

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YENİ BİR SCHIFF BAZI VE GEÇİŞ METALLERİ İLE
OLUŞTURDUKLARI KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Oğuz Kağan TAŞKIN

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 08/09/2011

Tez Danışmanı:

Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

ÇANAKKALE

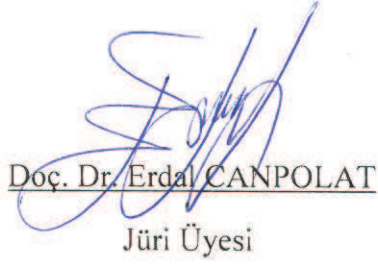
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

OĞUZ KAĞAN TAŞKIN tarafından YRD. DOÇ. DR. ÖMER FARUK ÖZTÜRK yönetiminde hazırlanan “YENİ BİR SCHIFF BAZI VE GEÇİŞ METALLERİ İLE OLUŞTURDUKLARI KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

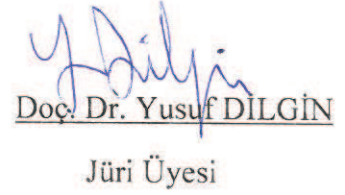


Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

Danışman



Doç. Dr. Erdal CANPOLAT
Jüri Üyesi



Doç. Dr. Yusuf DILGİN
Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 08/09/2011

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Yüksek Lisans ÇOMÜ BAP tarafından 2010/189 no'lu projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Oğuz Kağan TAŞKIN

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK'e, tezimin bir bölümünü Araştırma Laboratuvarı'nda çalışma imkanı sağlayan Fırat Üniversitesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. Erdal CANPOLAT'a ve Araştırma Görevlisi Hakan ŞAHAL'a, çalışma süresince yardımlarını esirgemeyen bölümümüz yüksek lisans öğrencileri Engin MEYDAN ve İhsan BAŞARAN'a, her fırsatta yanımda olup destek veren Nurgüzel HAFIZOĞLU'na ve hayatımın her evresinde bana destek veren arkamda duran değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Oğuz Kağan TAŞKIN

SİMGELER VE KISALTMALAR

IR	: Infrared Spektroskopisi
¹³C-NMR	: Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviole Görünür Bölge Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
BM	: Bohr Magneton
L	: Ligand
M	: Metal
MA	: Molekül Ağırlığı
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
HEM	: Hemoglobinde Bulunan Demirli-Porfirin Protein
NQR	: Nükleer Dört Kutuplu Rezonans Spektroskopisi
ESR	: Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi
THF	: Tetra Hidro Furan
DMF	: Dimetil Formamid

ÖZET

YENİ BİR SCHIFF BAZI VE GEÇİŞ METALLERİ İLE OLUŞTURDUKLARI KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Oğuz Kağan TAŞKIN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Anorganik Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

08/09/2011, 62

Bu çalışmada, salisilaldehit ve 1,2-diborometan'ın kondenzasyonundan 2,2'-[etan-1,2-diilbis(oksi)]dibenzaldehid bileşiği sentezlendi. Bu bileşiğin 2-aminofenol ile reaksiyonundan yeni bir Schiff bazı ligandı (LH₂) hazırlandı. Bu Schiff bazı ligandı ile Co⁺², Ni⁺² ve Zn⁺² asetat tuzları reaksiyona sokularak Co(L)(H₂O)₂, Ni(L)(H₂O)₂ ve Zn(L)(H₂O)₂ kompleksleri elde edildi. Schiff bazı ve komplekslerinin yapıları, elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz ile aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazları, geçiş metal kompleksleri, okso grubu, termal analiz

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NEW SCHIFF BASE AND ITS COMPLEXES WITH SOME TRANSITION METALS

Oğuz Kağan TAŞKIN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Chair for Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor : Assit. Prof. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

08/09/2011, 62

In this study a new Schiff base ligand LH_2 was synthesized by the reaction of salicyl aldehyde, 1,2- dibromoethane and 2- aminophenol. $Co(L)(H_2O)_2$, $Ni(L)(H_2O)_2$ ve $Zn(L)(H_2O)_2$ were sythesized with this ligand and Co^{+2} , Ni^{+2} and Zn^{+2} acetato salts. The structures of ligand and complexes obtained were identified using Elemental Analysis, FT-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis, Magnetic Susceptibility and Thermogravimetric Analysis as techniques.

Key Words: Schiff bases, transition metal complexes, okso group, thermal analysis

İÇERİK	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ FORMU.....	i
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
BÖLÜM 1- GİRİŞ.....	1
1.1.Koordinasyon Kimyası.....	1
1.1.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	6
1.1.2. Komplekslerinin ararlılığı.....	8
1.2. Schiff Bazları.....	9
1.2.1. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri	11
1.2.2. Schiff Bazlarının Adlandırılması.....	18
1.2.3. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması.....	18
1.2.3.1. Sulu Ortamın Etkisi.....	19
1.2.3.2. Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi.....	20
1.2.3.2. pH'm Etkisi.....	20
1.2.4. Schiff Bazlarının Reaksiyonları.....	21
1.2.5. Schiff Bazlarında Keto - Amin Tautomerisi.....	22
1.2.6. Schiff Bazlarının İzomeri.....	23
1.2.7. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları.....	23
1.2.8. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri ve Özellikleri.....	24
1.2.9. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması.....	26
1.2.9.1. N-O Tipi Schiff Bazları.....	26
1.2.9. 2. O-N-O Tipi Schiff Bazları.....	27
1.2.9. 3. O-N-S Tipi Schiff Bazları.....	27
1.2.9. 4. N-N-O Tipi Schiff Bazları.....	27
1.2.9. 5. O-N-N-O Tipi Schiff Bazları.....	28
1.2.9. 6. N-N-N-N Tipi Schiff Bazları.....	29
1.2.9. 7. Compartmental Türündeki Schiff Bazları.....	30
1.2.10. Schiff Bazı-Metal Komplekslerinin Sentezi.....	30
1.2.10.1.. Schiff Bazlarının Co⁺² Kompleksleri.....	31

1.2.10.2. Schiff Bazlarının Ni ⁺² Kompleksleri.....	31
1.2.10.3. Schiff Bazlarının Zn ⁺² Kompleksleri.....	32
1.2.11. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları.....	32
1.2.12. Uygulanan Analiz Yöntemleri.....	34
1.2.12.1. Elementel Analiz.....	34
1.2.12.2. Magnetik Duyarlık Ölçümleri.....	35
1.2.12.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)	35
1.2.12.4. Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	35
1.2.12.5. İnfrared Spektroskopisi (IR)	36
BÖLÜM 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	37
BÖLÜM 3- MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	41
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	41
3.3. Deneysel Kısım.....	42
3.3.1. 2,2'-[etan-1,2-diilbis(oksi)]dibenzaldehit Sentezi.....	42
3.3.2. Ligand'ın Sentezi (LH ₂).....	42
3.3.3. Kobalt Kompleksi'nin Sentezi [CoL(H ₂ O) ₂].....	43
3.3.4. Nikel Kompleksi'nin Sentezi [NiL(H ₂ O) ₂].....	43
3.3.5. Çinko Kompleksi'nin Sentezi [ZnL(H ₂ O) ₂].....	43
BÖLÜM- 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	44
4.1. Ligand ve Komplekslerin Karakterizasyonu.....	44
BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	53
KAYNAKLAR.....	54
Çizelgeler.....	I
Şekiller.....	II
Özgeçmiş.....	IV

BÖLÜM 1 GİRİŞ

1.1. Koordinasyon Kimyası

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili temel çalışmaların Alfred Werner ve Spohus Mads Jorgensen tarafından başlatıldığı kabul edilir (Huheey, 1972).

Metal iyonlarının, ligand denilen elektron çifti verici moleküllerle oluşturduğu komplekslerin özelliklerini inceleyen bilim dalına koordinasyon kimyası denir. Koordinasyon kimyasının ilk modern prensiplerle kurucusu 1891 senesinde Alfred Werner olmuştur. Alfred Werner'in koordinasyon kimyası üzerine teorisi önemlidir ve bu teori 1913 yılında Werner'e Nobel ödülünü kazandırmıştır (Basolo, 1998).

Koordinasyon kimyasının gelişmesini uzun yıllar engelleyen valens bağ teorisi, asrın başlarında A. Werner tarafından aşılmış ve bir katyonun valans sayısından başka, bir de koordinasyon sayısının olabileceğini göstermiştir. Bundan sonra G.N. Lewis valans ve koordinasyon sayılarının elektronik açıklamalarını yapmıştır N.V. Sitgwick ise pek çok bileşiğin bağ türlerini açıklamış ve böylece koordinasyon kimyasının önü açılmıştır. Ancak koordinasyon kimyası, teorik ve pratik olarak esas gelişimini 1945 yılından sonra yapmıştır. Bunun başlıca nedenleri, L. Pauling'in bağlar teorisi, enstrümental metotların gelişmesi, susuz ortam reaksiyonlarının hız kazanması, atom pilleri ve uzay projelerinin ortaya atılması olmuştur (Serin, 1980).

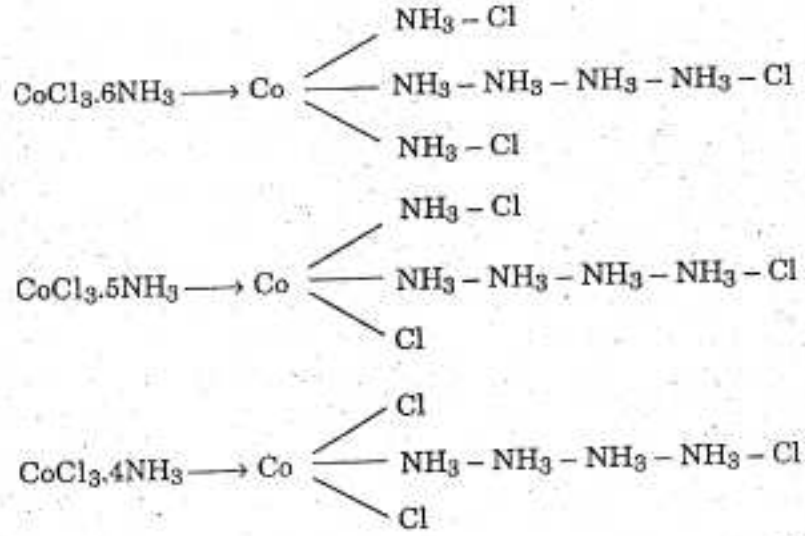
Elde bulunan kayıtlara göre ilk koordinasyon bileşiği Prusya mavisidir ($KFe[Fe(CN)_6]$). Bu madde ressam boyası yapımında ün salmış Diesbach tarafından 18. asır başlarında elde edilmiştir. O günlerde kimyaya valans teorisi hakimdi ve bu teoriye göre katyonlar, ancak valans sayısı kadar bağ yapabilirlerdi. Bu düşünce koordinasyon kimyası için son derece sakıncalı olmuş ve onun gelişmesini uzun yıllar engellemiştir, ama aynı teori organik kimyanın gelişmesine çok yardımcı olmuştur.

Çizelge 1. İlk koordinasyon bileşikleri ve renkleri

$CoCl_3 \cdot 6NH_3$	Sarı
$CoCl_3 \cdot 5NH_3$	Mor
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	Yeşil
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	Viyole
$CoCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$	Pembe
$CoCl_3 \cdot 3NH_3$	Mavi-yeşil

Arada bir bu bileşiklerin yapılarını açıklamak isteyen bilim adamları çıkıyordu. Örneğin, Blomstand ve Jorgensen CoCl_3 ile NH_3 ta meydana gelen bileşiklerin yapısını açıklamaya çalışmışlar ve zincir teorisi denen bir de teori geliştirmişleridir. Soru şöyleydi:

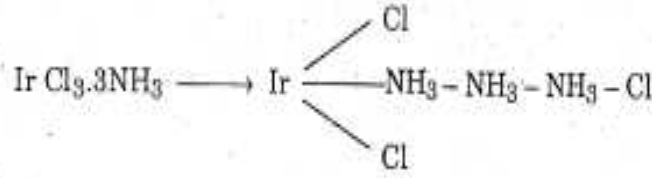
“Valansı tam olan CoCl_3 gibi sağlam bir bileşikten nasıl oluyor da gene sağlam $\text{CoCl}_3\cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3\cdot 5\text{NH}_3$ gibi bileşikler meydana geliyor.” Bu bilim adamları valans teorisinin etkisinde kalarak cevap verebilmişlerdir. Bunlara göre, CoCl_3 ile NH_3 den meydana gelen bileşiklerin yapısı aşağıdaki gibidir.



Şekil 1. İlk koordinasyon bileşiklerinin molekül yapıları.

Bu modele göre doğrudan doğruya kobalta bağlı olan klorürler sulu ortama geçmeyen, amonyaka bağlı olanlar ise, sulu ortama geçen klorürlerdi. Model gerçekten verilerle uyum halindeydi. Çünkü sulu ortama AgNO_3 ile yapılan çöktürmelerde formül-gram başına birinci modelden 3 formül-gram, ikincisinden 2 formül-gram, üçüncüsünden bir formül-gram AgCl çöktürülmekteydi.

Jongensen, yukarıda verilen kobalt komplekslerinden $\text{CoCl}_3\cdot 3\text{NH}_3$ ü elde edip onun üzerinde denemeler yapmak istemiş, fakat bunu gerçekleştirememiştir. Yalnız $\text{CoCl}_3\cdot 3\text{NH}_3$ kompleksine benzeyen $\text{IrCl}_3\cdot 3\text{NH}_3$ kompleksini elde edebilmiştir. Ayarlı gümüş nitratla bu bileşik üzerinde yaptığı çalışmalarda sulu ortama hiç klorür iyonu geçmediğini tespit etmiştir. Daha önce verdikleri model doğru olsaydı, bu bileşikten de formül-gram başına bir formül-gram AgCl çökmesi gerekirdi. Çünkü iridyumun valansı 3 idi ve ancak 3 bağ yapabilirdi.



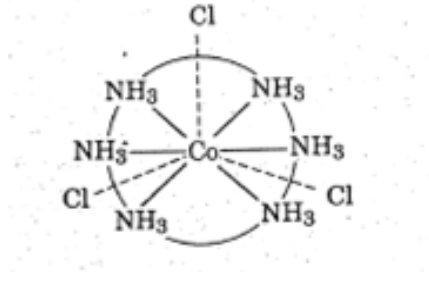
Şekil 2. $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ 'ün molekül yapısı.

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ ampirik formülüne sahip farklı özellikte bulunan komplekslerdeki klorür iyonlarının, aktifliklerinin farklı oluşu Werner tarafında belirlenmiştir.

Kordinasyon kimyasını valans teorisinin etkisinden kurtaran ilk bilim adamı Alfred Werner'dir. Werner 1893 de adıyla anılan bir teori ortaya atmıştır. O zamanın bilim adamları 20 yıla yakın bir süre bu teoriyle pek ilgilenmemişlerdi. Ancak Werner 1911 de teorisinin bir kısmının gereği olan bazı koordinasyon bileşiklerinin optik izomerlerinin varlığını da gösterince bilim adamları bu alana ilgi duymaya başlamışlar ve bunun sonucu olarak da Alfred Werner 1913 yılında Nobel ödülü almıştır. Werner teorisinin başlıca kısımları şöyledir:

1. Elementlerde iki türlü valans vardır.
 - a) Esas valans (iyonlaşabilen valans)
 - b) Yardımcı valans (iyonlaşamayan valans)
2. Bir elementi esas valansı doyurulsa bile yardımcı valansı ile yeni bileşikler verebilir.
3. Her elementin belirli sayıda yardımcı valansı vardır. Buna o elementin koordinasyon sayısı denir.
4. Esas valanslar, sadece negatif gruplar tarafından doyurulduğu halde, yardımcı valanslar hem negatif hem nötral gruplar tarafından doyurulurlar.
5. Yardımcı valanslar eksen doğrultusunda yönelerek çeşitli geometrik şekiller meydana getirirler.

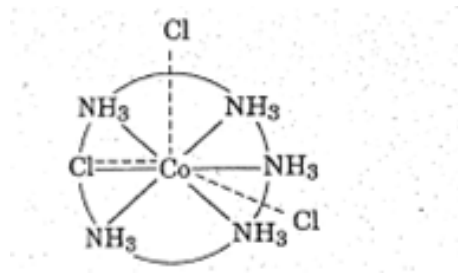
Werner yukarıda adı geçen CoCl_3 ile NH_3 arasındaki bileşiklerden $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ bileşiğini teorisinin birinci kısmına göre aşağıdaki şekilde vermiştir.



Şekil 3. $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ kompleksi.

Werner böyle bir gösterimi sadece esas ve yardımcı valansı açıklamak için vermiştir. Ayrıca bu bileşiğin yapısının $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ şeklinde gösterilmesi gerektiğini de söylemiştir. Werner'e göre kobalt(III)'ün valansı veya yükseltgenme basamağı $+3$ dür ve 3 klorür iyonu ve 6 NH_3 molekülü tarafından doyurulur. Yardımcı valansların sayısı o katyonun koordinasyon sayısıdır. Yardımcı valansla katyona bağlanmış olan gruplar yüklü veya yüksüz olabilirler. Ama yukarıda verilen bileşiklerde yardımcı valanslar yüksüz NH_3 grupları veya molekülleri ile doyurulmuşlardır. Bu gruplar kobalt(III) iyonuna daha yakın olduklarından (bağları daha kısa) serbest hale geçemezler. Bundan dolayı, bunlara koordine edilmiş gruplar veya ligandlar, koordine edilmiş grupların içinde bulunduğu hacme de, koordinasyon küresi denir. Bu şekilde Co(III) iyonu 6 NH_3 molekülünü koordine ettiğinden, klorür iyonları kobalta ligand olarak bağlanmazlar ve daha uzakta kalırlar. Bundan dolayı klorür iyonları ona kuvvetle bağlanamazlar ve sulu ortamda gümüş nitratla AgCl halinde çöktürülürler. Werner, bu sebepten dolayı bu bileşiği $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ şeklinde göstermiştir.

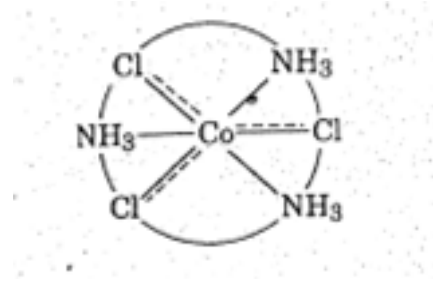
Werner, teorisinin 4. Kısımına göre $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ bileşiğini şöyle göstermiştir.



Şekil 4. $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ kompleksi.

Bu bileşikte hem esas, hemde yardımcı valanslar doyurulmuşlardır. Ancak, bundan önceki örnekte yardımcı valansı doyuran NH_3 moleküllerinden birisi koordinasyon küresinden çıkmış, onun yerine bir Cl^- iyonu girmiştir. Cl^- iyonunun

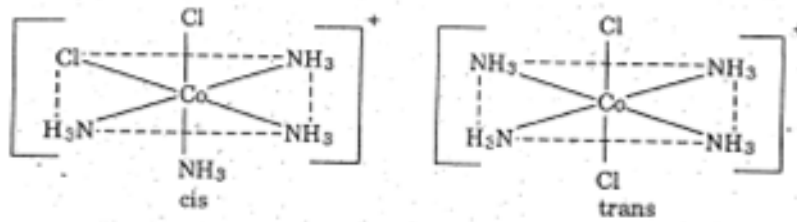
koordinasyon küresine girmesiyle katyonun hem altı olan yardımcı valansı, hemde esas valansı doyurulmuştur. Böylece esas valansı doyuran grupların yardımcı valansıda doyurabilecekleri gösterilmiştir. Bu tabakaya girmiş veya ligand olarak Co(III)'e bağlanmış olan Cl⁻ iyonu kolaylıkla serbest hale geçemez ve gümüş nitratla AgCl çökeleği veremez. Werner, bundan dolayı da bu bileşiği [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ şeklinde göstermiştir. CoCl₃.3NH₃ de benzer şekilde açıklanabilir.



Şekil 5. CoCl₃.3NH₃ kompleksi.

Werner teorisinin 5. kısmı koordinasyon bileşiklerinin stereokimyası ile ilgilidir. Stereokimya, basit anlamda kapalı formülü aynı olan maddeleri inceleyen bilim dalıdır. Werner bütün çalışmalarına rağmen koordinasyon sayısı 6 olan bileşiklerde 2 den fazla izomer bulamamıştır. Bundan da koordinasyon sayısı 6 olan bileşiklerin sadece oktahedral yapıda olabilecekleri sonucuna varılmıştır. Aksi halde üç izomer madde bulunması gerekirdi.

Werner bu çalışmalarından sonra aynı renkte iki tane CoCl₃4NH₃ bileşiği elde etmiş, bunlara cis ve trans izomerleri demiş ve yapılarını aşağıdaki şekilde vermiştir.



Şekil 6. CoCl₃4NH₃'ün yapıları.

Bu bileşiklerin oktahedral yapıda olduklarını gösteren bir husus da [Co(en)₃]⁺³ ve cis-[Co(en)₂Cl₂]⁺ komplekslerinin optikçe aktif izomerlerinin bulunmasıdır.

