



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



DEĞİŞİK UÇLU MAKROMOLEKÜLLERİN
SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SPEKTROSKOPİK METOTLARLA
İNCELENMESİ

Hilal AY

YÜKSEK LİSANS

Eylül-2017

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Hilal AY tarafından hazırlanan “Değişik Uçlu Makromoleküllerin Sentezi ve Metal Komplekslerinin Spektroskopik Metotlarla İncelenmesi” adlı tez çalışması 12/09/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç.Dr.Özlem ŞAHİN

Danışman

Doç. Dr. Mustafa ŞAHİN

Üye

Yrd.Doç.Dr.Meliha KUTLUCA ALICI

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması S.Ü. BAP tarafından 15201078 nolu proje ile desteklenmiştir


TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza


Hilal AY

Tarih:12.09.2017

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DEĞİŞİK UÇLU MAKROMOLEKÜLLERİN SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SPEKTROSKOPİK METOTLARLA İNCELENMESİ

Hilal AY

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa ŞAHİN

2017, 110

Jüri

Doç.Dr.Mustafa ŞAHİN

Doç.Dr.Özlem ŞAHİN

Yrd.Doç.Dr.Meliha KUTLUCA ALICI

Asimetrik Schiff bazlarının metal kompleksleri Zn (II), Ni (II), Cu (II) ve Pb (II) ile sentezlenmiştir. Asimetrik Schiff bazı 1,2-fenilendiamin, 2,5-dihidroksibenzaldehit, 1-pirenkarboksialdehit ve 3-hidroksibenzaldehitin kondensasyonu ile elde edilmiştir. Schiff bazı ligandları ve bunların metal komplekslerinin FT-IR, ¹H NMR, UV-Vis, antikanserojen özellikleri, elementel analiz, manyetik momenti ve floresan çalışmaları ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Asimetrik Schiff bazı, C-NMR, Metal kompleksleri ,DLD1

ABSTRACT

MASTER THESIS

SYNTHESIS OF VARIABLE POINTED MACROMOLECULES AND INVESTIGATION OF METAL COMPLEXES BY SPECTROSCOPIC METHODS

Hilal AY

**THE GRADUATE SCHOOL Of NATURAL And APPLIED SCIENCE Of
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE Of MASTER Of SCIENCE IN CHEMISTRY**

Advisor: Assoc.Prof.Dr. Mustafa SAHIN

2017, 110

Jury

Advisor: Assoc.Prof.Dr. Mustafa SAHIN

Assoc.Prof.Dr. Ozlem SAHIN

Assist.Prof.Dr. Meliha KUTLUCA ALICI

The metal complexes of Zn(II), Ni(II), Cu(II) and Pb(II) with unsymmetrical Schiff bases were synthesized. The unsymmetrical Schiff base was obtained with the condensation of 1,2-phenlendiamine, 2,5-dihydroxybenzaldehyde, 1-pyrenecarboxaldehyd and 3-hydroksibenzaldehyd. The Schiff base ligands and their metal complexes were characterized by, FT-IR, ¹H NMR, UV-Vis, anticarcinogenic properties, elemental analysis, magnetic moment and fluorescence studies.

Keywords: Unsymmetrical Schiff base,C-NMR, Metal complexes,DLD1

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç.Dr.Mustafa ŞAHİN danışmanlığında hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam, Sayın Doç. Dr. Mustafa ŞAHİN'e sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, Laboratuvar çalışmalarım süresince büyük desteğini gördüğüm, bilgi birikiminden ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın Doç.Dr. Özlem ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Her türlü imkanlarından yararlandığım Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığına, Anorganik Kimya Anabilim Dalı çalışma arkadaşlarıma, Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine teşekkür ederim.

Maddi ve manevi fedakarlıkları ile bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan annem Ayla AY ve babam Abdulkadir AY'a ve desteklerini daima hissettiren kardeşlerime, yeğenlerime ve enişterime, eğitim ve tez çalışmalarım süresince sabırla her zaman yanımda olan, her türlü desteği esirgemeyen arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hilal AY
KONYA-2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1.Genel Bilgiler.....	2
1.1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	2
1.1.2. Polimerlerin Sentezi.....	4
1.1.3. Polimer Metal Kompleksleri.....	4
1.2. Koordinasyon Bileşikleri	5
1.2.1. Koordinasyon Bileşikleri Hakkında Genel Bilgiler.....	5
1.2.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı 21.....	7
1.3. Schiff Bazları	9
1.3.1. Schiff Bazlarının Tarihçesi ve Genel Bilgiler.....	9
1.3.2. Schiff Bazlarının Reaksiyonları.....	14
1.3.3. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri	15
1.4. Amino Asitler	21
1.4.1. Amino Asitlerin Kimyasal Tepkimeleri	21
1.5. Schiff Bazlarının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	22
1.5.1. Sulu Ortamın Etkisi	22
1.5.2. Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi	23
1.5.3. Schiff Bazlarının İzomerleri	23
1.5.6. Schiff bazlarında Hidrojen Bağı	28
1.5.7. Schiff Bazlarının Stereokimyası	29
1.5.8 Schiff bazlarının termokromik ve fotokromik etkileri.....	30
1.5.9 Schiff bazlarının hidrolizi	30
1.6 Triazololler ve Türevleri	31
1.7. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	32
1.8. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması.....	36
1.8.1. Simetrik Schiff bazları	36
1.8.2. Asimetrik Schiff bazları.....	37
1.9. Schiff Bazlarının Antibakteriyal Özellikleri.....	44
1.10. Schiff Bazı Komplekslerinde μ -köprüleri.....	46
1.11. Schiff Bazlarının NMR Spektrumları	48
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	49
2.1.Çalışmanın Amacı.....	64

3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	65
3.1. Kullanılan Cihazlar	66
3.2. Metod	67
3.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi	67
3.3. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sentezi	71
3.3.1. L ₁ ' Maddesinin Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Pb(II) Metal Komplekslerinin Sentezi.....	71
3.3.2. L ₂ ' Maddesinin Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Pb(II) Metal Komplekslerinin Sentezi.....	71
3.4. Spektroskopik Ölçümler	72
3.4.1. Katyon çözeltilerinin hazırlanması	72
3.4.2. Ligand çözeltilerinin hazırlanması.....	72
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	73
4.1. Elementel Analiz ve fiziksel bulguların değerlendirilmesi.....	73
4.2. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....	74
4.3. Manyetik Özelliklerini İncelenmesi.....	77
4.4. Absorpsiyon ve ¹ H NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	77
4.5. Floresans Spektrumlarının Değerlendirilmesi	83
4.6. Anti kanserojen Özelliklerinin İncelenmesi	85
5. SONUÇLAR	88
6. KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ	100

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	: yüzde
m	: meta yönlendirici
o	: orto yönlendirici
p	: para yönlendirici
α	: alfa
β	: beta
σ	: sigma
δ	: delta
λ	: lambda
$^{\circ}\text{C}$:derece celsius

Kısaltmalar

μg	: Mikrogram
C-NMR	: ^{13}C Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
H-NMR	: ^1H Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
Ac	: Asetat
BM	: Bohr Manyetizma
Dia	: Diamanyetik
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DNA	: Deoksiribonükleik Asit
DLD1	:Kolon Kanser Hücresi
e.n.	: Erime Noktası
en	: Etilendiamin
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	: Gram
L ₁	: [N-(1,2-fenilendiamin) (2,5-dihidroksibenzaldehit)]
L ₁ '	: [N-(1,2-fenilendiamin)(2,5-dihidroksibenzaldehit,N'-(1-pyrenicarboxaldehid)]
L ₂	: [N-(1,2-fenilendiamin) (3-hidroksibenzaldehidin)]
L ₂ '	: [N-(1,2-fenilendiamin)(3-hidroksibenzaldehid),N'-(1-pyrenicarboxaldehid)]

IR	: Refraktif indeks
M	: Molar
mg	: Miligram
MIC	: Minimum İnhibitör Konsantrasyon
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
nm	: Nanometre
°C	: Derece Santigrat
pH	: Hidrojen konsantrasyonunun kologaritması
Pn	: Propilendiamin
ppm	: mg/litre
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
σ_p	: Orantılılık sınırı

1. GİRİŞ

Kimyanın gelişimi, yüzyıllara dayanan bir süreci kapsar. Kimya kelimesi, kimyanın modern ve gelişmiş bir bilim olmadan önceki haline karşılık gelen simya ile aynı anlamı taşımaktadır. Kimya olarak nitelendirilebilecek konuların köklerinin, metallerin üretilmeye başlandığı, yaklaşık M.Ö. 3000 yıllarına kadar dayanır. Bu zaman dilimi, simyanın başlangıcına kadar olan dönem olarak da düşünülebilir. Bu dönemde yapılan çalışmalar ve üretimler tamamen deneme-yanılmaya dayalı olarak yapılmıştır. Bulunan maddeden, altın elde etmek için yapılan çalışmalara simya, simya ile uğraşan kişilere de simyacı denmekteydi (Atalay, 2012).

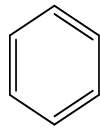
Tarihte koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk bilimsel nitelikteki çalışmaları A. Werner tarafından yapılmıştır. Werner'in koordinasyon bileşiklerini açıklamaktaki başarısı, elektrolitik ayrışma ve yapı ilkeleri kuramını uygulamasından kaynaklanmaktadır. Koordinasyon bileşikleri ile ilgili yapılan çalışmalar 1950 li yıllardan sonra bir artış göstermiştir. Özellikle koordinasyon bileşiklerinin; endüstride, ilaç sanayisinde, tıpta, polimer teknolojisinde, boya sanayisinde, biyolojik olayların analizinde ve suların sertliğinin giderilmesi gibi bir çok alanda kullanılması bu alana karşı olan ilgiyi artırmıştır. 1990-1997 yılları arasında Avrupa Bilim Kurulu tarafından 'Biyolojik Sistemlerde Metal Kimyası' başlıklı bir programın başlatılması ve 'biyolojik inorganikler' çalışmalarının desteklenmesiyle bu alanda yapılan çalışmalar özellikle kompleks bileşikler ve bunların biyolojik aktifliklerinin çalışılması açısından yol katetmiştir (Metzler, 1952; Bekaroğlu, 1972; Black, 1973; Pesavento ve Soldi, 1983; Serindağ, 2009).

Bu çalışmada Schiff bazları ve metal komplekslerinin senteziyle ilgili çok sayıda literatürden yararlanılmış ve bu çalışmaların ışığında yeni Schiff bazı ligandları ve onların metal kompleksleri sentezlenmiştir.

Bu çalışmada; 1,2-fenilendiamin, 2,5-dihidroksibenzaldehit, 1-pirenkarboksialdehit ve 3-hidroksibenzaldehitin kondenzasyon tepkimesinden 2 tane ligand ve bu ligandların Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} metalleri ile de 8 tane yeni Schiff bazı kompleksi olmak üzere toplamda 10 tane madde sentezlenmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları FT-IR, ^1H NMR, UV-Vis, element analiz, manyetik momenti ve floresan çalışmaları ile karakterize edilmiştir.

1.1.Genel Bilgiler

Polimer, çok sayıda küçük molekül yapısının kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak meydana getirdiği makromoleküllerdir. Monomer adı verilen küçük moleküller uygun şartlarda polimerizasyon tepkimesi sonucu birbirleriyle kimyasal bağ yaparlar ve polimer moleküllerine dönüşmüş olurlar.



Stiren

Polistiren

Şekil 1.1.1. Polimer örneği

Polimerlerin varlığı ilk olarak 1920'li yıllarda Hermann Staudinger'in Makromolekül Hipotezi'ni ileri sürmüş ve o günden bu güne kadar polimer teknolojisinde önemli oranda yol katedilmiştir. Hermann, doğal kauçuk ve polistirenin küçük birimleri bir arada bulunduran uzun zincirli moleküller olduğunu ileri sürerek, polimer üretiminin sadece deneme yanılmaya dayanan aşamasından kurtulmasını sağlamıştır. Bu hipotez, ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini açıklamış ve daha sonraki yıllarda ise birçok polimerin üretimine ve yapısının aydınlatılmasına olanak sağlamıştır. Hermann bu alanda devam ettiği çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülüne layık görülmüştür (Zugenmaier, 2008; Çıtlak, 2014).

1.1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler çeşitli özelliklere sahip oldukları için sınıflandırmalarında farklı şekillerde yapılabilir.

- a) Kaynağına göre polimerler (doğal polimerler, sentetik polimerler),
- b) Yapılarına göre polimerler (organik polimerler, inorganik polimerler),
- c) Sentez yöntemine göre polimerler (kondenzasyon polimerleri, katılma polimerleri),
- d) Monomer çeşitlerine göre polimerler (homopolimerler, kopolimerler),
- e) Uzaydaki yapılarına göre polimerler (stereospesifik polimerler),

- f)** Makromolekül zincirinin şekline göre polimerler (düz zincirli polimerler, ağ yapılı polimerler, dallanmış polimerler),
- g)** Isısal davranışlarına göre polimerler (Termoplastik polimerler, termosetting polimerler),
- h)** Makromoleküldeki mer bileşimine göre polimerler (poliolefinler, poliakrilatlar, poliesterler, poliamidler vb.).

Polimerleşme reaksiyonları meydana gelirken birçok monomer, diğer monomerlerle veya daha önceden ortamda bulunan maddelerle tepkime vermiş ve bunun sonucunda da belirli bir moleküler ağırlığa ulaşmıştır. Ayrıca bir molekül zinciri ile tepkime verebilir. Meydana gelen zincirlerin büyüklükleri, tür yapılarının moleküler yapılarından, tepkime verme yollarına ve sentez yöntemleri kadar, bir çok etmene bağlıdır. Ayrıca polimer zinciri yeterince büyümemişse, bu şekildeki polimerler oligomer olarak isimlendirilir (Kurbanova, 1995).

Polimerlerin uygulama alanları oldukça yaygındır. Metal içeren polimerler katalizör olarak geniş ölçüde farklı farklı organik reaksiyonların; hidrojenasyon, hidroformilasyon, oksidasyon, polimerizasyon, gibi reaksiyonlarda fayda sağladıkları tespit edilmiştir. Polimerlerin, hafif olmaları, korozyona karşı dayanıklı olmaları ve kolay işlenebilir yapıda başlıca avantajlarıdır. Yapı malzemeleri olarak da polimerler pek çok öneme sahiptir. Günümüzde dünyada üretilen polimerlerin neredeyse %30'u inşaat sektöründe ve yapı endüstrisinde kullanılmaktadır. Genel olarak polimer denince ilk düşünülen organik polimerler olmasına rağmen inorganik polimerler de kimya sektöründe ve kimyasal çalışmalarda sıkça kullanılmaya başlanmıştır. Poli şelatlar aynı zamanda radyoaktif materyallerde metal iyonlarının eser miktarının kaplanması, nükleer kimya, çok küçük konsantrasyonda çalışılarak kirliliğin kontrolünde ve kirli suyun temizlenmesinde kullanılmaktadır (Kazancı, 2010; Fasman, 2013).

Co(II), Ti(II) ve Ni(II) gibi geçiş metallereinden elde edilen bazı polimer metal kompleksler, bütadienin polimerleşmesi için etkili bir heterojen katalizör olarak görev almaktadır. Polimerler bakımından Schiff Bazı polimerleri oldukça çeşitlilik gösterirler ve diaminler ile çeşitli dikarbonil bileşiklerinin polikondenzasyon tepkimesiyle meydana gelirler. Polimer Schiff Bazlarının termal kararlılıkları poliamidlere benzerler. Ayrıca gaz kromatografisi için katı hareketsiz faz olarak kullanım avantajı oluştururlar. Konjüge bağı ve aktif hidroksil grubu içeren polimer Schiff Bazları ise elektro-kimyasal hücre, paramagnetizm, yüksek enerjiye, yarı iletkenlik ve dayanıklılık gibi birçok

faydalı özellikleri vardır. Bu özelliklerinden dolayı, yüksek sıcaklıkta dayanıklılık gösteren bileşikler, grafit materyalleri, epoksi oligomer, termostabilizatör, blok kopolimer, ve ateşe dayanıklı antistatik materyalleri hazırlamada kullanılırlar (Dalelio ve ark., 1979; Seriven, 1983; Grünes ve Sawodny, 1985).

1.1.2. Polimerlerin Sentezi

Polimerler sentezlenirken, farklı kimyasal tepkimelerinden faydalanılır

Mekanizmalar işleyiş bakımından ;

- Basamaklı polimerizasyonu
- Katılma polimerizasyonu

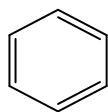
Olarak iki temel polimerizasyon yöntemiyle meydana gelir. Basamaklı polimerizasyon tepkimesiyle oluşan polimere basamaklı polimer, katılma polimerizasyonu ile oluşan polimere ise katılma polimeri denilmektedir.

1.1.3. Polimer Metal Kompleksleri

Polimer yapısına metal iyonun katılması ile polimerlerin bütün fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştiğinden dolayı bu tür bileşiklerin sentezi yeni bir çalışma alanı olarak dikkat çekmeye başlamıştır. Metal ile polimer arasında oluşan kompleksleşme ile ilgili araştırma ve çalışmaların, E. Tsuchida ve H.Nishikawa isimli bilim insanları tarafından başlatıldığı kaynaklardan görülmektedir. Bu araştırmacılar poli(4-vinil piridin)(PVPy) ile Cu(II) iyonunun kompleks oluşturma sabitini potansiyometrik titrasyonla belirlemişlerdir. Çalışma sonuçlarından, 4 tane kararlılık sabiti bulmuşlardır. Bu kararlılık sabitlerinin büyüklüklerinin logaritma değerleri; $\log K_1=2,2$; $\log K_2=2,3$, $\log K_3 =3,0$, $K_4 =3,1$ olarak belgelenmiştir (Nishikawa ve Tsuchida, 1975; Noboru Oyama ve ark., 1987; Michael Hanack ve ark., 1988; Ciardelli F ve ark., 1989; Özbülbül, 2006; Bilici, 2009).

Polimer ligandlar metal iyonlarına koordine bağlarla bağlanmışlardır. Bir bileşik koordine kabiliyeti düşük molekül ağırlıklı bir polimer ligandı ile bir polimerin reaksiyonundan, meydana gelmektedir. Bu sentezler inorganik metal fonksiyonlarla, organik polimerin birleşmesi ile meydana gelmektedir. Metal iyonları kendi yapılarının gereğince kataliz davranışı sergileyerek polimerlerle birleşirler. Birçok sentetik polimer-

metal kompleksinin yüksek kataliz etkisi çalışmaları sonucunda gözlemlenmiştir. Bunların etkin olarak ısıya dayanıklı, tıbbi biyolojide ve yarı iletken olarak kullanılan alanları vardır. Organometalik polimerler biyolojik canlıları öldürücü (biocidal) özellik gösterirler ve katalizör olarak da kullanılabilirler. Poliazometinler olarak da bilinen poli-Schiff Bazı klasik metod olarak rapor edilen polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda elde edilirler. (Şekil 1.1.2.) (Thamizharazi ve ark., 1998; Stevens, 1999).



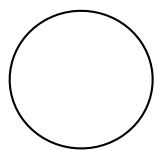
Şekil 1.1.2. Poli Schiff bazı

Klasik metodlardan daha farklı bir yolla Poli-Schiff bazlarının elde edilmesi ile ilgili ilk çalışmalar poli(akril amit)'in farklı aldehitler ile tepkimeye girmesi sonucunda Schiff bazını içeren bir polimer sentezi üzerine olmuştur. Diketon veya dialdehitlerin diaminlerle olan reaksiyonlarını ve oluşabilecek ligand yapıları hakkında çalışmalar yapılmıştır (Wang ve ark., 1996; Vigato ve Tamburini, 2004).

1.2. Koordinasyon Bileşikleri

1.2.1. Koordinasyon Bileşikleri Hakkında Genel Bilgiler

Bir koordinasyon bileşiğinin oluşum reaksiyonu, Lewis asit-baz reaksiyonu (Şekil 1.2.1) gibi gösterilmektedir. Elektronları ortaklaşa kullanmak üzere merkez atomunun elektron çifti alıcı, ligandların ise elektron çifti verici olarak kullanılmaktadır ve bu durumda da oluşan metal-ligand bağının koordine kovalent bağ olduğu kabul görmektedir. Bunun sebebi, ortaklaşa kullanılan her iki elektronun da ligand tarafından sağlanıyor olmasıdır. Ligand atomlarının donör gruplarını genellikle N, S, O atomları oluşturmaktadır (Black ve Hartshorn, 1973; Ölmez ve Yılmaz, 2004).



Lewis Asiti Lewis Bazı Kompleks

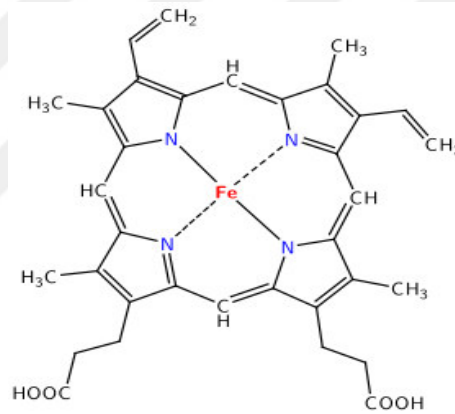
Şekil 1.2.1. Bir kompleks bileşiğin oluşum reaksiyonu.

Koordinasyon bileşikleri günümüzde, endüstriyel ve bilimsel birçok alanda geniş yer bulmaktadır. Bunların arasında; metallerin saf olarak elde edilmesi, enzim inhibisyonu, radyoaktif metallerin uzaklaştırılması, metal iyonlarının titrasyonu, kağıt kromatografisi, bitkilerdeki bazı metal eksikliklerinin giderilmesi, tekstilde boya maddesi olarak, pigmentler, ilaç sanayisinde, flotasyon aracı olarak cevher zenginleştirme işleminde, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan, stabilizatör maddelerin sentezi ve B12 vitamini gibi birçok biyolojik sistemler için model olarak endüstriyel ve akademik alanlarda da yaygın bir kullanıma sahiptir (Sertekin, 2009; Yardan, 2010).

Koordinasyon bileşiklerinin, biyolojik sistemlerde de önemi gün ve gün artmaktadır. Örneğin bazı metal komplekslerinin organizmalardaki biyolojik aktivitelerinin gözlemlenmesi, bu bileşiklere olan ilgiyi oldukça artırmış ve bunlar üzerinde öncekilere göre daha fazla çalışma yapılmaya başlanmıştır (Gündüz, 2005). Koordinasyon kimyasında, 1980'li yılların başından itibaren μ -köprülü kompleksler ile ilgili yayınların sayısında birçok artış olmuştur. Bu artışa nebepe olarak yine 1980'li yılların başında ortaya çıkmış enstrümental analiz yöntemlerindeki yeni gelişmeler gösterilebilir. Kompleks yapılarında bulunan yalancı (pseudo) koordinasyonlar ve katı hâl polimerleri bu yıllardaki gelişmelerin de katkısıyla ortaya çıkmış sonuçlardır. Bu yapılar materyallerin manyetik, elektrokimyasal, spektral ve kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Elektriksel ve termal iletkenlik gibi özellikler de bu yapılar sebebiyle önemli ölçüde değişmektedir (Kurtaran, 2002).

1.2.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı

Koordinasyon bileşiklerinin sentez mekanizmalarını, yapılarını ve kararlılıklarını aydınlatılmak amacıyla potansiyometrik, spektroskopik, stereokimyasal, analitiksel, magnetokimyasal, kinetik ve yeni bir yöntem olan termal metodlar da kullanılmaktadır. Elde edilen güvenilir kantitatif sonuçlar koordinasyon bileşikleri üzerinde çalışan araştırmacılara yeni elde edebilme yöntemi ve uygulama alanlarında da önemli bir yol açmıştır (Us, 2006). Koordinasyon bileşikleri biyolojik sistemlerde de birçok öneme sahiptir, örneğin Hemoglobin ve klorofil bunun en basit örneğidir. Hemoglobinin oksijen taşıyabilmedeki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerde oksijen üretmesindeki fonksiyonu hayati derecede önemlidir. Hemoglobinin Fe^{2+} iyonunun porfirin ile yaptığı bir kompleks Şekil 1.2.2 de verilmiştir (Keskin, 1975).

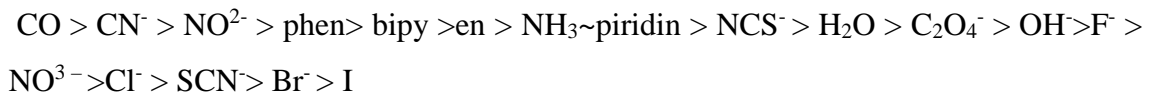


Şekil 1.2.2. Hemoglobin

Koordinasyon kimyası alanında kompleks kararlılığı üzerine etki eden bazı faktörler vardır (Sarıoğlu, 2011). Komplekslerin oluşumunun araştırılmasına yönelik bu çalışmalar sonucunda bazı metal iyonlarının bazı ligandlara karşı ilgilerinin daha fazla olduğu ve bu ligandlarla meydana getirdikleri komplekslerin daha sağlam olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun sebeplerinin anlaşılmasına yönelik olarak metal iyonları ve ligandlar araştırmacılar tarafından çeşitli birimlere ayrılmıştır. Bu birimlerden bazıları aşağıdaki gibidir:

i) Spektrokimyasal seri ve Irving-Williams serisi: Komplekslerin elektronik spektrumları incelenerek ligandların metal atomlarının kristal alan kararlılık enerjisine

(KAKE) etkileri incelenmiş ve sonuçlandırılmıştır. Bütün metal iyonları için ligandların kristal alan kararlılık enerjilerine etkilerini gösteren sıralama spektrokimyasal seri olarak bilinen düzenle değişir. Bu sıralama aşağıda belirtilmiştir:



Kompleks oluşumunun sulu çözelti ortamında olması durumunda, spektrokimyasal serinin üstünde yer alan bir ligandın su molekülü ile yer değiştirmesi ile kristal alan kararlılık enerjisindeki artış, net entalpi değişikliğini uygun bir ölçüde destekler. Bu etki metal iyonlarının Irwing-Williams serisi ile ilgilidir. Spektrokimyasal seride suyun üzerinde yer alan ligandlar için metal iyonlarının belirli bir ligandla oluşan komplekslerinin oluşum sabitleri aşağıdaki sırada verilmiştir:



ii) a ve b sınıfı metallere: Metal iyonlarına ait ilk önemli sınıflandırma Chatt, Ahrland ve Davies tarafından yapıldı. Bu sınıflandırmada, metal iyonlarını *a* ve *b* sınıfı olarak ikiye ayırdılar. *a* sınıfı akseptörler olarak bilinen bazı metal iyonları en kararlı komplekslerini N, O ya da F donör atom içeren ligandlarla yaparlar. *b* sınıfı olarak bilinen metal iyonları ise en kararlı komplekslerini daha ağır elementleri içeren donör atomlar ile yaparlar. 1A ve 2A grubu metalleri daha içteki geçiş metalleri ile birlikte ve geçiş metallerinin daha önceki üyeleri (3A, 4A, 5A) *a* sınıfı metallere girerler. Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au ve Hg (8B, 1B, 2B) *b* sınıfı metaller içine girerler. Bunların dışında kalan geçiş metalleri ara sınıf olarak kabul edilirler. *A* sınıfında bulunan akseptörler daha elektropozitif elementlerden oluşur. Bu sınıflandırma tamamen deneysel olarak yapılmıştır ve *B* karakteri sadece su gibi polarlığı yüksek olan çözücülerde ortaya çıkmaktadır. Gaz fazında ise tüm metaller *A* karakterine sahiptirler.

iii) Metallerde Sertlik ve Yumuşaklık Kavramı: Kompleks yapılarının önemli bir unsuru olan metallerin sınıflandırılmasına ilişkin diğer bir sınıflandırmada sert-yumuşak kavramlarına göre yapılan sınıflandırmadır. Metal atomlarını polarizasyona uğrama davranışlarına dayanarak iki sınıfa ayıran Pearson, sert ve yumuşak akseptör kavramlarını literatüre katmıştır. Bütün *B* sınıfı metalleri dış orbitallerinde kolaylıkla delokalize olabilen çok sayıda *D* elektronu bulundurlar yani polarize olabilmeye yetenekleri yüksektir. Bu sınıfta yer alan metaller öncelikle polarize olabilmeye yeteneği

yüksek olan ligandları tercih ederler. Asıfı metallerin ise polarize olabilme yetenekleri düşük olduğu için en az polarize olabilen ligandları seçerler. Pearson, polarize olabilme yeteneğinin kompleks oluşumu üzerine etkisinden dolayı A sınıfı metallere sert metaller, B sınıfı metallere ise yumuşak metaller denilmesini önermiştir. Bunun yanı sıra, ara sınıf elementler yüksek oksidasyon basamaklarında sert, düşük oksidasyon basamaklarında yumuşak özellik gösterirler. Sert-yumuşak kavramı, sert akseptörlerin sert donörleri, yumuşak akseptörlerin yumuşak donörleri tercih ettiğini, sert-yumuşak etkileşiminin ise zayıf olduğunu ortaya koyar. Bu genellikle doğru olmakla birlikte ara sınıf elementlerin çeşitli ligandlar karşısındaki davranışları farklıdır. Bir ara sınıf metal iyonu sert ligandla koordine olursa yumuşak akseptör olarak davranır. Bu olay “simbiosis” terimi ile ifade edilir. Simbiosis özellikle birçok metal iyonunun ara sınıf elementi olduğu ve çevresine göre yumuşak veya sert karakter aldığı biyolojik sistemler için çok önemlidir (Erim, 1985; Huheey ve ark., 1993; Hopa Ç., 2009; Yardan, 2010).

1.3. Schiff Bazları

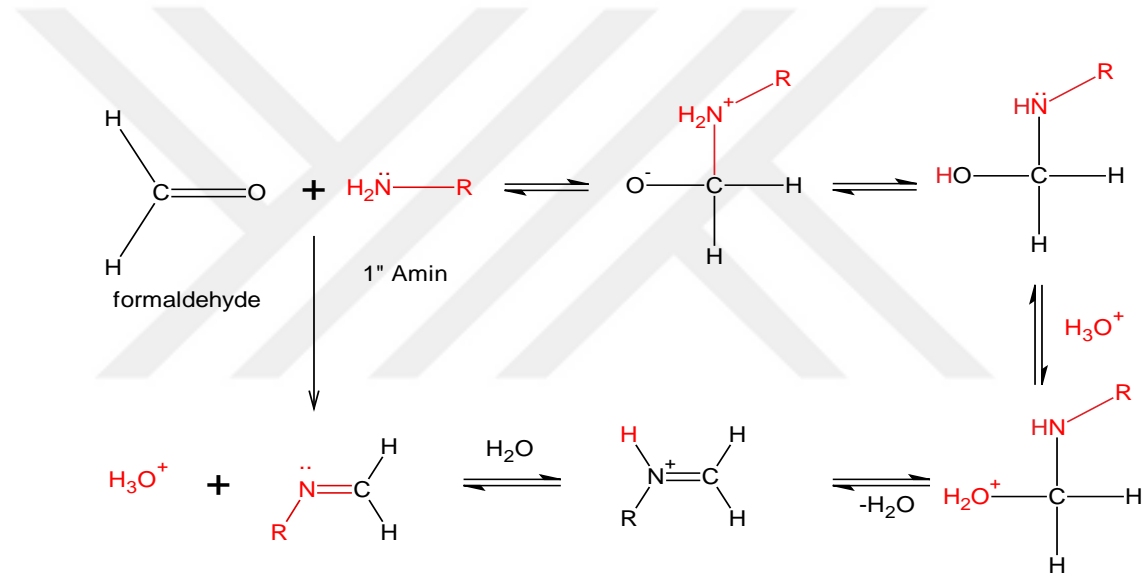
1.3.1. Schiff Bazlarının Tarihçesi ve Genel Bilgiler

Schiff bazları koordinasyon kimyasına ilk kez 1932 yılında girmiştir. Schiff bazları, yapısında karbon-azot çift bağı ($-C=N-$) bulunduran iyi bir azot donör ligandı olarak bilinirler ve kompleks hazırlamada oldukça kullanışlı bileşiklerdir (Tsutsui, 1979; Kara Şimşek, 2015).

1864 yılında Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonu sonucunda elde edilmiştir. Azometin grubu içeren bu ligandlara “Schiff Bazı” adı verilmiştir. Çok esnek ve değişken özellikli olmaları çok sayıda Schiff bazı ve kompleksi sentezlenip ve incelenmesine olanak sağlamıştır (Orgel, 1960; Raman ve ark., 2003; Baran, 2009; Kara Şimşek, 2015).

Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşması esnasında metal iyonuna bir veya daha fazla elektron çifti verebilir. Schiff bazlarının iyi derecede kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilirler bunu da, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın olmalıdır. Ayrıca yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması da gerekir. Bu grupta istenilen hidroksil grubu olmasıdır (Patai, 1970; Kurtaran, 2002; Ertürk, 2015a).

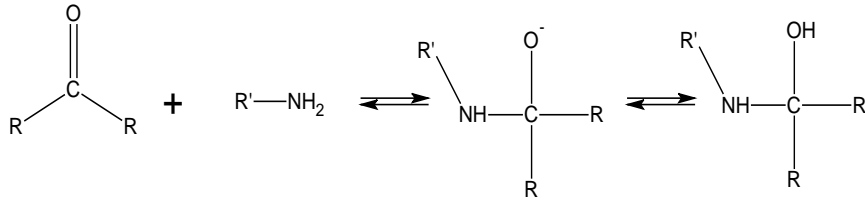
Schiff bazları $RCH=NR_1$ genel formülüyle gösterilirler. Bu gösterimde R ve R_1 alkil veya aril substituentleri temsil eder. Aldehitler ve ketonlar primer aminler ile (RNH_2) tepkimeye girerek iminleri oluşturular. ($RCH=NR$ veya $R_2C=NR$) şeklinde karbon-azot ikili bağına sahip bazik bileşikler oluştururlar (Şekil 1.3.1). Asit katalizörlüğünde gerçekleşen bu reaksiyon neticesinde (E) ve (Z) izomerlerinin bir karışımı olan ürün oluşabilmektedir. Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları aldol reaksiyonlarına çok benzemektedir. Küçük bir molekül veya suyun ayrılması ile imin oluşur. Buda iki veya daha fazla organik bileşikler birleştiren kondenzasyon reaksiyonlarına örnek olarak verilebilir (Wade, 1999). Reaksiyonun yapısında bulunan R grupları ne kadar çok elektron çekici ve rezonans özellik gösterirse, iminli bileşikte de o kadar kararlı olur.



