çözeltide ve çözelti elektrot ara yüzeyinde elektroaktif türlerin incelenmesi açısından en uygun elektroanalitik tekniklerden birisidir. Bu teknikte potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır. Uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 1.17’ de verilmiştir. Potansiyel taraması bir E_1 başlangıç potansiyeli ve E_2 potansiyeli arasında yapılırsa metot doğrusal taramalı voltametri adını alır (LSV). Eğer E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa metodun adı dönüşümlü voltametri olur. Ters taramada potansiyel E_1 ’de sonuçlanabileceği gibi farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa ters taramada yükseltgenme meydana gelir. LSV analitik çalışmalar için uygun bir metottur. Fakat elektrot mekanizmalarının incelenmesinde, adsorpsiyon olayının araştırılmasında ve kinetik çalışmalarda CV tekniği daha çok kullanılır.



Şekil 1.17 Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi

Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşınca madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da akım artar. İndirgenme hızı yeterince büyükse akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol eder. Zamanla difüzyon tabakası kalınlaşacağından difüzyon hızı azalır ve akım da azalmaya başlar. Bu açıklamalar asılı duran civa elektrotta alınan doğrusal taramalı voltamogramın pik şeklinde olacağını göstermektedir (Şekil 1.18).

CV'de elde edilen pik akımının büyüklüğü elektroaktif maddenin konsantrasyonu, aktarılan elektron sayısı, elektrot yüzey alanı ve difüzyon katsayısı ile değişir.



Şekil 1.18 Doğrusal taramalı voltametri de akım – potansiyel eğrileri ve akımın tarama hızıyla değişimi

1.11.2 Voltametri de kullanılan çözücüler ve destek elektrolitler

Elektrokimyasal deneyler bir destek elektrolit-çözücü sisteminde yapılır. Voltametrik deneylerde kullanılan çözücünün ve destek elektrolitin çok saf olması önemlidir. Deneye başlamadan önce çözücü ve destek elektrolitin belirlenmesi gerekmektedir. Seçilecek olan çözücünün elektrokimyasal inertlik, elektriksel iletkenlik, çözme gücü, kimyasal inertlik, viskozite, dielektrik sabiti, kolay bulunabilirliği, ucuzluğu ve kolay saflaştırılabilir olması özelliklerinin bilinmesi gereklidir. Elektrokimyasal çalışmalarda en çok kullanılan organik çözücülere örnek dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve asetonitrildir.

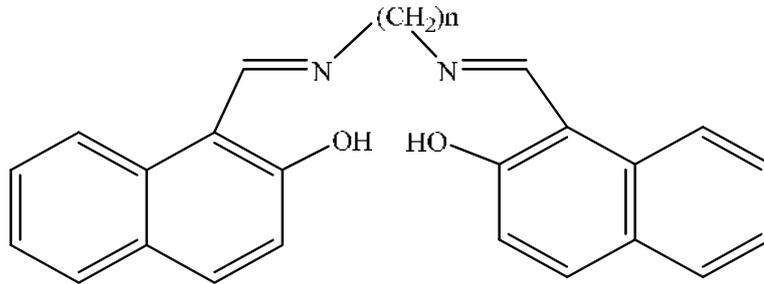
DMSO'nun tek dezavantajı sıvı aralığının uygun olmayışıdır. Piyasada çok saf bulunur ve herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duyulmadan kullanılır. DMF'nin toksik

olma ve istenmeyen reaksiyonlara girme gibi dezavantajları vardır. Bu nedenle DMSO ve asetonitril, DMF'den daha uygun çözücülerdir. İnorganik maddeler için su ve alkoller daha uygundur.

Organik çözücüler kullanıldığı zaman destek elektrolit olarak tetrabutil amonyum tetrafloroborat (TBATFB) ve tetrabutil amonyum tetrafloroperklorat (TBATFP) kullanılmaktadır.

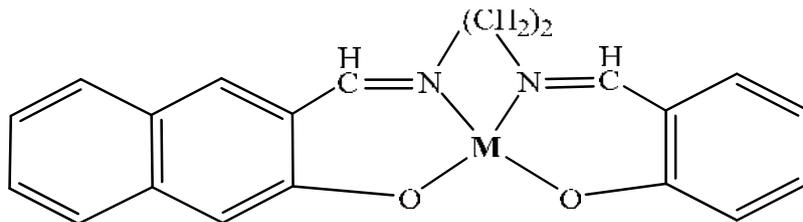
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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



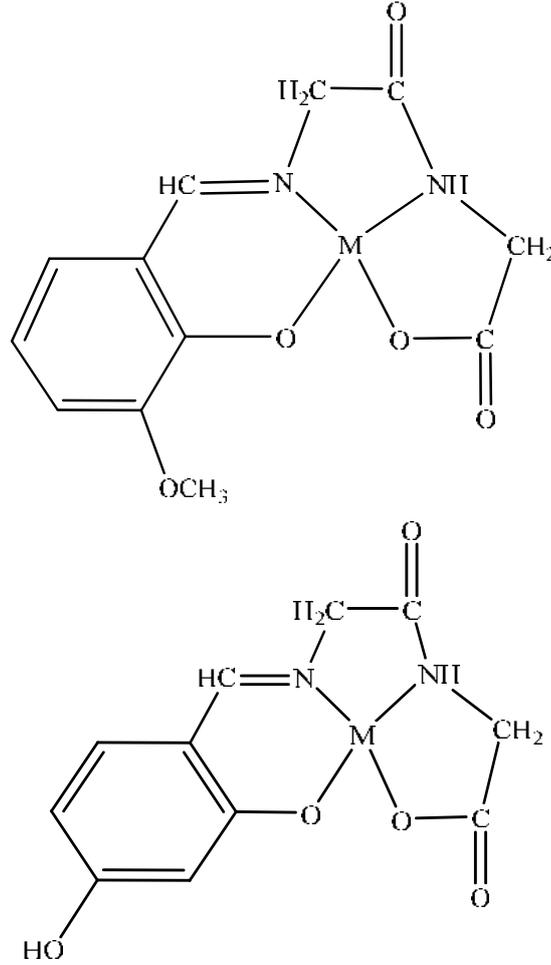
Şekil 2.1 Etilendiamin ve propilendiamin ile sentezlenen dört dişli schiff bazı

Patel ve ark., (1989), Karışık Schiff Bazı ligandları ve bunların Cu(II), Ni(II), komplekslerini sentezleyerek spektral, magnetik ve antifungal aktivitelerini incelemişlerdir.



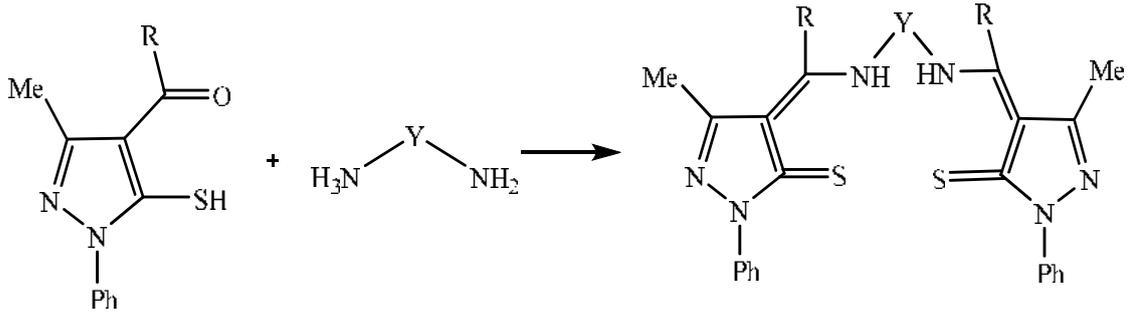
Şekil 2.2 Antifungal özelliğe sahip Schiff Bazları

Zishen ve ark. (1993), yeni Schiff bazı komplekslerinin iki serisinin sentezi, karakterizasyonu ve antifungal aktivitelerini incelemiştir. Ligandın amid azo atomu üzerinden metal atomu ile koordine olduğunu belirtmişlerdir. İmino azot, fenolik oksijen ve karboksil oksijeni dört dişli kompleksini elde etmişlerdir. Komplekslerin bazılarının *Cryptococcus neoformans* ve *Candida albicans*lara karşı kuvvetli inhibitör etki gösterdiğini bulmuşlardır.

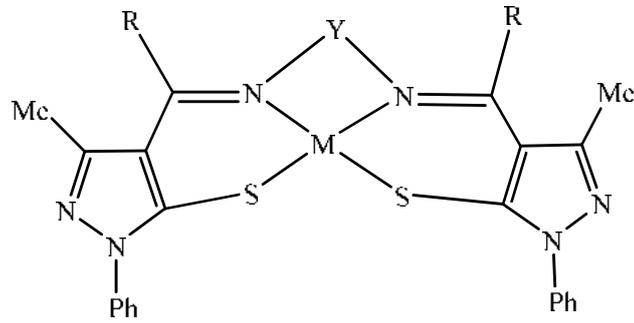


Şekil 2.3 Antifungal özelliği olan Schiff bazı metal kompleksleri

Hennig ve ark. (1995), 4-benzoil-3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-tion ile çeşitli diaminlerin S₂N₂ schiff bazı ligandlarını ve bunların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlemiş ve bunları elektrokimyasal ve spektral yöntemlerle karakterize etmişlerdir.

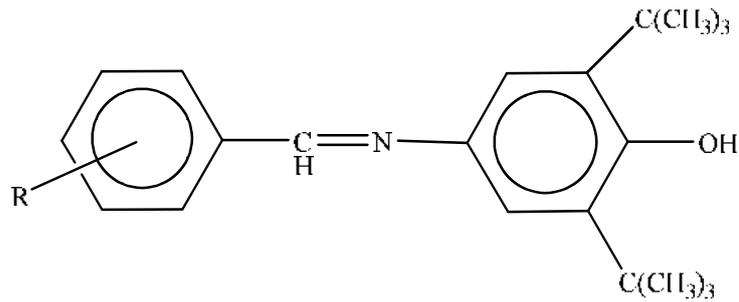


Şekil 2. 4 S₂N₂ tipi schiff bazı ligandı (Y: C₂H₄, C₃H₆, 2,2'-biphenyl)



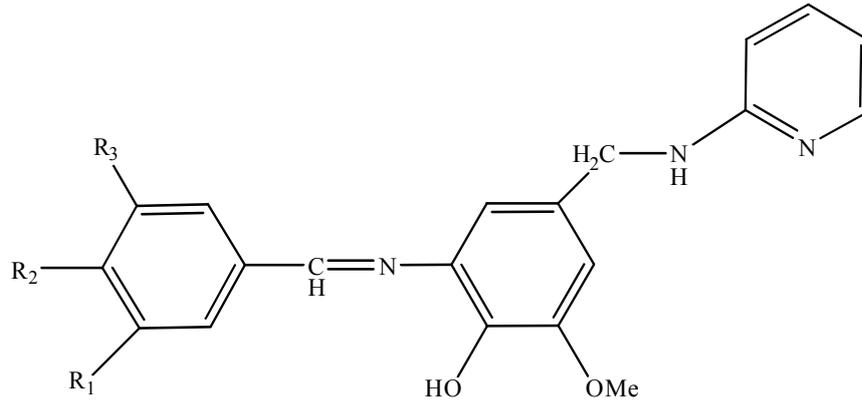
Şekil 2.5 S₂N₂ tipi Schiff bazı ligandının metal kompleksi

Serin ve ark. (1997), 3,5-di(tert-butyl)-4-hidroksianilin'in 4- hidroksisalisilaldehit ve *o*-vanillin ile yeni Schiff Bazı ligandları ve metal komplekslerini sentezlemiştir. Bileşiklerin Termal, ¹³C, ¹H NMR ve infrared gibi çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edildiği bildirilmiştir.



Şekil 2.6 Fenolik Schiff bazı ligandları

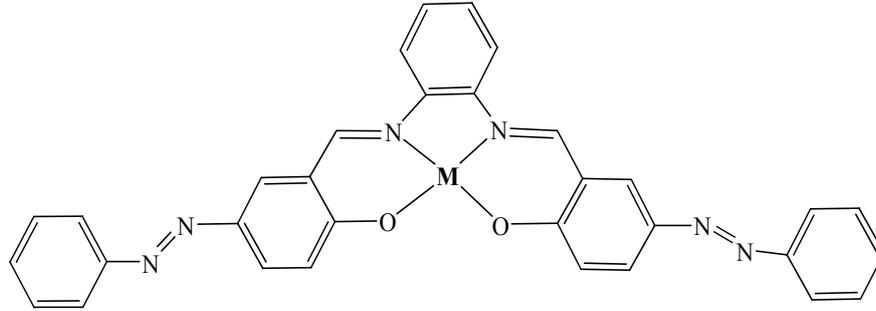
Tümer ve ark. (1999), vanillin (HL1), 4- dimetilaminobenzaldehit (HL2) ve 3,5-di-t-butyl-4-hidroksibenzaldehitin (HL3), N- (piridil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-aminobenzilamine ile bidentate Schiff bazlarını ve bu ligandların bakır(II), kobalt(II), nikel(II), oksavanadyum(IV) ve çinko(II) komplekslerini sentezlemişler ve yapılarını aydınlatmışlardır.



HL^x	R_1	R_2	R_3
HL^1	OMe	OH	H
HL^2	H	NMe ₂	H
HL^3	t-Bu	OH	t-Bu

Şekil 2.7 Sentezlenen Schiff bazı ligandları

Khandar ve Nejati (2000), Di veya triaminler ile 5-fenilazo salisilaldehitin kondenzasyonu ile Schiff Bazlarını ve Cu(II) komplekslerini sentezlemişler ve IR, X-ray difraksiyon yöntemi ve elementel analiz ile karakterize etmişlerdir.

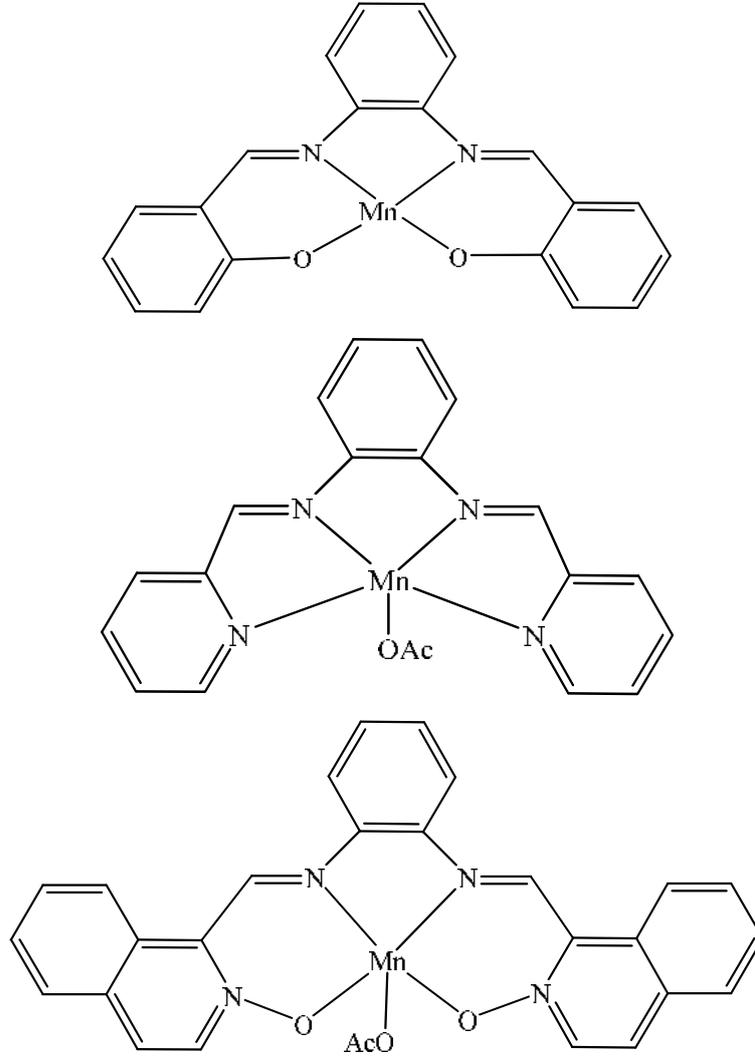


Şekil 2.8 Di veya triaminler ile 5-fenilazo salisilaldehitin kondenzasyonu ile elde edilen Schiff Bazları ve Cu(II) kompleksleri

Serin ve ark. (2003), 4-amino-5-naftalin-2,5-disülfonilik asit ile salisilaldehit ve o-vanilin ile Schiff Bazı ligandlarını ve bu ligandların metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin yapılarını enstrümental ve analitik yöntemler kullanarak aydınlatmışlardır.

X.-H. Lu ve ark. (2006), 1,2-diaminosikloheksan ile salisilaldehit, 2-piridinkarboksaldehit ve 2-hidroksi-1-naphtaldehit'in kondenzasyonu sonucu sentezlemiş

oldukları dört dişli ligandların Mn, Co, Cu ve Fe metal komplekslerini hazırlamışlardır. Hazırlanan bu ligandlar içerisinde L₃ ile verilen ligandın Mn kompleksinin stirenin katalitik epoksidasyonunda %91,2 stirenoksit verimine ulaştığı, diğerlerinin ise verimliliklerinin düşük olduğunu bildirmişlerdir.



