

KSÜ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

85356

2-AMİNO PRİDİN ESASLI SCHIFF BAZLARI İLE ONLARIN GEÇİŞ
METAL ŞELAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cumali ÇELİK

KİMYA ANABİLİM DALI

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

KAHRAMANMARAŞ
EYLÜL 1999


85356

KSÜ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

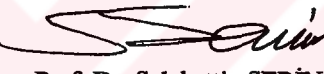
2-AMİNO PRİDİN ESASLI SCHIFF BAZLARI İLE ONLARIN GEÇİŞ
METAL ŞELAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cumali ÇELİK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 30 / 09 / 1999 Tarihinde Aşağıdaki Juri Üyeleri Tarafından Oy Birliği İle
Kabul Edilmiştir.


Yrd.Doç. Dr. Mehmet TÜMER

DANIŞMAN


Prof. Dr. Selahattin SERİN

ÜYE


Yrd.Doç. Dr. Nurcan KURTOĞLU

ÜYE

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

Kod No:



Bu çalışma K.S.Ü Araştırma Fonu Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: 1997/8-4

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.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
ÇİZELGELER DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	V
1. GİRİŞ	1
1.1. Koordinasyon Kimyası	2
1.2. Aminler	3
1.2.1. Aminlerin Eldesi	4
1.2.1.1. Amonyakın ve Aminlerin Alkillenmesinden	4
1.2.1.2. Gabriel Ftalimit Metodu İle	4
1.2.1.3. Azotlu Bileşiklerin İndirgenmesinden	5
1.3. Schiff Bazları	6
1.4. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	8
1.4.1. Metal Komplekslerinin Kararlılığı	8
1.4.1.1. Donör ve Akseptör Atomlarının Nisbi Kararlılığı	8
1.4.1.2. Şelat Etkisi	9
1.4.1.3. Şelat Halkalarının Şekli ve Büyüklüğü	9
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	10
3. MATERYAL VE METOD	18
3.1. Materyal	18
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	18
3.1.2. Kullanılan Aletler	19
3.2. Metod	20
3.2.1. <i>N</i> -(Pridil)-3-Metoksi-4-Hidroksi-5-Nitro-Benzaldimin Sentezi	20
3.2.2. <i>N</i> -(Pridil)-3-Metoksi-4-Hidroksi-5-Amino-Benzilamin Sentezi	21
3.2.3. Ligandların Sentezi	22
3.2.3.1. HL ¹ Ligandının Sentezi	22
3.2.3.2. HL ² Ligandının Sentezi	23
3.2.3.3. HL ³ Ligandının Sentezi	24
3.2.4. Komplekslerin Sentezi	25
3.2.4.1. [Cu(L ¹) ₂].H ₂ O Kompleksinin Sentezi	25
3.2.4.2. Co(L ¹) ₂ Kompleksinin Sentezi	26
3.2.4.3. [Ni(L ¹) ₂].2H ₂ O Kompleksinin Sentezi	27
3.2.4.4. [VO(L ¹) ₂].H ₂ O Kompleksinin Sentezi	28
3.2.4.5. [Zn(L ¹) ₂].2H ₂ O Kompleksinin Sentezi	29
3.2.4.6. [Cu(L ²) ₂].2H ₂ O Kompleksinin Sentezi	30
3.2.4.7. [Co(L ²) ₂].H ₂ O Kompleksinin Sentezi	31
3.2.4.8. [Ni(L ²) ₂].H ₂ O Kompleksinin Sentezi	32
3.2.4.9. [VO(L ²) ₂].2H ₂ O Kompleksinin Sentezi	33
3.2.4.10. [Zn(L ²) ₂].H ₂ O Kompleksinin Sentezi	34

3.2.4.11. [Cu(L ³) ₂].H ₂ O Kompleksinin Sentezi	35
3.2.4.12. [Co(L ²) ₂].2H ₂ O Kompleksinin Sentezi	36
3.2.4.13. [Ni(L ³) ₂].H ₂ O Kompleksinin Sentezi	37
3.2.4.14. [VO(L ³) ₂].2H ₂ O Kompleksinin Sentezi	38
3.2.4.15. [Zn(L ³) ₂].2H ₂ O Kompleksinin Sentezi	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	44
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	48
EKLER	49



ÖZET
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**2-AMİNO PRİDİN ESASLI SCHİFF BAZLARI İLE ONLARIN GEÇİŞ
METAL ŞELAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Cumali ÇELİK

KSÜ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Mehmet TÜMER

Yıl: 1999, Sayfa : 56

Juri : Yrd. Doç. Dr. Mehmet TÜMER
: Prof. Dr. Selahattin SERİN
: Yrd. Doç. Dr. Nurcan KURTOĞLU

Bu çalışmada, 5-nitrovanilin ve 2-aminopridin'in etanollü ortamda reaksiyonundan elde edilen yeni Schiff bazı ligandı, yine etanollü ortamda Pd/C (%10) ve hidrazinhidrat (%100) kullanılarak, N-(pridil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-amino benzilamin'e indirgendi. Oluşan bu amin bileşiği, 3-metoksi-4-hidroksibenzaldehyt, 4-dimetilaminobenzaldehyt ve 3,5-di-*t*-butil-4-hidroksibenzaldehyt bileşikleriyle ayrı ayrı reaksiyona sokulup, sırasıyla HL¹, HL², HL³ yeni Schiff bazı ligandları ve bunların Cu(II), Co(II), Ni(II), VO(IV) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligand ve kompleksler, elementel analiz, ¹H-(¹³C)-nmr, infrared, elektronik absorpsiyon spektral çalışmaları, molar iletkenlik ve magnetik süsseptibilite verileri ile karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu sentezlenen Schiff bazı ligandlarının azometin grubundaki azotun ve hidroksil grubundaki oksijenin metal ile koordinasyona girdiği, fakat pridin halkası azot atomunun metal iyonlarıyla koordinatif bir bağ oluşturmadığı gözlenmiştir. Ligandların kütle spektrum değerleri teklif edilen yapıları desteklemektedir. Ligand ve komplekslerin antimikrobiyal aktiviteleri farklı mikroorganizmalar üzerinde incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: 2-Amino pridin, Schiff bazı, metal kompleks, karakterizasyon.

ABSTRACT
MSc THESIS

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THERMAL STUDIES OF THEIR
TRANSITION METAL COMPLEXES WITH SCHIFF BASES DERIVED FROM
2-AMINOPYRIDINE**

Cumali ÇELİK

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Mehmet TÜMER

Year: 1999, pages : 56

Jury : Yrd. Doç. Dr. Mehmet TÜMER
: Prof. Dr. Selahattin SERİN
: Yrd. Doç. Dr. Nurcan KURTOĞLU

In this study, the Schiff base ligands derived from 5-nitrovanillin and 2-aminopyridine reduced to the N-(pyridyl)-2-hydroxy-3-methoxy-5-aminobenzylamine using Pd/C (10%) and hydrazine hydrate (100%) in etanolic media. New Schiff-base ligands derived from vanillin (HL¹), 4-dimethylaminobenzaldehyde (HL²), and 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzaldehyde (HL³) with N(Pyridyl)-3-methoxy-4-hydroxy-5-aminobenzylamine and their Cu(II), Ni(II), Co(II), VO(IV) and Zn(II) transition metal complexes have been synthesized and characterized by elemental analyses, electronic and ir spectra, molar conductance data, magnetic measurements and ¹H and ¹³C nmr spectra. The results indicated that the ligands coordinate through azomethine nitrogen and phenolic oxygen with the metal ions. In like manner, it was found that the pyridine and amine nitrogen atoms is not coordinated to the metal ions. The results of the ¹H and ¹³C nmr spectral data confirmed the suggested structure of the Schiff base ligands. The mass spectra results confirm the proposed structure of the ligands. The antimicrobial activity properties of the ligands and their metal complexes have been studied.

Key Words: 2-aminopyridine, Schiff base, metal complex, characterization.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmamda, çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet TÜMER'e ve bütün imkanları sağlayan K.S.Ü. Rektör Yardımcısı ve Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Selahattin SERİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmalarım sırasında, sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal aktivitelerinin araştırılması çalışmalarını yürüten Sayın Doç. Dr. Metin DIĞRAK'a, H- ve ¹³C-NMR spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Sayın Dr. Ferhan TÜMER'e magnetik moment ölçümlerinin yapılmasında kolaylık sağlayan F.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü elemanlarına teşekkür ederim.

K.S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü araştırma görevlileri Alper Tolga ÇOLAK, Hasan MART, Ökkeş DEMİR ve Esin PEKER'e tez yazımı sırasındaki yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmalarım sırasında maddi ve manevi yardımları ile bana destek veren eşime teşekkürü bir borç bilirim.

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. Schiff Bazı Ligandları ve Komplekslerinin Elementel Analiz Sonuçları

Çizelge 2. Schiff Bazı Ligandları ve Komplekslerinin IR Spektral Analiz Sonuçları

Çizelge 3. Ligand ve Komplekslerin Magnetik Moment, İletkenlik, Elektronik Spektral Değerleri

Çizelge 4. Schiff Bazı Ligandlarının Çeşitli Organik Çözücülerdeki Elektronik Spektral Değerleri

Çizelge 5. Ligandların ^1H -NMR Spektral Değerleri

Çizelge 6. Ligandların ^{13}C -NMR Spektrumu Kimyasal Kayma Değerleri

Çizelge 7. Schiff Bazı Ligandları ve Komplekslerinin Antimikrobiyal Aktivite Değerleri



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.2.1.2.1. Ftalimit oluşum reaksiyonu	4
Şekil 1.2.1.2.2. Ftalimitin alkali bazlarla tuz vererek çözünmesi	5
Şekil 1.2.1.2.3. Primer amin eldesi	5
Şekil 1.2.1.3.1. Aromatik nitro bileşiklerinin katalitik hidrojenlenmesi	5
Şekil 1.2.1.3.2. İndirgenmede Raney, Nikel kullanılması	6
Şekil 1.2.1.3.3. Amitlerin lityum alüminyum hidrürle indirgenmesi	6
Şekil 1.2.1.3.4. Pentanitrit'in katalitik hidrojenlenmesi	6
Şekil 1.4.1.3. Kararlı şelat halkaları	9
Şekil 2.1. Sentezlenen Schiff bazı metal kompleksi	10
Şekil 2.2. Sentezlenen Sn(II) ve Sn(IV) kompleksleri	11
Şekil 2.3. Katı faz reaksiyonlarıyla elde edilen ligandların yapıları	11
Şekil 2.4. Sentezlenen Cu(II) kompleksi	12
Şekil 2.5. Sentezlenen Schiff bazı ligandları	12
Şekil 2.6. Sentezlenen Schiff bazı ligandları	13
Şekil 2.7. Sentezlenen Schiff bazı metal kompleksleri	13
Şekil 2.8. Sentezlenen geçiş metal şelat kompleksi	14
Şekil 2.9. Sentezlenen ligandın Cd(II) kompleksi	15
Şekil 2.10. Sentezlenen ligandın alkol ortamındaki keto-Enol tautomeri	15
Şekil 2.11. Sentezlenen Schiff bazı ligandları	16
Şekil 2.12. Mononükleer metal kompleksleri	16
Şekil 2.13. Dinükleer metal kompleksi	16
Şekil 2.14. Sentezlenen UO ₂ (VI) kompleksi	17
Şekil 2.15. Sentezlenen Fe(II) kompleksi	17
Şekil 3.2.1.1. Yeni bir Schiff bazı sentezi	20
Şekil 3.2.1.2. Sentezlenen yeni Schiff bazının indirgenmesi	21
Şekil 3.2.3.1.1. HL ¹ ligandının sentezi	22
Şekil 3.2.3.1.2. HL ² ligandının sentezi	23
Şekil 3.2.3.1.3. HL ³ ligandının sentezi	24
Şekil 3.2.4.1.1. [Cu(L ¹) ₂].H ₂ O kompleksinin sentezi	25
Şekil 3.2.4.1.2. Co(L ¹) ₂ kompleksinin sentezi	26
Şekil 3.2.4.1.3. [Ni(L ¹) ₂].2H ₂ O kompleksinin sentezi	27
Şekil 3.2.4.1.4. [VO(L ¹) ₂].H ₂ O kompleksinin sentezi	28
Şekil 3.2.4.1.5. [Zn(L ¹) ₂].2H ₂ O kompleksinin sentezi	29
Şekil 3.2.4.1.6. [Cu(L ²) ₂].2H ₂ O kompleksinin sentezi	30
Şekil 3.2.4.1.7. [Co(L ²) ₂].H ₂ O kompleksinin sentezi	31
Şekil 3.2.4.1.8. [Ni(L ²) ₂].H ₂ O kompleksinin sentezi	32
Şekil 3.2.4.1.9. [VO(L ²) ₂].2H ₂ O kompleksinin sentezi	33
Şekil 3.2.4.1.10. [Zn(L ²) ₂].H ₂ O kompleksinin sentezi	34
Şekil 3.2.4.1.11. [Cu(L ³) ₂].H ₂ O kompleksinin sentezi	35
Şekil 3.2.4.1.12. [Co(L ²) ₂].2H ₂ O kompleksinin sentezi	36

Şekil 3.2.4.1.13. $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentezi	37
Şekil 3.2.4.1.14. $[\text{VO}(\text{L}^3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentezi	38
Şekil 3.2.4.1.15. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentezi	39
Şekil 4.1. HL^1 ve HL^3 ligandlarına ait intramoleküler H-bağı oluşumu	41
Şekil 4.2. Schiff bazı ligandlarının keto- enol tautomerik yapıları	42



1. GİRİŞ

Geçiş metalleri ile farklı donör gruplara sahip ligandların meydana getirdikleri kompleks bileşiklerin diğer bir adıyla koordinasyon bileşiklerinin yapı ve özelliklerinin incelenmesi, bilim ve teknikte gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

Günlük hayatımızda değişik yapı ve uygulama şekliyle karşımıza çıkmakta olan bu bileşikler geniş ve çok yönlü kullanım alanlarına sahiptirler. Boyarmadde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayiinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, 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 ve ark., 1987; Metzler ve Snell, 1952; Pesavento ve Soldi, 1983; Fay ve Howie, 1979; Meffin ve ark., 1977).

Koordinasyon bileşiklerinin öneminin artması, önemli biyolojik sistemlerin birer koordinasyon bileşiği olmasıyla da bağlantılıdır. Yaşamın devamı için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti de akciğerlere taşıyan kandaki hemoglobinin hemin prostetik grubu, demirin pirol sistemine bağlanarak oluşturduğu bir şelat bileşiğidir. Bitkilerin yeşil pigmenti olan ve fotosentez olayını katalizleyen klorofilde bir magnezyum pirol şelatıdır. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemleriyle meydana getirdikleri bir çok kompleksler, biyolojik sistemde katalizör görevi gören enzimleri oluştururlar. Bu katalizörler bazen canlı için çok tehlikeli olabilecek reaksiyonları başlatırlar. Bu reaksiyonlar biyolojik bünyedeki hücre büyüme hızını değiştirerek günümüzde kanser olarak adlandırılan hastalıklara neden olurlar. Koordinasyon kimyası bu tür reaksiyonlara sebep olabilecek komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına ışık tutmaktadır (Serin, 1980).

Koordinasyon bileşiklerinin analitik kimyadaki önemi de oldukça büyüktür. Organik ve anorganik ligandlarla metallerin verdikleri kompleksler birçok metalin nitel ve nicel tayinlerinde kullanılır. Örneğin; etilendiamin tetra asetik asit (EDTA) suyun sertliğinin giderilmesinde ve kalsiyum tayininde, dimetil glioksim (DMG) ise nikelin nicel ve nitel tayinlerinde oldukça seçici ve kullanışlıdır (Mortimer, 1985).

Geçiş metalleri ile elektron verici gruplara sahip ligandlardan meydana gelen komplekslerin reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi ve yapılarının aydınlatılması, koordinasyon kimyasının yanı sıra biyokimya, ilaç kimyası, polimer kimyası, boyarmaddeler ve tarım gibi birçok alanda önem kazanmaktadır. Bazı platin komplekslerinin kanser tedavisinde kullanılması ile ilgili araştırmalar, bu bileşiklere olan ilgiyi daha da artırmıştır (Bekaroğlu, 1972).

Koordinasyon bileşiklerinin sanayideki kullanım alanları da gün geçtikçe artmakta, boyarmaddeler ve lak sanayiinde büyük ölçüde kullanılmaktadır. Bir çok organik ligandın ve bunların metal komplekslerinin sentezi yapılarak, metal-şelat yapısındaki boyarmaddeler elde edilmiştir. Azo boyarmaddelerinin değişik metallere verdiği kompleks bileşikler çok kararlı ve haslıkları yüksek boyar maddelerdir. Günümüzde tekstil, gıda, plastik, oto boyası ve daha birçok alanda metal-şelat yapısındaki boyar maddeler kullanılmaktadır.

İyon değiştiriciler ve otooksidasyon katalizörlerinin birçoğu metal şelatlarıdır. Koordinasyon bileşikleri büyük ilerleme içinde olan polimerizasyon endüstrisinde de önemli yer tutarlar. Metal alkolatların hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerinin daha iyi kontrol edilebilir duruma getirilmesi amacıyla uygun şelatlaştırıcılarla modifiye

edilmesi sonucu yeni özelliklere sahip anorganik polimerlerin sentezleri gerçekleştirilmiştir (Schmidt, 1984).

Radyoaktif metallerin uzaklaştırılmasında, enzimleri inaktif kılmada, oksijen taşıyıcı olarak, metal iyonlarının titrasyonunda, kağıt kromatografisiyle amino asitlerin nicel tayinlerinde, metallerin saf olarak elde edilmesinde, peroksitlerin ve C vitamininin stabilize edilmesinde, bitkilerdeki bazı metal eksiklerinin giderilmesinde ve daha birçok alanda koordinasyon bileşikleri kullanılmaktadır (Bekaroğlu, 1972). Miyogloblin, ftalosiyanın ve vitamin B₁₂ de benzer öneme sahip koordinasyon bileşikleridir.

Koordinasyon bileşikleri teknikte, ilaç kimyasında boyarmadde olarak ve daha birçok alanda kullanıldığından büyük ölçüde üretilmekte, ayrıca yeni sentezlerin yapılması yönünde de yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Metal kompleks ve şelat bileşiklerin sentezi için, bir veya birkaç yöntem kullanılabileceği gibi, denenmemiş yeni bir yöntem aramak da gerekebilir. Ancak seçilecek yöntem ve teknik, elde edilmesi istenen maddeye bağlıdır.

1.1. Koordinasyon Kimyası

Koordinasyon kimyası, bütün kimya bilim dallarının kesim noktasında bulunan bir bilim dalıdır. Gelişmesi çoğu zaman bu bilim dallarının gelişmesine bağımlı kalmış ve gecikmiştir. Ayrıca geçen asrın bir ürünü olan valans bağ teorisinde, bu bilim dalının geç gelişmesinin bir başka nedeni olmuştur. Bu teoriye göre "her katyonun bir valans sayısı vardır ve o katyon bu valans sayısını tatmin edecek sayıda iyonla bileşik verebilir". Kısaca bu teori "koordinasyon sayısı" diye bir sayıyı tanıımıyordu. Halbuki bu sayı koordinasyon kimyasının temelini teşkil ediyordu.

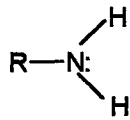
Koordinasyon kimyasının gelişmesini uzun yıllar engelleyen valans sayısı teorisi, nihayet asrın başlarında Alfred Werner tarafından aşılmış ve bir katyonun valans sayısından başka, bir de koordinasyon sayısının olabileceği gösterilmiştir. A. Werner'in 1893 yılında kendi adıyla öne sürdüğü teoriler koordinasyon bileşiklerinin bağ yapılarını açıklamada oldukça önemli bilgiler vermiş, Werner bu teoriler üzerinde 20 yıl çalışmış ve 1913 yılında Nobel ödülünü alan ilk Anorganik Kimyacı olmuştur. Werner'in ortaya attığı teoriler koordinasyon kimyasının temelini oluşturmuş, daha sonraları yapılan çalışmalarla Werner kuramı geliştirilmiş ve günümüzde de geçerliliğini korumuştur. Koordinasyon kimyasındaki esas gelişmeler 1940'lı yıllardan sonra görülmektedir.

Daha sonra G. N. Lewis tarafından valans ve koordinasyon sayılarının elektronik açıklamaları yapılmış ve N. V. Sidgwick tarafından da pek çok bileşiğin bağları açıklanmış ve böylece koordinasyon kimyasının önü açılmıştır. Ancak koordinasyon kimyası, teorik ve pratik esas gelişmesini 1945 yılından sonra yapmıştır. Bunun başlıca nedenleri, L. Pauling'in bağlar teorisi, instrumental metodların gelişmesi, susuz ortam reaksiyonlarının hız kazanması, atom pilleri ve uzay projelerinin ortaya atılması olmuştur. Zira atom pilleri ve uzay projeleri çok saf metallere ve bileşiklere ihtiyaç gösteriyordu ve bunlar da ancak koordinasyon bileşikleri üzerinden elde edilebiliyordu. Bu projeler ilk defa Amerika Birleşik Devletleri ve Sovyetler Birliği tarafından ortaya atıldığından, koordinasyon kimyası

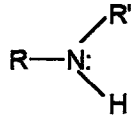
esas olarak bu ülkelerde gelişmiştir. Bunlar da atom pillerini ilk gerçekleştiren ve uzaya ilk giden ülkeler olmuştur (Gündüz, 1988).

