

**ERZİNCAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**AROMATİK AMİN İÇEREN YENİ SCHIFF BAZI  
LİGANDLARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE  
BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

**Tülin ÖNEŞ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ERZİNCAN  
2014**

**Her Hakkı Saklıdır**

Yrd. Doç. Dr. Sümeyra TUNA YILDIRIM danışmanlığında, Tülin ÖNEŞ tarafından hazırlanan bu çalışma 24.01.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Burcu Meryem AYDIN

İmza: 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Sümeyra TUNA YILDIRIM

İmza: 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Serap SUNAR

İmza: 

Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Doç. Dr. Ali SÜLÜN  
Enstitü Müdürü

**ÖZET**

Yüksek Lisans Tezi

**AROMATİK AMİN İÇEREN YENİ SCHIFF BAZI LİGANDLARININ SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE  
BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

Tülin ÖNEŞ

Erzincan Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Sümeyra TUNA YILDIRIM

Bu çalışmada, aromatik aldehitler (5-metoksisalisilaldehit ve 5-metilsalisilaldehit) ile *o*-aminofenol'ün reaksiyonundan yeni Schiff bazı ligandları [5-metoksisalisiliden-*o*-aminofenol ( $L^1H$ ) ve 5-metilsalisiliden-*o*-aminofenol ( $L^2H$ )] *p*-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde etil alkol ortamında uygun sıcaklık şartlarında sentezlendi. Bu Schiff bazı ligandları ile  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Zn^{+2}$  asetatları reaksiyona sokularak sekiz farklı kompleksi mutlak EtOH'de sentezlendi. Schiff bazları ve komplekslerinin yapıları, elementel analiz, IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz (TGA) ile aydınlatıldı. Komplekslerde, Schiff bazlarının metal iyonuna imin azotu ve karbonil oksijeninden bağlanarak iki dişli şelat olarak davrandığı ve yine bütün komplekslerde M:L oranının 1:2 olduğu görüldü.

**2014, 67 sayfa****Anahtar Kelimeler:** Schiff bazları, imin bileşikleri, geçiş metal kompleksleri

**ABSTRACT**

Undergraduate Thesis

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW SCHIFF BASE  
LIGANDS CONTAINING AROMATIC AMINES AND INVESTIGATION OF  
SOME METAL COMPLEXES**

Tülin ÖNEŞ

Erzincan University  
Graduate School of Naturel and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Advisor : Asst. Prof. Dr. Sümeyra TUNA YILDIRIM

In this study, new Schiff base [5-methoxysalicylidene-*o*-aminophenol (L<sup>1</sup>H) and 5-methylsalicylidene-*o*-aminophenol (L<sup>2</sup>H)] was synthesized by the reaction of aromatic aldehydes, 5-methoxysalicylaldehyde and 5-methylsalicylaldehyde with *o*-aminophenol. Using these ligands, eight different complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) in acetate forms were synthesized in pure EtOH. Schiff bases obtained has been characterized by their elemental analyses, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, magnetic susceptibility and thermogravimetric analyses (TGA). All of the Schiff bases was found to be bidentate ligands involving the imino nitrogen and carboxyl oxygen atoms in the complexes. Metal to ligand ratio were found to be 1:2 for all of the complexes

**2014, 67 pages****Keywords:** Schiff bases, imine compounds, transition metal complex

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, araştırmanın seçiminde, planlanmasında, yürütülmesinde ve hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olan, çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi birikiminden, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım, bilim adamı sıfatı ve kişiliğiyle her zaman kendime örnek alacağım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Sümeyra TUNA YILDIRIM'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleşmesine imkân sağlayan Erzincan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nün değerli öğretim üyelerine ve Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün değerli yöneticilerine teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmamıza projeye destekleyen EÜBAP Birimine teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde her türlü maddi ve manevi desteklerini gördüğüm, çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tülin ÖNEŞ