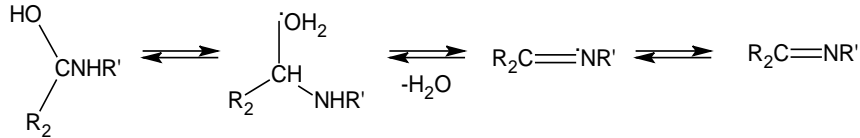
Şekil 1.3.1. Schiff bazlarının sentezi

Karbonil bileşikler ile primer aminlerin tepkimesi sonucunda elde edilen Schiff bazlarının sentezi iki ana reaksiyonda gerçekleşir. Birinci reaksiyon basamağında, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği oluşur. İkinci reaksiyon basamağında ise ara bileşiğin dehidratasyonundan Schiff bazı meydana gelir.

I. Basamak katılma

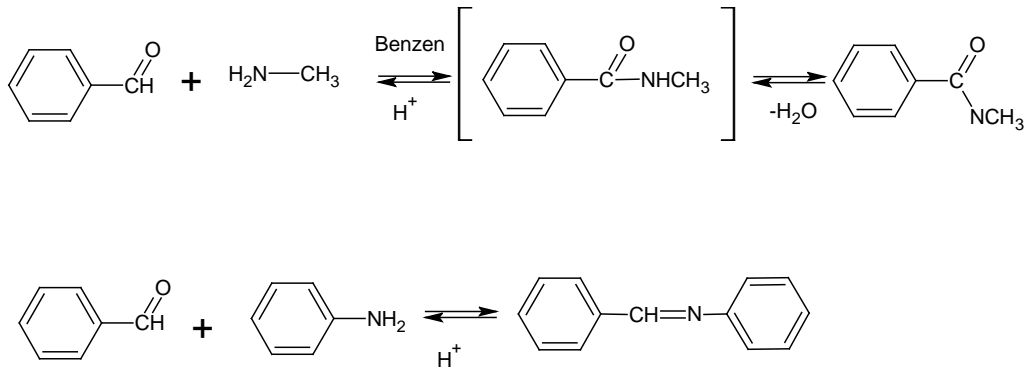


II. Basamak ayrılma



Şekil 1.3.2. Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması

Schiff bazlarında amonyak ile elde edilen yapılar dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilme özelliği gösterirler. Bunun yerine birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler meydana getirilebilir. İmin oluşumu pH'ya bağlıdır. Çok asidik olan çözeltilerde amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Azot üzerindeki elektron çiftinin aromatik halkaya doğru yönelmesinden dolayı Aromatik aminler, alifatik aminlere göre daha zayıf bazlardır. Alifatik amin bileşiklerinin azot atomlarının kuvvetli bazik özellikte olmaları nedeniyle alifatik aminlerden meydana gelen Schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamlarda hidrolitik bozunmaya uğrarlar ve bunun yanında *orto* ve *meta* fenilen diaminlerden türetilen Schiff bazlarının pH 2.5 civarında bile bozunmadıkları çalışmalar sonucunda gözlemlenebilmiştir (Mederos ve ark., 1999; Erdanay, 2013). En uygun pH 3-4 civarı olmalıdır.



Şekil 1.3.3. Aromatik Schiff bazlarının sentezi

İmin oluşumunda pH ayarı önemli bir yere sahiptir. Çok düşük ve çok yüksek pH'da reaksiyon yavaş gerçekleşmektedir. Şekil 1.3.4'de gösterilen mekanizma bir karbinolamin ara ürünü varlığında gerçekleşmektedir. İmin oluşmasının mekanizması iki basamakta gerçekleşir. İlk basamakta, nükleofilik amin kısmı elektronca yoksun karbonil karbonuna katılırken, oksijen azot üzerindeki protonu koparır ve daha sonra karbinolamin ara ürünü oluşur.



Şekil 1.3.4. İmin oluşum mekanizması

Mekanizmanın ikinci basamağında, karbinolamindeki, -OH grubu asit tarafından protonlanarak, zayıf ayrılan grubu (-OH grubu) iyi ayrılan gruba (-OH₂ grubu) çevirir. Suyun ayrılması ile azotta pozitif yük ve okteti tamamlanmış kararlı bir rezonans yapılı imin oluşmaktadır (Wade, 1999). Reaksiyonda hidronyum iyonu derişimi çok yüksek ise reaksiyon daha yavaş ilemektedir. Çünkü amin önemli miktarda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak niteliktedir. Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık olarak asitliğin azalması da birinci basamağın daha hızlı, ikinci basamağın daha yavaş yürümesine sebep olur. Çünkü hidronyum iyonu derişimi azalması ile protonlanmış amin alkol derişimide azalmış olur (Solomons, 2002).

Schiff Bazları biyolojik aktivitelerinden dolayı kimyanın çeşitli alanlarında kullanılır ve biyokimya açısından da son derece önemlidir. Ayrıca, fotokromizm yani ışığa ile etkileşince renk değiştirme özelliğine sahip olmaları sebebiyle radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik

alanlarda kullanılmalarına yol açmıştır (Yeap ve ark., 2003). Genel olarak renkli maddeler olmaları nedeniyle (fenilen mavisi ve naftol mavisi gibi) boya endüstrisinde de sıkça kullanılan yapılar haline gelmiştir. İlaç endüstrisinde ve parfüm sektöründe de oldukça fazla kullanılmaktadırlar. Bu bileşiklerin enzimatik reaksiyonlarda da ara ürün oluşturma ve sentetik oksijen taşıyıcı, gibi özelliklerinin yanında, bazı metal iyonlarına karşı da seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada alanında kullanılmasına olanak sağlamıştır (Erturan ve ark., 1997). Bunun dışında elektronik cihazların gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kimyasal aracı ve kauçuk hızlandırıcı olarak da kullanılabilirler.

Schiff bazları gene birçok önemli bileşiğin (arendiazonyum nitratları, Narilarenkarboksiamidler, aminler ve siyanoaminler, s-lactamlar, vb.) hazırlanmasında bir ara ürün olarak görev yapar (Feri ve ark., 1978). Schiff bazları hem katalitik hidrojenasyon hem de kimyasal reaktiflerle istenilen aminlere indirgenebilirler. Böylece daha komplike aminler de elde edilmiş olunur. Aynı zamanda salisilaldehidin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondensasyonu sonucu oluşan Schiff bazları gazolin içinde metal deaktivatoru olarak kullanılır. Polisiloksan ve PVC'nin stabilizasyonu için disalisilidenpropilendiamin kullanılmaktadır. Aynı zamanda bir Schiff bazının nikel şelatının termoplastik reçineler için ışık tabilizatoru olarak kullanılmasının uygun olduğu incelemeler sonucunda belirlenmiştir (Othmer, 1978).

Tüm bu kullanım alanlarının yanında biyolojik ve yapısal önemlerinden dolayı üzerinde hala çok çalışılan bileşikler olmuşlardır (Helmut, 1976). Biyolojik kullanım alanlarının en önemli noktası da tıbbi kısmıdır. Örneğin heterosiklik tiyosemikarbazitler ve onların metal kompleksleri antitumor, bakteriyal ve antiviral aktivite gibi potansiyel tedavi yöntemlerinde kullanımı için çalışmalar hala devam etmektedir. En ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biriside aminoasit biyosentezinde oynadıkları roldür. α -Amino asitlerin ($RCH(NH_2)COOH$) biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir. α -Amino asitler, organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda amino asit içermemesi durumunda organizma ihtiyaç fazlası bir amino asidi transaminasyon tepkimesi ile gereksinim duyduğu amino aside dönüştürebilmektedir. Bu işlemde ihtiyaç fazlası amino asidin amino grubu bir keto-aside taşınır. Organizma için çok önemli olan bu transaminasyon tepkimesinin bir dizi Schiff bazı ara ürünü üzerinden yürüdüğü düşünülür (Fessenger ve Fessenger, 2001).

1.3.2. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

a. İmin bileşiklerine nikel katalizöründe hidrojen eklenmesiyle sekonder aminler meydana gelir (Şekil 1.3.5).

Şekil 1.3.5. İmin bileşiklerinden sekonder amin sentezi

b. İmin bileşiklerine metal hidrür olan sodyum siyanoborhidrür (NaBH_3CN) ilave edilene imin indirgenir ve ikincil amin meydana gelir (Şekil 1.3.6. ; 1.3.7.).

Şekil 1.3.6. İmin bileşiklerinde ikincil amin eldesi

Şekil 1.3.7. İmin bileşiklerinde ikincil amin eldesi

c. Schiff bazları asidik ortamda hidroliz edildiklerinde karbonil grubu ve amonyum iyonu meydana gelir (Şekil 1.3.8).

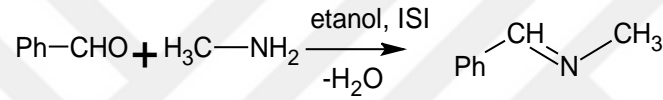
Şekil 1.3.8. Schiff bazlarının hidrolizi

d. Kishner indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve bir baz ile muamele edilerek yaklaşık $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılır ve reaksiyon sonunda bir alkan ve azot gazı oluşur (Şekil 1.3.9) (Özelcanat, 2008b).

Şekil 1.3.9. Kishner indirgenmesi.

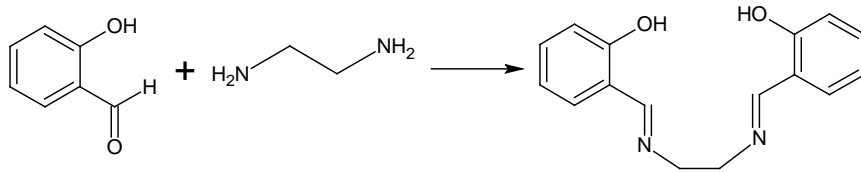
1.3.3. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

Aldehit ve ketonlar, aminlerle katılma ve eliminasyon reaksiyonlarına girerler. Bunun için amin ve aldehidi veya ketonu alkolde çözüp ısıtmak yeterlidir. Bu reaksiyonda aromatik aldehitler daha iyi sonuç vermektedir.



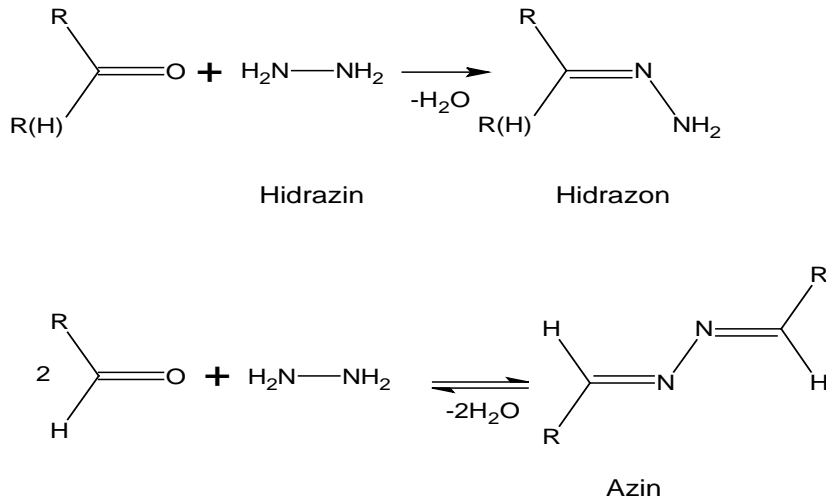
Şekil 1.3.10. Amin reaksiyonu

Yukarıdaki reaksiyonda amin yerine diamin kullanılırsa diiminler elde edilir.



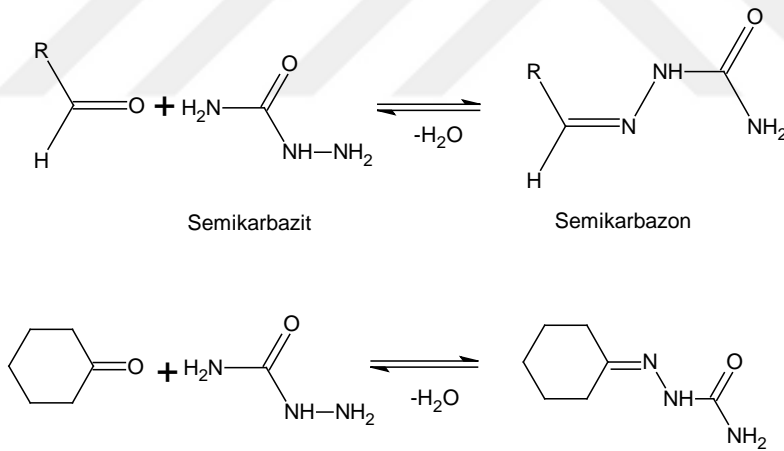
Şekil 1.3.11. Diimin reaksiyonu

Bir amin türevi olan hidrazinin aldehit ve ketonlarla vermiş olduğu reaksiyon sonucu reaksiyona giren karbonil bileşiğinin mol sayısına bağlı olarak hidrazin ve azinler oluşmaktadır (Erdanay, 2013).



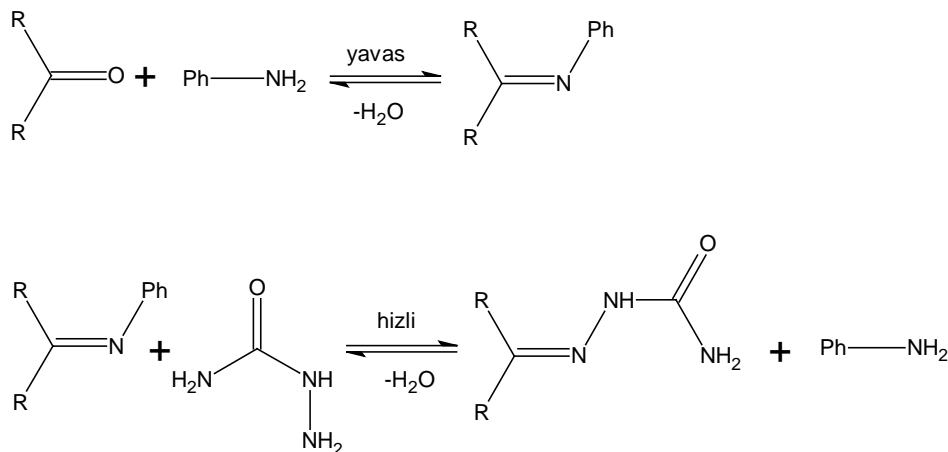
Şekil 1.3.12. Hidrazin ve Azin reaksiyonu

Semikarbazitler ve tiyosemikarbazitler karbonil bileşikleriyle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Semikarbazonlar genellikle oksimler veya hidrazonlara karşılık gelenlerden daha kolay hidroliz olurlar.



Şekil 1.3.13. Semikarbazit ve Hidroliz reaksiyonu

Keton ve semikarbazitlerin reaksiyonuyla semikarbazonların oluşumu anilin ile katalizlenmiştir. Bu yüzden mekanizma, semikarbazonların normal genel asit katalizi ile oluşan mekanizmasından farklıdır (Erdanay, 2013).



Şekil 1.3.14. Semikarbazonların reaksiyonu

Schiff bazları ile semikarbazitlerin reaksiyon hızı, semikarbazitlerin serbest karbonil grupları ile reaksiyonlarından daha hızlıdır. Bunun, azometin gruplarının türediği ana karbonil gruplarından daha bazik olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Erdanay, 2013).

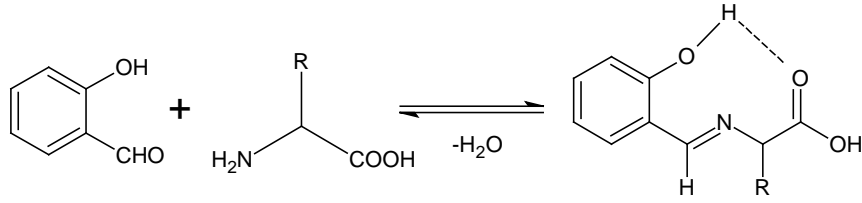
Aldehit ve ketonların, 2,4-dinitrofenilhidrazin, semikarbazit ve hidroksilamin ile reaksiyonları genelde aldehit ve ketonların tanınmasında kullanılmıştır. Bunların türevleri olan 2,4-dinitrofenilhidrazonlar, semikarbazonlar ve oksimler keskin karakteristik erime noktaları gösteren katılardır. Tablo 1.3.1.'de bunlara örnekler verilmiştir (Solomons, 2002).

Tablo1.3.1 : 2,4-dinitrofenilhidrazonlar, semikarbazonlar ve oksimler erime noktaları

Aldehit veya Keton	2,4-Dinitrofenil hidrazon (°C)	Semikarbazon (°C)	Oksim (°C)
Asetaldehit	168,5	162	46,5
Aseton	128	187*	61
Benzaldehit	237	222	35
o-Tolualdehit	195	208	49
m-Tolualdehit	211	204	60
p-Tolualdehit	233	234	79

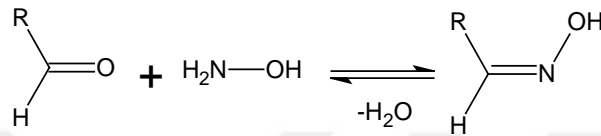
*Bozunma

α -Amino asitlerin o-hidroksibenzaldehit veya benzer aldehitlerle verdikleri Schiff bazları molekül içi H köprüsü bağları nedeniyle kararlı olduğundan sentezlenebilmektedir.



Şekil 1.3.15. Schiff bazları molekül içi H köprüsü

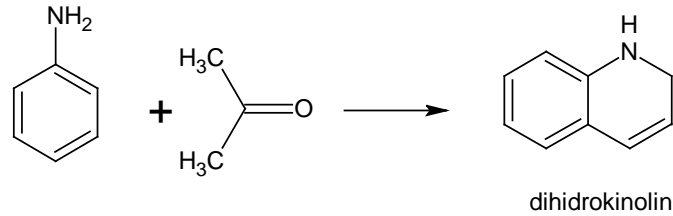
Schiff bazlarının sentezi için hidroksilamin de kullanılabilir.



Şekil 1.3.16. Şekil hidroksilamin reaksiyonu

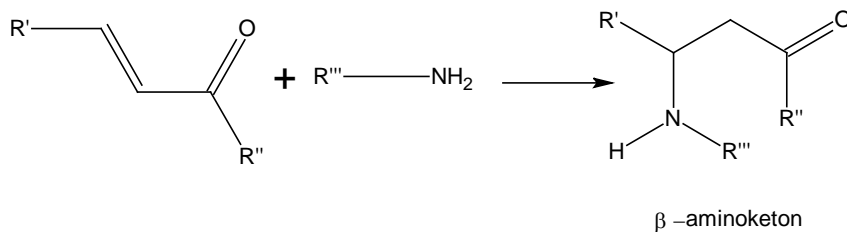
Küçük moleküllü aldehytlerden oluşan Schiff bazları doymamış bir yapı karekteri gösterdiklerinden polimerizasyona uğrar ve halkasal trimer bileşiklerini meydana getirirler(Öztürk, 1998).

Örneğin; asetonun aromatik aminlerle süstitüe dihidrokinolin vermesi gösterilebilir.



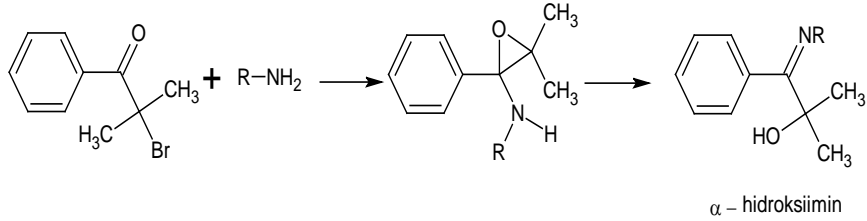
Şekil 1.3.17. Halkasal trimer bileşiği

α - β -doymamış ketonlar ise aminlerle veya amonyakla azometin bileşiklerini vermezler. Fakat çift bağa katılma sonucu β -aminoketonları verirler.



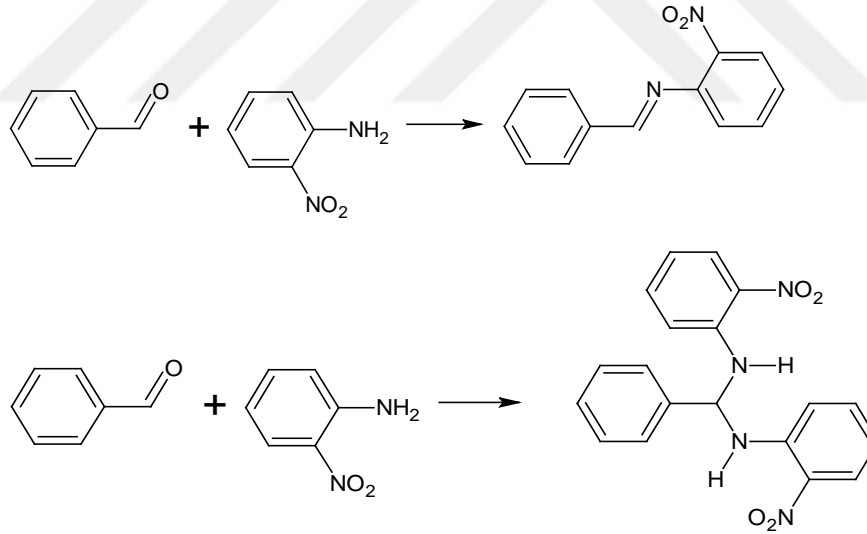
Şekil 1.3.18. β -aminoketon

α -bromoketonlar alkilaminlerle α -hidroksiiminleri vermek için reaksiyona girerler. Reaksiyon epoksit ara basamağı üzerinden yürümektedir.



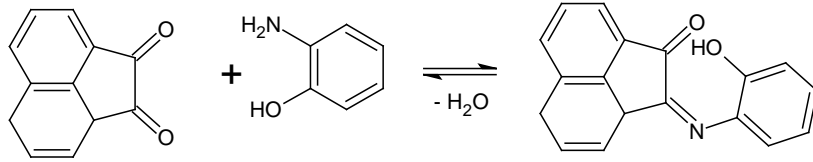
Şekil 1.3.19. α -Hidroksiimin

Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehit oranı da önemli olduğu çalışmalarla belirlenmiştir. Örneğin o-nitroanilin benzaldehit ile ısıtılırsa Schiff bazı oluşu gözlemlenir. Aynı reaksiyon o-nitroanilin fazlası ile yapıldığında Schiff bazı meydana gelmez (Öztürk, 1998).



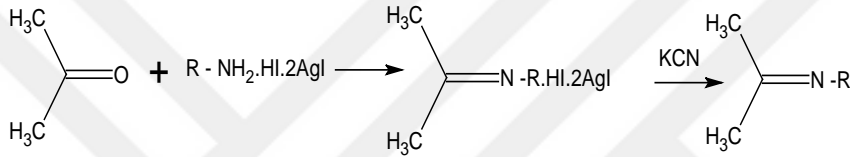
Şekil 1.3.20. Schiff bazı

Bir α -diketon olan asenaftakinonun metanollü çözeltisinde o-aminofenol ile doğrudan reaksiyona girdiğinde, karbonil gruplarından sadece birinin o-aminofenolle azometin bağı oluşturmaktadır.



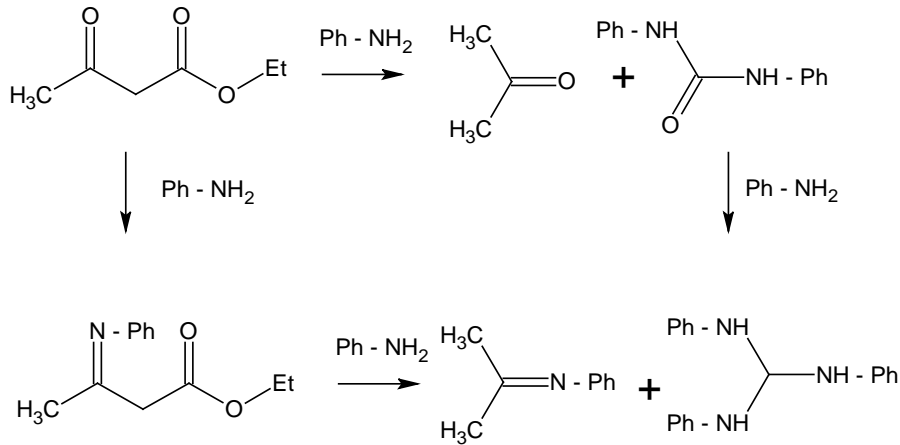
Şekil 1.3.21. o-aminofenolle azometin bağı

Bu sentez yöntemlerine ilave olarak izopropilen aminlerin Kuhn metodu olarak bilinen yöntemle sentezi de verilebilir. Bu yöntemde, aminin hidrojen iyodür ve gümüş iyonu ile DMF'de çözünen kompleksi kullanılır. Bu, aseton ile azometinin AgI ile çözünmeyen kompleksini meydana getirir. Serbest baz, KCN veya trietilenamin ilavesiyle kompleksten izole edilebilir.



Şekil 1.3.22. Kuhn metodu

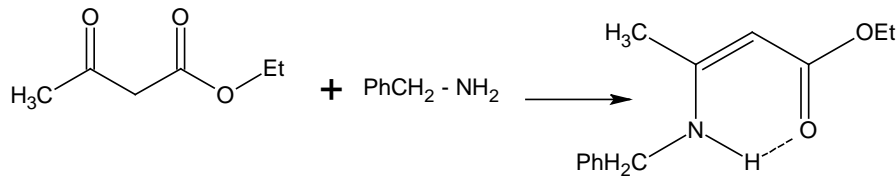
İzopropilenanilin ayrıca anilinın asetoasetik asit ile ester reaksiyonundan elde edilir.



Şekil 1.3.23. Ester reaksiyonu

Bir azometin genellikle bir aminin bir aldehitte veya ketonla kondensasyonundan elde edilmesine rağmen, birkaç durumda tautomerik enolik aminler

daha kararlıdır ve sadece birisi tercihli olarak elde edilebilir. Örneğin enolik yapılı aminler moleküller arası halkalaşma ile kararlı hale gelirler (Patai, 1970).



Şekil 1.3.24. Kararlı enolik yapı

1.4. Amino Asitler

Amino asitler, yapılarında hem amino grubu ($-NH_2$) hemde karboksil grubu ($-COOH$) bulunduran bileşiklerdir. Tabiatta 300 kadar farklı amino asit olduğu bilinmektedir. Amino asitlerin literatürlerde geçen yapısı diğerlerine göre daha çok bilinen standart amino asitler olarak adlandırılmış 20 çeşidi vardır. Bunlar karakteristik sayı ve diziliş sırasında bir düz zincirde birbirlerine kovalent olarak bağlanarak proteinleri oluştururlar. Standart amino asitler, DNA tarafından kodlanan ve proteinleri meydana getiren yapılardır. Bir standart amino asit polipeptit zinciri yapısına girdikten sonra bir düzenlenmeye tabi kalırsa standart olmayan amino asitler olarak bilinen bazı amino asitler oluşabilir. Örneğin prolin, kollajen içerisinde hidrokspiroline okside olur. Birçok enzimin aktivitesi, serin, treonin ve tirozin birimlerinin fosforilasyonu ile meydana gelir. Glikoproteinlerde serin, treonin, asparajin amino asitlerine, galaktoz, glukoz, mannoz, diğer şekerler veya oligo sakkaritler bağlanmıştır. Tiroglobulin yapısındaki tirozin, tiroit hormonlarına dönüştürülür. Proteinlerin yapısında bulunmayan ama hücrede çok değişik biyolojik fonksiyonları meydana getiren amino asitler de vardır (Baran, 2009).

1.4.1. Amino Asitlerin Kimyasal Tepkimeleri

1.4.1.1. Schiff bazı oluşturma

Amino asitlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucunda Schiff bazı ($-N=CH-$) oluşur (Şekil 1.4.1 ; 1.4.2)(Baran, 2009).

Şekil 1.4.1 Amino Asitlerin Aldehitlerle Oluşturduğu Schiff Bazları.

Şekil 1.4.2. Amino Asitlerin Aldehitlerle Oluşturduğu Schiff Bazları.

1.5. Schiff Bazlarının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

1.5.1. Sulu Ortamın Etkisi

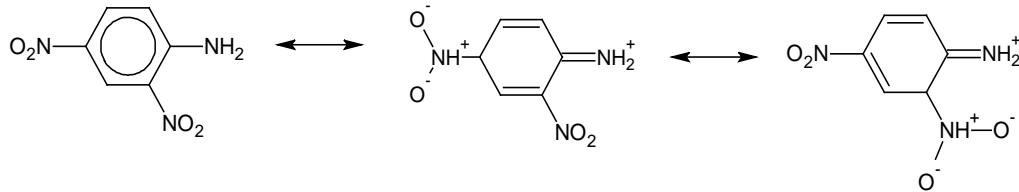
Karbonil bileşikleri primer aminlerin kondenzasyonundan meydana gelen N-alkil ve aril substitue imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu olarak çözeltilerde büyük ölçüde kaymaya eğilimlidir. Kondenzasyon işlemleri genel olarak suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yöntemiyle ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır. α - pozisyonunda bir substituent taşıyan aldehitler örneğin formaldehit gibi birçok zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamayabilirler. Çünkü başlangıçtan beri meydana gelmiş olan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona dönüşürler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar. α - pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle kondense olurlar ayrıca bu durum iyi bir verimle meydana gelir. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonda teşekkül eden suyun birçok kez uzaklaştırılmasına ihtiyaç duymadan bile çok kolay kondenzasyon

yapabilmektedirler. İmin vermek konusunda ketonlar aldehitlere göre daha az reaktiftirler. Asit katalizörü kullanarak yüksek ortam sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresine yayıldığında oluşan suyun uzaklaştırılmasıyla daha iyi verimle Schiff bazı oluşumu belgelenir (Greenwod ve Earnshaw, 1984 Erim, 1985; Özelcanat, 2008b).

Şekil 1.5.1. Ketonlardan Schiff bazı eldesi.

1.5.2. Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi

Aromatik aminlerin para konumundayken elektron çekici substituentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürmektedir (NO_2 gibi gruplar).Çünkü azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılır. Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron itici grupların olması halinde (aldehitlerde olduğu gibi) reaksiyon hızında artış gösterir. Buna ek olarak, aromatik aminlerde halkaya elektron veren gruplar olması nedeniyle örneğin $-\text{OH}$ gibi reaksiyon hızı yükselme gösterir(Klonberg ve ark., 1968; Erim, 1985; Greenwod ve Earnshaw, 1997).



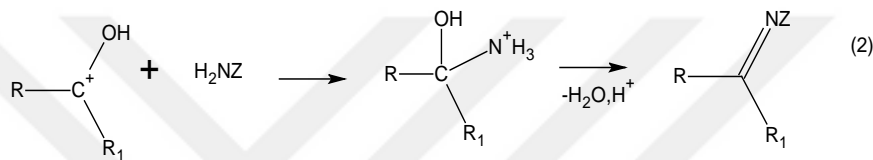
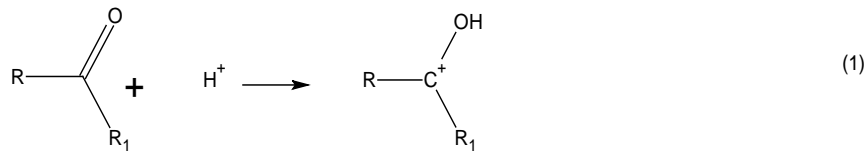
Şekil 1.5.2. Aromatikliğin Schiff bazlarına etkisi

1.5.3. Schiff Bazlarının İzomerleri

Azometinler suyun anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Alkenlerdeki cis izomerine karşı olan izomere syn- ve trans- izomerine karşı olan izomere anti-izomeri adı verilir. Fakat bu izomerler arasındaki enerji farkının çok düşük olması sebebiyle bunların izolasyonu neredeyse imkansızdır. Azometinlerin analizinde IR, UV-Vis, kütle, NMR ve Fotokimyasal metodlar kullanılabilir (Erim, 1985; Greenwod ve Earnshaw, 1997).

1.5.4. pH'ın Etkisi

Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma–ayırılma reaksiyonu üzerinden devam ettiği için azometin bileşiklerinin oluşması ortamın pH'ı ile yakından alakalıdır. Reaksiyonun pH'a bağlılığını gösteren mekanizma (Şekil 1.5.3.)'de gösterilmiştir.



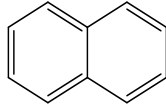
Şekil 1.5.3. Kondenzasyon reaksiyonlarının pH'a bağlılığını gösteren mekanizma.

Reaksiyonlarda H^+ katyonu önemli bir rol oynamaktadır. Ancak fazlasından kaçınmak gerektiği (3) numaralı reaksiyonda görülmektedir. Çünkü nükleofile proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşur. Böyle olursa azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder ve ortaklanmamış elektron çifti olmadığı için azot karbonil karbonuna bağlanma gerçekleştiremez. Bu grup nükleofilik özellik göstermemektedir. Sonucun iyi olabilmesi ancak zayıf asitlerle olur. Çünkü zayıf asitlerle reaksiyonda karbokatyon meydana gelmektedir ayrıca oluşan karbonil grubunun elektrofil gücüde artar ve $\text{pH} = 3-4$ 'de çalışmalıdır (Baran, 2009).

1.5.5. Schiff Bazlarının Tautomerizmi

Orto hidroksi grup barındıran aldehitlerden meydana gelen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki çeşit tautomerik form mevcuttur. Bu moleküller, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı meydana getirerek tautomeri dengesi gösterirler. Bu iki tautomerik formun varlığı ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, UV

Tautomerleşme sonucu, naftalin halkasından birisinin aromatikliğini kaybetmesi, rezonans enerjisini 80-90 kJ/mol kadar azaltır (Şekil 1.5.6.)(Erim, 1985).