1.2. Aminler

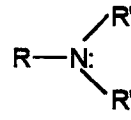
Aminler amonyaktaki bir, iki yada her üç hidrojenin organik gruplarla yer değiştirmesiyle türemiş ve bu nedenle amonyağa benzeyen organik bileşiklerdir. Amonyak gibi, aminlerde bazdır. Gerçekte, aminler doğada bulunan organik bazların en önemli grubunu oluştururlar. Aminler, azota bağlı bulunan organik grupların bir, iki yada üç tane olmasına göre; birincil, ikincil ve üçüncül olarak sınıflandırılırlar.



Birincil amin



İkincil amin



Üçüncül amin

Yukarıdaki bu yapılarda R grupları alkil veya aril olabilir.

Aminlerde azot atomu üç değerliklidir. Buna ilaveten azot bir ortaklaşmamış elektron çifti taşır. Bu nedenle azot orbitalleri sp^3 melezleşmiştir ve molekül geometrisi primidaldır. Bu geometriye göre, azota üç farklı grubun bağlı olması durumunda, ortaklaşmamış elektron çiftinin dördüncü grup gibi davranacağı göz önüne alınarak, bir aminin kiral olması gerekeceği düşünülebilir.

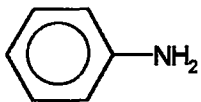
Aminler farklı birkaç yoldan adlandırılabilir. Genellikle basit aminler, azota bağlı bulunan alkil gruplarının adlarının arkasına amin kelimesi eklenerek adlandırılır. IUPAC sisteminde ise amino grubu, $-\text{NH}_2$, bir takı (bir başka atom veya grubun yerine geçen) olarak adlandırılır (Harlond, 1998).

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ Etilamin veya Aminoetan (IUPAC)

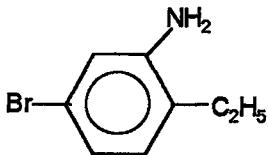
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ İzobutilamin veya 1-Amino-2-metilpropan (IUPAC)

$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_3$ Etil metilamin veya Metil aminoetan (IUPAC)

Aromatik aminler amino türevi olarak adlandırılır.

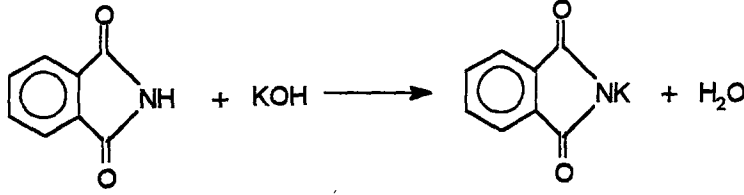


Anilin veya Fenil amin (IUPAC)



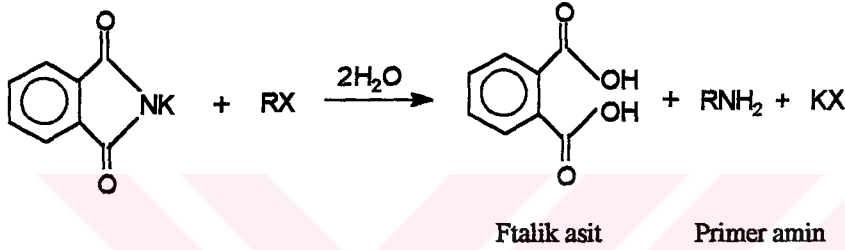
5-Brom-2-etil anilin veya 5-Brom-2-etil fenil amin (IUPAC)

Ftalimit asidik bir karaktere sahip olduğu için, alkali bazlarla tuz vererek çözünür (Heyns and Kalvodo, 1963).



Şekil 1.2.1.2.2. Ftalimitin alkali bazlarla tuz vererek çözünmesi

Bu tuz, nükleofilik etkiye sahiptir, alkil halojenürlerle etkileştiğinde alkil ftalimit oluşur. Meydana gelen bileşik asidik veya bazik ortamda hidroliz edildiği zaman primer amin elde edilir.

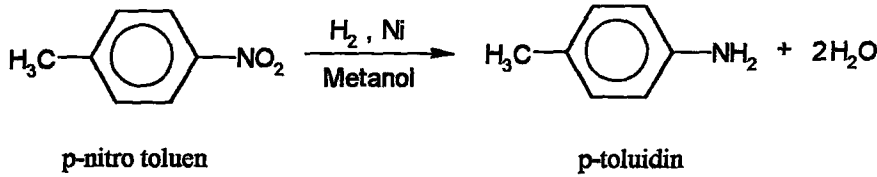


Şekil 1.2.1.2.3. Primer amin eldesi

1.2.1.3. Azotlu Bileşiklerin İndirgenmesinden

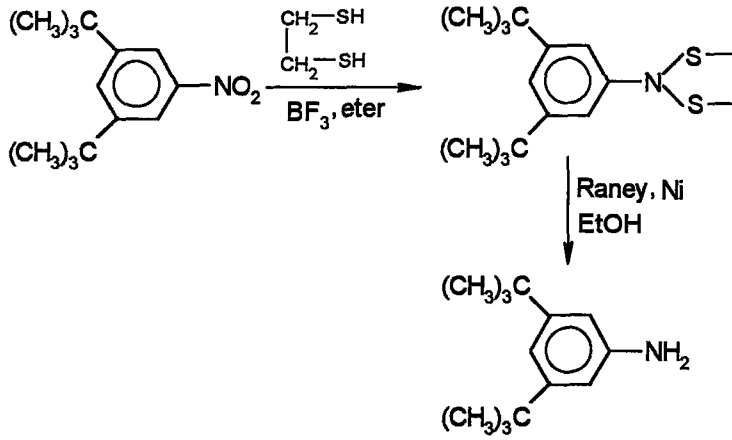
Aminlerde azot atomunun oluşturduğu bağlar ya N-H ya da N-C bağlarıdır. Bu bakımdan amonyak ya da aminlerde azot indirgenmiş durumdadır. Buna göre, daha üst yükseltgenme basamağındaki azot atomu içeren organik bileşikler, uygun indirgeyicilerle aminlere indirgenebilirler.

Aromatik birincil aminleri elde etmenin en iyi yolu, uygun nitro bileşiklerinin indirgenmesidir. Nitro grubu katalitik hidrojenlenme veya kimyasal indirgenme reaktifleriyle kolaylıkla indirgenir.



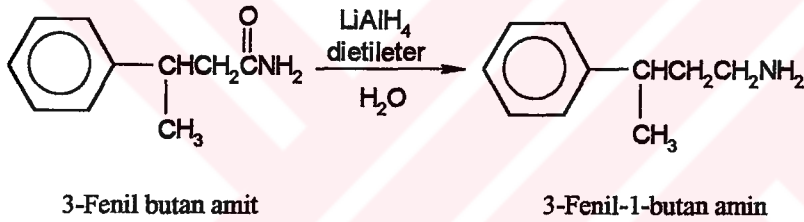
Şekil 1.2.1.3.1. Aromatik nitro bileşiklerinin katalitik hidrojenlenmesi

Kolaylığı ve temizliği bakımından en çok tercih edilen yöntem katalitik yöntemdir. Bu yöntemde, katalizör olarak yüksek basınçta Raney-Ni, düşük basınçta Pt kullanılır.



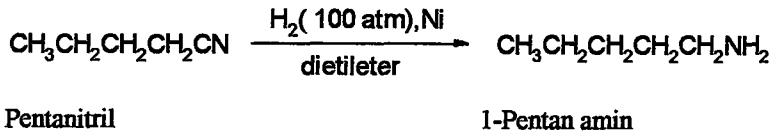
Şekil 1.2.1.3.2. İndirgemedede Raney, Nikel kullanılması

Amitler, lityum alüminyum hidrür ile aminlere indirgenebilir.



Şekil 1.2.1.3.3. Amitlerin lityum alüminyum hidrürle indirgenmesi

Nitrillerin (siyanürler) indirgenmesi ile birincil aminler elde edilir.

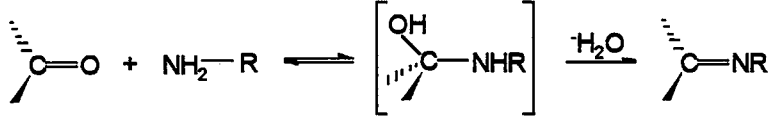


Şekil 1.2.1.3.4. Pentanitril'in katalitik hidrojenlenmesi

1.3. Schiff Bazları

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($>\text{C}=\text{N}$) olarak bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihilen hidroksil grubudur (Patai, 1970).

Amonyak, aminler ve diğer benzer bileşikler azot atomunda ortaklanmamış elektron çifti içerirler ve karbonil karbonuna karşı nükleofil olarak davranırlar. Örneğin, birincil aminler aşağıdaki gibi tepkimeye girerler.



İlk oluşan dörtyüzlü katılma ürünü bir yarıasetale benzer, ancak oksijenlerden birisinin yerine NH geçmiştir. Bu katılma ürünleri normalde kararlı değildirler. Su kaybederek karbon-azot arasında ikili bağ oluştururlar. Birincil aminlerle olan ürünlere iminler adı verilir. İminler oksijen yerine -NR grubunun geçtiği karbonil bileşiklerine benzerler. Bunlar bazı biyokimyasal tepkimelerde, özellikle pek çok enzimde bulunan amino grubuna karbonil bileşiklerinin bağlanmasında önemli ara üründürler (Harlond, 1998).

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil veya aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyonunda reaksiyon dengesi sulu ve kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır. α -Pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü, bu durumlarda başlangıçta teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerizasyon veya polimerizasyon reaksiyonlarına dönüşebilirler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

α -Pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonla teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin kondensasyon yapabilirler.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlere nazaran sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıyla açıklanabilir.

İminlerin hidroliz ve kondenzasyon hızlarına asitin etkisinden, mekanizma hakkında çok sayıda ipucu çıkarılmıştır. Genel olarak kondenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizsiz) pH'dan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondenzasyon hızı asiditenin artmasıyla artar. İminlerin teşekkülünde kuvvetli asitlerden kaçınılmalıdır. Çünkü zayıf asitlerle iyi sonuçlar alınabilmektedir.

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici süstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler. Azometinler anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması, bunların izolasyonunu hemen hemen imkansız kılar (Şener, 1999).

1.4. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

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

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

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

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

Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında (Howell ve Wallis, 1988; Singh ve Rana, 1986), bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak (Tarafder ve Miah, 1986) kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında (Smith ve ark., 1990), polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak (Allan ve ark., 1992) ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır.

1.4.1. Metal Komplekslerinin Kararlılığı

Bazı hallerde ligandın durumu kararlı bir kompleksin oluşmasını önler ve kararsız veya az kararlı bileşikler meydana gelir. Nispeten zayıf metal komplekslerinin meydana gelmesi ve ayrışması metal-enzim sistemlerinin kimyasına benzemektedir. Metal komplekslerinin kararlılığına etki eden başlıca faktörler aşağıda belirtilmiştir.

1.4.1.1. Donör ve Akseptör Atomların Nispi Kararlılığı

Metal iyonları Lewis asitleri olduğundan, donör atomun bazik gücü metal donör atom bağına uygun olmalıdır. Donör atom, metal iyonu ile birlikte göz önüne alınmalıdır. Akseptör metal iyonlarının verdiği kompleksler, azot, oksijen ve flor gibi daha küçük donör atomlu kararlı kompleksler ve fosfor, sülfür ve klor gibi daha

büyük donör atomlu kararlı kompleksler olarak iki sınıfa bölünebilir. Birkaç farklı donör atom ihtiva eden bir ligand bulunduran kompleksler için, basit bir sınıflama yapmak çok yararlı bir yol değildir.

1.4.1.2 Şelat Etkisi

Birçok kantitatif çalışma metal-şelat komplekslerinin benzer monodentat ligandlardan daha fazla kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir (K.K. Mohammed and C. Krishnakumar,1993). Şelat halkaları basit süstitüsyon reaksiyonuna göre metal komplekslerinin kararlılığını azaltmada önemli bir rol oynarlar. Co(III) amin kompleksleri inert olmasına rağmen, benzer Co(II) ve Ni(II) kompleksleri inert değildir.

1.4.1.3. Şelat Halkalarının Şekli ve Büyüklüğü

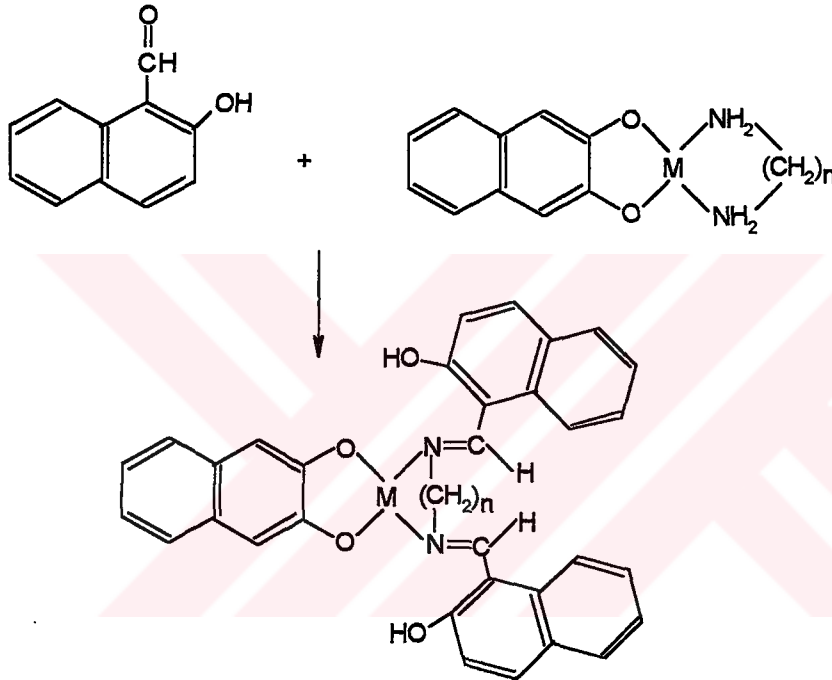
Beş ve altı üyeli şelat halkaları en yaygın ve genellikle en kararlı olan halkalardır. Rezonans durumunun olduğu doymamış beş ve altı üyeli halkalarda, halkadaki atomların tümü koplannerdir. Mesela aşağıdaki komplekslerde bu durum geçerlidir.



Şekil 1.4.1.3. Kararlı şelat halkaları

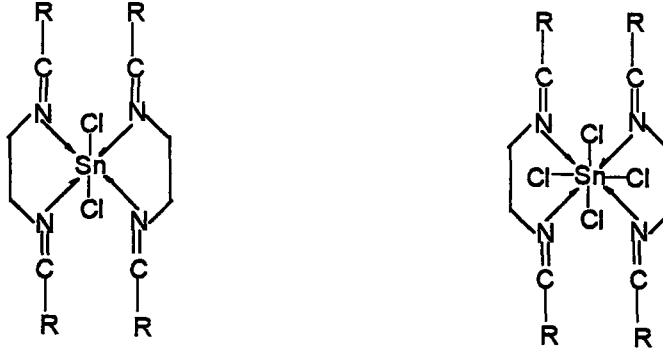
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

THAKER, B. T. ve ark., (1986); katekol ve 2,3-dihidroksi naftalin'in Cu(II) ve Ni(II) metalleriyle etilendiamin veya propilendiamin'le reaksiyonundan teplate etki ile sentezler yapmışlardır. Daha sonra bu ligandlar 2-hidroksi-1-naftaldehit'le reaksiyona sokularak Schiff bazı kompleksleri şeklinde sentezlenmiştir (Şekil 2.1). Bu bileşiklerin yapıları molar iletkenlik, magnetik ve spektral çalışmalarla aydınlatılmıştır. 2-Hidroksi-1-naftaldehit'in etilendiamin veya propilendiamin'le koordinasyonu sonucunda bidentat bir ligand gibi davrandığı tespit edilmiştir. Bunun yanında 2-hidroksi-1-naftaldehit üzerindeki hidroksil gruplarının koordinasyona katılmadığı belirlenmiştir.



Şekil 2.1. Sentezlenen Schiff bazı metal kompleksi

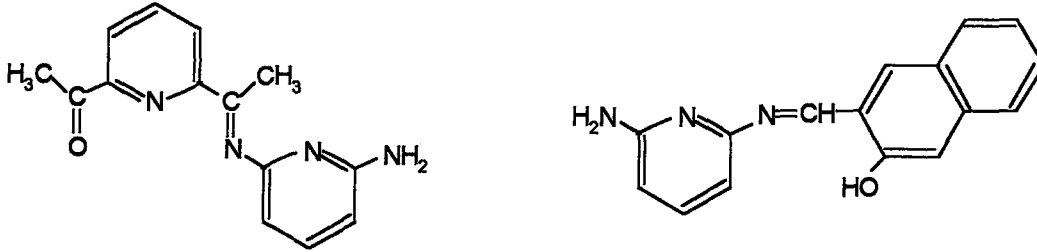
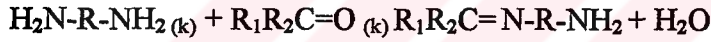
VARSHNEY, A. ve ark., (1986); benzil'in alkoldeki çözeltisini asidik ortamda etilendiamin ve 1,2-propilendiamin'le reaksiyona sokarak Schiff bazı ligandları sentezlemişlerdir. Daha sonra bu ligandların Sn(II) ve Sn(IV) kompleksleri yapılarak elementel analiz, iletkenlik ölçümleri, molekül ağırlığı tayini, elektronik, infrared ve multi nükleer magnetik rezonans (^1H , ^{13}C ve ^{119}Sn) spektral çalışmalarıyla karakterize edilmiştir. DMF'deki iletkenlik ölçümüyle, elektrolit olmadıkları tespit edilmiştir. Rast Camphor metodu ile komplekslerin monomerik bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin sentezinde Sn(II)klorür ve Sn(IV)klorür tuzları kullanılmış olup, komplekslere ait yapılar Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Sentezlenen Sn(II) ve Sn(IV) kompleksleri

EL-SAIED, F.A., (1988); 2,6-diaminopridin, karbohidrazid ve 2,6-diamino-4-kloropridin'in (1:1) oranda 2-hidroksi-1-naftaldehit, 2,4-dihidroksi benzaldehit ve 2,6-diasetilpridin'le katı fazdaki ısısal reaksiyonlarından Schiff bazları sentezlemiştir. Bu katı faz reaksiyonları sonucu elde edilen ligandlar elementel analiz, infrared spektrumları ve diferansiyel termal analiz (DTA) sonuçlarıyla karakterize edilmişlerdir. Ayrıca DTA kalorigram değerlerinden her reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

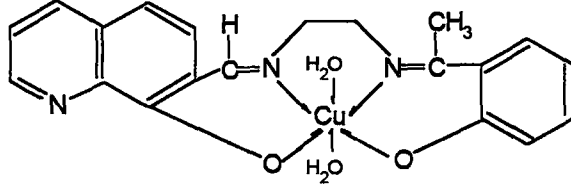
Bu çalışmayla, katı fazdaki diamin bileşikleriyle yine aynı fazdaki keto bileşiklerinin termal metod reaksiyonundan Schiff bazlarının sentezlenebileceği gösterilmiştir. Sentezlenen ligandların teklif edilen yapıları Şekil 2.3'de görülmektedir.