Ocak, 2014

**İÇİNDEKİLER**

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	IX
TABLolar LİSTESİ.....	X
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>4</b>
2.1. Koordinasyon Bileşikleri.....	4
2.1.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı.....	9
2.1.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi.....	11
2.2. Schiff Bazları (İminler).....	12
2.2.1. Schiff Bazlarının Tarihçesi.....	12
2.2.2. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması.....	12
2.2.3 Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri.....	14
2.2.4. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri.....	15
2.2.5. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi.....	16
2.2.6. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri.....	17
2.2.7. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması.....	20
2.2.8. Schiff Bazlarının Reaksiyonları.....	21
2.2.9. Schiff Bazlarının Önemi.....	22
2.3. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	24
2.3.1. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri.....	24

2.3.2. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması .....	25
2.3.3. Schiff Bazı Komplekslerinin Biyolojik Aktiviteleri .....	25
2.3.4. Schiff Bazlarının Sentezinde Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri.	26
2.3.5. Schiff Bazlarında Metal-Şelat Komplekslerinin Sentezi .....	27
2.3.6. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları.....	27
2.4. Literatür Araştırması.....	28
<b>3. MATERİYAL VE METOD .....</b>	<b>34</b>
3.1. Kullanılan Materyaller .....	34
3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	34
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	34
3.1.3. Schiff Bazı Ligandının Sentezinde Kullanılan <i>o</i> -Aminofenolün Bazı Özellikleri .....	35
3.2. Deneysel Kısım .....	37
3.2.1. 5-Metoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol (L <sup>1</sup> H) Ligandının Sentezi.....	37
3.2.2. 5-Metoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Kobalt(II) Kompleksinin Sentezi .....	37
3.2.3. 5-Metoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Nikel(II) Kompleksinin Sentezi .....	38
3.2.4. 5-Metoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Bakır(II) Kompleksinin Sentezi	38
3.2.5. 5-Metoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Nikel(II) Kompleksinin Sentezi .....	38
3.2.6. 5-Metilsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol (L <sup>2</sup> H) Ligandının Sentezi .....	39
3.2.7. 5-Metilsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Kobalt(II) Kompleksinin Sentezi ..	40
3.2.8. 5-Metilsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Nikel(II) Kompleksinin Sentezi. ...	40
3.2.9. 5-Metilsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Bakır(II) Kompleksinin Sentezi ....	41
3.2.10. 5-Metilsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Çinko(II) Kompleksinin Sentezi .	41

<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	43
4.1. [L <sup>1</sup> H] Ligandı ve Kompleksleri İçin Elde Edilen Bulgular.....	43
4.2. [L <sup>2</sup> H] Ligandı ve Kompleksleri İçin Elde Edilen Bulgular.....	51
<b>5. SONUÇLAR</b> .....	59
<b>KAYNAKLAR</b> .....	60
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	67



**SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ****Simgeler**

$\alpha$	: Alfa
R	: Alkil
$\beta$	: Beta
$\mu_{\text{eff}}$	: Efektiv manyetik moment
$\sigma$	: Delta
$^{\circ}\text{C}$	: Derece santigrad
$\nu$	: Frekans
gr	: Gram
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
ppm	: Milyonda bir
$\Lambda_{\text{M}}$	: Molar iletkenlik
nm	: Nanometre
<i>o</i>	: Orto
<i>p</i>	: Para
$\pi$	: Pi
cm	: Santimetre
$\delta$	: Sigma
%	: Yüzde

**Kısaltmalar**

AcO	: Asetat
Ar	: Aril
Arom.	: Aromatik
B.M.	: Bohr magneton

## VIII

DTA	: Diferansiyel termal analiz
DMF	: Dimetil formamid
DMGO	: Dimetil glioksim
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMSO-d <sub>6</sub>	: Dötero dimetil sülfoksit
CDCl <sub>3</sub>	: Dötero kloroform
D <sub>2</sub> O	: Döteryum oksit
E.n.	: Erime noktası
EtOH	: Etil alkol
EDTA	: Etilendiamin tetra asetikasit
IR	: Infrared spektroskopisi
<sup>13</sup> C-NMR	: Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
L	: Ligand
M	: Metal
Me	: Metil
M	: Molarite
M.A.	: Molekül ağırlığı
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik analiz
THF	: Tetrahidrofur