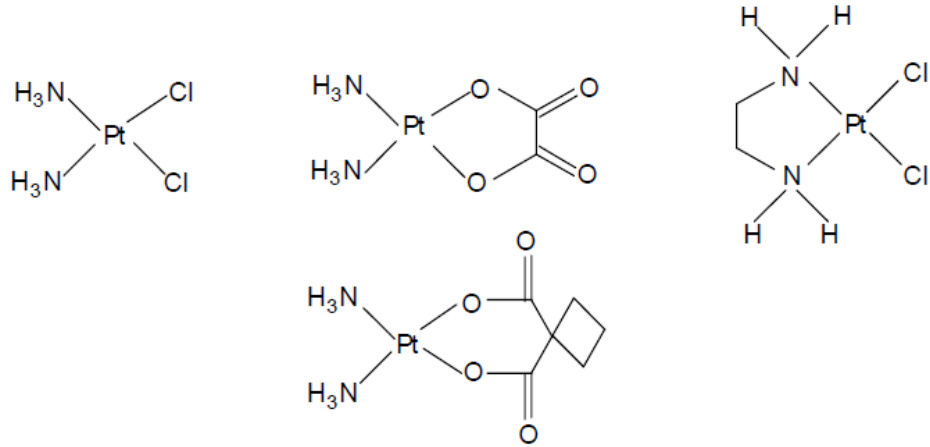
Koordinasyon bileşiklerinde yapı tayin metodları:

1. X ışınları kristalografisi
2. NMR spektroskopisi
3. Kütle spektroskopisi
4. Titreşim spektroskopisi(IR)
5. Fotoelektron spektroskopisi
6. Elektronik spektroskopisi (UV)
7. Magnetik süsseptibilite ölçülmesi (Turgut Gündüz, 2005).

1.1.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Dünyanın oluşumundan bu yana tabiatın mükemmel laboratuvarlarında sentezi yapılan ve henüz mekanizmaları dahi tam olarak aydınlatılmamış olan, biyolojik bakımdan büyük öneme sahip pek çok koordinasyon bileşikleri mevcuttur (Mukherjee, 2004; Khalıl, 1999, 2005).

Bazı platin komplekslerinin (Şekil 7.) kanser tedavisinde kullanılması ile ilgili araştırmalar, bu bileşiklere olan ilgiyi daha da artırmıştır (Rosenberg, 1965).

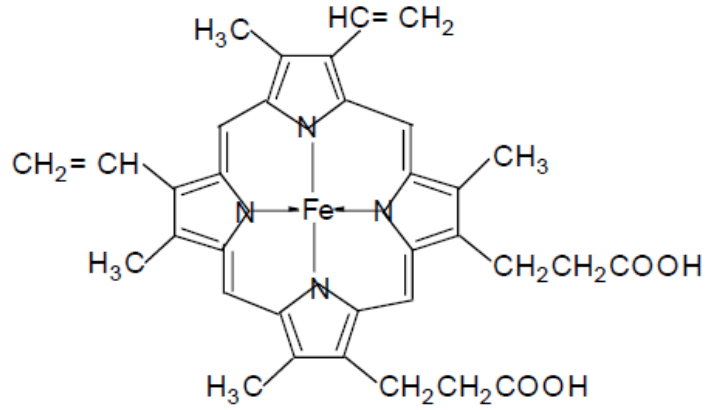


Şekil 7. Kanser tedavisinde kullanılan bazı platin bileşikleri (Rosenberg, 1965).

Bu tür bileşiklerden ilki cis-[PtCl₂(NH₃)₂]'dir; bunun trans-izomeri etkisizdir. Cis-[PtCl₂(NH₃)₂] bileşiğinin kemoterapik özelliği, 1964 yılında Rosenberg tarafından bulunmuştur. Yan ve toksik etkileri daha az olan metal bileşikleri elde edebilmek için çalışmalar günümüzde de yoğun bir şekilde sürmektedir. Cis-izomerindeki 2 klor atomu şelat yapıcı DNA tarafından kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Böylece hücre

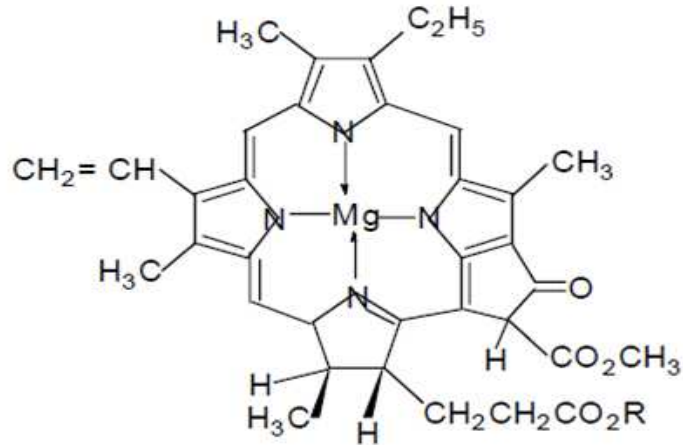
çoğalmasından sorumlu DNA molekülünün azot atomları Pt(II)'ye bağlanınca bu çoğalma özelliğini kaybetmektedir (Çetinkaya, 1993).

Koordinasyon bileşiklerinin öneminin artması önemli biyolojik sistemlerin birer koordinasyon bileşiği olması ile de bağlantılıdır. Bütün biyolojik yapılarda koordinasyon bileşiklerinin önemi çok büyüktür. Yaşamın devamı için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti de akciğerlere taşıyan kandaki hemoglobinin hemin prostetik grubu, demirin pirol sistemine bağlanarak oluşturduğu şelat bileşiğidir (Şekil 8.).



Şekil 8. Hem molekülü (Serin, 1980).

Bitkilerin yeşil pigmenti olan ve fotosentez olayını katalizleyen klorofil (Şekil 9.) de bir magnezyum-pirol şelatıdır.



Şekil 9. Klorofil molekülü (Serin, 1980).

Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemleri ile meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörler yani enzimlerdir. Bu katalizörler bazen canlı için çok tehlikeli olabilecek reaksiyonları başlatırlar. Bu reaksiyonlar biyolojik bünyedeki hücre büyüme hızını değiştirerek günümüzde kanser olarak adlandırılan hastalıklara neden olurlar. Koordinasyon kimyası bu tür reaksiyonlara sebep olabilecek komplekslerin yapılarının aydınlatılmana ışık tutar (Serin, 1980).

Özellikle son yıllarda sentezleri artan birçok Cu(II) ve Co(II) kompleksleri tüberküloz (verem) tedavisinde kullanılmaktadır (Kai, 2003; Park, 2004; Serin, 1994). Antibakteriyel etkiye sahip birçok sülfonil ilaç etken maddelerinin Fe(III) ve diğer geçiş metal komplekslerinin antibakteriyel etkisinin daha fazla olduğu literatürlerde kaydedilmiştir (El-bardicy, 1990; Bai, 2004). Son yıllarda yapılan çalışmalarda birçok Cd(II) ve Cu(II) komplekslerinin antimikrobik ve antifungal özelliklerinin olduğu kanıtlanmıştır (Bafeltowska, 2002; Tümer, 1999). Ru(III) geçiş metali ile sentezlenen birçok kompleks bileşiklerinin özellikle *Staphylococcus aureus* ve *E. Coli* bakterilerine karşı, yüksek derecede antibakteriyel etki gösterdiği literatürlerde mevcuttur (Brown, 2004; Cornard, 2001; Sangi, 2004). Özellikle Zn(II) ve Pt(IV) kompleks bileşiklerinin sentezlerinin son yıllarda artmasının asıl nedeni, yukarıda da söylendiği gibi kanser ve AIDS tedavilerinde kullanılır hale gelmesindedir. Yine son yıllardaki birçok çalışmada DNA'nın metal kompleksleri ile olan etkileşimleri incelenmiş ve DNA'nın kompleks bileşiklerle etkileştiği bilimsel olarak kanıtlanmıştır (Maccari, 2004; Martinez, 2002; Ogorevc, 1991).

1.1.2. Komplekslerin Kararlılığı

Komplekslerin kararlılığı metal ve ligandların yapısına bağlıdır. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığına etkileyen faktörler:

1. Metal iyonunun büyüklüğü
2. İyonun yükü
3. İyonlaşma gerilimi
4. Kristal alan kararlılık enerjisi

Çeşitli ligandlarla oluşan komplekslerin kararlılığı iyonlaşma geriliminin büyümesi ile artar: +1 ve +2 yüklü iyonlar için Li>Na>K>Rb>Cs; Mg>Ca>Sr>Ba>Ra sırası geçerlidir. Metal yükünün komplekslerin kararlılığı üzerine etkisi iyon yarıçapının kararlılığa etkisinden daha belirgindir (Basalo ve Johnson, 1964).

Komplekslerin kararlılığı sadece yük-yarıçap ilişkisine bağlı olmayıp aynı zamanda kristal alan kararlılık enerjisine de bağlıdır. +2 ve +3 yüklü metallerin getirdiği komplekslerin kararlılığı için aşağıdaki sıra geçerlidir:

$$d^0 > d^1 > d^2 > d^3 \leftrightarrow d^4 > d^5 > d^6 > d^7 > d^8 \leftrightarrow d^{10}$$

Elementlerin yapısına bağlı olan koordinasyon sayısı genellikle metalin değerliği ile doğru orantılı olarak değişmektedir, metal değerliliği ne kadar büyükse koordinasyon sayısı da o kadar büyüktür. Dört veya altı koordinasyon sayısına sahip metallerin kompleks bileşikleri en kararlıları ve en çok incelenenleridir.

Birinci sıra geçiş metalleriyle ilgili araştırmalar iki değerlilikli metal iyonu komplekslerinin kararlılıkları için bu sıralamanın $Cu > Ni > Co > Fe > Mn$ doğal sıralamasına uyduğunu göstermiştir (Us, 2006). Ligand yapısının kompleks kararlılığı üzerine etkileri şöyle sıralanabilir:

1. Ligandın bazikliği
2. Ligandın taşıdığı donör atom sayısı
3. Ligand başına düşen metal şelat halka sayısı
4. Şelat halkalarının büyüklüğü
5. Ligandın yapısındaki sterik etkiler
6. Rezonans etkiler

1.2. Schiff Bazları

Aldehit ve ketonların uygun reaksiyon şartlarında primer aminlerle kondenzasyonu sonucu meydana gelen ve yapılarında $C=N$ bulunan bileşiklere “Schiff bazları” denir. Genel olarak yapılarında $C=N$ bulunan bileşiklere “azometin ya da imin bileşikleri” ve $C=N$ bağından oluşan fonksiyonel gruba da “Azometin grubu” denir. Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff, 1869). 1933 yılında ise Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır (Pfeiffer, 1933). Salisilaldehit ile stokiyometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle, alkollü veya sulu-alkollü ortamda, az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında ısıtılması sonucu N-alkil salisilaldiminlerin metal kompleksleri elde edilmiştir (Schiff, 1869).

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($-C=N-$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı

kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970; Köksal, 1999).

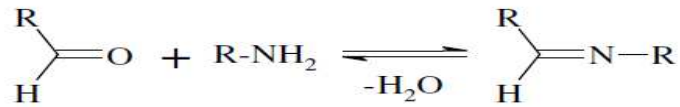
Schiff bazları $RCH=NR_1$ genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R_1 alkil veya aril sübstituentleridirler.

Schiff bazları aminotiyoller, o-aminofenoller, α - aminoasitler ve aminoalkollerin asetilaseton veya salisilaldehit ile reaksiyonu sonucu elde edilebilirler.

Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-sübstitüe iminler kararsızdır. Ancak azometin veya schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-sübstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır.

Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdır (Oskay, 1990).

Azometin grubundaki azot atomuna elektron salıcı bir alkil ya da aril grubu bağlandığında azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Azot atomunda -OH taşıyan oksimler, -NH taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil veya N-aril sübstitüe imin yapısındaki schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok daha dayanıklıdır. Özellikle düşük pH'larda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır.



Şekil 10. Schiff bazı oluşumu reaksiyonu.

Reaksiyon iki yönlüdür ve denge genel olarak hissedilir bir hızla gerçekleşir. Reaksiyon azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle (hidroksilamin, semikarbazit, hidrazin vb.) yapıldığı takdirde tek yönlüdür. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle izole edilebilir.

Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle schiff bazlarının elde edilmesinde daha çok susuz ortamda çalışılır. Reaksiyon sonucu meydana gelen su, azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan schiff bazı elde edilirken,

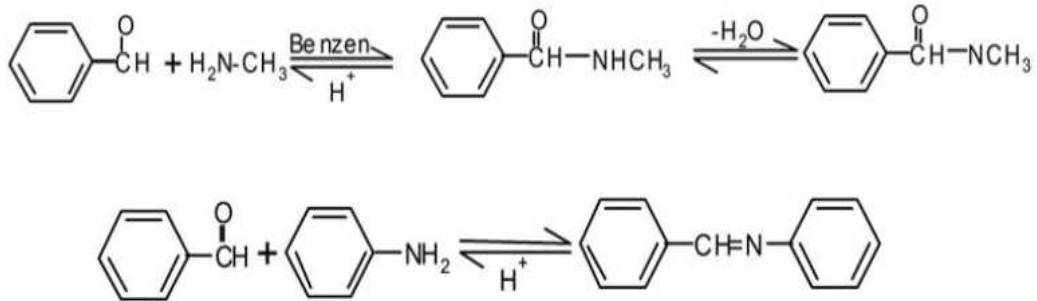
reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehit ve dialkil ketonlardan schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Buradan diaril ve alkilaril ketiminler hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklı olduğu sonucu çıkarılabilir (Pratt ve Kamlet, 1961).

Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondensasyonunda, para pozisyonunda elektron çekici bir süstitüentin aldehitte bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı anlaşılmıştır (Pratt ve Kamlet, 1961).

Aldehitler primer aminlerle kolayca schiff bazı verebildikleri halde, ketonlardan schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekir. Özellikle aromatik ketonlardan schiff bazlarını elde edebilmek için, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir (Billman ve Tai, 1958; Patai, 1970).

1.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi ve Yöntemleri

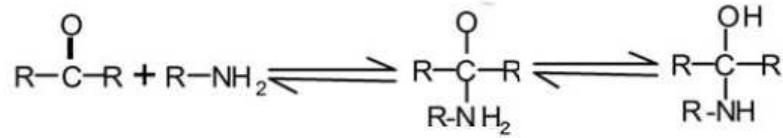
Schiff bazları primer amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılarak su ayrılması sonucu elde edilebilir. Örneğin aminotioller , o-aminofenoller, α -amino asitler ve amino alkollere asetilaseton veya salisilaldehit ve benzerlerinin katılması ile elde edilebilir.



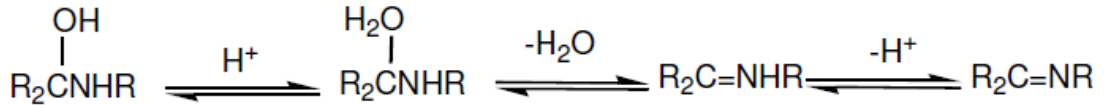
Şekil 11. Schiff bazlarının sentez reaksiyonu.

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen schiff bazlarının oluşumunun mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonucunda schiff bazı oluşur. Amonyak ile elde edilen schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir.

1. Basamak katılma



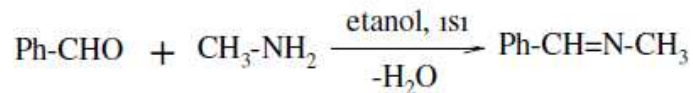
2. Basamak ayrılma



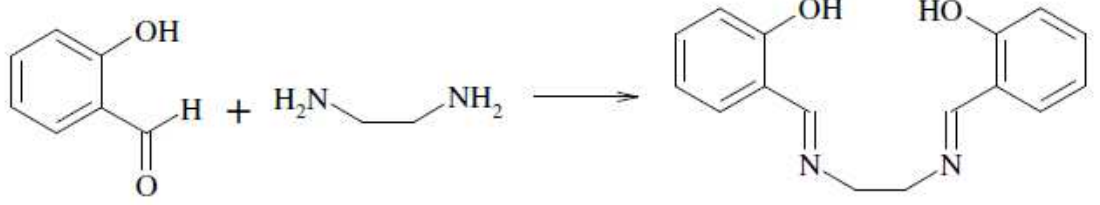
Şekil 12. Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması.

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

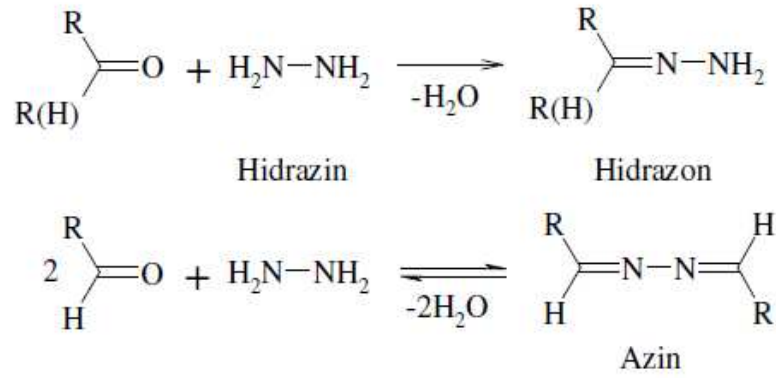
Aldehit ve ketonlar, aminlerle katılma ve eliminasyon reaksiyonlarına girerler. Bunun için amin ve aldehiti veya ketonu alkolde çözüp ısıtmak yeterlidir. Bu reaksiyonda aromatik aldehitler daha iyi sonuç vermektedir.



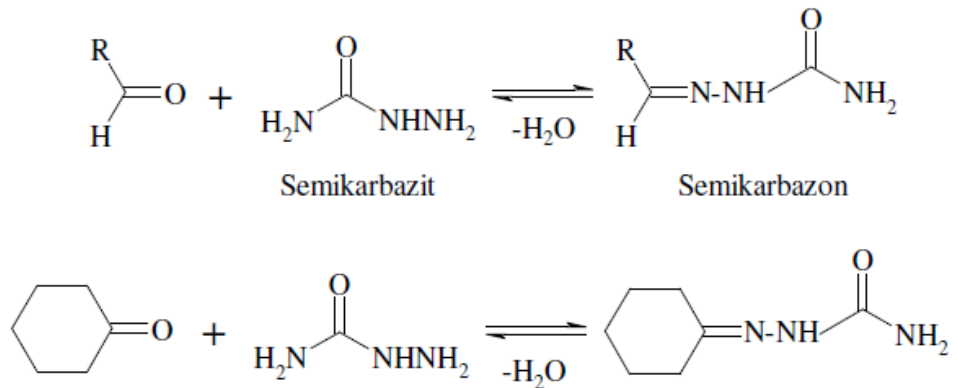
Yukarıdaki reaksiyonda amin yerine diamin kullanılırsa diiminler elde edilir.



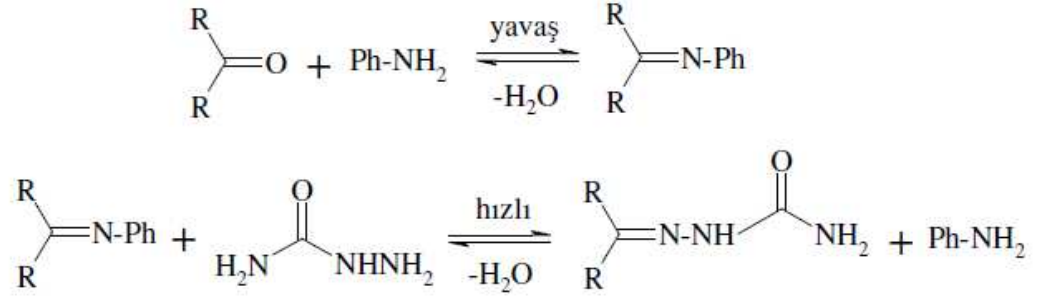
Bir amin türevi olan hidrazinin aldehit ve ketonlarla vermiş olduğu reaksiyon sonucu reaksiyona giren karbonil bileşiğinin mol sayısına bağlı olarak hidrazon ve azinler oluşmaktadır.



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



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



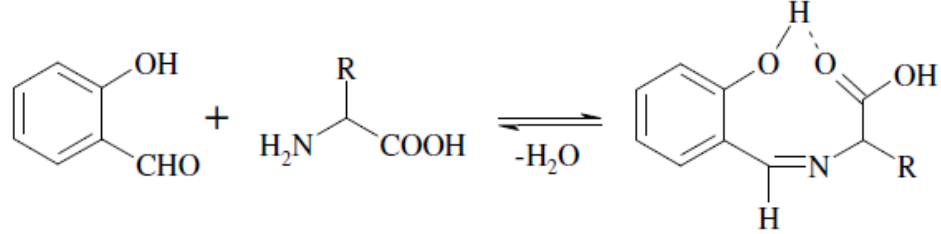
Schiff bazları ile semikarbazitlerin reaksiyon hızı, semikarbazitlerin serbest karbonil grupları ile reaksiyonlarından daha hızlıdır. Bunun, azometin gruplarının türediği ana karbonil gruplarından daha bazik olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aldehit ve ketonların, 2,4-dinitrofenilhidrazin, semikarbazit 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. Çizelge 2.'de bunlara örnekler verilmiştir (Solomons ve Fryhle, 2002).