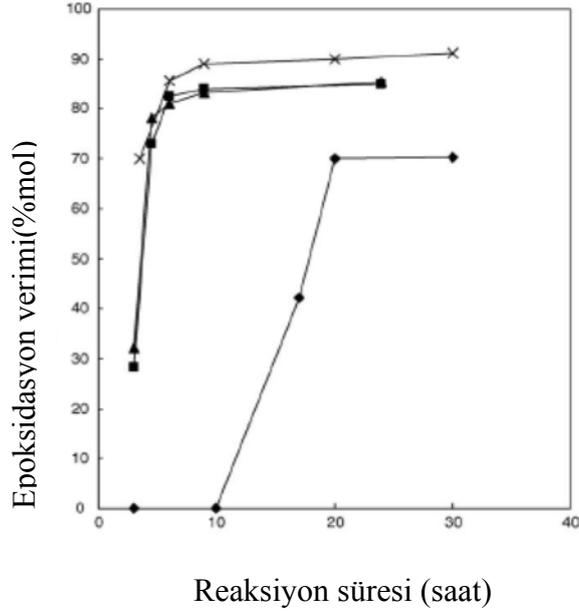
3a, M=Mn

3b, M=Co

3c, M=Cu

3d, M=Fe

Şekil 2.9 Schiff bazı metal komplekslerinin yapısı



Şekil 2.10 Katalizörlü ve katalizörsüz ortamdaki reaksiyon zamanı ve epoksidasyon ürünü arasındaki ilişki (■: MnSO₄.H₂O; ▲: Mn(OAc)₄.4H₂O; ◆: katalizörsüz; x: salen-Mn-kompleksi)

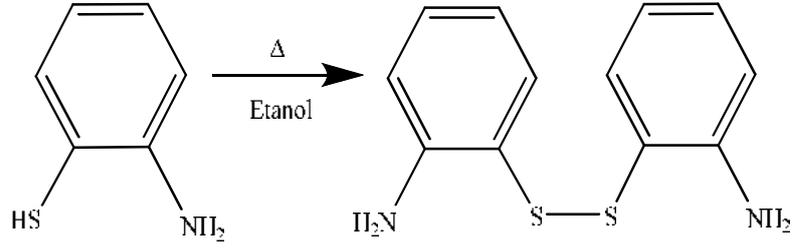
Çizelge 2.1 Farklı metal merkezli komplekslerin katalitik aktivitesi

Metal	Epoksidasyon ürünü (%mol)				
	3,5sa	6sa	9sa	20sa	30sa
Mn	69.9	85.6	88.9	89.9	91.2
Co	34.8	45.4	46	46.2	46.2
Cu	0	0	0	0	0
Fe	0	0	0	0	0

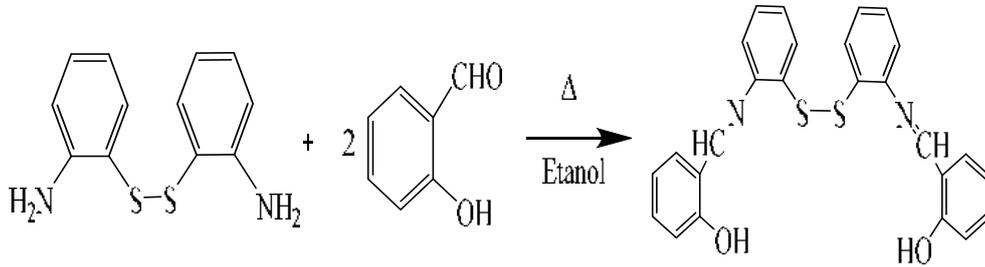
Ashraf ve ark. (2011), 2-amino-benzotriazol,4-amino-salisilik asit ve 4-amino-fenol ile 4-kloro-benzaldehit,2-kloro-benzaldehit,salisilaldehit,vanilin ve benzaldehit ile 12 yeni Schiff bazı ligandı sentezlemişlerdir. Bu ligandların karakterlerini spektroskopik yöntemlerle aydınlatmış ve biyolojik aktivitelerini incelemişlerdir.

Muhsir ve ark. (2012) 2-Aminotiyofenol'ün etanol ile geri soğutucu altında kaynatılması sonucu elde edilen 2,2'-ditiyoanilin maddesinin stokiometrik oranda salisilaldehit ile etanol eşliğinde tekrar kaynatılmasıyla 2,2' {dithiobis [2,1phenylenenitrilo (E) methylylidene]} diphenol ligandını elde etmişlerdir. Bu ligandın Cu(II), Co(II) ve

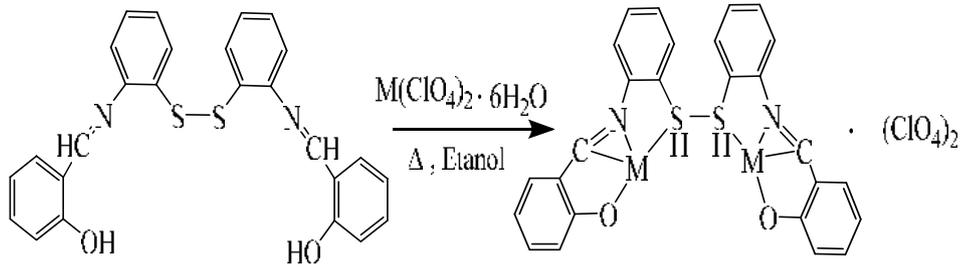
Ni(II) komplekslerini elde etmiş ve bu yapıları ¹H-NMR, IR, UV-Vis ile spektral analizlerle doğrulamışlardır.



Şekil 2.11 2,2'-ditiyoanilin sentezi

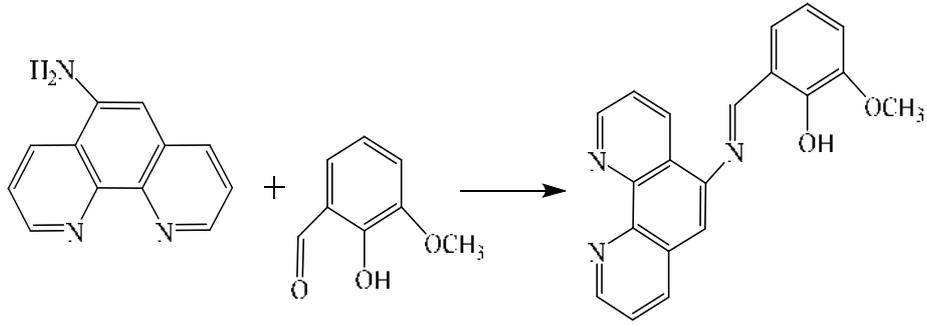


Şekil 2.12 2,2'-{dithio bis[2,1phenylenenitrilo(*E*)methylylidene]} diphenol ligand sentezi

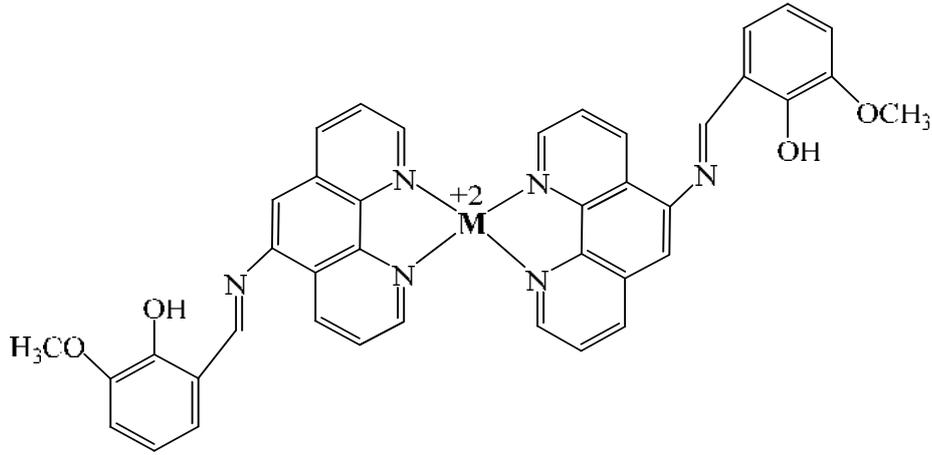


Şekil 2.13 2,2'-{dithio bis[2,1phenylenenitrilo(*E*)methylylidene]} diphenol ligandının kompleksinin sentezi

Ceylan ve ark. (2012), bu çalışmalarında 5-amino-1,10-fenantrolin ile 3-metoksisalisilaldehit,4-metoksisalisilaldehit ve 5-metoksisalisilaldehitin reaksiyonu sonucu 3 farklı schiff bazı sentezlendikten sonra bu schiff bazlarının Cu(II), Ni(II) ve Co(II) ile kompleksleri sentezlemişlerdir. Sentezlenen maddeler FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MALDI-TOF ve elementel analiz kullanılarak karakterize etmişlerdir. Sonuç olarak bu tür kompleks bileşikler yarı iletken malzeme, fotokromik yada termokromik malzeme olarak kullanım için büyük öneme sahiptir.

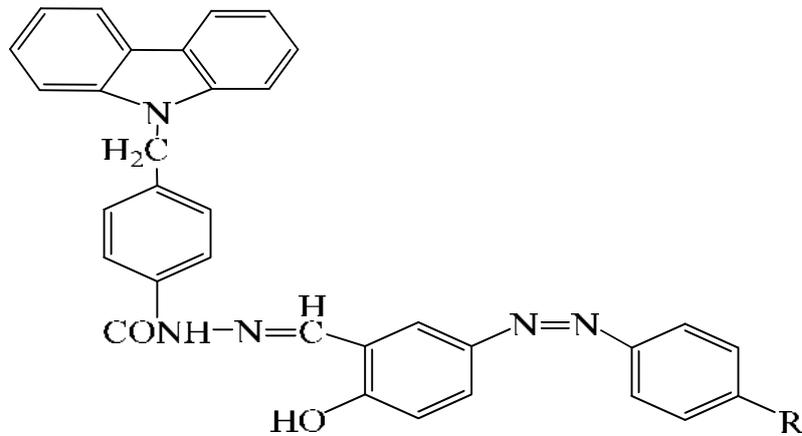


Şekil 2.14 5-(3- Metoksisalisildenimino)-1,10- Fenantrolin (L^1)'in sentezi



Şekil 2.15 5-(3- Metoksisalisildenimino)-1,10- Fenantrolin (L^1)'in metal kompleksleri

Guo ve ark. (2013), 5-(4-X-fenil)-azo-salisilaldehid (X = H, Cl, NO₂, CH₃) ile 4-(N-karbazolmetil)benzohidrazid ve N-karbazolasethidrazid'in kondensasyonu neticesinde iki yeni azo Schiff bazı serisi elde etmişlerdir. Sentezlenen bileşikleri, IR, MS, ¹H NMR, ve elementel analiz yardımıyla karakterize etmişlerdir.



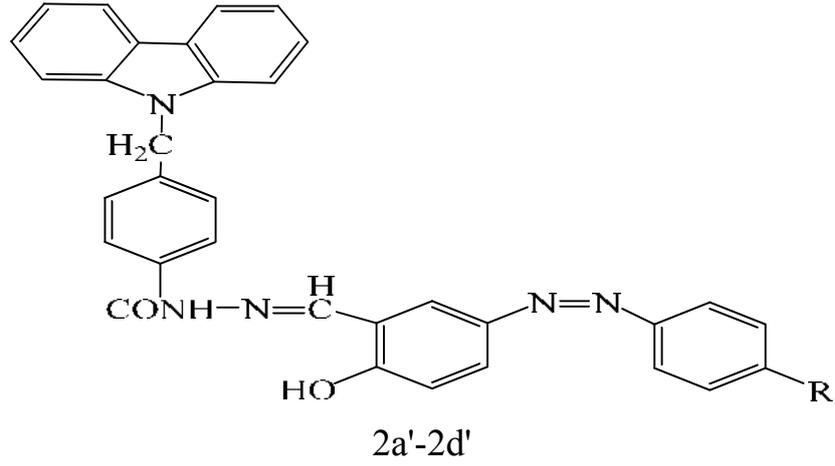
2a-2d (%92)

2a:R=H

2b:R=Cl

2c:R=NO₂

2d:R=CH₃

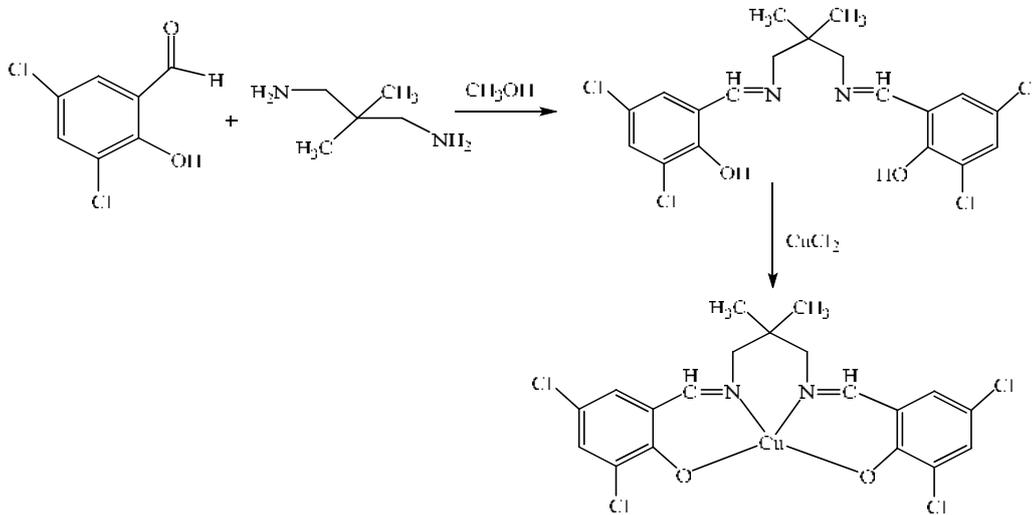


2a'(%92):R=H
2c'(%78):R=NO₂

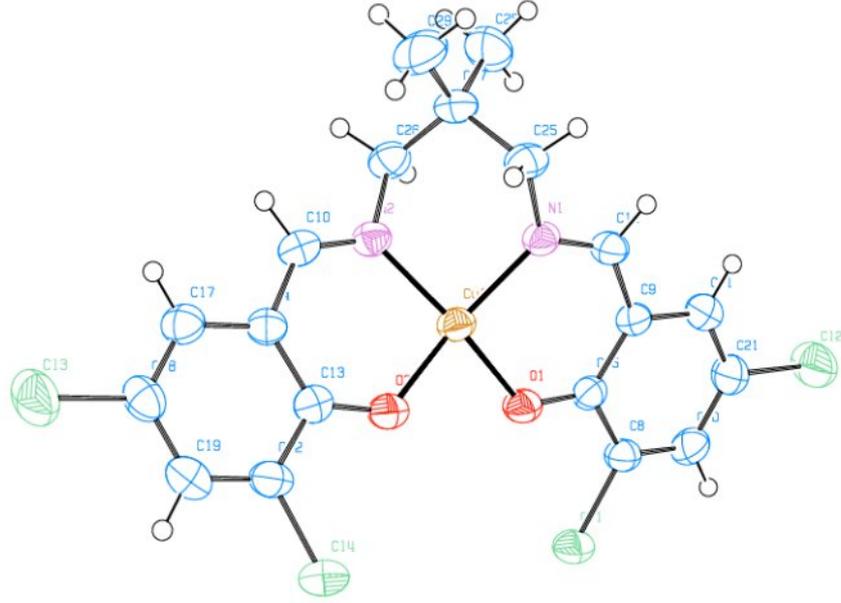
2b'(%75):R=Cl
2d'(%92):R=CH₃

Şekil 2.16. 5-(4-X-fenil)-azo-salisilaldehid (X = H, Cl, NO₂, CH₃) ile 4-(*N*-karbazol metil) benzohidrazid ve *N*-karbazol asethidrazid'in kondensasyonu

Karahan ve ark. (2013), 3,5-diklorosalisilaldehit ile 2,2-dimetil-1,3-diaminopropanın kondensasyonu sonucunda Schiff bazı ligandı ve bu ligandın Cu(II) kompleksini sentezlemişlerdir. Sentezlenen ligand ve kompleksin yapısını IR, elemental Analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, Termal Analiz ve X-ışını ile aydınlatmışlardır.

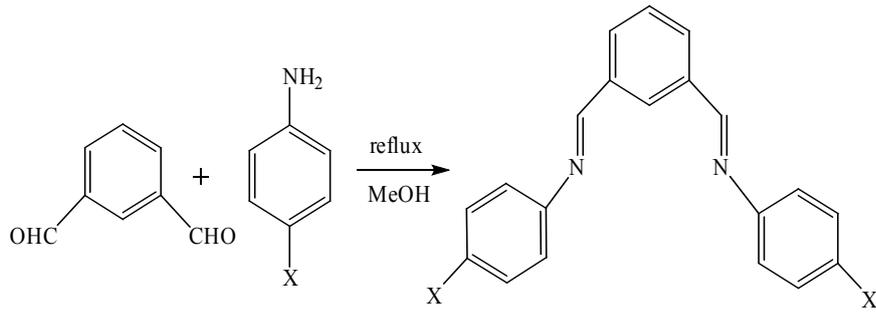


Şekil 2.17 Ligand ve kompleksin sentezi

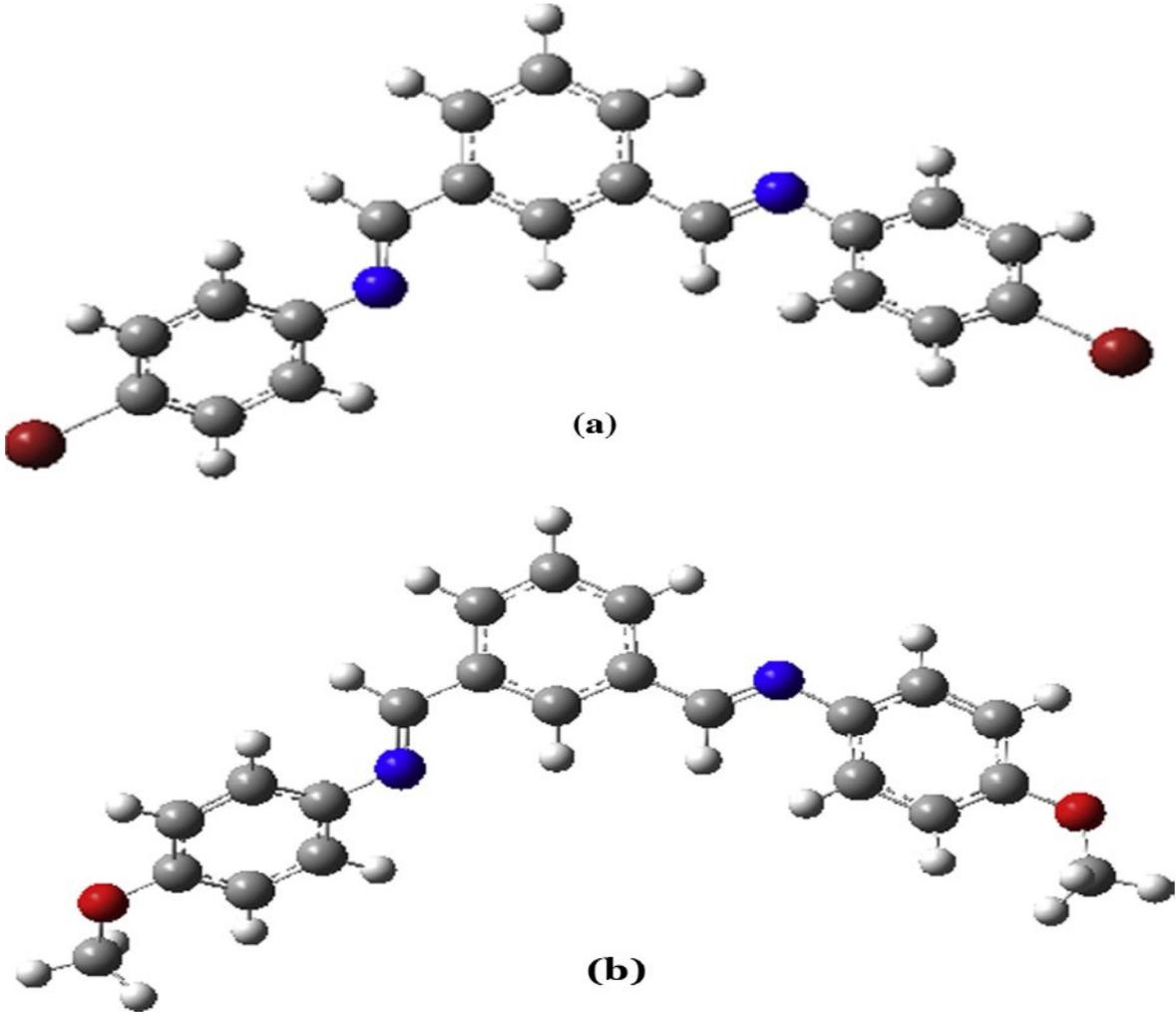


Şekil 2.18 CuL kompleksinin Ortep çizimi (%50 olasılıkla)

Salehi ve ark. (2015), izoftaldialdehit ile uygun anilin türevlerini kullanarak 2 yeni Schiff bazı ligandı sentezlemiş ve bu ligandları kristalografik olarak karakterize etmişlerdir. Ayrıca ligandların antimikrobiyal aktivitesini incelemiş, DFT hesaplamaları ile yapısal optimizasyonunu oluşturmuşlardır.