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Pridoksal (B <sub>6</sub> vitamini) .....	17
Şekil 3.1. <i>o</i> -Aminofenol'ün IR Spektrumu .....	36
Şekil 3.2. <i>o</i> -Aminofenol'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	36
Şekil 3.3. 5-Metoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol (L <sup>1</sup> H).....	37
Şekil 3.4. 5-Metoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol (L <sup>1</sup> H) Kompleksleri .....	39
Şekil 3.5. 5-Metilsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol (L <sup>2</sup> H).....	40
Şekil 3.6. 5-Metoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol (L <sup>1</sup> H) Kompleksleri .....	42
Şekil 4.1. [L <sup>1</sup> H] Ligandının IR Spektrumu .....	44
Şekil 4.2. [Co(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ] Kompleksinin IR Spektrumu .....	45
Şekil 4.3. Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ] Kompleksinin IR Spektrumu .....	46
Şekil 4.4. [Cu(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ] Kompleksinin IR Spektrumu .....	46
Şekil 4.5. [Zn(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ] Kompleksinin IR Spektrumu.....	47
Şekil 4.6. [L <sup>1</sup> H] Ligandının <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	48
Şekil 4.7. [L <sup>1</sup> H] Ligandının <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	49
Şekil 4.8. [L <sup>1</sup> H] Ligandı Komplekslerinin TGA Termogramları.....	50
Şekil 4.9. [L <sup>2</sup> H] Ligandının IR Spektrumu .....	52
Şekil 4.10. [Co(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ] Kompleksinin IR Spektrumu .....	53
Şekil 4.11. [Ni(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ] Kompleksinin IR Spektrumu .....	54
Şekil 4.12. [Cu(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ] Kompleksinin IR Spektrumu .....	54
Şekil 4.13. [Zn(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ] Kompleksinin IR Spektrumu.....	55
Şekil 4.14. [L <sup>2</sup> H] Ligandının <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	56
Şekil 4.15. [L <sup>2</sup> H] Ligandının <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	57
Şekil 4.16. [L <sup>2</sup> H] Ligandı Komplekslerinin TGA Termogramları.....	58

**TABLULAR LİSTESİ**

Tablo 2.1. Bazı Geometrik Yapılar Ve Öngörülen Hibritleşmeler .....	7
Tablo 2.2. Farklı Geometrilerin Kristal Alanda D Orbital Enerji Seviyeleri.....	8
Tablo 2.3. Amonyak Türevleri Ve Aldehit-Ketonlara Etkimleri İle Oluşan Schiff Bazlarının Adları .....	20
Tablo 4.1. [L <sup>1</sup> H] Ligandı Ve Komplekslerinin Analitik Ve Fiziksel Verileri .....	43
Tablo 4.2. [L <sup>1</sup> H] Ligandı Ve Komplekslerinin IR Spektrum Verileri .....	45
Tablo 4.3. [L <sup>1</sup> H] Ligandının <sup>1</sup> H-NMR Spektrum Verileri.....	47
Şekil 4.4. [L <sup>2</sup> H] Ligandı Ve Komplekslerinin Analitik ve Fiziksel Verileri .....	51
Şekil 4.5. [L <sup>2</sup> H] Ligandı ve Komplekslerinin IR Spektrum Verileri .....	53
Şekil 4.6. [L <sup>2</sup> H] Ligandının <sup>1</sup> H-NMR Spektrum Verileri.....	55

## 1. GİRİŞ

Anorganik kimya, periyotlar çizelgesindeki yüzü aşkın elementin özellik ve davranışlarını inceleyen bir bilim dalıdır. Elementlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki çeşitlilik nedeniyle, kapsamı çok geniş bir alana yayılmıştır ki anorganik kimyanın sınırlarını belirlemek güçtür. Özellikle Birinci Dünya Savaşı esnasında anorganik maddelere duyulan ihtiyaç, araştırmaların bu alana yönelmesine neden olmuştur.

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalı koordinasyon kimyasıdır. Bunun nedeni; yeni teorilerin ortaya çıkması ve koordinasyon bileşiklerinin geniş kullanım alanlarının bulunmasıdır (Bekaroğlu, 1972). On sekizinci yüzyılda keşfedilen ilk koordinasyon bileşiği olan Prusya mavisi ile bu bileşikler incelenmeye başlanmıştır; fakat bu bileşikler anlaşılana dek yaklaşık bir yüzyıl geçmiştir.