Çizelge 2. Bazı aldehit ve keton türevlerinin erime noktaları

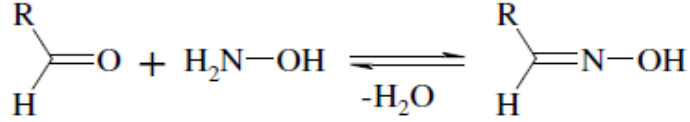
Aldehit veya Keton	2,4-Dinitrofenil hidrazon (°C)	Semikarbazon (°C)	Oksim (°C)
Asetaldehit	168,5	162	46,5
Aseton	128	187*	61
Benzaldehit	237	222	35
o-Tolualdehit	195	208	49
m-Tolualdehit	211	204	60
p-Tolualdehit	233	234	79

*Bozunma

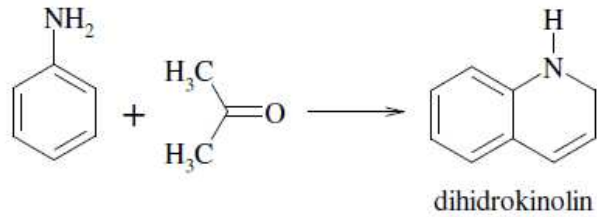
α -Amino asitlerin o-hidroksibenzaldehit veya benzer aldehitlerle verdikleri Schiff bazları molekül içi H köprüsü bağları nedeniyle kararlı olduğundan sentezlenebilmektedir (Gerngross ve Olcay, 1963).



Schiff bazlarının sentezi için hidroksilamin de kullanılabilir.

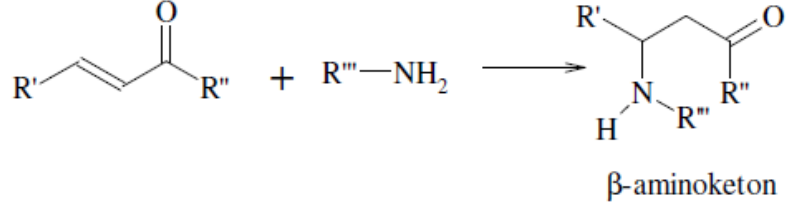


Küçük moleküllü aldehitlerden oluşan schiff bazları doymamış karakterli olduklarından polimerizasyona uğrar ve halkasal trimer bileşiklerini meydana getirir (Öztürk, 1998). Örnek olarak asetonun aromatik aminlerle süstitüe dihidrokinolin vermesi gösterilebilir.



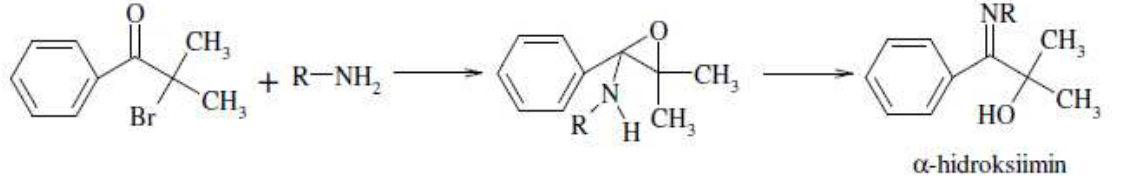
α - β -doymamış ketonlar ise aminlerle veya amonyakla azometin bileşikleri vermezler.

Fakat çift bağa katılma sonucu β -aminoketonları verirler.

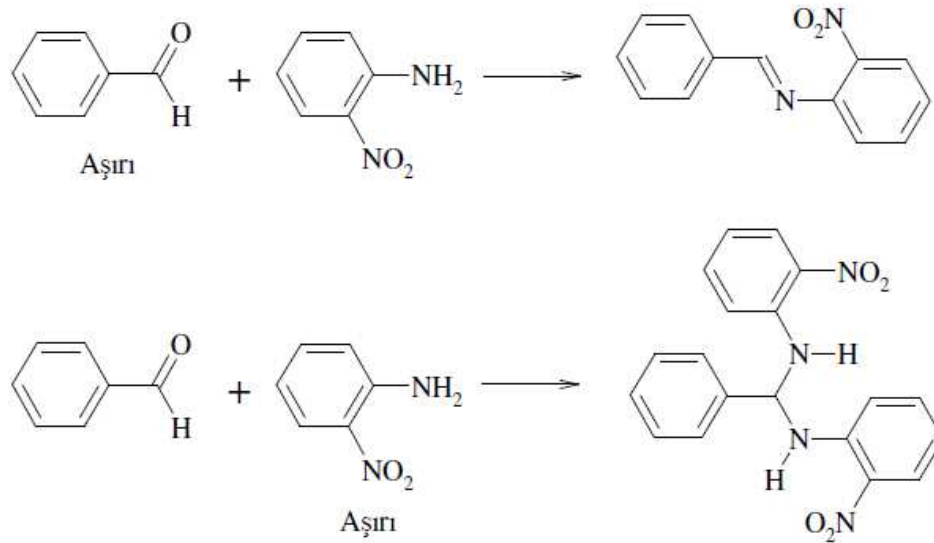


α -bromoketonlar alkilaminlerle α -hidroksiiminleri vermek üzere reaksiyona girerler.

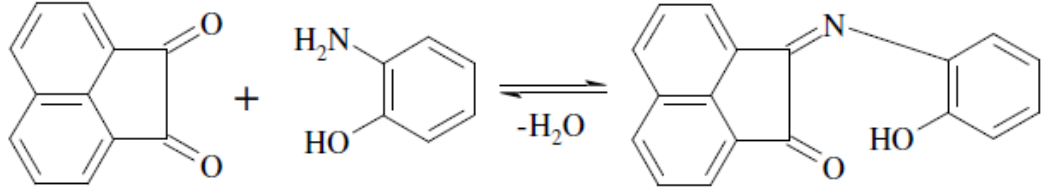
Reaksiyon epoksit ara kademesi üzerinden yürümektedir.



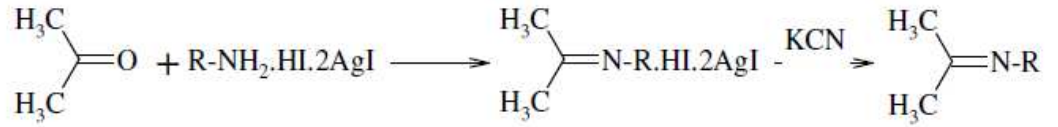
Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehit oranının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin o-nitroanilin benzaldehit ile ısıtılırsa schiff bazı meydana gelir. Aynı reaksiyon o-nitroanilin fazlası ile yapıldığında schiff bazı oluşmaz (Öztürk, 1998).



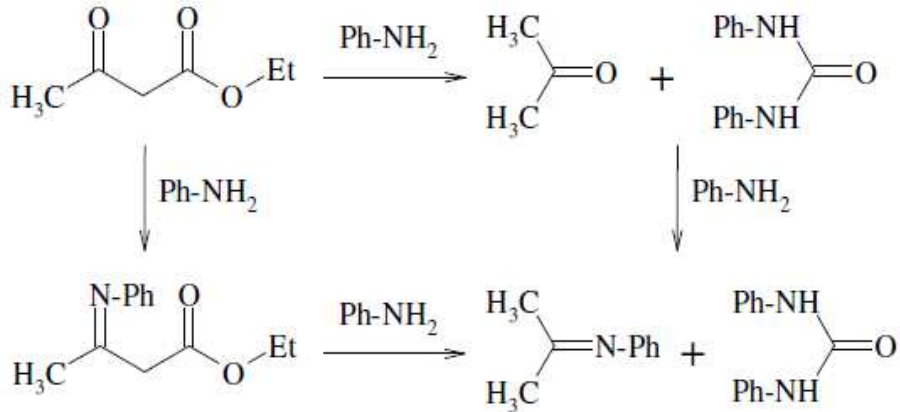
Bir α -diketon olan asenaftakinonun metanollü çözeltisinde o-aminofenol ile doğrudan reaksiyona girdiğinde, karbonil gruplarından sadece birinin o-aminofenolle azometin bağı oluşturmaktadır (Bıçak, 1980).



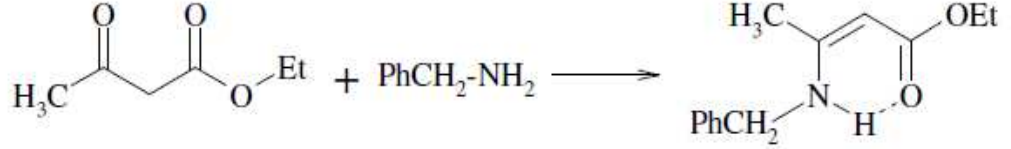
Bu sentez yöntemlerine ilave olarak izopropilen aminlerin Kuhn metodu olarak bilinen yöntemle sentezi de verilebilir. Bu yöntemde, aminin hidrojen iyodür ve gümüş iyonu ile DMF' de çözünen kompleksi kullanılır. Bu, aseton ile azometinin AgI ile çözünmeyen kompleksini meydana getirir. Serbest baz, KCN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



İzopropilenanilin ayrıca anilinin asetoasetik asit ile ester reaksiyonundan elde edilir.

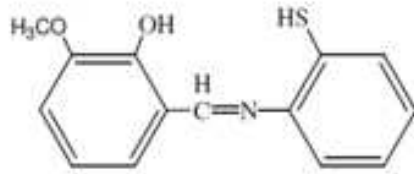


Bir azometin genellikle bir aminin bir aldehitte veya ketonla kondenzasyonundan elde edilmesine rağmen, birkaç durumda tautomerik enolik aminler daha karardır ve sadece birisi tercihli olarak elde edilebilir. Örneğin enolik yapılı aminler moleküller arası halkalaşma ile kararlı hale gelirler (Patai, 1970).

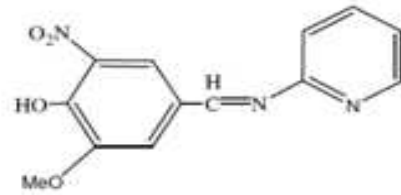


1.2.2. Schiff Bazlarının Adlandırılması

Schiff bazlarının literatürlerde farklı şekillerde adlandırılmalarına rastlanmaktadır. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilalidin, benzilidenamin, imino veya salisiliden anilin şeklinde adlandırılmaktadır.



a)



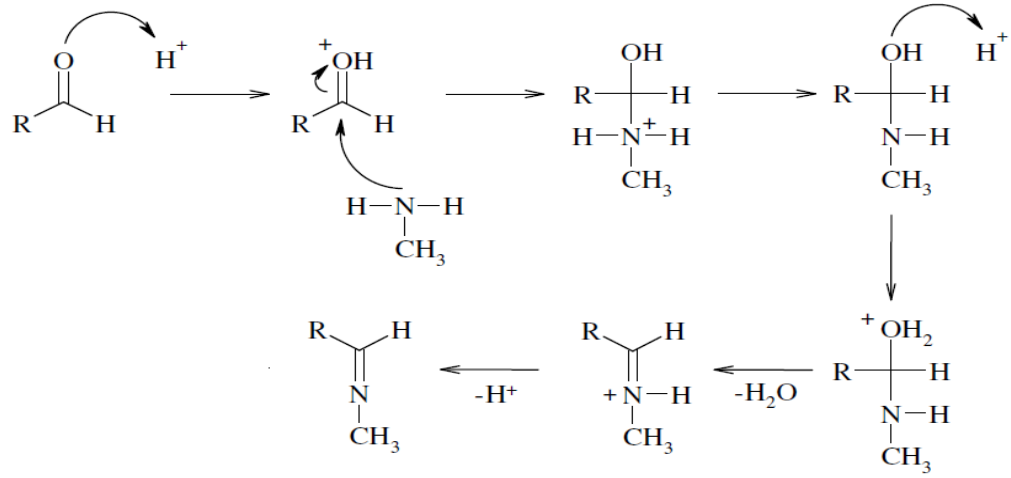
b)

a) 3-Metoksisalisiliden-2-aminotiofenol b) *N*-(Pridil)-3-metoksi-4-hidroksit-5 nitrobenzalidin

1.2.3. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Eğer imin oluşumu için önerilen mekanizma dikkate alınırsa neden asit katalizörün gerekli olduğu anlaşılabilir. Önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf ayrılan bir grubu (-OH), iyi ayrılan bir gruba (H₂O) çevirir. Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi de önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Hidronyum iyon derişimi çok az ise,

tepkime yine yavaşlar; çünkü protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. En uygun koşul 4-5 arasındaki bir pH değeridir (Şekil 13.) (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 13. İmin oluşumuna ait reaksiyon mekanizması.

Schiff Bazlarının oluşum mekanizmasına etki eden faktörler aşağıda belirtilmiştir.

1.2.3.1. Sulu Ortamın Etkisi

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan *N*-alkil ve aril sübtitüe imin yapısındaki schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözeltilerde yapılır.

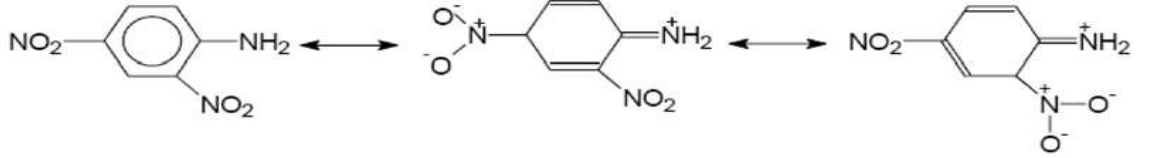
α - pozisyonunda bir sübtitüent taşımayan aldehitler (formaldehit gibi) çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçtan teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminler ile alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

α - pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilirler.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığına ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle schiff bazları elde edilebilir. Ketonlardaki sterik engel sistemi bu yapıyı oldukça anreaktif kılar (Greenwod ve Earnshaw,1984).

1.2.3.2. Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici sübstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür (NO_2 gibi gruplar). Çünkü azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılır (Klonberg ve Muetterties, 1968).



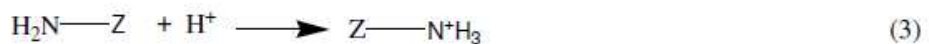
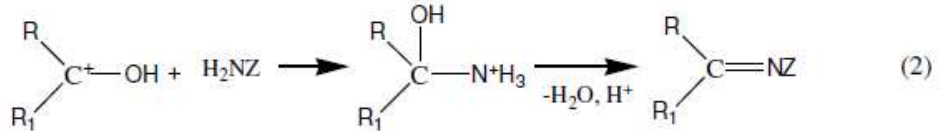
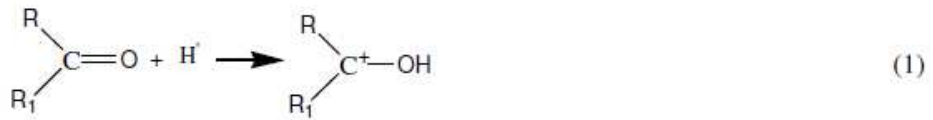
Şekil 14. Aromatikliğin schiff bazlarına etkisi

Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler (Greenwod ve Earnshaw, 1984).

Aromatik aminler halkaya elektron veren gruplar olduğundan ($-\text{OH}$ gibi) reaksiyon hızı yükselir.

1.2.3.3. pH'm Etkisi

Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerin meydana gelmesi oranı pH'ı ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH' a bağlılığını gösteren mekanizmayı şu şekilde gösterebiliriz.

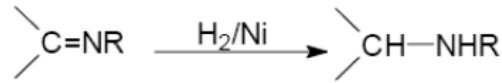


Şekil 15. Kondenzasyon reaksiyonlarının pH'a bağlılığını gösteren mekanizma.

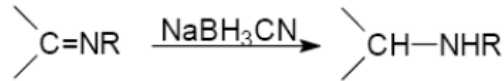
Görülüyor ki reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır; ancak aşırısından kaçınmak gerektiği (3) numaralı reaksiyonda görülmektedir. Çünkü nükleofile proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşur. Böyle olursa azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder ve ortaklanmamış elektron çifti olmadığı için azot karbonil karbonuna bağlanmaz. Bu grup nükleofilik özellik göstermez. İyi sonuç alabilmek için zayıf asidik ortam gereklidir. Çünkü zayıf asitlerle reaksiyonda karbokasyon oluşur ve oluşan karbonil grubunun elektrofil gücü artar (pH=3-4'de çalışılmalıdır).

1.2.4. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

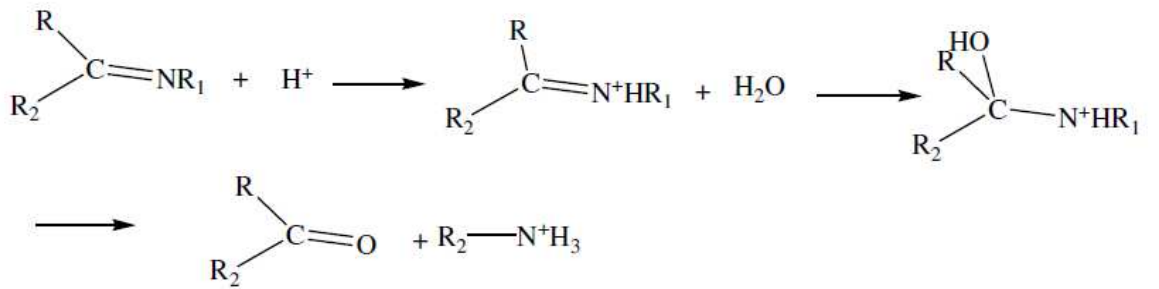
1. İmin bileşiklerine nikel katalizörlüğünde hidrojen eklenmesi sonucu sekonder aminler oluşur.



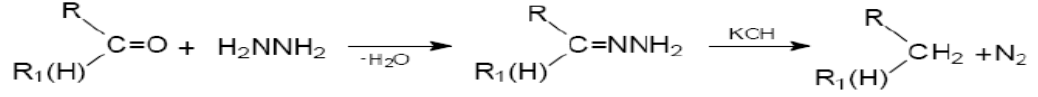
2. imin bileşikleri metal hidrür olan sodyum siyanoborhidrür ($NaBH_3CN$) ile indirgenir ve ikincil amin oluşur.



3. Schiff bazları asidik ortamda hidroliz edildiklerinde karbonil grubu ve amonyum iyonu oluşur.

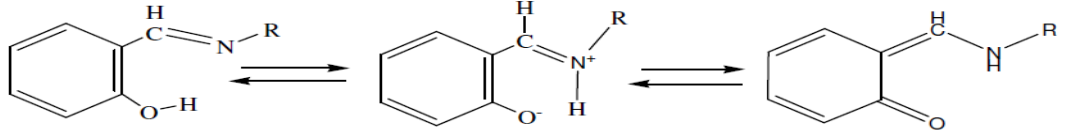


4. Kishner indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve bir baz ile muamele edilerek yaklaşık 200 °C' ye ısıtılır. Reaksiyon sonucunda bir alkan ve azot gazı oluşur (Miessler ve Terr ,2002).



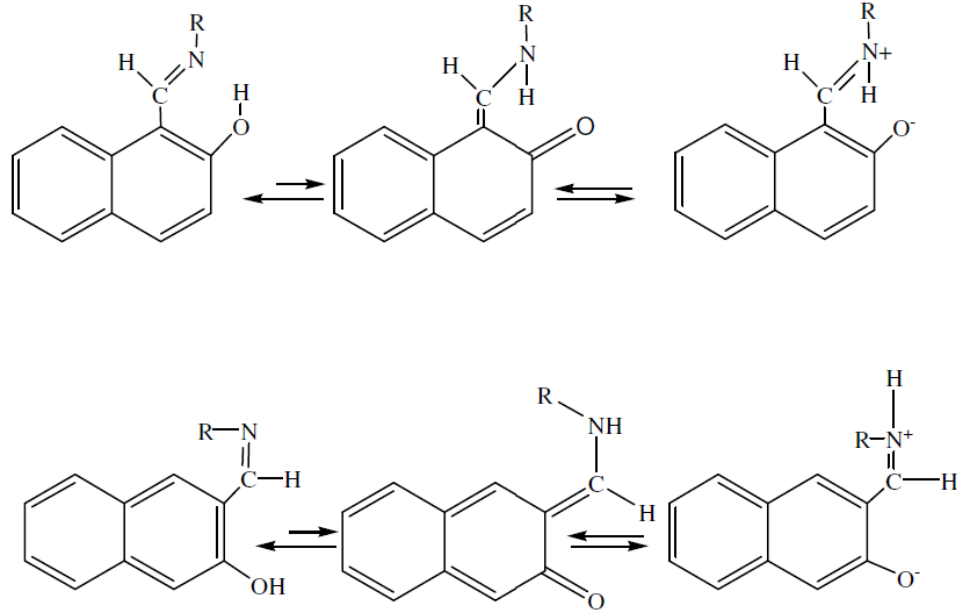
1.2.5. Schiff Bazlarında Keto - Amin Tautomerisi

Schiff bazları genellikle çözelti içerisinde enol - imin tautomerisi yaparlar ve bu moleküller, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yaparak tautomeri dengeleri gösterirler. Schiff bazı komplekslerinin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde enol-imin ve keto-enol dengelerinin olduğu doğrulanmıştır (Şekil 16.).