Şekil 2.3. Katı faz reaksiyonlarıyla elde edilen ligandların yapıları

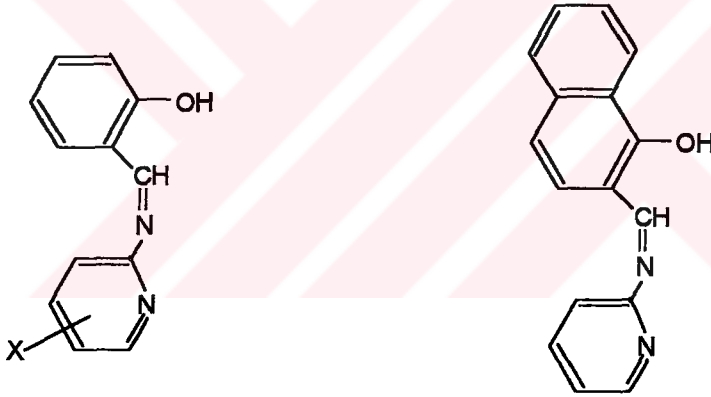
PATEL, V.K. ve ark., (1988); 7-Formil-8-hidroksi kinolin'in çeşitli hidroksi keto türevleri ve etilendiamin'le reaksiyonundan Schiff bazlarını ve onların Cu(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezlemiştir. Bu ligand ve komplekslerin spektral, magnetik ve antifungal çalışmaları yapılmıştır. Schiff bazı komplekslerinin antifungal aktiviteleri, ligandı üzerindeki hidroksil grublarına bağlı olduğundan bu çalışmada fenil ve heterosiklik halka üzerinde hidroksil grubu ihtiva eden bileşikler kullanılmıştır. Sentezlenen bu komplekslerin antifungal çalışmaları sonucu patates,

mısır ve buğdayın büyümesine etkili olabileceği belirtilmiştir. Sentezlenen bakır kompleksi Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Sentezlenen Cu(II) kompleksi

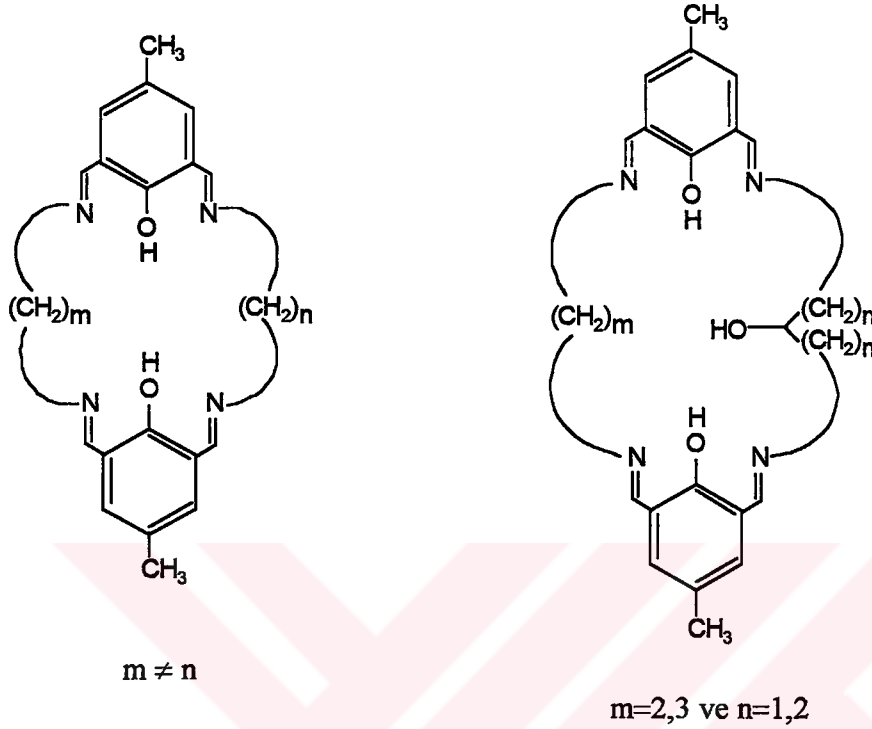
AYAD, M.N. ve ark., (1991); 2-amino ve 3-aminopridin ve türevlerinin salisilaldehit ve o-hidroksinaftaldehit ile kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazları ve onların bakır(II) komplekslerini sentezlemiştir. Bu Schiff bazı ligand ve kompleksleri elementel analiz, IR ve elektronik absorpsiyon spektrumları ve diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Elde edilen veriler iki tip kompleksin oluştuğunu, bunlardan birisinde metal:ligand oranının 1:1, diğerinde ise 1:2 olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu iki tip kompleksin termal analiz çalışması yapılmış ve farklı termal özelliklere sahip oldukları gözlenmiştir. Sentezlenen ligandlar Şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Sentezlenen Schiff Bazı ligandları

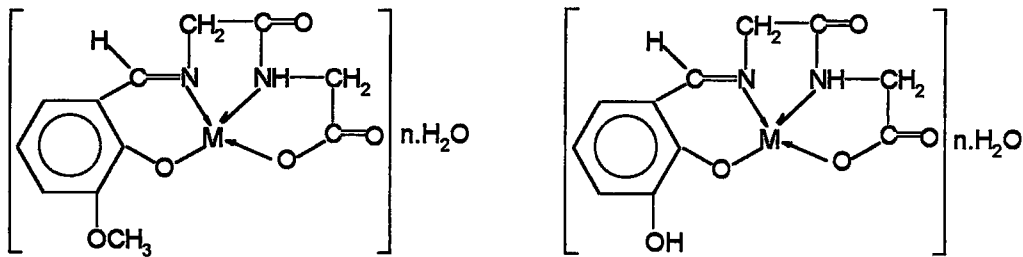
TADOKORO, M. ve ark., (1992); 2,6-di-formil-4-metilfenol'ü bir diamin (etilendiamin veya 1,3-propandiamin) bileşiği ve bir diaminoalkol (1,3-diaminopropan-2-ol veya 1,5-diaminopentan-3-ol) bileşiğiyle ayrı ayrı reaksiyona sokup daha sonra bunların bakır(II), kurşun(II) ve karışık metali (Cu-Pb) komplekslerini sentezlemiştir. Makrosiklik yapıdaki bu komplekslerde metallerin iki farklı şekilde koordinasyona girdikleri gözlenmiştir. Etilendiamin ve 1,3-diaminopropan-2-ol'ü Cu-Pb komplekslerinin X-ray analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucu bakır metalinin planar yapıda ve koordinasyon sayısının dört olduğu belirlenmiştir. Kurşun metalinin ise perklorat iyonu ile de koordinasyona girerek koordinasyon sayısının beş olduğu ve bir dimetilformamit molekülüyle birlikte koordinasyon sayısının yedi olduğu tespit edilmiştir. 1,3-diaminopropan-2-ol'le

yapılan komplekste Pb metali alkolik oksijenin yalnız biriyle koordinasyona giren 1,5-diamimopentan-3-ol'lü komplekste alkolik oksijeninin ikisiyle de koordinasyona girdiği belirlenmiştir. Sentezlenen bazı ligandlara ait yapılar Şekil 2.6'da görülmektedir.



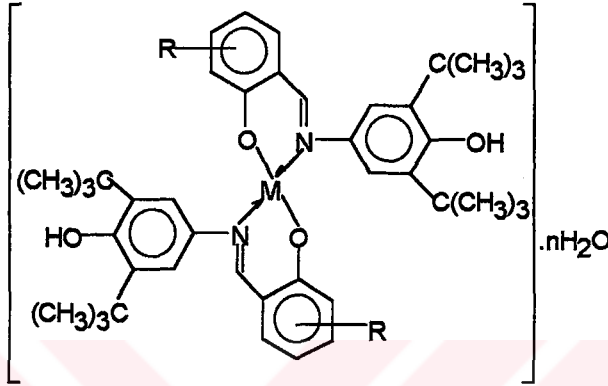
Şekil 2.6. Sentezlenen Schiff Bazı ligandları

ZİSHEN, W. ve ark., (1993); N-4-hidroksi-glisilglisin ve N-o-vanilal-glisilglisin Schiff bazları ile bunların Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenerek molar iletkenlik ve antifungal aktiviteleri incelenmiştir. Ligandın kuadridentat bir kompleks oluşturmak için merkez metal iyonuna amid azotu, imin azotu, fenolik oksijen ve karboksil oksijeni üzerinden koordine olduğu görülmüştür. Komplekslerin yapıları Şekil 2.7'de görülmektedir.



Şekil 2.7. Sentezlenen Schiff Bazı metal kompleksleri

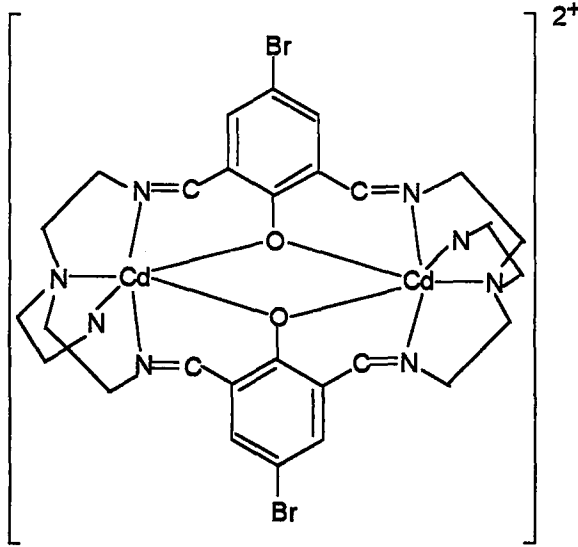
TÜMER, M. ve ark., (1997); 3,5-di(tert-butil)-4-hidroksianilin bileşimini sentezleyerek, 3-hidroksi ve 3,4-dihidroksi salisilaldehit türevleri ile reaksiyonundan iki adet yeni Schiff bazı ve bu Schiff bazlarının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligandlar ve kompleksleri elementel analiz, magnetik moment, IR, elektronik absorpsiyon spektrumları, molar iletkenlik, ^1H , ^{13}C -NMR spektrumları yardımıyla karakterize edilmiştir. Hidrate su içeren kompleks bileşiklerin termal incelemeleri, hidrate suyun kaybedilmesi ile birlikte organik ligand kısmının bozunarak metal oksitlere dönüştüğünü göstermiştir. Sentezlenen komplekslere ait teklif edilen genel yapı Şekil 2.8'de görülmektedir.



R= 3, 4-OH (LH), 4,6-OH (L¹H)
M= Pd(II), VO(IV), Zn(II)
n= 1 veya 2

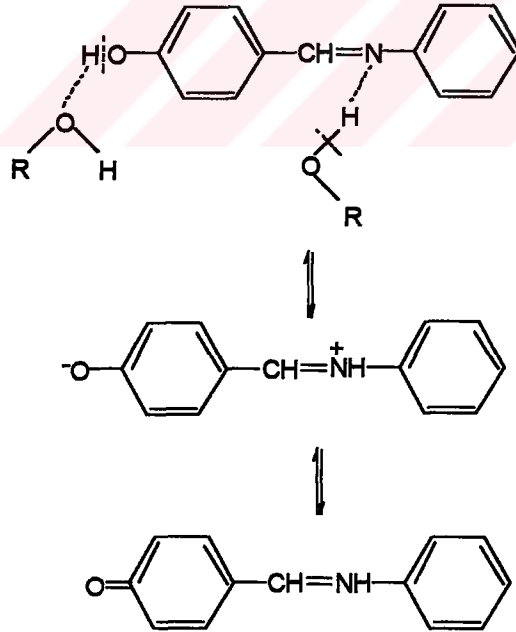
Şekil 2.8. Sentezlenen metal şelat kompleksleri

XU. Y. X. Ve ark., (1998); *Tris*(2-aminoetil)amin'in (2:2) oranında 2,6-di-formil-4-bromo-fenol'le reaksiyonundan yeni bir Schiff bazı elde etmişlerdir. Daha sonra bu Schiff bazı, kadmiyum klorat heksahidrat'la bir Schiff bazı kompleksi olarak sentezlenmiştir (Şekil 2.9). Elde edilen bu kompleksin kristal yapısının X-ray metoduyla monoklinik bir yapıda olduğu tespit edilmiştir. İki mol kadmiyum(II) iyonu ile ligandın fenoksi oksijeni atomları arasında köprüsel bağlar meydana gelmiştir. Her Cd(II) iyonu bir N₄O₂ tipli koordinasyon küresi içinde olup, trigonal bipiramidal yapı göstermiştir. Fenoksi oksijenlerin ve termal amino gruplarının koordinasyonu sonucu kompleksin kararlılığı artmıştır.



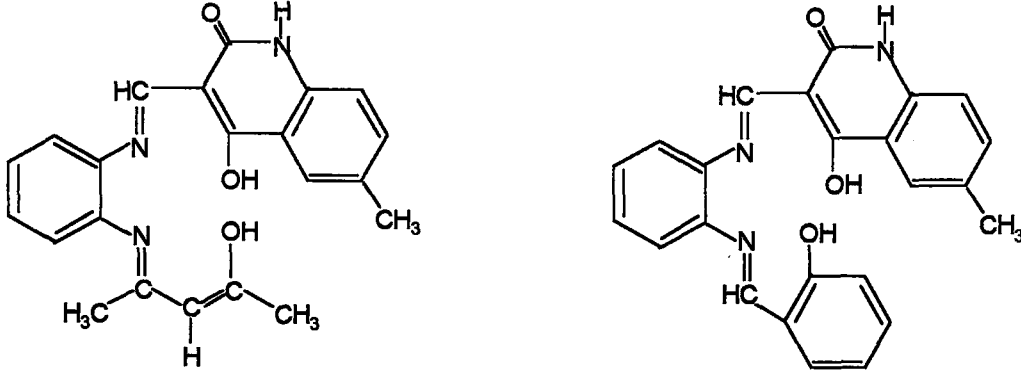
Şekil 2.9. Sentezlenen ligandın Cd(II) kompleksi

HERZFELD, R. ve ark., (1999); N-(2-hidroksi-1-naftiliden)anilin, N-(2-hidroksibenziliden)amin ve N-(4-hidroksibenziliden)anilin türevlerinin çeşitli çözücüler içerisinde absorpsiyon spektrumları alınıp çözücü etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada belirtilen ligandların keto-enol tautomer denge sabitleri, çözücülerin asitliği veya bazlığının karakteristik E_T ve B_{KT} parametreleriyle tanımlanmıştır. Çözücü molekülleri ile Schiff bazı ligandının etkileşimi Şekil 2.10'da görülmektedir.



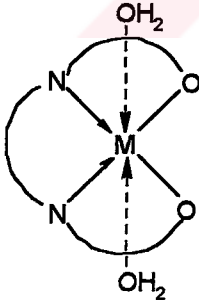
Şekil 2.10. Ligandın alkol ortamındaki keto-enol tautomeri

EMARA, A.A., (1999); 3-[o-aminofeniliminometil]-4-hidroksi-6-metil-2-kinolon Schiff bazının asetilaseton ve salisilaldehit'le reaksiyonundan iki yeni Schiff bazı ve onların Cu(II), Ni(II), UO₂(VI) ve Fe(III) kompleksleri sentezlenmiştir. Bakır(II) ve nikel(II) kompleksleri sentezlenirken Cu(II) ve Ni(II)'nin farklı tuzları da kullanılmıştır. IR, UV-visible, kütle spektrumları ve magnetik moment ölçümleriyle bu yapılar karakterize edilmiştir. Sentezlenen Schiff bazı ligandları Şekil 2.11'de görülmektedir.

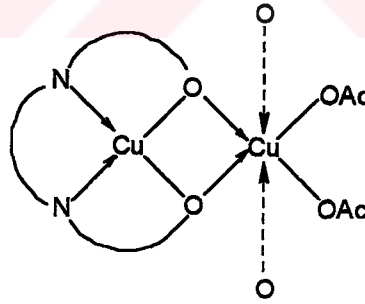


Şekil 2.11. Sentezlenen Schiff Bazı ligandları

Cu(II) ve Ni(II) kationlarının liganlara N₂O₂ şeklinde koordine olduğu görülmüştür. Mononükleer bakır(II) kompleksleri (Şekil 2.12) kare-düzlem geometrik yapıda olup, binükleer bakır(II) kompleksleri (Şekil 2.13) ise kare-düzlem veya oktahedral geometrilerde olabilmektedir. Yine diamagnetik nikel(II) komplekslerinin geometrileri kare-düzlem, paramagnetik nikel(II) komplekslerin ki ise kare-düzlem veya oktahedraldir.

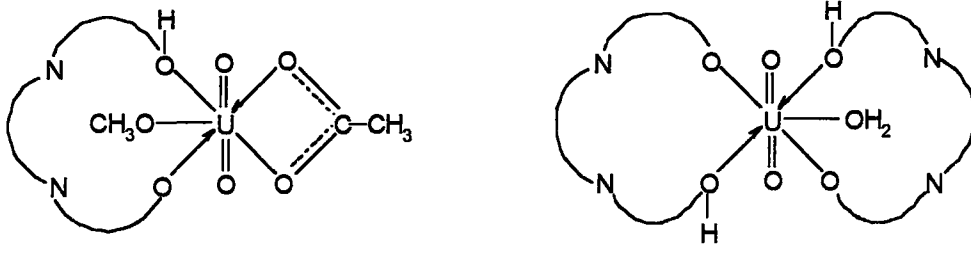
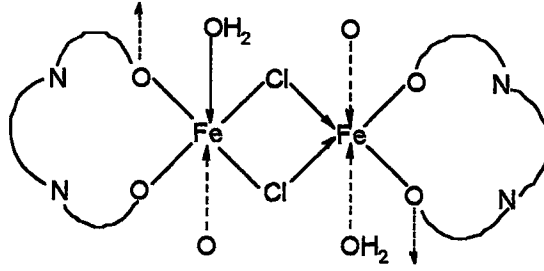


Şekil 2.13. Mononükleer yapı



Şekil 2.13. Dinükleer yapı

UO₂(VI) ve Fe(III) iyonları, ligandların en dıştaki O-O atomlarıyla koordinasyona girmektedir. Asetilaseton'lu uranil komplekslerinde UO₂(VI), iki mol ligandla reaksiyona girerken, salisil aldehit'li uranil komplekslerinde bir mol ligandla reaksiyona girmiştir (Şekil 2.14). Binükleer Fe(III) komplekslerinde her Fe(III) kationuna sadece bir ligand molekülü bağlanıp ve iki Fe(III) kationu etrafında iki klor atomuyla köprü oluşturmaktadır (Şekil 2.15). Uranil kompleksleri pentagonal bipramidal iken Fe(III) kompleksleri oktahedraldir.

Şekil 2.14. Ligandların $UO_2(VI)$ kompleksleriŞekil 2.15. Sentezlenen $Fe(III)$ kompleksinin yapısı

TÜMER, M. ve ark., (1999); Çeşitli Schiff Bazları ve 1,10-fenantrolin ile karışık-ligandlı $Cu(II)$ kompleksleri hazırlamışlar ve elementel analiz, elektronik ve infrared spektral data, magnetik moment ve molar iletkenlik verileri ile karakterize edilmiştir. Schiff bazları bidentat ligandlar gibi davranmakta olup ve bazı ligandlarının $Cu(II)$ kompleksleri binükleer yapıya sahiptirler. Tüm kompleksler için elde edilen iletkenlik verileri bir elektrolit için beklenen değerler ile uyuşmadığından elektrolit özellik göstermemektedirler. Bazı ligand ve komplekslerin antimikrobiale aktiviteleleri *Bacillus megaterium* ve *Candida tropicalis*'e karşı test edilmiştir. Ligandların çözültideki yapılarını aydınlatmak için, 1H ve ^{13}C -NMR spektrumları kaydedilmiştir. Bütün komplekslerin termal özellikleri DTA ve TGA teknikleriyle incelenmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

5-Nitrovanilin; Fluka firmasından temin edilmiş olup, *N*-(pidil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-nitro-benzaldimin sentezinde kullanılmıştır.

2-Aminopridin; Bu madde Fluka firmasından temin edilmiş olup, *N*-(pidil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-nitro-benzaldimin sentezinde kullanılmıştır.

Vanilin; Merck firmasından temin edilmiş olup, HL¹ Schiff bazı sentezinde kullanılmıştır.

4-dimetilamino benzaldehit; Merck firmasından temin edilmiş olup, HL² Schiff bazı sentezinde kullanılmıştır.

3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksi benzaldehit; Fluka firmasından temin edilmiş olup, HL³ Schiff bazı sentezinde kullanılmıştır.

Pd/C (%10); Merck firmasından temin edilmiş olup, *N*-(pidil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-amino-benzilamin sentezinde kullanılmıştır.

Hidrazin Hidrat (%100); Carlo Erba firmasından temin edilmiş olup, *N*-(pidil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-amino-benzilamin sentezinde kullanılmıştır.

CHCl₃; Merck firmasından temin edilmiş olup, ligandların ve komplekslerin çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.

DMF; Merck firmasından temin edilmiş olup, ligandların ve komplekslerin çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.

DMSO; Merck firmasından temin edilmiş olup, ligandların ve komplekslerin çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.

THF; Merck firmasından temin edilmiş olup, ligandların ve komplekslerin çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.

Metil Alkol; Merck firmasından temin edilmiş olup, çözücü olarak kullanılmıştır.

Etil Alkol; Merck firmasından temin edilmiş olup, çözücü olarak kullanılmıştır.

Hekzan; Merck firmasından temin edilmiş olup, ligandların ve komplekslerin çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.

Toluen; Merck firmasından temin edilmiş olup, ligandların ve komplekslerin çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.

Heptan; Merck firmasından temin edilmiş olup, ligandların ve komplekslerin çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.

Aseton; Merck firmasından temin edilmiş olup, ligandların ve komplekslerin çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.

Dioksan; Merck firmasından temin edilmiş olup, ligandların ve komplekslerin çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.

Tüm metal asetatlar; Merck firmasından temin edilmiş olup, komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır.

VOSO₄.5H₂O; Fluka firmasından temin edilmiş olup, vanadyum komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Aletler

İnfrared (IR) Spektrofotometresi: Shimadzu 8300 FT-IR, K.S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, K.Maraş.

Ultraviole-Visible (UV-Vis) Spektrofotometresi: Shimadzu 160 A, K.S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, K.Maraş.

Nükleer Magnetik Rezonans (^1H ve ^{13}C -NMR) Spektrofotometresi: Varion XL-200 NMR, A.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Erzurum.