Koordinasyon bileşikleriyle ilgili ilk bilimsel çalışmalar Alfred Werner tarafından yapılmıştır (Bekaroğlu, 1972). Werner'in koordinasyon bileşiklerini açıklamadaki başarısı, elektrolitik ayrışma ve yapı ilkeleri kuramını uygulamasından kaynaklanır. Geçiş metallerinin ikiden fazla anyon veya molekül ile çevrili olduğu bileşiklere koordinasyon bileşikleri denir. Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve diğer gruplara bağlı olan atom veya iyon merkez atomu veya iyonu denir. Merkez atomu genellikle geçiş elementleridir. Merkez atomuna bağlı olan ve yapısında ortaklanmamış elektron çiftleri ihtiva eden nötr moleküllere veya anyonlara ligand denir. Akua ( $H_2O$ ), amin ( $NH_3$ ) nötr ligandlara, kloro ( $Cl^-$ ), siyano ( $CN^-$ ), nitro ( $NO_2^-$ ) gibi iyonlar da diğer tür ligandlara örnektir. Bunlarda ortak olan özellik, metal katyonu ile koordine kovalent bağ meydana getirecek ortaklanmamış elektron çiftine sahip olmasıdır. Koordinasyon bileşiklerindeki ligandlar çok az ayrıcalık dışında Lewis

bazıdır. Metal komplekslerinde bulunan ligandlardan doğrudan metale bağı olan atom ise donör atomdur. Metalin iki veya daha fazla donör atoma sahip ligandlar ile reaksiyonu sonucunda bir veya birden çok halkalı bileşikler oluşmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda oluşan koordinasyon bileşiğine 'şelat' denir. Şelatlar komplekslerde dayanıklılık sağlar. Çünkü ligand komplekste metale birden fazla yerden bağlanır.

Metal katyonuna bağlanacak tek bir atom taşıyan ligandlara monodentat (tek dişli), iki atom taşıyan ligandlara bidentat (iki dişli) ligandlar denir. Metal katyonuna bağlanacak üç, dört veya daha fazla atom taşıyan ligandlara polidentat ligand denir. Bir kompleksin oluşumu ve çeşitli özellikleri, bir taraftan reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, diğer taraftan donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomlara bağı olarak hareket eden elektron delokalizasyonuna bağıdır. Bu nedenle koordinasyon bileşikleri organik ve anorganik karakterlerin bileşimi olarak ortaya çıkarlar.

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili çalışmalar 1950 yılından itibaren daha da artmıştır. Özellikle koordinasyon bileşiklerinin; endüstride, tıpta, ilaç sanayisinde, polimer teknolojisinde, boya sanayisinde, biyolojik olayların açıklanmasında, suların sertliğinin giderilmesi gibi pek çok alanda kullanılması bu alana olan ilgiyi artırmıştır (Changhai *et. al*, 1987; Metzler ve Snell, 1952; Pesavento ve Soldi, 1983, Fay ve Howie, 1979).

Schiff bazları da koordinasyon kimyasında çok sık kullanılan ligandlardandır. Bu ligandlar genellikle aldehit ve ketonların primer aminlerle kondenzasyonu sonucu oluşur ve oluşan bu Schiff bazları kompleks hazırlamada oldukça önemli gruplardır. Halen bilinen ligandların sayısı oldukça fazla olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür (Blaschek *et. al*, 1977; Black ve Hartson, 1973). Günümüzde alifatik ve aromatik aminlerin salisilaldehit ve türevleri ile oluşturduğu

Schiff bazlarının metal kompleksleri üzerine yapılmış çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar daha çok kolay reaksiyona girmeleri nedeni ile geçiş metalleri ile altılı halka sistemlerini oluşturan alifatik ve aromatik aminler ile yapılmıştır (Manassen, 1970).