Şekil 16. Schiff bazlarında keto-enol dengesi.

3-hidroksi-2-naftadiiminler enol-imin formunda tautomeri gösterirken, 2-hidroksi-1-naftaldiiminleri keto-amin tautomerisini baskın bir şekilde gösterirler (Costmanga, 1992).



Şekil 17. Naftalin türevi Schiff bazlarında tautomeri dengeleri.

1.2.6. Schiff Bazlarının İzomeri

Azometinler sin ve anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması nedeniyle bunların izolasyonu hemen hemen imkânsızdır. Azometinlerin analizinde başka kimyasal metotlar olarak, IR, UV-VIS, kütle, NMR ve Fotokimyasal metotlar kullanılır (Greenwod ve Karabağ, 1988).

1.2.7. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

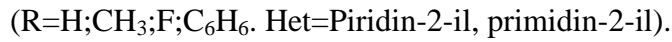
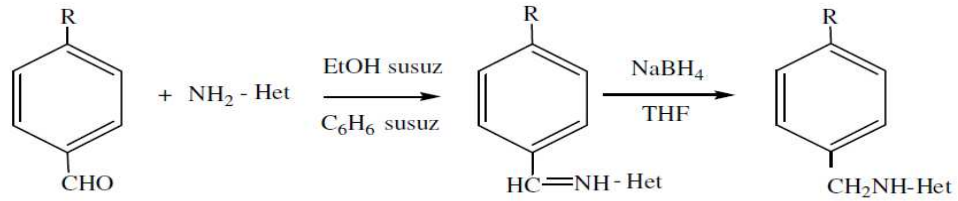
Schiff bazlarının kullanım sahası oldukça geniştir. Schiff bazları, bazı ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetik ve polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerine çok çalışılan bileşiklerdir (Birbiçer, 1998).

Kemoterapik özelliği nedeniyle ilaç sanayinde ve endüstride kullanım alanının olduğu bilinmektedir. Özellikleri arasında en çok önemli olan biyolojik sistemlerdeki aktivitelerdir. Bu aktiviteleri de eser elementlerle yaptıkları şelatlardan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak; çok geniş farmakolojik aktiviteye sahiptirler. Schiff bazları genelde saydam ve katıdır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde de oldukça fazla kullanılabilir. Ayrıca parfüm endüstrisinde oldukça fazla öneme sahip maddelerdir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı,

enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, anti tümör oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır (Burger, 1973; Erduran ve ark., 1997).

Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı olarak da kullanılabilir. Schiff bazları kesin erime noktasına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metalle kompleks verebilme özellikleri nedeniyle metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadır. Ayrıca Schiff bazları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir (Yazıcı ve Karabağ, 1988).

Heteroaril benzilaminler ve bu bileşiklerin Schiff bazları antimikrobiyal özelliklere sahiptir. Değişik azoller (imidazol, ve 1,2,4-triazol) ve heteroaril türevi bileşikler patojen bakterilere karşı kullanılmaktadır. Azol bileşikleri, Schiff bazlarının tetrahidrofuran içerisinde NaBH_4 ile indirgenmesi ile elde edilir (Şekil 18.).



Şekil 18. Antibakteriyel Schiff bazlarının sentezi.

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

1.2.8. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri ve Özellikleri

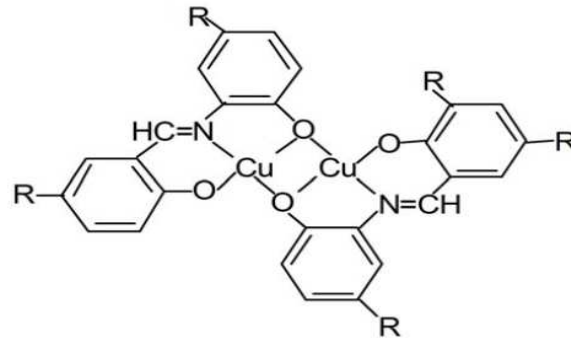
Schiff bazlarının diğer adıyla iminlerin en karakteristik özelliklerinden birisi mevcut C=N grubunun metal iyonlarıyla kompleks oluşturmasıdır. C=N grupları az bazik karakterli olduklarından metallerle kararlı kompleksler oluşturamazlar. Bu nedenle Schiff bazlarının daha kararlı bir kompleks oluşturabilmesi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

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin anti kanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill ve ark., 1982; West ve ark., 1989; Zhu, 2004).

Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonu ile kararlı bileşik yapabilirler (Busch, 1967). Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir (Wasiak, 1997).

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

Aromatik aminlerin schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Tarafder ve Miah, 1986; Gama, 2002). Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak (Allan ve McClay, 1992; Wei ve ark., 2004) ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Jack-Bean üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (Costmanga ve ark., 1992; El-Sonbati, 2002).



Şekil 19. Schiff bazı bakır kompleksi.

Kompleksin binükleer hali geçiş metal iyonları ile süstitüe ve ansüstitüe o-aminofenol ve 5-süstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazlar incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülür.

Ligandlar, merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. İmin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır. Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi de σ orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuç olarak, azot atomunun da bulunduğu bu grup hem σ donör hem de π donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının nedenidir (Canpolat, 2003).

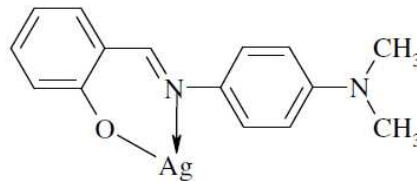
Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör, molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik -OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı Şelat halkaları ortaya çıkar ki, bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır (Öztürk, 1998).

1.2.9. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması

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-N-O, N-N-N-N donör atom sistemine sahip olanlardır. Bu türden Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerine ait örnekler aşağıda gösterilmiştir.

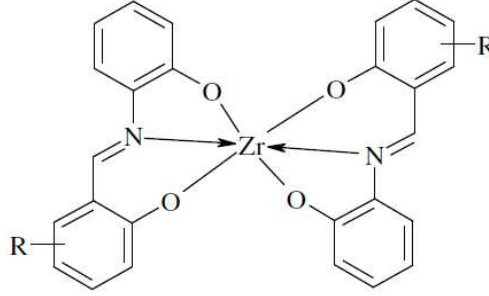
1.2.9.1. N-O Tipi Schiff Bazları

Salisilaldehit ile *p*-N,N'-dimetilanilininin oluşturduğu N-O tipindeki Schiff bazı iki dişlidir ve Ag^+ iyonu ile 1:1 kompleks oluşturur (Erk ve Baran, 1990).



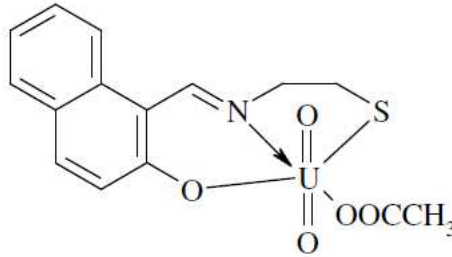
1.2.9.2. O-N-O Tipi Schiff Bazları

o-hidroksianilin ile salisilaldehitten türeyen Schiff bazı üç dişli koordinasyon özelliğindedir. Zirkonyum metali ile 2:1 oranında reaksiyon vererek kompleks oluşturur. Zirkonyum kompleksinin tahmin edilen geometrisi aşağıdadır (Nath ve Yadav, 1995).



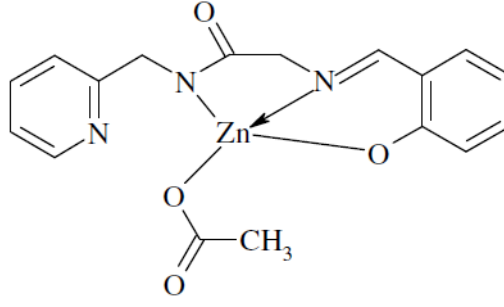
1.2.9.3. O-N-S Tipi Schiff Bazları

2-hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoetantiyolden oluşan üç dişli ve dibazik özellik taşıyan Schiff bazı bu gruba örnek verilebilir (Syamal ve Singhal, 1981).



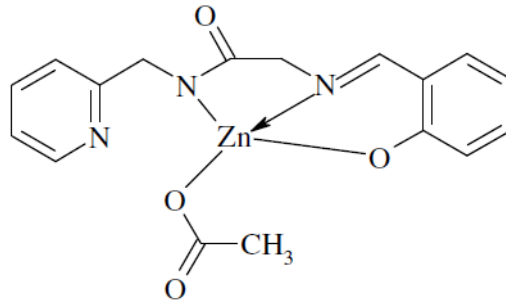
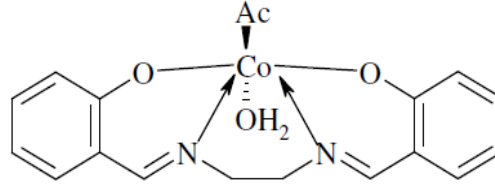
1.2.9.4. N-N-O Tipi Schiff Bazları

N-(glisil)-pikolilamin ile salisilaldehitten oluşan ürün N-(salisilideniminoaset) α -pikolil bileşiğinin bir Zn^{2+} tuzu ile verdiği şelat N-N-O tipi Schiff bazı komplekslerine örnektir (Yüksel ve Bekaroğlu, 1982).



1.2.9.5. O-N-N-O Tipi Schiff Bazları

Süstitüe salisilaldehitten türeyen Schiff bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi salen'dir. Etilendiamin ile salisilaldehitin kondenzasyon ürünü olan salen, Co^{2+} ile asetohidrato-N,N'-etilenbis(salisilideniminato)kobalt(II) kompleksini verir. Bu bileşiklerin hemen hepsi dört dişli özellik gösterir ve d-elementleri dışındaki bazı metallerle de kompleksler oluşturabilir (Fontaine, 1994).



Yapısında -N=N- grubu bulunduran organik bileşiklere azo bileşikleri denir. Azo bileşikleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir.

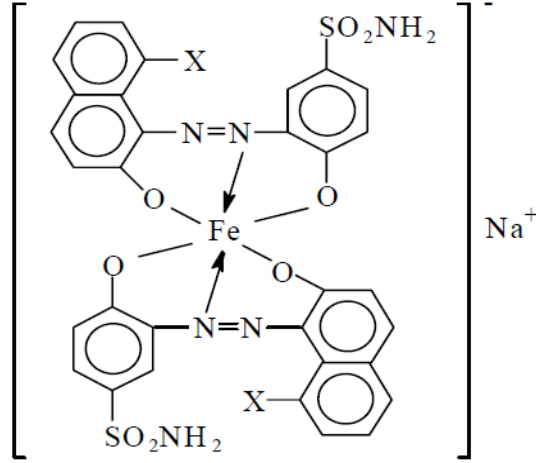
1. R ve R' alifatik olan alifatik azo bileşikleri
2. R, alifatik, R' aromatik olan karışık azo bileşikleri
3. R, R' nün her ikisi aromatik olan, aromatik azo bileşikleri
4. Bir amino grubu bulunan, aromatik azo bileşikleri

5. Bir hidroksi grubu bulunan, aromatik azo bileşikleri

Son iki grup, azo boyalarının büyük bir kısmını meydana getirir (Millar ve ark., 1966).

Aromatik azo bileşikleri, aromatik diazonyum tuzlarının başka bir aromatik bileşikle kenetlenmesiyle elde edilirler.

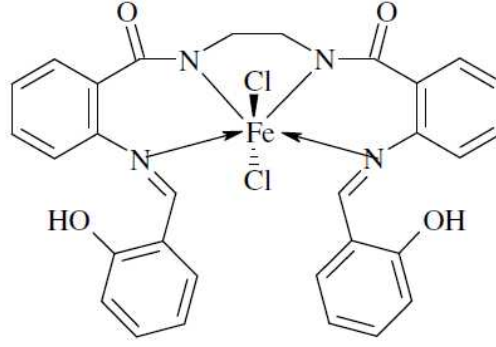
Diazonyum tuzları, azo bileşiklerinin elde edilişi için önemli ara ürünlerden olup, aromatik bileşiklerle verdikleri kenetlenme reaksiyonları sonucunda azo bileşiklerini oluştururlar. Sekonder ve tersiyer yapıya sahip aminler direkt olarak diazolanamadığından, diazolanacak aromatik amin primer yapıda olmalıdır (Oskay, 1975). Aşağıda verilen koordinasyon bileşikleri Azo grubu koordinasyon bileşiklerine örnek gösterilebilir (Freeman, 1993).



X= H, NHAc

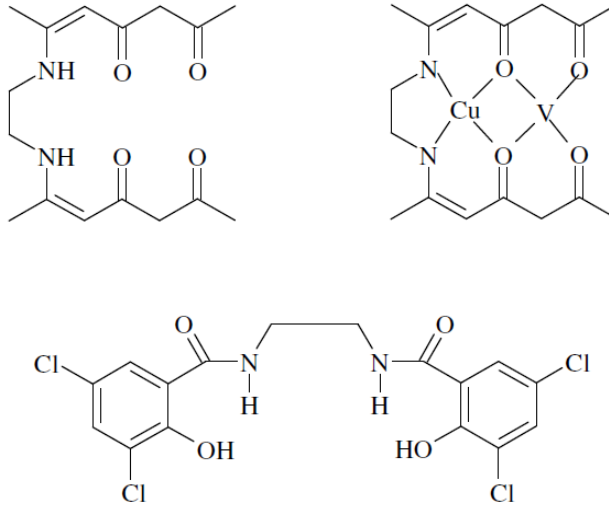
1.2.9.6. N-N-N-N Tipi Schiff Bazları

Bu gruba N,N'-bis(2-aminobenzoil)etilendiamin ile salisilaldehitten oluşan N,N'-bis(2-salisilideniminobenzoil)etilendiamin'in Fe²⁺ kompleksi örnek olarak verilebilir (Okur ve Bekaroğlu, 1981).



1.2.9.7. Compartmental 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. Bu tip ligandlar 1,3,5-triketonların α,ω -etilendiaminlerle kondenzasyonu sonucu elde edilebilir (Koç, 2006).



1.2.10. Schiff Bazı-Metal Komplekslerinin Sentezi

MNO₂ veya MN₄ koordinasyon küresini içeren metal-şelat komplekslerinin sentezinde üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar:

- Metalsel tuz ile Schiff bazının direkt etkileşmesi
- Aldehit, amin ve metal tuzunun template kondensasyonu
- Aldehidato komplekslerinin aminlerle reaksiyonu, şeklinde açıklanabilir.

Ayrıca elektrokimyasal yöntemlerle de metallerin susuz ortamda anodik yükseltgenmesiyle komplekslerin sentezi mümkündür. Metal asetatlar, alkolde çözünebildiklerinden ve orta kuvvette zayıf asit tuzu olduklarından dolayı en uygun reaktantlardır. Bunların yerine metal nitrat ve klorürlerin kullanımı da mümkündür. Schiff bazlarının sentezinde çözücü olarak mutlak alkol, aseton, asetonitril, eterler, tetrahidrofuran ve bu çözücülerin karışımları kullanılabilir (Duman, 2007.).

1.2.10.1. Schiff Bazlarının Co^{+2} Kompleksleri

1933 yılında Pfeiffer hazırlamış olduğu bazı Schiff bazı Co^{+2} komplekslerinin açık havada bekletilmesi ile renginin kırmızıdan siyaha kaydığını ifade etti. 1938 yılında Pfeiffer ile aynı laboratuarda çalışan Tsumaki, bu bileşiklerin renk değiştirme nedeninin maddenin oksijen absorblamasına bağlı olduğunu ve maddenin CO_2 buharında ısıtılması ile oksijenin uzaklaştığını açıkladı. Bu tarihten sonra Schiff bazlarının Co^{+2} kompleksleri en çok çalışılan potansiyel oksijen ayırıcı ve taşıyıcı maddeler olarak büyük ilgi çekmeye başladı.

Komplekslerin oksijen taşıma kapasitesi, fiziksel durumlarına ve yapılarına bağlıdır. Bazı kompleksler hiç oksijen taşımazken bazıları μ -peroksi bileşikleri oluşturarak iki Co atomu bir O_2 molekülü bağlayabilmektedir. Basıncın artması ve sıcaklığın düşürülmesi ile bağlanmada artış olmaktadır. Ayrıca moleküler oksijen bağlanması CHCl_3 , toluen, aseton ve THF gibi çözücülerde azalmakta veya kaybolmaktadır (Duman, 2007).

1.2.10.2. Schiff Bazlarının Ni^{+2} Kompleksleri

Schiff bazlarının Ni^{+2} kompleksleri antibakteriel aktivite göstermektedir. Ni^{+2} , tetrahedral, karedüzlem veya oktahedral yapıda kompleksler verebilir. Koordinasyon sayısı dört olan metal komplekslerinde, tetrahedral, karedüzlem veya oktahedral yapının olup olmadığı magnetik süsseptibilite ölçümlerinden anlaşılır. $\text{Ni}^{+2} d^8$ sisteminde olduğundan, karedüzlem komplekslerde diamagnetik, tetrahedral ve oktahedral komplekslerde ise 2 elektrona eşdeğer ve paramagnetiktir. Ni^{+2} iyonları d^8 sisteminde olduğu için sp^3 hibritleşmesi yaparak tetrahedral, dsp^2 hibritleşmesi yaparak karedüzlem ve $sp^3 d^2$ hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıda kompleksler verirler. Hibritleşme türü ve kristal alan yarılımları aşağıda verilmiştir (Işıklan, 1997).

1.2.10.3. Schiff Bazlarının Zn^{+2} Kompleksleri

Schiff bazlarının Zn^{+2} kompleksleri antibakteriyel aktivite gösterdiklerinden dolayı bu kompleksler hakkındaki araştırmalar artmaktadır. Zn^{+2} iyonu birçok biyolojik proseste çok önemli roller oynar. Zn^{+2} içeren bilinen yaklaşık yirmi enzimin büyük bir kısmı hidroliz reaksiyonlarında yer alırlar. Bu sistemlerde Zn^{+2} iyonları donör atomlarla (N ve O gibi) dörtlü koordine olurken koordinasyon geometrileri yalnızca tetrahedral (pseudo tetrahedral) yapıdadır (Işıklan, 1997).

Zn^{+2} iyonları d^{10} sistemindedir ve sp^3 hibitleşmesi yaparak tetrahedral yapıda, $sp^3 d^2$ hibitleşmesi yaparak oktahedral yapıda kompleksler oluşturabilir.

1.2.11. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları

Koordinasyon bileşiklerindeki sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil sektöründe boyarmadde olarak kullanılmaktadır (Serin, 1980).

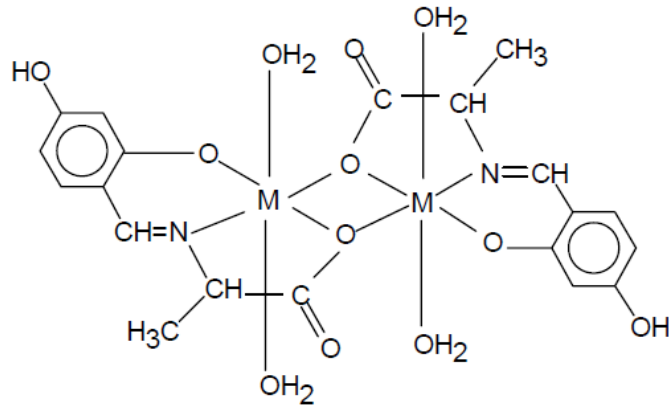
Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovil ve ark., 1982; West ve Pannell, 1989). Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında (Singh ve Rana, 1986), bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak (Trafder ve Miah, 1986) kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım alanında, polimer teknolojisinde polimerler için antistatik madde olarak (Allan ve ark., 1992) ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak sanayinde, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde (Öztürk, 1998) ve daha birçok sanayi dalında kullanılırlar. Bazı geçiş metallerinin nükleolitik aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir. Bu redoks aktif bileşikler, fizyolojik pH ve sıcaklıkta DNA moleküllerinin fosfodiester iskeletini kırmaktadırlar (Sigman ve ark., 1979; McLachlan ve ark., 1996).