Magnetik Süsseptibilite Ölçümü: Gouy metodu ile standart olarak $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ kullanıldı, F.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Elazığ.

Kütle Spektrofotometresi: EL Vg Zab Spektrofotometresi, TÜBİTAK.

Elementel Analiz: Carlo Erba 1106 (C,H,N), Elementel Analiz Cihazı, E.Ü Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Kayseri.

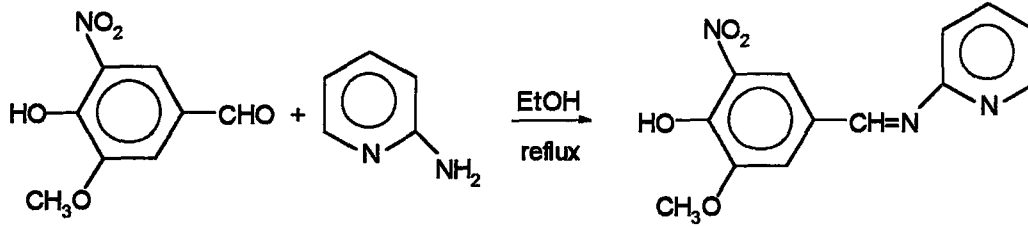
İletkenlik Ölçümü: Toa Conductivity Meter 405, DSİ, K.Maraş.

Termal Analiz: Shimadzu DTA-TG, 50 H Model, F.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Elazığ.

3.2. Metod

3.2.1. *N*-(Pridil)-3-Metoksi-4-Hidroksi-5-Nitro-Benzaldimin Bileşiğinin Sentezi

0.591 g (0.003 mol) 5-nitrovanilin 20 mL etil alkolde çözülmüştür. Bu çözelti üzerine yine 20 mL etil alkolde çözülen 0.282 g (0.003 mol) 2-amino pridin çözeltisi ilave edilerek karıştırılmıştır. Karıştırma işlemine 80 °C'de 3-4 saat kadar devam edilmiştir. Bu süre sonunda turuncu renkli kristaller oluşmuştur. Oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakılan ürün süzülerek, hekzanla yıkanmıştır. Vakum desikatöründe kurutulmuştur. Verim: %87, E.N.: 128 °C, M.A.: 274 g/mol (Şekil 3.2.1).

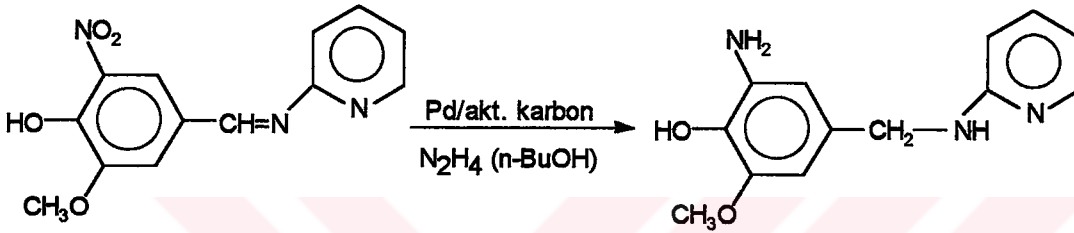


Şekil 3.2.1. Yeni bir Schiff bazı eldesi

Sentezlenen turuncu renkli Schiff bazı, etanol, metanol, kloroform gibi polar organik çözücülerde tamamen çözünmektedir. Fakat benzen, toluen, hekzan, heptan gibi apolar organik çözücülerde az çözünmektedir.

3.2.2. *N*-(Pridil)-3-Metoksi-4-Hidroksi-5-Amino-Benzilamin Bileşiğinin Sentezi

0.556 g (0.002 mol) *N*-(pridil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-nitro-benzaldimin 100 mL etil alkolde çözümlenerek 80 °C'ye kadar ısıtılan bu çözeltiye 0.70 g Pd/C (%10) ilave edilip karıştırılmıştır. Aynı sıcaklıkta geri soğutucunun üzerinden bu karışım içerisine yavaş yavaş 20 mL hidrazin hidrat (%100) eklenmiştir. Karışım 50 dakika reflux edildikten sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra bu karışım süzülerek, süzüntü evaporatörde etil alkol kalmayınca kadar destilasyon işlemi devam etmiştir. Oluşan kirli sarı rengine sahip madde kloroform ile ekstrakte edilerek, buzdolabında dinlenmeğe bırakılmıştır. Bu süre sonunda oluşan açık sarı renkli kristaller süzülerek hekzan ile yıkanmış ve desikatörde kurutulmuştur. Verim: %85.4, E.N.: 145 °C, M.A.: 245 g/mol (Şekil 3.2.2).



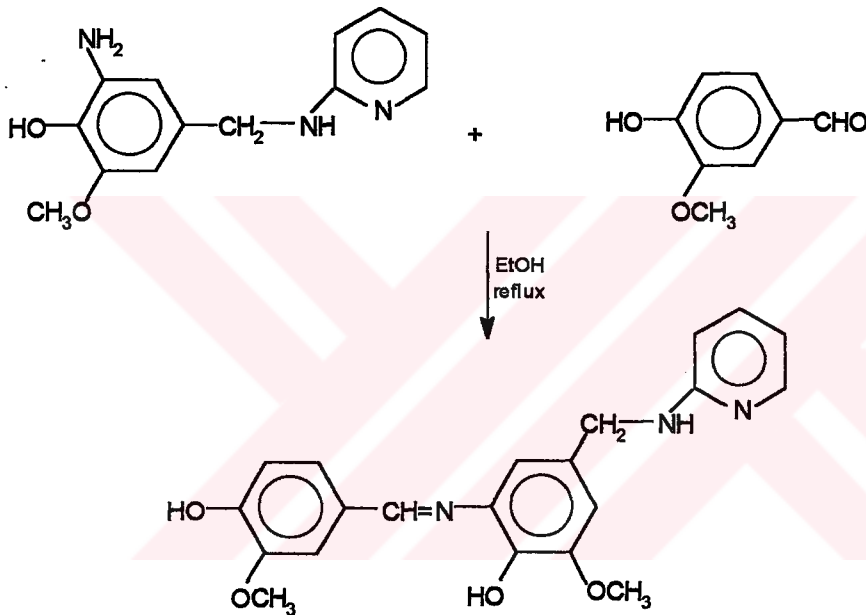
Şekil 3.2.2. Yeni sentezlenen Schiff bazının indirgenmesi

Sentezlenen açık sarı renkli Schiff bazı, etanol, metanol, kloroform gibi polar organik çözücülerde iyi çözünmektedir. Fakat benzen, toluen, hekzan, heptan gibi polar olmayan organik çözücülerde çözünmektedir.

3.2.3. Ligandların Sentezi

3.2.3.1. [N-(Pridil)-2-Hidroksi-3-Metoksi Benzilamin]Vanilinaldimin (HL¹)

1.225 g (0.005 mol) *N*-(pridil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-amino-benzilamin 30 mL etanolde çözülmüş ve hazırlanan bu çözelti üzerine 0.760 g (0.005 mol) vanilin'in etanoldeki (20 mL) çözeltisi ilave edilerek karıştırılmıştır. Karıştırma işlemine 80 °C'de 2-3 saat kadar devam edilmiştir. Karışım daha sonra oda sıcaklığında 2 saat kadar dinlenmeğe bırakılmıştır. Bu süre sonunda açık sarı renkli kristaller oluşmağa başlamıştır. Oluşan kristaller süzülerek, etil alkolden tekrar kristallendirilmiş ve vakum desikatöründe kurutulmuştur. Verim: %75.4, E.N.: 194 °C, M.A.: 379 g/mol (Şekil 3.2.3.1).



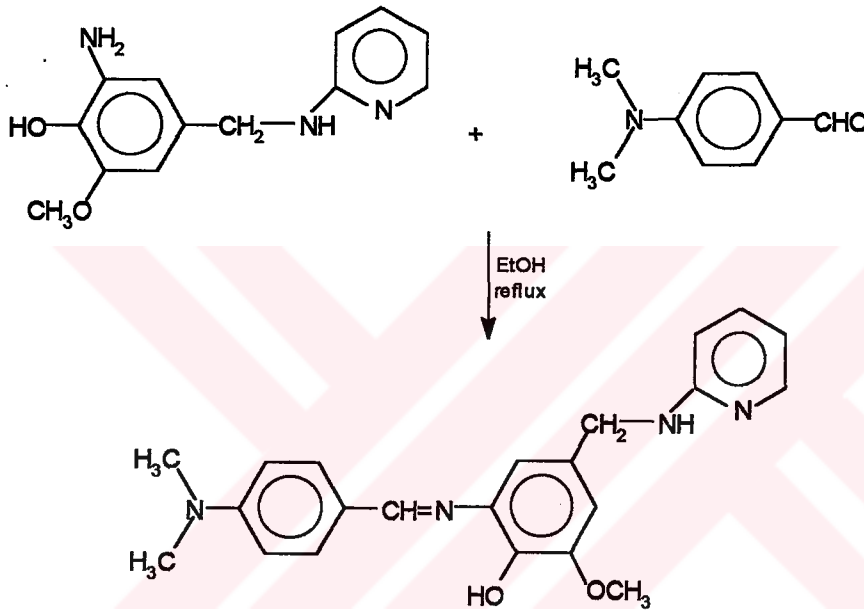
Şekil 3.2.3.1. HL¹ ligandının sentezi

Sentezlenen açık sarı renkli HL¹ ligandı, etanol, metanol, kloroform, aseton, DMF ve DMSO gibi polar organik çözücülerde çözünmektedir. Fakat benzen, toluen, hekzan, heptan gibi apolar organik çözücülerde az çözünmektedir.

HL¹ ligandının elementel analiz sonuçları Çizelge 1'de, infrared absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 2'de, etil alkol ortamı ve farklı çözücü ortamındaki elektronik absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 3 ve 4'de, ¹H- ve ¹³C-NMR spektrum değerleri Çizelge 5 ve 6'da verilmiştir.

3.2.3.2. [N-(Pridil)-2-Hidroksi-3-Metoksi Benzilamin]-4-Dimetilamino Benzaldimin (HL²)

1.225 g (0.005 mol) *N*-(pridil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-amino-benzilamin 30 mL etanolde çözülmüş ve bu çözelti üzerine 0.745 g (0.005 mol) 4-dimetilamino benzaldehit'in etanoldeki (20 mL) çözeltisi ilave edilerek karıştırılmıştır. Karıştırma işlemine 80 °C'de 2-3 saat kadar devam edilmiştir. Karışım daha sonra oda sıcaklığında 2 saat kadar dinlenmeğe bırakılmıştır. Bu süre sonunda sarı renkli kristaller oluşmuştur. Oluşan kristaller süzülerek, etil alkolden tekrar kristallendirilmiş, vakum desikatöründe kurutulmuştur. Verim: %80.1, E.N.: 192 °C, M.A.: 376 g/mol (Şekil 3.2.3.2).



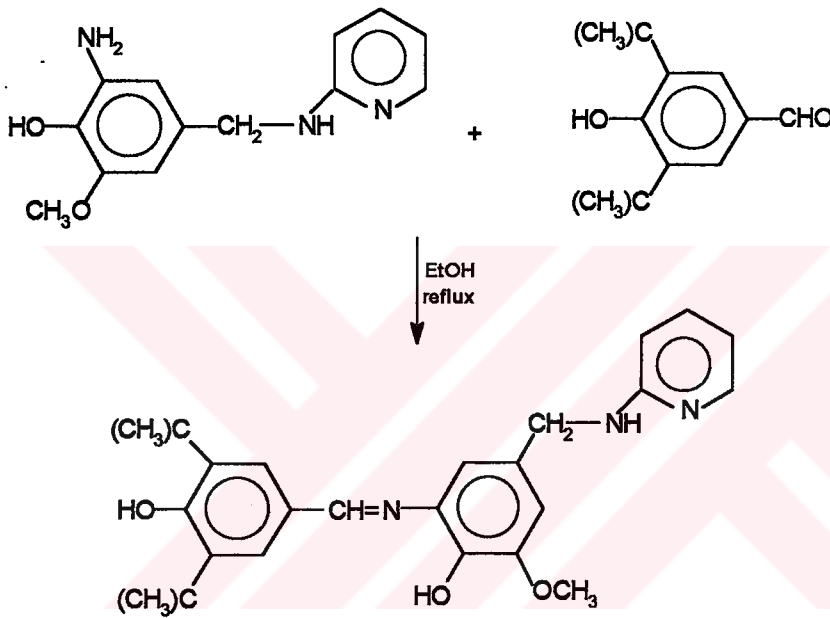
Şekil 3.2.3.2. HL² ligandının sentezi

Sentezlenen sarı renkli HL² ligandı, etanol, metanol, kloroform, aseton, DMF ve DMSO gibi polar organik çözücülerde çözünmektedir. Fakat benzen, toluen, hekzan, heptan gibi apolar organik çözücülerde az çözünmektedir.

HL² ligandının elementel analiz sonuçları Çizelge 1'de, infrared absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 2'de, etil alkol ortamı ve farklı çözücü ortamındaki elektronik absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 3 ve 4'de, ¹H- ve ¹³C-NMR spektrum değerleri Çizelge 5 ve 6'da verilmiştir.

3.2.3.3. [N-(Pridil)-2-Hidroksi-3-Metoksi Benzilamin]-3,5-di-*tert*-Butil-4-Hidroksi Benzaldimin (HL³)

1.225 g (0.005 mol) *N*-(pridil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-amino-benzilamin 30 mL etanolde çözülmüştür ve bu çözelti üzerine 1.212 g (0.005 mol) 3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksi benzaldehit'in etanoldeki (20 mL) çözeltisi eklenerek karıştırılmıştır. Karıştırma işlemine 80 °C'de 2-3 saat kadar devam edilmiş ve karışım daha sonra oda sıcaklığında 2 saat kadar dinlenmeğe bırakılmıştır. Bu süre sonunda sarı renkli kristaller oluşmuştur. Oluşan kristaller süzülüş ve etil alkolden tekrar kristallendirilerek, vakum desikatöründe kurutulmuştur. Verim: %80.1, E.N.: 187 °C, M.A.: 376 g/mol (Şekil 3.2.3.3).



Şekil 3.2.3.3. HL³ ligandının sentezi

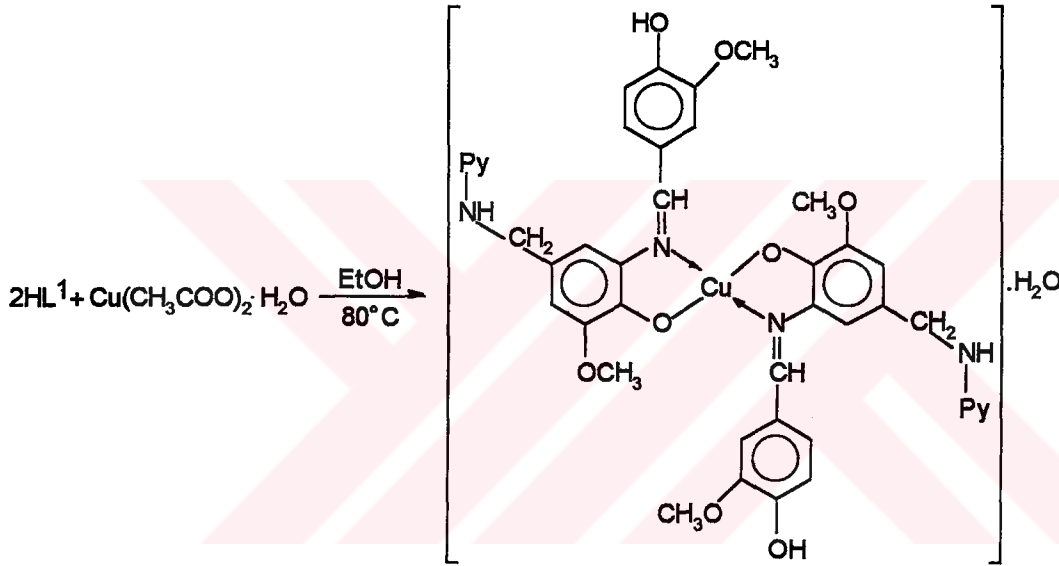
Sentezlenen sarı renkli HL³ ligandı, etanol, metanol, kloroform, aseton, DMF ve DMSO gibi polar organik çözücülerde çok iyi çözünmektedir. Fakat benzen, toluen, heksan, heptan gibi apolar organik çözücülerde az çözünmektedir.

HL³ ligandının elementel analiz sonuçları Çizelge 1'de, infrared absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 2'de, etil alkol ortamı ve farklı çözücü ortamındaki elektronik absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 3 ve 4'de, ¹H- ve ¹³C-NMR spektrum değerleri Çizelge 5 ve 6'da verilmiştir.

3.2.4. Komplekslerin Sentezi

3.2.4.1. Bis[(*N*-(Pridil)-2-Hidroksi-3-Metoksi Benzilamin) Vaniliminato] Bakır(II) Monohidrat

0.379 g (0.001 mol) HL¹ ligandı, 40 mL etil alkolde geri soğutucu altında 80 °C'de tamamen çözülmüş ve bu çözelti üzerine 0.100 g (0.0005 mol) bakır asetat'ın metanoldeki (10 mL) çözeltisi yavaşça ilave edilmiştir. Bu ilave ile karışımın rengi açık kahverengiye dönmüştür. Bu karışım aynı sıcaklıkta 4 saat kadar reflux edildikten sonra oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakılmıştır. Oluşan açık kahverenkli kristaller süzülüş ve soğuk etanol ile dikkatlice yıkanmıştır. P₄O₁₀ üzerinde vakum desikatöründe kurutulmuştur. Verim: %57.9, E.N.: 249 °C, M.A.: 819.6 g/mol (Şekil 3.2.4.1).



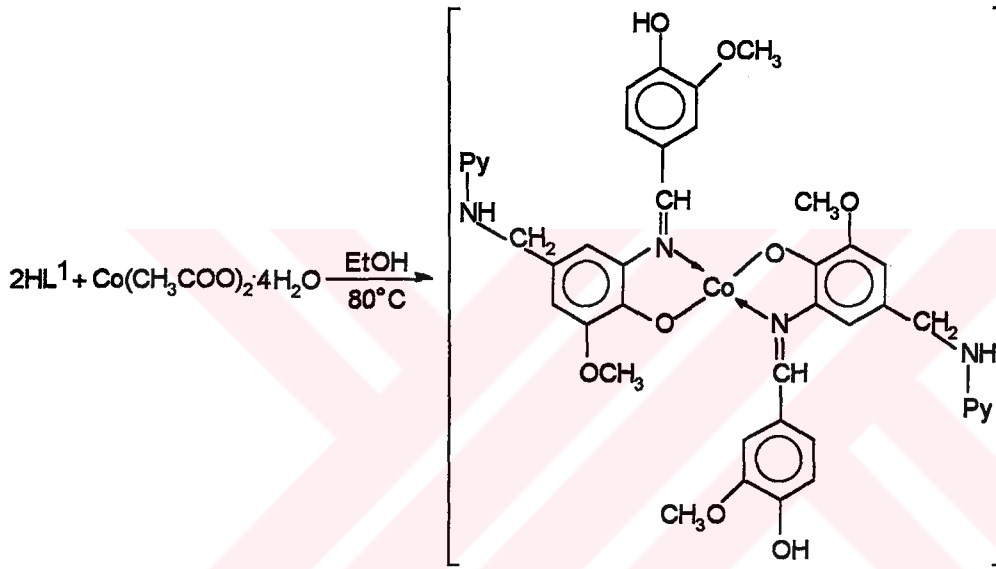
Şekil 3.2.4.1. [Cu(L¹)₂].H₂O kompleksinin sentezi

Sentezlenen açık kahverenkli Schiff bazı Cu(II) kompleksi, DMF, DMSO, THF ve dioksanda iyi çözünürken, etanol, metanol, kloroform ve asetonda az çözünmektedir. Diğer çözücülerde çözünmemektedir.

HL¹ ligandının Cu(II) kompleksi elementel analiz sonuçları Çizelge 1'de, infrared absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 2'de, magnetik moment, molar iletkenlik ve etil alkollü çözücü ortamındaki elektronik absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 3'de verilmiştir.

3.2.4.2. Bis[(*N*-(Pridil)-2-Hidroksi-3-Metoksi Benzilamin) Vaniliniminato] Kobalt(II)

0.379 g (0.001mol) HL¹ ligandı, 40 mL etil alkolde geri soğutucu altında 80 °C'de tamamen çözülmüş ve bu çözelti üzerine 0.125 g (0.0005 mol) kobalt asetat'ın su:alkol (1:4) karışımındaki (10 mL) çözeltisi yavaşça ilave edilmiştir. Karışımın rengi kırmızımsı kahverengiye dönmüştür. Bu karışım aynı sıcaklıkta 4 saat kadar reflux edildikten sonra oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakılmıştır. Oluşan kırmızımsı kahverenkli kristaller süzülüş ve soğuk etanol ile dikkatlice yıkanmıştır. Vakum desikatöründe P₄O₁₀ üzerinde kurutulmuştur. Verim: %63.5, E.N.: >250 °C, M.A.: 819.6 g/mol (Şekil 3.2.4.2).