Şekil 1.5.5. Tautomerleşme sonucu rezonans kararlılığı.

Keto-amin, fenol-imin tautomerleşmesine çözücünün ve sıcaklığın etkisi, para metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan Schiff bazında (Şekil1.5.6.) UV ve ¹H-NMR yöntemleri ile bulunan oranları verilmiştir (Erim, 1985).

Şekil 1.5.6. Para metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan schiff bazının keto-imin tautomerleşmesi

Tablo 1.5.2. Çeşitli Çözücülerdeki para metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan Schiff bazının ^1JNH ve $^3\text{JCH-NH(Hz)}$ değerleri(298

Tablo 1.5.3. Değişik çözeltilerdeki p- metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan Schiff bazının ^{13}C Kimyasal kayma değerleri.

--

Çizelge 1.5.4. Ekstrapole edilmiş kimyasal kaymalar (ppm)

--

^{13}C -NMR spektrum verilerindeki özellikle C2, C11 ve C12 deki 7.2, 18.3 ve 9.8 ppm lik kaymalar tautomerleşmeden kaynaklanmaktadır. İki tautomerik form arasındaki enerji farkı oldukça az bulunmuştur (Tablo 1.5.4). Keto-amin ve fenol-imin tautomerleşmesi sıcaklığa da bağlıdır. 213 °K ile 273 K arasında CDCl_3 çözeltilisinde yapılan ^1H -NMR çalışmasında iki yapı arasındaki $\Delta H^0 = -12.3 \text{ kJmol}^{-1}$ bulunmuştur. Keto-amin formu daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. $^{13}\text{CH-NH}$ değeri keto-amin formu için ekstrapole edildiğinde 11.6 Hz ölçülmüş ve kuvvetli hidrojen bağının etkisi ile iki protonun trans pozisyonunda olduğu bulgular neticesinde anlaşılmıştır (Erim, 1985; Baran, 2009).

1.5.6. Schiff bazlarında Hidrojen Bağı

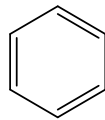
Orto konumunda iken OH grubu barındıran aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H...N veya O...H-N) olduğu gözlemlenir. Hidrojen bağının şekli molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı; substitüe gruba bağlı değildir. Sadece kullanılan aldehitin türüne bağlıdır. Salisilaldimin komplekslerinin X-ışınları kristalografisi ile yapılarının aydınlatılması konusunda pek çok çalışma yapılmasına rağmen serbest ligandları oldukça az çalışılmıştır. Benzer bileşik olan 2-hidroksi-1-naftaldimin bileşiklerinde yapılan çalışmalarda çok kuvvetli O...H-N şeklinde (Bağ uzunluğu 1.936 Å) hidrojen bağının olduğu tespit edilmiştir. Bu şekildeki hidrojen bağının oluşması sonucunda bileşik keto formuna kaymaktadır (Hokelek ve ark., 1995; Korkmaz, 2015).

Enol-imin formunda C-O bağının uzunluğu 1.362 Å iken keto-amin formunda C=O bağının uzunluğu 1.222 Å bulunmuştur. Ayrıca bu etkiden dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı görülmüş ve belgelenmiştir. Hidrojen bağının varlığı IR, ^1H -NMR spektroskopik yöntemleri ile de bulunarak desteklenmiştir.

IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm^{-1} de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde $2300\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir bölgeye yayılmış pikler verir. Schiff bazlarındaki O-H...N hidrojen bağının yapıdaki bulunduğu yer, orto substitue OH grubu taşıyan ve taşımayan bir dizi Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ile bazlık değerleri mukayese edilerek tespit edilmiştir. Bu seride orto hidroksi aromatik aldehit ve orto hidroksi aromatik aminlerden hazırlanmış Schiff bazlarında hidrojen bağının iki OH grubu arasında O-H...O şeklinde bir görüntü çizdiği ve bu OH grubu bulundurmeyen Schiff bazları ile aynı veya yakın bazlık karakterde olduğu tespit edilmiştir. O-H...N hidrojen bağı oluşturmuş bir tane OH grubu bulunduran Schiff bazlarında ise yarı nötralizasyon potansiyel değerinin büyüdüğü ve bu sayının iki OH grubu şeklinde gözlemlenir ve hiç bulundurmeyen Schiff bazlarına göre de bazlık kuvvetinin azaldığı tespit edilmiştir. Molekül içi hidrojen bağının oluşmasıyla birlikte beşli veya altılı halka meydana gelmektedir. Altılı halkanın, beşli nazaran daha kuvvetli olduğu spektroskopik çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir (Freedman, 1961; Gündüz ve ark., 1991; Garnovskii ve ark., 1993; Gök, 2012).

1.5.7. Schiff Bazlarının Stereokimyası

Schiff bazlar enerji açısından tercih edilen, düzlemsel olmayan bir yapıdadır. Şekil 1.5.7 de gösterildiği gibi substitue olanlar genellikle C=N düzlemi ile θ_2 açısı ile döndürülmüş vaziyettedir. Ayrıca aldehit aromatik halkalı azometin grubu ile aynı konumdadır ($\theta_1=0^\circ$). Bu durumda konformasyon kuantum mekaniği hesaplamaları ve çalışmaları ile de doğruluğu netleştirilmiştir (Şekil 1.5.7.) (Garnovskii ve ark., 1993).



Şekil 1.5.7. Schiff bazlarının enerjetik olarak tercih edilen düzlemsel olmayan konformasyonu.

Schiff bazlarının düzlemsel olmayan formları elektronik ve sterik etkilerinin toplamı ile hesaplanabilir. Örneğin amin grubunun olduğu alandaki R_2 grubu (Şekil 1.5.7.) elektron çekici bir grup ise θ_2 açısı büyümektedir. Eğer R_2 , elektron verici ise θ_2

açısı küçüldüğü gözlemlenmektedir. Orto hidroksi substitüe olanlarda OH grubu molekülün konformasyonunu biraz etkilemektedir. Örneğin N-fenilbenzaldiminde ($R=R_1=R_2=R_3=H$) θ_2 açısı 55.2° olarak belirlenirken, N-fenilsalisilaldiminde ($R=R_2=R_3=H, R_1=OH$) açısı 49° bulunmuştur. Bu açı katı formda iken ve çözelti halinde iken pek değişmemektedir. N-fenil-2-hidroksi-1-naftaldimin maddesi için kristalde 41.3° iken, dioksan çözeltisinde 48° olarak kaydedilmiştir. Schiff bazlarının yapılarını tautomerik transformasyonlar ve farklı türlerde meydana gelen hidrojen bağları belirlemektedir (Garnovskii ve ark., 1993; Baran, 2009).

1.5.8 Schiff bazlarının termokromik ve fotokromik etkileri

Katı hal çalışmalarında Schiff bazı bileşiklerinin aldehit tarafında orto konumunda hidroksil grubunun varlığı hem termokromik (ısıyla renk değiştirme) hem de fotokromik (ışıkla renk değiştirme) etkilerin temel şartı olarak kabul edilebilir. *o*-Hidroksi Schiff bazlarının büyük bir bölümü ışık ve ısı etkisiyle proton transferi meydana getirirler. Bu özellikleri onların fotokromizm ve termokromizm göstermesine neden olmaktadır. Schiff bazlarının fotokromizm ve termokromizm göstermesinin tek nedeni proton transferi değildir. Kristal ve moleküler yapının bu özelliklerine etkisi büyüktür. Termokromizm gösteren Schiff bazları düzlemsel bir yapıya sahiptir ve sıkı bir biçimde istiflenirlerken, fotokromizm gösteren bileşikler düzlemsel olmayıp daha gevşek bir biçimde istiflenmişlerdir (Korkmaz, 2015)

1.5.9 Schiff bazlarının hidrolizi

Schiff bazlarının oluşum mekanizmasına göre reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır (Şekil 1.5.8). Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaymasına neden olur. Bu nedenle de ortamın susuz olması gerekir. Denge su kaybıyla sağa kayabilir. Bu nedenle azeotropik damıtma ya da Na_2SO_4 gibi nem çekici maddelerle denge sağa kaydırılmalıdır. Azeotropik damıtma yapabilmek için kondenzasyonlar genellikle su ile azeotropik bir karışım yapabilen (etanol vb.) bir çözücüde yapılır.(Çelikkalek, 2011).

1.6 Triazoller ve Türevleri

Triazol, yapısında üç azot atomu bulunduran, beş üyeli halkaya sahip bir organik yapıdır (Şekil 1.6.1).

Şekil 1.6.1. Triazol türevleri.

Sistemik mantar enfeksiyonu olarak literatürlerde geçen bu deri rahatsızlığının tedavi yöntemi amfoterisin B'nin keşfi ile 1953 yılında mümkün olmuştur. Daha sonra bu yeni yapının bulunmasından sonra 1957' de flusitozin, 1960' lardan sonra da azoller ve türevleri ile triazollerin geliştirmesiyle tedavidedaha ileri aşamalara geçilmiştir. Triazoller; bitkilerde büyüme, gelişme ve metabolizma faaliyetlerinin devamını getirme aşamasında etkili olmaktadır. Ayrıca bitkilerin abiyotik ve biyotik etmenlere karşı direnç gösterebilme yeteneklerinin önemli oradakatki sağlayan bileşiklerdir. Triazoller, herbisit ve sistemik fungusit türevleri olarak bilinirler. Triazol ve türevlerinden elde edilebilen Schiff bazlarının, endüstrisinde, antifungal, antibakteriyel, antikanser, antiviral ve daha birçok biyolojik aktivitelerinden dolayı oldukça geniş kullanım alanına sahiptirler. Özellikle de; HIV (human immunodeficiency virüs), HPV (human papilloma virüs) tipi virüsleri ile savaşmada kaydavdeğer sonuçlara ulaşılmıştır. Böyle metal kompleksleri; gırtlak, beyin testis, ovaryum ve mesane tümörlerinin tedavisinde de en güzel iyileşme eğiliminde sonuçlar vermektendirler. 1,2,4-triazoller farmokolojik aktivite gösterebilmektedirler. Triazoller; bazı kanser hastalıklarının tedasında başvurulan kemoterapi yönteminde ilaç olarak kullanılırlar (Fletcher ve ark., 1986; Todoulou ve ark., 1994; Mohamed ve Gad-Elkareem, 2007; Singh ve ark., 2007).

Deterjan özelliği gösterebilen bazı antibiyotik ve antiseptikler, sitoplazma geçirgenliğinde artış eğilimi göstererek hücre için yaşamsal faaliyeti olan bileşiklerin

dışarı sızmasına neden olan bakterileri etkilerler. Bu sırada gelişimini tamamlamış bakterileri de öldürürler. Bu grubun içerisinde ki ilaçlardan biri de triazolollerdir. Oksijen, nitro, sülfür gibi substituentler içeren triazol türevleri; bundan başka bakır gibi metallerde bulunurabilmeleri sayesinde korozyonun önüne geçebilmek amacıyla, en yaygın olarak kullanılan inhibitör türlerindedir . Bazı triazolollerin diğer bir kullanım alanı da tekstil sanayisidir. Optik beyazlatıcı olarak kullanılırlar. Özellikle yapısı selüloz veya polyester olan kumaşların beyazlatılması amacıyla kullanılırlar (Mishra ve Kushwaha, 1989; Baran, 2009).

1.7. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Bir merkezi atoma (M), Ligand (L) adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile meydana gelen bileşiklere koordinasyon bileşiği veya kompleks adı verilmektedir.

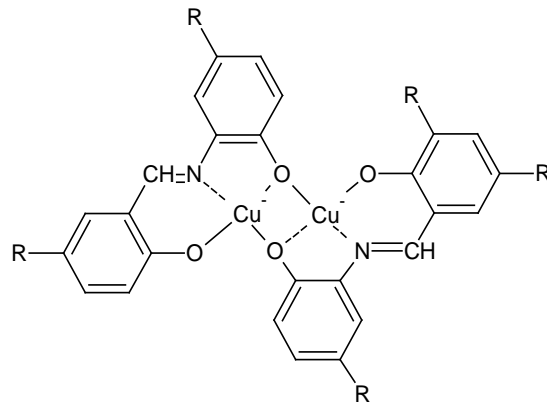
Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyon merkez atomu veya merkez iyonu denir. Bunlar genel olarak metal atomu veya katyonlarıdır. Koordinasyon bileşiğinin merkezinde eksi yüklü bir iyon yer almaz. Bilinen elektrostatik kurallara dayanarak; eksi yükler, cisimlerin çevresine doğru yayılmak zorundadır. Merkezde daima metal atomu veya tek atomlu katyonu bulunur. Bu genel gözleme aykırı çok az örnek vardır (UO_2^{+2} gibi). Yan gruplara bağlanma gerçekleşirken, elektron çifti aldıkları düşünüldüğünden dolayı merkez atomları veya iyonlarını Lewis asiti olarak düşünebiliriz.

Merkez atomuna bağlı bulunan nötr molekül veya anyonlara ligand denir. Ligand moleküllerinde merkez atomuna bağlanan atoma donör denir. Bağlandığı merkez atomuna elektron çifti verdiği düşünüldüğünden ligandları Lewis bazı olarak düşünebiliriz.

Ligandlarda bir veya daha fazla sayıda donör atom bulunabilmektedir. Tek donör atomlu ligandlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından böyle ligandlara tek dişli (monodentat) ligand denir. Bazı ligandlarda iki veya daha fazla sayıda donör atom bulunabilmektedir. Bu tür ligandlara iki dişli (bidentat), üç dişli (tridentat) çok dişli ligandlar adı verilir. Literatürde İki veya daha çok dişli ligandlara Şelat da denmektedir.

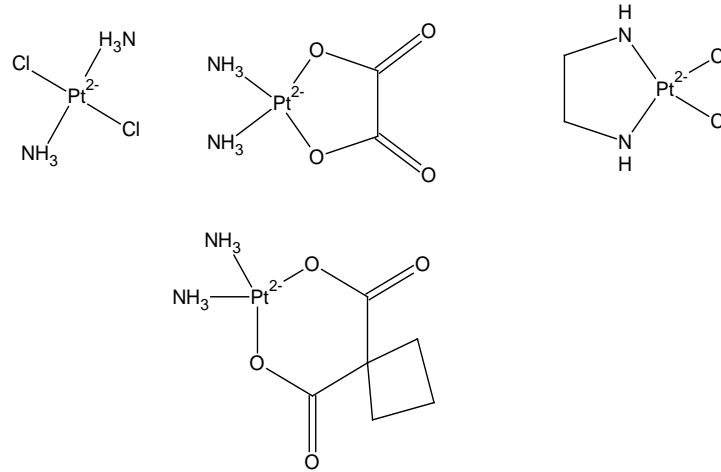
Koordinasyon bileşikleri sayılarının fazlalığı, manyetik ve tıbbi özellikleri nedeniyle anorganik kimyada çok önemlidir. Schiff bazlarının daha kararlı bir kompleks oluşturabilmesi için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir grubun bulunması gerekmektedir. Aromatik Schiff bazları yapılarında orto konumunda –OH, NH₂ ve SH gibi fonksiyonel grupların bulunması ile de iyi bir ligand gibi davranmaktadırlar. Metal şelatlaşması dediğimiz, biyolojik proseslerde değişik metal iyonlarının bir çok ligand ile koordine olabilmelerinden dolayı önemli bir yere sahiptir. Schiff bazları mononükleer, binükleer yapıdaki kompleks türleridir.

Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunması durumunda, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler elde edilir. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda farklı substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Tarafer ve Latif Miah, 1986; Adelson ve ark., 1992; Grama ve ark., 2002). İlâveten bunların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde, polimerler için anti-statik madde olarak kullanılabilir. Jack-Bean'in yaptığı bir çalışmada üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff Bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (Adelson ve ark., 1992; Issa ve ark., 2002).



Şekil 1.7.1. Schiff Bazı bakır kompleksinin bi nükleer hali

Scovill ve arkadaşları, geçiş metal iyonları ile süstitüe ve ansüstitüe o-aminofenol ve 5-süstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazları inceleyip araştırdığında, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu gözlemlemiştir. Schiff Bazı komplekslerinin antikanser aktivite gösterebilmesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması üzerinde ciddi bakımdan hala araştırılma yapılmasını sağlamıştır (Scovill ve ark., 1982).



Şekil 1.7.2. Kanser tedavisinde kullanılan bazı platin bileşikleri

Bu tür bileşiklerden ilki cis-[PtCl₂(NH₃)₂]'dir; bunun trans-izomeri etkisiz bir yapıya sahiptir. Cis-[PtCl₂(NH₃)₂] bileşiğinin kemoterapik özellik göstermesi, 1964 yılında Rosenberg tarafından belgelenmiştir. Yan ve toksik etkilerinin enaza indirgeyip yeni metal bileşikleri elde edebilmek için çalışmalar sürdürülmektedir. Cis-izomerindeki 2 klor atomu şelat yapıcı DNA tarafından kolayca uzaklaştırılabilirler. Bunun sonucunda hücre çoğalmasından sorumlu DNA molekülünün azot atomları Pt(II)'ye bağlanınca bu çoğalma özelliğini kaybeder. Son yıllarda birçok çalışma sonucunda Cu(II) ve Co(II) kompleksleri tüberküloz yani verem tedavisinde kullanıldığı gözlemlenmiştir (Çetinkaya ve ark., 1993; Kai, 2003; Park ve ark., 2004).

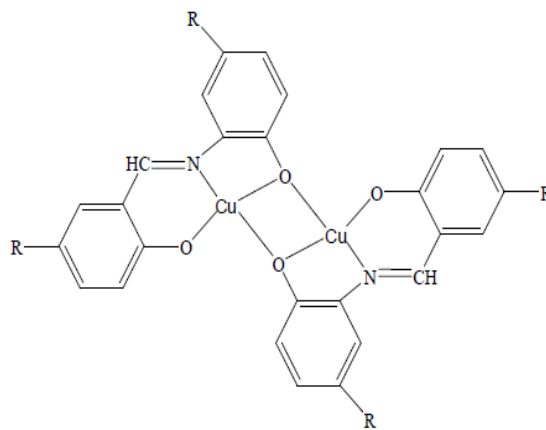
Antibakteriyel etkiye sahip birçok sülfö ilaç etken maddelerinin Fe(III) ve diğer geçiş metal komplekslerinin antibakteriyel etkisinin daha fazla olduğu belgelenmiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda birçok Cd(II) ve Cu(II) komplekslerinin antimikrobik ve antifungal özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ru(III) geçiş metali ile sentezlenen birçok kompleks bileşiklerinin özellikle *Staphylococcus aureus* ve *E. Coli* bakterilerine karşı, kaydedeğer anlamda antibakteriyel etki gösterdiği literatürlerde yer almaktadır Özellikle Zn(II) ve Pt(IV) kompleks bileşiklerinin sentezlerinin son yıllarda artmasının başlıca sebebi kanser ve aids tedavilerinde kullanılabilir değişimi göstermesindedir .

Ertürk, son yıllarda yaptığı bir çalışmada DNA'nın metal kompleksleri ile olan etkileşimleri incelenmiş ve DNA'nın kompleks bileşiklerle etkileştiği bilimsel olarak kanıtlanmıştır (Ertürk, 2015b).

Kompleks bileşiklerinin özellikleri, kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişebilmektedir. Kompleks oluşumunda tercih edilen metal iyonunun

iyonlaşma gerilimi, büyüklüğü ve yükü kompleksin kararlılığını da etkilemektedir (Sessler ve Burrell, 1991; Urbaniak ve Wasiak, 1997).

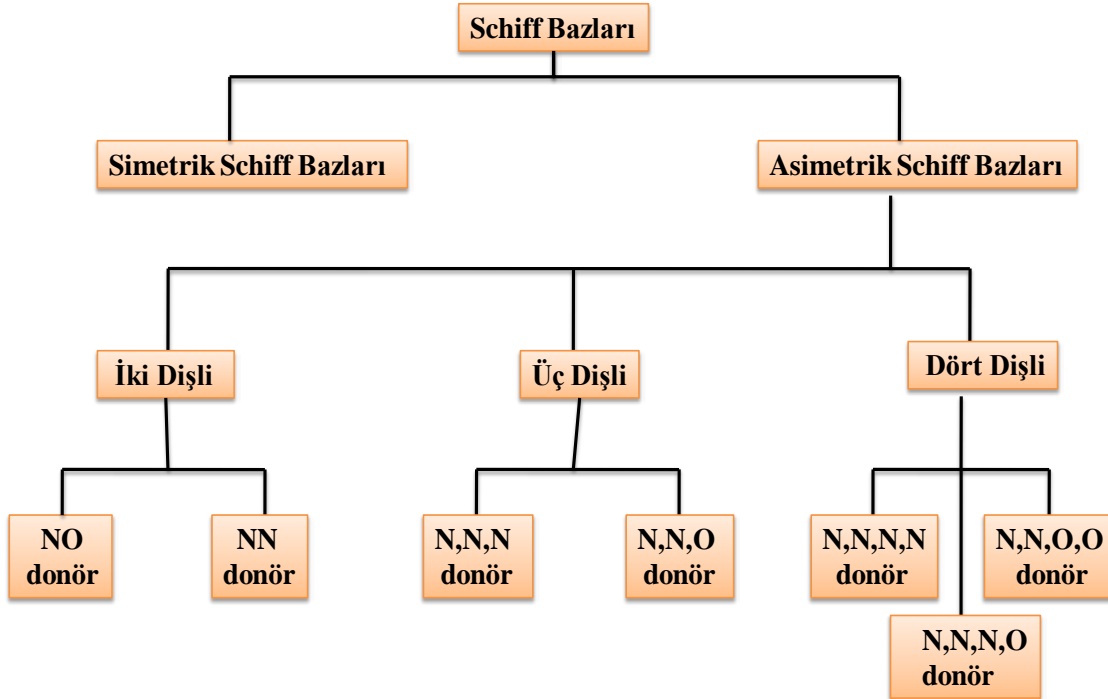
.Jack- Bean'in, yaptığı çalışmada üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff Bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır buda bu yapının kemoterapi tedavi alanına girmesini sağlamıştır(Allan ve McCloy, 1992; Costamagna ve ark., 1992; El-Sonbatı ve ark., 2002; Ertürk, 2015a; Wei Liu ve ark., 2015).



Şekil 1.7.3. Schiff Bazı bakır kompleksinin bi nükleer hali

Geçiş metal iyonları ile süstitüe ve ansüstitüe o-aminofenol ve 5-süstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff Bazları incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülmüştür Şekil 1.7.3'de yapı görülmektedir.

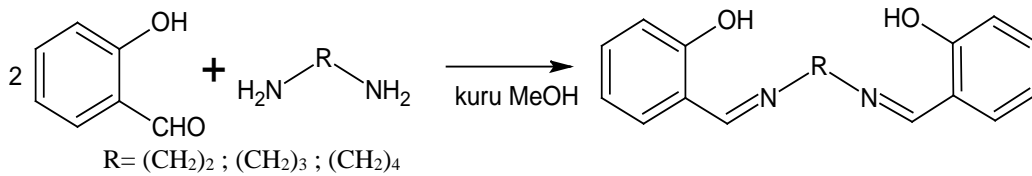
1.8. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması



Şekil 1.8.1. Schiff bazları sınıflandırılması

1.8.1. Simetrik Schiff bazları

Simetrik Schiff bazları iki mol aldehit ve 1 mol diaminin kondensasyonu sonucunda elde edilebilirler (Şekil 1.8.2.) (Dede, 2007).



Şekil 1.8.2. Simetrik bis- Schiff bazı sentezi

1.8.2. Asimetrik Schiff bazları

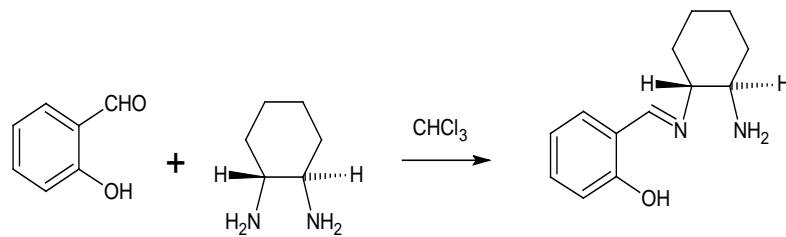
Yapılan yeni çalışmalarda asimetrik Schiff bazı ligandlarının ve komplekslerinin bir çoğunun sonuçlarının istenilen düzeyde olduğu gözlemlenmiştir. Bu kompleksler yararlı biyolojik maddeler olarak düzensiz halde olan peptit bağlanmaların anlaşılmasında ve bazı kimyasal proseslerde katalizör olarak kullanılabilen yapıdadırlar. Asimetrik Schiff bazlarının sentezlerindeki en önemli nokta alifatik veya aromatik diamin gruplarından yalnızca bir amino grubunun aldehit veya ketonlara katılarak (1:1) kondenzasyon ürünü meydana getirmesidir. Bu oluşan ürünler “yarım birim” (half-unit) olarak isimlendirilirler (Opozda ve ark., 2004; Yardımcı, 2007).

1.8.2.1. Asimetrik Schiff Bazlarının Sentezi

Simetrik olmayan Schiff bazları dört farklı yolla sentezlenmektedir.

I. Yöntem

Bu yöntemde, aldehit ve diaminin (1:1) mol miktarınca soğuk ortamda reaksiyon vermektedir ve çözücü olarak bu yöntemde kloroform tercih edilmiştir. Bu reaksiyona Şekil 1.8.3 mekanizma örnek olarak verilebilir. Bu reaksiyon 2-diaminosikloheksan ile salisilaldehitin kondensasyonudur (Lopez ve ark., 1998).



Şekil 1.8.3. “Half-unit” Schiff bazı sentezi

Ancak bu yöntemde ürün saf olarak elde edilememekte birlikte çok miktarda yan ürün olarak simetrik bis-Schiff bazı elde edilmektedir. Bu da verimin çok düşük olmasına sebep olmaktadır.

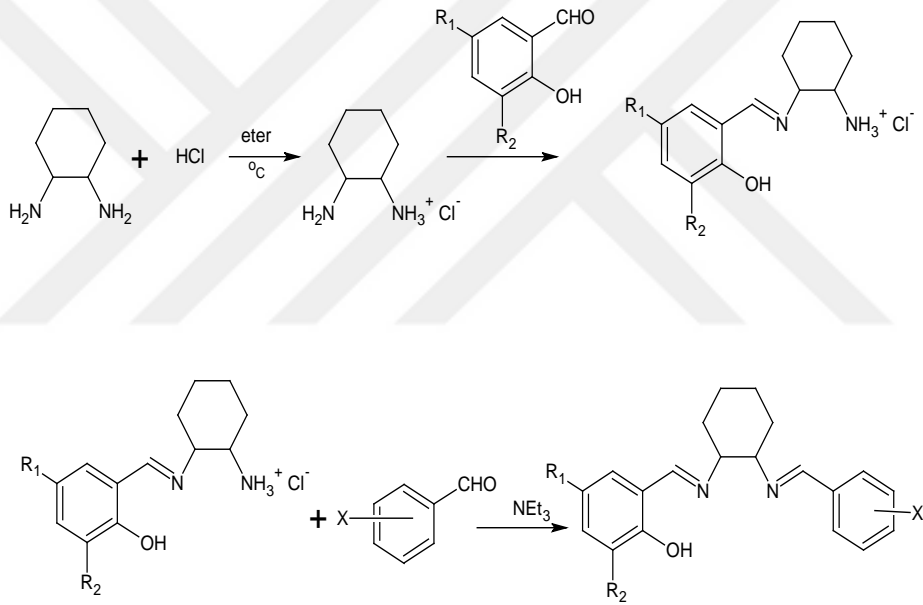
II. Yöntem

Bu yöntemde ise diamin ve aldehit (2:1) mol miktarınca kullanılmıştır. Bu reaksiyondaki amaç daha az simetrik yan ürün elde ederek verimin fazla olmasını

sağlamaktadır. Fakat genelde istenilen saflıkta simetrik olmayan Schiff bazı ligandları elde edilememiştir. Yukarıdaki bileşik bu yöntemle göre de sentezlenmiş ancak istenilen saflıkta ürün ve verim elde edilememiştir (Daly ve ark., 1999).

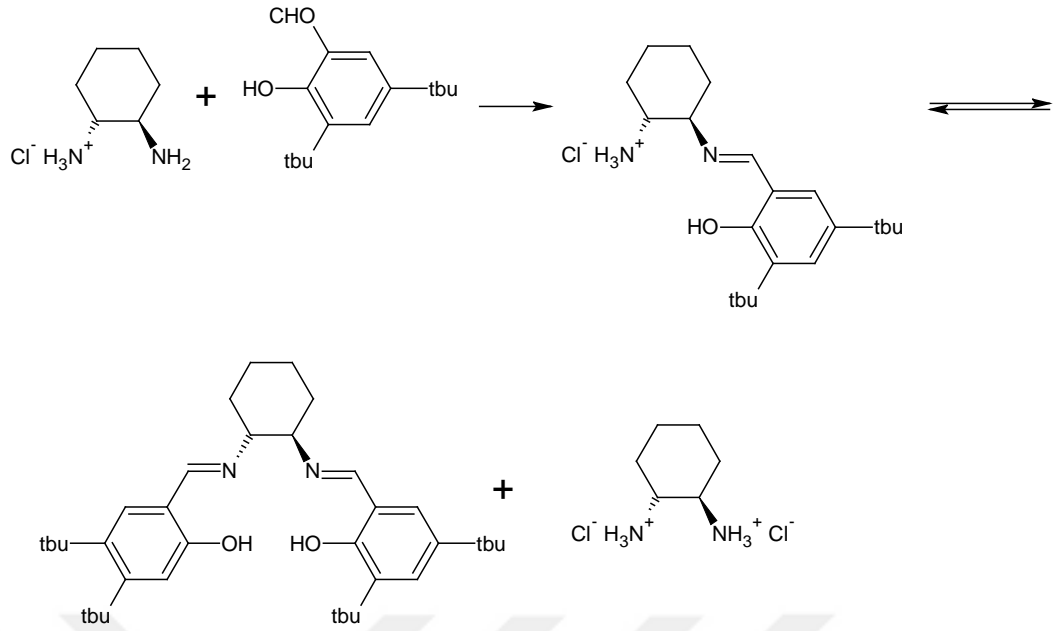
III. Yöntem

Bu yöntem de diğerlerinden farklı olarak ilk aşamada diaminin, amino gruplarından biri korunarak diğeri ile kondenzasyon yapılmıştır. Burada eter ortamında susuz HCl ile diamino gruplarından birisi amonyum tuzu haline dönüştürülür. Daha sonra bu tek tarafına bağlanma yapılmadan korunmuş amin ile aldehitin etanol ortamında trietilamin eşliğinde kondensasyonu gerçekleştirilir (Şekil 1.8.4) (Campbell ve Nguyen, 2001).



Şekil 1.8.4 Tek tarafı korunmuş diamin ile simetrik olmayan Schiff bazı eldesi

Ancak bu yöntemde de mono imin düşük miktarlarda elde edilmiş olup ¹H-NMR çalışmaları için yapıdaki mono iminin 24 saat içinde oda sıcaklığında çözeltide kararsızlaşarak tekrar simetrik bir yapı olan bis-Schiff bazına dönüştüğünü göstermiştir (Şekil 1.8.5).

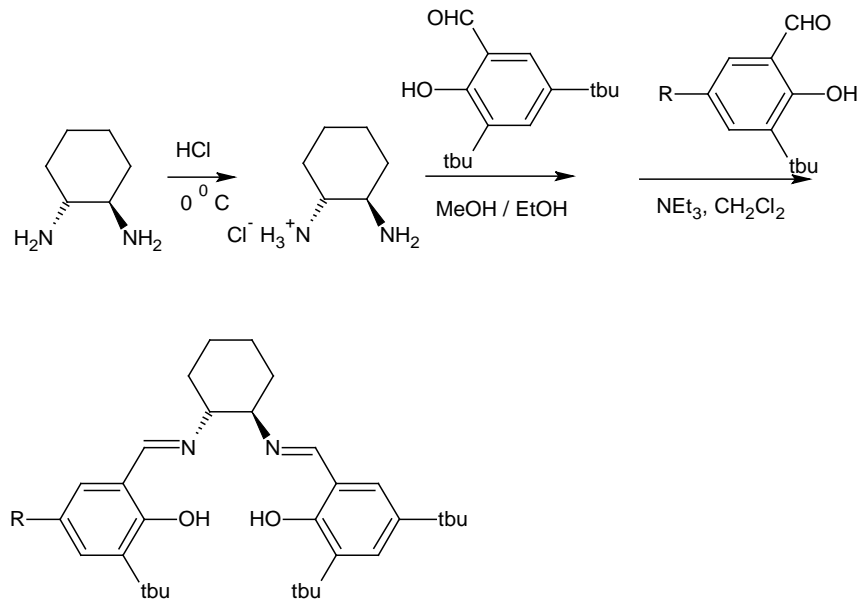


Şekil 1.8.5. Mono-Schiff bazının bozunarak simetrik bis-Schiff bazına dönüşmesi

Uygulanan bu yöntemin birçok avantajı vardır. Bu sentez yöntemi büyük ölçekli çalışmalar için uygundur. Çünkü pahalı olan diaminler stokiyometrik oranda kullanılmaktadır. Ayrıca bu reaksiyon ürünü çokça tek üründür ,yan ürün oluşmaz ve bu yüzden zaman alıcı kristallografi ve yeniden kristallendirme işlemlerinin uygulanmasına gerek kalmamaktadır.

IV. Yöntem

Bu yöntemde yukarıda belirtilen olan düşük verim, yan ürün ve kristallenerek yapının bozulması gibi dezavantajlar ortadan kaldırılmış olur. Simetrik olmayan Schiff bazlarına burada “one-pot” yani bir seferde hazırlanmıştır (Şekil 1.8.6.) (Holbach ve ark., 2006).