Cu(II) kompleksleri biyolojik aktivite bakımından oldukça önemlidir ve antitümör, antiviral ve antiinflamatuvar ajanları olarak bilinmektedirler. Özellikle Schiff baz ligandlarından oluşturulan Cu(II) kompleksleri, biyolojik bakır sistemlerinin fiziksel

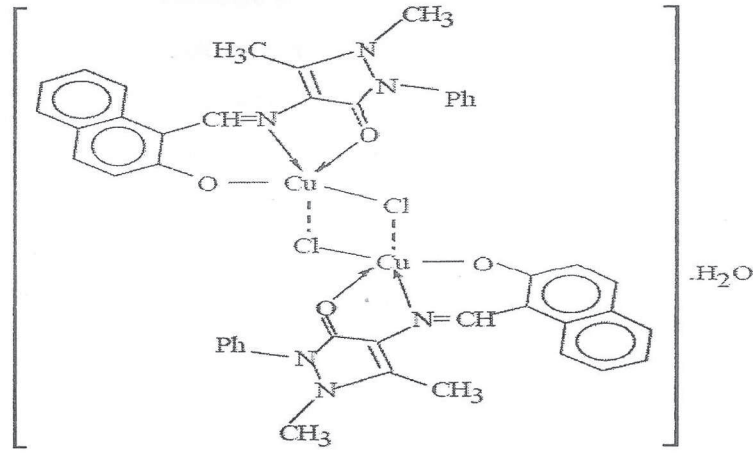
ve kimyasal davranışlarının incelenmesinde önemli model bileşikler olmuşlardır (Reddy ve Reddy, 2000).

1,10-Fenantrolin'in Cu(II) kompleksi etkili bir şekilde nükleolitik aktivite gösteren ilk sentetik geçiş metal kompleksidir (Pope ve Sigman, 1984). Bleomisin (Kane ve Hecht, 1994), pirol (Borah ve ark., 1998), tiyoeter (Dülger ve ark., 2000), oksim (Sağlam ve ark., 2002), peptit (Garcia ve ark., 2003), imidazol (Gonzalez-Alvarez ve ark., 2002), gibi bazı ligandların da bakır kompleksleri DNA-yarıcı aktivite göstermektedirler.

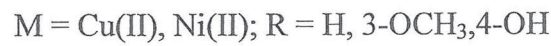
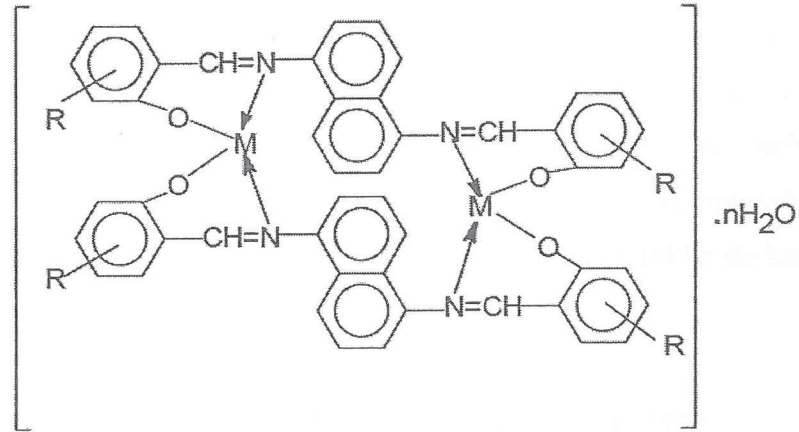
Ayrıca salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin kondenzasyonundan oluşan NR ve N-Ar salisilidenaminler çok komplike bir sistem olan pridoksal ve B₁ vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı bir modeldir (Murty ve Reddy, 1981). Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde ligant olarak kullanılan Schiff bazları konusunda birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduğundan boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır (Serin, 1980). Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill ve ark., 1982,1984 ; West ve Panel, 1989). Aşağıda verilen koordinasyon bileşikleri Schiff bazı grubu koordinasyon bileşiklerine örnek verilebilir.



Şekil 20. Antikanser aktivite gösteren Schiff bazı kompleksleri (Zishen ve ark., 1990).



Şekil 21. Schiff bazı ligandının binükleer Cu(II)kompleksi (Tümer ve ark., 1996).



Şekil 22. Tetradentat schiff bazlarının binükleer kompleksleri (Köksal ve ark., 1996).

1.2.12. Uygulanan Analiz Yöntemleri

1.2.12.1. Elementel Analiz

Bütün kimyasal bileşikler elementlerden oluşmuştur. Bu nedenle bir örneğin nicel ve nitel elementel analizi, bileşimini ve yapısını aydınlatmak için yaygın olarak kullanılır. Ligand ve komplekslerin incelenmesinde, sentez ve karakterizasyonda da bu analizlerden yararlanır. Bu amaçla değişik analiz yöntem ve teknikleri geliştirilmiştir. Element ve örneğin özelliklerine göre uygun yöntem tercih edilir.

1.2.12.2. Magnetik Susseptibilite Ölçümleri

Magnetik suseptibilite maddelerin manyetik alanda polarlaşması olarak tanımlanabilir. Manyetik alanda maddeler paramanyetizma ve diyamanyetizma diye iki türlü özellik gösterirler. Yarı dolu orbitallerdeki elektronların spinleri çiftleştiğinde diamanyetizma aksi halde paramanyetizma oluşur (Bekaroğlu, 1972).

Magnetik susseptibiliteyi ölçmek için çeşitli yöntemler vardır. Gouy metodu yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu metod; homojen olmayan manyetik alanın, numuneye uyguladığı kuvvetin tartım tekniği ile ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Manyetik alanda paramanyetik maddelerin ağırlığı artarken, diamanyetik maddelerin ağırlığı değişmez veya azalır (Duman, 2007)

1.2.12.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Kontrollü şartlarda sıcaklığa bağlı olarak kütledeki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TGA deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Ligand ve komplekslerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. TGA ile bir numunenin % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca uygun değerlendirme tekniklerinden yararlanarak ligand ve komplekslerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir (Duman, 2007.)

1.2.12.4. Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Çeşitli kimyasal bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında etkili olan NMR tekniği hidrojen, karbon gibi atomların çekirdekler üzerine kurulmuştur. Bu çekirdekler birçok inorganik ve koordinasyon bileşiklerinin de yapısında bulunur.

Bu metotla bir molekülde hidrojen ihtiva eden grupların sayıları yanında buna komşu aolan gruplar da tespit edilmektedir. Az da olsa kantitatif amaçlar için de kullanılmaktadır. Kantitatif amaçlarda az kullanılmasının nedeni çok pahalı ve ancak yüzde 5-10'luk numunelere uygulanabilir olmasıdır. Metodun dezavantajı katı, çözünürlüğü akıcılığı az olan numunelere uygulanamamasıdır (Duman, 2007.).

1.2.12. 5. İnfrared Spektroskopisi (IR)

İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi yöntemidir. Homonükleer (N_2 , O_2 , Cl_2 vb.) ve dipol momenti olmayan moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorplar ve infrared spektrumu verir (Duman, 2007.) İnfrared spektroskopisi daha çok yapı analizinde kullanılır ve çoğu kez elektronik ve NMR spektroskopileriyle birlikte uygulanır. Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır. Bir maddenin infrared spektrumu, ultraviole spektrumuna göre karışıktır. Bunun nedeni moleküllerde birçok titreşim merkezlerinin olması ve her titreşimi uyaran infrared ışınlarının farklı dalga boylarında absorplanmasıdır. Molekül içindeki atomların titreşimleri sırasında atomlar arasındaki uzaklık devamlı büyüyüp küçüldüğünde, iki atom arasında titreşim halinde bir elektriksel alan meydana gelir. Bu titreşim infrared ışının elektriksel alanının titreşimine uyunca ışın absorplanır ve ışını absorplayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha da asimetrik olur ve dipol momenti büyür, buna karşılık N_2 , O_2 , Cl_2 gibi moleküller de dipol momenti değişmesi olmadığından bunlar infrared ışınlarını absorplamazlar (Duman, 2007).

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

İlk kez 1864'te H. Schiff tarafından primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff bazları (iminler) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin sentezleri ve yapılarının aydınlatılması ile ilgili çalışmalar 1940'lı yıllarda başlamıştır. Literatür tarandığında Schiff bazları ve bunların kompleksleri ile ilgili olarak son beş yılda onbeş binden fazla çalışma yapıldığı görülmektedir. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

N,N'-Dietil-*p*-fenildiamin türevleri ile Salisilaldehitin kondenzasyonu sonucu oluşan Schiff bazlarını sentezlemişler ve bunların deri yüzeyini tahriş edici özellikleri ile fotoğraf alanında kullanılabilirliğini incelemişlerdir (Zhurin, ve ark., 1963).

Salisilaldehit türevleri ve aminoalkol'den sentezlenen binükleer Cu^{+2} Schiff bazı komplekslerinin yapılarını ve spektroskopik özelliklerini incelemişlerdir. Bu komplekslerin kararlılığının köprüyü oluşturan gruplara bağlı olarak değiştiğini ifade etmişlerdir. İki Cu^{+2} iyonu arasında fenolik oksijenin köprü olduğu zamanki kararlılık durumdan farklılık göstermektedir (Yamada ve ark., 1967).

Salisilaldehit'in etilendiamin, propilendiamin, bütandiamin ve sikloheksandiamin ile reaksiyonundan N,N'-diamin yapısındaki Schiff bazlarını sentezlemişler ve bu ligandların uranil metali ile komplekslerini hazırlamışlardır (Pasini ve ark., 1972).

Salisilaldehit ile anilin halkasında çeşitli sübstitüentler taşıyan Salisilaldehit anilleri sentezlemişlerdir. Bu imin bileşiklerinin polografi ve siklik voltametre ile asetonitrilde elektrokimyasal çalışmalarını yapmışlardır (Kuder ve ark., 1975)

5-Klorsalisilaldehit ve 5-bromsalisilaldehit ile anilinden türemiş çift dişli monobazik N ve O donör atomu içeren Schiff bazlarının VO(IV) komplekslerinin manyetik ve spektral özelliklerini incelemişlerdir. Komplekslerin kare-piramidal yapıda olduklarını önermişlerdir (Syamal ve Kale, 1977).

Poliaminlerin salisilaldehitlerle kondenzasyonundan yeni Schiff bazlarını ve binükleer Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Co^{+2} komplekslerini sentezleyerek, Cu^{+2} kompleksinin kristal yapısının kare düzlem ile tetrahedral arasında bir yapıya sahip olduğunu göstermişlerdir (Hasty ve ark., 1978).

Sübstitüe aromatik aldehit ile sübstitüe aromatik primer aminden meydana gelen imin bileşiklerini sentezleyerek, bunların $eddCu^{+2}$ komplekslerini hazırlamışlardır (Ovchinnikov ve ark., 1984).

Salisilaldehit türevleri ve 2-hidroksi-1-naftaldehitin *o*-aminofenol ile kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazlarının Zr^{+4} iyonu ile metal şelatlarını sentezlemişlerdir. Bu komplekslerde Schiff bazları üç dişli ligandlar gibi davranarak koordinasyonun O-N-O donör sistemiyle gerçekleşmiştir. Kompleksler değişik reaksiyon ortamlarında 1:1 ve 1:2 metal:ligand oranında sentezlenmiş ve sentezlenen komplekslerin monomer yapıda ve diamagnetik olduğunu tespit etmişlerdir (Syamal ve Kumar, 1985).

Katekol ve 2,3-dihidroksi naftalin'in Cu^{+2} ve Ni^{+2} metalleriyle etilendiamin veya propilendiamin ile reaksiyonundan template etki ile sentezleri yapılmış, daha sonra bu bileşikler 2-hidroksi-1-naftaldehit ile reaksiyona sokularak Schiff bazı kompleksleri sentezlenmiştir. 2-Hidroksi-1-naftaldehit'in etilendiamin veya propilendiamin ile koordinasyonu sonucunda bidentat bir ligand gibi davrandığı tespit edilmiştir. Bunun yanında 2-hidroksi-1-naftaldehit üzerindeki hidroksil gruplarının koordinasyona katılmadığı belirlenmiştir (Thaker ve Thaker, 1986).

Salisilaldehit'in 4-konumundaki hidroksi grubuna alifatik veya aromatik alkil gruplarını bağlayarak aldehit ve keton türevlerini sentezlemişler. Bunları süstitüe alifatik ve aromatik uzun zincirli primer aminler ile etkileştirerek imin bileşiklerini elde etmişler, bunların polimerik Cu^{+2} komplekslerini hazırlamışlar ve bakır tayinini kantitatif analiz ile belirlemişlerdir (Carfagna ve ark., 1987).

Salisilaldehit ile *o*-toluidin, 2-metoksianilin ve 2-nitroanilin kullanılarak elde ettikleri Schiff bazlarının, elektrokimyasal teknikleri kullanarak korozyonu önleyici özelliklerini incelemişlerdir. N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin, N-(2-metilfenil)salisilaldimin, N-(2-metoksifenil)salisilaldimin ligandlarının çok iyi anodik inhibitör olarak kullanılabileceğini gözlemlemişlerdir. N-(2-nitrofenil)salisilaldiminhidroklorür hariç diğerlerinin N-(2-metoksifenil)salisilaldimin > N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin > N-(2-metilfenil)salisilaldimin sırasına göre korozyon önleyici etki gösterdiklerini söylemişlerdir (Emregül ve Atakol, 2003).

2-[4 (florofenil) imino metilen] fenolün (FPIMP), NaOCl ve hava oksijeni ile bazik ortamda 60-90 °C arasında gerçekleşen oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun kosullan incelenmiş ve oligo-2-[4 (florofenil) imino metilen] fenol sentezlenmiştir. Ürün 1H -NMR, FT-IR, UV Vis, Boyut Eleme Kromatografisi (SEC) ve elemental analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. OFPIMP 'ün uygun reaksiyon şartlarında hava oksijeni ile %62, NaOCl ile % 97.7 verimde sentezlendiği belirtilmiştir. TG ve TG-DTA analizleri ile OFPIMP ve oligomer metal komplekslerinin monomerden, termooksidatif bozunmaya karşı daha dirençli oldukları saptanmıştır (Gül ve Kaya, 2004).

Bakır (II) kompleksini Schiff bazları kullanarak sentezlemiş ve yapısını X-Işınları, elektron spektroskopisi, IR ve elektron paramanyetik spektroskopisi kullanarak aydınlatmıştır. Schiff baz ligandını, 2-pridinkarboksaldehid N-oksit ile dipropilentriamin (L¹) ve trietilentetramin (L³) reaktiflerinin reaksiyonuyla elde etmiştir. [CuL²](ClO₄)₂ kompleksinin yapısı aydınlatılmıştır (Boca ve ark., 2005).

Salisilaldehit ve etilendiamin ile sentezlenen Schiff bazı monomerinin 75-95°C arasında NaOCl oksitlendiricinin etkisi ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonunu gerçekleştirmişler. Monomer ve polimer IR, UV Vis, ¹H NMR, ¹³C NMR ve elemental analiz ile karakterize edilmiştir (Özbülbül ve ark., 2006).

3-karboksi-5-metil-salisilidenanilin bileşiminin ne tür molekül içi hidrojen bağı (O-H...N), (O...H-N+) yaptığını ve dötero-kloroformda hangi tautomerik formun baskın olduğunu belirlemek için ¹H ve ¹⁵N-NMR tekniklerini kullanmışlardır (Golubev ve ark.,2007).

4-Hidroksisalisiliden-p-aminoasetofenonoksim ligandını sentezledikten sonra bu ligandın Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² metalleri ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligand ve Komplekslerin yapılarını, elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Bütün komplekslerde Schiff bazlarının metal iyonuna imin azotu ve karbonil oksijeninden bağlanarak iki dişli şelat olarak davrandığını ve yine bütün komplekslerde M:L oranının 1:2 olduğunu görmüşlerdir. Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin dört koordinasyonlu tetrahedral yapıya sahip olduğunu belirlemişlerdir (Canpolat ve ark., 2007).

Etilendiamin, 2-hidroksinaftaldehit ve 2,4-pentadion karışımından elde ettikleri Schiff bazı ligandları ile Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² asetat tuzlarını kullanarak kompleks oluşturmuşlar, daha sonra bu kompleksleri alkol ortamında çözerek yine alkolde çözdükleri 2,2-bipiridin ve 1,10-fenantrolin bileşiklerini ayrı ayrı karıştırıp yeni kompleksler elde etmişlerdir. Ligand ve komplekslerin yapılarını IR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite ve kondüktometri yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Ayrıca bileşiklerin antimikrobiyal aktivitelerine bakmışlardır. Komplekslerinin dört koordinasyonlu karedüzlem yapıya sahip olduğunu belirlemişlerdir (Osovole ve ark., 2008).

{ 1-[(2-hidroksi-naftalen-1-ylmetilene)-amino]-4-fenil-2-thioxo-1,2-dihidro-pirimidin-5-yl}-fenil-metanone, bileşimini sentezlemişler ve bu ligandın Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), ve Cd(II) asetat tuzları ile komplekslerini hazırlamışlar. Ligand ve komplekslerin yapılarını, elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile aydınlatmışlardır.

Elementel analiz ve manyetik süsseptibilite ölçümleri sonucunda metal komplekslerinin oktahedral ve karedüzlem yapıda olduklarını bulmuşlardır (Sönmez, ve ark., 2009).

N,N'-bis (4-nitro benzaldehyde) ethylenediamine ve N,N'-bis (acetophenone) ethylenediamine, bileşiklerini sentezlemişler ve bu ligandların Zn(II), ve Cd(II) komplekslerini hazırlamışlar. Ligandların ve komplekslerin yapılarını, elementel analiz, IR, ¹H-NMR, UV-Vis, Floresans spektrometresi, MS, X-ray, ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Ayrıca bileşiklerin biyolojik aktivitelerine bakmışlardır.

Bu çalışmalar sonucunda metal komplekslerinin tetrahedral yapıda olduklarını bulmuşlardır (Prakasha ve ark., 2010)

Glycyl-glycine ve o-phthalaldehyde, bileşiklerinin kondenzasyonu ile oktadentat N₄O₄ tipi yeni bir Schiff bazılıgandı sentezlemişler ve bu liganın Co(II), Ni(II), Cu(II)ve Pd(II) komplekslerini hazırlamışlar. Ligand ve komplekslerin yapılarını, elementel analiz, kondüktometriölçümleri, manyetik moment, IR,¹H-NMR,¹³C-NMR, ESR, elektronikspektroskopisi ve TGA ölçümleri yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Ayrıca bileşiklerin antibakteriyel aktivitelerine bakmışlardır (Geeta ve ark., 2010).

2-amino-3-formylchromone ile (R)-2-amino-2-phenylethanol, bileşiklerinin kondenzasyonu ile yeni bir Schiff bazı ligandı sentezlemişler ve bu liganın Cu(II)ve Zn(II) komplekslerini hazırlamışlar. Ligand ve komplekslerin yapılarını, elementel analiz, kondüktometriölçümleri, manyetik moment, IR,elektronikspektroskopisi¹H-NMR,¹³C-NMR,³¹P-NMRve EPR, ölçümleri yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Ayrıca bileşiklerin DNA bağlanmaçalışmalarını dayapmışlardır (Arjmand, F., 2011)

Literatürde yapılan çalışmalarda Schiff bazı ligandı ve komplekslerinin karakterizasyonlarını; X-ışını difraksiyonu, elementel analiz, kütle spektrumu, infrared spektroskopisi (IR), nükleer magnetik rezonans spektroskopisi (¹H ve ¹³C-NMR), elektronik spektroskopi (UV-Vis), elektronik spin rezonans (ESR), manyetik süsseptibilite, elektriksel iletkenlik, molar iletkenlik, termal analiz (TGA ve DTA) kullanarak yapmışlardır.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. IR spektrumları Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analiz Laboratuvarı'nda Perkin Elmer Spectrum One spektrofotometresi ile 4000-400 cm^{-1} aralığında alındı.
2. Sentezlenen bileşiklerin elementel analizleri Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda LECO-932 CHNSO model elementel analizi cihazı ile yapıldı.
3. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analiz Laboratuvarları'nda Bruker (400 MHz) marka NMR cihazı ile alındı.
4. Magnetik duyarlılık ölçümleri Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analiz Laboratuvarı'nda Sherwood Scientific cihazı ile alındı.
5. UV-Vis spektrumları Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analiz Laboratuvarı'nda Perkin Elmer Lambda 35 UV-Vis spektrometresi ile 800-200 nm aralığında alındı.
6. TGA eğrileri Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analiz Laboratuvarı'nda Shimadzu TGA-50 model termal analiz cihazı kullanılarak yapıldı.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

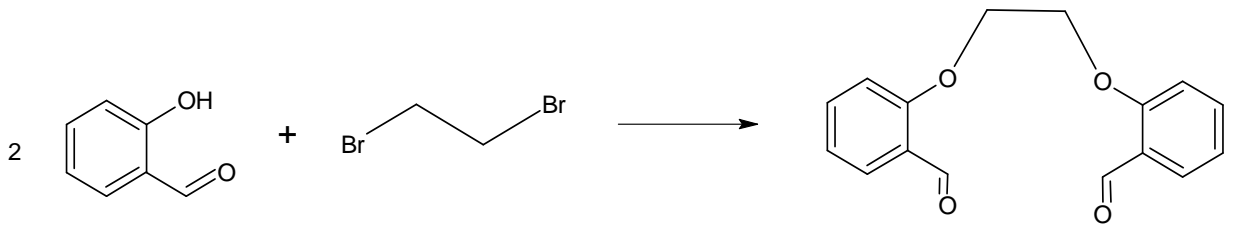
1. 2-hidroksibenzaldehit, 2,2'-[etan-1,2-diilbis(oksi)]dibenzaldehit sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
2. Na_2CO_3 , 2,2'-[etan-1,2-diilbis(oksi)]dibenzaldehit sentezinde kullanılmıştır. Carlo Erba firmasından temin edilmiştir.
3. 1,2-dibromoetan, 2,2'-[etan-1,2-diilbis(oksi)]dibenzaldehit sentezinde kullanılmıştır. Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.
4. 2-aminofenol, ligandın (LH_2) sentezinde kullanılmıştır. Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.
5. Kompleks sentezinde kullanılan metal asetat tuzlarından $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Alfa Aesar firmasından, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ise Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

6. DMF, mutlak etil alkol ve su komplekslerin ve ligandın sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır.

7. 3.3. Deneysel Kısım

3.3.1. 2,2'-[etan-1,2-diilbis(oksi)]dibenzaldehit Sentezi

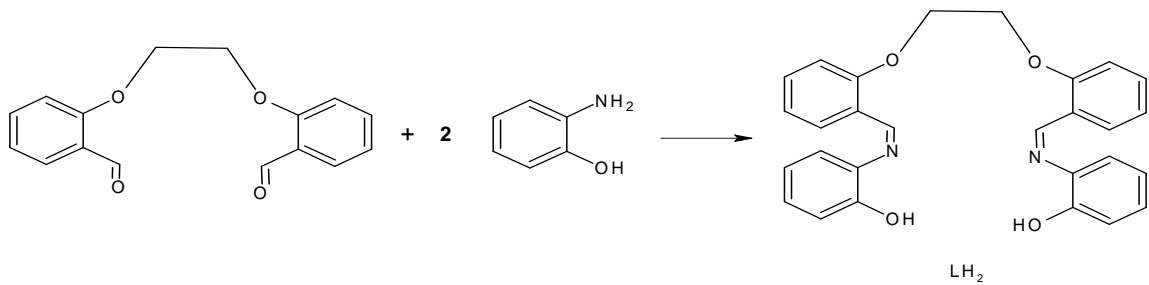
2-hidroksibenzaldehit (0.12 g, 1.00 mmol) DMF'de çözüldü, üzerine Na₂CO₃ (0.11 g, 1.00 mmol) ilave edildi ve 5 saat karıştırıldı. Karışım üzerine 1,2-dibromoetan (0.09 g, 0.50 mol) yavaş yavaş ilave edildi ve 24 saat reflaks yapıldı. Bileşik oda şartlarına soğutuldu, buzlu su üzerine döküldü ve 1 gece buzdolabında bekletildi. Beyaz renkli bir madde çöktü. Katı ürün süzülerek ayrıldı su ile yıkanarak kurutuldu.