Şekil 2.19 Schiff bazının sentezi (X:Br (a), OCH₃ (b))



Şekil 2.20 (a) ve (b) ligandlarının en uygun geometrik yapısı

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

- **9-etil-3- karbazol-karbaldehit** ; Sigma Aldrich firmasından temin edilmiş olup, Schiff bazı sentezinde kullanılmıştır.
- **2-amino-4-metilfenol**; Sigma Aldrich firmasından temin edilmiş olup, Schiff bazı sentezinde kullanılmıştır.
- **2-aminofenol**; Sigma Aldrich firmasından temin edilmiş olup, Schiff bazı sentezinde kullanılmıştır.
- **Nikel(II)-asetat-tedrahidrat** ; Fluka firmasından temin edilmiş olup, komplekslerin sentezinde kullanılmıştır.
- **Bakır(II)-asetat-monohidrat**; Fluka firmasından temin edilmiş olup, komplekslerin sentezinde kullanılmıştır.
- **Kobalt(II)-asetat-tedrahidrat** ; Fluka firmasından temin edilmiş olup, komplekslerin sentezinde kullanılmıştır.
- **Etil alkol**; Riedel de Haan firmasından temin edilmiş olup, tüm çalışmalarda kullanılmıştır.
- **DMF**; Fluka firmasından temin edilmiş olup, CV çalışmaları sırasında çözelti hazırlarken kullanılmıştır.
- **Metil alkol**; Fluka firmasından temin edilmiş olup, ligandlar ve komplekslerin sentezinde kullanılmıştır.

3.1.2 Kullanılan cihazlar

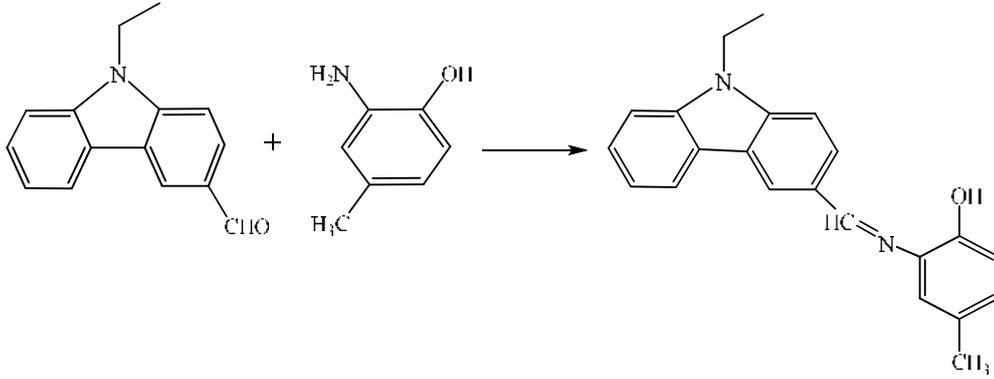
- **Erime Noktası Tayin Cihazı**: KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Electrothermal LTD 9200 cihazı kullanılmıştır.
- **Nükleer Magnetik Rezonans: ¹H-NMR(¹³C-NMR) Spektrofotometresi**: Bruker 400 Mhz'lik cihaz ile yapılmıştır.
- **Infrared (IR) Spektrofotometresi**: Shimadzu 8300 FT-IR cihazı ile yapılmıştır.
- **UV-VİS Spektrofotometresi**: Shimadzu UV-160 cihazı ile yapılmıştır.
- **TG/DTA Termogravimetrik analiz**: TG / DTA 6300 cihazı ile yapılmıştır.
- **Elementel Analiz**: LECO CHNS 932 cihazı ile yapılmıştır.
- **Elektrokimyasal Çalışma** : Ivium Stat Elektrokimya Cihazı, K.S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, K.Maraş.

3.2 Metot

3.2.1 Ligandların sentezi

3.2.1.1 (E) -2 - (((9-etil-9H-karbazol-3-yl) metilen) amino) -4-metilfenol (L¹)

Geri soğutucu takılmış 100 ml'lik bir balon içerisine 9-Etil-3-karbazol-karbaldehit (1mmol) alındı ve üzerine 15 ml Etanol eklenerek manyetik karıştırıcı ile ısıtıcı üzerinde yaklaşık 65-70°C 'de çözüldü. Bu çözelti içerisine 2-amino-4-methylphenol (1mmol) 15 ml Etanolde çözülerek yavaşça eklendi. Reaksiyon yaklaşık 9 saat boyunca geri soğutucu altında aynı sıcaklıkta reflüks edildi. Elde edilen katı Schiff bazı ligandı süzülür ve etanolle yeniden kristallendirilerek kurumaya bırakıldı. Erime noktası, elementel analiz, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektrumları aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.1. (E) -2 - (((9-etil-9H-karbazol-3-yl) metilen) amino) -4-metilfenol'in sentez reaksiyonu

L¹ : (E) -2 - (((9-etil-9H-karbazol-3-il) metilen) amino) -4-metilfenol

C₂₂H₂₀N₂O. Moleküler ağırlık: 328,42 g/mol

Erime noktası: 177°C

Verim : %80

Elementel Analiz : C₂₂H₂₀N₂O (M.W.:328.42)

Hesaplanan (%): C, 80, 46; H, 6,14; N, 8,53.

Bulunan(%): C, 80,31; H, 6,18; N, 8,50.

UV-Görünür Bölge (λ_{max}, nm, EtOH): 209, 234, 292, 331.

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 3047 (C-H) Ar; 2973,2920 (C-H); 1596 (C = C), Ar; 3350 (O-H); 1262,1328 (O-H bükülmesi); 1628 (CH = N).

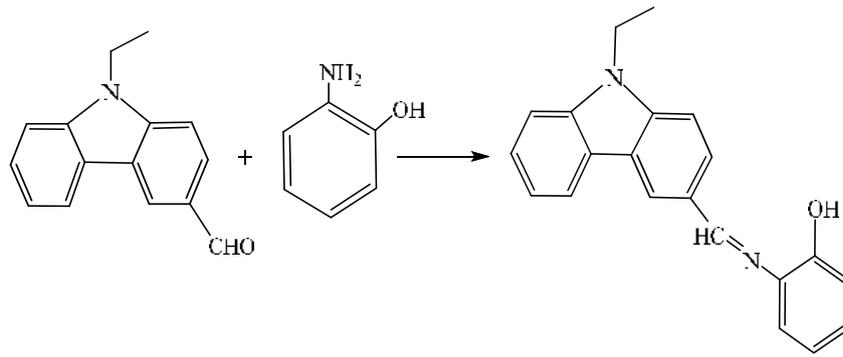
¹H NMR (CDCl₃) : 8,2 δ (H-1, d, J = 8.6 Hz); 8.1 (H-2, dd, J = 8,6 ve 1,5 Hz); 8.61 (H-4, d, J = 1,2 Hz); 7,45 (IH-5, d, J = 7.4 Hz, H-8 ile örtüşmüştür); 7,34 (IH-6, ddd, J = 7,6 ve 7,1 ve 1,2 Hz); 7,55 (IH-7, ddd, J = 8 ve 7 ve 1,2 Hz); 7,45 (IH-8, d, J = 8 Hz, H-5, üst üste); 4.42 (2H-14, q, J = 7,2 Hz); 1,5 (3H-15, t, J = 7,2 Hz); 8.84 (IH-16, s); 6,97 (IH-19, d, J = 8.1 Hz); 7.04 (H-20, dd, J = 7 ve 0,5 Hz); 7,2 (H-22, brs); 2,4 (3H-23, s); 10,1 (OH, s).

¹³C NMR (CDCl₃): 127.4 δ (C-1); 126,4 (C-2); 128.5 (C-3); 123.3 (C-4); 120,7 (C-5); 119,8 (C-6); 108,8 (C-7); 108,9 (C-8); 142 (C-10); 123 (C-11); 122,3 (C-12); 140,5 (C-13); 37,8 (C-14); 13,8 (C-15); 157,8 (C-16); 135.9 (C-17); 149,8 (C-18); 114,4 (C-19); 116,4 (C-20); 129.3 (C-22); 20,9 (C-23).

Kütle Spektrumu (LC/MS APCI): m/z 328.2 [M]⁺, ΔM (Ω-1 cm² mol⁻¹): 1.9

3.2.1.2 (E) -2 - (((9-etil-9H-karbazol-3-il) metilen) amino) fenol (L²)

Geri soğutucu takılmış 100 ml'lik bir balon içerisine 9-Etil-3-karbazol-karbaldehit (1mmol) alınır ve üzerine 15 ml Etanol eklenerek manyetik karıştırıcı ile ısıtıcı üzerinde yaklaşık 65-70°C 'de çözülür. Bu çözelti içerisine 2-aminophenol (1mmol) 15 ml Etanolde çözülerek yavaşça eklenir. Reaksiyon yaklaşık 9 saat boyunca geri soğutucu altında aynı sıcaklıkta reflüks edilir. Elde edilen katı Schiff bazı ligandı süzülür ve etanolle yeniden kristallendirilerek kurumaya bırakılır. Erime noktası, elementel analiz, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektrumları aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.2. (E) -2 - (((9-etil-9H-karbazol-3-il) metilen) amino) fenol'ün sentez reaksiyonu

L² : (E) -2 - (((9-etil-9H-karbazol-3-il) metilen) amino) fenol

C₂₁H₁₈N₂O. Molekül ağırlığı: 314,49 g/mol

Erime Noktası: 191,2°C

Verim : %76

Elementel Analiz : C₂₁H₁₈N₂O (M.W.:314,49)

Hesaplanan (%) : C, 80,23; H, 5,77; N, 8,91.

Bulunan (%) : C, 80,29; H, 5,84; N, 9,01.

UV-Görünür Bölge (λ_{max} , nm, EtOH): 209, 234, 292, 331.

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 3047 (C-H) Ar; 2970,2918 (C-H); 1583 (C = C), Ar; 3374 (O-H); 1282,1323 (O-H bükülmesi); 1622 (CH = N).

¹H NMR (CDCl₃): 8,2 δ (H-1, d, J = 8 Hz); 8.12 (1H-2, dd, J = 8,5 ve 1,4 Hz); 8,62 (1H-4, d, J = 1,3 Hz); 7.46 (H-5, d, J = 8,5 Hz, H-8 ile örtüşmüştür); 7.35 (H-6, dt, J = 7,5 ve 1,1 Hz); 7,55 (1H-7, dt, J = 8,2 ve 1,2 Hz); 7.46 (H-8, d, J = 8,5 Hz, H-5, üst üste); 4.41 (2H-14, q, J = 7,2 Hz); 1,5 (3H-15, t, J = 7,3 Hz); 8,85 (1H-16, s); 7,09 (1H-19, d, J = 8 ve 1,2 Hz, H-22 ile üst üste); 6.97 (H-20, dt, J = 7,4 ve 1,4 Hz); 7,22 (1H-21, dt, J = 8 ve 1,4 Hz); 7,09 (1H-22, dd, J = 8 ve 1,2 Hz, 10.1 (OH, s).

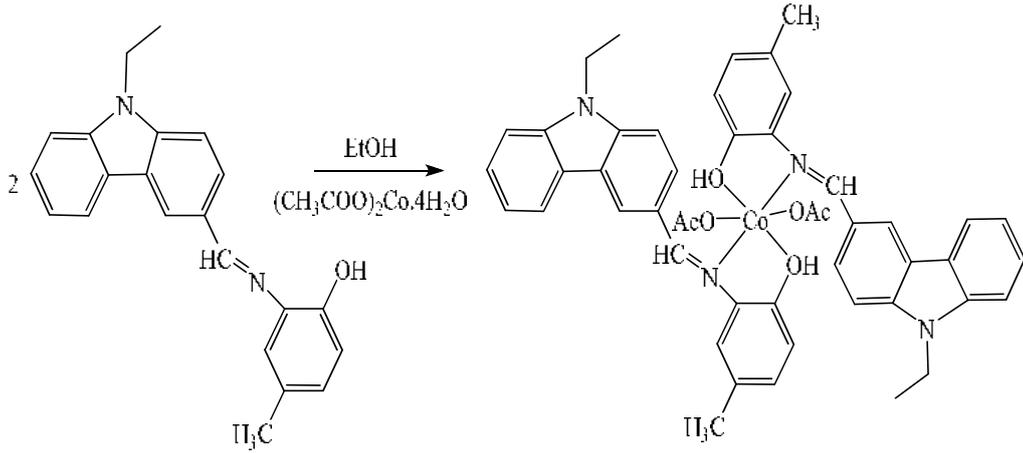
¹³C NMR (CDCl₃): 127.2 (C-1); 126.4 (C-2); 128.0 (C-3); 123.3 (C-4); 120.8 (C-5); 119,9 (C-6); 108,8 (C-7); 109.0 (C-8); 142.2 (C-10); 123,1 (C-11); 122,4 (C₁-12); 140,6 (C-13); 37,8 (C-14); 13,8 (C-15); 158,2 (C-16); 136,3 (C-17); 152,1 (C-18); 114,8 (C-19); 115,9 (C-20); 120,1 (C-21); 120,1 (C-22).

Kütle Spektrumu (LC/MS APCI): m/z 314,1 [M]⁺, ΛM (Ω -1 cm² mol⁻¹): 1.5

3.2.2 Schiff baz ligandlarının çeşitli metallere kompleksleri

3.2.2.1 L¹-Co Sentezi

Ligandların ve metal tuzların oranı 1:2 olarak alınmıştır. 2 mmol L¹ ligandı cam balona alınarak 25 ml EtOH eklenir ve sıcakta çözülür. 1 mmol (CH₃COO)₂Co.4H₂O metal tuzu 25 ml EtOH içerisinde çözülerek L¹ ligand çözeltisi içine yavaşça ilave edilir. Karışım 24 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılır. Oluşan çökelti süzülür. Metanol ve etanol ile kristallendirilerek kurumaya bırakılır. Erime noktası, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis ve manyetik susseptibilite verileri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.3. L¹-Co sentez tepkimesi

Co (L¹H)₂ (OAc)₂

C₄₈H₄₆CoN₄O₆. Moleküler ağırlık: 831,84 g/mol

Erime Noktası: 201°C

Verim : %70

Elementel Analiz: C₄₈H₄₆CoN₄O₆. (M.W.:831,84)

Hesaplanan (%): C, 69,31; H, 5,33; N, 6,74; Co,7,08.

Bulunan (%): C, 69,29; H, 5,40; N, 6,81; Co, 7,01.

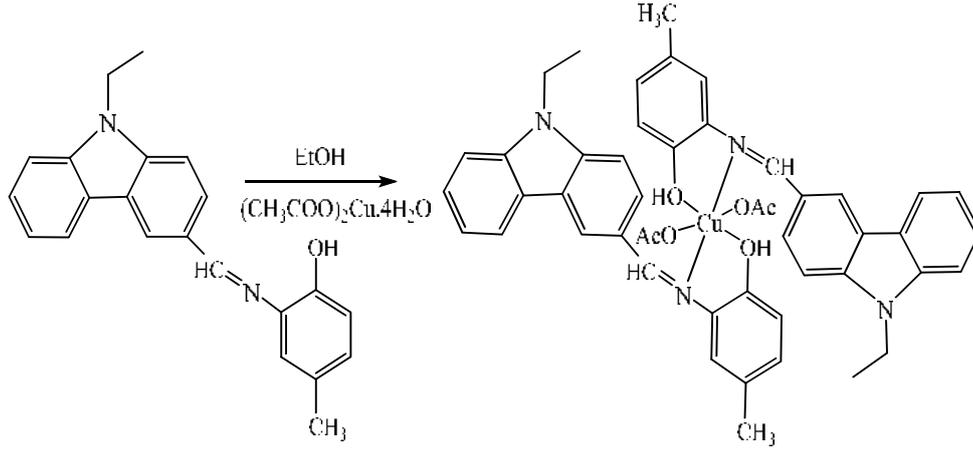
UV-Görünür Bölge (λ_{max}, nm, EtOH): 234, 274, 290, 331, 430

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 3051 (C-H) Ar; 2973,2920 (C-H); 1588 (C = C), Ar; 1621 (CH = N); 589 (vs, M-O); 613 (vas, M-O); 538 (M-H); 1681,1579 (vas, COO⁻); 1232 (vs, COO⁻). Λ_M (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹): 63,1

Manyetik Susseptibilite: B.M μ_{eff} .: 5.08

3.2.2.2 L¹-Cu sentezi

Ligandların ve metal tuzların oranı 1:2 olarak alınmıştır. 2 mmol L¹ ligandı cam balona alınarak 25 ml EtOH eklenir ve sıcakta çözülür. 1 mmol (CH₃COO)₂Cu.4H₂O metal tuzu 25 ml EtOH içerisinde çözülerek L¹ ligand çözeltisi içine yavaşça ilave edilir. Karışım 24 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılır. Oluşan çökelti süzülür. Metanol ve etanol ile kristallendirilerek kurumaya bırakılır. Erime noktası, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis ve manyetik susseptibilite verileri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.4. L¹-Cu sentez tepkimesi

Cu (L¹H)₂(OAc)₂

C₄₈H₄₆CuN₄O₆. Moleküler ağırlık: 836,45 g/mol

Erime Noktası: 210°C

Verim: %73

Elementel Analiz : C₄₈H₄₆CuN₄O₆ (M.W.:836,45)

Hesaplanan (%) : C, 68,93; H, 5,30; N, 6,70; Cu,7,60.