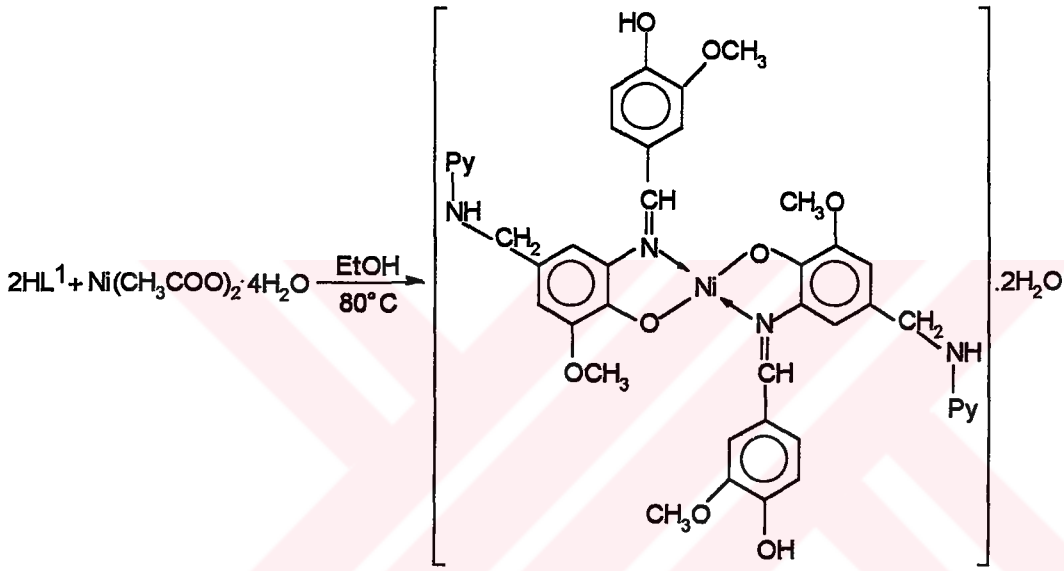
Şekil 3.2.4.2. Co(L¹)₂ kompleksinin sentezi

Sentezlenen kırmızımsı kahverenkli Schiff bazı Co(II) kompleksi, DMF, DMSO, THF ve dioksanda iyi çözünürken, etanol, metanol, kloroform ve asetonunda az çözünmektedir. Diğer çözücülerde çözünmemektedir.

HL¹ ligandının Co(II) kompleksi elementel analiz sonuçları Çizelge 1'de, infrared absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 2'de, magnetik moment, molar iletkenlik ve etil alkollü çözücü ortamındaki elektronik absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 3'de verilmiştir.

3.2.4.3. Bis[(*N*-(Pridil)-2-Hidroksi-3-Metoksi Benzilamin) Vaniliniminato] Nikel(II) Dihidrat

0.379 g (0.001mol) HL¹ ligandı, 40 mL etil alkolde geri soğutucu altında 80 °C'de tamamen çözülmüş ve bu çözelti üzerine 0.124 g (0.0005 mol) nikel asetat'ın etanoldeki (10 mL) çözeltisi yavaşça ilave edilmiştir. Karışımın rengi yeşilimsi sarı renge dönmüştür. Bu karışım aynı sıcaklıkta 4 saat kadar reflux edildikten sonra oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakılmıştır. Oluşan yeşilimsi sarı renkli kristaller süzölmüş ve soğuk etanol ile dikkatlice yıkanmıştır. P₄O₁₀ üzerinde vakum desikatöründe kurutulmuştur. Verim: %57.6, E.N.: >250 °C, M.A.: 814.7 g/mol (Şekil 3.2.4.3).



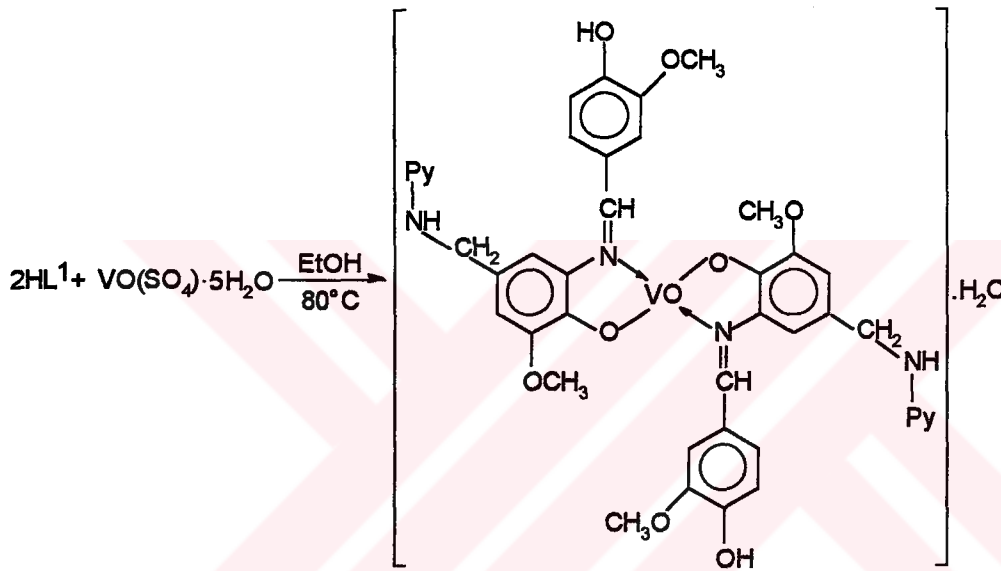
Şekil 3.2.4.3. [Ni(L¹)₂].2H₂O kompleksinin sentezi

Sentezlenen yeşilimsi sarı renkli Schiff bazı Ni(II) kompleksi, DMF, DMSO, THF ve dioksanda iyi çözünürken, etanol, metanol, kloroform ve asetonunda az çözünmektedir. Diğer çözücülerde çözünmemektedir.

HL¹ ligandının Ni(II) kompleksi elementel analiz sonuçları Çizelge 1'de, infrared absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 2'de, magnetik moment, molar iletkenlik ve etil alkollü çözücü ortamındaki elektronik absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 3'de verilmiştir.

3.2.4.4. Bis[(*N*-(Pridil)-2-Hidroksi-3-Metoksi Benzilamin) Vaniliniminato] OksoVanadyum(IV) Monohidrat

0.379 g (0.001mol) HL¹ ligandı, 40 mL etil alkolde geri soğutucu altında 80 °C'de tamamen çözülmüş ve bu çözelti üzerine 0.127 g (0.0005 mol) vanadil sülfat'ın su:alkol (1:4) karışımındaki (10 mL) çözeltisi yavaşça eklenmiştir. Karışımın rengi kahverengiye dönmüştür. Bu karışım aynı sıcaklıkta 4 saat kadar reflux edildikten sonra oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakılmıştır. Oluşan kahverenkli kristaller süzülüş ve soğuk etanol ile dikkatlice yıkanmıştır. P₄O₁₀ üzerinde vakum desikatöründe kurutulmuştur. Verim: %78.7, E.N.: 240 °C'de bozunmaktadır, M.A.: 821.4 g/mol (Şekil 3.2.4.4).



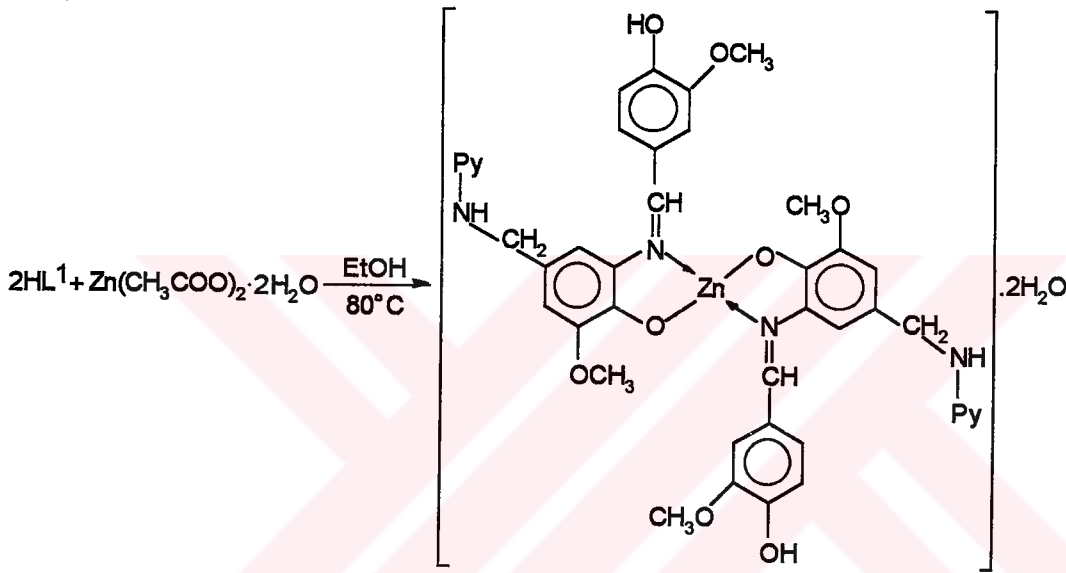
Şekil 3.2.4.4. [VO(L¹)₂].H₂O kompleksinin sentezi

Sentezlenen kahverenkli Schiff bazı VO(IV) kompleksi, DMF, DMSO, THF ve dioksanda iyi çözünürken, etanol, metanol, kloroform ve asetonda az çözünmektedir. Diğer çözücülerde çözünmemektedir.

HL¹ ligandının VO(IV) kompleksi elementel analiz sonuçları Çizelge 1'de, infrared absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 2'de, magnetik moment, molar iletkenlik ve etil alkollü çözücü ortamındaki elektronik absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 3'de verilmiştir.

3.2.4.5. Bis[(*N*-(Pridil)-2-Hidroksi-3-Metoksi Benzilamin) Vaniliminato] Çinko(II) Dihidrat

0.379 g (0.001 mol) HL¹ ligandı, 40 mL etil alkolde geri soğutucu altında 80 °C'de tamamen çözülmüş ve bu çözelti üzerine 0.110 g (0.0005 mol) çinko asetat'ın etanoldeki (10 mL) çözeltisi yavaşça eklenmiştir. Karışımın rengi sarı renge dönmüştür. Bu karışım aynı sıcaklıkta 4 saat kadar reflux edildikten sonra oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakılmıştır. Oluşan sarı renkli kristaller süzülüş ve soğuk etanol ile dikkatlice yıkanmıştır. P₄O₁₀ üzerinde vakum desikatöründe kurutulmuştur. Verim: %57.6, E.N.: >250 °C, M.A.: 821.4 g/mol (Şekil 3.2.4.5).



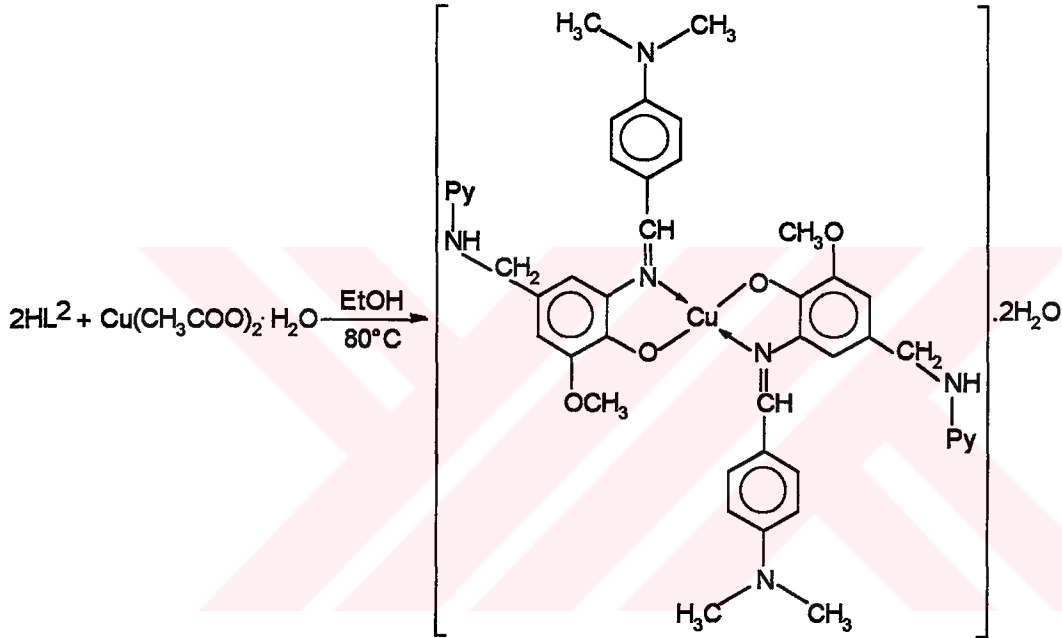
Şekil 3.2.4.5. [Zn(L¹)₂].2H₂O kompleksinin sentezi

Sentezlenen sarı renkli Schiff bazı Zn(II) kompleksi, DMF, DMSO, THF ve dioksanda iyi çözünürken, etanol, metanol, kloroform ve asetonunda az çözünmektedir. Diğer çözücülerde çözünmemektedir.

HL¹ ligandının Zn(II) kompleksi elementel analiz sonuçları Çizelge 1'de, infrared absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 2'de, magnetik moment, molar iletkenlik ve etil alkollü çözücü ortamındaki elektronik absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 3'de verilmiştir.

3.2.4.6. Bis[*N*-(Pridil)-2-Hidroksi-3-Metoksi Benzilamin)]-4-di-Metilamino benzaldiminato] Bakır(II) Dihidrat

0.376 g (0.001mol) HL² ligandı, 40 mL etil alkolde geri soğutucu altında 80 °C’de tamamen çözülmüştür. Bu çözelti üzerine 0.100 g (0.0005 mol) bakır asetat’ın metanoldeki (10 mL) çözeltisi yavaşça eklenmiştir. Karışımın rengi koyu kırmızı renge dönmüştür. Bu karışım aynı sıcaklıkta 4 saat kadar reflux edildikten sonra oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakılmıştır. Oluşan koyu kırmızı renkli kristaller süzülmüş ve soğuk etanol ile dikkatlice yıkanmıştır. P₄O₁₀ üzerinde vakum desikatöründe kurutulmuştur. Verim: %62.3, E.N.: >250 °C, M.A.: 813.6 g/mol (Şekil 3.2.4.6).



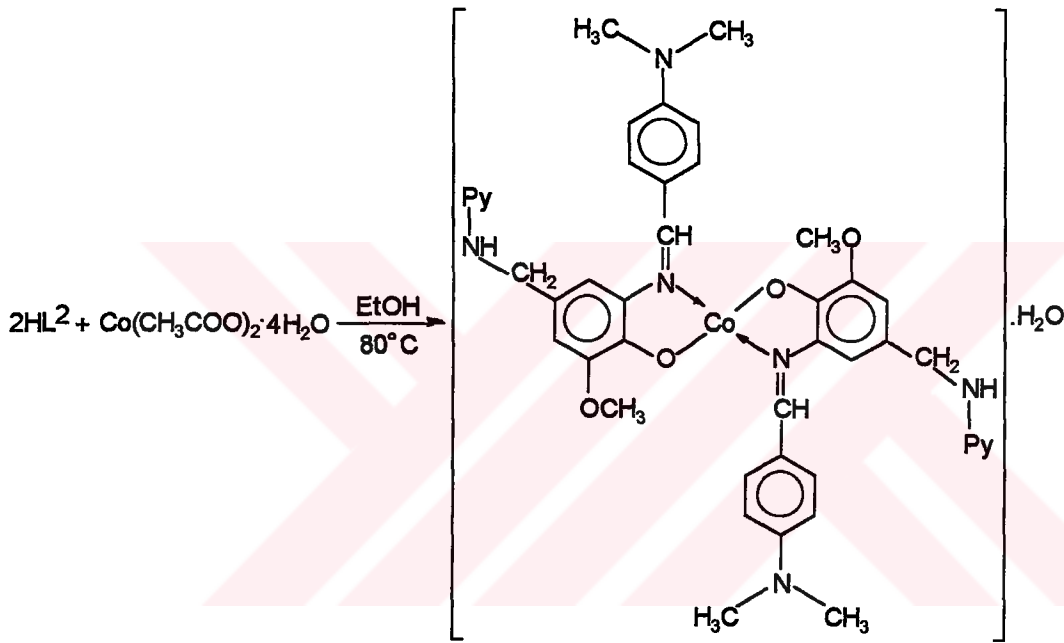
Şekil 3.2.4.6. [Cu(L²)₂].2H₂O kompleksinin sentezi

Sentezlenen koyu kırmızı renkli Schiff bazı Cu(II) kompleksi, DMF, DMSO, THF ve dioksanda iyi çözünürken, etanol, metanol, kloroform ve asetonda az çözünmektedir. Diğer çözücülerde ise çözünmemektedir.

HL² ligandının Cu(II) kompleksi elementel analiz sonuçları Çizelge 1’de, infrared absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 2’de, magnetik moment, molar iletkenlik ve etil alkollü çözücü ortamındaki elektronik absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 3’de verilmiştir.

3.2.4.7. Bis[(N-(Pridil)-2-Hidroksi-3-Metoksi Benzilamin)]-4-di-Metilamino benzaldiminato] Kobalt(II) Monohidrat

0.376 g (0.001mol) HL² ligandı, 40 mL etil alkolde geri soğutucu altında 80 °C’de tamamen çözülmüş ve bu çözelti üzerine 0.125 g (0.0005 mol) kobalt asetat’ın su:alkol (1:4) karışımındaki 10 mL çözeltisi yavaşça eklenmiştir. Karışımın rengi koyu kırmızı rengine dönmüştür. Bu karışım aynı sıcaklıkta 4 saat kadar reflux edildikten sonra oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakılmıştır. Oluşan koyu kırmızı renkli kristaller süzölmüş ve soğuk etanol ile dikkatlice yıkanmıştır. P₄O₁₀ üzerinde vakum desikatöründe kurutulmuştur. Verim: %59.6, E.N.: >250 °C, M.A.: 808.9 g/mol (Şekil 3.2.4.7).



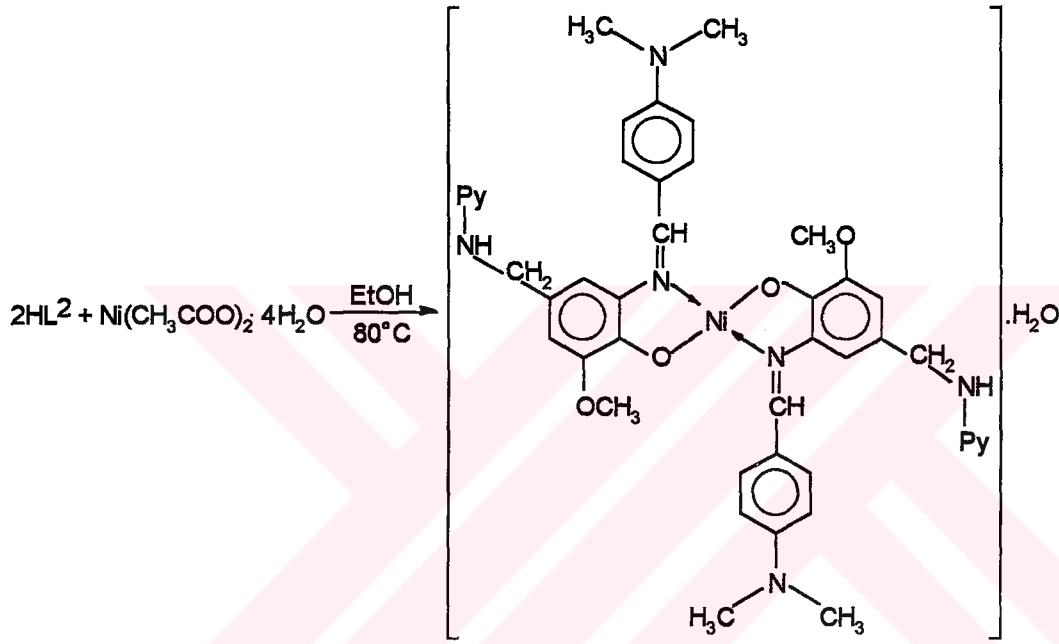
Şekil 3.2.4.7. [Co(L²)₂].H₂O kompleksinin sentezi

Sentezlenen koyu kırmızı renkli Schiff bazı Co(II) kompleksi, DMF, DMSO, THF ve dioksanda iyi çözünürken, etanol, metanol, kloroform ve asetonda az çözünmektedir. Diğer çözücülerde ise çözünmemektedir.

HL² ligandının Co(II) kompleksi elementel analiz sonuçları Çizelge 1’de, infrared absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 2’de, magnetik moment, molar iletkenlik ve etil alkollü çözücü ortamındaki elektronik absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 3’de verilmiştir.