Şekil 23. 2,2'-[etan-1,2-diilbis(oksi)]dibenzaldehit'in sentezi

3.3.2. Ligand'ın Sentezi (LH₂)

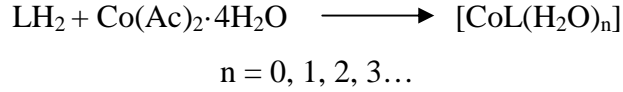
Oluşan 2,2'-[etan-1,2-diilbis(oksi)]dibenzaldehit (0.27 g, 1.00 mmol) bileşiği 2 ağızlı bir reaksiyon balonuna bırakıldı, üzerine 20-30 mL kadar mutlak etil alkol ilave edildi. Bu bileşik üzerine 2-aminofenol (0.22 g, 2.00 mmol)'un mutlak etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. IR ile C=O piki takip edildi ve reaksiyonun bitip bitmediğine karar verildi.



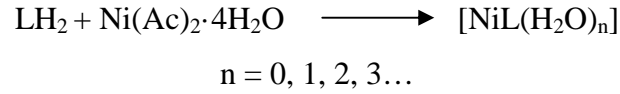
Şekil 24. Ligandın (LH₂) sentezi

3.3.3. Kobalt Kompleksi'nin Sentezi [CoL(H₂O)₂]

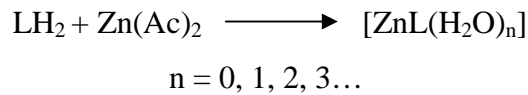
Ligand (LH₂) (0.45 g, 1.00 mmol) kuru etil alkolde (15 mL) ısıtılarak çözüldü ve bir reaksiyon balonuna bırakıldı. Bu çözeltiliye (0.25 g, 1.00 mmol) kobalt(II)asetattetrahidrat'ın 15 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 10 saat devam edildi. Oluşan renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Su ile yıkandı, aseton ve su (1:5) ile kristallendirme yapıldı.

**3.3.4. Nikel Kompleksi'nin Sentezi [NiL(H₂O)₂]**

Ligand (LH₂) (0.45 g, 1.00 mmol) kuru etil alkolde (10 mL) ısıtılarak çözüldü ve bir reaksiyon balonuna bırakıldı. Bu çözeltiliye (0.25 g, 1.00 mmol) nikel(II)asetattetrahidrat'ın 10 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 12 saat devam edildi. Oluşan renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Su ile yıkandı, anason ve su (1:5) ile kristallendirme yapıldı.

**3.3.5. Çinko Kompleksi'nin Sentezi [ZnL(H₂O)₂]**

Ligand (LH₂) (0.45 g, 1.00 mmol) kuru etil alkolde (20 mL) ısıtılarak çözüldü ve bir reaksiyon balonuna bırakıldı. Bu çözeltiliye (0.18 g, 1.00 mmol) çinko(II)asetat'ın 10 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 15 saat devam edildi. Oluşan renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Su ile yıkandı aseton ve su (1:5) ile kristallendirme yapıldı.



BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Ligand ve Komplekslerin Karakterizasyonu

LH₂ ligandının ve komplekslerinin analitik ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 3. LH₂ ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	μ_{eff} (B.M)	Verim (%)	ElementEL Analizi, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
LH ₂	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₄	452.50	Açık Sarı	—	70	(72.56) 74.25	(5.06) 5.30	(5.98) 6.18
[Co(L)(H ₂ O) ₂]	CoC ₂₈ H ₂₆ N ₂ O ₆	545.45	Koyu Kiremit	4.50	82	(64.77) 61.65	(4.98) 4.77	(4.07) 5.13
[Ni(L)(H ₂ O) ₂]	NiC ₂₈ H ₂₆ N ₂ O ₆	545.21	Açık Kahve	3.11	93	(64.78) 61.65	(4.98) 4.77	(4.75) 5.14
[Zn(L)(H ₂ O) ₂]	ZnC ₂₈ H ₂₆ N ₂ O ₆	551.92	Koyu Kahve	—	85	(61.02) 60.98	(5.04) 4.71	(5.06) 5.02

LH₂' ın KBr'de alınan karakteristik IR pikleri, C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğer pikler ise C=C ve C=O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimleridir. LH₂ ligandının IR spektrumunda fenolik –OH grubuna ait gerilme titreşimi 3407 cm⁻¹' de ve azometin grubuna ait C=N gerilme titreşim piki 1619 cm⁻¹' de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi zayıf pik halinde 3062 cm⁻¹' de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2932 cm⁻¹' de, C=C gerilme titreşimi 1593 cm⁻¹' de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1284 cm⁻¹' de görülmektedir (Çizelge 4.). Bu bandlar LH₂ ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir ve sonuçlar literatürde verilen değerlerle uyum içerisindedir (Brown, 1955, Amer ve ark., 1988).

Çizelge 4. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR spektrum verileri

Bileşik	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$
LH ₂	3407	—	1619	1284
[Co(L)(H ₂ O) ₂]	—	3300-3500	1613	1315
[Ni(L)(H ₂ O) ₂]	—	3300-3500	1604	1322
[Zn(L)(H ₂ O) ₂]	—	3300-3500	1610	1319

LH₂ ligandının Co⁺², Ni⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin KBr' de alınan IR spektrumlarında dikkate değer en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N gerilme titreşiminde ve fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Liganda imin varlığını gösteren ve 1619 cm⁻¹, de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu sırasında 1604-1613 cm⁻¹ düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir (Hundekar ve Sen 1984). Buna ilave olarak liganda 1284 cm⁻¹, de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda zayıflayarak yada omuz şeklinde başka bir pik içine kayarak 31-38 cm⁻¹ kadar yüksek frekans bölgesine kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Saxena ve Tandon 1984).

LH₂ ligandının kloroformda alınan ¹H-NMR spektrumunda 9.09 ppm'de gözlenen iki protonluk singlet -OH protonuna aittir. Ayrıca 8.15 ppm' de iki protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıda bulunan azometin CH=N protonuna aittir (Nelson ve ark 1981). -CH₂ protonuna ait tekli pik 4.53 ppm' de ve aromatik halkaya ait protonlar ise multipllet olarak 6.75-7.47 ppm' de gözlenmiştir [Çizelge 4.3.]. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ile uyum halindedir (Canpolat ve Kaya 2003).

LH₂ ligandının çinko kompleksinin kloroformda alınan ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında, liganda 9.09 ppm'de gözlenen -OH'a ait singletin kaybolduğu görülmüştür. Ayrıca liganda 8.15 ppm' de gözlenen CH=N'e ait singlet de 7.94 ppm'de gözlenmiştir. Buda metale bağlanmanın azometin azotu ve fenol oksijeni üzerinden olduğunu göstermektedir H₂O protonuna ait siglet de 3.3 ppm'de ortaya çıkmıştır (Huang ve ark., 2002). Aromatik protonlar ve -CH₂ protonunun kimyasal kayma değerleri hemen hemen ligandinkine benzer bölgelerde ortaya çıkmıştır (Çizelge 5.)

Çizelge 5. (LH₂) ligandı ve Zn⁺² kompleksinin ¹H-NMR spektrum verileri

Bileşik	$\delta(-\underline{\text{OH}})$	$\delta(\underline{\text{CH}}=\text{N})$	$\delta(\text{Arom-}\underline{\text{H}})$	$\delta(-\underline{\text{CH}}_2)$
LH ₂	9.09 (s, 2H)	8.15 (s, 2H)	6.75-7.47 (m, 16H)	4.53 (s, 4H)
[Zn(L)(H ₂ O) ₂]	—	7.94 (s, 2H)	6.70-7.43 (m, 16H)	4.50 (s, 4H)

LH₂ ligandının kloroformda alınan ¹³C-NMR spektrum değerleri ligandın yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. ¹³C-NMR spektrumunda $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}$, $\underline{\text{C}}-\text{O}$ ve $\underline{\text{C}}-\text{N}$ karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 158.69, 152.75 ve 152.26 ppm' de gözlenmiştir. 67.43 ppm' de gözlenen rezonans $-\text{CH}_2$ karbonuna aittir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 112.54-136.03 ppm' de gözlenmiştir (Çizelge 6).

LH₂ ligandının çinko kompleksinin kloroformda'da alınan ¹³C-NMR spektrumunda azometin karbonu $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}$ 164.51 ppm' de ve azot atomunun bağlı olduğu karbon $\underline{\text{C}}-\text{N}$ 158.43 ppm' de gözlenmiştir. Bu karbonların bir kaç ppm düşük alana kayması, çinkonun azometin grubunun azot atomu ile şelat oluşturmasından kaynaklanır. Ayrıca fenolik $-\text{OH}$ ' ın bağlı bulunduğu karbon $\underline{\text{C}}-\text{O}$ çinko kompleksinde daha düşük alanda (160.26 ppm) gözlenmiştir. Buda kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin çinko iyonu ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Lindoy ve ark., 1962). Diğer gruplara ait karbonların kimyasal kayma değerleri hemen hemen ligandın ki ile aynı bölgede gözlenmiştir (Çizelge 6.).

Çizelge 6. Ligand ve Zn⁺² kompleksinin ¹³C-NMR spektrum verileri

Bileşik	$\delta(\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N})$	$\delta(\underline{\text{C}}-\text{O})$	$\delta(\underline{\text{C}}-\text{N})$	$\delta(\text{Arom-}\underline{\text{C}})$	$\delta(-\underline{\text{C}}\text{H}_2)$
LH ₂	158.69	152.75	152.26	112.54- 136.03	67.43
[Zn(L)(H ₂ O) ₂]	164.51	160.26	158.43	112.74- 136.15	64.34

LH₂ ligandının komplekslerinin ölçülen manyetik duyarlılık değerleri incelendiğinde Zn⁺² kompleksinin diamanyetik özellik, Co⁺² ve Ni⁺² komplekslerinin ise paramanyetik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu değerler sırasıyla 4.50 B.M. ve 3.11

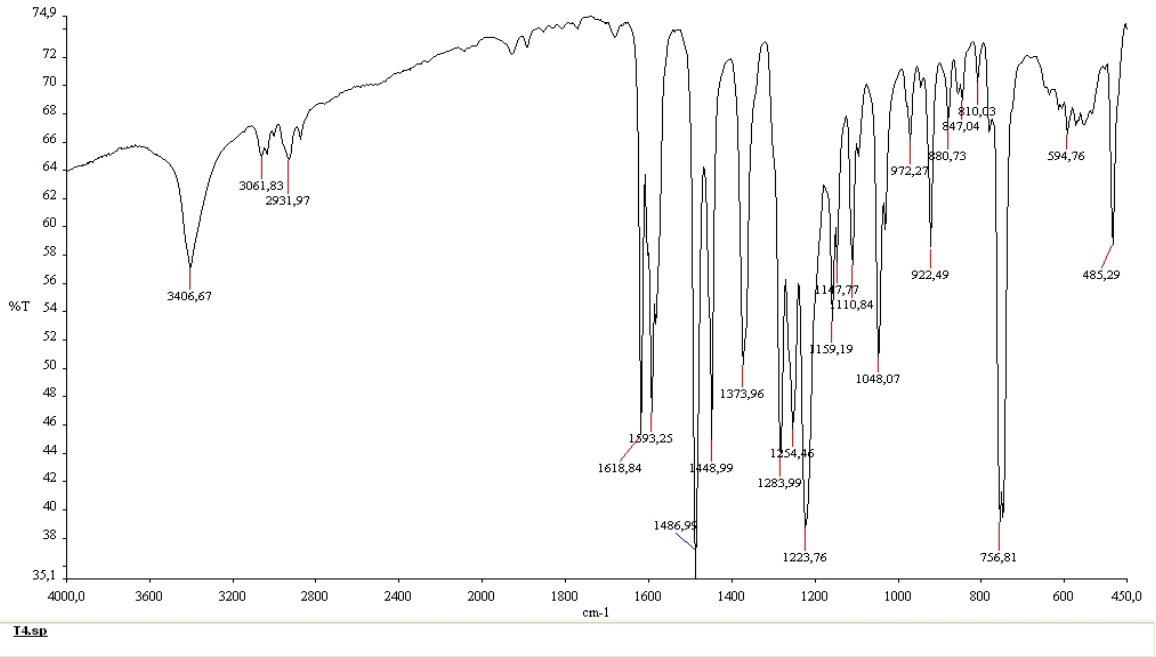
B.M.'dur (Tanaka ve ark., 1974). Paramanyetik özellik göstermeleri nedeniyle Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamamıştır.

LH_2 ligandının DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon (UV- Vis) spektrumu incelendiğinde 300-400 nm aralığında bir kısım bandlar gözlemlenmiştir. Bu bandlar aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. 355 nm' de gözlenen band azometin ($\text{CH}=\text{N}$) grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçiştir (Rsmussen ve ark., 1996).

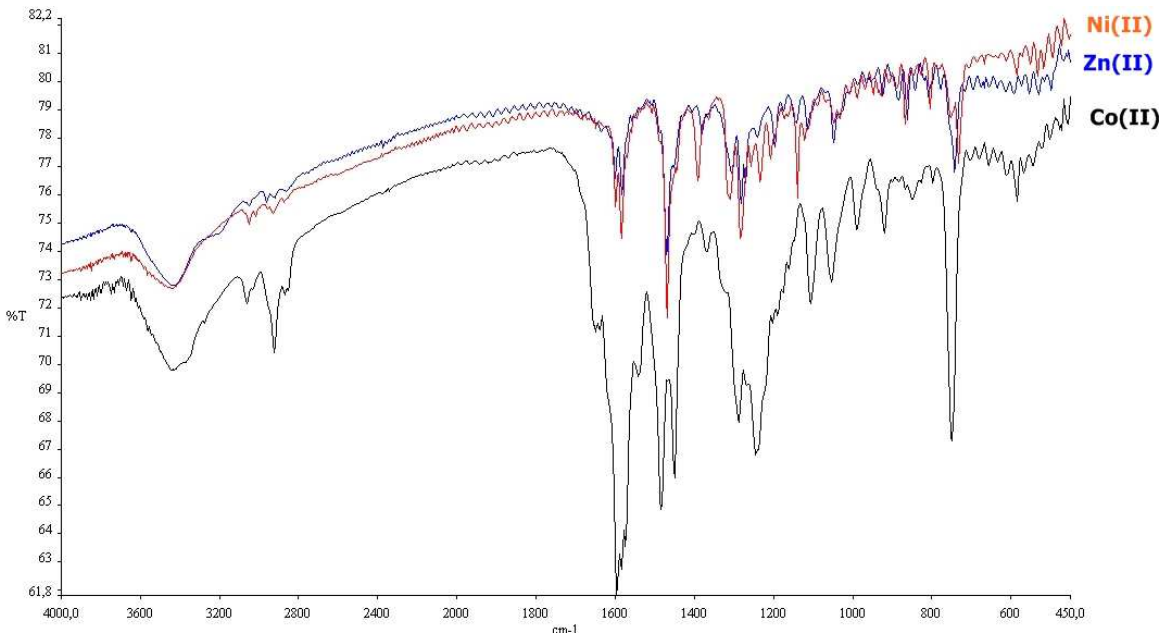
LH_2 ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. Co^{+2} (d^7) kompleksinde 255, 340 ve 453 nm'de üç adet geçiş gözlemlenmiştir. Bu geçişler sırasıyla $^4\text{A}_{2g} \leftarrow ^4\text{T}_{1g}$, $^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow ^4\text{T}_{1g}$ ve $^4\text{T}_{2g} \leftarrow ^4\text{T}_{1g}$ bandları arasındaki geçişlere ait piklerdir. Ayrıca 200-250 nm arasında gözlenen çoklu geçişler ligandın aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. Ni^{+2} (d^8) kompleksinde 260 m'de gözlenen pik $^3\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow ^3\text{A}_2$ bandları arasındaki geçişe, 345 nm'de gözlenen pik $^3\text{T}_1(\text{F}) \leftarrow ^3\text{A}_2$ bandları arasındaki geçişe ve 475 nm'de gözlenen pik ise $^3\text{T}_2(\text{F}) \leftarrow ^3\text{A}_2$ bandları arasındaki geçişe aittir (Tanabe ve Sugano, 1954). Ayrıca 200-250 nm arasında gözlenen çoklu geçişler yine ligandın aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. Zn kompleksinin d^{10} yapısından dolayı d-d geçişleri gözlenememiştir (Tümer ve ark., 1999).

LH_2 ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları, ligand ile metaller arasında 1:1 oranında olacak şekilde ürünler oluştuğunu ve komplekslerin yapısında 2 mol H_2O bulunduğunu göstermiştir.