Bulunan (%) : C, 69,03; H, 5,33; N,6,76; Cu, 7,56.

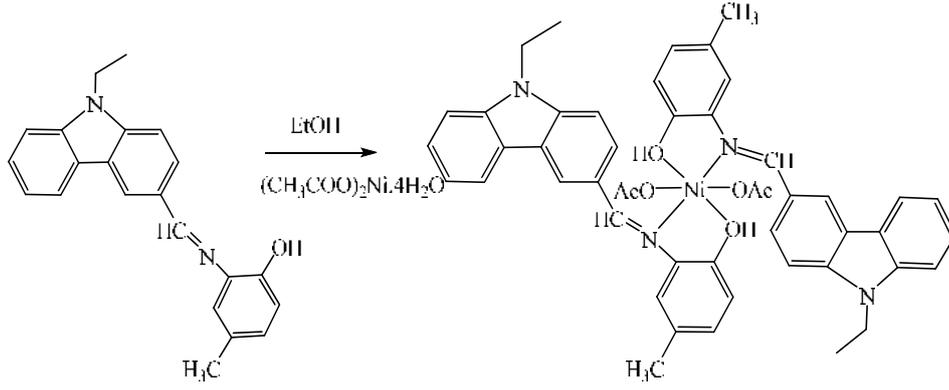
UV-Görünür Bölge (λ_{max}, nm, EtOH): 234, 274, 291, 331, 429.

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 3053(C-H)_{Ar}; 2850,2918(C-H); 1588(C=C)_{Ar}; 1620(CH=N); 589(v_s,M-O); 613(v_{as},M-O); 538(M-N); 1680,1579(v_{as},COO⁻); 1232(v_s,COO⁻). Λ_M (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹): 15,6,

Manyetik Susseptibilite: B.M μ_{eff} .: 2,03

3.2.2.3 L¹-Ni Sentezi

Ligandların ve metal tuzların oranı 1:2 olarak alınmıştır. 2 mmol L¹ ligandı cam balona alınarak 25 ml EtOH eklenir ve sıcakta çözülür. 1 mmol (CH₃COO)₂Ni.4H₂O metal tuzu 25 ml EtOH içerisinde çözülerek L¹ ligand çözeltisi içine yavaşça ilave edilir. Karışım 24 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılır. Oluşan çökelti süzülür. Metanol ve etanol ile kristallendirilerek kurumaya bırakılır. Erime noktası, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis ve manyetik susseptibilite verileri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.5. L^1 -Ni sentez tepkimesi

$Ni(L^1H)_2(OAc)_2$

$C_{48}H_{46}NiN_4O_6$. Moleküler ağırlık: 831,60 g/mol

Erime Noktası: 205°C

Verim: %68

Elementel Analiz: $C_{48}H_{46}NiN_4O_6$. (M.W.: 831,60)

Hesaplanan (%): C, 69,33; H, 5,33; N, 6,74; Ni, 7,06.

Bulunan (%): C, 69,37; H, 5,38; N, 6,8; Ni, 7,11.

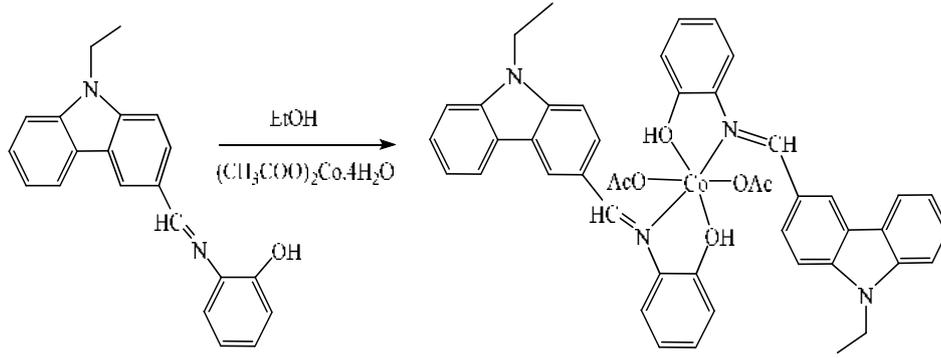
UV-Görünür Bölge (λ_{max} , nm, EtOH): 234, 276, 290, 332, 423.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3047(C-H)_{Ar}; 2971,2919(C-H); 1587(C=C)_{Ar}; 1618(CH=N); 587(ν_s , M-O); 613(ν_{as} , M-O); 539(M-N); 1680,1567(ν_{as} , COO⁻); 1229(ν_s , COO⁻). Λ_M ($\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$): 17.1

Manyetik Susseptibilite: B.M μ_{eff} .: 3,4.

3.2.2.4 L^2 -Co Sentezi

Ligandların ve metal tuzların oranı 1:2 olarak alınmıştır. 2 mmol L^2 ligandı cam balona alınarak 25 ml EtOH eklenir ve sıcakta çözülür. 1 mmol $(CH_3COO)_2Co.4H_2O$ metal tuzu 25 ml EtOH içerisinde çözülerek L^2 ligand çözeltisi içine yavaşça ilave edilir. Karışım 24 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılır. Oluşan çökelti süzülür. Metanol ve etanol ile kristallendirilerek kurumaya bırakılır. Erime noktası, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis ve manyetik susseptibilite verileri aşağıda verilmiştir.



3.6. L²-Co Sentez Tepkimesi



C₄₆H₄₂CoN₄O₆. Moleküler ağırlık: 803,78 g/mol

Erime Noktası: 208,5°C

Verim: %72

Elementel Analiz: C₄₆H₄₂CoN₄O₆ (M.W.:803,78)

Hesaplanan (%): C, 68,74; H, 5,02; N, 6,97; Co,7,33.

Bulunan (%): C, 68,81; H, 5,09; N, 6,89; Co, 7,41.

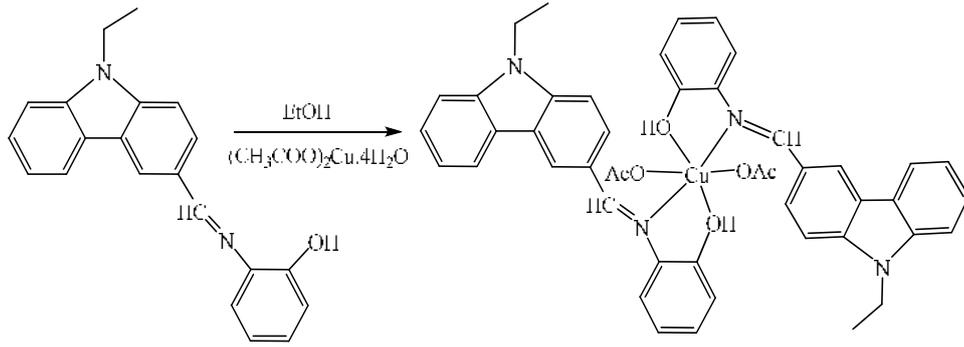
UV-Görünür Bölge (λ_{max}, nm, EtOH): 235, 276, 291, 332, 434.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3051(C-H)_{Ar}; 2918,2850(C-H); 1584(C=C)_{Ar}; 1620(CH=N); 583(v_s,M-O); 613(v_{as},M-O); 538(M-N); 1681,1574(v_{as},COO⁻); 1234(v_s,COO⁻). Λ_M (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹): 25.4

Manyetik Susseptibilite: B.M μ_{eff} .: 4,98.

3.2.2.5. L²-Cu Sentezi

Ligandların ve metal tuzların oranı 1:2 olarak alınmıştır. 2 mmol L² ligandı cam balona alınarak 25 ml EtOH eklenir ve sıcakta çözülür. 1 mmol (CH₃COO)₂Cu.4H₂O metal tuzu 25 ml EtOH içerisinde çözülerek L² ligand çözeltisi içine yavaşça ilave edilir. Karışım 24 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılır. Oluşan çökelti süzülür. Metanol ve etanol ile kristallendirilerek kurumaya bırakılır. Erime noktası, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis ve manyetik susceptibilite verileri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.7. L^2 -Cu Sentez Tepkimesi

$Cu(L^2H)_2(OAc)_2$

$C_{46}H_{42}CuN_4O_6$. Moleküler ağırlık: 808,39 g/mol

Erime Noktası: 222,2°C

Verim: %62

Elementel Analiz: $C_{46}H_{42}CuN_4O_6$ (M.W.:808,39)

Hesaplanan (%): C, 68,35; H, 4,99; N, 6,93; Cu,7,86.

Bulunan (%): C, 68,29; H, 4,81; N, 6,86; Cu, 7,79.

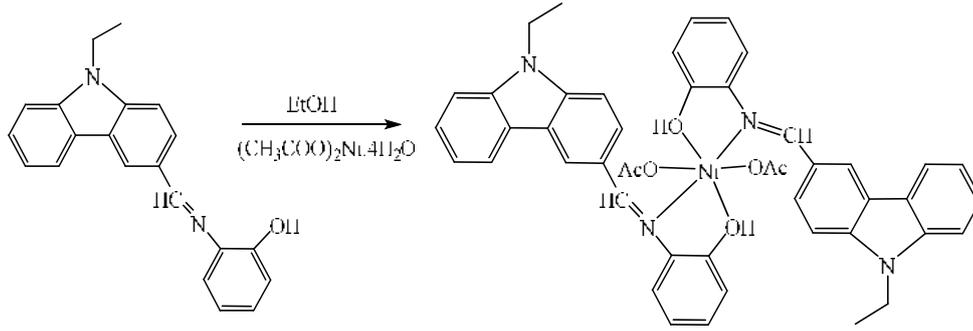
UV-Görünür Bölge (λ_{max} , nm, EtOH): 235, 277, 291, 331, 433.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3051(C-H)_{Ar}; 2919,2853(C-H); 1585(C=C)_{Ar}; 1618(CH=N); 583(ν_s ,M-O); 612(ν_{as} ,M-O); 536(M-N); 1681,1574(ν_{as} ,COO⁻); 1232(ν_s ,COO⁻). $\Lambda_M(\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1})$: 20.3

Manyetik Susseptibilite: B.M μ_{eff} .: 1,91.

3.2.2.6 L^2 -Ni Sentezi

Ligandların ve metal tuzların oranı 1:2 olarak alınmıştır. 2 mmol L^2 ligandı cam balona alınarak 25 ml EtOH eklenir ve sıcakta çözülür. 1 mmol $(CH_3COO)_2Ni.4H_2O$ metal tuzu 25 ml EtOH içerisinde çözülerek L^2 ligand çözeltisi içine yavaşça ilave edilir. Karışım 24 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılır. Oluşan çökelti süzülür. Metanol ve etanol ile kristallendirilerek kurumaya bırakılır. Erime noktası, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis ve manyetik susseptibilite verileri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.8. L²-Ni Sentez Tepkimesi

Ni (L²H)₂(OAc)₂

C₄₆H₄₂NiN₄O₆. Moleküler ağırlık: 803,54 g/mol

Erime Noktası: 211°C

Verim: %65

Elementel Analiz: C₄₆H₄₂NiN₄O₆ (M.W.:803,54)

Hesaplanan (%): C, 68,76; H, 5,02; N, 6,97; Ni,7,30.

Bulunan (%): C, 68,82; H, 5,08 ; N, 7,14; Ni, 7,26.

UV-Görünür Bölge (λ_{max}, nm, EtOH): 208, 238, 276, 332, 434.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3050(C-H)_{Ar}; 2974,2919(C-H); 1586(C=C)_{Ar}; 1618(CH=N); 583(v_s,M-O); 611(v_{as},M-O); 538(M-N); 1679,1575(v_{as},COO⁻); 1230(v_s,COO⁻). Λ_M(Ω⁻¹ cm² mol⁻¹): 16.1

Manyetik Susseptibilite: B.M μ_{eff} .: 4,1.

3.2.3 Mikroorganizma kültür hazırlanması

Test bakterileri ve mayaları Buyyon, Mueller Hinton Agar ve Sabouraud Dextrose Agar besiyerlerinde 24 saat süreyle 37 °C’de inkübe edilir. Sterilize edilmiş bakteri ve mayalar 9 cm (15ml)’lik çapa sahip steril petri kaplarına (ml başına 106 bakteri ve ml başına 105 maya) olacak biçimde (0,1ml) homojen olarak enjekte edilir. Mayaların bulunduğu petri kapları 25 °C’de 2 saat boyunca, bakterilerin bulunduğu petri kapları 24 saat boyunca 37 °C’de inkübe edilir. Sürenin sonunda besiyerleri üzerinde oluşmuş inhibisyon bölgeleri mm olarak değerlendirilir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada literatürlerde rastlanmayan orijinal nitelikte 2 yeni Schiff bazı ligandı ve 6 yeni metal kompleksi sentezi gerçekleştirilmiştir.

4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Bazı Fiziksel Özellikleri

Çizelge 4.1 Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri

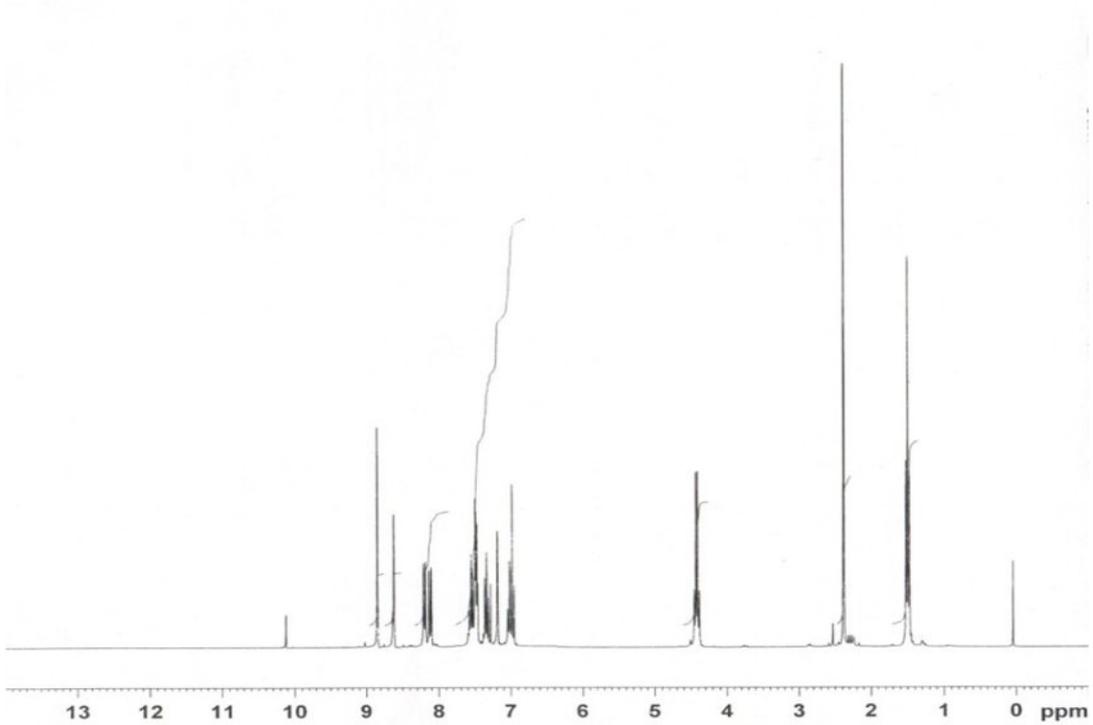
BİLEŞİKLER	RENK	E.N. (°C) (±1)	VERİM(%)
L ¹	Koyu yeşil	177	80
L ²	Kiremit kırmızısı	191,2	76
L ¹ -Co	Siyah	201	70
L ¹ -Cu	Koyu yeşil	210	73
L ¹ -Ni	Siyah	205	68
L ² -Co	Kahverengi	208,5	72
L ² -Cu	Koyu yeşil	222,2	62
L ² -Ni	Siyah	211	65

Çizelge 4.1'den görüleceği gibi sentezlenen ligand ve komplekslerin renklerinde çeşitlilik gözlenmektedir. Sentezlenen bileşiklerin Erime noktaları 177 °C ile 222,2 °C arasında, verim değerleri de %62 ile %80 aralığında değişiklik göstermiştir.