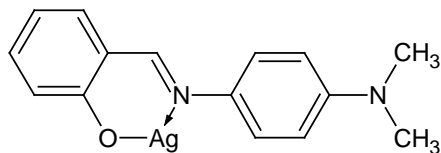


Şekil 1.8.6. Simetrik olmayan Schiff bazının “one-pot” yöntemi ile sentezi

Bu yöntemde de öncelikle daiminin amino gruplarından biri korunmuştur. Devamında ise iki farklı aldehit grubu aynı anda ilave edilerek simetrik olmayan Schiff bazı sentezlenmiştir. Schiff bazlarının metal komplekslerinin sınıflandırılması, bileşiğin sahip olduğu donör atomlar dikkate alınarak yapılır. Buna göre en çok rastlanan metal kompleksleri: N-O, O-N-O, O-N-S, N-N-O, O-N-S, O-N-N-O, N-N-N-N donör atom sistemine sahip olanlardır. Bu türden Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerine ait örnekler aşağıda gösterilmiştir (Yardımcı, 2007).

a) N-O Tipi Schiff Bazları

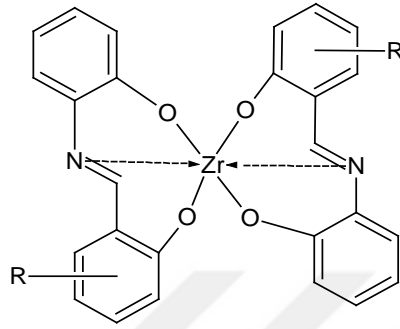
Salisilaldehit ile *p*-N,N'-dimetilanilin oluşturduğu N-O tipindeki Schiff bazı iki dişlidir ve Ag⁺ iyonu ile 1:1 kompleks oluşturur (Dede, 2007).



Şekil 1.8.7. N-O Tipi Schiff Bazı

b) O-N-O Tipi Schiff Bazları

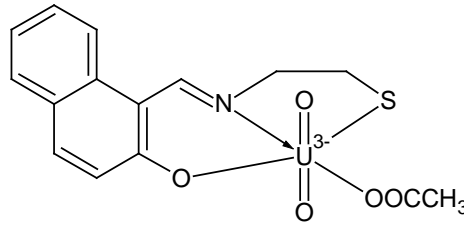
o-Hidroksianilin ile salisilaldehitten türeyen Schiff bazı üç dişlidir koordinasyon özelliğindedir. Zirkonyum metali ile 2:1 oranında reaksiyon vererek kompleks oluşturur. Zirkonyum kompleksinin tahmin edilen geometrisi aşağıdadır (Dede, 2007).



Şekil 1.8.8. O-N-O Tipi Schiff Bazı

c) O-N-S Tipi Schiff Bazları

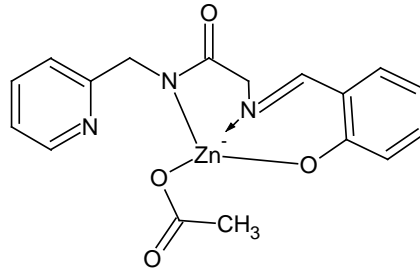
2-Hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoetantiyolden oluşan üç dişlidir ve dibazik özellik taşıyan Schiff bazı bu gruba örnek verilebilir (Syamal ve Singhal, 1981; Dede, 2007).



Şekil 1.8.9. O-N-S Tipi Schiff Bazı

d) N-N-O Tipi Schiff Bazları

N-(glisil)- α -pikolilamin ile salisilaldehitten oluşan ürün N-(salisilideniminoaset)- α -pikolil bileşiğinin bir Zn^{2+} tuzu ile verdiği selat N-N-O tipi Schiff bazı komplekslerine örnektir (Yardan, 2010).



Şekil 1.8.10. N-N-O Tipi Schiff Bazı

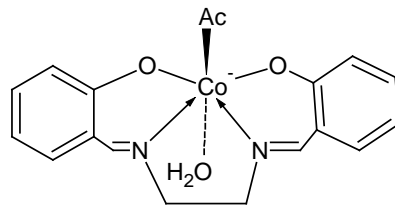
e) N-N-N Tipi Schiff Bazları

Üç dişli ligand olarak davranan 2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazol)piridin (btmpp) molekülü (Şekil 1.8.11.), NNN tipinde bir ligand olup bu ligandın çeşitli geçiş metalleriyle yaptığı kompleksler literatürde bulunmaktadır (Hopa, 2009).

Şekil 1.8.11. N-N-N tipi Schiff bazı

f) O-N-N-O Tipi Schiff Bazları

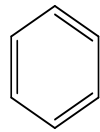
Süstitüe salisilaldehitten türeyen Schiff bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi salen'dir. Etilendiamin ile salisilaldehitin kondensasyon ürünü olan salen, Co^{2+} ile asetohidrato-N,N'-etilenbis(salisilideniminato)kobalt(III) kompleksini verir. Bu bileşiklerin hemen hepsi dört dişli özellik gösterir ve d-elementleri dışındaki bazı metallerle de kompleksler oluşturabilir (Yardan, 2010; Erdanay, 2013).



Şekil 1.8.12. O-N-N-O tipi Schiff bazı

g) S-N-N-S Tipi Schiff Bazları

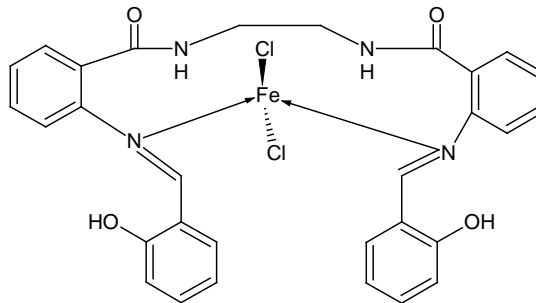
Glioksal ile 2-tiyol anilinden oluşan 4 dişli Schiff bazı bu gruba örnek verilebilir (Şekil 1.8.13.). Corbin bu ligandın çinko kompleksleri üzerine çalışmalar yapmışlardır (Corbin ve Work, 1974; Yardan, 2010).



Şekil 1.8.13. S-N-N-S tipi Schiff bazı

h) N-N-N-N Tipi Schiff Bazları

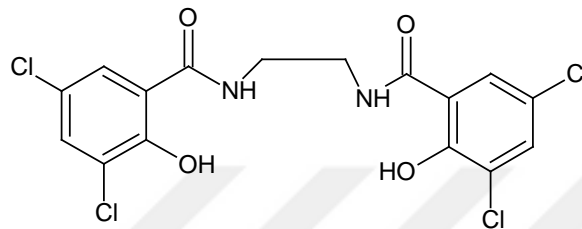
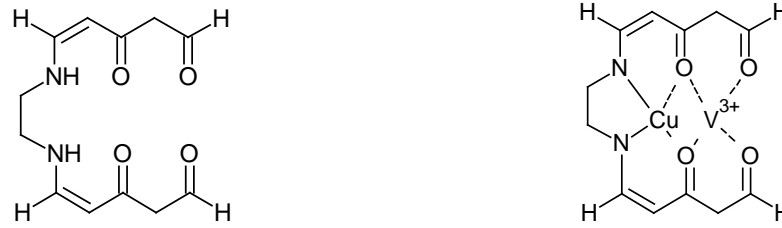
Bu gruba N,N'-bis(2-aminobenzoi)etilendiamin ile salisilaldehitten oluşan N,N'-bis(2-salisilideniminobenzoi)etilendiamin'in Fe^{2+} kompleksi örnek olarak verilebilir (Yardan, 2010).



Şekil 1.8.14. N-N-N-N Tipi Schiff Bazı

ı) Kompartmantal türündeki Schiff bazları

Ayrıca Schiff baz ligandları Mn(II)-Mn(II) ya da Mn(II)-Mn(III) metalleri gibi iki metali bir arada tutabilirler. Metalleri yan yana tutabilen ligand çeşitleri "Compartmental" olarak adlandırılır (Şekil 1.8.15.). Bu tip ligandlar 1,3,5-triketonların α,ω -etilendiaminlerle kondenzasyonu sonucu elde edilebilir (Yardan, 2010).

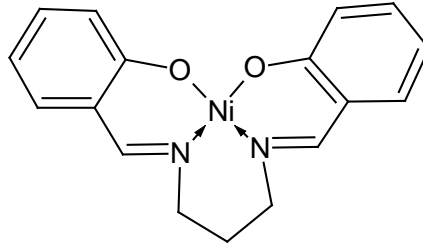


Şekil 1.8.15. Metalleri yana tutabilen “Kartmental” ligand çeşitleri

1.9. Schiff Bazlarının Antibakteriyal Özellikleri

Son yıllarda biyomedikal ve biyoteknoloji alanında yeni kemoterapik ilaçların geliştirilmesi ve gen manipülasyonu için DNA ile metal komplekslerinin etkileştirilmesi konusunda çalışmalar önem kazanmıştır (Sigman ve Chen, 1989). Geçiş metal kompleksleri DNA ile interkalasyon, kısmi interkalasyon elektrostatik modda veya kovalent bağ ile bağlanarak etkileşebilir. Bu etkileşimler kompleksin geometrisine, yapısına ve büyüklüğüne bağlı olarak değişir (Vijayalakshmi ve ark., 2006).

Nükleik asit kimyasında seçici yeni problemlerin geliştirilmesi veya geçiş metal kompleksleriyle DNA arasındaki etkileşimlerde metal iyonlarının toksisite özelliklerinin belirlenmesi önemlidir (Vaidyanathan ve Nair, 2005). Genel bir ifadeyle, DNA kompleks tarafından hidrolitik veya oksidatif yolla yarılmaya uğratılabilir. Hidrolitik işlem fosfodiester bağlarının kırılması ve DNA'nın parçalanmasıyla sonuçlanır. Bu işlemde, ortamda H_2O_2 , O_2 , tiyol veya askorbik asit gibi herhangi bir indirgeyici madde kullanılmaz. Ancak, hidrolitik DNA bölme işlemi uzun reaksiyon zamanı gerektirir. DNA'nın yapısının bozulmasına neden olan, antikarsinojen etkiye sahip, antibakteriyel ve antifungal etki gösteren alternatif maddeler arayışında Schiff bazı kompleksleri de test edilmektedir. H_2L ligandı ve NiL kompleksi sentezlenerek, etkileri araştırılmıştır.

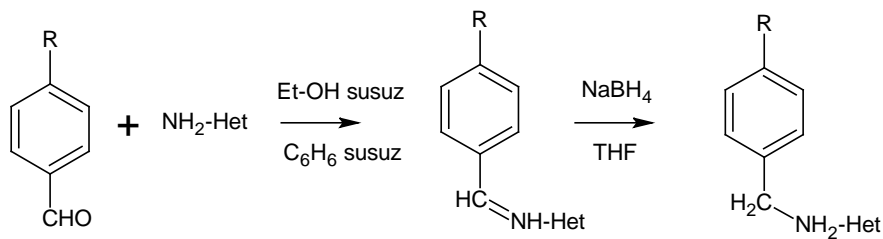


Şekil 1.9.1. NiL kompleksinin kimyasal formülü.

Schiff bazlarıyla oluşturulmuş geçiş metal kompleksleri tıpta, kanser tedavisinde, antibakteriyel, antivirüs ve antifungal reaktif olarak kullanılırlar. 4-hidroksisalisilaldehit ve amino asit bazlı Schiff bazlarından kullanılarak sentezlenen kobalt(II), nikel(II) ve bakır(II) kompleksleri güçlü anti-kanser etkisi gösterirler (Sundaravel ve ark., 2008).

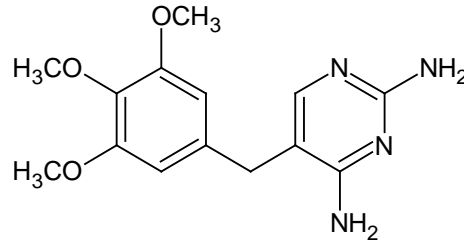
Kumarin türevi olan bir Schiff bazının ve bu ligandın La(III), Th(IV) ve VO(IV) komplekslerinin kimyasal özelliklerinin yanında antibakteriyel ve antifungal özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda, metal kompleksi sayesinde, patojenik organizmalarının gelişimini engellediği görülmüştür. 2,4-Diamino pirimidin bazlı bileşiklerin en yaygın olanı trimethoprimdir. Lipofilik bir DHFR inhibitörüdür. Sahip olduğu moleküler yapı sayesinde tıp alanında yıllardır gerek yalnız, gerek sülfonamidlerle kombinasyon şeklinde geniş spektrumlu antibakteriyel bir madde olarak kullanılmaktadır (Semiz ve ark., 2007).

Heteroaril benzilaminler ve bu bileşiklerin Schiff bazları antimikrobiyal özellik gösterirler. Farklı azoller (imidazol, ve 1,2,4-triazol) ve heteroaril türevi bileşikler patojen bakterilerine karşı kullanılmaktadır. Azol bileşikleri, Schiff bazlarının tetrahidrofuran içerisinde NaBH_4 ile indirgenmesi sonucu meydana gelir (Şekil 1.9.2.).

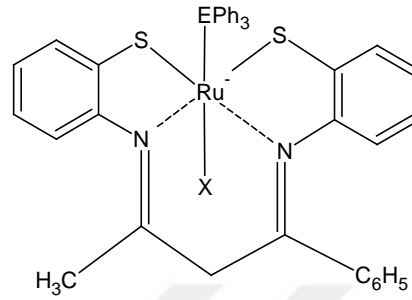


Şekil 1.9.2. Antibakteriyel Schiff bazlarının sentezi (R=H;CH₃;F;C₆H₆. Het= Piridin-2-yl, Primidin-2-il).

N,N'-Bis(2-piridil-metilen)-1,4-butadienamin ve bu bileşiğin bakırla meydana getirdiği komplekslerinin anti-inflamator ve hepatoprotektif etkisi yapılan çalışmalarca tespit edilmiştir (Miessler ve ark., 2014).



Şekil 1.9.3. Trimethoprim [2,4-Diamino-5-(3',4',5'-trimetoksibenzil)pirimidin]



- (1) X=Cl, E=P
- (2) X=Cl, E=As
- (3) X=Br, E=As
- (4) X=Br, E=P

Şekil 1.9.4. Ru kompleksleri

Ayrıca, $-\text{CH}=\text{N}-$ grubu içeren 1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin de son zamanlarda antiviral, antidepresant, tüberkülostatik, iltihap önleyici, yağ miktarını düşüren, idrar söktürücü, yüksek tansiyonu düşürücü ilaç olarak etkili, ateş düşürücü, bitki büyüme düzenleyicisi, kan damarı genişletici, böcekleri öldürücü, kan şekeri düşürücü ve ağrı kesici gibi tıbbi, endüstriyel ve ilaç sektörlerinde kullanılmaktadır (Kılıç ve ark., 2005; Erdanay, 2013).

1.10. Schiff Bazı Komplekslerinde μ -köprüleri

Schiff bazı komplekslerinde μ -köprüleri oldukça ilginç koordinasyonlar ortaya çıkarmaktadır. SCN^- (tiyosiyanat), N_3^- (azit) ve OCN^- (siyanat) gibi anyonlar kolayca yapısına girdikleri her komplekste çok çekirdekli koordinasyon bileşikleri oluşturabilirler. μ -köprüleri manyetik özellikleri, buna paralel olarak elektriksel iletkenlik, empedans gibi özellikleri de etkiler. μ -köprülü komplekslerde, merkez atomlarının ve ligandların spektral özellikleri, çözünürlük gibi fiziksel özellikleri de değişir. Şekil 1.10.1 ve 1.10.2'de ifade edildiği gibi tiyosiyanat iyonunun farklı

bağlanma şekilleri ilginç yapıda koordinasyonlar ortaya çıkmasına imkân sağlamaktadır (Huheey ve ark., 1993; Kurtaran, 2002).

Şekil 1.10.1. Tiyosiyanat iyonunun (a) kükürt (b) azot üzerinden koordinasyona katılması

Tiyosiyanat iyonunun, metale bağlanma izomerisinde etkili olan birkaç unsur vardır (Şekil 1.10.1). Bunlardan ilki sert-yumuşak atom kavramıdır. Tiyosiyanatta kükürt atomu yumuşak atom sınıfına girerken azot atomu sert atom sınıfına girer. Bu durumda kükürt atomu yumuşak asitlere bağlanmayı tercih ederken azot atomu sert asitlere bağlanır. Sterik etki tiyosiyanat koordinasyonunu etkileyen diğer bir unsurdur. Sterik etkinin fazla olduğu durumlarda tiyosiyanatın bağlanması azot atomu üzerinden gerçekleşirken, az olduğu durumlarda bağlanma kükürt atomu üzerinden gerçekleşmektedir (Basolo ve ark., 1964).

Ligandların, metale bağlanacak diğer grupların bağlanma izomerisine etkisi literatürde yer almaktadır. Symbiosis teorisine göre sert donör atomlar bağlandıkları metali sert karakterli yapacaktır ve daha sonra eklenecek sert grupların katılımını olumlu yönde etkileyecektir. Benzer durum yumuşak gruplar için de geçerlidir. Bu teori genelde oktahedral sistemlere uygulanmaktadır. Ligandların etkisi üzerine diğer teori ise H bağı teorisidir. Metale bağlanan ligandın H bağı yapma özelliği yoksa tiyosiyanat H bağı yapma özelliği olan kükürt atomu üzerinden metale bağlanır. Eğer kükürt atomundan daha kuvvetli bir H bağı yapıcı ligand metale bağlı ise bağlanma azot atomu üzerinden olacaktır. Çünkü H bağı yapamayan kükürt atomu, sigma bağı söz konusu olduğunda azot atomuna göre dezavantajlıdır (Buda ve ark., 2005). Çözücü yapısının da iki bağlanma izomerisi arasında küçük enerji farkları oluşturduğu söylenebilir. Geçiş metallerinin büyük kısmı için, yüksek dielektrik sabitine sahip çözücülerde tiyosiyanatın kükürt atomu üzerinden bağlandığı, düşük dielektrik sabitine sahip

çözücülerde ise azot atomu üzerinden bağlanmayı tercih ettiği söylenebilir. Tiyosiyanat iyonunun metal iyonuna bağlanma tipleri (Şekil 1.10.2.) verilmiştir (Koç, 2006).

Şekil 1.10.2. (a) μ 1,1-SCN (b) μ 1,1-NCS (c) μ 1,3-SCN

1.11. Schiff Bazlarının NMR Spektrumları

Schiff bazlarının ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde özellikle dikkat edilmesi gereken bazı önemli pikler vardır. İmin grubu taşıyan Schiff bazlarında azometin protonuna ait pik bu tip ligantların karakteristik piklerindedir. Azometin grubuna bağlı olan proton genellikle 8 ile 9 ppm aralığında rezonans olmaktadır. Ayrıca Schiff bazlarında donör grup olarak yer alan -OH ve -SH gibi grupların pikleri de oldukça önemlidir. İmin grubunun azot atomu üzerinden koordinasyon gerçekleşse bile azometin protonuna ait pikin yeri neredeyse hiç değişmemekte veya büyük kimyasal kayma değerine doğru biraz kaymaktadır. Koordinasyon oksijen atomu üzerinden gerçekleşmiş ve -OH grubuna ait hidrojen atomu ortamdaki ayrılmış ise oluşan kompleksin ^1H -NMR spektrumunda ligandan farklı olarak bu pike rastlanmayacaktır. Schiff bazlarının ligand spektrumu ile kompleks spektrumu karşılaştırılması incelenirken, -OH, -SH gibi donör grupların piklerinin kaybolması kompleks oluşumunu kanıtlayan bir durum olarak belirlenebilir (Djebar ve ark., 2001; Balcı, 2004a).

^{13}C -NMR spektroskopisinde kimyasal kaymayı etkileyen temel faktörlerden biri karbon atomunun sahip olduğu hibritleşme türüdür. Hibritleşmeye göre kimyasal kayma değerlerinin sıralaması $_{sp^2} >_{sp} >_{sp^3}$ şeklinde gösterilir. Genel olarak sp^3 hibriti yapmış karbon atomları 10 ile 70 ppm değerinde rezonans olurken sp karbon atomları daha dar bölgede 70–90 ppm değerleri arasında rezonans olurlar. sp^2 karbon atomlarının kimyasal kayma değerlerini incelerken, olefinik karbonlar, karbonil karbonları ve imin karbonlarının kimyasal kayma değerleri farklı değerlerde görülmektedir. Olefinik

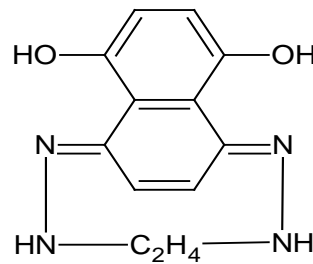
karbonlar 100–150 ppm değerleri arasında rezonans olurken, karbonil ve imin karbonları oldukça geniş bir bölgede 160–210 ppm değer aralığında rezonans olmaktadır. ^{13}C -NMR spektroskopisinde ayrıca elektronik etkilerde önemli rol oynamaktadır. Elektronik etkiler indüktif, mezomerik ve sterik etki olarak üç grup altında değerlendirilir (Balcı, 2004b).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

M. Mason ve arkadaşları, metilpiperazin, dimetilpiperazin ve trimetilpiperazin türevlerinin *S. pneumoniae* ya karşı antibakteriyel aktivitelerini mikrodilüsyon yöntemine göre incelemiş ve bileşiklerin test edilen bakteriye karşı aktif olduğunu belirtmiştir (Másson ve ark., 2008).

Chohan ve arkadaşları, bir çalışmada Schiff bazları antibakteriyel, antifungal, antitümör ve antikanser aktivitelerinden dolayı ilaç sanayinde önemli bir yere sahiptir. Biyolojik aktif olan bu bileşiklerin kompleksleşmesi sonucu bakteriyostatik ve karsinostatik özelliklerinin arttığı gözlemlenmiştir (Chohan ve ark., 2002).

Drinkard ve Chakravarty'ye göre polimerizasyon derecesi yaklaşık beş olan bir polimer üretiminin mümkün olabileceğinin söylemişlerdir. Daha önceki çalışmalarda ligandın berilyum kompleksi hazırlanırken daha sonraki yıllarda ligandın aynı polimerizasyon derecesine sahip bir bakır türevi izole edildi (Şekil 2.1.) (Deligönül, 2006).



Şekil 2.1. Azometin (Drinkard, ve ark., 1960)

Ali ve arkadaşları, çalışmalarında Cu(II) kompleksleri biyolojik aktivite bakımından oldukça önemlidir ve anti-tümör ve anti-viral ajanları olduğunu gözlemlenmiştir. Özellikle Schiff baz ligandlarından oluşturulan bakır (II) kompleksleri, biyolojik bakır sistemlerinin fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesinde önemli model bileşikler olmuşlardır (Ali ve ark., 2002a).

Diaminlerin tepkimesiyle elde edilen Schiff bazlarının tıpta ve farmakolojide çeşitli amaçlar için kullanımı bilinmektedir (P. Pfeiffer ve ark., 1933). Metal şelatlarının DNA sarmalı ile etkileşiminden dolayı teşhis ve tedavide yeni modellerin tasarımında kullanılmaktadır. Pt komplekslerinin anti-tümör aktivitesi Cu ve Gd komplekslerinin tomografik incelemelerdeki pozitron-emisyon özelliği, Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği, Fe komplekslerinin oksijenin elektrokimyasal indirgenmesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Metal iyonları ile seçici ve özel reaksiyonlar vermesinden dolayı iyon-seçici membran elektrotların geliştirilmesi çalışmalarında da önemli bir yere sahiptir (Blower, 1995; Collinson ve Fenton, 1996; Chena ve ark., 1999; Reichert ve ark., 1999; Ananyev ve ark., 2002; Kale, 2004; Deligönül ve ark., 2006; Shakir ve ark., 2009).

Ligandların şelatasyonu ile oluşan metal kompleksleri çeşitli hücrel enzimlerin aktivitesini azaltarak mikroorganizmanın metabolik işleyişini engeller, toksik etkisi hücre proteinlerinin yapısını değiştirir ve normal hücrel proseslerin bozulmasına neden olur. Bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, demir komplekslerinin antitümör özelliğe sahip olduğu bilinmektedir. Sıtma, mantar ve böcekler üzerinde büyük etkileri vardır (Jeong B.-G. ve ark., 1996; Reddy ve ark., 2000).

Meghdadi ve arkadaşları, yeni bir simetrik olmayan tetradentat Schiff baz ligandına sahip bir dizi kobalt (III) kompleksi, N, N'-bis (pirol-2-ilmetlen) -2-aminobenzilamin, H₂pyrabza, 2-pirol karboksaldehid ve 2-aminobenzilamin sentezlemeyi başarmışlardır. Bu komplekslerin genel formülü trans-[CoIII (L) (amin) 2] x {L2 = pirazo ve amin = N-metilimidazol (N-MeIm) (1), 3-metilpiridin (3-Mepy) (2), 4-metilpiridin (4-Mepy) (3), piridin (py) (4), X = BPh₄ } olarak belgelemiştir (Meghdadi ve ark., 2011).

Şekil 2.2. Asimetrik H₂pyrabza ligandının sentezi.

Scovill ve arkadaşları, O-hidroksi asetofenon veya salisilaldehit'ten türetilen dört dişli Schiff Bazlarının metal kompleksleri elde etmişler ve bu yapının içinde iki tane cis-oksijenin donör özelliklerini kullanarak iki ve üç çekirdekli kompleksleri sentezlemeyi başarmışlardır. Ayrıca magnetik süsseptibilite ve UV-vis yardımıyla yapısını aydınlatmışlardır (Scovill ve ark., 1982).

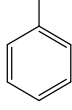
N.H. Al-Sha'alan çalışmasında çeşitli Schiff bazları ve Cu(II), Fe(III), Co(II) geçiş metali kompleksleri sentezlemiş ve sentezlenen bileşiklerin Gram pozitif ve Gram negatif bakterilere karşı antibakteriyel aktiviteleri hakkında araştırma yapmışlardır. Komplekslerin daha aktif olduğunu belirtmiştir (Erdanay, 2013).

Mohamed ve El-Wahab, salisiliden-2-aminobenzimidazol (SABI) ile Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) ve Cd (II) 'nin yeni metal kompleksleri sentezlenmiş ve fizikokimyasal özellikleri araştırmışlardır. Yapıların sadece eşgüdümlü ve / veya kristalleşen suyun değil aynı zamanda ligandın komplekslerden ayrışmasının ardışık kütle kaybını yorumlamak için gerekli olduğunu göstermişlerdir (Mohamed ve El-Wahab, 2003).



Şekil 2.3. SABI metal komplekslerinin yapısal formülü

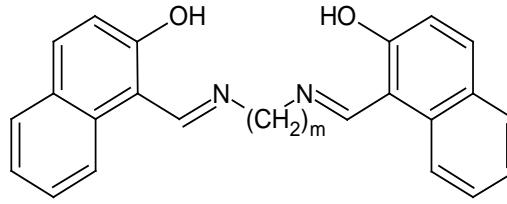
Patil ve arkadaşları, süstitüe edilmiş Schiff bazlarının $ML \cdot 2H_2O$ tipi Co (II), Ni (II) ve Cu (II) komplekslerinin yeni bir serisi Tiosemikarbazidler ve 8-asetil-7-hidroksi-4-metilkumarin sentezlenmişlerdir ve spektroskopik çalışmalarla karakterize edilmiştir. Çevrimsel voltametik çalışmalar, Cu (II) ve Ni (II) Kompleksleri tek elektron aktarımı yarı-tersinir niteliktedir. Schiff-baz I ve onun metal kompleksleri, üzerinde DNA ayrılma aktivitesi sergilemişlerdir (Patil ve ark., 2011b).



Şekil 2.4. Schiff bazlarının sentezi.

Bazı Schiff bazlı bor bileşiklerinde olan. Organobor(III) kompleksleri erkek farelerin üreme sistemleri üzerinde ve diğer bazı fiziksel parametrelerine örneğin kan, kolesterol gibi anatomik özelliklerine etki ettiği gözlemlenmiştir (Çelik ve ark., 2002; Yumatov ve ark., 2003; Singh ve K., 2006).

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



Şekil 2.5. Etilendiamin (m:2) ve propilendiamin (m:3) ile sentezlenen dört dişli Ligand

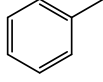
E. Keskiöglü ve ark., diamin bileşikleri 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin ve 1,8-diamino-*p*-metan'dan sentezlenen Schiff bazları ve Cr(III), Fe(III), Co(III) komplekslerinin çeşitli mikroorganizmalara karşı aktivitelerini incelemiş, komplekslerin ligandlara göre genellikle daha aktif olduğu sonucuna varmıştır (Nawar ve Hosny, 1999; Ryckebusch ve ark., 2003; A., 2005).

Gaber ve Issa , Fe-Schiff Bazı şelatlarından oksijenin katodik indirgenmesinde katalizör olarak yararlanmışlardır. Yapılan araştırmada 2-hidroksi-naftaldehit ve bazı aromatik diaminlerden türetilen Schiff Bazları ile Ti(IV) ve Zr(IV) komplekslerini sentezleyerek karakterizasyonunu meydana getirmişlerdir. Tiyofen halka yapısı içeren metal şelatlarının antibakteriyel ve antitümör etkinliği, antibiozosterik ilişkisi ve terapetik ajan olarak kullanıldığı bilinmektedir (Karaca, 2010).

P. Daniel ve arkadaşları, tiyofen türevlerinin metal şelatasyonu ile antibakteriyel aktivitelerinin arttığını belirlemiştir. Komplekslerin patojen bakterilere (*Staphylococcus aureus* ve *Alphahaemolytic Streptococci*) karşı yüksek aktiviteye sahip olması şelatasyon teorisi ile açıklanmıştır (Daniel ve ark., 2008).

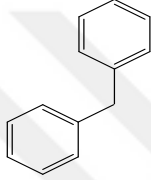
Piperazin çözünmeyen ürik asiti çözünür ürata dönüştürdüğü için tıpta ilaç olarak kullanılmaktadır. İçerdiği heterosiklik gruba göre fenil piperazinler, difenilmetil piperazinler, benzil piperazinler, pridinil piperazinler, primidil piperazinler olarak adlandırılırlar. Piperazin türevi içeren bazı ilaçların açık yapısı ve tedavide kullanım yerleri şöyledir:

Antidepresan : Piberalin, Buspiron, Befuralin, Tandospiron vb.(Özsen, 2010)



Şekil 2.6. Antidepresanlar

2. Antihistaminik: Buklizin, Siklizin, Setirizin, Meklizin vb.(Özsen, 2010)



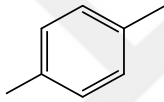
Şekil 2.7. Antidepresanlar

1. Üriner: Sildenafil, Vardenafil vb.(Özsen, 2010)



Şekil 2.8. Ürinerler

2. Sakinleştirici: Parametoksifenilpiperazin, Paraklorofenilpiperazin, Benzilpiperazin, Dibenzilpiperazin vb.(Özsen, 2010).



Şekil 2.9. Sakinleştiriciler

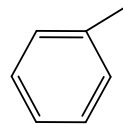
3. Antianginals: Ranolazin, Trimetazidin(Özsen, 2010)



Şekil 2.10. Antianginalsler

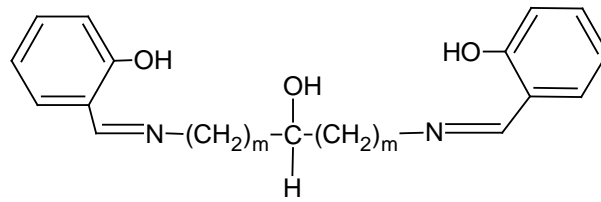
G.G. Mohamed ve arkadaşları, tiyofen-2-karboksaldehit ve primer aminin katılma tepkimesiyle Schiff bazı ve Fe(III), Co(II), Ni(II), UO₂(II), Cu(II), Zn(II) komplekslerini sentezlemiştir. Bu bileşiklerin çeşitli bakterilere; *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus pyogones* ve fungi (*Candida*) ye karşı biyolojik aktivitelerini incelemiştir (Mohamed ve ark., 2005).

Ali Hossein ve arkadaşları, tetradentat simetrik olmayan N₂O₂ Schiff baz ligandları ile yeni uranil kompleksleri sentezlemiştir. Uranil kompleksleri DMF çözücüsü ile eşgüdümlür. Sentezlenen bileşiklerin yapısı IR, UV-vis, NMR ve elemental analiz yöntemlerle aydınlatılmıştır (Kianfar ve Dostani, 2011).



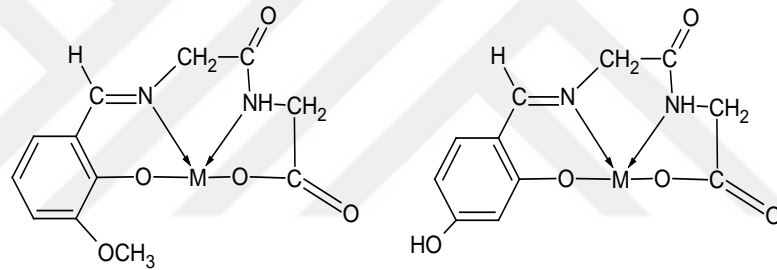
Şekil 2.11. Uranil komplekslerinin yapısı

Mikuraya ve arkadaşları, U-alkokso-U-pirazol köprülü (Şekil 2.12) de görülen 1,3- bissalisildeamino-2-propanol, 1,4- Bissalisildeamino ve 1,3- Bissalisildeamino-3-pentanal ile Ni(II) komplekslerini sentezlenip karakterizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Bu formun yapısal analizi, zincir uzunlukları ve molekül düzlemleri arasındaki mesafe X-Ray metodu ile tayin edilmiştir (Karaca, 2010).