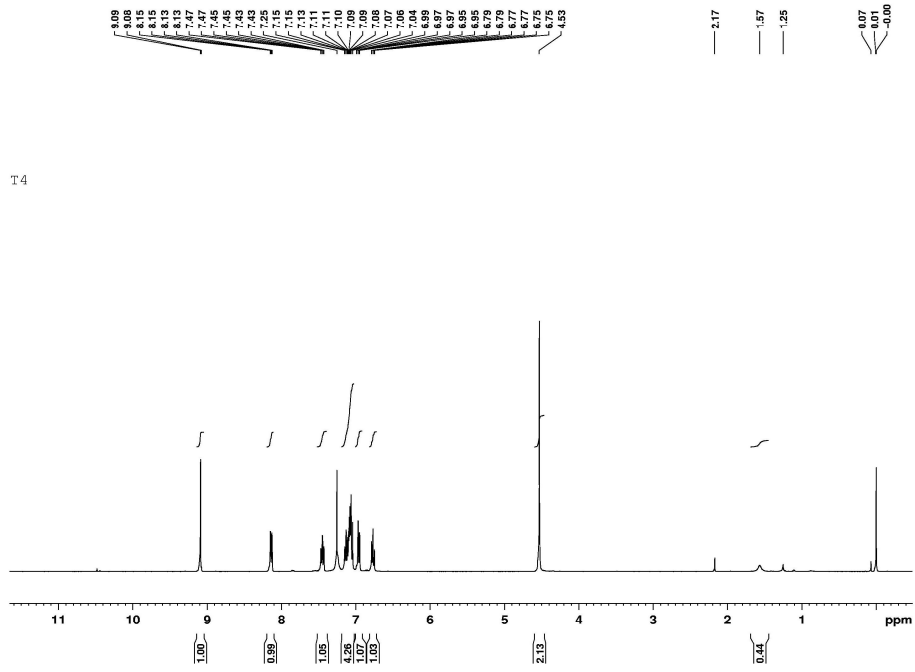
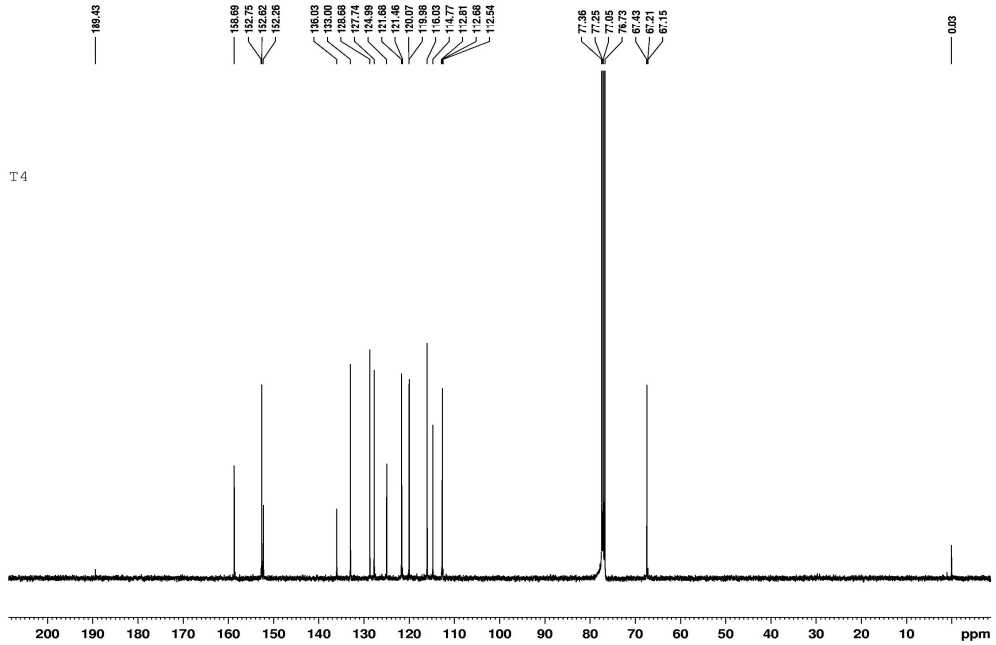
Termogravimetrik çalışmaları sonucunda; Co(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapılarında koordinasyon suyu olduğu bulunmuştur. Co(II) kompleksinde 25-225 °C arasında % 6.75'lik ve Ni(II) kompleksinde 25-150 °C arasında % 6.40'lık kütle kayıpları 2 mol su molekülüne karşılık gelmektedir. Aynı şekilde Zn(II) kompleksinde 25-325 °C arasında % 6.82'lik kayıp 2 mol koordinasyon suyu molekülüne karşılık gelmektedir (Shanmuga ve ark 2009).

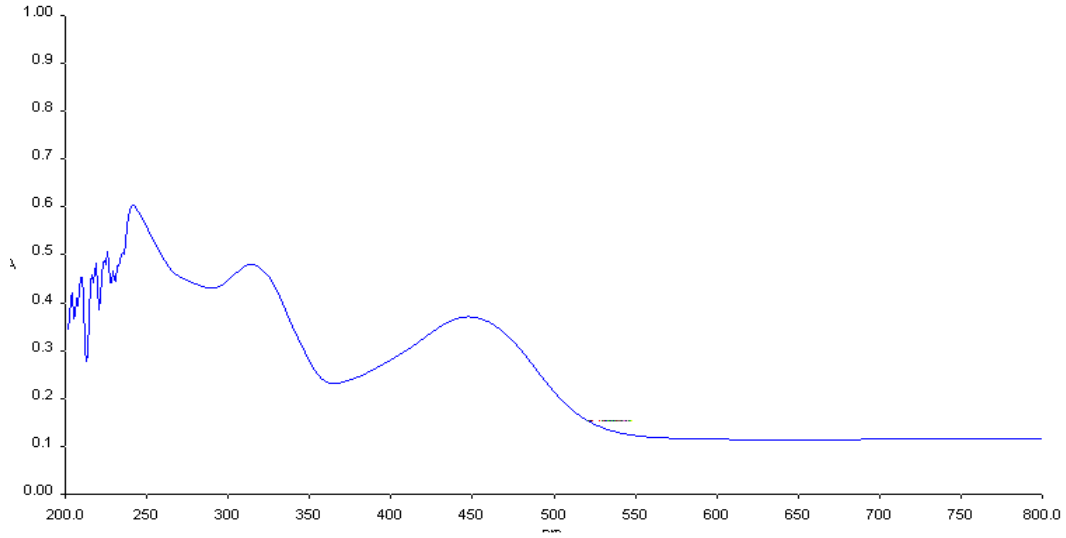


Şekil 25. Ligandın IR spektrumu

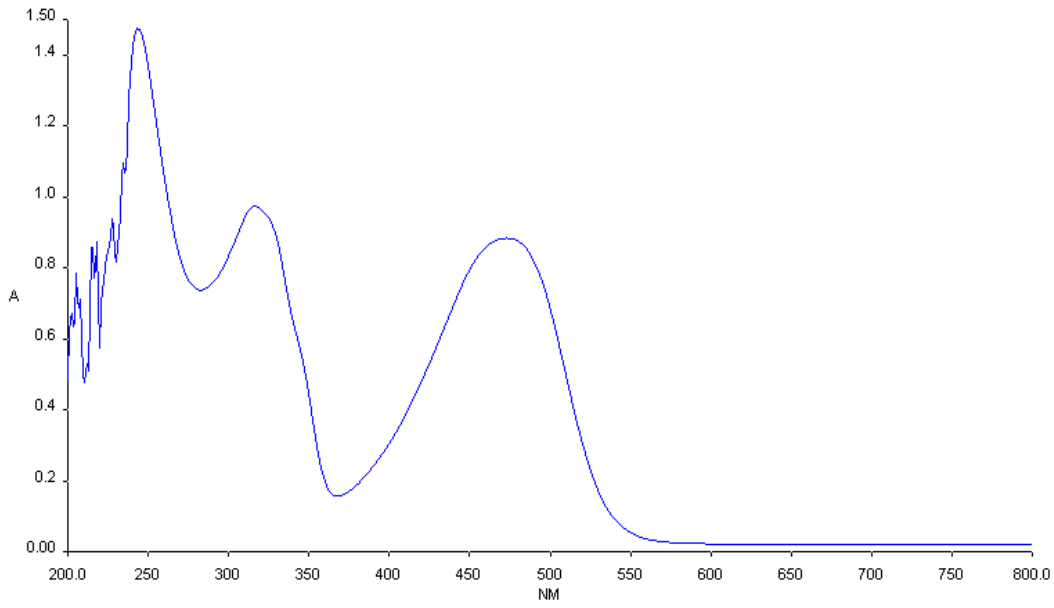


Şekil 26. Komplekslerinin IR spektrumları

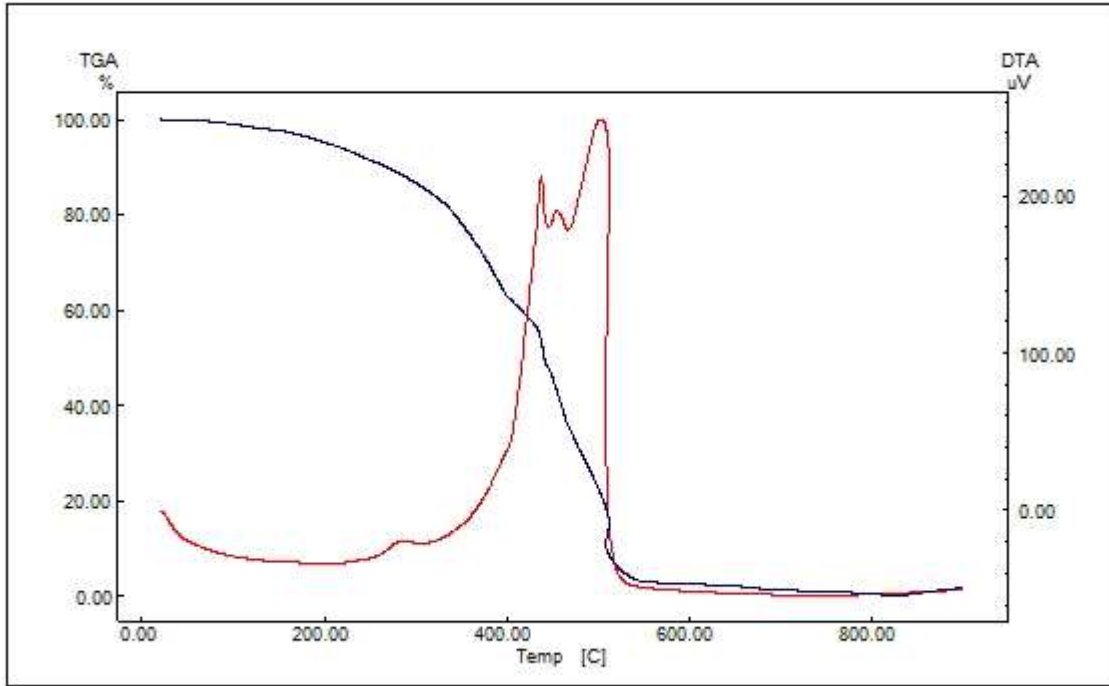
Şekil 27. Ligandın ^1H -NMR spektrumuŞekil 28. Ligandın ^{13}C -NMR spektrumu



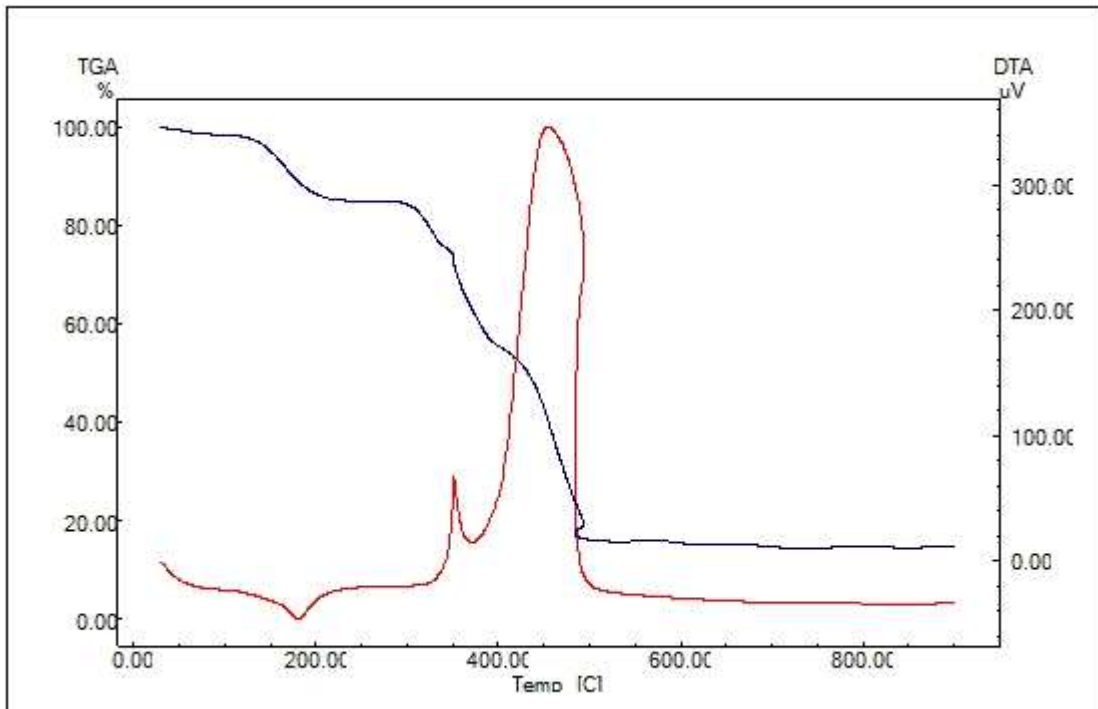
Şekil 29. Co(II) kompleksinin UV-Vis Spektrumu



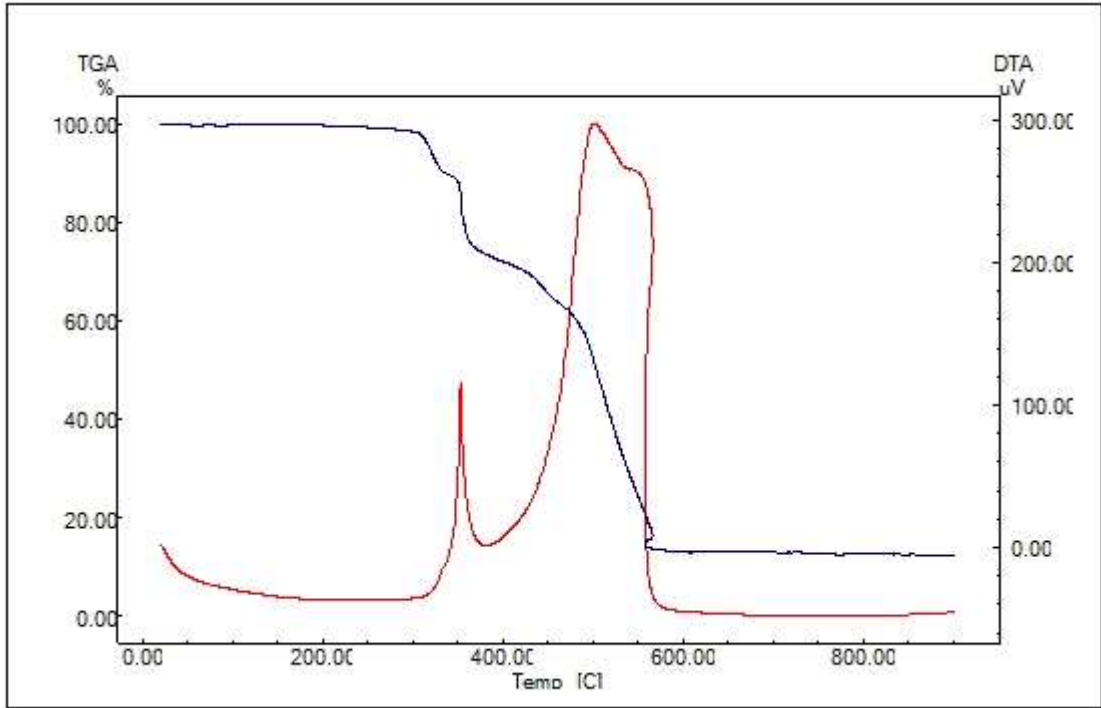
Şekil 30. Ni(II) kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 31. Co(II) kompleksinin TGA termogramı



Şekil 32. Ni(II) kompleksinin TGA termogramı

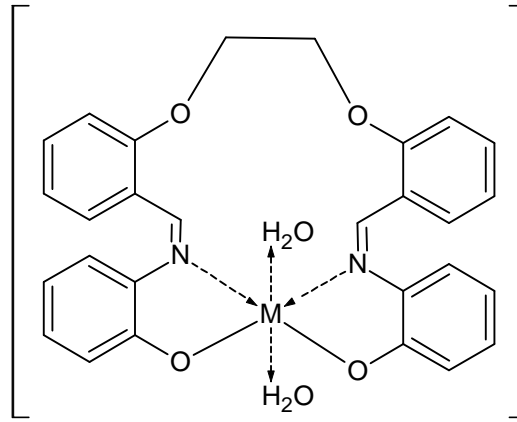


Şekil 33. Zn(II) kompleksinin TGA termogramı

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmamızın birinci aşamasında, 2-hidroksibenzaldehid'in 1,2-dibromoetan ile reaksiyonundan ara ürün olan 2.2'-[etan-1,2-diilbis(oksi)]dibenzaldehid elde edildi. Bu ürünün 2-aminofenol ile reaksiyonundan yeni bir Schiff bazı ligandı (LH_2) sentezlendi. İkinci aşamada ise bu Schiff bazı ligandı Co^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} asetat tuzları ile reaksiyona sokularak üç adet kompleks sentezlendi. Elde edilen Schiff bazı ve komplekslerinin yapıları elementel analiz, IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis, manyetik duyarlılık ve termogravimetrik analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Bu verilerden her üç kompleksin de oktahedral yapıda olduğu bulundu. Bütün komplekslerde Schiff bazının metal iyonuna imin azotları ve karbonil oksijenlerinden bağlanarak şelat oluşturduğu, ayrıca oluşan bu komplekslere 2 mol su molekülünün de bağlandığı ve yine bütün komplekslerde M:L oranının 1:1 olduğu görüldü. Kompleksler için önerilen yapı aşağıdaki gibidir (Şekil 34.).



M = Ni(II), Co(II) ve Zn(II)

Şekil 34. Komplekslerin yapıları

KAYNAKLAR

- Allan J. R. ve McCloy B., 1992. Thermal, spectral and magnetic studies of the chloro complexes of manganese, cobalt, nickel and copper with 3-pyridinealdoxime. *Thermochim Acta*, 211: 85-91.
- Allan J.R., Gardner A.R., Mecloy 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. *Thermochim Acta*, 208: 125-131.
- Amer S.A., Gaber M. ve Issa R.M., 1988. Syntesis and Properties of the Binuclear Vanadium(III) and Oxovanadium(IV) Chelates with Tetradentate Schiff Bases. *Poyhedron*, 7 (24): 2635-2640.
- Arjmand F., Sayeed F. ve Muddassir M., 2011. Synthesis of new chiral heterocyclic Schiff base modulated Cu(II)/Zn(II) complexes: Their comparative binding studies with CT-DNA, mononucleotides and cleavage activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 103: 166-179.
- Bafeltowska J.J., Buszman E., Mandat K. ve Hawranek J., 2002. Determination Of Cefotaxime And Desacetylcefotaxime İn Cerebrospinal Fluid By Solid-Phase Extraction And High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography.*, 976: 249-254
- Bekaroğlu Ö., 1972. *Koordinasyon Kimyası*, Kurtuluş Matbaası, İstanbul.
- Bıçak N., 1980. 1,2-Asenaftendion'un Primer Aminlerle Doğrudan ve Metal İyonları Varlığındaki Reaksiyonları. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- Birbiçer N., 1998. Suda Çözünülebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, ÇÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Şubat, Adana,
- Boča M., Izakovič M., Kickelbick G., Valko M., Renz F., Fuess H. ve Matuzsná K., 2005. Structure of the Copper (II) Perchlorate Complex with Schiff Base Ligand Containing Pyridine N-oxide Fragments and Propylene Bridges: Solvatochromic Effect. *Polyhedron*, 24: 1913-1921.