Schiff bazlarının ve komplekslerinin pratik hayatımızdaki önemi gün geçtikçe artmaktadır. Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek bir çok Schiff bazı bulunmuştur (Chang ve Li, 1990). Özellikle son on yılda  $N_2O_2$  dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgisi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır (Aly *et al.*, 1989). Bunun sebebi Schiff bazı metal şelatlarının molekül yapılarıdır. Bundan başka elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur (Harwood, 1996). Ayrıca bir kısım Schiff bazı kompleksleri değişik uygulama alanları bulmaktadır. Örneğin, platin komplekslerinin anti-tümör aktivite göstermesi (Kudukjaworska, 1994), kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması ve taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanılması (Chen *et al.*, 1989), Mangan ve Rutenyum komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği (Al-Quadawi ve Salman, 2002), demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir (Aly *et al.*, 1989).

Bu tez çalışması, 5-metoksisalisilaldehit ve 5-metilsalisilaldehit ile *o*-aminofenol'ün reaksiyonundan yeni Schiff bazı ligandları ve bunların metal komplekslerinin sentezi ile bunların karakterizasyonlarını içermektedir. Bu kapsamda Schiff bazları ve bunların metal komplekslerinin yapıları elementel analiz, IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz (TGA) ile aydınlatılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar ve elde edilen sonuçlar ayrıntılı bir şekilde üçüncü ve dördüncü bölümlerde verilmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon kimyası bütün kimya dallarının kesim noktasında bulunan bir daldır. Gelişmesi çoğu zaman bu bilim dallarının gelişmesine bağlı kalmış ve de gecikmiştir. Ayrıca geçen yüzyılın bir ürünü olan Valans Bağ Teorisi de bu bilim dallarının geç gelişmesinin başka bir nedeni olmuştur (Bekaroğlu, 1972).

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk bilimsel çalışmalar Alfred Werner tarafından yapılmıştır (Bekaroğlu, 1972). Werner'in koordinasyon bileşiklerini açıklamaktaki başarısı, elektrolitik ayrışma ve yapı ilkeleri kuramını uygulamasından kaynaklanır. A.Werner ve Sophus Mads Jorgensen laboratuvar çalışmalarının yanında teorik çalışmalara da ağırlık vermişlerdir.  $\text{CoCl}_3 \cdot \text{NH}_3$  formülüne sahip farklı özelliklerde bulunan komplekslerdeki klorür iyonlarının aktifliklerinin farklı olduğu Werner tarafından belirlenmiştir. Werner'in çalışmalarından çıkardığı en önemli sonuç bu komplekslerde koordinasyon sayısının aynı olduğu ancak  $\text{Cl}^-$  ve  $\text{NH}_3$  ligandlarının yer değiştirdiğini tespit etmesidir. Yine yapılan çalışmalarla komplekslerin geometrileri belirlenmiştir. Bu çalışmaların yapıldığı sırada Valans Bağ Teorisi gibi modern teoriler henüz geliştirilmediğinden kompleks oluşumunun açıklanmasında Lewis'in Oktet Kuralı bu alana uygulanmaya çalışılmıştır. Bu teoriye göre, iki atom arasında iki elektron ortaklaşa kullanılırsa, bir bağ oluşur ve iki atom birbirine bağlanır. Atom etrafında sekiz elektron bulunduğu zaman oktet yapısı tamamlanmış olur. Bu uygulamayı yapan N. V. Sidgwick'e göre ligandlar elektron verebilen birer Lewis bazdır ve metal iyonları bu elektronları alan birer Lewis asitidir. Kompleks oluşumunu sağlayan kararlılığın ise elektron konfigürasyonunun soygazlara benzemesi ile mümkün olduğu düşünülmüştür.

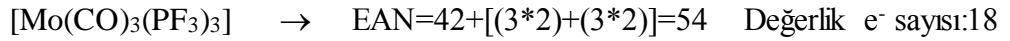
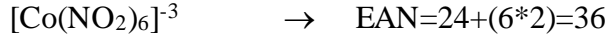


Komplekslerin geometrileri, yapıları, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin aydınlatılması için birçok çalışma yapılmıştır. Komplekslerin geometrileri açıklanırken X-ışınları difraksiyonu yöntemi kullanılmış ve çalışmalarla geçiş metal komplekslerinin yapılarını, metalin elektron dizilişi, değeriği ve enerjileri bakımından bağ oluşumuna katılabilecek orbital sayısı, elektronların çiftlenmiş veya çiftlenmemiş olmaları, ligandların özellikleri, ligandların büyüklükleri ve sterik etkilerinin etkilendiği belirlenmiştir.