3.2.4.8. Bis[(*N*-(Pridil)-2-Hidroksi-3-Metoksi Benzilamin)]-4-di-Metilamino benzaldiminato] Nikel(II)Monohidrat

0.376 g (0.001mol) HL² ligandı, 40 mL etil alkolde geri soğutucu altında 80 °C'de tamamen çözülmüş ve bu çözelti üzerine 0.124 g (0.0005 mol) nikel asetat'ın etanoldeki (10 mL) çözeltisi yavaşça eklenmiştir. Karışımın rengi turuncu renge dönmüştür. Bu karışım aynı sıcaklıkta 4 saat kadar reflux edildikten sonra oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakılmıştır. Oluşan turuncu renkli kristaller süzülüş ve soğuk etanol ile dikkatlice yıkanmıştır. P₄O₁₀ üzerinde vakum desikatöründe kurutulmuştur. Verim: %55.4, E.N.: >250 °C, M.A.: 808.7 g/mol (Şekil 3.2.4.8).



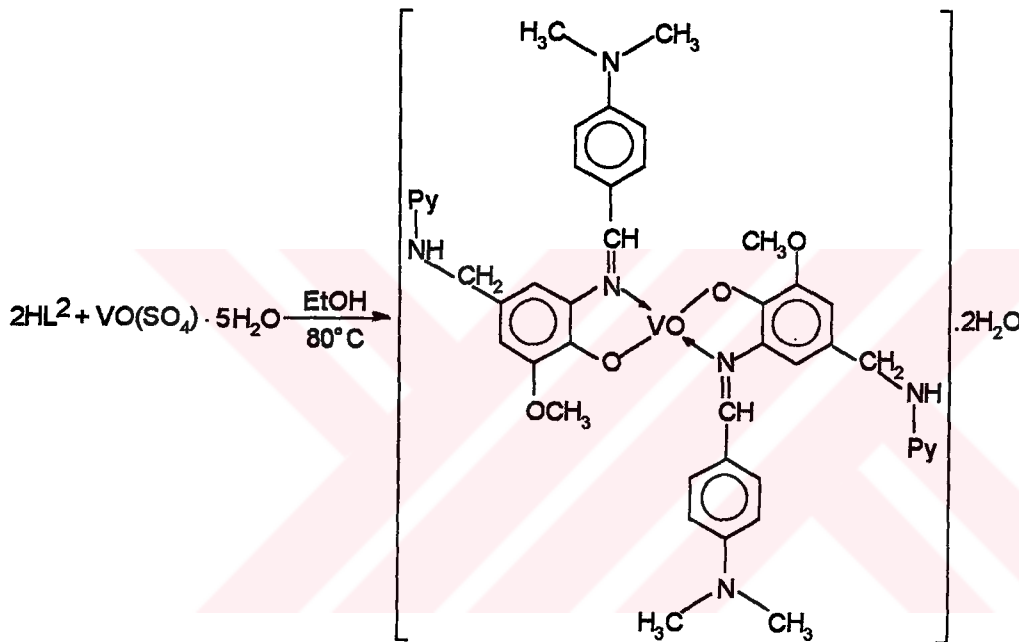
Şekil 3.2.4.8. [Ni(L²)₂].H₂O kompleksinin sentezi

Sentezlenen turuncu renkli Schiff bazı Ni(II) kompleksi, DMF, DMSO, THF ve dioksanda iyi çözünürken, etanol, metanol, kloroform ve asetonunda az çözünmektedir. Diğer çözücülerde ise çözünmemektedir.

HL² ligandının Ni(II) kompleksi elementel analiz sonuçları Çizelge 1'de, infrared absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 2'de, magnetik moment, molar iletkenlik ve etil alkollü çözücü ortamındaki elektronik absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 3'de verilmiştir.

3.2.4.9. Bis[*N*-(Pridil)-2-Hidroksi-3-Metoksi Benzilamin]-4-di-Metilamino benzaldiminato] OksoVanadyum(IV) Dihidrat

0.376 g (0.001mol) HL² ligandı, 40 mL etil alkolde geri soğutucu altında 80 °C'de tamamen çözülmüş ve bu çözelti üzerine 0.127 g (0.0005 mol) vanadil sülfat'ın su:alkol (1:4) karışımındaki (10 mL) çözeltisi yavaşça eklenmiştir. Karışımın rengi turuncu renge dönmüştür. Bu karışım aynı sıcaklıkta 4 saat kadar reflux edildikten sonra oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakılmıştır. Oluşan turuncu renkli kristaller süzölmüş ve soğuk etanol ile dikkatlice yıkanmıştır. P₄O₁₀ üzerinde vakum desikatöründe kurutulmuştur. Verim: %66.3, E.N.: >250 °C, M.A.: 817 g/mol (Şekil 3.2.4.9).



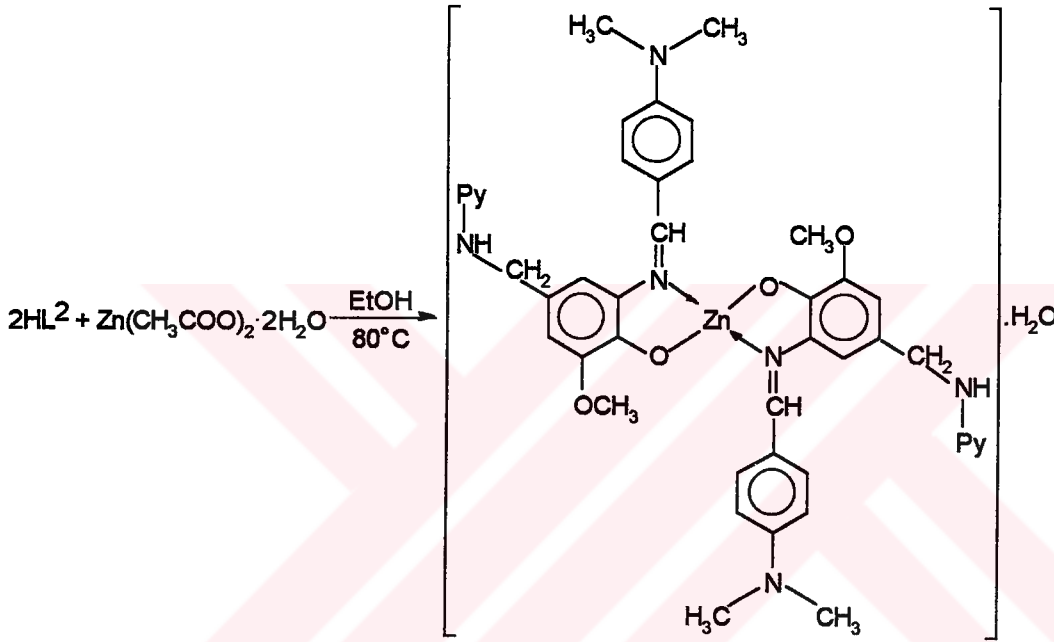
Şekil 3.2.4.9. [VO(L²)₂].2H₂O kompleksinin sentezi

Sentezlenen turuncu renkli Schiff bazı VO(IV) kompleksi, DMF, DMSO, THF ve dioksanda iyi çözünürken, etanol, metanol, kloroform ve asetonunda az çözünmektedir. Diğer çözücülerde ise çözünmemektedir.

HL² ligandının VO(IV) kompleksi elemental analiz sonuçları Çizelge 1'de, infrared absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 2'de, magnetik moment, molar iletkenlik ve etil alkollü çözücü ortamındaki elektronik absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 3'de verilmiştir.

3.2.4.10. Bis[(N-(Pridil)-2-Hidroksi-3-Metoksi Benzilamin)]-4-di-Metilamino benzaldiminato] Çinko(II) Monohidrat

0.376 g (0.001mol) HL² ligandı, 40 mL etil alkolde geri soğutucu altında 80 °C'de tamamen çözülmüş ve bu çözelti üzerine 0.110 g (0.0005 mol) çinko asetat'ın etanoldeki (10 mL) çözeltisi yavaşça eklenmiştir. Karışımın rengi sarı renge dönmüştür. Bu karışım aynı sıcaklıkta 4 saat kadar reflux edildikten sonra oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakılmıştır. Oluşan sarı renkli kristaller süzülüş ve soğuk etanol ile dikkatlice yıkanmıştır. P₄O₁₀ üzerinde vakum desikatöründe kurutulmuştur. Verim: %59.7, E.N.: >250 °C, M.A.: 815.4 g/mol (Şekil 3.2.4.10).



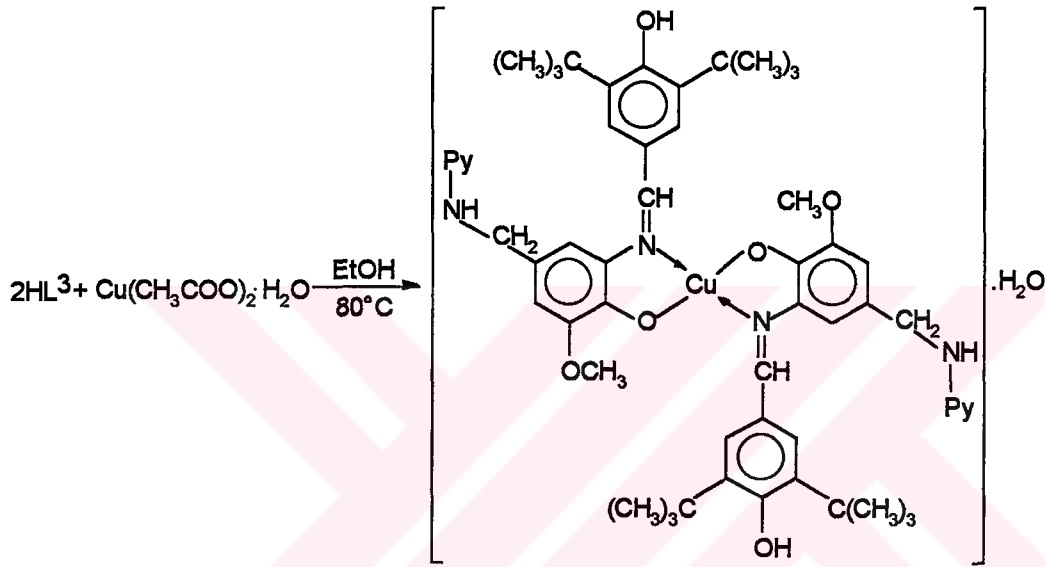
Şekil 3.2.4.10. [Zn(L²)₂].H₂O kompleksinin sentezi

Sentezlenen sarı renkli Schiff bazı Zn(II) kompleksi, DMF, DMSO, THF ve dioksanda iyi çözünürken, etanol, metanol, kloroform ve asetonda az çözünmektedir. Diğer çözücülerde ise çözünmemektedir.

HL² ligandının Zn(II) kompleksi elementel analiz sonuçları Çizelge 1'de, infrared absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 2'de, magnetik moment, molar iletkenlik ve etil alkollü çözücü ortamındaki elektronik absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 3'de verilmiştir.

3.2.4.11. Bis[(*N*-(Pridil)-2-Hidroksi-3-Metoksi Benzilamin)-3,5-di-Tert-Butil-4-Hidroksi Benzaldiminato] Bakır(II) Monohidrat

0.461 g (0.001 mol) HL³ ligandı, 40 mL etil alkolde geri soğutucu altında 80 °C'de tamamen çözülmüş ve bu çözelti üzerine 0.100 g (0.0005 mol) bakır asetat'ın metanoldeki (10 mL) çözeltisi yavaşça eklenmiştir. Karışımın rengi kırmızı renge dönmüştür. Bu karışım aynı sıcaklıkta 4 saat kadar reflux edildikten sonra oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakılmıştır. Oluşan kırmızı renkli kristaller süzülmuş ve soğuk etanol ile dikkatlice yıkanmıştır. P₄O₁₀ üzerinde vakum desikatöründe kurutulmuştur. Verim: %50.3, E.N.: >250 °C, M.A.: 983.6 g/mol (Şekil 3.2.4.11).



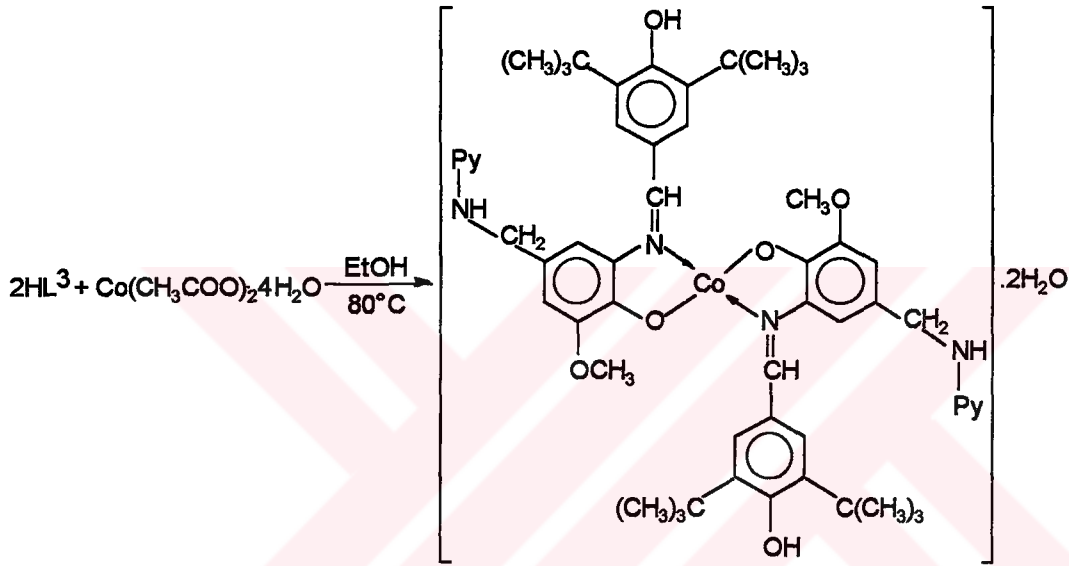
Şekil 3.2.4.11. [Cu(L³)₂].H₂O kompleksinin sentezi

Sentezlenen kırmızı renkli Schiff bazı Cu(II) kompleksi, DMF, DMSO, THF ve dioksanda iyi çözünürken, etanol, metanol, kloroform ve asetonda az çözünmektedir. Diğer çözücülerde ise çözünmemektedir.

HL³ ligandının Cu(II) kompleksi elemental analiz sonuçları Çizelge 1'de, infrared absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 2'de, magnetik moment, molar iletkenlik ve etil alkollü çözücü ortamındaki elektronik absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 3'de verilmiştir.

3.2.4.12. Bis[(*N*-(Pridil)-2-Hidroksi-3-Metoksi Benzilamin)-3,5-di-Tert-Butil-4-Hidroksi Benzaldiminato] Kobalt(II) Dihidrat

0.461 g (0.001mol) HL³ ligandı, 40 mL etil alkolde geri soğutucu altında 80 °C'de tamamen çözülmüş ve bu çözelti üzerine 0.125 g (0.0005 mol) kobalt asetat'ın su:alkol (1:4) karışımındaki 10 mL çözeltisi yavaşça eklenmiştir. Karışımın rengi açık kahverengiye dönmüştür. Bu karışım aynı sıcaklıkta 4 saat kadar reflux edildikten sonra oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakılmıştır. Oluşan açık kahverenkli kristaller süzölmüş ve soğuk etanol ile dikkatlice yıkanmıştır. P₄O₁₀ üzerinde vakum desikatöründe kurutulmuştur. Verim: %53.1, E.N.: >250 °C, M.A.: 978.9 g/mol (Şekil 3.2.4.12).



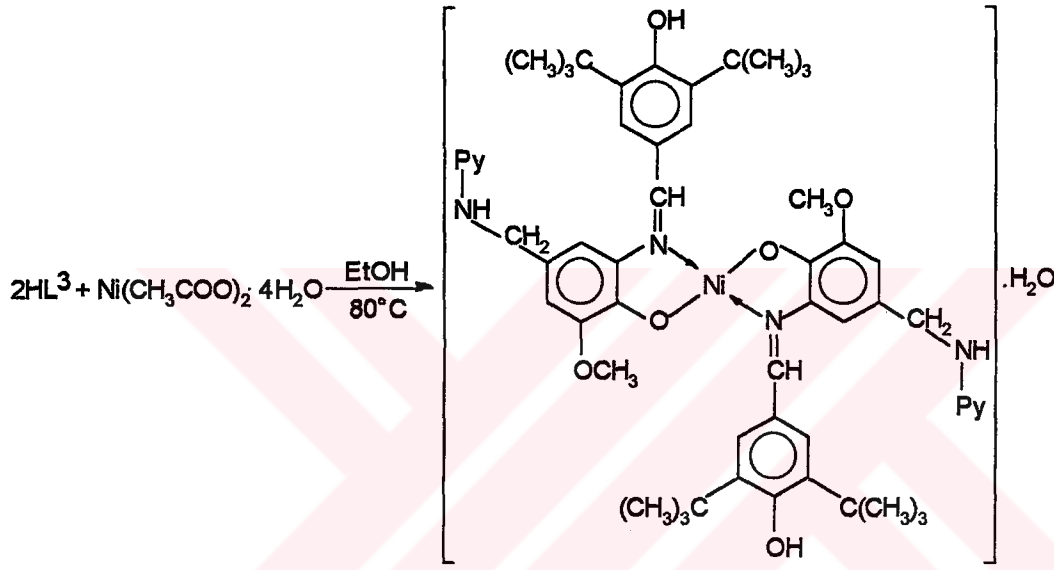
Şekil 3.2.4.12. [Co(L³)₂].2H₂O kompleksinin sentezi

Sentezlenen açık kahverenkli Schiff bazı Co(II) kompleksi, DMF, DMSO, THF ve dioksanda iyi çözünürken, etanol, metanol, kloroform ve asetonunda az çözünmektedir. Diğer çözücülerde ise çözünmemektedir.

HL³ ligandının Co(II) kompleksi elemental analiz sonuçları Çizelge 1'de, infrared absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 2'de, magnetik moment, molar iletkenlik ve etil alkollü çözücü ortamındaki elektronik absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 3'de verilmiştir.

3.2.4.13. Bis[(N-(Pridil)-2-Hidroksi-3-Metoksi Benzilamin)-3,5-di-Tert-Butil-4-Hidroksi Benzaldiminato] Nikel(II) Monohidrat

0.461 g (0.001 mol) HL³ ligandı, 40 mL etil alkolde geri soğutucu altında 80 °C'de tamamen çözülmüş ve bu çözelti üzerine 0.124 g (0.0005 mol) nikel asetat'ın etanoldeki (10 mL) çözeltisi yavaşça eklenmiştir. Karışımın rengi açık kahverengiye dönmüştür. Bu karışım aynı sıcaklıkta 4 saat kadar reflux edildikten sonra oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakılmıştır. Oluşan açık kahve renkli kristaller süzülüş ve soğuk etanol ile dikkatlice yıkanmıştır. P₄O₁₀ üzerinde vakum desikatöründe kurutulmuştur. Verim: %50.2, E.N.: >250 °C, M.A.: 978.7 g/mol (Şekil 3.2.4.13).



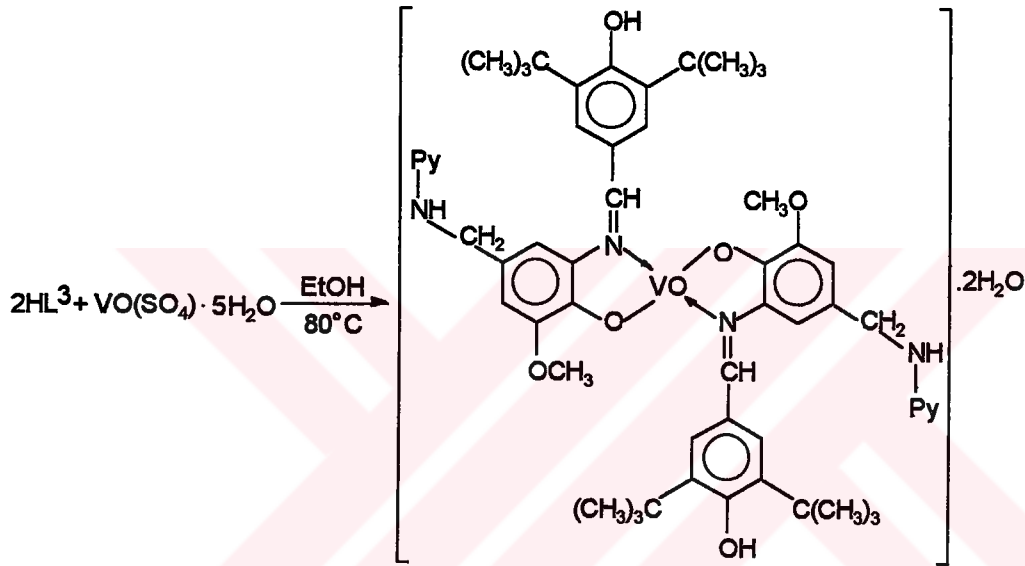
Şekil 3.2.4.13. [Ni(L³)₂].H₂O kompleksinin sentezi

Sentezlenen açık kahverenkli Schiff bazı Ni(II) kompleksi, DMF, DMSO, THF ve dioksanda iyi çözünürken, etanol, metanol, kloroform ve asetonunda az çözünmektedir. Diğer çözücülerde ise çözünmemektedir.