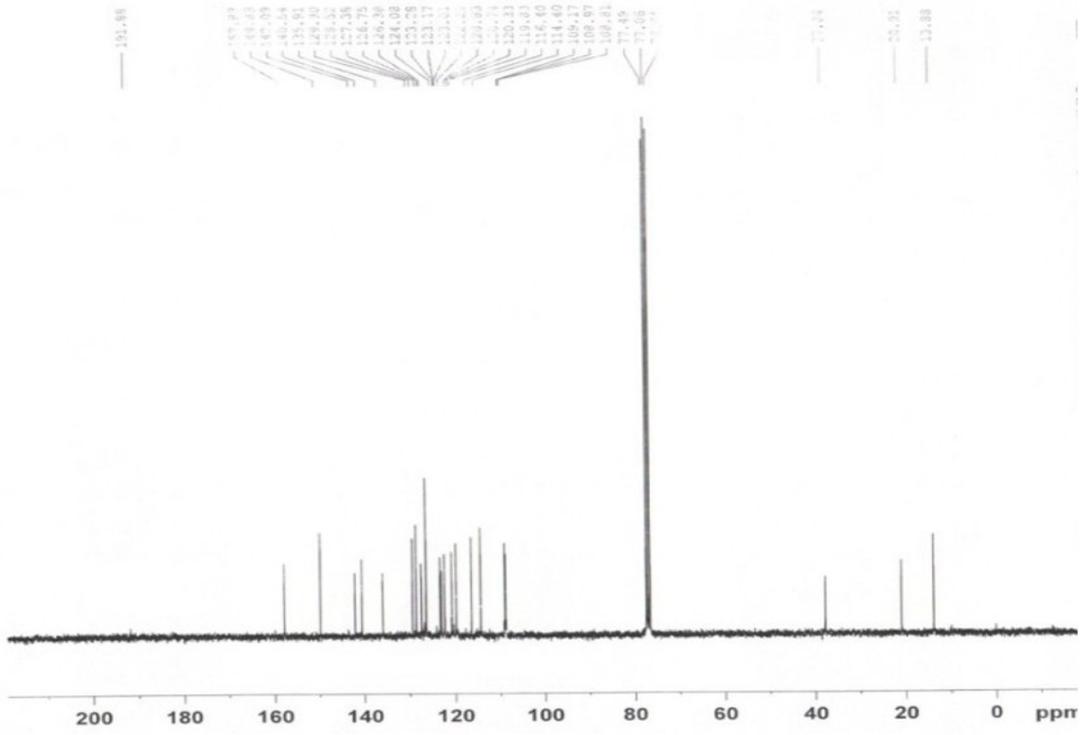
4.2. Spektrum Analizleri (NMR, IR, UV)

Şekil 4.1 ve 4.3 sentezlenen ligandların proton NMR spektrumlarını göstermektedir. Bu şekillerden de görüleceği üzere her iki ligandın proton NMR spektrumları birbirine çok benzemektedir. Örneğin, karbazol üzerinde azot atomuna bağlı etil grubuna ait pikler 4.4 ppm 'de (2H-14) quartet (J= 7.2 Hz) ve 1.5 ppm de (3H-15) triplet (J= 7.2 Hz) olarak görülmektedir. L¹ ve L² ligandlarına ait imin protonları ise 8.84 ve 8.85 ppm'de görülmektedir. Ligand L¹'de karbazol'e ait aromatik halka protonlarından imin proton pikinin yanında 8.61 ppm'de görülen dublet (J= 1.2 Hz) 4 nolu proton'a (H-4) ve bu protonun yanındaki iki pik de H-1 [δ 8.2 (d, J= 8.6 Hz)] ve H-2 [δ 8.1 (dd, J= 8.6 &

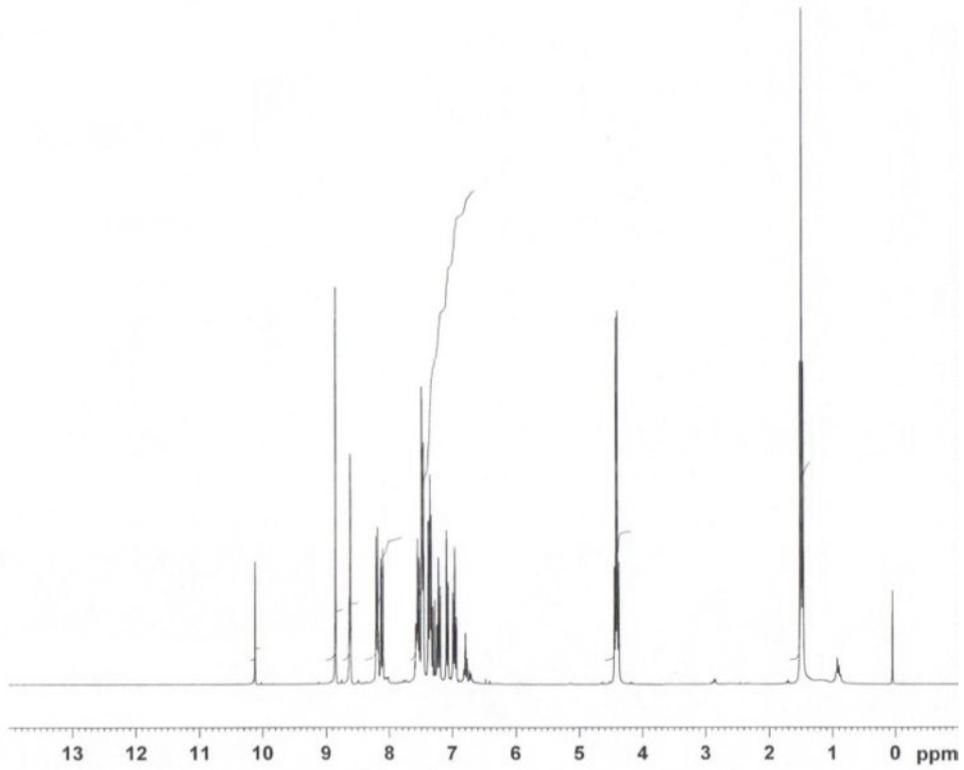
1.5 Hz)] protonlarına aittir. Bu liganda ait diğer aromatik protonlar ise 6.5 ppm ile 7.8 ppm arasında görünmektedir. Yine L¹ ligandına ait fenolik aromatik protonlardan H-19 ve H-20 sırasıyla 6.97 ppm (d, J= 8.1 Hz) ve 7.04 ppm'de (dd, J= 7 & 0.5 Hz) görülmektedir. 7.2 ppm'de görülen geniş singlet ise 22 nolu proton'a aittir. Fenolik halkadaki metil protonları ise 2.4 ppm'de keskin bir pik olarak görülmektedir. L²'nin proton NMR spektrumu incelendiğinde ise fenolik halkaya ait H-20 ve H-21 protonları 6.97 ve 7.22 ppm'de dublet ve triplet olarak görülmektedir. Aynı halkadaki diğer iki aromatik proton ise 7.09 ppm'de üst üste çakışan dublet vermektedir. Her iki ligand'da hidroksil protonlarını 10.1 ppm'de zayıf singlet olarak vermişlerdir. Ligandlara ait carbon NMR spektrumları ise şekil 4.2.1.1 ve 4.2.2.1 'da verilmektedir ve bu spektrumlarda L¹ ve L² ligandlarımıza ait imin karbon pikleri sırasıyla 157.8 ve 158.2 ppm'de görülmüştür. Karbazol grubundaki etil karbonları ise 37.8 ve 13.8 ppm'de görülmektedir. L¹ ligandı için fenolik halkadaki metil grubu ise 20.9 ppm'de görülmektedir. Diğer aromatik karbonlar ise 100 ppm ile 150 ppm arasında görülmektedir.



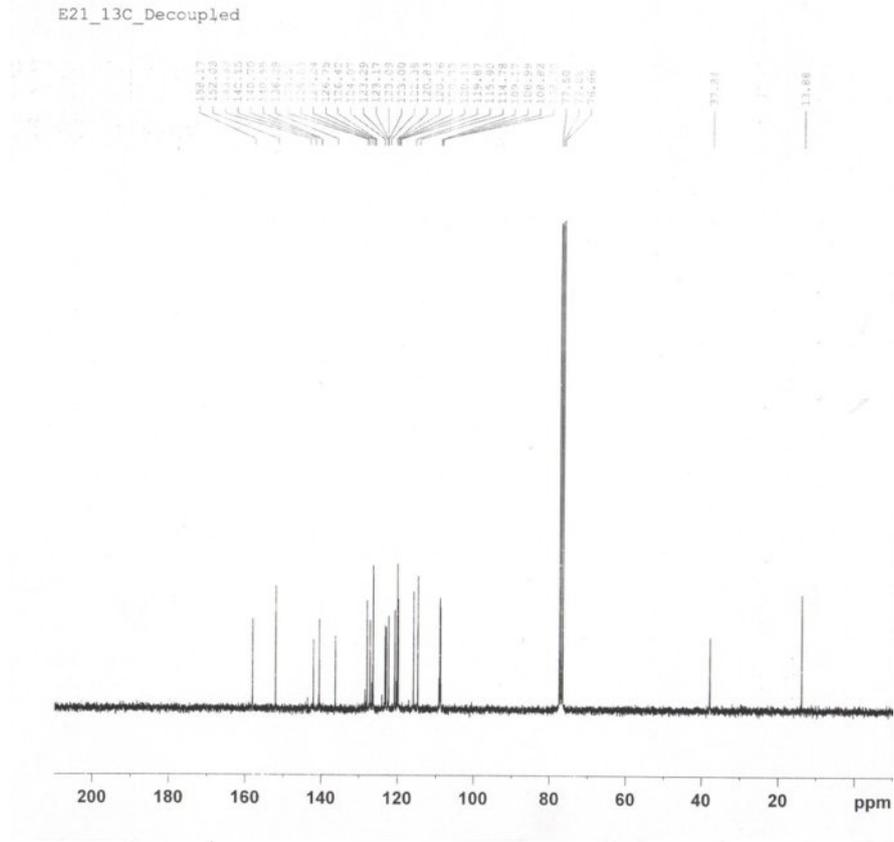
Şekil 4.1. L¹ ligandının ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.2. L¹ ligandının ¹³C NMR spektrumu



Şekil 4.3. L² ligandının ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.4. L² ligandının ¹³C NMR spektrumu

Ligandların infrared spektrumlarında 1628 cm⁻¹ ve 1622 cm⁻¹ de görülen pikler imin gerilme titreşimlerine aittir. Bu titreşimlerden ligandların komplekslerinde kırmızıya kaydığı görülmektedir. Aromatik ve alifatik C-H titreşimleri sırasıyla 3050 cm⁻¹, 2918 cm⁻¹ ve 2973 cm⁻¹de görülmektedir. 3350 ve 3374 cm⁻¹ 'de hidroksillere ait zayıf ve geniş pikler ligandların infrared spektrumlarında görülse de 1262 ve 1328 cm⁻¹de görülen daha keskin pikler yine hidroksil grubuna ait olan eğilme titreşimleridir. Sentezlenen tüm komplekslerin infrared spektrumlarında da 3200 cm⁻¹ üzerinde hidroksil pik'i görülmektedir. Fakat bu pikler ligandlarda görülen değerlerden kayma göstermektedir, bu da bize metallerle olan koordinasyonda hidroksilin var olduğunu göstermektedir. Ligandların ve komplekslerin infrared spektrumlarında benzen halkalarının süstitasyonunu gösteren karakteristik pikler de görülmüştür; örneğin L¹'in infrared spektrumunda 839 cm⁻¹de görülen zayıf pik ile yine bu ligandın komplekslerinde 901 cm⁻¹ ve 888 cm⁻¹ görülen pikler meta-süstitute benzen halkasının karakteristik pikleridir. Yine L¹ ligandı ve komplekslerinin infrared spektrumlarında 745 cm⁻¹, 747 cm⁻¹ ve 746 cm⁻¹ de görülen keskin pikler ise orto süstitute benzen halkalarının varlığını kanıtlamaktadır. Benzer değerler, L² ligandı ve komplekslerinin infrared spektrumlarında da kaydedilmiştir. Tüm koordinasyon

bileşikleri için M-N gerilme titreşimleri 536 cm^{-1} ve 539 cm^{-1} arasında görülmüştür. Tüm komplekslerin infrared spektrumlarında asimetrik ve simetrik karboksilat gerilmelerini gösteren keskin pikler kaydedilmiştir. Bu da bize karboksilat iyonlarının kompleks oluşumunda rol aldığını göstermektedir.

Çizelge 4.2 Asimetrik ve Simetrik karboksilat gerilme değerleri

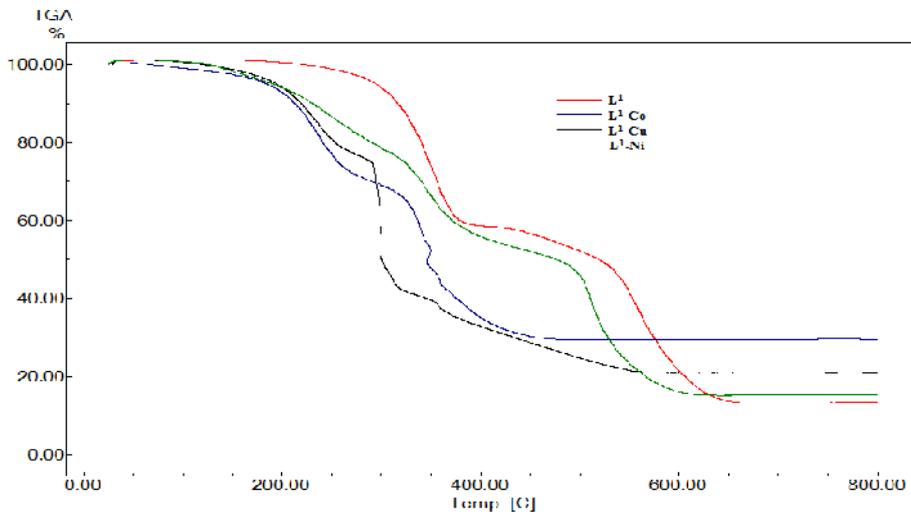
Kompleksler	$V_{\text{asimetrik}}$	V_{simetrik}	$\Delta (V_{\text{asim}} - V_{\text{sim}})$
$\text{Co}(\text{L}^1)_2(\text{OAc})_2$	1681, 1579	1232	449, 347
$\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{OAc})_2$	1680, 1579	1232	448, 347
$\text{Ni}(\text{L}^1)_2(\text{OAc})_2$	1680, 1567	1229	451, 338
$\text{Co}(\text{L}^2)_2(\text{OAc})_2$	1681, 1574	1234	447, 340
$\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{OAc})_2$	1681, 1574	1232	449, 342
$\text{Ni}(\text{L}^2)_2(\text{OAc})_2$	1679, 1575	1230	449, 345

Ligandlara ve komplekslerine ait UV-Visible spektrumları ise 208 nm ile 434 nm arasında absorpsiyon pikleri göstermiştir. 309 nm ile 332 nm aralığında görülen bandlar ise ligand-metal arası yük transfer bantları olarak kaydedilebilir. Kompleks bileşiklerdeki d-d geçişleri ise 423 nm ile 434 nm arasında görülmüştür. Komplekslerin manyetik alınganlık ölçümleri tüm komplekslerin oktahedral yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

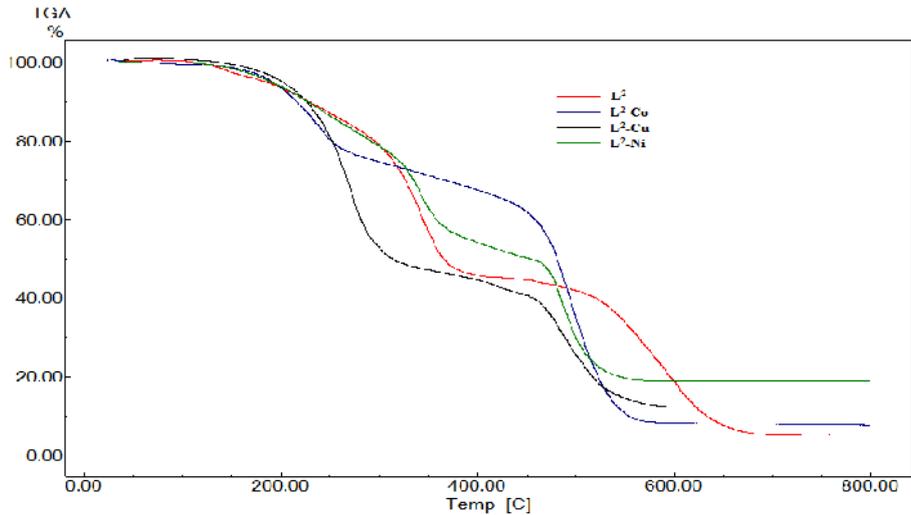
4.3 Termal Analiz

Sentezlenen ligandlar ve kompleksleri azot atmosferi altında $800\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar termal olarak incelenmiştir. Çizelge 4.2.1'de termal analiz sonuçları verilmektedir. Ligandların termal grafikleri incelendiğinde iki aşamada bozdukları görülmektedir. L^1 ligandı ise L^2 ligandına göre sıcaklığa daha dayanıklı olup $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bozunmaya başlamıştır. Fenolik grup kaybı, L^1 ligandında ilk aşamada görülürken, L^2 ligandında ise ikinci aşamada kaydedilmiştir. Bu ligandlardaki karbazol kayıpları da, dolayısıyla, farklı aşamalarda kaydedilmiştir. Ligand L^1 için kaydedilen kalıntı değer karbazol'deki etil grubunu verirken L^2 için kalıntı değer sadece metil grubunu göstermektedir. Nikel koordinasyon bileşiği hariç tüm koordinasyon bileşikleri TG grafiklerinde iki aşamalı degradasyon göstermişlerdir. L^1 ligandına ait Ni(II) kompleksi ise çok düzgün görünmeyen üç degradasyon basamağı göstermiştir. Bunlardan ilki $130\text{ }^\circ\text{C}$ ve $325\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında % 25.4 kütle kaybı ile iki fenolik gruba ($2 \times \text{C}_7\text{H}_7\text{O}$) karşılık gelmektedir. İkinci kayıp ise %20.9'luk değer ile karbazoldeki etil grubu ile iki asetat grubuna karşılık gelmektedir. Son olarak karbazol ($2 \times \text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}$) kaybı $420\text{ }^\circ\text{C}$ ile $625\text{ }^\circ\text{C}$ arasında toplam %39.1 kayıpla görülmüştür. Ligand L^1 'in komplekslerine göre sıcaklığa daha dayanıklı olduğu

görülmüştür. Ligand L^2 ve komplekslerinin TG grafiklerinde kütle kayıpları iki aşamada kaydedilmiştir ve bu ligandın Kobalt ve Bakır kompleksleri sıcaklığa karşı ligandın kendisinden ve nikel kompleksinden daha dayanıklı çıkmıştır. L^2 ligandına ait Nikel ve Bakır komplekslerinin TG grafiklerinde ilk aşamada %43.9 ile %51.8'lik bir kütle kaybı görülmüştür ve bu kayıp imin grubu içeren fenolik gruplar ile iki asetat ve iki etil grubuna karşılık gelmektedir. Bununla beraber, L^2 ligandının Nikel kompleksi etil grupları kaybını kalıntı kısmında göstermiştir. Genellikle, bu ligandın tüm kompleksleri termal grafiklerinde benzer kütle kayıpları göstermiştir, sadece Kobalt kompleksi 260 ° ve 600 °C arasında % 69.8'lik bir değerle en büyük kütle kaybını göstermiştir.