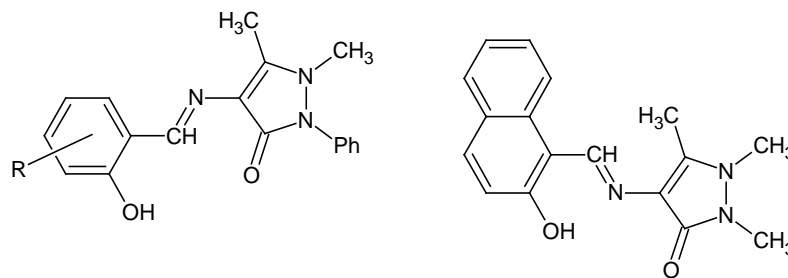
Şekil 2.12. 1,3-bis(salisildeamino)-2-propanol

Zihsen ve arkadaşları, yeni Schiff Bazı komplekslerinin iki serisinin antifungal aktivite karakterizasyonlarını yapmışlardır. Sonuçlar ligandın amid azot atomu üzerinden merkez metal atomu ile koordine olduğunu belgelemişlerdir imino azot, fenolik oksijen ve karboksil oksijeni dört dişli kompleks (Şekil 2.13) görülmektedir. Komplekslerin bazılarının *Cryptococcus neoformans* ve *Candida albicans*lara karşı kuvvetli inhibitör etki olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Korkmaz, 2017).



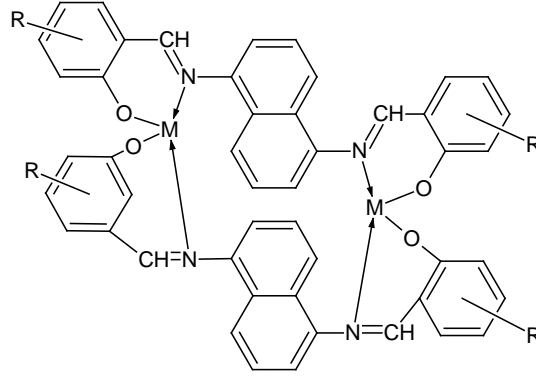
Şekil 2.13. Antifungal özelliği olan Schiff Bazları

Serin ve arkadaşları, Schiff Bazlarının Cu(II) komplekslerinin sentezini yaparak yapısını aydınlatmışlardır. Ligand molekülleri (Şekil 2.14)'de görüldüğü gibi mümkün olan dört koordinasyon sitesinden daha fazla koordinasyona sahiptirler. Karbonil grubunun oksijen atomu, azometin grubunun azot atomu, iki hidroksil grubunun oksijen atomu ve iki tane halkadaki azot atomlarıdır yapıda görülür (Erdanay, 2013).



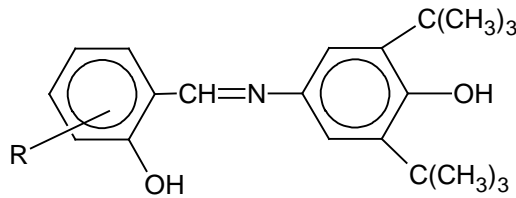
Şekil 2.14. Sentezlenen Schiff bazı ligandı

Serin ve arkadaşları, 1,5-Diaminonaftalinden türetilen dört dişli Schiff Bazı ligandları ile Co(II), Cu(II), Ni(II) (Şekil 2.15.) 'de görüldüğü gibi binükleer kompleksleri elde etmişlerdir. Ayrıca yapılarını elementel analiz, termal analiz (TG, DTA), IR, UV-vis. iletkenlik ölçümü yöntemleri ile aydınlatmışlardır (Ünlü, 2007).



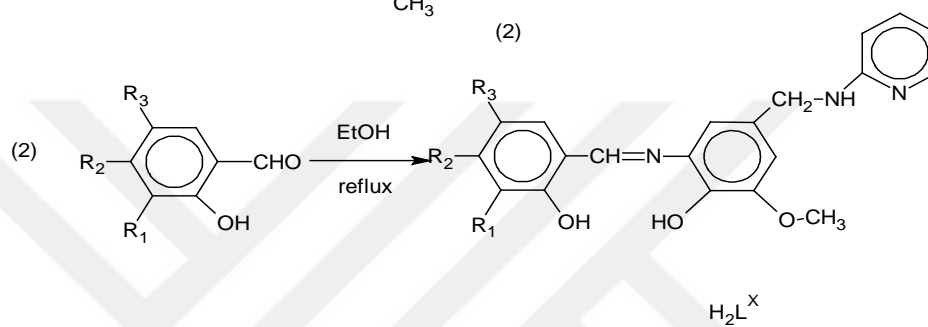
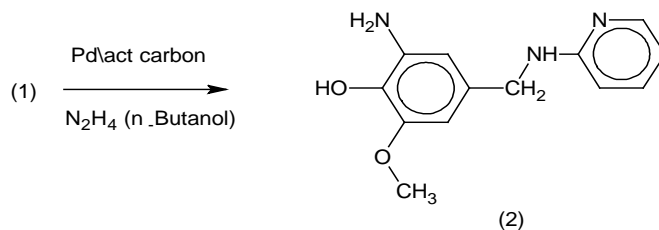
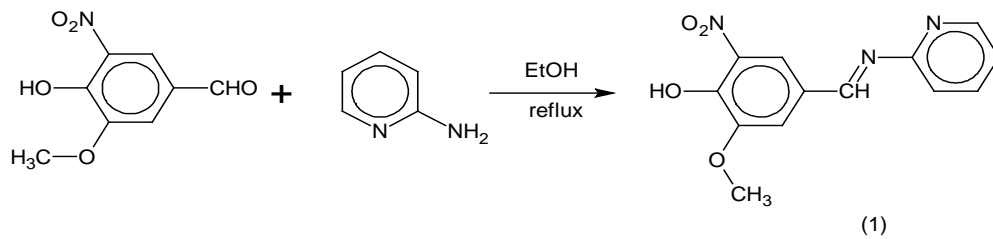
Şekil 2.15. 1,5-Diaminonaftalinden türetilen dört dişli Schiff bazı ligandları ile binükleer metal kompleksleri

Serin ve arkadaşları, 3,5-di(tert-butyl)-4-hidroksianilin'in 4-hidroksisalisilaldehit ve o-vanillin ile yeni Schiff Bazı ligandları ve metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Bileşiklerin termal, ^{13}C , ^1H NMR ve infrared gibi çeşitli spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatılmıştır (Şekil 2.16) (Erdanay, 2013).



Şekil 2.16. Fenolik Schiff bazı ligandları

Serin ve arkadaşları, N-Pridin-2-hidroksi-3-metoksi-5-amino benzilamin ile 5-bromo salisilaldehit 4-hidroksi salisilaldehit ve 3-hidroksi salisilaldehitten üç yeni Schiff Bazı sentezleyerek metal komplekslerini yapmışlardır. Ligandların ve komplekslerin antimikrobiyal aktivitelerini Bacillus subtilus-IMG22 (bacteria), Micrococcus luteus LA 136 (yeast) ve Candida albicans CCM 314 (yeast) bakterilerine karşı test etmişlerdir (Şekil 2.17)(Özelcanat, 2008b).

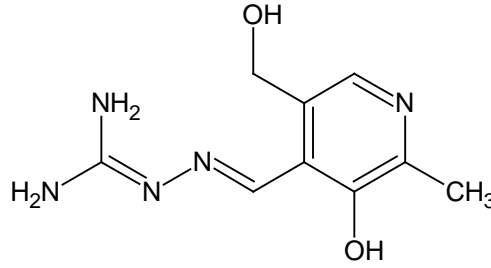


H_2L^X	R_1	R_2	R_3
H_2L^1	OH	H	H
H_2L^2	H	OH	H
H_2L^3	H	H	Br

Şekil 2.17. Fenolik Schiff bazı ligandları

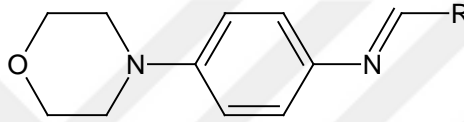
Cohan ve arkadaşları, tiyofen-2-karboksaldehit ve furan-2-karboksaldehitin çok dişli Schiff bazlarını ve geçiş metali komplekslerini sentezlemiştir. Bileşiklerin antibakteriyel ve antifungal aktivite sonuçları komplekslerin Schiff bazlarından daha aktif olduğunu göstermiştir. Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin *Artemia salina* ya karşı sitotoksik etkisi belirtilmiştir (Chohan ve ark., 2006).

Chen A ve arkadaşları, tarafından pridoksal(vitamin B6) ve aminoguanidinin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazının (5-Hidroksimetil-4-(N-(diaminometilen)-hidrazonometil)-2-metil-piridin-3-ol),antidiabetik etkisinin aminoguanidinden daha fazla olduğunu ayrıca yine şeker hastası (diabetik) faealer üzerinde yapılan çalışmalarda bu Schiff bazının böbrek bozukluğunu önleyici antioksidant etkisinin olduğunu tespit etmişlerdir(Baran, 2009).



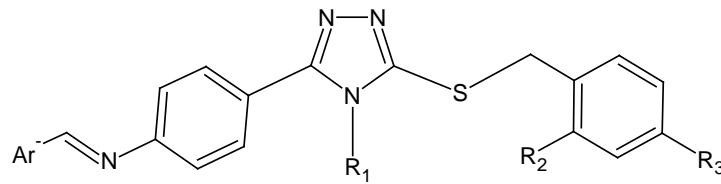
Şekil 2.18. 5-Hidroksimetil-4-(N-(diaminometilen)-hidrazonometil)-2-metil-piridin-3-ol

Panneerselvam P. Ve arkadaşları, 4-(4-aminofenil)morfolin türevi olan bazı Schiff bazlarının özellikle *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Bacillus cereus*, *Micrococcus luteus*, *Escherichia coli* bakterilerine karşı çok iyi derecede antimikrobiyal ve *Candida albicans*, *Aspergillus niger* mantarlarına karşı orta derecede antifungal özellikleri olduğunu tespit etmişlerdir (Panneerselvam ve ark., 2005).



Şekil 2.19. R= fenil, 2-klorofenil, 3-nitrofenil, 2-hidroksifenil, 4-hidroksifenil, 4-metoksifenil, 4-hidroksi-3-metoksi fenil, 3,4 dimetoksifenil, 3,4,5- trimetoksifenil, stiren ,furan

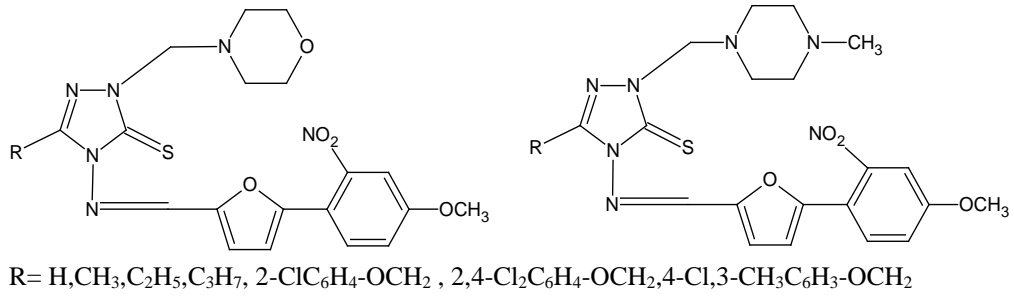
Küçükgül ve arkadaşları, benzilidin -(4-(5-benzilsulfanil-4H-(1,2,4) triazol – 3 - il)- fenil)-amin türevlerinin antibakteriyel , antikonvulsan ve antitüberkülotik özellikleri olduğunu ve incelenen yapıların bir çoğunun sinir sistemi üzerinde zararlı etkilerinin olmadığını belgelemiştir (Küçükgül ve ark., 2004).



R1: CH₃, CH₂CH=CH₂, C₆H₅, C₆H₁₁, C₆H₄CH₃ ;
 R2: Cl,H;
 R3: Cl,H,NO₂;
 Ar: C₆H₃Cl₂, C₆H₄F,C₆H₄OH,5-nitrofuril

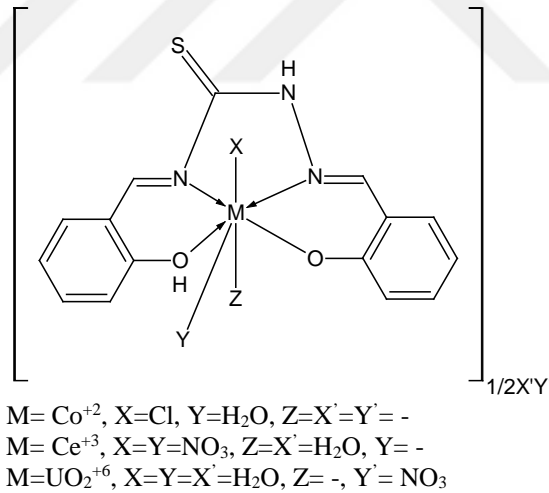
Şekil 2.20. Benzilidin-(4-(5-benzilsulfanil-4H-(1,2,4) triazol – 3 - il)- fenil) – amin

Holla BS. ve çalışma arkadaşları, aşağıda verilen 1,2,4 triazol türevlerinden elde edilmiş bazı Schiff bazlarının kanser önleyici etkileri olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 2.21. Schiff bazı

Lantanit komplekslerinin antibakteriyel özellikleriyle ilgili olarak Z.H.Abd El Wahab ve çalışma arkadaşları bis salisitiyosemikarbazid Schiff bazı ile hazırladıkları Co(II), UO₂(VI) ve Ce(III) komplekslerinin antibakteriyel özelliklerini incelemişler ve Septarine ve Cefoboid isimli antibiyotiklerin etkinlikleriyle karşılaştırmışlardır. Ligand ve komplekslerin karşılaştırılan antibiyotiklerden daha iyi antibakteriyel özellikte olduğunu göstermişlerdir. Ce(III) kompleksinin S.aureus bakterisine karşı ligandan daha etkin olduğunu ancak B.Subtilis, P.Aeruginosa, ve E.Coli bakterilerine karşı ligandan daha az etkin olduğu tespit edilmiştir (Abd El-Wahab ve El-Sarrag, 2004).



Şekil 2.22. Antibakteriyel özellikleri incelenen bazı bis salisitiyosemikarbazid Schiff bazı metal kompleksleri

Prabhakaran R ve arkadaşları, tarafından aşağıdaki Ru kompleksleri sentezlenmiş ve bu komplekslerin E.Coli, S.Aureous, Salmonella typhi, A.hydrophilia, V. cholorea, P. aeruginosa bakterilerine karşı antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak bütün komplekslerin ligandan (Schiff bazı) daha fazla aktif oldukları ve özellikle 2 ve 3 nolu komplekslerin E.coli ve S.aureus bakterilerine; 1 ve 4 nolu

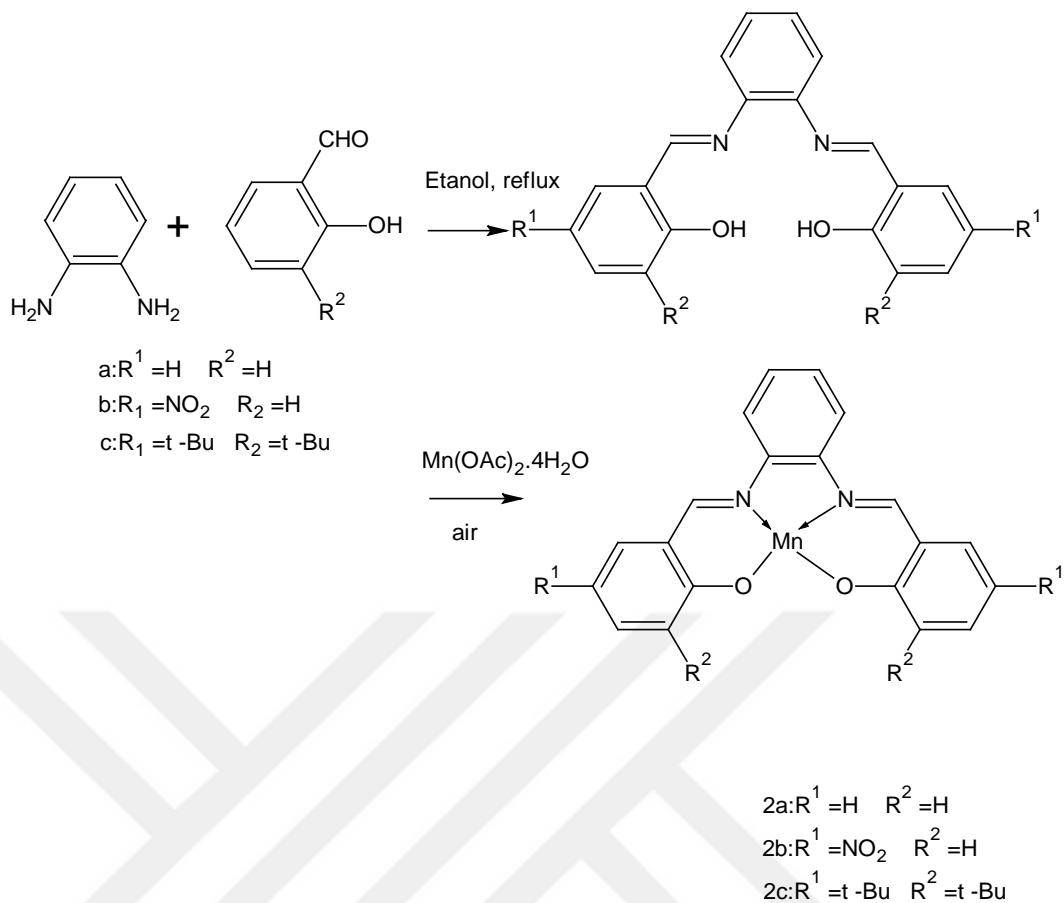
komplekslerinde A.hydrophilia bakterisine karşı hayli yüksek antibakteriyel etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir (Prabhakaran ve ark., 2004).

Bazı geçiş metallere nükleolitik aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir. Bu redoks aktif bileşikler, fizyolojik pH ve sıcaklıkta DNA moleküllerinin fosfodiester iskeletini kırmaktadırlar (Sigman ve ark., 1979; Allan ve ark., 1992).

Jianhua ve arkadaşları, yürüttükleri çalışma sonunda Schiff bazlarının metal içerikli bileşiklerinin önemli ölçüde antiviral etkisinin olduğunu görmüşlerdir. Ayrıca bu bileşiklerin serbest Schiff bazlarına göre daha yüksek aktivite özelliğine sahip olduklarını açıklamıştır (Vijayalakshmi ve ark., 2002).

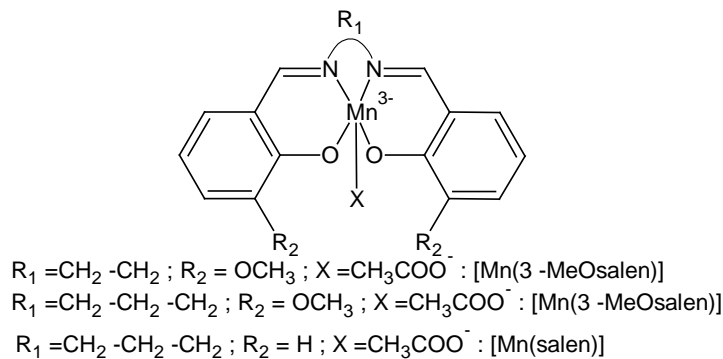
Parekh ve arkadaşları, Schiff bazlarının antimikrobiyal aktiviteleri üzerinde yaptıkları bir araştırmada, farklı çözücülerde çözülmüş belirli potansiyel patojenler üzerinde etkili 4-aminobenzoic acid türevi Schiff bazlarının (4-[(2-chlorobenzylidene)amino] benzoic acid (JP1), 4- [(furan-2-ylmethylene)amino] benzoic acid (JP2), 4-[(3-phenylallylidene)amino]benzoic acid (JP3), 4[(2-hydroxybenzylidene) amino] benzoic acid (JP4), 4-[(4-hydroxy-3- methoxybenzylidene)amino]benzoic acid (JP5) ve 4-[(3-nitrobenzylidene) amino]benzoic acid (JP6)), üzerindeki etkilerini tespit etmişlerdir. Çözücü olarak 1,4-dioxane ve DMSO kullanmışlardır. 1,4-dioksanda çözülmüş Schiff bazları DMSO'da da çözüldüğünü tespit etmişlerdir (Parekh ve ark., 2005).

Tong ve arkadaşları, o-fenilendiaminin salisilaldehit, 3,5-di-tert-bütil-2-hidroksibenzaldehit ve 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit ile etkileşmesi ile yeni Schiff Bazı senteslemişlerdir. Salophen Mn(III) kompleksleriyle desteklenen üçlü çitosan kolay bir yolla hazırlanmış ve FT-IR ve XPS ile yapısı aydınlatılmıştır. Bu maddelerin çözücü veya indirgenme etmenlerinin olmaması durumunda, alilik siloheksen oksidasyonu ile oksijeni katalize edebilme yetenekleri üzerinde çalışma yapmışlardır. Salophen Mn(III) komplekslerinden daha iyi katalizör aktivitelere sahiptir (Şekil 2.23.) (Karaca, 2010).



Şekil 2.23. o-fenilendiaminin salisilaldehit, 3,5-di-tert-bütül-2 hidroksibenzaldehit ve 5-nitro-2 hidroksibenzaldehit ile etkileşmesi ile yeni Schiff bazı ve katalizör etkisi

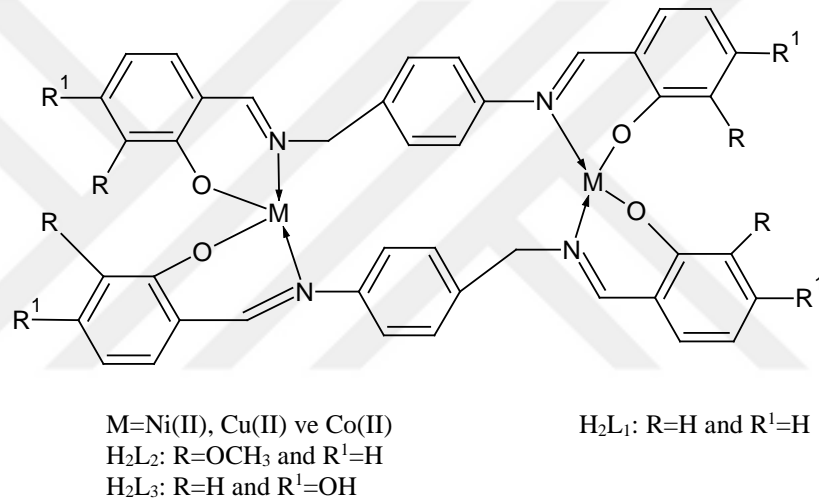
Silva ve arkadaşları, 2-hidroksibenzaldehit, 3-metoksi-2- Hidroksibenzaldehitin ayrı ayrı etilendiamin ve propilendiaminle reaksiyona girmesi sonucunda oluşan Schiff Bazını elde etmeyi başarmışlardır. Stiren oksidasyonu, homojen ortamda katalizör olarak manganez (III) salen kompleksleri kullanılarak incelenmiş ve oksijen kaynağı olarak tert-butilhidroperoksit kullanılarak da NaX ve NaY zeolitleri içine kapsüllenmiştir (Şekil 2.24)(Özelcanat, 2008b).



Şekil 2.24. 2-Hidroksibenzaldehit, 3-metoksi-2- Hidroksibenzaldehitin ayrı ayrı etilendiamin ve propilendiaminle etkileşmesi ile oluşan Schiff bazı

Kendircioğlu, bu çalışmada salisilaldehit ve parafenilendiamin, etilendiamin ve ortofenilendiamin türevlerinden sentezlenen yeni tür Schiff bazı bileşiklerini oksidatif polikondensasyon reaksiyonu ile polimerleştirebilmiştir(Kendircioğlu, 2008).

Demetgül ve arkadaşları, 4-aminobenzilamin ile salisilaldehit türevlerinin kondenzasyondan elde ettikleri üç farklı Schiff Bazı ligandını analitik ve spektroskopik yöntemlerle yapılarını yadınlatmışlardır. Sentezlenen ligandların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerini sentezledikleri ve AAS, FT-IR, UV-vis. Magnetik duyarlılık ve molar iletkenlik yöntemleri ile yapıları tayin edilmiştir. Bu komplekslerin bazı mantar ve bakterilere karşı biyolojik etkinliklerinin de incelenmiştir (Şekil 2.25.)(Karaca, 2010).



Şekil 2.25. 4-aminobenzilamin ile salisilaldehit türevlerinin kondenzasyon

2.1.Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, özellikle organik, anorganik, analitik ve biyokimyada büyük öneme sahip olan, gıda maddeleri, tekstil boyaları, pigmentler, ilaç sanayisi, kozmetik endüstrisi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır, yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olmaktadır, bu da bu maddelerin boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmakta, antibakteriyal, antimalarial, antiviral, antifungal, vb olmak üzere çok geniş biyolojik ve anatomik açıdan birçok aktiviteye sahip olduklarını görmek mümkündür. Schiff bazı türevlerinde bulunan imin ve azometin gruplarının varlığı bu bileşiklerin geniş alanda aktivite göstermesi gibi nedenlerden dolayı her

geçen gün üzerinde daha çok çalışılan asimetrik Schiff bazlarının özelliklerini araştırmak ve yeni asimetrik Schiff baz türevleri sentezlemektir.

Bu amaçla, bu çalışmada, 1,2-fenilendiamin, 2,5-dihidroksibenzaldehit 3-hidroksibenzaldehit ve 1-pirenkarboksialdehit kondenzasyon reaksiyonu sonucu L_1' ve L_2' ligandlar sentezlendi. Ligandların yapıları analitik ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Schiff bazlarının Ni^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} ile geçiş metal kompleksleri sentezlendi. Schiff bazı ligandlar ve bunların metal kompleksleri, FT-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis, elementel analiz, anti-kanserojen ve floresans çalışmaları kullanılarak yapısı aydınlatıldı ve karakterize edildi.

Elde edilen sonuçlarda deneysel ve teorik sonuçların birbirleriyle uyum içinde oldukları bulundu.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

➤ Çözücü Olarak Kullanılan Kimyasallar;

- Etanol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Metanol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Hexane: Merck firmasından temin edilmiştir..
- DMSO: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Dietileter: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Diklorometan: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Toluene: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Kloroform: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Asetonitrile: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Destile Su

➤ Schiff Bazlarının Sentezi için Kullanılan Kimyasallar;

- 1,2-fenilendiamin
- 2,5-dihidroksi-benzaldehit
- 1-Pirenkarboksialdehit
- 3-hidroksibenzaldehit

➤ **Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sentezi için Kullanılan Kimyasallar;**

- 1,2-fenilendiamin: Merck firmasından temin edilmiştir.
- 2,5-dihidroksi-benzaldehit: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- 1-Pirenkarboksialdehit : Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- 3-hidroksibenzaldehit: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, komplekslerin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
- $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
- $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, komplekslerin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
- $\text{Pb}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1. Kullanılan Cihazlar

- ✓ Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı: Stuart marka cihaz.
- ✓ Vakumlu Etüv: JSR Vacuum Oven JSV0-30T marka cihaz.
- ✓ IR-Spektrofotometresi: PERKIN ELMER 1600 SERIES FTIR, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- ✓ ^1H -NMR Spektrometresi: Varian, 400 M spektrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- ✓ Elementel Analiz: İnönü Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-MALATYA.
- ✓ pH metre: Jenway 3010 pH meter markalı cihaz
- ✓ Erime Noktası Tayin Cihazı: OptiMelt Automated Melting Point System marka cihaz
- ✓ Manyetik Süseptibilite Sheerwood Scientific MX1 Gouy Magnetic Süseptibility
- ✓ Evaporatör : Heidolph, Hei-VAP Advantage markalı cihaz

- ✓ Analitik terazi: A&D Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- ✓ Ultrasonik Banyo : Kudos marka cihaz

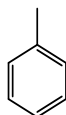
3.2. Metod

3.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi

3.2.1.1. L₁ Maddesinin Sentezi

Bu madde literatürlerde belirtilen metotlara dayanılarak sentezlendi (Özelcanat, 2008a; Karaca, 2010; Erdenay, 2013; Korkmaz, 2017)

1.0814 gr (0.01 mol) 1,2-fenilendiamin 40 ml etil alkolde çözüldü. Üzerine -5 °C' de, 1.38 gr (0.01 mol) 2,5-dihidroksi-benzaldehit'in 40 ml etilalkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım 5 °C' de 4-5 saat karıştırıldıktan sonra oluşan çökelek süzüldü, etanol ile birkaç defa yıkanarak 65 °C vakumlu etüvde kurutuldu ve yapısı aydınlatıldı.



Şekil 3.2.1. L₁ ligantı

Özellikleri: Hardal sarısı renkli olan ürünün erime noktası: 185°C ve % 60 verimle sentez gerçekleştirilmiştir. L₁ bileşiği etanol, metanol içerisinde az, DMSO, kloroform ve aseton da iyi çözünmekte suda çözünmemektedir. Molekül ağırlığı 228.0 g/mol'dür.

Bulgular:**Elementel Analiz :**

Hesaplanan (Bulunan) (%) : C: 68.4 (67.9) ; H: 5.3 (5.2) ; N: 12.3 (12.7)

IR (KBr, cm⁻¹) : 2250 ; 3350 ; 1604 ; 1572 ; 1234

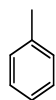
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) ppm: 11.99 (s, 1H, OH), 9.10 (s, 1H, OH), 8.71 (s, 1H, CH=N), 7.12 – 6.93 (m, H, ArH), 6.88 – 6.70 (m, 3H, ArH), 6.64 – 6.54 (m, 1H, ArH).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) ppm: 160.87, 150.02, 143.02, 134.88, 128.15, 120.96, 118.70, 117.92, 117.46, 117.20, 117.00, 115.66, 115.15

3.2.1.2. L₁' Maddesinin Sentezi

Bu madde literatürlerde belirtilen metotlara dayanılarak sentezlendi(Özelcanat, 2008b; Erdanay, 2013; Korkmaz, 2017).

0.506 gr (0.01 mol) L₁ maddesi alınarak 20 mL etil alkol ilave edilerek magnetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü. Üzerine 0.506 gr (0.01 mol) 1-prenkarboksialdehit'in 20 ml etil alkol deki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 150 °C' de geri soğutucu altında 12 saat karıştırıldıktan sonra çökelek süzüldü ve birkaç defa etanol ile yıkandı. Ürün 65 °C vakumlu etüvde kurutuldu ve yapısı aydınlatıldı.



Şekil 3.2.2. L₁' ligantı

Özellikleri: Hardal sarısı renkli olan ürünün erime noktası: 298°C ve % 50 verimle sentez gerçekleştirilmiştir. L₁' bileşiği etanol, metanol içerisinde az, DMSO,

kloroform ve aseton da iyi çözünmekte suda çözünmemektedir. Molekül ağırlığı 440.0 g/mol'dür.

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (Bulunan) (%) : C: 81.8 (82.2) ; H: 4.5 (4.6) ; N: 6.4 (6.6)

IR (KBr, cm⁻¹) : -; 1675 ; 1586 ; 1199

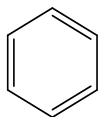
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) ppm : 13.13 (s, 1H, OH), 12.38 (s, 1H, OH), 10.81 (s, 1H, CH=N), 9.43 (d, *J* = 9.45 Hz, 1H, ArH), 9.14 (s, 1H, CH=N), 8.61 – 8.09 (m, 8H, ArH), 7.83 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H, ArH), 7.70 – 7.54 (m, 2H, ArH), 7.43 – 7.40 (m, 1H, ArH), 7.33 – 7.19 (m, 2H, ArH), 6.83 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H, ArH).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) ppm: 194.37, 152.13, 152.11, 151.28, 150.07, 132.03, 131.46, 131.31, 131.20, 131.11, 130.71, 129.10, 128.98, 128.93, 127.76, 127.73, 127.43, 127.39, 127.16, 126.39, 126.06, 125.38, 125.33, 124.90, 124.71, 124.09, 119.88, 118.13, 112.92, 112.13

3.2.2.1 L₂ Maddesinin Sentezi

Bu madde literatürlerde belirtilen metotlara dayanılarak sentezlendi (Özelcanat, 2008a; Karaca, 2010; Erdenay, 2013; Korkmaz, 2017).

1.081 gr (0.01 mol) 1,2-fenilendiamin 40 ml etil alkolde çözüldü. Üzerine -5 °C' de, 1.21 gr (0.01 mol) 3-hidroksibenzaldehit'in 40 ml etilalkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım -5 °C' de 4-5 saat karıştırıldıktan sonra oluşan çökelek süzüldü, etanol ile birkaç defa yıkanarak 65 °C vakumlu etüvde kurutuldu ve yapısı aydınlatıldı.



Şekil 3.2.3. L₂ liganti

Özellikleri: Açık sarı renkli olan ürünün erime noktası: 248 °C ve % 87 verimle sentez gerçekleştirilmiştir. L₂ bileşiği etanol, metanol içerisinde az, DMSO, kloroform ve aseton da iyi çözünmekte suda çözünmemektedir. Molekül ağırlığı 212.28.0 g/mol'dür.

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (Bulunan) (%) : C: 73.6 (73.2) ; H: 5.7 (5.5) ; N: 13.2 (13.4)

IR (KBr, cm⁻¹) : 3266,3054 ; 1610 ; 1584 ;1215

¹H NMR (400 MHz, DMSO- *d*₆) ppm : 13.20 (s, 1H, OH), 10.17 (s, 1H, CH=N), 8.00 – 7.80 (m, 4H, ArH), 7.66 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH), 7.51 (s, 2H, ArH), 7.22 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, ArH).

6.2.2.2.L₂' Maddesinin Sentezi

Bu madde literatürlerde belirtilen metotlara dayanılarak sentezlendi (Özelcanat, 2008a; Karaca, 2010; Erdenay, 2013; Korkmaz, 2017).

0.2513 g (0.0108 mol) L₂ maddesi alınarak 20 mL etil alko ilave edilerek magnetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü. Üzerine 0.2283 g (0.0108 mol) 1-prenkarboksialdehit'in 20 ml etil alkol deki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 150 °C' de geri soğutucu altında 12 saat karıştırıldıktan sonra çökelek süzüldü ve birkaç defa etanol ile yıkandı. Ürün 65 °C vakumlu etüvde kurutuldu ve yapısı aydınlatıldı.



Şekil 3.2.4. L₂' ligantı

Özellikleri: Açık sarı renkli olan ürünün erime noktası: 118 °C ve %72 verimle sentez gerçekleştirilmiştir. L₂' bileşiği etanol, metanol içerisinde az, DMSO,

kloroform ve aseton da iyi çözünmekte suda çözünmemektedir. Molekül ağırlığı 424.0 g/mol'dür.