HL³ ligandının Ni(II) kompleksi elemental analiz sonuçları Çizelge 1'de, infrared absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 2'de, magnetik moment, molar iletkenlik ve etil alkollü çözücü ortamındaki elektronik absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 3'de verilmiştir.

3.2.4.14. Bis[(*N*-(Pridil)-2-Hidroksi-3-Metoksi Benzilamin)-3,5-di-Tert-Butil-4-Hidroksi Benzaldiminato] OksoVanadyum(IV) Dihidrat

0.461 g (0.001 mol) HL³ ligandı, 40 mL etil alkolde geri soğutucu altında 80 °C'de tamamen çözülmüş ve bu çözelti üzerine 0.127 g (0.0005 mol) vanadil sülfat'ın su:alkol (1:4) karışımındaki (10 mL) çözeltisi yavaşça eklenmiştir. Karışımın rengi koyu turuncu renge dönmüştür. Bu karışım aynı sıcaklıkta 4 saat kadar reflux edildikten sonra oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakılmıştır. Oluşan koyu turuncu renkli kristaller süzülüş ve soğuk etanol ile dikkatlice yıkanmıştır. P₄O₁₀ üzerinde vakum desikatöründe kurutulmuştur. Verim: %59.4, E.N.: >250 °C, M.A.: 987 g/mol (Şekil 3.2.4.14).



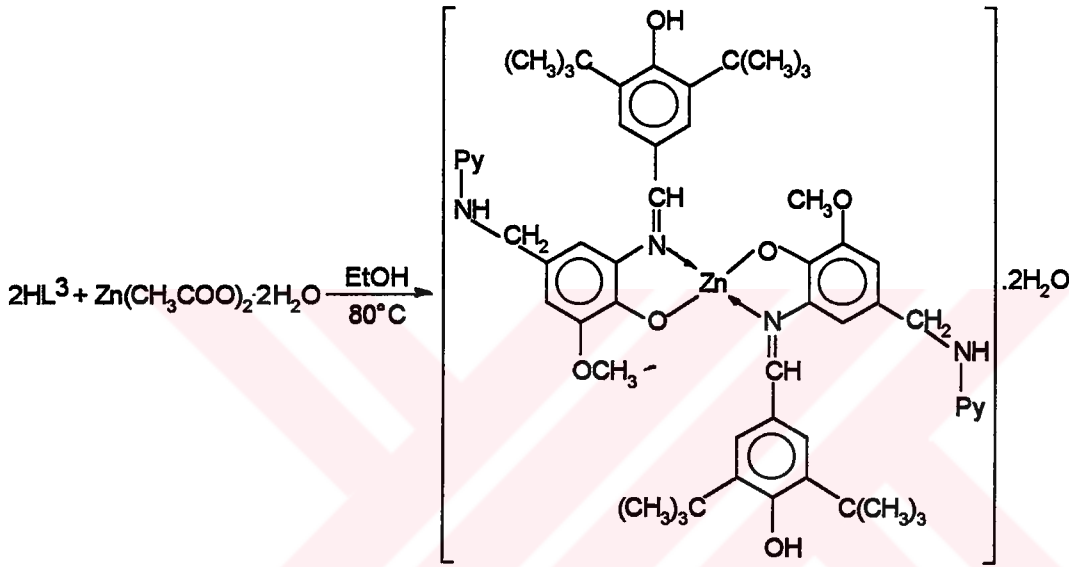
Şekil 3.2.4.14. [VO(L³)₂].2H₂O kompleksinin sentezi

Sentezlenen koyu turuncu renkli Schiff bazı VO(IV) kompleksi, DMF, DMSO, THF ve dioksanda iyi çözünürken, etanol, metanol, kloroform ve asetonda az çözünmektedir. Diğer çözücülerde çözünmemektedir.

HL³ ligandının VO(IV) kompleksi elementel analiz sonuçları Çizelge 1'de, infrared absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 2'de, magnetik moment, molar iletkenlik ve etil alkollü çözücü ortamındaki elektronik absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 3'de verilmiştir.

3.2.4.15. Bis[(*N*-(Pridil)-2-Hidroksi-3-Metoksi Benzilamin)-3,5-di-Tert-Butil-4-Hidroksi Benzaldiminato] Çinko(II) Dihidrat

0.461 g (0.001 mol) HL³ ligandı, 40 mL etil alkolde geri soğutucu altında 80 °C'de tamamen çözülmüş ve bu çözelti üzerine 0.110 g (0.0005 mol) çinko asetat'ın etanoldeki (10 mL) çözeltisi yavaşça eklenmiştir. Karışımın rengi açık sarı renge dönmüştür. Bu karışım aynı sıcaklıkta 4 saat kadar reflux edildikten sonra oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakılmıştır. Oluşan açık sarı renkli kristaller süzülmuş ve soğuk etanol ile dikkatlice yıkanmıştır. P₄O₁₀ üzerinde vakum desikatöründe kurutulmuştur. Verim: %48.2, E.N.: >250 °C, M.A.: 985.4 g/mol (Şekil 3.2.4.15).



Şekil 3.2.4.15. [Zn(L³)₂].2H₂O kompleksinin sentezi

Sentezlenen açık sarı renkli Schiff bazı Zn(II) kompleksi, DMF, DMSO, THF ve dioksanda iyi çözünürken, etanol, metanol, kloroform ve asetonda az çözünmektedir. Diğer çözücülerde ise çözünmemektedir.

HL³ ligandının Zn(II) kompleksi elemental analiz sonuçları Çizelge 1'de, infrared absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 2'de, magnetik moment, molar iletkenlik ve etil alkollü çözücü ortamındaki elektronik absorpsiyon spektrum değerleri Çizelge 3'de verilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

5-nitrovanilin ve 2-aminopridin bileşikleri (1:1) oranda etil alkollü ortamda reaksiyona sokularak turuncu renkli mikrokristal N-(pridil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-nitrovanilinimin bileşiği elde edilmiştir. Oda sıcaklığında kararlı olan bu Schiff bazı ligandı etanol, kloroform ve metanol gibi polar organik çözücülerde çok iyi çözünürken, hekzan, toluen ve heptan gibi apolar organik çözücülerde kısmen çözünmektedir. Daha sonra bu bileşiğin nitro ve azometin grupları etil alkollü ortamda; Pd/C (%10) ve hidrazin hidrat'la (%100) kolaylıkla indirgenerek, N-(pridil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-aminobenzilamin bileşiği şeklinde sentezlenmiştir. Bu amin bileşiği düşük verimle elde edilmiş olup, kloroform, etilalkol ve metilalkol gibi organik çözücülerde çözünürken heptan, hekzan ve toluen gibi organik çözücülerde çözünmemektedir. Oda sıcaklığında kararsız ve zamanla bozunabilen bu amin bileşiği ileri saflaştırma işlemleri yapılmaksızın benzaldehit türevleriyle reaksiyona sokulup, yeni Schiff bazı ligandları elde edilmiştir. Benzaldehitin, 3-metoksi-4-hidroksi türeviyle HL¹ ligandı, 4-dimetilamino türeviyle HL² ligandı, 3,5-di-tert-butil-4-hidroksi türeviyle HL³ ligandı sentezlenmiştir.

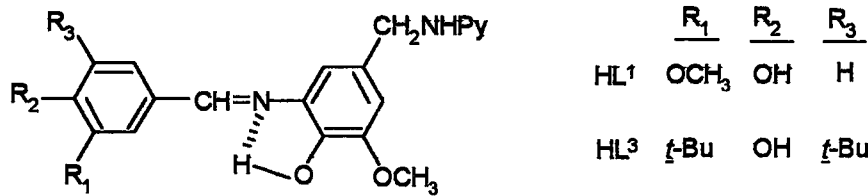
3,5-di-tert-butil-4-hidroksibenzaldehit türeviyle elde edilen Schiff baz ligandının (HL³) çözünürlüğü oldukça yüksektir. Bununla birlikte sentezlenen Schiff bazı ligandlarının hepsi etanol, metanol, kloroform, aseton, DMF ve DMSO gibi polar organik çözücülerde çözünmektedir, fakat hekzan, heptan, toluen ve benzen gibi apolar organik çözücülerde kısmen çözünmektedir. Bütün ligandlar oda sıcaklığında kararlı olup, nem çekme özellikleri yoktur. HL¹ ve HL² ligandları, HL³ ligandına oranla daha yüksek verimle sentezlenmiştir. Bununla birlikte, HL³ ligandına ait kompleks bileşikler düşük verimle elde edilirken HL¹ ve HL² ligandlarına ait kompleks bileşikler yüksek verimle elde edilmiştir. Bunun sebebi, HL³ ligandı benzenoid halkası üzerindeki tert-butil gruplarının sterik engel oluşturması ile açıklanabilir. Bütün kompleksler oda sıcaklığında kararlı olup, HL¹ ve HL³ ligandlarının Cu(II) ve Co(II) kompleksleri etilalkolde çok iyi çözünmektedir. Diğer kompleksler ise DMF, DMSO, THF ve dioksanda çözünmektedir.

Ligand ve komplekslerin DMSO çözücüsü kullanılarak yapılan molar iletkenlik ölçüm değerleri 2.5-10.4 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ aralığında olup, Çizelge 3'de verilmiştir. Komplekslerin molar iletkenlik ölçümlerinde, kendi ligandlarından fazla molar iletkenlik değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Yine de bu değerlerin elektrolit olacak kadar yüksek olmadığı görülmektedir. Bu durum, sentezlenen komplekslerin iyonik yapıda olmadığını desteklemektedir.

Schiff bazı ligandları ve onların metal komplekslerinin infrared spektrumu değerleri Çizelge 2'de verilmiştir. HL¹ ve HL³ ligandları üzerindeki serbest OH gruplarına ait karakteristik maksimum titreşim bandları; 3602-3580 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kuvvetli bandlar şeklinde görülmektedir. Bu ligandların kompleks bileşiklerinde ise bu bandların daha düşük dalga boylarına kaydığı görülmüştür. Dolayısıyla ligandlar üzerindeki bu serbest OH gruplarının metal iyonlarıyla koordinatif bir bağ oluşturmadığı rahatlıkla söylenebilir. Ligandlar üzerindeki NH gruplarına ait karakteristik maksimum titreşim absorpsiyonları da 3138-3010 cm^{-1} dalga sayısı aralığında görülmektedir. Kompleks bileşiklerinde ise bu bandların hiçbir değişikliğe uğramayıp aynı kaldığı görülmüştür. Bu da kompleks oluşumunda

NH gruplarının metallerle koordinasyona girmediğinin açık bir göstergesidir. Ayrıca ligandların infrared spektrumlarında CH_2 grubunun varlığı ile ilgili karakteristik titreşim absorpsiyonları 2925 cm^{-1} , 2916 cm^{-1} ve 2912 cm^{-1} de görülen bandlarla tespit edilmiştir.

HL^1 ligandının infrared spektrumunda $2640\text{-}2550 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında geniş bandlar görülmektedir. Bu bandlar ligand üzerindeki azometin ($\text{CH}=\text{N}$) grubuna ait azot atomuyla, mevcut OH gruplarının intramoleküler bir bağ ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$) oluşturduğunu göstermektedir (Şekil 4.1). Bununla birlikte bu bandların bu bağa ait gerilme titreşim bandları olduğu söylenebilir. Komplekslerde ise OH gruplarının proton kaybedip, oksijen atomuyla metal kationlarının koordinasyonu sonucu bu bandlar kaybolmuştur.

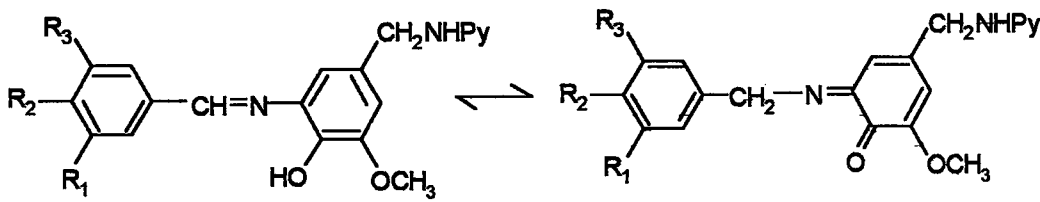


Şekil 4.1. HL^1 ve HL^3 ligandlarına ait intramoleküler H-bağı oluşumu

Ligandlar üzerindeki azometin gruplarının varlığından dolayı $1625\text{-}1593 \text{ cm}^{-1}$ aralığında titreşim bandları görülmektedir. Komplekslerde ise bu bandlar daha düşük veya daha yüksek dalga sayılarına kaymıştır. Bu da azometin grubunun azot atomuyla, metal iyonunun koordinasyona girip, aralarında koordinatif bir bağ oluşumunun göstergesidir. Aynı şekilde ligandların infrared spektrumlarında, $1364\text{-}1344 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında görülen, ligand üzerindeki fenolik ($\text{C}-\text{OH}$) gruplarıyla ilgili titreşim bandları, komplekslerin spektrumlarında metal iyonlarıyla fenolik oksijenler arasında koordinatif bağlar oluşturması sonucu, bu bandların kaybolduğu gözlenmiştir (Tümer ve ark., 1998). Ligandların infrared spektrumlarındaki $1517\text{-}1425 \text{ cm}^{-1}$ ve $1050\text{-}1015 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları arasında görülen titreşimler, ligandlar üzerindeki pridin halkasına ait titreşimlerdir (Gill ve ark., 1961). Bu titreşim aralıkları kompleks bileşiklerinde ise aynı kalmıştır. Bu da pridin halkası azot atomunun, metal iyonlarının koordinasyonunda hiçbir rolünün olmadığını göstermektedir. Ligandların spektrumlarında olmadığı halde, kompleks bileşiklerin spektrumlarında ortaya çıkan ve $3427\text{-}3320 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında görülen geniş bandlar, hidrate su moleküllerinden ileri gelmektedir (Tümer ve ark., 1998). Kompleks bileşiklerin spektrumlarındaki metal azot $\nu(\text{M}-\text{N})$ grubu titreşimleri $617\text{-}461 \text{ cm}^{-1}$, metal oksijen $\nu(\text{M}-\text{O})$ grubu titreşimleri ise $459\text{-}410 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında görülmektedir. $\text{VO}(\text{IV})$ komplekslerinin spektrumlarında görülen $998\text{-}976 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki absorpsiyonların karakteristik ($\text{V}=\text{O}$) grup titreşimlerinden kaynaklandığı ileri sürülebilir.

Schiff bazı ligandlarının keto-enol tautomerik şekillerini araştırmak için, ligandların farklı çözücülerde elektronik spektrumları incelenmiştir. Ligandların farklı çözücü ortamlarında yapılan elektronik absorpsiyon spektroskopisi çalışmalarında çözücü yapısına bağlı olarak absorpsiyon bandlarında büyük değişmeler olduğu görülmüştür. Schiff bazı ligandlarının etilalkol, kloroform,

hekzan, toluen ve heptan çözücü ortamlarında yapılan elektronik absorpsiyon spektroskopisi çalışmalarına ait değerler Çizelge 4'de verilmiştir. HL¹, HL² ve HL³ ligandlarının ayrı ayrı hekzan, toluen, heptan apolar organik çözücü ortamlarındaki n→π* ve π→π* geçişlerine ait maksimum absorpsiyon bandları sırasıyla 408-302 nm ve 289-214 nm dalga boyu arasında görülmektedir. Aynı geçişler polar organik çözücü olan etilalkol ve kloroform ortamında ise sırasıyla 492-303 nm ve 283-211 nm dalga boyu arasında görülmüştür. Bu sonuç, ligandların apolar çözücü ortamında ketoimin tautomerik formunu tercih ettiklerini, polar çözücü ortamında ise enolimin tautomerik formunun baskın olduğunu göstermektedir (Koch, 1949). Ligandların ve komplekslerin etilalkol ortamında elektronik spektrum absorpsiyon bandları Çizelge 2'de verilmiştir. Ligandların gösterebilecekleri keto-enol tautomerik yapıları Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



	R ₁	R ₂	R ₃
HL ¹	OCH ₃	OH	H
HL ²	H	N(CH ₃) ₂	H
HL ³	t-Bu	OH	t-Bu

Şekil 4.2. Schiff bazı ligandlarının keto-enol tautomerik yapıları

Komplekslerin geometrilerini tespit etmek için magnetik süsseptibilite ölçümleri oda sıcaklığında Gouy metodu kullanılarak yapılmış olup, bulunan değerler Çizelge 2'de verilmiştir. Zn(II) kompleksleri hariç, diğer kompleks bileşikler için magnetik moment ölçüm sonuçları her metal atomu için ayrı ayrı elde edilmiştir. Cu(II) kompleksleri için bulunan değerler sırasıyla 1.83 B.M. , 1.90 B.M. , 1.97 B.M. olup; bu değerlerin kare-düzlem geometri için karakteristik olduğu tespit edilmiştir (Köksal ve ark., 1996). Ni(II) komplekslerinin tümünün diamagnetik olduğu ve kare-düzlem bir geometriye sahip oldukları tespit edilmiştir. Co(L¹)₂, [Co(L²)₂].H₂O ve [Co(L³)₂].2H₂O komplekslerinin μ_{eff} değerleri sırasıyla 4.13 B.M., 4.23 B.M. ve 4.50 B.M. olarak bulunmuş olup bu değerler tetrahedral geometri için karakteristiktir. VO(IV) kompleksleri için bulunan değerler 1.66-1.73 B.M. aralığındadır. Bulunan bu değerler, sentezlenen VO(IV) komplekslerinin tümünün kare-piramidal geometriye sahip olduklarını göstermektedir. Ayrıca tüm Zn(II) kompleksleri diamagnetik özellikte olmasının yanı sıra tetrahedral geometriye sahip oldukları belirlenmiştir.

Schiff bazı ligandlarının DMSO-d₆ çözücü ortamında ¹H- ve ¹³C-NMR spektral çalışmaları yapılmış ve alınan sonuçlar Çizelge 6'da verilmiştir. Ligandların ¹H-NMR spektrumları 10.8-12.0 ppm'deki singlet absorpsiyon sinyali, aromatik

halkaya bağlı OH grubu protonlarına aittir. 8.6-8.8 ppm aralığında ortaya çıkan singlet ise, azometin grubu hidrojenlerinden ileri gelmektedir. HL² ligandının ¹H-NMR spektrumunda 1.40 ppm'de görülen singlet, ter-butil grupları protonları için karakteristiktir. Metilen gruplarına ait sinyaller 2.4-2.6 ppm'de, metoksi gruplarıyla ilgili singletler 3.7-3.8 ppm'de ve aromatik halka protonlarının bulunduğunu ifade eden multiplerler 6.2-7.6 ppm'de görülmektedir (Tümer, 1996). Bununla birlikte 3.41 ppm'de görülen kuvvetli singlet -N(CH₃)₂ grubunun varlığını göstermektedir. Ayrıca ligandların ¹H-NMR spektrumlarında 5.6-5.2 ppm aralığında görülen triplet NH grubu protonlarına aittir.

Ligandların ¹H-NMR spektrum değerleri ¹³C-NMR spektrumu değerlerini desteklemektedir. Ligandların ¹³C-NMR spektrumunda, 32.0 ppm'deki kuvvetli sinyal ter-butil grubu karbon atomlarına aittir. Yine aynı grup üzerindeki kuarterner karbon atomunun varlığı 36.0 ppm'deki sinyalle görülmektedir. HL² ligandı üzerindeki -N(CH₃)₂ grubu karbon atomları da, 30.4 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Ligandların ¹³C-NMR spektrumunda, görülen kimyasal kayma değerleriyle, metoksi grubu karbon atomunun 55.2-56.1 ppm'de, metilen grubu karbon atomunun 58.5-60.7 ppm'de bulunduğu görülmüştür.

Ligandların kütle spektrumunda (FAB) moleküler iyon piki sırasıyla 377[M+1]⁺, 380[M+1]⁺ ve 462[M+1]⁺ olarak gözlenmiştir. C₅H₅N₂ grubunun ayrılması ile oluşan keskin moleküler iyon pikleri yine sırasıyla 283[C₁₇H₃₀NO₃]⁺, 286[C₁₆H₁₆NO₄]⁺ ve 368[C₂₃H₃₀NO₃]⁺ şeklinde tespit edilmiştir. HL² ligandı kütle spektrumunda moleküler iyon piki 239[C₁₅H₁₃NO₂]⁺² olarak görülmektedir. Bu moleküler iyon piki HL² ligandı üzerindeki -N(CH₃)₂ grubunun ayrılmasıyla oluşmuştur. HL² ligandı kütle spektrumunda ise moleküler iyon piki 254[C₁₅H₁₂NO₃]⁺³ de görülmektedir. Bütün değerler amaçlanan HL¹, HL² ve HL³ yapılarını desteklemektedir.

Komplekslerin termal bozunmaları iki basamakta ilerlemektedir. Birinci basamakta, 30-75°C arasında hidrate su molekülünün ayrılması gerçekleşmektedir. İkinci basamakta ise, 470-680°C arasında kompleks bileşik bozunarak metal oksitlere dönüşmektedir (Tümer ve ark., 1998).