Şekil 4.5. (L^1) ligandı ve komplekslerinin TGA grafiği



Şekil 4.6. (L^2) ligandı ve komplekslerinin TGA grafiği

Çizelge 4.3 Ligandlar ve bunların kompleksleri için termal analiz verileri

Bileşik	M.W.	T/°C	Kütle kaybı % Bulunan(Hesaplanan)	Ayrılan grup	Kalan % Bulunan(Hesaplanan)
L ¹	328.41	200-380	42.3(41.0)	C ₈ H ₈ NO	11.8(9.8) (C ₂ H ₅)
		380-650	45.5(50.0)	C ₁₂ H ₇ N	
Ni(L ¹ H) ₂ (OAc) ₂	833.8	130-325	25.4(25.7)	2(C ₇ H ₇ O)	15(15.2)(NiO), 2(CH=N)
		325-420	20.9(21.2)	2(AcO), 2(C ₂ H ₅)	
		420-625	39.1(39.7)	2(C ₁₂ H ₇ N)	
Cu(L ¹ H) ₂ (OAc) ₂	837.3	125-270	24.7(25.7)	2(C ₇ H ₇ O)	16.4(16) (CuO),2(CH=N)
		270-600	58.9(61.1)	2(AcO),2(C ₂ H ₅), 2(C ₁₂ H ₇ N)	
Co(L ¹ H) ₂ (OAc) ₂	833.8	90-320	31.8(32.6)	2(C ₇ H ₇ O), 2(C ₂ H ₅)	29.9(29.4) (CoO), 2(CH=N),2(AcO)
		320-500	39.5(39.7)	2(C ₁₂ H ₇ N)	
L ²	314.4	120-390	56.2(56.9)	C ₁₃ H ₉ N	4.9(4.7) (CH ₃)
		390-700	38.2(38.2)	C ₇ H ₆ NO	
Ni(L ² H) ₂ (OAc) ₂	805.8	110-370	43.9(44.3)	2(C ₇ H ₆ NO), 2(AcO)	17.7(17.0) (NiO),2(C ₂ H ₅)
		370-700	39.8(40.9)	2(C ₁₂ H ₇ N)	
Cu(L ² H) ₂ (OAc) ₂	810.3	140-310	51.8(51.2)	2(C ₇ H ₆ NO), 2(AcO), 2(C ₂ H ₅)	10.9(9.8) (CuO)
		310-600	38.9(40.7)	2(C ₁₂ H ₇ N)	
Co(L ² H) ₂ (OAc) ₂	805.8	150-260	22.1(21.9)	2(AcO), 2(C ₂ H ₅)	7.4(7.3) (Co)
		260-600	69.8(70.6)	2(C ₁₂ H ₇ N), 2(C ₇ H ₆ NO)	

Tüm analizler, 10 °C ısı / dk'lık bir ısıtma hızında sıcaklık aralığı 30 °C ile 800 °C arasındaki, azot atmosferi altında yapılmıştır.

4.4 Siklik Voltametri Analizi

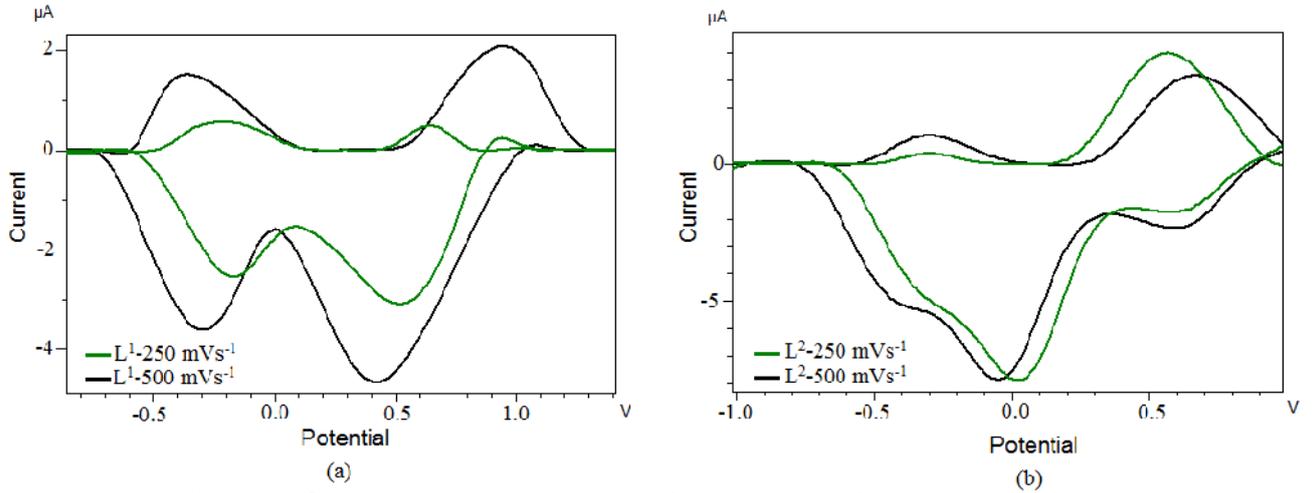
Sentezlenen ligandların ve komplekslerinin siklik voltametri 0.1M DMF-Bu₄NBF₄ çözeltilisinde ve -0.1M CH₃CN Bu₄NBF₄ destekleyici elektrot eşliğinde çekilmiştir. Ölçülen tüm potansiyeller 100, 250, 500, 750 ve 1000 mVs⁻¹ tarama hızlarında çekilmiştir. 100 mVs⁻¹, 250 mVs⁻¹ ve 500 mVs⁻¹ tarama hızlarında L¹ ligandımız geri dönüşümlü redoks prosesleri göstermiştir, örneğin 100 mVs⁻¹'de anodik pik potansiyeli 0.56 V olarak ölçülürken geri taramada katodik pik potansiyeli 0.58 V olarak kaydedilmiştir. Dolayısıyla anodik ve katodik pik potansiyel oranı $I_{pa}:I_{pc} = 0.97(\sim 1)$ olarak bulunmuştur. Bu değer de bize geri dönüşümlü bir proses olduğunu kanıtlamaktadır. Aynı ligandın 250 mVs⁻¹ taramasında da iki adet geri dönüşümlü pik potansiyelleri kaydedilmiştir; bunlar anodik pik potansiyelleri için -0.21 V ve 0.64 V ve katodik pik potansiyelleri için de -0.17 V and 0.51 V değerleri kaydedilmiştir. Hepsinin anodik ve katodik pik potansiyel oranları 1'e karşılık gelmektedir. Bu ligandın 500 mVs⁻¹ taramasında da benzer potansiyeller görülmüştür (Şekil 4.7a). 750 mVs⁻¹ ve 1000 mVs⁻¹ tarama hızlarında aynı ligand yarı-dönüşümlü redoks prosesleri vermiştir. L¹ ligandının Kobalt kompleksi ise tüm tarama hızlarında hem dönüşümlü hem de dönüşümsüz redoks prosesleri göstermiştir. Aynı ligandın Nikel kompleksi de 100 mVs⁻¹ tarama hızı hariç diğer tüm tarama hızlarında geri dönüşümlü redoks prosesleri vermiştir. Şekil 4.8.a Ni(L¹H)₂(OAc)₂ kompleksinin 500 mVs⁻¹ ve 750 mVs⁻¹ tarama hızlarındaki CV grafiklerini vermektedir. Cu(L¹H)₂(OAc)₂ koordinasyon bileşiği de 100, 250 ve 1000 mVs⁻¹ tarama hızlarında geri dönüşümlü prosesler vermiştir. Aynı kompleksin diğer taramaları için ise dönüşümsüz prosesler kaydedilmiştir. L² ligandımız ise, siklik voltametri grafiklerinde 100 ve 1000 mVs⁻¹ tarama hızlarında dönüşümsüz prosesler verirken geri dönüşümlü 0.56 V ve 0.67 V E_{pa} değerleri ile 0.59 V ve 0.63 V E_{pc} değerlerini sırasıyla 250 ve 500 mVs⁻¹ tarama hızlarında vermiştir (Şekil 4.7b). L² ligandının kompleks bileşiklerinde sadece Bakır ve Kobalt kompleksleri hemen hemen tüm tarama hızlarında dönüşümlü prosesler göstermiştir. Aynı ligandın Nikel kompleksi ise çoğunlukla dönüşümsüz ya da yarı-dönüşümlü redoksler vermiştir. Co(L²H)₂(OAc)₂ kompleks bileşiğinin 500 ve 750 mVs⁻¹ tarama hızlarındaki grafikleri Şekil 4.8.b'de verilmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklere ait siklik voltametri değerleri çizelge 4.4'da verilmektedir.

Çizelge 4.4 Ligandlar ve bunların komplekslerinin Döngüsel voltamogramda verileri

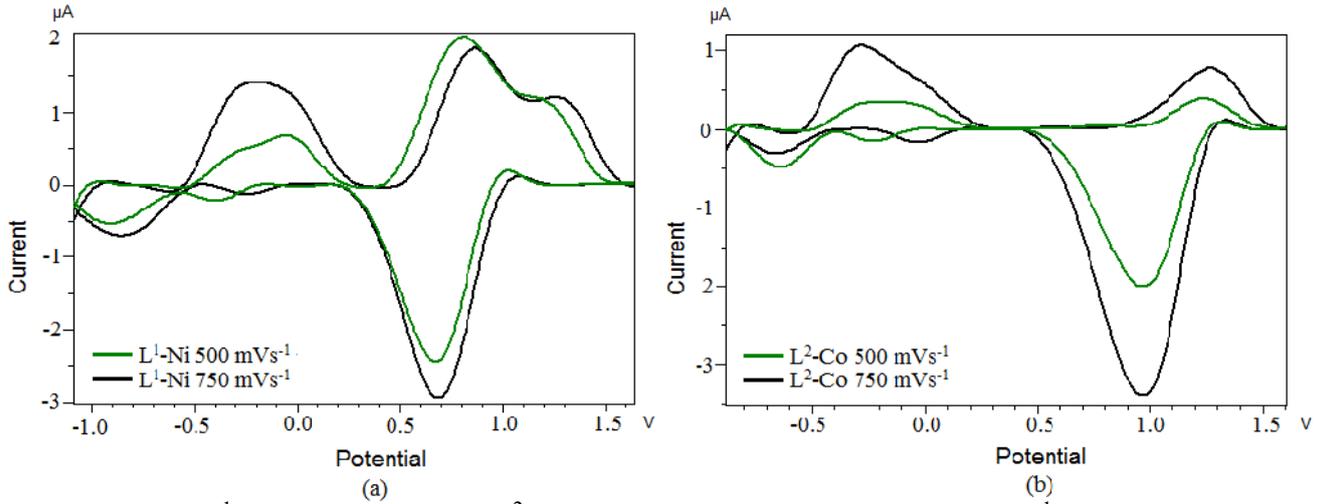
Bileşik	Tarama hızı (mV/s)	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	$E_{1/2}(V)$	I_{pa}/I_{pc}	$\Delta E_p(V)$
L ¹	100	-0.12;0.56	0.58;-0.04	-0.08;0.57	3;0.97	-0.08;-0.02
	250	-0.21;0.64	0.51;-0.17	-0.19;0.57	1.2;1.2	-0.04; 0.13
	500	-0.36;0.95	0.41;-0.31	-0.33;0.68	1.1;2.3	-0.05;0.54
	750	-0.32;1.06	0.38;-0.46	-0.39;0.72	0.7;2.8	0.14;0.68
	1000	-0.32;1.24	0.43;-0.55	-0.4;0.83	0.6;2.8	0.23;0.81
L ¹ -Co	100	0.02;0.71	0.66;-0.77	-0.37;0.69	0.03;1.0	0.79;0.05
	250	-0.16;1.19	1.01;-0.69	-0.42;1.1	0.2;1.1	0.53;0.18
	500	-0.25;1.28	0.96;-0.72	-0.48;1.1	0.3;1.3	0.5;0.3
	750	-0.23;0.99	0.9;-0.82	-0.52;0.95	0.28;1.1	0.59;0.09
	1000	-0.07;1.08	0.81;-1.02	-0.54;0.95	0.07;1.3	0.95;0.27
L ¹ -Cu	100	-0.32;1.05	0.09;-0.28;-0.89	-0.3;0.57	1.1;1.1	-0.04;0.96
	250	-0.34;0.7;1.23	0.63;0.1;-0.42	-0.38;0.66;0.93	0.8;1.1	0.08;0.07;0.6
	500	-0.3;1.42	0.62;0.13	1.02;0.78	2.3;10.9	0.8;1.3
	750	-0.25;1.49	0.59;0.06	1.04;0.78	2.5;24.8	0.9;1.4
	1000	-0.36;1.1;1.6	0.99;-0.54	-0.5;1;1.3	0.7;1.1;1.6	0.2;0.1;0.6
L ¹ -Ni	100	0.48;1.06;1.7	-0.55	-	-	-
	250	-0.07;0.66;1.14	0.62;-0.76	-0.4;0.64;0.9	0.09;1;1.8	0.7;0.04;0.5
	500	-0.97;-0.05;0.8;1.22	0.67;-0.4;-0.92	-0.95;-0.2;0.7	1;0.1;1.2	-0.05;0.35;0.13
	750	-0.92;-0.21;0.86;1.29	0.69;-0.24;-0.87	-0.9;-0.2;0.8;0.9	1;1;1.2;1.9	-0.05;0.03;0.2;0.6
	1000	-0.95;-0.12;0.91;1.43	1.2;0.67;-0.21;-0.93	-0.9;-0.2;0.8;1.3	1;0.6;1.3;1.2	-0.02;0.09;0.2;0.2
L ²	100	0.42	0.57;-0.02	0.5	0.7	-0.15
	250	-0.3;0.56	0.59;0.01	0.6	1	-0.03
	500	-0.31;0.67	0.63;-0.05	-0.2;0.7	6.2;1	-0.3;0.04
	750	-0.3;0.75	0.61;-0.09	-0.2;0.7	3.3;1.2	-0.2;0.14
	1000	-0.28;0.89	0.59;-0.15	-0.2;0.7	1.8;1.5	-0.13;0.3
L ² -Co	100	0.06;1.24;	0.79;-0.52	0.4;1	0.08;1.5	-0.7;0.5
	250	-0.09; 0.49	0.93; -0.56	-0.3;0.7	0.16;0.5	0.5;-0.4
	500	-0.2; 1.24	0.97;-0.2;-0.7	-0.4;-0.2;1.1	0.3;1;1.2	0.5;0;0.3
	750	-0.28; 1.27	1;-0.03;-0.7	-0.5;-0.2;1.1	0.4;9.3;1.3	-0.4;-0.3;0.3
	1000	-0.25; 1.28	0.93; 0.08;-0.7	-0.5;0.7;1.1	0.4;16;1.4	-0.5;1.2;0.4
L ² -Cu	100	0.04;1.02	0.39;-0.54	0.2;0.7;	0.1;2.6	-0.4;0.6

	250	-0.15;0.67	0.97;0.29; -0.6	-0.4;0.5;0.8	0.3;2.3;0. 7	0.5;0.4;-0.3
	500	-0.14;0.72;1.1 5	0.93;0.3;- 0.62	-0.4;0.8;1	0.2;0.8;1. 2	0.5;-0.2;0.2
	750	-0.13;0.86;1.2 6	0.9;0.19;- 0.72	-0.4;0.8;1	0.2;1;1.4	0.6;-0.04;0.4
	1000	-0.16;0.94	0.89;0.2;- 0.73	-0.4;0.6;0.9	0.2;4.7;1	0.6;0.7;0.05
L ² -Ni	100	0.01;0.64;1.1 4	0.61;-0.38	0.3;0.6;0.9	0.02;1;1.9	-0.6;0.03;0.5
	250	-0.4;0.07;0.91	0.65;-0.5	-0.4;0.4;0.8	0.8;0.1;1. 4	0.1;-0.6;0.3
	500	-0.33;0.14;1.0 9	0.72;-0.59	-0.5;0.4;0.9	0.5;0.2;1. 5	0.3;-0.6;0.4
	750	-0.3;0.18;1.1	0.74;-0.62	-0.5;0.5;0.9	0.5;0.2;1. 5	0.3;-0.6;0.4
	1000	-0.29;0.21;1.1	0.74;-0.66	-0.5;0.5;0.9	0.4;0.3;1. 5	0.4;-0.5;-0.4

Tüm potansiyelerde Ag + / AgCl referans alınmıştır; EPA ve EPC sırasıyla anodik ve katodik potansiyeller. $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$. $E_1 / 2 = 0.5 \times (E_{pa} + E_{pc})$



Şekil 4.7. L¹ (a) ve L² (b) ligandlarının 250 mVs⁻¹ ve 500 mVs⁻¹ tarama hızlarında CV grafikleri



Şekil 4.8. Ni(L¹)₂(OAc)₂ (a) ve Co(L²)₂(OAc)₂ (b) komplekslerinin 500 mVs⁻¹ ve 750 mVs⁻¹ tarama hızında CV grafikleri

4.5 Antimikrobiyal Aktivite

Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. Her iki ligand (L₁) ve (L₂) mikroorganizmalara karşı hafif etkili olmuştur. Ancak kompleks bileşikler ligandlara göre çok daha etkin sonuçlar vermişlerdir. Sentezlenen L₂ ligandı L₁ ligandına göre tüm mikroorganizmalara karşı daha etkili olmuştur. Her iki ligandın Ni (II) ve Cu(II) kompleksleri diğer bileşiklerden daha etkilidir. Ligandların Cu(II) komplekslerinin B.Megaterium üzerindeki inhibisyon bölgeleri 18,1 ve 19,2'dir, Ni(II) kompleksleri için bu değerler sırasıyla 17,0 ve 16,5 bulunmuştur. Her iki ligandın Co(II) kompleksleri mikroorganizmalar üzerinde orta derecede etki göstermiştir. K.Pneumoniae ve B.Subtilis mikroorganizmalarına karşı daha etkili olan Co(II) komplekslerinin en etkin inhibisyon bölgeleri 14,0 mm ve 14,5 mm 'dir. Antimikrobiyal test sonuçları çizelge 4.5 ve 4.6 'de verilmektedir.