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (Bulunan) (%) : C: 85.0 (84.4) ; H: 4.7 (4.7) ; N: 6.6 (6.5)

IR (KBr, cm⁻¹) : 1672, 1584, 1225

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) ppm : 12.77 (s, 1H, OH), 10.73 (s, 1H, CH=N), 9.72 (s, 1H, CH=N), 9.30 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H, ArH), 8.50 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 8.41 – 8.28 (m, 6H, ArH), 8.19 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, ArH), 8.11 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, ArH), 7.59 – 7.39 (m, 3H, ArH), 7.26 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.12 (m, 2H, ArH), 6.86 – 6.77 (m, 1H, ArH).

3.3. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sentezi

3.3.1. L₁' Maddesinin Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Pb(II) Metal Komplekslerinin Sentezi

Bu madde literatürlerde belirtilen metotlara dayanılarak sentezlendi (Özelcanat, 2008a; Karaca, 2010; Erdenay, 2013; Korkmaz, 2017).

0.25g (0.00057 mmol) L₁' ligandı 1000 mL'lik balonda 200 ml etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine (0.00057) mol metal tuzunun [0.45 g Cu(AcO)₂·H₂O; 0.56 g Ni(AcO)₂·H₂O; 0.50 gr Zn(AcO)₂·H₂O; 0.63 gr Pb(AcO)₂·H₂O] 20 mL sudaki çözeltileri ayrı ayrı ilave edilerek karışımın pH'ı 5.5-6.0 ya ayarlandı. Karışım manyetik karıştırıcıda 2-3 saat karıştırıldıktan sonra sıcak su banyosunda olgunlaşmaya bırakıldı. Oluşan çökelek süzüldü, saf su ile birkaç defa yıkandı ve 65 °C vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen metal komplekslerinin bozunma noktası 300 °C üzeridir.

3.3.2. L₂' Maddesinin Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Pb(II) Metal Komplekslerinin Sentezi

Bu maddeler literatürlerde belirtilen metotlara dayanılarak sentezlendi (Özelcanat, 2008a; Karaca, 2010; Erdenay, 2013; Korkmaz, 2017).

0.25g (0.00057 mmol) L_2' ligandı 1000 ml'lik balonda 200 mL etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine (0.00058) mol metal tuzunun [0.45 g $Cu(AcO)_2 \cdot H_2O$; 0.56 g $Ni(AcO)_2 \cdot H_2O$; 0.50 gr $Zn(AcO)_2 \cdot H_2O$; 0.63 gr $Pb(AcO)_2 \cdot H_2O$] 20 mL sudaki çözeltileri ayrı ayrı ilave edildi ve karışımın pH'ı 5.5-6.0 ya ayarlandı. Karışım manyetik karıştırıcıda 2-3 saat karıştırıldıktan sonra sıcak su banyosunda olgunlaşmaya bırakıldı. Oluşan çökelek süzüldü, saf su ile birkaç defa yıkandı ve 65 °C vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen metal komplekslerinin bozunma noktası 300 °C üzeridir.

3.4. Spektroskopik Ölçümler

3.4.1. Katyon çözeltilerinin hazırlanması

Metal ligand etkileşimini incelemek için UV-Vis spektrofotometrede absorpsiyon spektrumları ve spektroflorimetrede floresans spektrumları alındı. Absorpsiyon çalışmaları için metal perklorat çözeltileri asetonitrilde, metal asetat çözeltileri ise etanolde hazırlandı.

3.4.2. Ligand çözeltilerinin hazırlanması

Absorpsiyon spektrumlarının ölçülmesi için L_1' ligandının çözeltileri etil alkol ve asetonitrilde 1.10^{-4} M, L_2' ligandının çözeltileri yine aynı çözücülerde 1.10^{-5} M derişimde hazırlandı. Spektroflorimetrede yapılan ölçümler için ise bu ligandların aynı çözücülerde 1.10^{-7} M'lık çözeltileri hazırlandı.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Elementel Analiz ve fiziksel bulguların değerlendirilmesi

Bu çalışmada 2 yeni asimetrik Schiff bazı ve 8 metal kompleksi olmak üzere 10 sentez gerçekleştirilmiştir.

L_1 ve L_2 Schiff bazı ligandları kullanılarak L_1' ve L_2' elde edilmiş ve bu ligandların Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) metalleri ile kompleksleri sentezlenmiştir.

Ligandlarının yapıları; FT-IR, UV-vis, 1H -NMR gibi spektroskopik yöntemler ve elementel analiz teknikleri ile komplekslerin yapıları ise FT-IR, UV-vis, manyetik susseptibilite ölçümler ile aydınlatıldı.

Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak Schiff bazları ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

Sentezlenen 10 bileşiğin erime noktaları, renkleri ve verim değerleri (Çizelge 4.1) de verilmiştir. Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere verimlerin dağılım aralığı % 34-87'dir. Schiff bazı komplekslerinin erime noktaları Schiff bazlarından çok daha yüksek çıkmıştır. Schiff bazlarının erime noktası aralığı 118-245 °C arasında iken komplekslerinki > 300 °C'dir. Schiff bazlarının renklerine bakıldığında çeşitlilik görülmektedir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen Schiff bazlarının ve bunların metal komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	e.n.(°C)	Renk	Verim (%)	% Hesaplanan (Bulunan)				μ_{eff} (B.M.)
				C	H	N	Ma g/mol	
$C_{13}H_{12}N_2O_2(L_1)$	185	Sarı	60	68.4 (67.9)	5.3 (5.2)	12.3 (12.7)	228.0	-
$C_{30}H_{20}N_2O_2(L_1')$	245	Hardal Sarısı	50	81.8 (82.2)	4.5 (4.6)	6.4 (6.6)	440.0	-
$C_{32}H_{24}N_2O_3Ni(L_1'Ni)$	>300	Koyu Kırmızı	37	68.99 (69.25)	3.95 (3.94)	5.03 (5.00)	600.6	
$C_{32}H_{24}N_2O_3Cu(L_1'Cu)$	>300	Koyu Kahveregi	81	68.44 (68.12)	3.92 (3.92)	5.99 (5.01)	605.5	1.07
$C_{32}H_{24}N_2O_3Zn(L_1'Zn)$	>300	Mat Sarı	66	68.16 (68.24)	3.90 (3.89)	4.97 (4.95)	607.3	

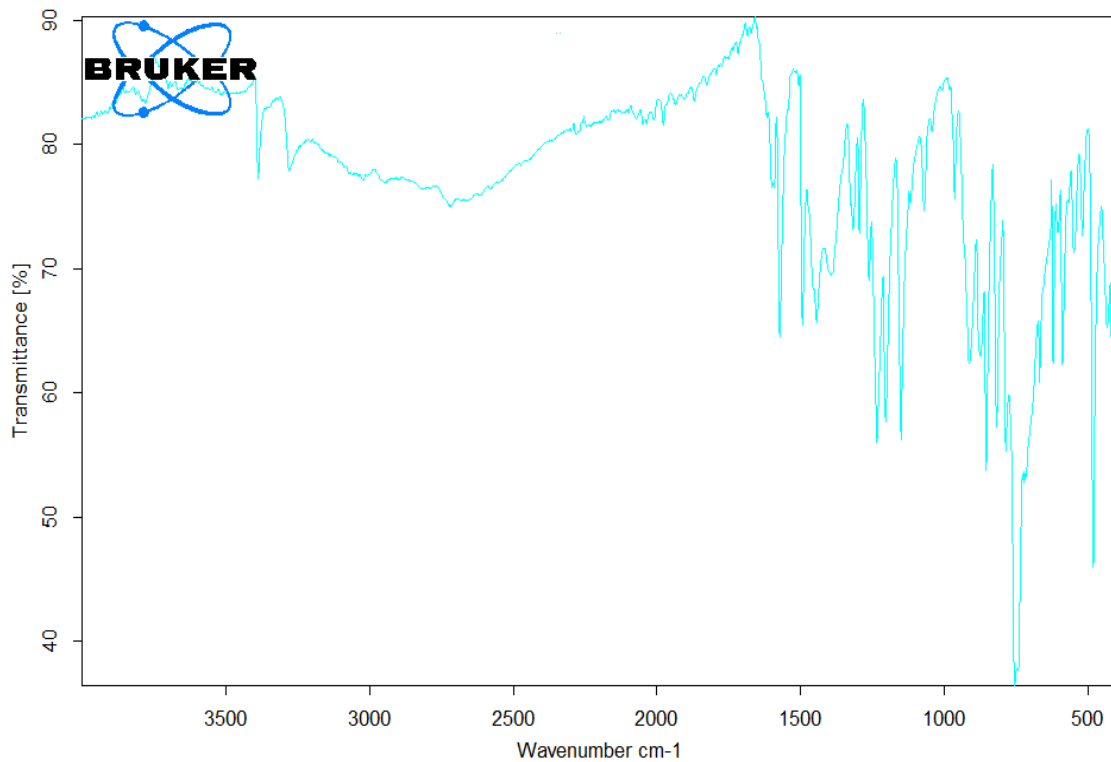
$C_{32}H_{24}N_2O_3Pb(L_1'Pb)$	>300	Mat Sarı	77	54.46 (54.62)	3.12 (3.14)	3.97 (3.97)	749.1	
$C_{13}H_{12}N_2O(L_2)$	110	Açık Sarı	87	73.6 (73.2)	5.7 (5.5)	13.2 (13.4)	212.2	-
$C_{30}H_{20}N_2O(L_2)$	118	Neon Yeşili	72	85.0 (84.4)	4.7 (4.7)	6.6 (6.5)	424.0	-
$C_{33}H_{26}N_2O_3Ni(L_2'Ni)$	>300	Koyu Kırmızı	34	67.93 (68.22)	4.33 (4.29)	4.66 (4.65)	600.6	
$C_{33}H_{26}N_2O_3Cu(L_2'Cu)$	>300	Koyu Kahverengi	42	67.38 (67.60)	4.29 (4.32)	4.62 (4.60)	600.5	
$C_{33}H_{26}N_2O_3Zn(L_2'Zn)$	>300	Sarı	47	67.18 (67.48)	4.28 (4.27)	4.61 (4.62)	607.3	
$C_{33}H_{26}N_2O_3Pb(L_2'Pb)$	>300	Mat Sarı	63	54.47 (54.50)	3.47 (3.48)	3.74 (3.72)	749.1	

4.2. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

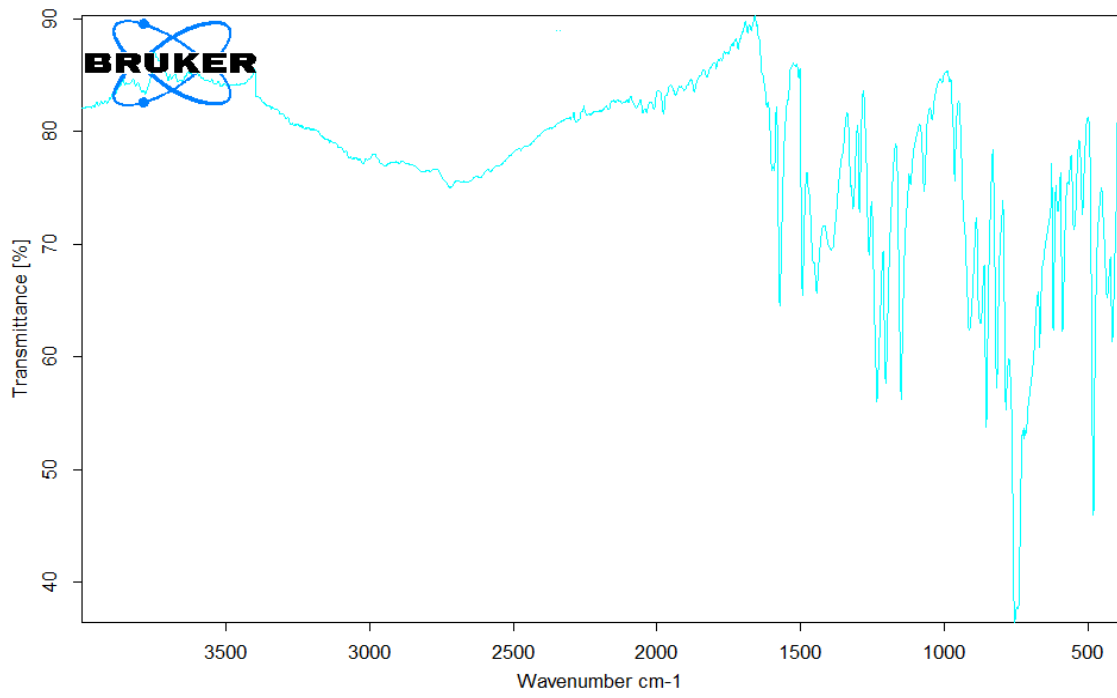
IR Spektrumunda L_1 ve L_2 Schiff bazlarında bulunan $-NH_2$ grubunun bantları yoğun olarak $3350-3250$ ve $3266-3054\text{cm}^{-1}$ 'de ν_{asym} ve ν_{sym} olarak görülmüştür. Bu bantlar L_1' ve L_2' ligandların spektrumlarında kaybolduğu gözlenmiştir (Kianfar ve ark., 2010; Shebl ve ark., 2010; Erdanay, 2013). L_1' ve L_2' ligandlarındaki azometin grubu bandı $1572-1588\text{cm}^{-1}$ aralığında görülmüştür. Tüm metal komplekslerinin IR spektrumları, Schiff bazı ligandları ile karşılaştırıldığında, metal iyonuna koordineli olarak azometin azot katılımını gösteren bant 1604cm^{-1} ($-C=N$) 'de görülmüştür (Boghaei ve Behzad, 2005; Ulusoy ve ark., 2008; Patil ve ark., 2011a; Korkmaz, 2017). $1199-1315\text{cm}^{-1}$ aralığı içinde serbest ligand için gözlemlenen orta yoğunlukta bantları fenolik grubu titreşim atfedilebilir. Bu bantlar protonu giderilmiş fenolatı oksijen aracılığıyla koordinasyon ile uyumlu kompleksleri, $10-28\text{cm}^{-1}$ doğru kaydırır (Golcu ve ark., 2005; Alsalmim ve ark., 2010). Tüm metal komplekslerindeki merkez metal iyonuna ait, L_1' için 427cm^{-1} ($M-O$) ve L_1' için 617cm^{-1} L_2' için 523cm^{-1} ($M-N$) 'de bantlarının olması oksijen ve azot yapılarının bağlanmasına kanıttır (Mohamed ve Abd El-Wahab, 2003; Phaniband ve ark., 2011; Korkmaz, 2017).

Çizelge 4.2. Ligandların ve Ni (II), Cu (II), Zn(II), Pb (II) metal komplekslerinin karakteristik IR bantları (cm^{-1}) ve λ_{max}

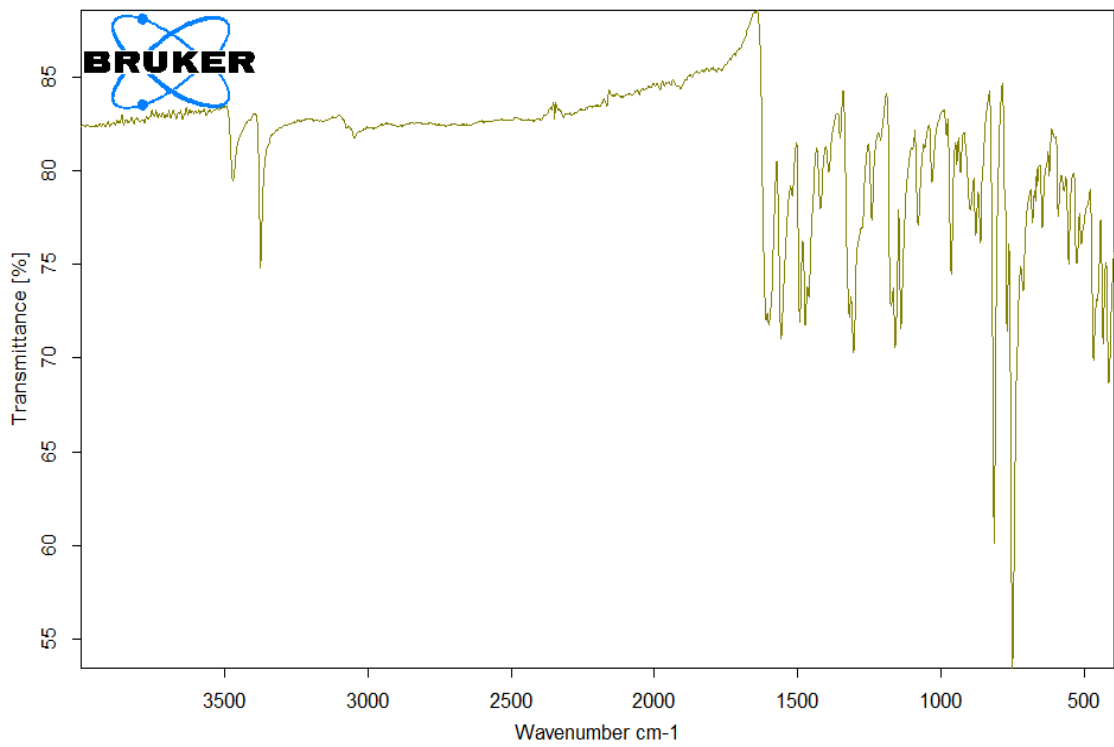
Bileşikler	ν (NH_2)	ν ($\text{CH}=\text{N}$)	ν ($\text{C}=\text{C}$)	ν ($\text{C}-\text{O}$)	ν ($\text{M}-\text{O}$)	ν ($\text{M}-\text{N}$)
L_1	3350, 3250	1604	1572	1234	-	-
L_1'	-	1675	1586	1199	-	-
$\text{L}_1'\text{Ni}$	-	1675	1594	1227	400	569
$\text{L}_1'\text{Cu}$	-	1675	1523	1285	427	591
$\text{L}_1'\text{Zn}$	-	1676	1541	1282	413	617
$\text{L}_1'\text{Pb}$	-	1676	1541	1281	400	585
L_2	3266, 3054	1610	1584	1215	-	-
L_2'	-	1672	1584	1225	-	-
$\text{L}_2'\text{Ni}$	-	1671	1583	1224	-	511
$\text{L}_2'\text{Cu}$	-	1677	1560	1240	-	523
$\text{L}_2'\text{Zn}$	-	1671	1582	1273	-	488
$\text{L}_2'\text{Pb}$	-	1671	1582	1224	-	500



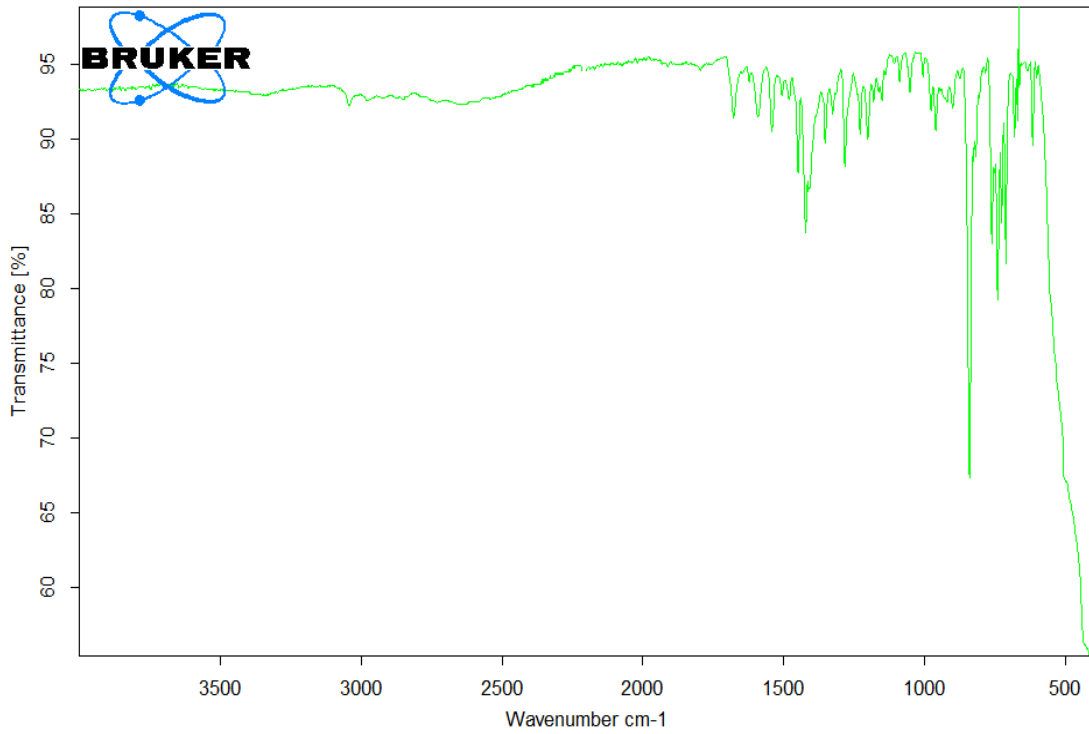
Şekil 4.2.1. L_1 ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 4.2.2. L₁' ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 4.2.3. L₂ ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 4.2.4. L₂' ligandının FT-IR spektrumu

4.3 Manyetik Özelliklerini İncelenmesi

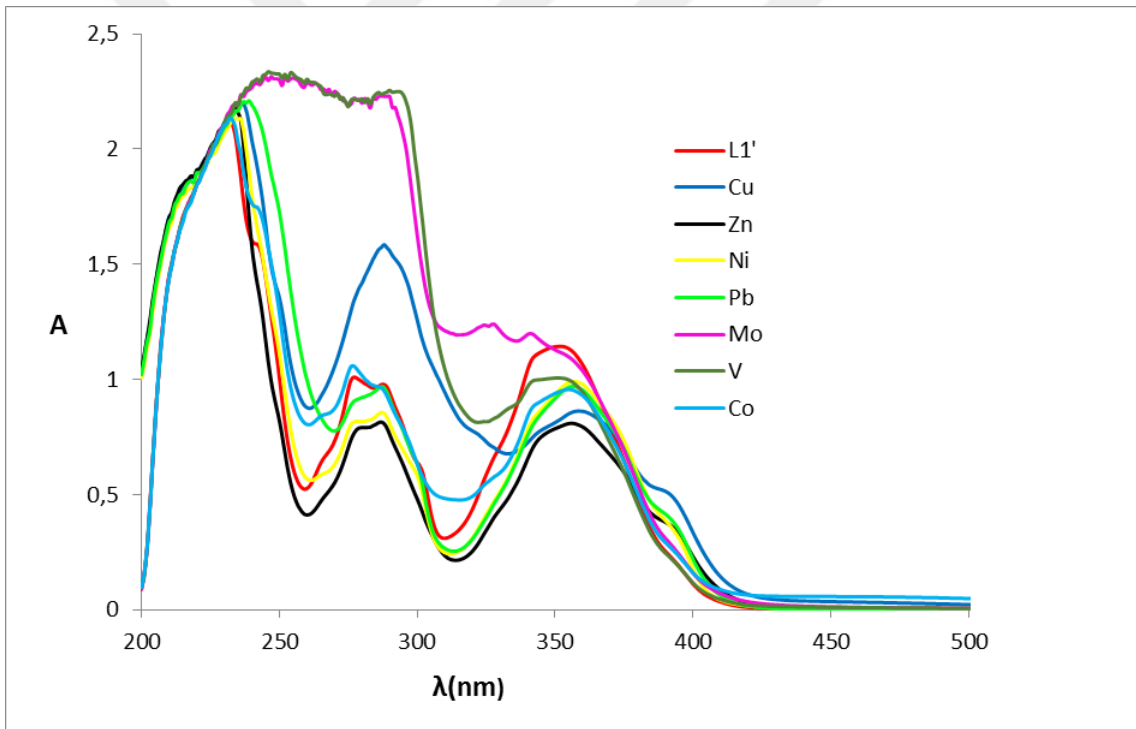
Cu(II) kompleksleri için, manyetik ölçümler oda sıcaklığında kayıt edilir. Çizelge 4.1'de etkin manyetik moment (μ_{eff}) değerlerini gösterir. Cu(II) kompleksleri manyetik momenti 1.07 B.M. gözlemlenmiştir, tek bir çiftlenmemiş elektron varlığını göstermektedir. Bu kompleksler doğasında monomer bulunmaktadır (Ali ve ark., 2002b; Modi ve ark., 2007; Manimaran ve ark., 2008). Zn (II), Ni (II) ve Pb (II) kompleksleri diyamanyetik ve kare düzlem geometrik özellik gösterir (Sahin ve ark., 2013).

4.4 Absorpsiyon ve ¹H NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

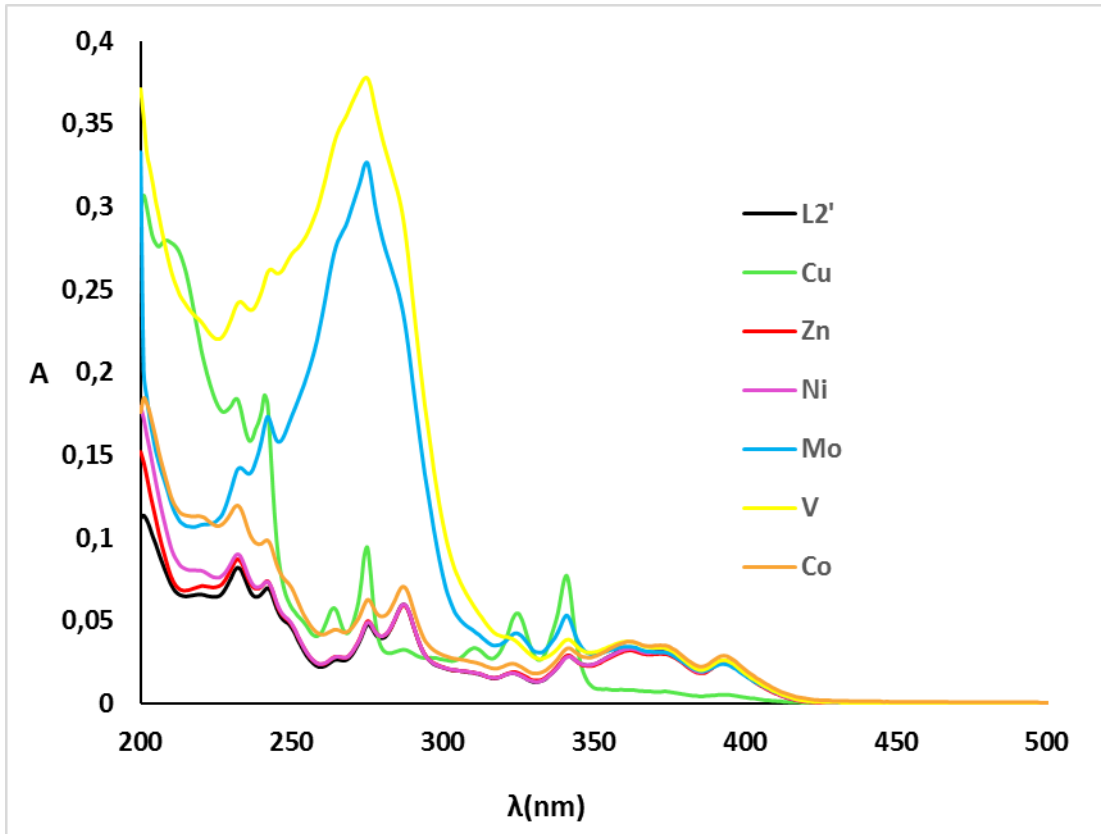
Absorpsiyon ölçümleri için 2 mL ligand çözeltisine 2 mL metal perklorat (10 eqv.) (Pb^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2}) veya metal asetat (10 eqv.) (Co^{+2} , V^{+5} ve Mo^{+2}) çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında 3-4 dk. çalkalandı. Kör okumaları için; ayrıca 2 mL ligand çözeltisi 2 mL çözücü ile karıştırıldı, oluşan çözeltinin absorpsiyon spektrumu alındı.

Ligandlar ve komplekslerinin elektronik spektrumları Şekil 4.4.1 ve Şekil 4.4.2'de verilmektedir. 234 (L_1') nm ve 235 (L_2') nm bölgesinde bulunan bantlar aromatik halkadaki $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Knoblauch ve ark., 1999; Khalaji ve ark., 2011).

L_1' ve L_2' ligandlarının absorpsiyon spektrumlarında, sırasıyla 352 nm ve 365 nm bölgesinde görülen bandlar azometin grubunun $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanır. Metal komplekslerinde ise bu bandların metal iyonu ile azometindeki azot atomunun koordinasyonundan dolayı kaydığı gözlenmektedir. Ayrıca L_1' ligandının metal iyonları ile etkileşimi sonucunda 394 nm'de yeni bir band oluştuğu gözlemlendi (Korkmaz, 2017).



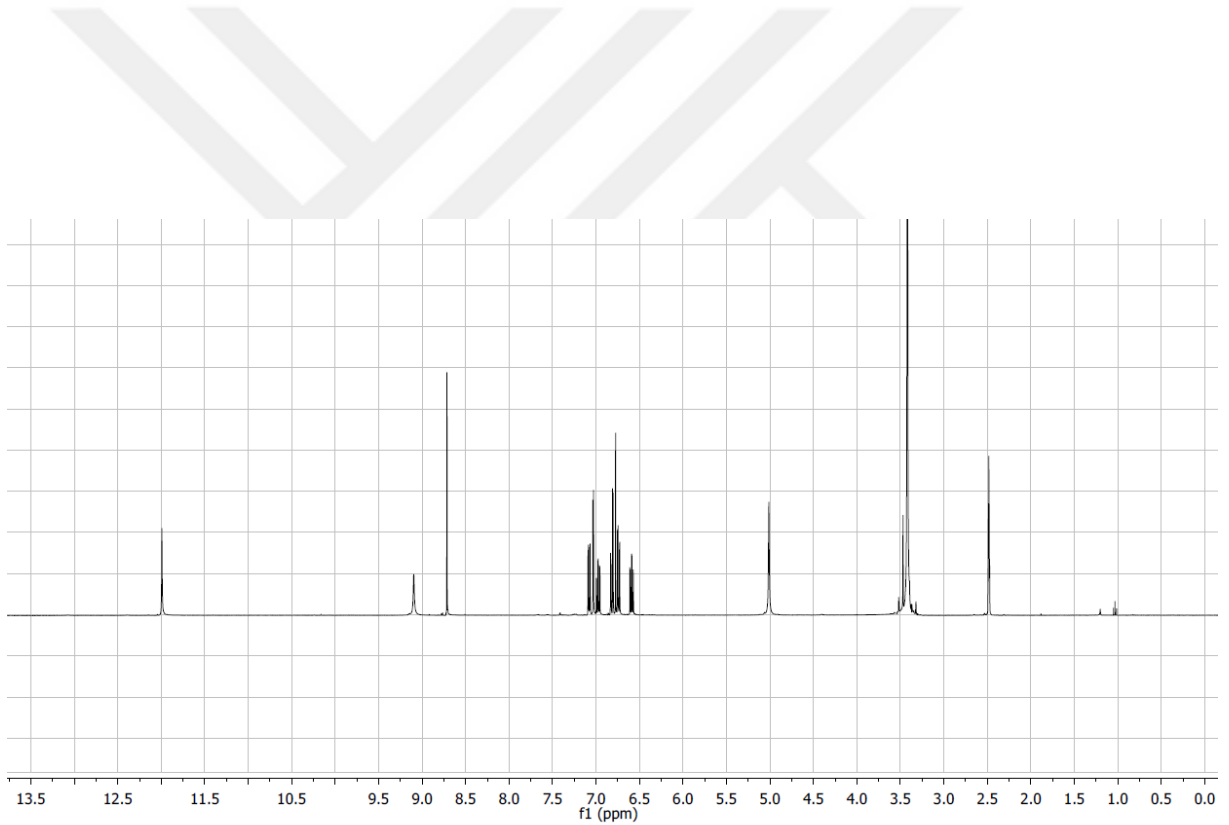
Şekil 4.4.1. L_1' ve metal komplekslerinin elektronik spektrumu



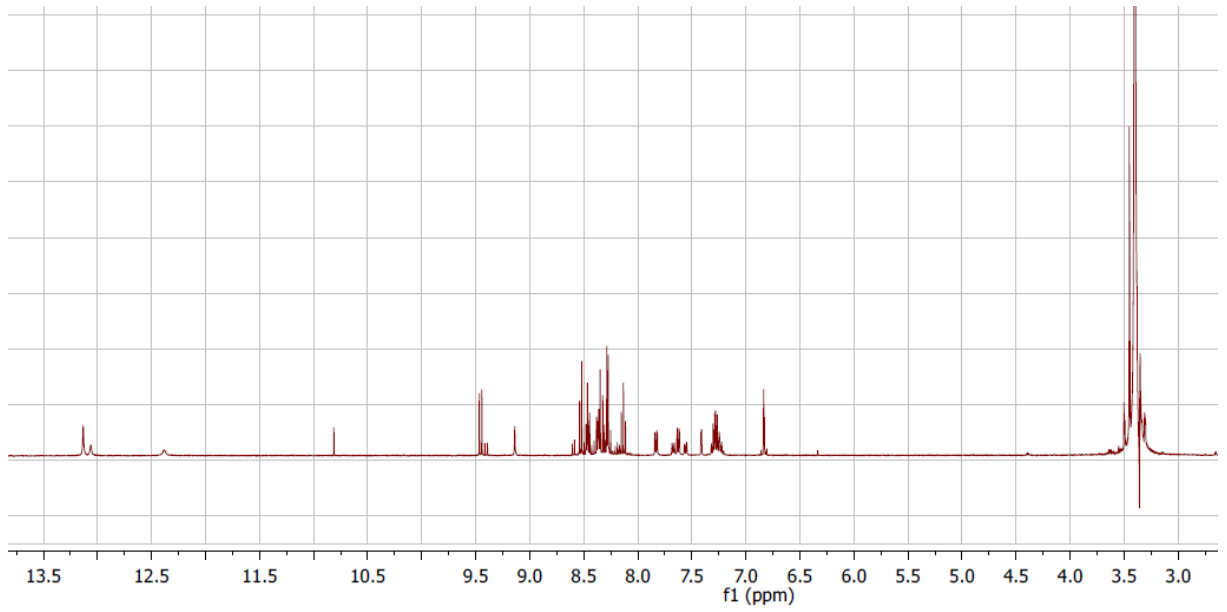
Şekil 4.4.2. L₂' ve metal komplekslerinin elektronik spektrumu

L₁ L₁', L₂ ve L₂' bileşiklerinin ¹H NMR spektrumları DMSO-*d*₆ çözeltilisinde kaydedildi. L₁ bileşiğinin ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 6.54-7.12 ppm arasındaki piklerin aromatik halkada bulunan protonlara ait, 11.99 ve 9.10 ppm'deki singlet piklerin fenolik OH protonlarına ait ve 8.71 ppm'de gözlenen singlet pikinin ise imin protonuna ait olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.4.3). L₁' ligandına ait ¹H NMR spektrumu incelendiği zaman 9.43 ppm'de ve 6.83-8.61 ppm arasında gözlenen piklerin aromatik protonlara ait, 13.13 ve 12.38 ppm'de gözlenen singlet piklerin fenolik OH protonlarına ait, 10.81 ve 9.14 ppm'de gözlenen singlet piklerin ise iki farklı imin protonlarına ait olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.4.4). L₁' ligandına ait D₂O-exchange ¹H NMR spektrumu (Şekil 4.4.7)'de görülmektedir. L₁' ligandının DMSO-*d*₆'deki çözeltilisine birkaç damla D₂O ilave edildikten sonra tekrar ¹H NMR spektrumu kaydedildi. Bu spektrum incelendiği zaman 13.13 ve 12.38 ppm'deki piklerin kaybolduğu gözlemlendi. Bu sonuç 13.13 ve 12.38 ppm'deki piklerin fenolik OH protonlarına ait olduğunu doğrulamaktadır.