- Borah S., Melvin M.S., Lindquist N. ve Manderville R.A., 1998. Copper-Mediated Nuclease Activity of a Tambjamine Alkaloid. *Journal of American Chemical Society*, 120(19): 4557-4562.
- Brown J.F., 1955. The Infrared Spectra of Nitro and Other Oxidized Nitrogen Compounds. *Journal of American Chemical Society*, 77: 6341- 6351
- Brown M.J. ve Corrigan J.F. 2004. Synthesis, Characterization And Electrochemistry of Ferrocenylselenolate Bridged Palladium(II) And Platinum(II) Complexes. *Journal of Organic Chemistry*, 689: 2872-2879
- Burger K., 1973. *Organic Reagents in Metal Analysis*. Pergamon Press, NewYork.
- Busch D. H. 1967. *Helvetica Chimica Acta*: 171.
- Canpolat E., 2003. İmin ve Oksim İçeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi. F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, s 128, Elazığ.
- Canpolat E. ve Kaya M. 2003. The Synthesis and Characterization of A Novel (E-E)-Dioxime and its Mononuclear Complexes Containing 1,3-Dioxolane Moieties. *Polish Journal Chemistry*, 77: 961-968
- Canpolat E., Yazıcı A. ve Kaya M., 2007. Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff-base Ligands (Part 10): Synthesis and Characterization of a New 4-Hydroxysalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime and Its Complexes with Co(II) Ni(II). Cu(II) and Zn(II). *Journal of Coordination Chemistry*, 60: 473-480.
- Carfagna C., Caruso U., Roviello A. ve Sirigu A., 1987. Metal Containing Liquid Crystal Polymers. *Makromolekulare Chemie Rapid Communications.*, 8(7): 345-351.
- Cornard J.P., Boudet A.C. ve Merlin J.C. 2001. Complexes Of Al(III) with 3',4'-Dihydroxy-Flavone: Characterization, Theoretical And Spectroscopic Study. *Spectrochimica Acta Part A*, 57: 591-602.
- Costmanga J., J., Vargas A., Latorre ve G., Mena 1992. *Coordination Chemistry Reviews*. 119: 67-88
- Çetinkaya B., 1993. *Kavramlar ve Anorganik Kimya*, İnönü Üniversitesi Basımevi, 305: 366-367.
- Duman H., 2007. 1,10-Fenantrolin Türevi Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metal

- Komplekslerinin Sentezi Spektroskopik ve Termal Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- Dülger S., Sağlam N., Beldüz A.O., Güner S.ve Karaböcek S., 2000. DNA Cleavageby Homo and Heterotetranuclear Cu(II) and Mn(II) Complexes with Tetrathioether-Tetrathiol Moiety. *Biometals*, 13(3): 261-265.
- El-Bardicy M.G., Mohamed M.Y.ve Tawakkol M.S., 1990. Analysis of Thiabendazole Via Its Metal-Complexes. *Anlatical Letters*, 23: 1385-1416.
- Emregül K.C. ve Atakol O., 2003. Corrosion Inhibition of Mild Steel with Schiff Base Compounds in 1 M HCl. *Materials Chemistry and Physics*, 82(1): 188-193.
- Erduran S., Yalçın M., Cankurtaran H., ve Kunt G., 1997, XI. *Kimya Kongresi*, 494 p.
- Erk B. ve Baran Y., 1990. Kinetics of Complexation of the Schiff Base (DMAPS) with Copper (II) and Silver (II) in Methanol. *Chimica Acta Turcica*, 18.
- Fontaine B., Danielle F. ve Christen G., 1994. USA. 5.281-(C1.514-6: A 61 K 37/14)
- Freeman H. S., 1993. Synthetic Dyes Based on Toxicological Considerations. *National Textile Center Annual Report*, (30): 167-176.
- Gama A., Flores-Lopez L.Z., Aguirre G., Parra-Hake M., Somanathan R. ve Walsh P. 2002. Steric Effects in the Design of Chiral Schiff Base-Titanium Complexes: New Catalysts for Asymmetric Trimethylsilylcyanation of Aldehydes. *Tetrahedron: Asymmetry*, 13: 149-154.
- Garcia-Raso A., Fiol J.J., Adrover B., Moreno V., Mata I., Espinosa E.ve Molins E., 2003. Synthesis, Structure and Nuclease Properties of Several TernaryCopper(II) Peptide Complexes with 1,10-Phenanthroline. *Journal of Inorganic Biochemistry.*, 95(2-3): 77-86.
- Geetaa B., Shrivankumara K., Muralidhar Reddyb P., Ravikrishnaa E., Sarangapania M., Krishna Reddya K. ve Ravindera V., 2010. Binuclear cobalt(II), nickel(II), copper(II) and palladium(II) complexes of a new Schiff-base as ligand: Synthesis, structural characterization, and antibacterial activity. *Spectrochimica Acta*, 77: 911-915.
- Gerngros O., Olcay A., 1963. Synthese des Benzylidenglycinathylesters und Bemerkungen zur stabilitat der Azomethin gruppe in Schiffschsen Basen. 96: 2550-2555.
- Gonzalez-Alvarez M., Alzuet G., Borrás J., Macias B., del Olmo M., Liu- Gonzalez M. ve Sanz F., 2002. Nuclease Activity of

- [Cu(sulfathiazolato)₂(benzimidazole)₂]₂MeOH. Synthesis, Properties and Crystal Structure. *Journal of Inorganic Biochemistry.*, 89(1-2): 29-35.
- Greenwood N.N. ve Earnshaw A., 1984. *Chemistry of The Elements*, Pergamon Pres, Elmford, N.Y.: 1077 p.
- Golubev N. S., Smirnov S. N., Tolstoy P. M., Sharif S., Toney M. D., Denisov G. S. ve Limbach H. H., 2007. Observation by NMR of The Tautomerism of an Intramolecular OHOHN-Charge relay Chain in a Model Schiff Base. *Journal of Molecular Structure*, 844: 319-327.
- Gül M. ve Kaya İ., 2004. Synthesis, Characterization and Thermal Degradation of Oligo-2-[(4-Fluorophenyl)imino methylene] Phenol and Some of Its Oligomermetal Complexes. *European Polymer Journal*, 40: 2025-2032
- Gündüz T., 2005. *Koordinasyon Kimyası* (3. Baskı), Gazi, Ankara: 2-8
- Hasty E.F., Wilson L.J. ve Hendrickson D.N., 1978. Magnetic Exchange Interactions in Transition-Metal Dimers 14. Binuclear Copper (II), Schiff Base Compounds of Salicylaldehyde with Aromatic Polyamines. *Inorganic Chemistry* 17: 1834-1841.
- Huang Y.H., Shen H.Y. ve Long S, 2002. Synthesis, Characterization and Biological Activities of Schiff Base Complexes Derived from Methyl-Substituted Salicylaldehyde and D-Glucosamine, ML₂ (M= Cu(II), Zn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II): L= 3- or 4- Methylsalicylaldehyde D-Glucoseimine). *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 32 (9): 1611- 1624.
- Huheey J., Keiter J.A. ve Keiter R.L., 1972. *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity*. Harper Collins, New York.
- Hundekar A.M. ve Sen D.N., 1984,. Preparation and Characterization of Metal Complexes of N-Acetyl-N-Aroylferrocenyle Hydrazides. *Indian Journal of Chemistry*, A., 23(6): 477- 479.
- Işıklıan M., 1997. 2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması. Yüksek Lisans Tezi, K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Kai M., Kinoshita H., Ohta K., Hara S., Lee M.K. ve Lu J. 2003. Sensitive Determination of A Beta-Lactam Antibiotic, Cefaclor By Liquid

- Chromatography With Chemiluminescence Detection. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 30: 1765-1771.
- Kane S.A.ve Hecht M.S., 1994. Polynucleotide Recognition and Degradation by Bleomycin. *Progress in Nucleic Acid Research & Molecular Biology.*, 49: 313-352.
- Klonberg F., Muetterties E.L. ve L.J., 1968. *Inorganic Chemistry*, 7: 2273
- Koç, Z.E., 2006. Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi. S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, s 196 , Konya.
- Köksal H., 1996. Geçiş Metallerinin Naftilsalisilaldiminlerle Kompleks Bileşiklerinin Sentezi, Yapı ve Spektral Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü., Fen Bil. Enst., K.Maraş, 86 s.
- Köksal H. 1999. Yeni İmin-Oksim Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. F.Ü. Doktora Tezi, Elazığ, 105s
- Kuder J.E., Gibson H.W. ve Wychick D., 1975. Electrochemical Characterization of salicylaldehyde anils. *Organic Chemistry*, 1975, 40 (7): 875–879
- Lindoy L.F., Moody W.E. ve Taylor D., 1962. Mass Spectral and Nuclear Magnetic Resonance (Proton and Carbon-13) Study of Metal Complexes of Quadridentate Ligands Derived from 1,2-Diaminoethane and Substituted Beta.-Diketones; X-Ray Structure of N,N-Ethylenebis(5,5-Dimethyl-4-Oxohexan-2-İminato) Nickel(II). *Inorganic Chemistry*,16: 1962-1968.
- Maccari R., Ottana R., Bottari B., Rotondo E.ve Vigorita M.G. 2004. In Vitro Advanced Antimycobacterial Screening Of Cobalt(II) And Copper(II)Complexes Of Fluorinated Isonicotinoylhydrazones. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.*, 14: 5731-5733.
- McLachlan G.A., Muller J.G., Rokita S.E. ve Burrows C., 1996. Metal-Mediated Oxidation of Guanines in DNA and RNA: A Comparison of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Complexes. *Inorganic Chimica Acta*, 251(1-2): 193-199.
- Miessler, G. L. ve Terr D.A., 2002. *İnorganik Kimya*, Çev. ED. Nurcan Karacan ve Perihan Güngör, Palme Yayıncılık, Adana
- Millar I. J. And Springall H. D. 1966. Azoxy and Azo Compounds. *The Organic*

Chemistry of Nitrogen,(31): 553-580.

- Mukherjee A., Manas K.S., Rudra I., Ramasesha S., Nethaji M., Chakravarty A.R. 2004. Synthesis, Crystal Structure And Magnetic Properties Of Quasi-Linear Tetranuclear Copper(II) Schiff Base Complexes Formed By Covalent Linkage Of Asymmetrically Dibringed Dicopper(II). Units, *Inorganic Chimica Acta*, 357:1077-1082.
- Murty A.S.N. ve Reddy A.R., 1981. Proc. *Indian Academy Chemical Science*, 90: 519
- Nath M. ve Yadav R., 1995. Synthesis, Spectral and Thermal Studies of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes of Schiff-Bases Derived from o-Aminobenzyl Alcohol. *Synt. React. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 25(9): 1529-1547.
- Nelson S.M., Knox C.V., McCann M. ve Drew M.G.B., 1981. Metal-Ion-Controlled Transamination in the Synthesis of Macrocyclic Schiff Base Ligands. 1. Reaction of 2,6-Diacetylpiperidine and Dicarbonyl-Compounds with 3,6-Dioxaoctane-1,8-Diamine. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, (8): 1669-1677.
- Ogorevc B. ve Gomiscek S. 1991. Electrochemical Analysis Of Cephalosporin Antibiotics *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.*, 9:225-236.
- Okur A.İ. ve Bekaroglu Ö., 1981. Bull. Tech. Univ. İstanbul, 34(2). 34(C.A.96:14544z).
- Oskay E. 1975. *Organik Kimya*. Hacettepe Üniv. Yayınları, Ankara. 420s
- Oskay E., 1990. *Organik Kimya* , Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-42, 243, Ankara.
- Osoyole A.A., Kolawole G.A. ve Fagade O.E., 2008. Synthesis, Characterization and Biological Studies on Unsymmetrical Schiff Base Complexes of Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II) and Adducts with 2,20-dipyridine and 1,10-phenanthroline. *Journal of Coordination Chemistry*, 61: 1046-1055.
- Ovchinnikov I.V., Galiametdinov I.G., Ivanova G.I. ve Iagfarova L.M., 1984. Liquid-Crystal Complexes of Schiff bases with Copper. *Doklady Akademii Nauk Sssi.*, 276(1): 126-128.
- Özbülbül A., Mart H., Tuncel M. ve Serin S., 2006. A New Soluble Schiff Base Polymer with a Double Azomethine Group Synthesized by Oxidative Polycondensation. *Designed Monomers and Polymers*, 9: 169-179.
- Öztürk N.S., 1998. Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff

Bazılarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.

- Park T. H., Ki J. K., Jee J. P., Park J.S. ve Kim C.K. 2004. HPLC Method for Simultaneous Determination of Cefprozil Diastereomers in Human Plasma. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.*, 36:243-248.
- Pasini A., Gullotti M. ve Cesarotti E., 1972. Schiff Base Complexes of Oxocations-I Uranyl Complexes with Tetradentate Optically active Schiff Bases of Salicylaldehyde. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry.*, 34(12): 3821-3833.
- Patai S., 1970. *The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond*. Interscience Publisher, 360, London.
- Pfeiffer P., Breith E., Lubbe E. ve Tsumaki T., 1933. Tricyclische Orthokondensierte Nebenvolenzringe. *Annalen Der Chemie*, 503:84–127
- Pope L.E. ve Sigman D.S., 1984. Secondary Structure Specificity of the Nuclease Activity of the 1,10-Phenanthroline-Copper Complex. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 81(1), 3-7.
- Pratt E.F. ve Kamlet M.J., 1961. Reaction Rates by Distillation. IX. The Condensation of Anilines with Benzaldehydes. *Journal of Organic Chemistry*, 26(10), 4029-4031.
- Prakasha A., Singha B. K., Bhojakk N. ve Adhikari D. 2010. Synthesis and characterization of bioactive zinc(II) and cadmium(II) complexes with new Schiff bases derived from 4-nitrobenzaldehyde and acetophenone with ethylenediamine. *Spectrochimica Acta*, 76: 356-362.
- Reddy K.H. ve Reddy P.S., 2000. Nuclease Activity of Mixed Ligand Complexes of Copper(II) with Heteroaromatic Derivatives and Picoline. *Transition Metals Chemistry.*, 25(5): 505-510.
- Rosenberg, B., Camp, L. ve Krigas, T. 1965. Inhibition of Cell Division in Escherichia coli by Electrolysis Products from a Platinum Electrode, *Nature*, 205: 698-699.
- Rsmussen, J.C. Toftlund, H., Nivorzhkin, A.N., Bourasse, J. ve Ford, P.C., 1996. Luminescent Tetranuclear Copper(I) Clusters Containing Tetradentate NS Schiff Base Ligands. X-Ray Crystal Structure of Cu_4L_2 (L=N,N'-(2,2'-Diphenyl)-Bis(1,3-Diphenyl-4-İminomethyl-5-Thiopyrazole). *Inorganic Chimica Acta*, 251 (1-2): 291-298.)

- Sağlam N., Çolak A., Serbest K., Dülger S., Güner S., Karaböcek S. ve Beldüz A.O., 2002. Oxidative Cleavage of DNA by Homo- and Heteronuclear Cu(II)-Mn(II) Complexes of an Oxime-Type Ligand. *Biometals*, 15(4): 357-365.
- Sangi M.R., Jayatissa D., Kim J.P. ve Hunter K.A. 2004. Determination of Labile Cu²⁺ in Fresh Waters by Chemiluminescence. *Interference by iron and Other cations*, *Talanta*, 62: 924-930.
- Saxena A. ve Tandon J.P., 1984. Structural Features of Some Organotin(IV) Complexes of Semi- Semicabazone and Thio-Semicarbazones. *Polyhedron*, 3 (6): 681-688.
- Schiff, H., 1869. *Annalen der Chemie*, 150: 193-200
- Scovill J. P., Klayman D. ve Franchino F.. 1982. *Journal of Medicinal Chemistry* 25: 1261
- Serin S., 1980. 1,3-Difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksiimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri, Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları. K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon.
- Shanmuga Bharathi K., Sreedarana S., Hema Priyaa P., Kalilur Rahimana A., Rajesha K., Jagadishb L., Kaviyarananb V. ve Narayanan V., 2009. Synthesis of new unsymmetrical “end-off” phenoxo bridged copper(II), nickel(II) and zinc(II) complexes: spectral, magnetic, electrochemical, catalytic, and antimicrobial studies. *Journal of Coordination Chemistry*, 62 (8): 1356- 1372.)
- Sigman D.S., Graham D.R., D’Aurura 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* ., 254(24): 12269-12272.
- Singh D.P. ve Rana V.B., 1986. Dinuclear Trivalent Chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridges by Aromatic Diamines. *Transition Metal Chemistry*, 11(1): 23-26.
- Solomons T.W.G. ve Fryhle C.B., 2002. *Organik Kimya*, Literatür Yayıncılık Dağıtım: 1350, İstanbul.
- Sönmez M., Bayram M.R. ve Çelebi M., 2009. Synthesis and Characterization of Heterocyclic Schiff Base and Its Complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 62: 2728-2735
- Syamal A. ve Kale K.S., 1977. Magnetic and Spectral Properties of Oxovanadium(IV)

- Complexes of Schiff Bases Derived from Halo-Substituted Salicylaldehyde and Aniline. *Journal of Molecular Structure*. 38: 195-202
- Syamal A. ve Singhal O.P., 1981. Synthesis and Characterization of New Dioxouranium(VI) Complexes with Tridentate Sulfur Donor Ligands. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 43(11): 2821-2825.
- Syamal A. ve Kumar D., 1985. Syntheses of New Zirconium(IV) of Complexes with The Tridentate Schiff Bases Derived from o-Aminophenol and salicylaldehydes or 2-Hydroxy-1-Naphtaldehyde. *Indian Journal Chemistry*, 24(1): 62-64
- Tanabe Y. ve Sugano S. 1954. On The Absorption Spectra Of Complexions, *Journal of the Physical Society of Japan*, 9: 753-766.
- Tanaka M. Okawa H. Tamura T. ve Kida S., 1974. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 47: 1669.
- Tarafder B. T. ve Miah P.B. 1986. *Revue Roumaine de Chimie*, 31, 5: 529-532.
- Thaker B.T. ve Thaker P.B., 1986. Synthesis and Characterization of Mixed-Ligand Schiff Base Complexes Formed by Template Method. *Revue Roumaine de Chimie*, 31(5): 529-532.
- Tarafder M.T.H., Miah M.A.L., 1986. Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing. *Organic-Ligands. Inorganic Chemistry*, 25(13): 2265-2268.
- Tümer M., Köksal H., Şener M. K., Serin S. 1999. Antimicrobial Activity Studies Of The Binuclear Metal Complexes Derived From Tridentate Schiff Base Ligands. *Transition Metals Chemistry*, 24: 414-420.
- Tümer M., Köksal H. and Serin S., 1996. Synthesis, characterization and thermal studies of mononuclear and binuclear complexes of copper(II) with Schiff bases derived from 1-phenyl-2,3-dimethyl- 4-Amino-5-pyrazolone. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* , 26: 1589-1598.
- Us Ş., 2006. Çok Dişli Ligandların Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
- West D.X., Pannell L.K., 1989. Transition-Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetrypyridine N-Oxide 2. the N-4- Dimethyl Derivative. *Transition Metal Chemistry*, 14(6): 457-462.
- Yamada S., Kuge Y. ve Yamanouchi K., 1967. *Inorganic Chimica Acta*, 1: 139.
- Yazıcı A. ve Karabağ E.T., 1988. Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal

Komplekslerinin araştırılması. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi.

Yüksel M., Bekaroğlu Ö., 1982. Some Transition-Metal Complexes of N-(Glycyl)- α -Picolyamine and its Schiff-Base. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 12(7), 911-922.

Zishen W., Zigi G. and Zhenhuan Y., 1990, Synthesis, characterization and anticancer activity of L-alanin Schiff base complexes of copper(II), zinc(II), nickel(II) and cobalt(II), *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 20(3), 335-344.

Zhu D. ve Van Ooij W. J. 2004. *Progress In Inorganic Coatings*, 49, 42-53.

Zhurin R.B., Rodicheva D.I. ve Chartoriiski B.A., 1963. Schiff Bases Derivates of N,N'-Diethyl-p-phenylenediamine. *Zh. Obshch. Khim.* 33(10): 3360-3364.

	Sayfa
ÇİZELGELER	No
Çizelge 1. İlk koordinasyon bileşikleri ve renkleri	1
Çizelge 2. Bazı aldehit ve keton türevlerinin erime noktaları.....	14
Çizelge 3. LH ₂ ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri.....	44
Çizelge 4. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR spektrum verileri.....	45
Çizelge 5. (LH ₂) ligandı ve Zn ⁺² kompleksinin ¹ H-NMR spektrum verileri.....	46
Çizelge 6. Ligand ve Zn ⁺² kompleksinin ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	46

ŞEKİLLER

Sayfa

No

Şekil 1. İlk koordinasyon bileşiklerinin molekül yapıları.....	2
Şekil 2. $\text{IrCl}_3\cdot 3\text{NH}_3$ 'ün molekül yapısı.....	3
Şekil 3. $\text{CoCl}_3\cdot 6\text{NH}_3$ kompleksi.....	4
Şekil 4. $\text{CoCl}_3\cdot 5\text{NH}_3$ kompleksi.....	4
Şekil 5. $\text{CoCl}_3\cdot 3\text{NH}_3$ kompleksi.....	5
Şekil 6. $\text{CoCl}_3\cdot 4\text{NH}_3$ 'ün yapıları.....	5
Şekil 7. Kanser tedavisinde kullanılan bazı platin bileşikleri	6
Şekil 8. Hem Molekülü.....	7
Şekil 9. Klorofil Molekülü.....	7
Şekil 10. Schiff bazı oluşumu reaksiyonu.....	10
Şekil 11. Schiff bazlarının sentez reaksiyonu.....	11
Şekil 12. Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması.....	12
Şekil 13. İmin oluşumuna ait reaksiyon mekanizması.....	19
Şekil 14. Aromatikliğin schiff bazlarına etkisi.....	20
Şekil 15. Kondenzasyon reaksiyonlarının pH'a bağlılığını gösterenmekanizma.....	20
Şekil 16. Schiff bazlarında keto-enol dengesi.....	22
Şekil 17. Naftalin türevi Schiff bazlarında tautomeri dengeleri.....	23
Şekil 18. Antibakteriyel Schiff bazlarının sentezi.....	24
Şekil 19. Schiff bazı bakır kompleksi.	25
Şekil 20. Antikanser aktivite gösteren Schiff bazı kompleksleri	33
Şekil 21. Schiff bazı ligandının binükleer Cu(II) kompleksi.....	34
Şekil 22. Tetradentat schiff bazlarının binükleer kompleksleri.....	34
Şekil 23. 2,2'-[etan-1,2-diilbis(oksi)]dibenzaldehid'in sentezi.....	42
Şekil 24. Ligandın (LH_2) sentezi.....	42
Şekil 25. Ligandın IR spektrumu.....	48
Şekil 26. Komplekslerinin IR spektrumları.....	48
Şekil 27. Ligandın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	49
Şekil 28. Ligandın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	49
Şekil 29. Co(II) kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	50

Şekil 30. Ni(II) kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	50
Şekil 31. Co(II) kompleksinin TGA termogramı.....	51
Şekil 32. Ni(II) kompleksinin TGA termogramı.....	51
Şekil 33. Zn(II) kompleksinin TGA termogramı.....	52

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER:

Adı Soyadı: Oğuz Kağan TAŞKIN
Doğum yeri: Biga/Çanakkale
Doğum Tarihi: 06.04.1985

EĞİTİM DURUMU:

Lisans Öğrenimi: Ege Üniversitesi
Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

İŞ DENEYİMİ:

Çanakkale Halk Eğitim Merkezi (ASO) Müdürlüğü Halk Oyunları Usta Öğreticisi (2 yıl)

İLETİŞİM:

E Posta Adresi: kimyager_oguz@hotmail.com
oguzkagantaskin@hotmail.com