Çizelge 4.5 L^1 ve komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri

İnhibisyon bölgeleri (mm)				
Mikroorganizma	L^1	$Cu(L^1H)_2(OAc)_2$	$Ni(L^1H)_2(OAc)_2$	$Co(L^1H)_2(OAc)_2$
B.megaterium	9±1.50	18.1±1.10	17.0±1.00	12.2±1.10
K.pneumoniae	10±0.51	13.3±0.58	14.3±1.57	13.5±1.00
E.coli	11±1.15	14.5±0.00	16.5±0.07	12.1±1.10
P.aeruginosa	8±0.52	14.1±1.50	15.6±0.52	14.3±1.00
S.aureus	9±1.52	13.7±1.50	12.3±1.08	13±1.50
B.subtilis	11±0.15	12.8±1.57	12.7±0.00	12.5±1.55
E.aerogenes	7±1.15	14.3±1.56	14.5±1.50	13.8±1.05

Çizelge 4.6 L^2 ve komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri

İnhibisyon bölgeleri (mm)				
Mikroorganizma	L^2	$Cu(L^2H)_2(OAc)_2$	$Ni(L^2H)_2(OAc)_2$	$Co(L^2H)_2(OAc)_2$
B.megaterium	10.1±1.50	19.2±1.50	16.5±1.00	12.3±0.57
K.pneumoniae	11.5±0.50	14.4±1.00	15.5±1.50	14.0±0.00
E.coli	12.2±2.50	14.1±1.52	17.4±0.50	11.6±0.52
P.aeruginosa	11.4±1.10	15.4±1.57	16.0±0.52	13.1±0.00
S.aureus	12.1±1.00	13.2±1.10	14.5±1.00	13.6±2.00
B.subtilis	10.5±0.50	13.0±0.50	13.8±1.08	14.5±1.50
E.aerogenes	12.4±1.50	16.6±1.52	15.5±1.51	13.3±3.00

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapmış olduğumuz bu çalışmada literatürde kaydına rastlanmayan 2 yeni Schiff bazı ligandı ve sentezlenen bu ligandların her birinin mononükleer Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri elde edilmiştir. Yapı ve özellikleri bazı spektroskopik ve elektrokimyasal analizlerle belirlenmiştir.

Uv-Vis sonuçlarına göre komplekslerin d-d geçişleri 423 -434 nm arasında aralığında gözlenmiştir. Ligand ve kompleksler 208-332 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri yapmışlardır. 309-332 nm arasında görülen bantlar ise yük transfer bandları olarak kaydedilmiştir.

Schiff bazlarının NMR spektrumları incelendiğinde her iki liganda da organik safsızlığın bulunmadığı gözlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde L_1 ve L_2 imin protonları 8,84 ppm ve 8,85 ppm de singlet olarak sinyal vermiştir. Karbazol üzerindeki azot atomuna bağlı etil grubuna ait protonlar 4,4 ppm (2H-14) quartet ve 1,5 ppm (3H-15) triplet olarak sinyal vermiştir. Her iki ligandın hidroksil protonları 10,1 ppm'de zayıf singlet olarak görülmüştür. Aynı şekilde $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında L_1 ve L_2 imin karbon pikleri 157,8 ppm ve 158,2 ppm'de görünmüştür. Karbazol grubundaki etil karbonları ile 37,8 ve 13,8 ppm'de görünmüştür. Bu sonuçlar sentezlenen ligandların yapılarını destekler yönde olmuştur.

Ligandların infrared spektrumunda imin gerilme titreşimlerine ait pikler 1628 cm^{-1} ve 1622 cm^{-1} 'de görülmüştür. Sentezlenen tüm komplekslerin infrared spektrumlarında 3200 cm^{-1} üzerinde hidroksil piki görünmektedir. Tüm koordinasyon bileşikleri için M-N gerilme titreşimleri $536-539\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmüştür. Infrared spektrumunun fonksiyonel grup ve parmak izi bölgesinde gözlenen bandların tümünün incelenmesiyle sentezlediğimiz ligand ve komplekslerin karakteristik özellikleri ve yapıları aydınlatılmıştır.

Ligandlar ve kompleksler üzerinde yaptığımız antimikrobiyal çalışmalar sonucunda mikroorganizma ve bakteriler üzerinde komplekslerin ligandlardan daha etkili olduğu sonucu alınmıştır. Her iki ligandın Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri B. Megaterium bakterisi üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir.

Yapılan siklik voltametri analizleri sonucunda farklı tarama hızlarında katodik ve anodik pil potansiyelleri belirlenmiş ve bu potansiyellere göre prosesin farklı tarama hızlarında dönüşümlü veya dönüşümsüz olduğu durumlar belirlenmiştir.

Sentezlenen ligandların ve komplekslerin yukarıda belirtilen bulgular ve özellikler ile yapıları aydınlatılmıştır. Bu çalışmalar ışığında yeni tip Schiff bazları ve özelliklerine ilişkin çalışmalar sürdürülebilir.

KAYNAKLAR

- Ağlamış, A. 2010. N₂O Tipi Schiff Bazı Ligandının Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Elazığ. 36s.
- Ashraf, M.A., Mahmood, K., Wajid, A., Yusoff. I., Maah, J.M. 2011. Synthesis, Characterization and Biological Activity of Schiff Bases. International Conference on Chemistry and Chemical Process. Singapore.
- Burger, K. 1973. Organic Reagents in Metal Analysis. Pergamon Press, NewYork. 267s.
- Bıçak, N. 1980. 1,2-Asenaftedion'un Primer Aminlerle Doğrudan ve Metal İyonları Varlığındaki Reaksiyonları. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Fakültesi. İstanbul.
- Ceylan, H. 2012. Bazı Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.92s.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.A. ve Bochmann, M. 1999. Advanced Inorganic Chemistry, U.S.A.,1376s
- Çekirdek P. 2005. Voltametrik metotlarla ditiyofosfonat anyonlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.136s.
- Çelikkilek, ř. 2011. S-Triazin Merkezli Schiff Bazlarının Sentezi Ve Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Konya.104s.
- Demirhan, F. 1997. Reactions of Tin(IV) Tetrachloride with Some Transition Metal Ion Schiff Base Complexes. Doktora Tezi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İzmir. 88s.
- Duman H. 2007. 1,10-Fenantrolin türevi bir schiff bazı ve geçiş metal komplekslerinin sentezi spektroskopik ve termal analizi. Yüksek lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.81s.
- Erduran, S., Yalçın, M., Cankurtaran, H., ve Kunt, G. 1997. XI. Kimya Kongresi, 16-20 Haziran 1997, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Turkey, 494 p.

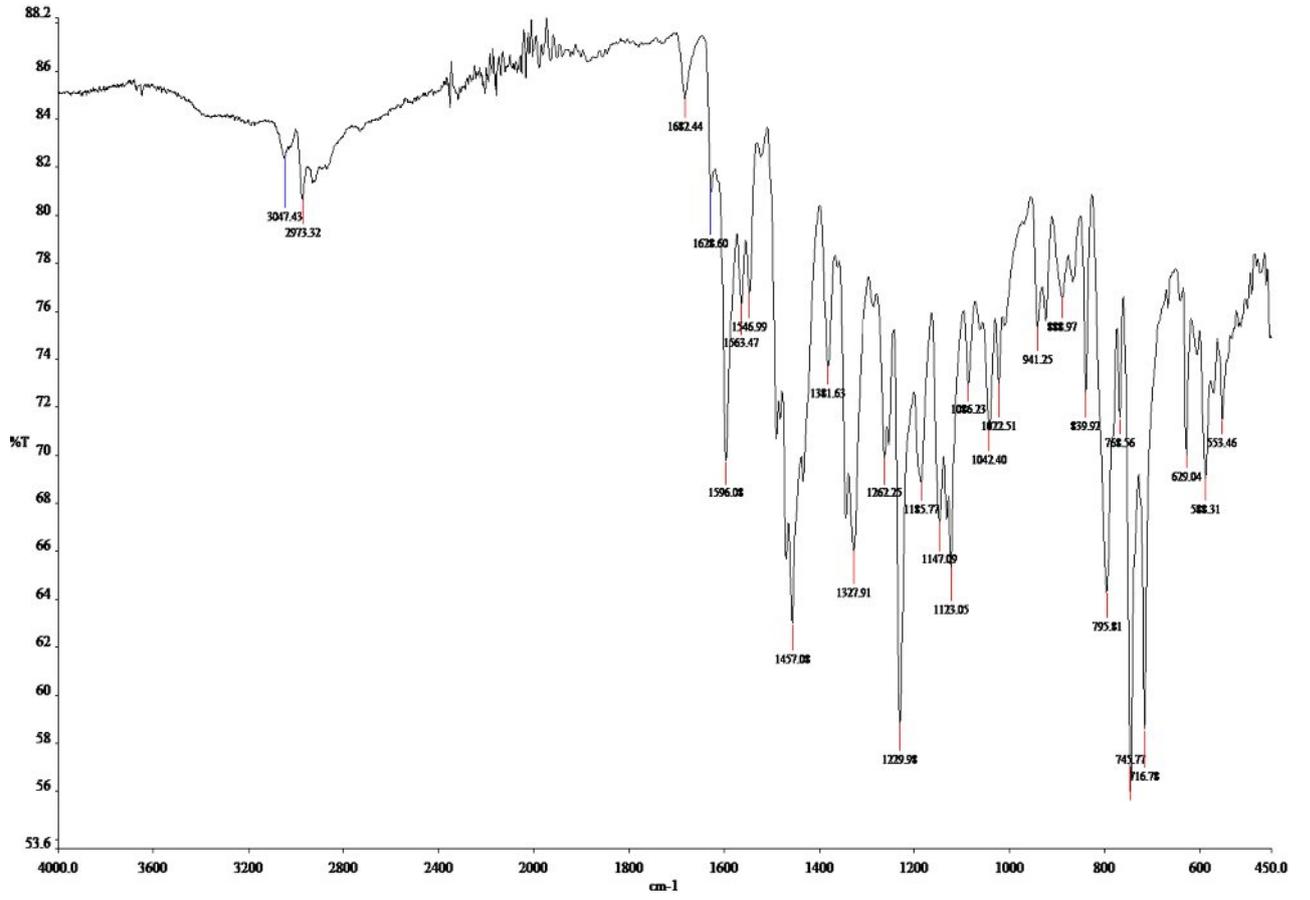
- Eski, P. 2010. Yeni Bir Schiff Bazı İle Cu(II), Ni (II), Co(II) Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Trabzon. 58s.
- Fernández-G, J.M., del Rio-Portillo, F., Quiroz-García, B., Toscano, R.A. ve Salcedo, R. 2001. The Structures of Some Orto-Hydroxy Schiff Base Ligands. *Journal of Molecular Structure*, 561: 197-207.
- Fessenden, R.J. ve Fessenden, J.S. 1992. Organik Kimya. (Çeviri Editörü: Uyar, T.), Güneş Kitabevi, Ankara, Türkiye, 1192s.
- Guo, D.C., Li, K.-Y., Li, Y.-L., Tan, H., and Wang, L.-Y. 2013. Synthesis and Characterization of Bazole-Based Azo Acylhydrazone Schiff Bases. *Chemical Engineering Communications*, 200:1503–1512.
- Helmut, S. 1976. Metal Ions Biological Systems, Marcel Dekker Inc., New York.384s.
- Hennig, L., Kirmse, R., Hammerich, O., Larsen, S., Frydendahl, H., Toftlund, H., Becher, J. 1995. Transition metal complexes of quadridentate pyrazolo-based ligands with two thiolato and two imine donor atoms. *Inorganica Chimica Acta*, 234 : 67-74.
- Hovey, R.J., O’Connell, J.J. ve Martell, A.E. 1959. Inner Complex Chelates. II. Analogs and Polar Substituted Analogs of Bisacetylacetonediimine and its Metal Chelates. *Journal of the American Chemical Society*, 81: 3189-3192.
- Karahan, K., Yardan, A., Yahsi, Y., Kara, H., Kurtaran, R. 2013. N2O2 Tipi Schiff Bazı Ligandı ile Sentezlenen Cu(II) Kompleksinin X-Işını Yapısı ve Termal Özelliği. *SDU Journal of Science*, 8 (2): 163-174.
- Karataş, İ. 2006. Besin Kimyası Kontrol ve Analizleri Ders Notları, Prizma, Konya, 79-85.
- Khandar, A.A., Nejadi, K. 2000. *Polyhedron*, 19, 607-732
- Krygowski, T.M., Wozniak, K., Anulewicz, R., Pawlak, D., Kolodziejcki, W., Grech, E. Ve Szady, A. 1997. Through-Resonance Ionic Hydrogen Bonding in 5-Nitro-Nsalicylideneethylamine, *Journal Physical Chemistry A*, 101: 9399-9404.
- Lu, X.-H., Xia, Q.-H., Zhan, H.-J., Yuan, H.-X., Ye, C.-P., Su, K.-X. And Xu, G. 2006. Synthesis, Characterization And Catalytic Property Of Tetradentate Schiff-Base Complexes For The Epoxidation Of Styrene. *Journal Of Molecular Catalysis A. Chemical*, 250: 62-69.
- March, J. 1972. Advanced Organic Chemistry, Wiley, NY, USA.

- Metzler, C.M., Cahill, A. ve Metzler, D.E., 1980. Equilibriums and absorption spectra of Schiff bases, *Journal of the American Chemical Society*, 102 (19): 6075-6082.
- Miessler, G. L. Va Terr, D.A. 2002. İnorganik Kimya, (Çev. ED. Nurcan KARACAN ve Perihan GÜNGÖR), Palme Yayıncılık, Adana, 708s.
- Mokhles, M. 2001. Spectroscopic Characterization of some Tetradentate Schiff Bases and their Complexes with Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *Journal of the Chinese Chemical Society*, 48:153-158.
- Muhsir, S. 2012. Yeni Bir Schiff Bazı Ve Cu(II), Ni(II), Co(II) Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü. Trabzon.76s.
- Nathan, L.C. ve Traina, C.A. 2003. Tautomerism in Complexes with Neutral Tetradentate Schiff Base Ligands: The X-Ray Structures of Cadmium(II) Nitrate Complexes of Bis(Acetylacetonate)-M-Phenylenediimine and Bis(Acetylacetonate)-P-Phenylene dimine. *Polyhedron*, 22: 3213-3221.
- Oskay, E. 1990. Organik Kimya, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara. 779s.
- Özbülül, A. 2006. Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana. 95s.
- Öztürk, N.S. 1998. Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Doktora Tezi. İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. 104s.
- Patai, S. 1970. Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. Interscience Publishers, London, New York, 794s.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lubbe, E. and Tsumaki, T. 1933. Tricyclische Orthokondensierte Nebenvolenzringe. *Annalen Der Chemie*, 503: 84-127.
- Salehi, M., Amoozadeh, A., Salamatmanesh, A., Kubicki, M., Dutkiewicz, G., Samiee, S., Khaleghian, A. 2015. Synthesis, characterization, crystal structures, computational studies, and antibacterial activities of two new Schiff bases derived from isophthalaldehyde, *Journal of Molecular Structure* 1091: 81-87.
- Serin, S., Tunçel, M. 2003. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-organic Chemistry. 33 (6): 985-998.

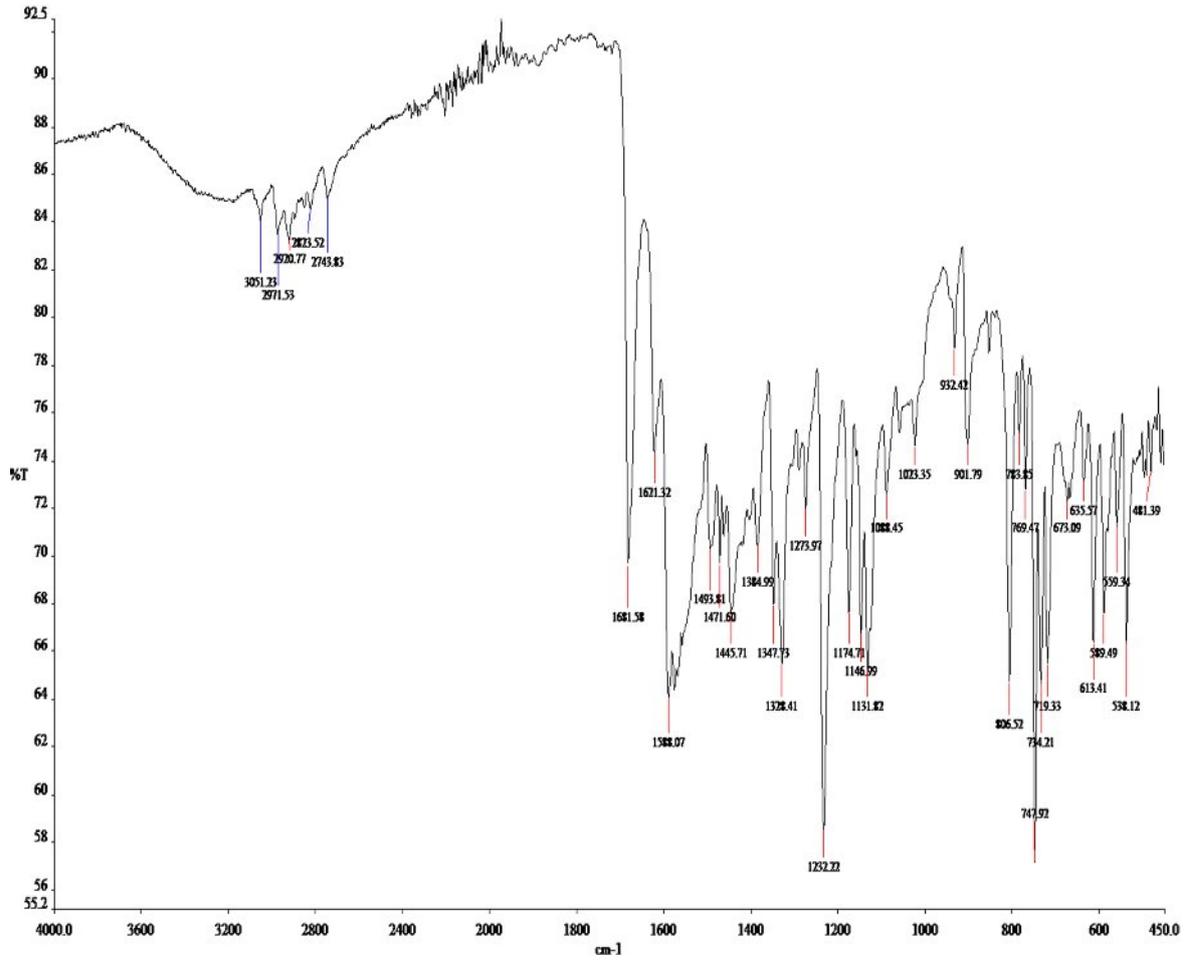
- Schiff, H. 1869. Untersuchungen Über Salicinderivate, *Annalen Der Chemie*, 150-197.
- Smith, P. A. S. 1965. The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A. Benjamin, Inc., New York. 887s.
- Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B. 2002. Organik Kimya. Literatür Yayıncılık Dağıtım, İstanbul, 1350s.
- Thaker, B.T. and Purnima, B.T. 1986. *Revue Roumanie De Chirnie*, 31 (5): 529-532.
- Tümer, M., Çelik, C., Köksal, H. Ve Serin, S. 1999. Transition Metal Complexes of Bidentate Schiff Base Ligands. *Transition Metal Chemistry.*, 24(5):525-532.
- Tümer, M., Köksal, H., Serin, S. 997. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal- and Nano-Metal Chemistry. *Organic Chemistry*, 27 (1): 59-68.
- Yamada, S. ve Nishikawa, N. 1973. Sci. Rep., Coll. Gen. Educ. Osaka Univ., 45, 615.
- Yıldırım, Y. 2010. Antimikrobiyal Duyarlılık Testleri; İlgili Metodlar, Sonuçların Yorumlanması ve Kanatlılarda Bulunan Bazı Bakterilerdeki Dirençlilik. *Erciyes Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, 7 (2): 117-129.
- Zishen W., Huixia W., Zhenhuan Y., Changhai H. 1987. XXV. International Conference on Coordination Chemistry, 26-31 July, Book of Abstracts, China. 663s.
- Zishen, W., Zhipping, L. ve Zhenhuan, Y. 1993. *Transition Metal Chemistry*. 18:291-294.