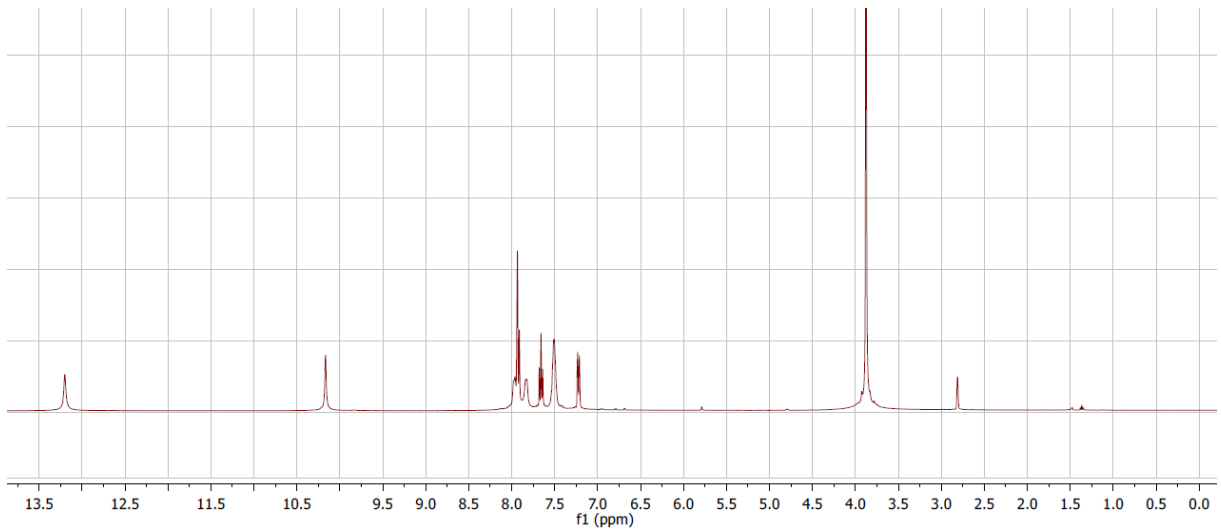
L_2 bileşiminin 1H NMR spektrumu incelendiğinde ise 7.22-8.00 ppm arasındaki piklerin aromatik halkada bulunan protonlara ait, 13.20 ppm'deki singlet pikin fenolik OH protonuna ait ve 10.17 ppm'de gözlenen singlet pikin ise imin protonuna ait olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.4.5). L_2' ligandına ait 1H NMR spektrumu incelendiği zaman 6.77-9.30 ppm arasında gözlenen piklerin aromatik protonlara ait, 12.77 ppm'de gözlenen singlet pikin fenolik OH protonuna ait, 10.73 ve 9.72 ppm'de gözlenen singlet piklerin ise iki farklı imin protonuna ait olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.4.6). L_2' ligandına ait D_2O -exchange 1H NMR spektrumu Şekil 4.4.8'de görülmektedir. Bu spektrum incelendiği zaman 12.77 ppm'deki pikin kaybolduğu gözlemlendi. Bu sonuç 12.77 ppm'deki pikin fenolik OH protonuna ait olduğunu doğrulamaktadır.



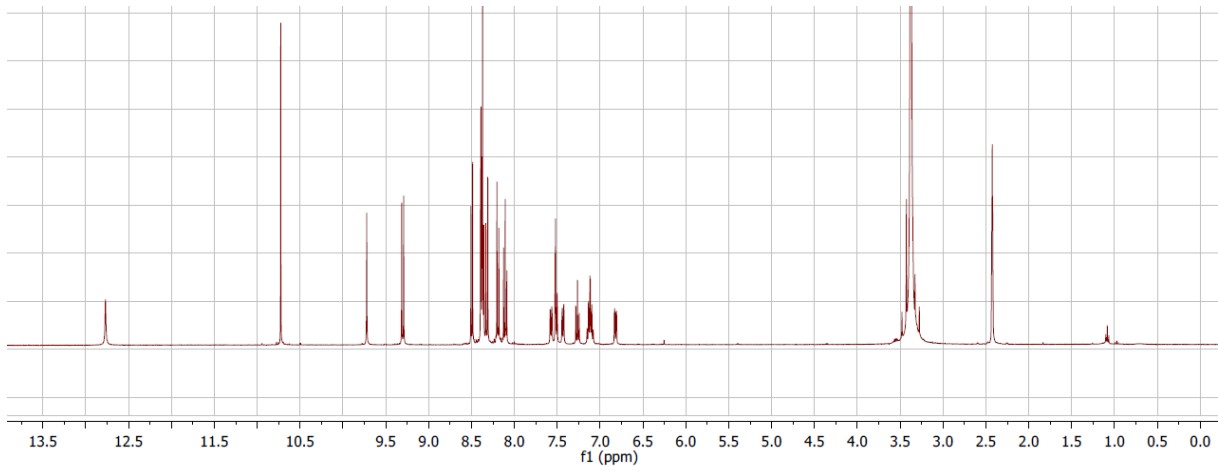
Şekil 4.4.3. L_1 bileşimine ait 1H NMR spektrumu



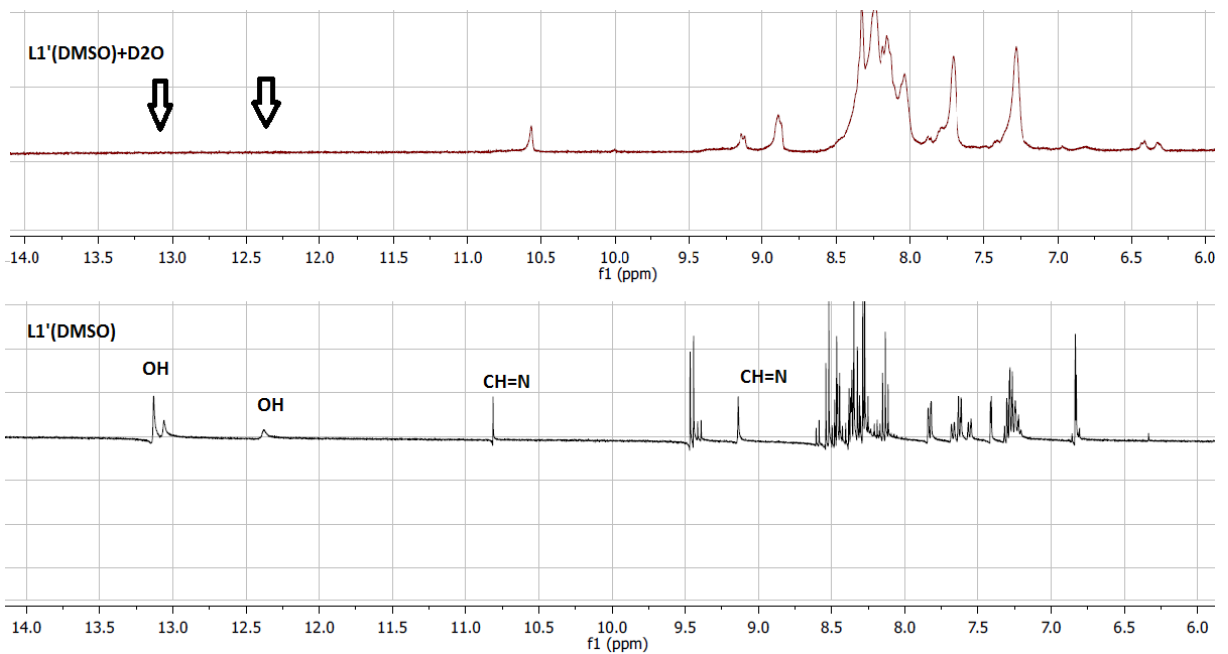
Şekil 4.4.4. L₁' bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



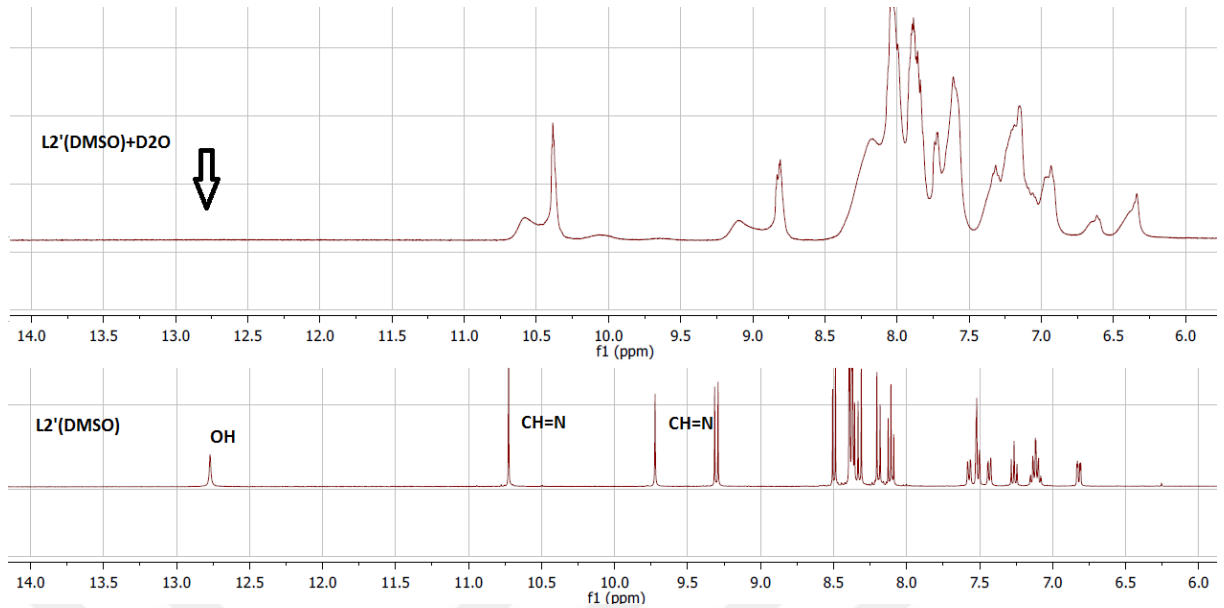
Şekil 4.4.5. L₂ bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.4.6. L₂' bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.4.7. L₁' bileşiğinin D₂O-exchange ¹H NMR spektrumları



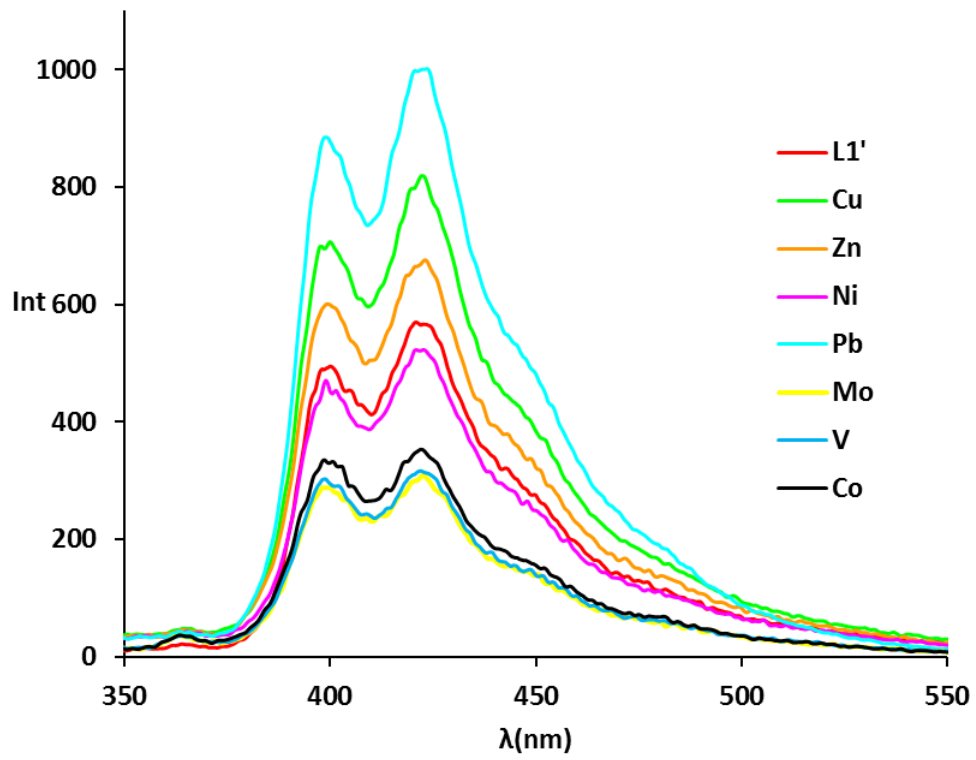
Şekil 4.4.8. L_2' bileşiğine ait D_2O -exchange 1H NMR spektrumları.

4.5 Floresans Spektrumlarının Değerlendirilmesi

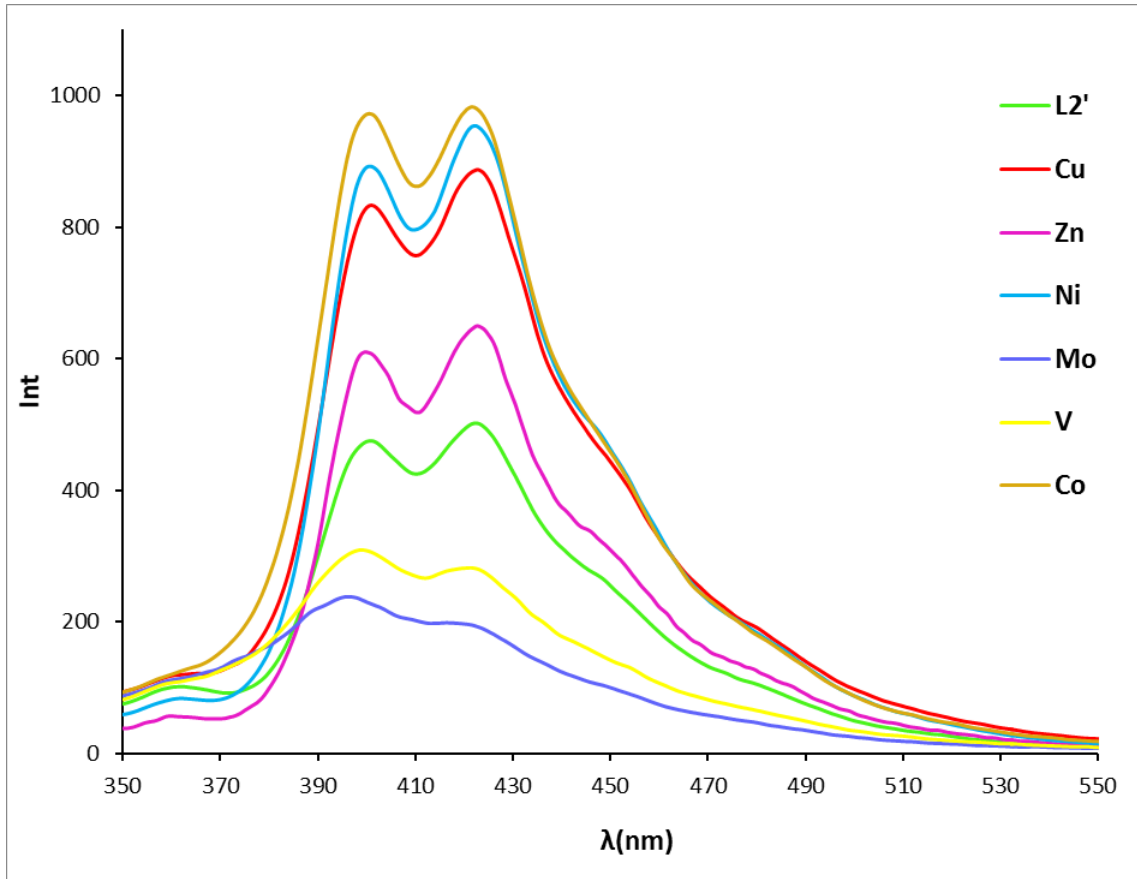
Spektroflorimetrik ölçümler için 2 mL 1.10^{-7} M ligand çözeltisine 2 mL 1.10^{-6} M metal perklorat (Pb^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2}) metal asetat (Co^{+2} , V^{+5} ve Mo^{+2}) çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında 3-4 dk. çalkalandı. Kör okumaları için; ayrıca 2 mL 1.10^{-7} M ligand çözeltisi 2 mL çözücü ile karıştırıldı, oluşan çözeltinin floresans spektrumu alındı. Bu spektrumlar Şekil 4.5.1 ve Şekil 4.5.2 de verilmektedir.

Schiff baz türevli L_1' bileşiğinin spektroflorimetrik ölçümleri sonucunda bu bileşiğin $\lambda_{eks}=328$ nm'de uyarıldığı zaman 400 ve 422 nm'de emisyon bandı verdiği gözlemlendi. Bu bileşiğin çözeltisine metal iyonları ilave edilip (10 eqv.) tekrar spektrumları taratıldığında ise Co^{+2} , V^{+5} ve Mo^{+2} iyonlarının emisyon şiddetini azalttığı gözlemlendi (Şekil 4.5.1). Pb^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} iyonlarının ise L_1' bileşiğinin emisyon şiddetini artırdığı gözlemlendi.

L_2' bileşiğinin spektroflorimetrik ölçümlerinde de aynı şekilde $\lambda_{eks}=328$ nm'de uyarıldığı zaman 400 ve 422 nm'de emisyon bandı verdiği gözlemlendi. Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , V^{+5} ve Mo^{+2} iyonlarının (10 eqv.) ilavesi sonrasında alınan spektrumda V^{+5} ve Mo^{+2} iyonlarının emisyon şiddetini azalttığı, Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının ise emisyon şiddetini artırdığı gözlemlendi (Şekil 4.5.2).



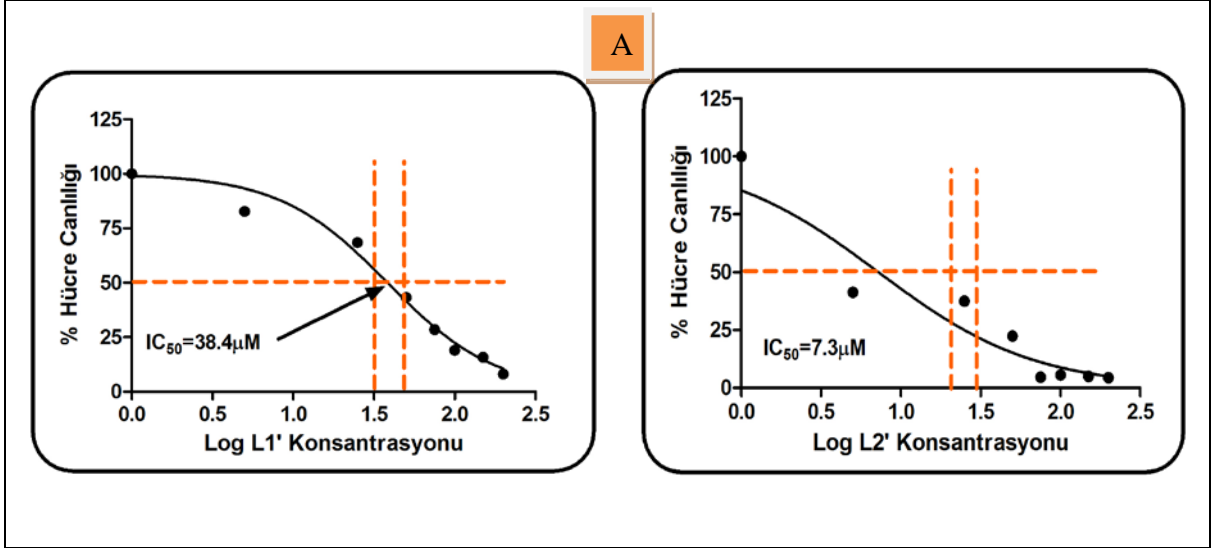
Şekil 4.5.1. L₁' ve metal komplekslerinin fluoressan spektrumu ($\lambda_{exc} = 328\text{nm}$)



Şekil 4.5.2. L₂' ve metal komplekslerinin floresans spektrumu ($\lambda_{exc} = 328 \text{ nm}$)

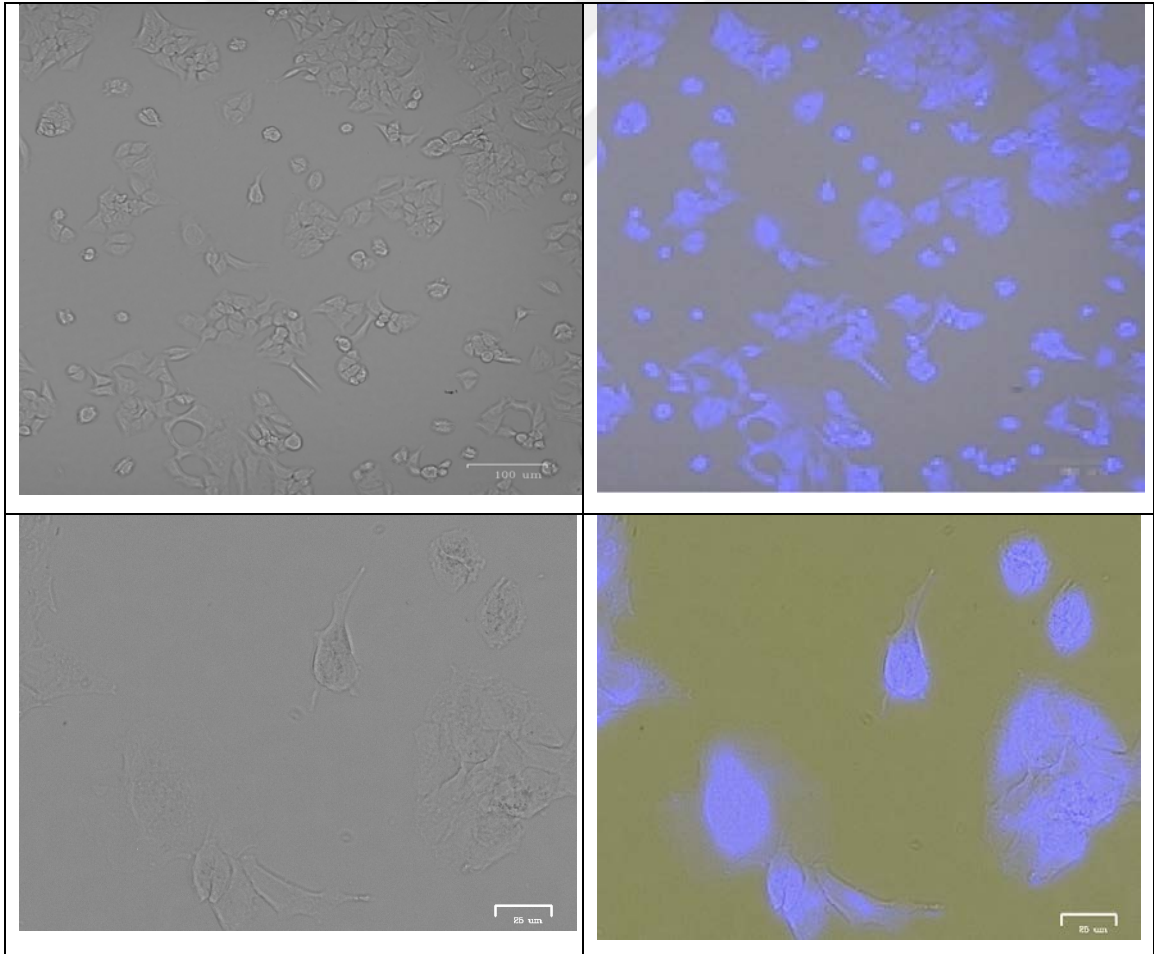
4.6. Anti kanserojen Özelliklerinin İncelenmesi

Bu çalışmada, Schiff baz türevlerinin **DLD1** kolon kanser hücre hatları üzerine çalışıldı. Kullanılan her ligantda da doza bağımlı olarak, kolon kanser hücresi **DLD1**'in poliferasyonunu inhibe ettiği gözlemlendi. Şekil 4.6.1. 'de gösterildiği gibi IC_{50} değerleri **L₁'** için $38.4 \mu\text{M}$; **L₂'** için $7.3 \mu\text{M}$ olarak kaydedildi. Floresans özellikleri incelendi (Şekil 4.6.2 ve 4.6.3)'de Schiff baz türevlerinden **L₁'** 'in **L₂'** 'ye oranla daha floresans özellikte olduğu gözlemlendi. Ayrıca **L₂'** , **L₁'** 'e göre daha sitotoksik olduğu tespit edilmiştir. Poliferasyon bir kanser hücresi çoğalmasındır. Görüntüleme Bio-Rad ZOE floresans sistemi kullanılarak yapıldı.

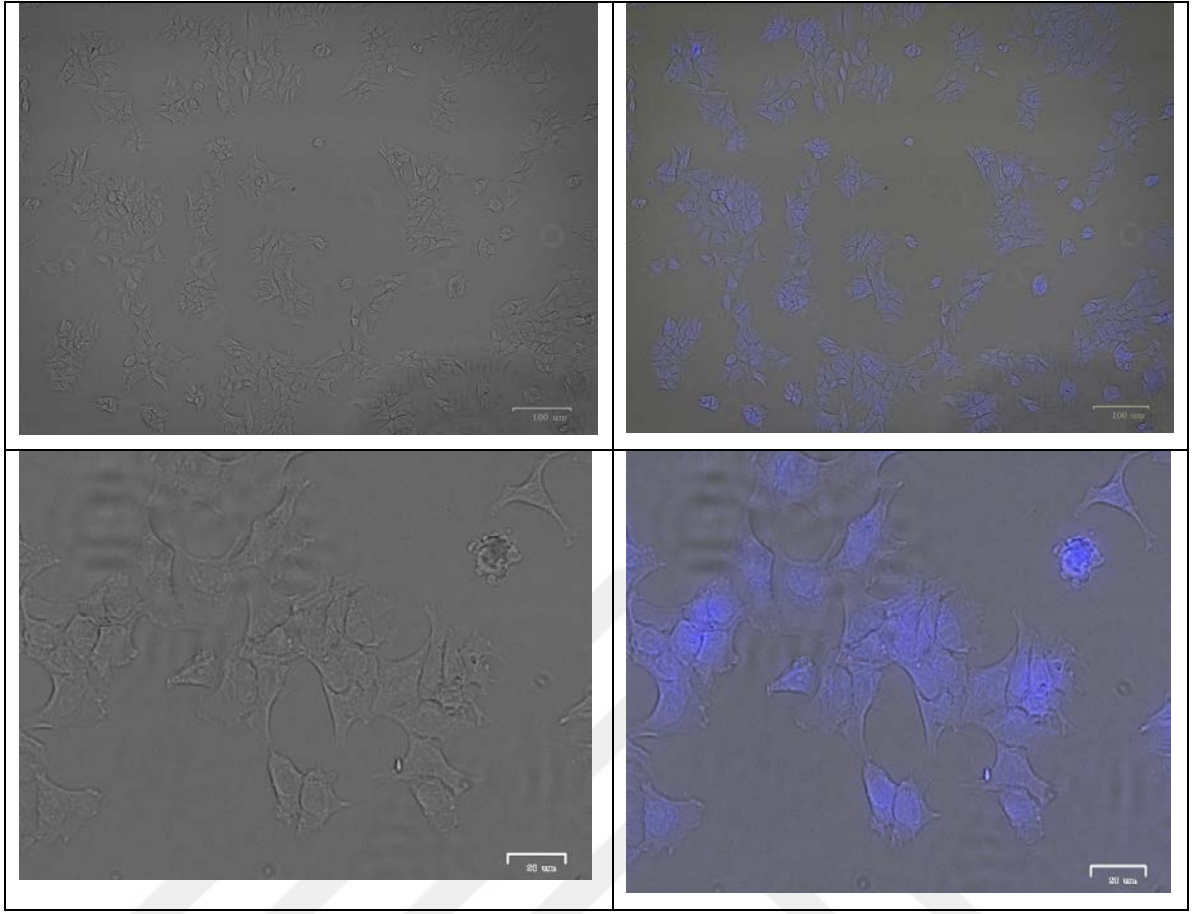


Şekil 4.6.1. Schiff baz türevleri L₁' ve L₂' 'nin Logaritma konsantrasyonları

A: Schiff baz türevlerinin DLD1 hücrelerindeki IC₅₀ değerleri türevlerin konsantrasyonlarının logaritmasının hücre canlılığı üzerine etkilerinin sigmoidal grafiklerinden elde edilmiştir.



Şekil 4.6.2 L₁' Bright-field ve floresans mikroskop görüntüsü



Şekil 4.6.3 L₂' Bright-field ve florasans mikroskop görüntüsü

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada yeni iki dişli asimetrik Schiff Bazları (**L₁'** ve **L₂'**) ve onların Zn(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II) kompleksleri sentezlendi. Ligandların ve komplekslerin yapısal özellikleri elemental analiz, FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR floresans spektroskopi, ve elemental analiz ile aydınlatılmıştır. Schiff baz türevlerinin DLD1 kolon hücre hatları üzerinde çalışılıp görüntüleme yapıldı. **L₁'** 'in **L₂'** ne göre daha floresans olduğu ancak **L₂'** nin daha sitoksik olduğu tespit edilmiştir.



6.KAYNAKLAR

- A., G. B., 2005, Yeni Tiyofen ve Furan Karboksamit Bileşikleri İle Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi*, Ankara.
- Abd El-Wahab, Z. H. ve El-Sarrag, M. R., 2004, Derivatives of phosphate Schiff base transition metal complexes: synthesis, studies and biological activity, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 60 (1-2), 271-277.
- Adelson, D. L., Alliegro, M. C. ve McClay, D. R., 1992, On the Ultrastructure of Hyalin, a Cell-Adhesion Protein of the Sea-Urchin Embryo Extracellular-Matrix, *Journal of Cell Biology*, 116 (5), 1283-1289.
- Ali, M. A., Mirza, A. H., Butcher, R. J., Tarafder, M. T. H., Keat, T. B. ve Ali, A. M., 2002a, Biological Activity of Palladium (II) and Platinum (II) Complexes of the Acetone Schiff Bases of S-methyl- and S-Benzylthiocarbamate and the X-ray Crystal Structure of the [Pd (asme)₂](asme= anionic form of the acetone Schiff base of S-methylthiocarbamate) complex, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 92 (3), 141-148.
- Ali, M. A., Mirza, A. H., Iran, M. S. H., Butcher, R. J., Tarafder, M. T. H., Keat, T. B. ve Ali, A. M., 2002b, Magnetic, spectroscopic and biological properties of copper(II) complexes of the tridentate ligand, alpha-N-methyl-S-methyl-beta-N-(2-pyridyl)methylenedithiocarbamate(NNS) and the X-ray crystal structure of the [Cu(NNS)I-2] complex, *Transition Metal Chemistry*, 27 (3), 262-267.
- Allan, J. R., Gardner, A. R., McCloy, B. ve Smith, W. E., 1992, Structural and Thermal Studies of the Chlorocomplexes of Cobalt, Nickel and Copper with 2,6-Diaminopyridine and an Assessment of Their Suitability as Antistatic Additives for Polyethylene, *Thermochimica Acta*, 208, 125-131.
- Allan, J. R. ve McCloy, B., 1992, Thermal, Spectral and Magnetic Studies of the Chloro Complexes of Manganese, Cobalt, Nickel and Copper with 3-Pyridinealdehyde, *Thermochimica Acta*, 211, 85-91.
- Alsalm, T. A., Hadi, J. S., Al-Nasir, E. A., Abbo, H. S. ve Titinchi, S. J. J., 2010, Hydroxylation of Phenol Catalyzed by Oxovanadium(IV) of Salen-Type Schiff Base Complexes with Hydrogen Peroxide, *Catalysis Letters*, 136 (3-4), 228-233.
- Ananyev, G. M., Sakiyan, I., Diner, B. A. ve Dismukes, G. C., 2002, A Functional Role for Tyrosine-D in Assembly of the Inorganic Core of the Water Oxidase Complex of Photosystem II and the Kinetics of Water Oxidation, *Biochemistry*, 41 (3), 974-980.
- Atalay, M., 2012, Simyadan Kimyaya, <https://mustafaatalay.files.wordpress.com/2012/09/madde-ve-c3b6zellikleri.pdf>
- Balcı, M., 2004a, Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi p. 452.
- Balcı, M., 2004b, Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi*, Ankara, p.
- Baran, T., 2009, Heterosiklik Ve Amino Asit Türevi İki Yeni Schiff Bazı Ligandi Ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Rize Üniversitesi*, Rize Üniversitesi.
- Basolo, F., Baddley, H. W. ve Burmeister, J. L., 1964, Importance of Steric Factors in the Type of Metal-Ligand Bonding, M-SCN or M-NCS, for Analogous Metal Complexes, *Inorganic Chemistry*, 3 (8), 1202-1203.
- Bekaroğlu, Ö., 1972, Koordinasyon Kimyası, *İstanbul, İ.Ü. Kimya Fakültesi Yayınları*, p.