Schiff bazı ligandları ve kompleksleri üzerinde yapılan antimikrobiyal aktivite çalışmalarından elde edilen sonuçlar Çizelge 7'de verilmiştir. Bu çalışmayla, test şartları altında, bütün ligand ve komplekslerin *Saccharomyces cerevisiae*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* ve *Micrococcus luteus* bakteri ve virüslerine karşı inhibisyon etkisi gösterip göstermedikleri incelenmiştir. HL¹ ve HL³ ligandları ile HL² ligandının bakır (II) kompleksi zamanla *Saccharomyces cerevisiae*'ye karşı inhibisyon etkisi göstermiştir. HL¹ ve HL³ ligandları, serbest iki hidroksi grubu ihtiva ederken, HL² ligandı sadece bir hidroksil grubu ihtiva etmektedir. Dolayısıyla, ligand üzerindeki hidroksil grubunun artmasıyla, ligand daha aktif bir inhibisyon etkisi göstermektedir. Komplekslerde ise metalin OH grubu üzerinden koordinasyona girip, hidroksil grubu sayısının azalması ile birlikte oluşan kompleksin aktivitesi azalmaktadır. Çünkü, kompleksleşme neticesinde merkez metal iyonu, azometin grubunun azot atomu ve serbest hidroksil grubunun oksijen atomuyla koordinasyona girdiğinden metal iyonunun pozitif yükünün bir kısmı bu atomlar tarafından paylaşılmış ve polaritesi düşmüştür (Tümer ve ark., 1999).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sentezlenen Schiff bazları ve kompleks bileşiklerin yapıları elementel analiz, erime noktası tayini, ^1H - ve ^{13}C -NMR, iletkenlik ölçümleri, magnetik süsseptibilite, infrared ve elektronik absorpsiyon verileri ile karakterize edilmiştir.

Elementel analiz verileri, sentezlenen Schiff bazlarının Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , VO(IV) ve Zn(II) metal tuzları ile kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşturdukları kompleks bileşiklerde metal:ligand oranının 1:2 olduğunu göstermekte ve sentezlenen bütün komplekslerin mononükleer yapıda olduğunu desteklemiştir.

Schiff bazı ligandlarının yapıları infrared spektrumu ve DMSO-d_6 çözücü ortamındaki ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumlarıyla aydınlatılmaya çalışılmıştır. Alınan sonuçlar azometin gruplarının dolayısıyla Schiff bazı ligandlarının oluştuğunu göstermiştir.

Kompleks bileşiklerinin IR spektrum sonuçları ligand üzerindeki azometin grubu azot atomu ile hidroksil grubu oksijen atomunun metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermiştir. Ligandların infrared spektrumlarında ise, yine aynı atomlar arasında intramoleküler bir bağ oluştuğu belirlenmiştir.

Ligandların farklı çözücü ortamlarındaki elektronik absorpsiyon spektrumları kıyaslandığında, çözücü yapısına bağlı olarak absorpsiyon bandlarında büyük değişimler olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar ligandların çözücü ortamlarına bağlı olarak keto-enol tautomerik şekiller oluşturduğunu göstermiştir.

Ligandların kütle spektrumlarında görülen moleküler iyon pikleri teklif edilen HL^1 , HL^2 ve HL^3 nbileşiklerinin yapılarını desteklemiştir.

Magnetik süsseptibilite değerleri komplekslerin üç çeşit geometriye sahip olduklarını göstermiştir. Kompleks bileşiklerde Cu(II) iyonları ve diamagnetik Ni(II) kompleksleri kare düzlem, Co(II) iyonları tetrahedral, VO(IV) iyonları kare-piramidal bir geometriye sahip iken, tüm Zn(II) komplekslerinin diamagnetik olup tetrahedral geometriye sahip oldukları belirlenmiştir.

Sentezlenen komplekslerin molar iletkenlik ölçümlerinde hemen hemen aynı iletkenlik karakterine sahip oldukları belirlenmiştir. Yine de bu değerlerin elektrolit olacak kadar yüksek olmadığı görülmüştür.

Kompleks bileşiklerin termal bozunmaları ile ilgili olarak yapılan analizler, artan sıcaklıkla birlikte hidrate suyun ayrılması ve bileşiğin bozunarak metal oksitlere dönüşmesi şeklinde iki basamakta ilerlediğini göstermiştir.

Ligandların ve kompleks bileşiklerin test şartları altında çeşitli bakteri ve virüslere karşı antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiş ve bazı bileşikler inhibisyon etkisi gösterirken bazı bileşikleri ise inhibisyon etkisi göstermemiştir.

KAYNAKLAR

ALLAN, J. R., McCLOY, B., 1992 *Thermochim Acta*, 211:85-91.

AYAD, M. N., SALLAM, S. A. and MABROUK, H. E., 1991, Characterization and Thermal Behaviour of Cu(II) Chelates of Schiff Bases Drived from Aminopyridines, *Thermochimica Acta*, 189: 65-73.

BALCI, M., 1986, *Organik Kimya Reaksiyon Mekanizmaları*, A.Ü. Yayınları, Erzurum, 43..

BEKAROĞLU, Ö., *Koordinasyon Kimyası*, Kurtuluş Matbaası, İstanbul, 1972.

BUSCH, D. H., 1967, *Helv. Chim. Acta*, 171.

EL-SAIED, F. A., 1989, *Thermochimica Acta*, 141, 245-252.

EMERA, A. A. A., 1999, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 29(1), 87-103.

FAY, R. C., HOWIE, J. K., 1979, *J. Am. Chem. Soc.*, 101: p:115

HARLOND, H., 1998 *Organic Chemistry* (T. UYAR editör).
Organik Kimya, 9. Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, s. 326-334.

HERZFELD, R., NAGY, P., 1999, *Spectroscopy Letters*, 32(1), 57-71.

HEYNS, K., KALVODO, J., 1963, *Newer Methods of Preperative Organic Chemistry*, p.303.

GEARY, W. J., 1971, *Coordination Chem. Rev.*, 7, 81.

GİLL, N. S., NUTTAL, R. H. and SCAİFE, D. E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, 18, 79.

GÜNDÜZ, T., *Koordinasyon Kimyası*, Bilge Yayıncılık, Ankara 1994.

KOCH, H. P., 1949, *J. Chem. Soc.*, 401.

KÖKSAL, H., TÜMER, M. and SERİN, S., 1996, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 26, 1577.

MEFFIN, P. J., WILLIAMS, R. L., BLASCHKE, R. F. and ROWLAND, M., 1977, *J. Pharm. Sci.*, 66:135.

- METZLER, D. E., SNELL, E. E., 1952, J. Am. Chem. Soc., 74,99
- MOHAMMED, K. K., and KRISHNAKUMAR, C., 1993, React. Kinet. Catal. Lett., 49 , 437-474.
- MORTIMER, C. E., 1985, Molly Millars Lane, Hong Kong, pp. 726-727.
- PATAI, S., Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, 1970, Wiley, New York, pp. 238-47.
- PATEL, V. K., VASNWALA, A. M. and JEJURKAR, C. R., 1989, Indian Journal of Chemistry, 28A, 719-721.
- PESAVENTO, M., SOLDI, T., 1983, Analyst, 108:1128-1134.
- SCOVILL, J. P., KLAYMAN, D., and FRANCHINO, F., 1982, J. Med. Chem, 25: 1261
- SERİN, S., 1980, 1, 3-Difenil-2-Tio-4, 5-Bis(hidroksimino-1,2,4,5-Tetrahidroimidazol) Eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Tranzisyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları, Doktora Tezi, K. T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, Trabzon
- SINGH, D. P., RANA, V. B., 1986, Transition Met. Chem., 11:23
- SMITH, K., HAMMOUND, M. E. W., JAMES, D. M., ELLISON, I. J. and HUTCHINGS, M. G., 1990, Chem. Lett., 437.
- ŞENER, K., 1999, Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçiş Metal Şelat Komplekslerin Sentezi Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K. MARAŞ, 53s.
- TAHAKER, B. T., THAKER. P. B., 1986, Revue Roumaine de Chimie, 31, 5, 529-532.
- TARAFDER, M. T. H., MIAH, M. A. L., 1986, Novel Peroxy Complexes of Zirconium Containing Organic Ligands, Inorganic Chemistry, 25:2265-2268
- TODOKORO, M., SAKIYAMA, H., MATSUMOTO, N., KODERO, M., ÖKAWA, H. and KIDA, S., 1992, J.Chem. Soc. Dalton Trans., 313-317.
- TÜMER, M., 1996, Redox-Aktiv N-(Süstitüe) Benzil Amin Esaslı Bazı Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Y. Y. Ü., Doktora Tezi, Ankara, 111s.

- _____, KÖKSAL, H., SERİN, S., 1997, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 27, 775-786.
- _____, KÖKSAL, H., SERİN, S., DIĞRAK, M., 1998, Transition Metal Chem., 24, 13-17.
- _____, ERDOĞAN, B., KÖKSAL, H., SERİN, NUTKU, M. Y., 1998, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 28, 529.
- _____, KÖKSAL, H., SERİN, S., 1998, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 28, 1393.
- _____, KÖKSAL, H., ŞENER, M. K., SERİN, S., 1999, Transition Metal Chem., TMC 4330, (baskıda).
- WEST, D. X., PANNELL, L.K., 1989, Transition Met. Chem., 14:457
- XU, X.-Y. and ark., 1998, J. Coord. Chem., 43, 281-288.
- VARSHNEY, A., TANDOM, J. P., 1986, Polyhedron 5, 11, 1853-1855.
- ZISHEN, W., ZHIPING, L., ZHENHUAN, Y., 1993, Transition Met. Chem., 18, 291.
- ZISHEN, W., HUIXIA, W., ZHENHUAN, Y. and CHANGHAI, H., 1987, XXV International Conference on Coordination Chemistry, Book of Abstracts, p. 663

ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında Kilis'te doğdum. İlköğrenimimi, Kilis Aslan Bey İlkokulunda ve Kilis Ortaokulunda tamamladım. Ortaöğremimimi, Gaziantep 19 Mayıs Lisesi'nde 1988 yılında bitirdim. 1990 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandım. 1996 yılında bu bölümden mezun oldum. Aynı yıl M.E.B. tarafından Kilis ili Merkez Şehit Sakıp İlköğretimokuluna kimya öğretmeni olarak atandım. Yine aynı yıl K.S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimime başladım.

Aralık 1997'de öğretmenlik görevinden ayrılarak K.S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladım. Halen aynı görevi sürdürmekteyim.



EKLER

ÇİZELGE 1. Schiff Bazı Ligandları ve Komplekslerinin Elementel Analiz Sonuçları.

Bileşik	Hesaplanan %				Bulunan %			
	C	H	N	M	C	H	N	M
HL ¹	66.5	5.5	11.1	-	66.1	5.3	10.9	-
[Cu(L ¹) ₂].H ₂ O	60.2	5.0	10.0	7.6	60.2	5.0	10.1	7.7
Co(L ¹) ₂	61.8	4.9	10.3	7.2	61.9	4.9	10.3	7.2
[Ni(L ¹) ₂].2H ₂ O	59.2	5.2	9.9	6.8	59.3	5.1	9.9	6.9
[VO(L ¹) ₂].H ₂ O	59.9	5.4	10.8	8.0	59.9	5.1	10.0	8.1
[Zn(L ¹) ₂].2H ₂ O	58.8	5.1	9.8	7.6	58.8	5.1	9.7	7.7
HL ²	70.2	6.4	14.9	-	70.0	6.0	14.7	-
[Cu(L ²) ₂].2H ₂ O	62.1	5.9	13.2	7.5	62.2	6.0	13.2	7.7
[Co(L ²) ₂].H ₂ O	63.9	5.8	13.5	7.1	63.8	5.8	13.6	7.2
[Ni(L ²) ₂].H ₂ O	63.6	5.8	13.5	7.1	63.6	5.7	13.6	7.2
[VO(L ²) ₂].2H ₂ O	61.9	5.9	13.1	7.8	61.9	5.9	13.1	7.9
[Zn(L ²) ₂].H ₂ O	63.4	5.8	13.4	7.8	63.3	5.7	13.5	7.9
HL ³	68.1	5.7	15.9	-	68.0	5.6	15.8	-
[Cu(L ³) ₂].H ₂ O	67.1	7.0	8.4	6.3	67.1	7.0	8.4	6.4
[Co(L ³) ₂].2H ₂ O	66.2	7.1	8.3	5.8	66.2	7.1	8.3	5.9
[Ni(L ³) ₂].H ₂ O	67.6	7.0	9.9	5.9	67.7	7.1	9.9	5.8
[VO(L ³) ₂].2H ₂ O	65.7	7.1	8.2	6.5	65.7	7.1	8.2	6.6
[Zn(L ³) ₂].2H ₂ O	65.8	7.0	8.2	6.4	65.7	7.1	8.3	6.4

ÇİZELGE 2. Schiff Bazı Ligandları ve Komplekslerinin IR Spektral Analiz Sonuçları (cm⁻¹).

Bileşik	$\nu(\text{H}_2\text{O}/\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{Py})$	$\nu(\text{V}=\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$
HL^1	-	3010	2925	1593	1344	1512, 1461	-	-	-
$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2].\text{H}_2\text{O}$	3380	3010	2904	1600	1285	1555, 1440	-	520	418
$\text{Co}(\text{L}^1)_2$	-	3010	2937	1601	1283	1512, 1427	-	574	457
$[\text{Ni}(\text{L}^1)_2].2\text{H}_2\text{O}$	3400	3010	2937	1601	1278	1514, 1427	-	510	459
$[\text{VO}(\text{L}^1)_2].\text{H}_2\text{O}$	3320	3210	2939	1597	1284	1518, 1427	988	492	455
$[\text{Zn}(\text{L}^1)_2].2\text{H}_2\text{O}$	3350	3010	2937	1596	1282	1510, 1458	-	518	443
HL^2	-	3130	2916	1625	1364	1510, 1425	-	-	-
$[\text{Cu}(\text{L}^2)_2].2\text{H}_2\text{O}$	3427	3168	2925	1599	1320	1529, 1434	-	534	455
$[\text{Co}(\text{L}^2)_2].\text{H}_2\text{O}$	3427	3136	2956	1625	1315	1564, 1423	-	540	440
$[\text{Ni}(\text{L}^2)_2].\text{H}_2\text{O}$	3425	3140	2925	1604	1350	1523, 1429	-	538	425
$[\text{VO}(\text{L}^2)_2].2\text{H}_2\text{O}$	3420	3142	2958	1625	1319	1596, 1425	976	461	410
$[\text{Zn}(\text{L}^2)_2].\text{H}_2\text{O}$	3423	3135	2918	1605	1305	1558, 1431	-	495	420
HL^3	-	3138	2912	1601	1344	1517, 1431	-	-	-
$[\text{Cu}(\text{L}^3)_2].\text{H}_2\text{O}$	3400	3145	2935	1615	1319	1507, 1470	-	461	434
$[\text{Co}(\text{L}^3)_2].2\text{H}_2\text{O}$	3423	3120	2956	1650	1316	1552, 1427	-	605	426
$[\text{Ni}(\text{L}^3)_2].\text{H}_2\text{O}$	3400	3120	2924	1666	1305	1530, 1460	-	589	426
$[\text{VO}(\text{L}^3)_2].2\text{H}_2\text{O}$	3370	3125	2914	1602	1313	1521, 1431	998	617	420
$[\text{Zn}(\text{L}^3)_2].2\text{H}_2\text{O}$	3425	3110	2922	1606	1312	1517, 1431	-	610	424

ÇİZELGE 3. Ligand ve Komplekslerin Magnetik Moment, Molar İletkenlik, Elektronik Spektrel Değerleri

Bileşik	μ_{eff} (B.M.) ^a	λ_{max} /nm (EtOH)	Λ_M ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
HL ¹	-	356, 308, 282, 217	2.8
[Cu(L ¹) ₂].H ₂ O	1.83	621, 354, 347, 238, 219, 209	8.3
Co(L ¹) ₂	4.13	608, 348, 283, 219, 210	9.2
[Ni(L ¹) ₂].2H ₂ O	diamag.	381, 339, 280, 233, 211	10.4
[VO(L ¹) ₂].H ₂ O	1.66	713, 480, 346, 233, 212	9.5
[Zn(L ¹) ₂].2H ₂ O	diamag.	376, 348, 307, 284, 226, 215	7.3
HL ²	-	390, 307, 236, 211	2.5
[Cu(L ²) ₂].2H ₂ O	1.90	625, 393, 316, 244, 205	5.7
[Co(L ²) ₂].H ₂ O	4.23	638, 393, 316, 244, 205	5.4
[Ni(L ²) ₂].H ₂ O	diamag.	474, 387, 322, 238, 207	4.7
[VO(L ²) ₂].2H ₂ O	1.68	710, 456, 346, 236, 209	4.2
[Zn(L ²) ₂].H ₂ O	diamag.	392, 325, 240, 206	3.9
HL ³	-	454, 335, 308, 235, 213	2.7
[Cu(L ³) ₂].H ₂ O	1.97	630, 354, 344, 211	8.0
[Co(L ³) ₂].2H ₂ O	4.50	613, 354, 344, 235, 207	8.7
[Ni(L ³) ₂].H ₂ O	diamag.	580, 489, 458, 341, 291, 225	9.1
[VO(L ³) ₂].2H ₂ O	1.73	741, 502, 326, 240, 206	9.8
[Zn(L ³) ₂].2H ₂ O	diamag.	452, 344, 289, 232, 210	5.8

ÇİZELGE 4. Schiff Bazı Ligandların Çeşitli Organik Çözücülerdeki Elektronik Spektrel Değerleri

Bileşik	Organik Çözücü (Polar veya Apolar)				
	Etanol	Kloroform	Heksan	Heptan	Toluen
HL ¹	356, 308, 282, 217	357, 319, 304, 283	358, 339, 318, 302, 263, 224	357, 339, 317, 304, 277	363, 319, 305, 286
HL ²	390, 307, 236, 211	492, 389, 317, 236	388, 349, 312, 247, 233, 219	390, 372, 349, 308, 235, 214	408, 388, 367, 312
HL ³	454, 335, 308, 235	365, 346, 329, 303	355, 334, 322, 230	354, 334, 323, 230	363, 342, 289

ÇİZELME 5. Ligandların ¹H-NMR Spektral Değerleri

Bileşik	Kimyasal kayna (δ, ppm)									
	CH=N	Ph	Py	OH	NH	OCH ₃	CH ₂	N(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₃ C	
HL ¹	8.6	6.2-7.2	7.4-8.0	11.5, 10.8	5.6	3.8	2.5			
HL ²	8.5	7.6	7.4-7.9	11.4	5.3	3.7	2.6	3.41		
HL ³	8.8	7.2	7.3-8.2	11.2, 12.0	5.2	3.7	2.4			1.4

Ph: fenil, Py: piridin.

ÇİZELGE 6. Ligandların ¹³C-NMR Spektrumu Kimyasal Kayma Değerleri

Bileşik	Kimyasal Kayma (δ, ppm)					
	CH=N	Ph	Py	OCH ₃	CH ₂ N(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₃ C (CH ₃) ₃ C
HL ¹	162.7	104.0, 152.5	104.0, 152.5	55.5, 56.0	58.7	
HL ²	164.5	110.0, 155.7	110.0, 155.7	56.1	60.7	30.4
HL ³	164.0	104.7, 158.3	104.7, 158.3	55.2	58.5	32.0 36.0

Ph: fenil, Py: piridin.

ÇİZELGE 7. Schiff Bazı Ligandları ve Komplekslerinin Antimikrobiyal Aktivite Değerleri.

Bileşik	Mikroorganizma (6mm disk)					
	<i>S. cerevisiae</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>E. Coli</i>	<i>K. pneumoniae</i>	<i>M. luteus</i>	Kontrol
HL ¹	18	32	22	27	21	-
[Cu(L ¹) ₂].H ₂ O	-	11	-	9	10	-
Co(L ¹) ₂	-	9	-	8	8	-
[Ni(L ¹) ₂].2H ₂ O	-	16	14	18	16	-
[VO(L ¹) ₂].H ₂ O	-	13	11	11	9	-
[Zn(L ¹) ₂].2H ₂ O	-	17	11	13	14	-
HL ²	-	15	13	11	-	-
[Cu(L ²) ₂].2H ₂ O	10	11	8	10	11	-
[Co(L ²) ₂].H ₂ O	-	-	-	-	-	-
[Ni(L ²) ₂].H ₂ O	-	12	10	9	8	-
[VO(L ²) ₂].2H ₂ O	-	-	-	-	-	-
[Zn ₂ (L ²)].H ₂ O	-	13	-	10	9	-
HL ³	19	22	24	21	19	-
[Cu(L ³) ₂].H ₂ O	-	9	14	14	11	-
[Co(L ³) ₂].2H ₂ O	-	11	9	10	8	-
[Ni(L ³) ₂].H ₂ O	-	10	11	8	10	-
[VO(L ³) ₂].2H ₂ O	-	8	8	-	7	-
[Zn(L ³) ₂].2H ₂ O	-	12	10	10	8	-

EC-YÖK
DOKÜ