Werner'in koordinasyon bileşiklerinin yapıları konusundaki çalışmalarından sonra kimyasal bağların aydınlatılması için çeşitli kuramlar önerilmiştir. Bunlardan Etkin Atom Numarası (EAN) Kuralı ve 18 Elektron Kuralı gözlemlere dayanarak önerilmiştir. Bileşiklerin kararlı olup olmadığını gösteren bu kurallara ancak bazı koordinasyon bileşikleri uymaktadır.

Kimyasal bağların aydınlatılması amacıyla önerilen üç büyük kuram vardır. Değerlik Bağı kuramı (VBT), Kristal Alan Kuramı (KAT) ve Molekül Orbitali Kuramı (MOT). Valans bağ kuramının bugün yalnızca tarihsel önemi vardır. Kristal alan ve molekül orbital kuramlarının ikisi de halen kullanılmaktadır.

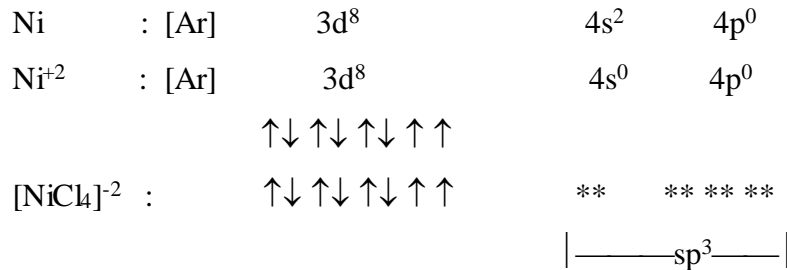
**1. EAN ve 18 Elektron Kuralı** : Lewis tarafından 1916 yılında önerilen ve p bloku elementlerine uygulanan Oktet kuralına benzer şekilde, 1927 yılında Sidgwick tarafından 'kararlı koordinasyon bileşiklerinin çoğunda merkez atomu etrafında 18 değerlik elektronu bulunur' şeklinde '18 Elektron Kuralı' adı verilen bir kural önerilmiştir. Geçiş elementlerinin beş tane d, bir tane s ve üç tane p olmak üzere toplam dokuz tane değerlik orbitali bulunduğundan, bu orbitaller toplam 18 tane elektronla tam dolar ve takip eden soygazın elektron yapısına ulaşılır. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atomunun toplam elektron sayısı 36 (Kr), 54 (Xe) veya 86 (Rn)'ya eşit olmalıdır. Buna etkin atom numarası (EAN) denir. Hidrojen, alkil ve aril grubunun etkin atom numarasına katkısı 1 iken Lewis bazlarının (Cl<sup>-</sup>, PR<sub>3</sub>, NR<sub>3</sub>...) 2, nitrozil'in 3, benzenin 6'dır.

**Örnek :**

**2. Değerlik Bağı Kuramı (VBT) :** Değerlik Bağı teorisi 1931'de Linus Pauling tarafından geliştirilmiştir. Kurama göre ligandlar ile merkez atomu arasında kovalent bağlar oluşmaktadır. Ortaklaşa kullanılan elektron çiftinin de ligandlardan geldiği varsayıldığından bağlara koordine kovalent bağlar denilmiştir. Buna göre ligandlar Lewis bazı, merkez atomu veya iyonu ise Lewis asitidir. Merkez atomunda da hibritleşmenin olduğu kabul edilir. Komplekslerin oluşumu bir seri teorik ve matematiksel basamakla açıklanır. Buna göre ligandların etkisinde kalan merkez atomu atomik orbitalleri, ligand sayısı kadar merkez orbital oluşturacak şekilde melezleşir. Bu elektronca boş melez orbitaller, uzayda belirli doğrultularda yönlenecek şekilde gelececek bileşiğin geometrisini de tayin eder ve  $\sigma$ -bağı vermek üzere ligant orbitalleriyle girişim yaparak kompleksi oluşturur (Özkar ve Tunalı, 1999).

**Örnek :**

$[\text{NiCl}_4]^{-2}$  kompleksine VBT'yi uygulayalım.