- Bilici, A., . 2009, Oksidatif Polikondenzasyon İle Aromatik Halkali Azometin Polimerlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi*, Ankara Üniversitesi.
- Black, D. S. C. ve Hartshorn, A. J., 1973, *Coordination Chemistry Reviews*, 9, 219.
- Black, D. S. C. a. H., A. J., 1973, Ligand Design and Synthesis, *Coord. Chem. Rev*, 9 (3), 219-274.
- Blower, P. J., 1995, Small coordination complexes as radiopharmaceuticals for cancer targeting, *Transition Metal Chemistry*, 109 (23).
- Boghaei, D. M. ve Behzad, M., 2005, Synthetic study of symmetrical and unsymmetrical Schiff base complexes of VO(IV) and Mn(III) derived from 2,2'-diaminobiphenyl, *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 35 (4), 261-267.
- Boğa, G., 2006, Flor İçeren Salen Tipi Lİgand ve Metal Kompleks Sentezleri, Katalizör Olarak Kullanımının AraştırılmasıB, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi*, Adana.
- Buda, C., Kazi, A. B., Dinescu, A. ve Cundari, T. R., 2005, Stability Studies of Transition-Metal Linkage Isomers Using Quantum Mechanical Methods. Groups 11 and 12 Transition Metals, *Journal of Chemical Information and Modeling*, 45 (4), 965–970.
- Campbell, J. E. ve Nguyen, T. S., 2001, Unsymmetrical Salen-Type Ligands: High Yield Synthesis of Salen-Type Schiff Bases Containing Two Different Benzaldehyde Moieties, *Tetrahedron Letters*, 42 (7), 1221-1225.
- Chena, B. H., Yaob, H. H., Huangb, W. T., Chattopadhyayc, P., Loc, J. M. ve Lu, T. H., 1999, Syntheses and molecular structures of three Cu(II) complexes with tetradentate imine-phenols, *Solid State Sciences*, 1 (2-3), 119–131.
- Chohan, Z. H., Pervez, H., Kausar, S. ve Supuran, C. T., 2002, Synthesis And Characterization Of Antibacterial Co(II), Cu(II), Ni(II), And Zn(II) Complexes Of Acylhydrazine Derived Pyrrolyl Compounds, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 32 (3), 529-543.
- Chohan, Z. H., Shafiq, M. A., Zahid., Yaqub, M. ve Supuran, C. T., 2006, In vitro antibacterial, antifungal & cytotoxic activity of some isonicotinoylhydrazide Schiff's bases and their cobalt (II), copper (II), nickel (II) and zinc (II) complexes, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 21 (1).
- Ciardelli F, Carlini C, Pertici P ve Vallentini G, 1989, Polymer Effect On Catalysis By Macromolecules/Transition Metal Complexes, *Journal Of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 26 (2-3), 327-347.
- Collinson, S. R. ve Fenton, D. E., 1996, Metal complexes of bibracchial Schiff base macrocycles, *Coordination Chemistry Reviews*, 148, 19-40.
- Corbin, J. L. ve Work, D. E., 1974, Nitrogen–Sulfur Ligand Systems via Reduction of Schiff's Base – Zinc Complexes Derived from Benzothiazolines, *Canadian Journal of Chemistry*, 52 (7), 1054-1058.
- Costamagna, J., ., Vargas., J., ., Lattore, R., ., Alvarado, A., . ve Mena, G., . 1992, Coordination compounds of copper, nickel and iron with Schiff bases derived from hydroxynaphthaldehydes and salicylaldehydes, p.
- Çelik, C., Tümer, M. ve Serin, S., 2002, Complexes Of Tetradentate Schiff Base Ligands With Divalent Transition Metals, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 32 (10), 1839-1854.
- Çelikkilek, Ş., . 2011, S-Triazin Merkezli Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Metal Komplekslerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.

- Çetinkaya, B., Hitchcock, P. B., Lappert, M. F., Shaw, D. B., Spyropoulos, K. ve Warhurst, N. J. W., 1993, Carbene Complexes .23. Preparation, Characterization, and Structures of the Enetetramine-Derived Carbenerhodium(I) Chloride Complexes $[\text{RhCl}(\text{L}(\text{R}))_3]$, Trans- $[\text{RhCl}(\text{Co})(\text{L}_2\text{R}')]_2$, and $[(\text{RhCl}(\text{Cod}))_2(\text{Mu-L}_2(323)\text{R})] \text{L}_2\text{R}$ or $\text{R}'=\text{Cn}(\text{R}$ or $\text{R}')(\text{CH}_2)_2\text{Nr}$ (or R') ($\text{R} = \text{CH}_2\text{ph}$ or Et , $\text{R}' = \text{Me}$) and $\text{L}((323)\text{R})=\text{Cn}(\text{R})(\text{CH}_2)_3\text{n}(\text{CH}_2)_2\text{n}(\text{CH}_2)_3\text{n}(\text{R})\text{C}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{ph}$), *Journal of Organometallic Chemistry*, 459 (1-2), 311-317.
- Çıtlak, F., 2014, Gözenekli Poli(stiren-Glisidil Metakrilat) Latekslerin Sentez, Karakterizasyon ve Uygulama Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi*, Temmuz 2014.
- Dalelio, G. F., Grivello, J. V., Schoenic, R. K. ve Huemmer, T. F., 1979, Polymeric Schiff Bases.I. The Synthesis And Evaluation Of Polymeric Schiff Bases Prepared By Schiff Baseexhance Reactions, *Journal of Macromolecular Science*, 1 (7), 1161-1249.
- Daly, M. A., Dalton, T. C., Renehan, F. M. ve Gilheany, G. D., 1999, Unsymmetrical Salen ligands: Synthesis and Use in Chromium Mediated Asymmetric Epoxidation, *Tetrahedron Letters*, 40 (18), 3617-3620.
- Daniel, V. P., Murukan, B., Kumari, B. S. ve Mohanan, K., 2008, Synthesis, spectroscopic characterization, electrochemical behaviour, reactivity and antibacterial activity of some transition metal complexes with 2-(N-salicylideneamino)-3-carboxyethyl-4,5-dimethylthiophene, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70 (2), 403-410.
- Dede, B., . 2007, Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezive Karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi*, Isparta.
- Deligönül, N., 2006, Schiff Bazı Esaslı Polimerik Metal Komplekslerinin Sentezi,Karakterizasyonu, Katalitik, Antimikrobial ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi*, Kahramanmaraş.
- Deligönül, N., Tümer, M. ve Serin, S., 2006, ynthesis, characterization, catalytic, electrochemical and thermal properties of tetradentate Schiff base complexes, *Transition Metal Chemistry*, 31 (7), 920–929.
- Djebbar, S., Sid, O., Benali-Baitich, J. P. ve Deloume, J., 2001, New Coordinative Compounds with 4-(4'-pyridyl)Pyridinium Disubstituted Monoylides.
- Dudek, G. ve Holm, R. H., 1971, Spectroscopic studies of keto–enol equilibria. Part XIII. 15N-substituted imines, p.
- Dudek, G. O. ve Dudek, E. P., 1964, Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. VII.Nitrogen-15 Substituted Schiff Bases.
- El-Sonbatı, A. Z., El-Bindary, A. A. ve Shoair, A. F., 2002, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, p. 3003-3009.
- Erdenay, D., 2013, Bazı Yeni Tip Asimetrik Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karekterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üninversitesi Konya*.
- Erdenay, D., 2013, Bazı Yeni Tip Asimetrik Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Konya*.
- Erim, F. B., 1985, Nikel(II) ve Demir(III) Nitrit Komplekslerinin Sulu Ortamdaki Ardışık Oluşumunun Potansiyometrik ve Spektrofotometrik Yöntemle İncelenmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Erturan, S., Yalcın, M., Cankurtaran, H. ve Kunt, G., 1997, XI. Kimya Kongresi, Kongre Özetleri.

- Ertürk, A., 2015a, Salisilaldehitten Türeyen Bazı Schiff Bazı Ligandları ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Yapılarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.
- Ertürk, A., 2015b, Salisilaldehitten Türeyen Bazı Schiff Bazı Ligandları Ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Yapılarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Selçuk Üniversitesi.
- Fasman, G. D., 2013, Circular Dichroism And The Conformational Analysis Of Biomolecules, Springer Science & Business Media, 2013, p. 738.
- Feri, C., Mitarbeit, G., Düsing, Lücken, W. ve Verlag, G. T., 1978 Reaktionen der organischen Synthese. Feri, C., Mitarbeit, G., Düsing, Lücken, W. ve Verlag, G. T.
- Fessender, R. J. ve Fessender, J., 2001, Organic Chemistry, *Güneş Yayıncılık Ankara*, Ankara, p.
- Fletcher, R. A., Hofstra, G. ve Gao, J. G., 1986, Comparative Fungitoxic and Plant-Growth Regulating Properties of Triazole Derivatives, *Plant and Cell Physiology*, 27 (2), 367-371.
- Freedman, H. H., 1961, Intramolecular H-Bonds. I. A Spectroscopic Study of the Hydrogen Bond between Hydroxyl and Nitrogen, 83.
- Garnovskii, A. D., Nivorozhkin, A. L. ve Minkin, V. I., 1993, Ligand Environment and the Structure of Schiff-Base Adducts and Tetracoordinated Metal-Chelates, *Coordination Chemistry Reviews*, 126 (1-2), 1-69.
- Golcu, A., Tumer, M., Demirelli, H. ve Wheatley, R. A., 2005, Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity, *Inorganica Chimica Acta*, 358 (6), 1785-1797.
- Gök, İ. U., . 2012, Yeni Tip Benzen Sülfonik Schiff Bazlarının Sentezi, Asitlik Sabitlerinin Hesaplanması ve Tautomerik Dengenin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi*, Eskişehir.
- Grama, L., Malnasi-Csizmadia, A., Bagshaw, C. R. ve Kellermayer, M. S. Z., 2002, Mechanical manipulation of single green fluorescent protein homopolymer molecules, *Biophysical Journal*, 82 (1), 193a-193a.
- Greenwod, N. N. ve Earnshaw, A., 1984, Chemistry Of The Elements, p. 1600.
- Greenwod, N. N. ve Earnshaw, A., 1997, Chemistry of The Elements Pergamon Pres Elmford, p.
- Grünes, R. ve Sawodny, W., 1985, Polymeric Schiff Base Complexes As Solid Phases In Gas Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 322, 63-69.
- Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Atakol, O. ve Köseoğlu, F., 1991, Potentiometric Investigations of Intramolecular 9-Membered and 10-Membered Ring Hydrogen-Bonds Observed in Schiff-Bases, *Analytica Chimica Acta*, 249 (2), 427-431.
- Gündüz, T., 2005, Koordinasyon Kimyası, 36.
- Helmut, S., 1976, Metal Ions in Biological Systems, p.
- Hokelek, T., Gunduz, N., Hayvali, Z. ve Kilic, Z., 1995, Schiff-Bases and Their Complexes with Metal-Ions .1. 2-Hydroxy-N-N-Propyl-1-Naphthaldimine (1) and Bis(2-Hydroxy-Kappa-O-N-N-Propyl-1-Naphthaldiminato-Kappa-N)Nickel(II) (2), *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, 51, 880-884.
- Holbach, M., Zheng, X., Burd, C., Jones, C. W. ve Weck, M., 2006, A Practical One-Pot Synthesis of Enantiopure Unsymmetrical Salen Ligands, *Joc Organic Chemistry*, 71 (7), 2903–2906.

- Hopa, Ç., 2009, Bazı Schiff Bazları İle Tek Ve Çok Çekirdekli Yeni Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*
- Hopa Ç., 2009, Bazı Schiff Bazları İle Tek Ve Çok Çekirdekli Yeni Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Huheey, J. E., E.A., K. ve Keither, R. L., 1993, Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, p. 95.
- Issa, R. M., El-Sonbati, A. Z., El-Bindary, A. A. ve Kera, H. M., 2002, Polymer complexes XXXIV. Potentiometric and thermodynamic studies of monomeric and polymeric complexes containing 2-acrylamidosulphadiazine, *European Polymer Journal*, 38 (3), 561-566.
- Jeong B.-G., C.-P., R., H.-N., C., K.-H., C., K.-C., N. ve Cho Y.-K., 1996, Synthesis and Characterization of schiff Base-Cu(II) Complexes Derived from 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde and Aliphatic Diamines, *Bull. Korean. Chem. Soc*, 17, 688-689
- Kai, J., 2003, Ethnicity, health, and primary care, *Oxford ; New York*, Oxford University Press, p.
- Kaitner, B. ve Pavlovic, G., 1996, A reinvestigation of the quinoidal effect in N-n-propyl-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, 52, 2573-2575.
- Kale, C., 2004, On Tipindeki Schiff Bazlarının Susuz Çözücülerde Bazı Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi*, Ankara.
- Kara Şimşek, D., 2015, Polİ Fonksiyonel Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu Ve Farklı Monomerlerle Polimerleşebilme Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi*.
- Karaca, F., 2010, Yeni tip asimetrik Schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi*, Adana.
- Kazancı, A., 2010, Polimer Schiff Bazları Ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi*.
- Kendircioğlu, A., 2008, Fenol Esaslı Schiff Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Stirenin Oksidasyonunda Kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, *ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ*, Adana.
- Keskin, H., 1975, Gıda Kimyası, 3.Baskı, *İstanbul*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, p. 1046.
- Khalaji, A. D., Rad, S. M., Grivani, G. ve Das, D., 2011, Nickel(II) And Copper(II) Complexes With An Asymmetric Bidentate Schiff-Base Ligand Derived From Furfurylamine, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 103, 747-751.
- Kianfar, A. H., Keramat, L., Dostani, M., Shamsipur, M., Roushani, M. ve Nikpour, F., 2010, Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and thermal study of Ni(II) and Cu(II) unsymmetrical N2O2 Schiff base complexes, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 77 (2), 424-429.
- Kianfar, A. H., . ve Dostani, M., . 2011, Synthesis, Spectroscopy, and Thermal Study of Uranyl Unsymmetrical Schiff Base Complexes, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 82, 69-73.
- Kılıç, E., Gündüz, S. B., Küçükolbaşı, S. ve Atakol, O., 2005, Spectrofluorimetric Determination Of Trace Aluminum In Diluted Hemodialysis Solutions, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 61 (5), 913-921.

- Klonberg, F., Muetterties, E. L. ve L. J., 1968, Metalloboranes I. Metal Complexes of B₃, B₉, B₉S, B₁₀, and B₁₁ Borane Anions, p.
- Knoblauch, S., Benedix, R., Ecke, M., Gelbrich, T., Sieler, J., Somoza, F. ve Hennig, H., 1999, Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopy, and Theoretical Investigations of Tetrahedrally Distorted Copper(II) Chelates with [CuN₂S₂] Coordination Sphere, *European Journal Inorganic Chemistry* (8), 1393-1403.
- Koç, Z. E., . 2006, Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.
- Korkmaz, H., 2017, Değişik Schiff Bazları Ve Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu Ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.
- Korkmaz, M. D., . 2015, N,N'-Bis(Piridin-3İlmetilen)Benzen-1,4-Diamin Schiff Bazının Organik Ortamda Oksidatif Polikondenzasyonu Ve Elde Edilen Polimerin Bazı Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi*, Ankara.
- Kurbanova, R., 1995, Polimer Kimyası, *Selçuk Üniversitesi, Konya*, Selçuk Üniversitesi, p.
- Kurtaran, R., 2002, Azit Anyonu Yardımı ile Çok Çekirdekli Koordinasyon Bileşiklerinin Hazırlanması ve Analitik Amaçla Kullanılabilirliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Küçükgül, I., Güniz Küçükgül, S., Rollas, S., Otuk-Sanis, G., Özdemir, O., Bayrak, I., Altuğ, T. ve Stables, J. P., 2004, Synthesis of some 3-(aryllalkylthio)-4-alkyl/aryl-5-(4-aminophenyl)-4H-1,2,4-triazole derivatives and their anticonvulsant activity, *Farmaco*, 59 (11), 893-901.
- Lopez, J., Mintz, A. E., Hsu, F. ve Bu, X., 1998, Novel Unsymmetric Chiral Schiff Bases Possessing Two Different Donor Moieties: Unique Tetradentate Ligands from Combination of Salicylaldehyde and Acetylacetonate Units, *Tetrahedron: Asymmetry*, 9 (21), 3741-3744.
- Manimaran, A., Prabhakaran, R., Deepa, T., Natarajan, K. ve Jayabalakrishnan, C., 2008, Synthesis, spectral characterization, electrochemistry and catalytic activities of Cu(II) complexes of bifunctional tridentate Schiff bases containing O-N-O donors, *Applied Organometallic Chemistry*, 22 (7), 353-358.
- Másson, M., Holappa, J., Hjalmsdóttir, M., Rúnarsson, Ö. V., Nevalainen, T. ve Järvinen, T., 2008, Antimicrobial activity of piperazine derivatives of chitosan, *Carbohydrate Polymers*, 74 (3), 566-571.
- Mederos, A., Dominguez, S., Hernandez-Molina, R., Sanchiz, J. ve Brito, F., 1999, Coordinating ability of ligands derived from phenylenediamines, *Coordination Chemistry Reviews*, 193-5, 857-911.
- Meghdadi, S., Amirnasr, M., ., Mereiter, K., ., Molaei, H., . ve Amiri, A., . 2011, Synthesis, Structure and Electrochemistry of Co(III) Complexes with an Unsymmetrical Schiff Base Ligand Gerived from 2-Aminobenzylamine and Pyrrole-2-Carboxaldehyde, *Polyhedron*, 30, 1651-1656.
- Metzler, D. E. a. S., E. E. , 1952, Some Transamination Reactions Involving Vitamin B₆, J. Am. Chem. Soc, 74, 979-983.**
- Michael Hanack, Sonja Deger ve Armin Lange, 1988, Coordination Chemistry Reviews, p. 115-136.
- Miessler, G. L., Fischer, P. J. ve Tarr, D. A., 2014, Inorganic chemistry, *Boston*, Pearson, p.

- Mishra, L. ve Kushwaha, D. S., 1989, Crystal and Molecular-Structure of Dichloro-Diaquo-(3-Amino-5-Beta-Pyridyl-1,2,4-Triazole) Copper(I), *Crystal Research and Technology*, 24 (1), K1-K3.
- Modi, C. K., Patel, S. H. ve Patel, M. N., 2007, Transition metal complexes with uninegative bidentate Schiff base - Synthetic, thermal, spectroscopic and coordination aspects, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87 (2), 441-448.
- Mohamed, G. G. ve Abd El-Wahab, Z. H., 2003, Salicylidene-2-aminobenzimidazole Schiff base complexes of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73 (1), 347-359.
- Mohamed, G. G. ve El-Wahab, Z. H. A., 2003, Salicylidene-2-Aminobenzimidazole Schiff Base Complexes Of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73, 347-359.
- Mohamed, G. G., Omar, M. M. ve Hindy, A. M. M., 2005, Synthesis, characterization and biological activity of some transition metals with Schiff base derived from 2-thiophene carboxaldehyde and aminobenzoic acid, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 62 (4-5), 1140-1150.
- Mohamed, G. G. ve Gad-Elkareem, M. A. M., 2007, Synthesis, characterization and thermal studies on metal complexes of new azo compounds derived from sulfa drugs, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 68 (5), 1382-1387.
- Nawar, N. ve Hosny, N. M., 1999, Transition Metal Complexes of 2-Acetylpyridine o-Hydroxybenzoylhydrazone (APo-OHBH) : Their Preparation, Characterisation and Antimicrobial Activity, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 47, 944-949.
- Nishikawa, H., . ve Tsuchida, E., . 1975, Complexation And Form Of Poly(Vinilpridine)Derivates With Copper(I)In Aques Solution, *The Journal Of In Phsical Chemistry*.
- Noboru Oyama, Takeo Ohsaka ve Masahiro Nakanishi, 1987, Electrochemically Polymerized N, N-Dimethylaniline Films Containing Tris-(Bathophenanthroline Disulfonato)Iron(II/III) Complexes, *Journal Of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 24 (3-4), 375-388.
- Opozda, M. E., ., Lasocha, W., . ve Gajda, B., . 2004, Inorganic Allg. Chemistry, p. 597-603.
- Orgel, L. E., 1960, An Introduction to The Transition-Metal Chemistry Ligand Field, p.
- Othmer, K., 1978, Encyclopedia of Chemical Technology, p.
- Ölmez, H. ve Yılmaz, V. T., 2004, Anorganik Kimya, p. 45.
- Özbülbül, A., 2006, Oligofenol Esasli Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Fakültesi*.
- Özelcanat, Ç., 2008a, Yeni Tip Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi*, Adana.
- Özelcanat, Ç., . 2008b, Yeni Tip Schiff Bazları Ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi*, Adana.
- Özsen, İ., . 2010, Diaminlerle Bazı Yeni Schiff Bazlarının ve Bunların Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antibakteriyel Aktiviteleri, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Ankara*.
- Öztürk, A., 1998, The influence of Ba(PO₃)₂ on the formation characteristics of fluorophosphate glasses, *Journal of Materials Science*, 33 (1), 73-76.
- P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe ve Tsumaki, T., 1933, Tricyclische orthokondensierte Nebervalenzringe.

- Panneerselvam, P., Nair, R. R., Vijayalakshmi, G., Subramanian, H. E. ve Sridhar, S. K., 2005, Synthesis of Schiff bases of 4-(4-aminophenyl)-morpholine as potential antimicrobial agent, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 40 (2), 225-229.
- Parashar, R. K., Sharma, R. C., Kumar, A. ve Mohan, G., 1988, Stability Studies in Relation to Ir Data of Some Schiff-Base Complexes of Transition-Metals and Their Biological and Pharmacological Studies, *Inorganica Chimica Acta-Bioinorganic Chemistry*, 151 (3), 201-208.
- Parekh, J., Inamdhari, P., Nair, R., Baluja, S. ve Chanda, S., . , 2005, Synthesis and antibacterial activity of some Schiff bases derived from 4-aminobenzoic acid, *Original scientific paper*, 70 (10), 1155–1161.
- Park, S. E., Chang, J.-S. ve Lee, K.-W., 2004, Carbon dioxide utilization for global sustainability : proceedings of the 7th International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Seoul, Korea, 12-16 October 2003, 153, *Amsterdam ; Boston*, Elsevier, p.
- Patai, S., 1970, Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, 16 JAN 2010, p.
- Patil, S. A., Unki, S. N., Kulkarni, A. D., Naik, V. H. ve Badami, P. S., 2011a, Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with coumarin-8-yl Schiff-bases: Spectroscopic, in vitro antimicrobial, DNA cleavage and fluorescence studies, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79 (5), 1128-1136.
- Patil, S. A., . , Unki, S. N., . , Kulkarni, A. D., . , Naika, V. H., . ve Badami, P. S., . 2011b, Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with coumarin-8-yl Schiff-bases: Spectroscopic, in vitro antimicrobial, DNA cleavage and fluorescence studies, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79, 1128– 1136.
- Pesavento, M. ve Soldi, T., 1983, Spectrophotometric Study and Analytical Applications of the Complexes of Copper(II) and Zinc(II) with Some Sulfonated Azo Dyes, *Analyst*, 108 (1290), 1128-1134.
- Phaniband, M. A., Dhumwad, S. D. ve Pattan, S. R., 2011, Synthesis, characterization, antimicrobial, and DNA cleavage studies of metal complexes of coumarin Schiff bases, *Medicinal Chemistry Research*, 20 (4), 493-502.
- Prabhakaran, R., Geetha, A., Thilagavathi, M., Karvembu., R., Krishnan, V., Bertagnolli, H. ve Natarajan, K., 2004, Synthesis, characterization, EXAFS investigation and antibacterial activities of new ruthenium(III) complexes containing tetradentate Schiff base, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98 (12), 2131-2140.
- Raman, N., Muthuraj, V., Ravichandran, S. ve Kulandaisamy, A., 2003, Synthesis, characterisation and electrochemical behaviour of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes derived from acetylacetone and p-anisidine and their antimicrobial activity, In: *Journal of Chemical Sciences*, Eds, p. 115-161.
- Reddy, K. H., Reddy, P. S. ve Babu, P. R., 2000, Nuclease Activity Of Mixed Ligand Complexes Of Copper(II) With Heteroaromatic Derivatives And Picoline, *Transition Metal Chemistry*, 25 (5), 505–510.
- Reichert, D. E., Lewis, J. S. ve Anderson, C. J., 1999, Metal complexes as diagnostic tools, *Coordination Chemistry Reviews*, 184 (1), 3-66.
- Ryckebusch, A., Deprez-Poulain, R., Debreu-Fontaine, M.-A., Vandaele, R., Mouray, E., Grellier, P. ve Sergheraert, C., 2003, Synthesis and antimalarial evaluation of new 1,4-bis(3-aminopropyl)piperazine derivatives, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 13 (21), 3783-3787

- Sahin, M., Kocak, N., Erdenay, D. ve Arslan, U., 2013, Zn(II), Ni(II), Cu(II) and Pb(II) complexes of tridentate asymmetrical Schiff base ligands: Synthesis, characterization, properties and biological activity, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 103, 400-408.
- Sarıoğlu, A. O., 2011, 4-Nitroanilin ile Dibenzoilasetikasit-N-Karboksietilamid Reaksiyonundan Türeyen N-Karboksamid Yapılı Ligand Ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *Gaziantep Üniversitesi*, Gaziantep Üniversitesi.
- Scovill, J. P., Klayman, D. L. ve Franchino, C. F., 1982, 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones .3. Complexes with Transition-Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents, *Journal of Medicinal Chemistry*, 25 (10), 1261-1264.
- Semiz, S., Ozgoren, E. ve Sabir, N., 2007, Comparison of ultrasonographic and anthropometric methods to assess body fat in childhood obesity, *Int J Obes (Lond)*, 31 (1), 53-58.
- Serindağ, O., 2009, Metaller ve Tıbbi Anorganik Kimya. II. *Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*. Elazığ, Fırat Üniversitesi.
- Seriven, E., F., 1983, Chemical Society Reviews, p.
- Sertekin, S., . 2009, Etilendiamin İçeren Ni(II), Co(II), Cu(II) Komplekslerinin Sentezi Ve Yapılarının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi*, Adana.
- Sessler, J. L., . ve Burrell, A. K., . 1991, Topics in Current Chemistry, In, Eds, *Berlin*, p. 177-273.
- Shakir, M., Azam, M., Parveen, S., Khan, A. U. ve Firdaus, F., 2009, Synthesis and spectroscopic studies on complexes of N,N'-bis-(2-pyridinecarboxaldimine)-1,8-diaminonaphthalene (L); DNA binding studies on Cu(II) complex, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71 (5), 1851-1856.
- Shebl, M., Khalil, S. M. E., Ahmed, S. A. ve Medien, H. A. A., 2010, Synthesis, spectroscopic characterization and antimicrobial activity of mono-, bi- and tri-nuclear metal complexes of a new Schiff base ligand, *Journal of Molecular Structure*, 980 (1-3), 39-50.
- Sigman, D. S., Graham, D. R., D. A., V. ve Stern, A. M., 1979, Oxygen-Dependent Cleavage of DNA by the 1,10-phenanthroline . Cuprous Complex Inhibition of Escherichia Coli DNA Polymerase I, *THE JOURNAL OF BIOLOGICAL CHEMISTRY* (Inhibition of Escherichia Coli DNA Polymerase I), 254.
- Sigman, D. S. ve Chen, C. H. B., 1989, Chemical Nuclease Activity of 1,10-Phenanthrolinecopper - a New Reagent for Molecular-Biology, *Acs Symposium Series*, 402, 24-47.
- Singh, K., Barwa, M. S. ve Tyagi, P., 2007, Synthesis and Characterization Of Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II) Complexes With Schiff Base Derived From 4-Amino-3-Mercapto-6-Methyl-5-Oxo-1,2,4-Triazine.
- Singh, R. V. ve K., B. M., 2006, Structural Studies with Antimicrobial and Antifertility Activity of a Monofunctional Bidentate Ligand with its Boron(III), Palladium(II), and Platinum(II) Complexes, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 181 (6), 1477-1491.
- Solomons, T. W., 2002, Organik Kimya, *İstanbul* p.
- Stevens, M. P., 1999, Polymer Chemistry : An Introduction, *New York*, Oxford University Press, p.
- Sundaravel, K., Dhanalakshmi, T., Suresh, E. ve Palaniandavar, M., 2008, Synthesis, structure, spectra and reactivity of iron(III) complexes of facially coordinating

- and sterically hindering 3N ligands as models for catechol dioxygenases, *Dalton Trans* (48), 7012-7025.
- Syamal, A. ve Singhal, O. P., 1981, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 43 (11), 2585-3042.
- Tarafder, M. T. H. ve Latif Miah, M. A., 1986, Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic Ligands, *Inorganic Chemistry*.
- Thaker, G. K., Tamminga, C. A. ve Gotts, M. D., 1986, Dopamine Agonist Treatment of Schizophrenia With N-Propylnorapomorphine, 43 (4), 398-402.
- Thamizharazi, S., Venkata Rami Reddy, A. ve S. Balasubramanian., 1998, Synthesis And Characterization Of Poly-Schiff Base Anilides And Their Metal Chelats, 3 January 1998, p. 177-182.
- Todoulou, O. G., Papadakivaliraki, A. E., Filippatos, E. C., Ikeda, S. ve Declercq, E., 1994, Synthesis and Anti-Myxovirus Activity of Some Novel N,N'-Disubstituted Thioureas, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 29 (2), 127-131.
- Tsutsui, M., 1979, *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, New York, Plenum Press, p.
- Ulusoy, M., Karabiyik, H., Kilincarslan, R., Aygun, M., Cetinkaya, B. ve Garcia-Granda, S., 2008, Co(II) and Cu(II) Schiff base complexes of bis(N-(4-diethylamino-2-methylphenyl)-3,5-di-tert-butylsalicylaldehyde): Electrochemical and X-ray structural study, *Structural Chemistry*, 19 (5), 749-755.
- Urbaniak, W., . ve Wasiak, W., 1997, Chemically Bonded Chelates as Selective Complexing Sorbents for Gas Chromatography V. Silica Chemically Modified by Cu(II) Complexes Via Amino Groups, p. 137-143.
- Us, Ş., 2006, Çok Dişli Ligandların Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi*, Kahramanmaraş.
- Ünlü, F., . 2007, Geçiş Metali-Fosfin Komplekslerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ*, Adana.
- Vaidyanathan, V. G. ve Nair, B. U., 2005, Synthesis, characterization and electrochemical studies of mixed ligand complexes of ruthenium(ii) with DNA, *Dalton Trans* (17), 2842-2848.
- Vigato, P. A. ve Tamburini, S., 2004, The challenge of cyclic and acyclic schiff bases and related derivatives, *Coordination Chemistry Reviews*, 248 (17-20), 1717-2128.
- Vijayalakshmi, R., Subramanian, V. ve Nair, B. U., 2002, A study of the interaction of Cr(III) complexes and their selective binding with B-DNA: a molecular modeling approach, *J Biomol Struct Dyn*, 19 (6), 1063-1071.
- Vijayalakshmi, R., Kanthimathi, M., Parthasarathi, R. ve Nair, B. U., 2006, Interaction of chromium(III) complex of chiral binaphthyl tetradentate ligand with DNA, *Bioorg Med Chem*, 14 (10), 3300-3306.
- Wade, L. G., 1999, *Organik Chemistry* p.
- Wang, C. G., Shieh, S., LeGoff, E. ve Kanatzidis, M. G., 1996, Synthesis and characterization of a new conjugated aromatic poly(azomethine) derivative based on the 3',4'-dibutyl-alpha-terthiophene building block, *Macromolecules*, 29 (9), 3147-3156.
- Wei Liu, Z., ., Yang Tong, Z., ., Liu, B., ., Qun Hao, L., ., Hui Mu, X., ., Ping Zhang, J., . ve Gao, C., . 2015, Piezoresistive microcantilever aptasensor for ricin detection and kinetic analysis, *Aip*, 5.

- Yardan, A., 2010, Çok Dişli Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metalleri ($M=Ni^{2+}$, Zn^{2+} , Cd^{2+} Ve Cu^{2+}) ile Yaptığı Koordinasyon Bileşiklerinin Hazırlanması, Yapılarının Aydınlatılması Ve Termal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi*, Balıkesir Üniversitesi.
- Yardımcı, D., . 2007, 4'-Formilbenzo-15-Taç-5 Türevlerinin ve Komplekslerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi*, Ankara.
- Yeap, G.-Y., Ha, S.-T., Ishizawa, N., Suda, K., Boey, P.-L. ve Kamil Mahmud, W. A., 2003, Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Study of Para Substituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines. Cilt 658
- Yumatov, V. D., Il'inchika, E. A. ve Volkova, V. V., 2003, X-Ray spectra and electronic structure of boron compounds, *Russian Chemical Reviews*, 12 (72), 1011-1034.
- Zugenmaier, P., 2008, Crystalline cellulose and cellulose derivatives : characterization and structures, *Berlin ; New York*, Springer, p.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hilal AY
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya - 09.02.1992
Telefon : 05052070706
Faks :
e-mail : ayhilal92@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Zeki Özdemir Lisesi	2009
Üniversite	: S.Ü.Fen Fakültesi Kimya Bölümü-Selçuklu-Konya	2014
Yüksek Lisans	: S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D.	2014-2017
Doktora	: -	-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2012	KOSKİ İçme Suyu Arıtma Tesisi Laboratuvarı	Stajer
2015-2016	Mustafa Bülbül Ortaokulu Selçuklu/KONYA	Öğretmen