EKLER

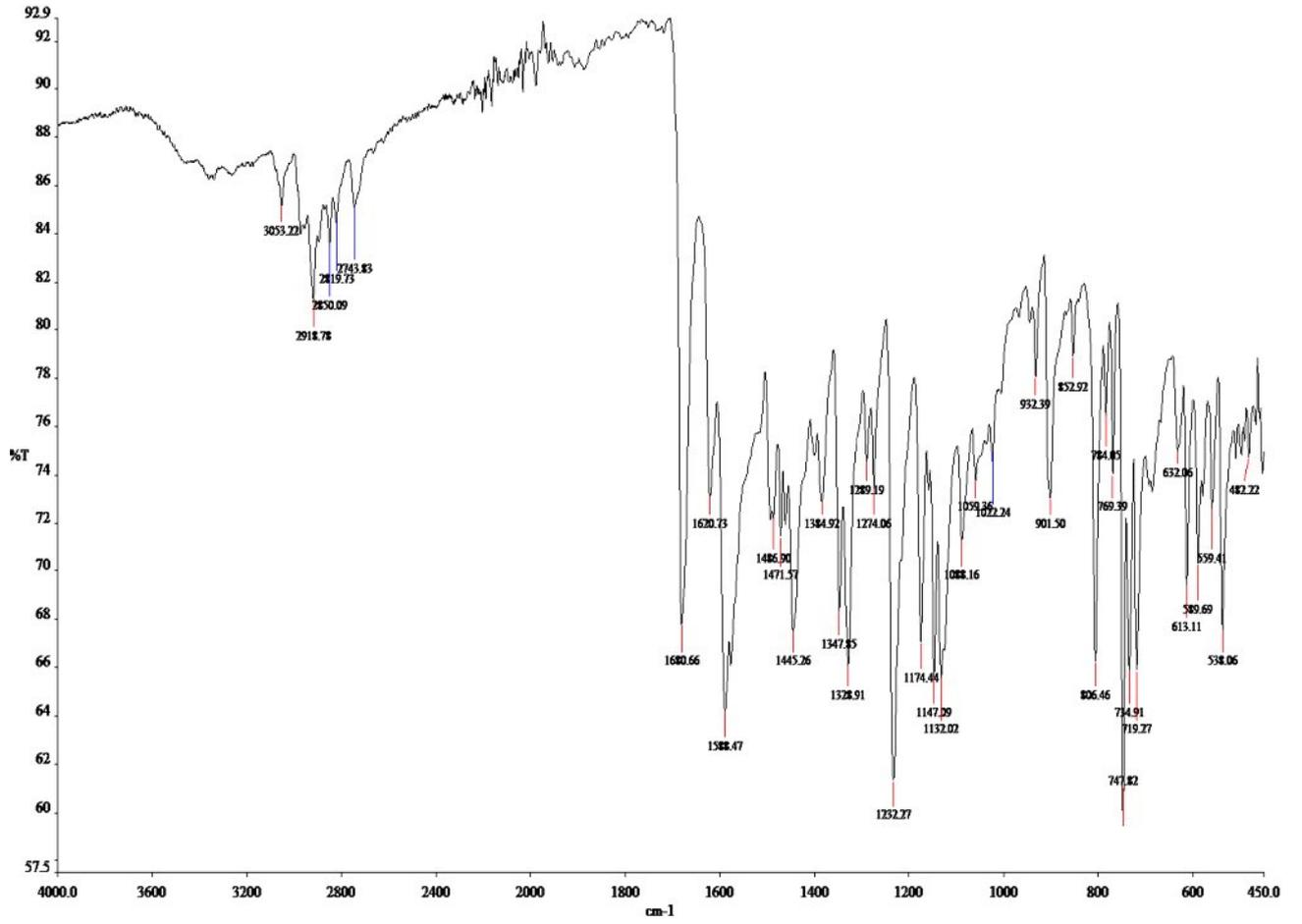
EK-A Ligand ve komplekslerin FT-IR spektrumları



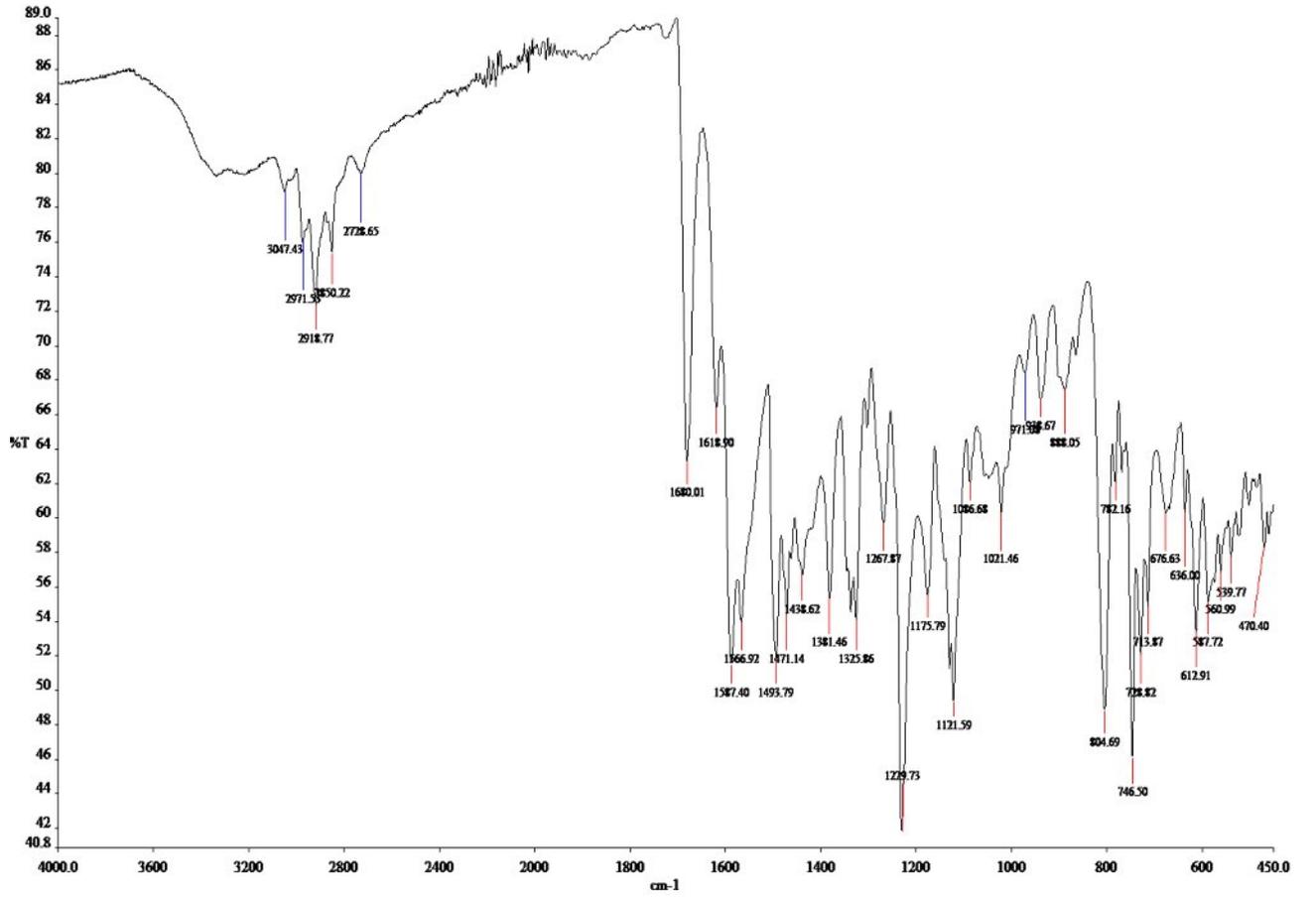
Şekil A1. L¹ ligandının FT-IR spektrumu



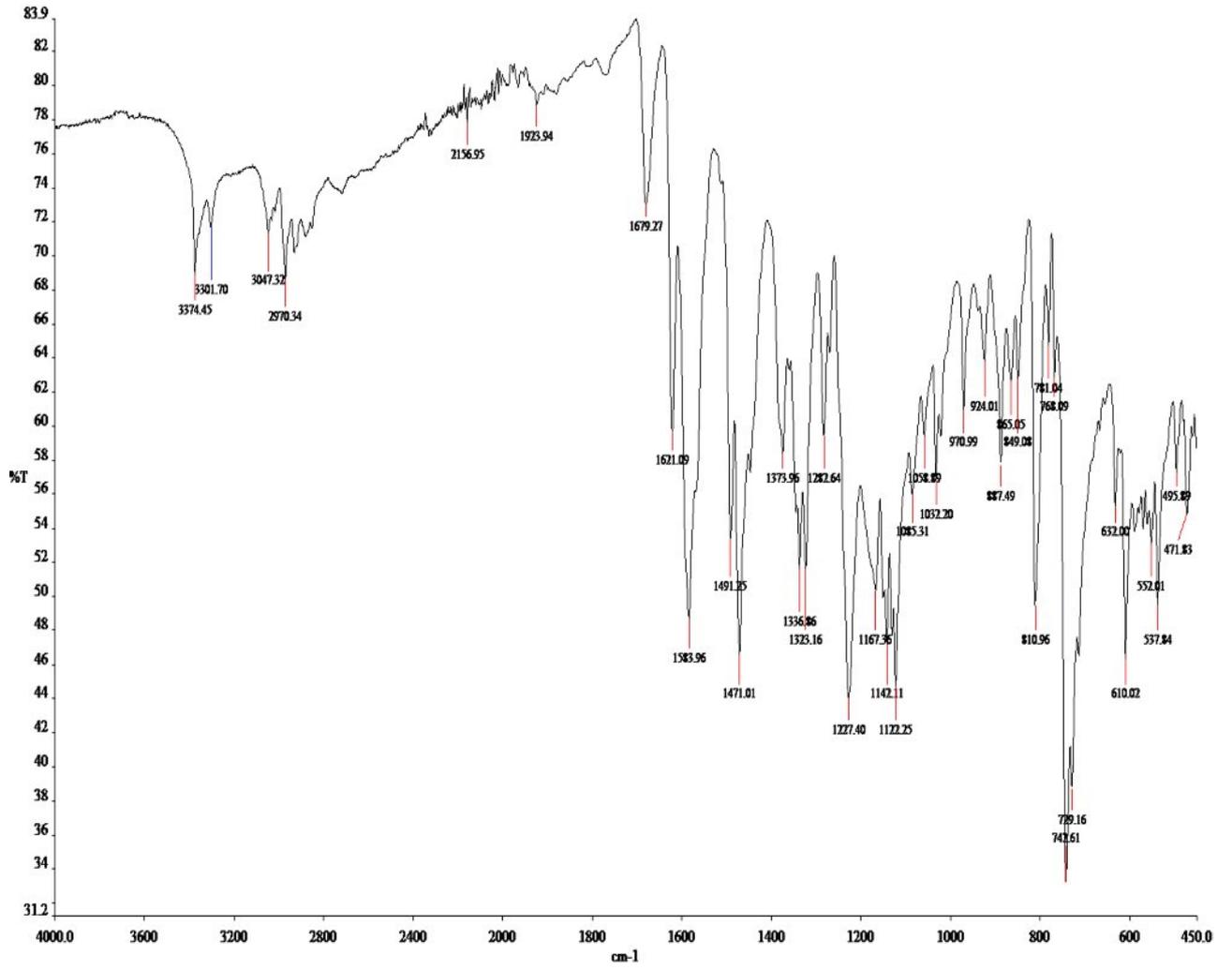
Şekil A2. L¹-Co kompleksinin FT-IR spektrumu



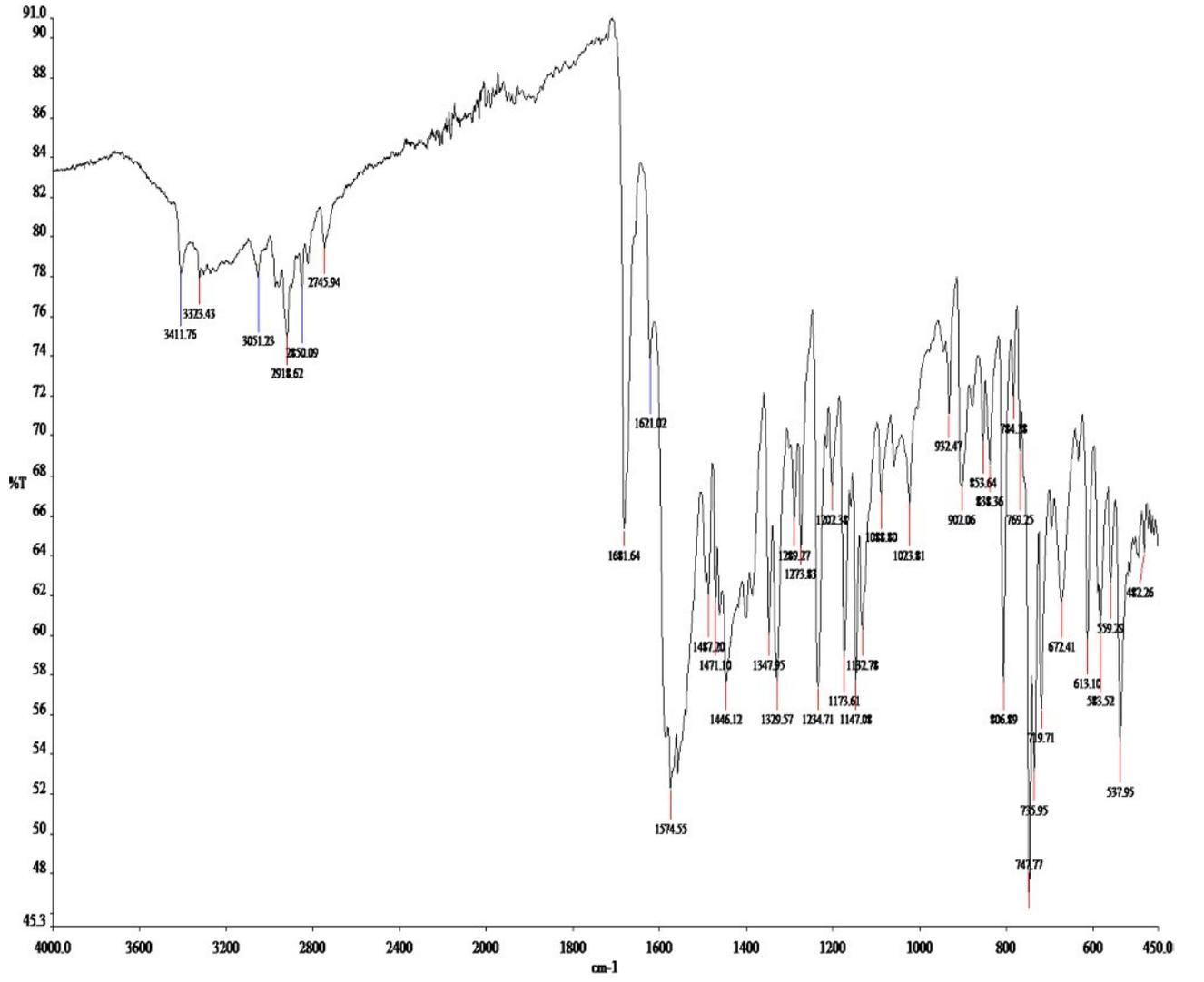
Şekil A3. L¹-Cu kompleksinin FT-IR spektrumu




Şekil A4. L¹-Ni kompleksinin FT-IR spektrumu




Şekil A5. L² ligandının FT-IR spektrumu



Şekil A6. L²-Co kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil A7. L²-Cu kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil A8. L²-Ni kompleksinin FT-IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Betül ORHAN
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 09.01.1989 Adana
Medeni hali : Bekar
Tel : 0553 574 25 35
E-posta : betulorhan89@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSÜ/Kimya Bölümü	2015
Lisans	ÇÜ/Kimya Bölümü	2013
Lise	Adana Cumhuriyet Lisesi	2007

Yabancı Dil

İngilizce

Yayımlar

1. Orhan, B., Bal, S., Akar,S., 2-piridinkarboksaldehitten Elde Edilen Schiff Bazı Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Karakterizasyonu, Termal ve Katalitik Aktivite Sonuçları, 5. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Mersin, 2015.