Bazı geometrik yapılar ile bunlar için öngörülen hibritleşmeler Tablo 2.1.'de birer örnek ile verilmiştir.

**Tablo 2.1.** Bazı Geometrik Yapılar ve Öngörülen Hibritleşmeler

Koordinasyon Sayısı	Geometri	Hibritleşme	Örnek
2	Doğrusal	sp	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
3	Düzlem Üçgen	sp <sup>2</sup>	[HgI <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
4	Tetrahedral	sp <sup>3</sup>	[Ni(CO) <sub>4</sub> ]
4	Kare düzlem	dsp <sup>2</sup>	[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>-2</sup>
5	Üçgen çift piramit	dsp <sup>3</sup>	[CuCl <sub>5</sub> ] <sup>-3</sup>
5	Kare piramit	dsp <sup>3</sup>	Ni(CN) <sub>5</sub> ] <sup>-3</sup>
6	Oktahedral	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+3</sup>

VBT, komplekslerin manyetik özelliklerini açıklamasına rağmen komplekslerin yapılarını açıklamada yetersiz kalmaktadır.

Bu yetersizlikler;

- Nitel açıklamalarla sınırlı kalmaktadır.
- Geometrinin belirlenmesinde manyetik özellikler hakkındaki verilere gereğinden çok ağırlık vermektedir.
- Komplekslerin karakteristik özelliklerinden olan renkleri ve spektroskopik özellikleri hakkında hiçbir açıklamasının olmamasıdır.

**3. Kristal Alan Kuramı** : 1929 yılında H.Bethe ve 1932'de J.H.Van Vleck Kristal Alan Kuramını geliştirmişlerdir. KAT'a göre komplekslerde merkez atomu ile ligandlar arasındaki etkileşim tümüyle elektrostatiktir. Ligandlar, eksi yüklü noktalardır. Kompleksteki kimyasal bağlar iyonik karakterdedir. KAT'a göre, her ligand etrafında negatif elektriksel alan oluşturur. Bu ligandlar merkez atomu tarafından çekilirken, aynı zamanda birbirlerini iteceklerinden, dört ligand tetrahedral veya kare düzlem, altı ligand ise oktahedral geometrili elektriksel alan oluşturacaklardır.

Alanda meydana gelen yarılmalardan dolayı Kristal alan yarılma enerjisi (10 Dq) söz konusudur. Kristal alan yarılma enerjisini koordinasyon sayısı, geometri, merkez atomu, ligandlar ve spektrokimyasal seri etkilemektedir. Değişik simetrijlerin kristal alan etkisindeki d orbitallerinin enerji seviyeleri Tablo 2.2’de özetlenmiştir.

**Tablo 2.2.** Farklı Geometrijlerin Kristal Alanda d Orbital Enerji Seviyeleri

Koordinasyon Sayısı	Geometri	$dz^2$	$dx^2-y^2$	$dxy$	$dzy$	$dxz$
2	Doğrusal	+10,28	-6,28	-6,28	+1,14	+1,14
3	Düzlem Üçgen	-3,21	+5,46	+5,46	- 3,86	-3,86
4	Tetrahedral	-2,67	-2,67	+1,78	+1,78	+1,78
4	Kare düzlem	-4,28	+2,28	+2,28	-5,14	-5,14
5	Üçgen çift piramit	+7,07	-0,82	-0,82	-2,72	-2,72
6	Oktahedral	+6,00	+6,00	-4,00	-4,00	-4,00

Bu veriler incelendiğinde alan etkisi ile bazı d orbitallerinin kısmen daha kararlı oldukları ve elektronların bu orbitallere yerleşmesi ile kompleks oluşumunda enerjinin düşebileceği kolayca anlaşılabilir. Bu da kompleksin kararlılığının belli bir enerji ile ifade edilmesini doğurur.

Kristal alandaki bir iyonun elektron dizilişinde eşit şiddetli küresel alandaki sisteme göre gözlenen kararlılığa kristal alan kararlılık enerjisi (KAKE) denir. Bu enerji ne kadar büyükse kompleks o kadar karardır. Komplekslerde KAKE arttıkça termodinamik kararlılık da artar. KAKE, bileşiklerin örgü enerjisi, hidrasyon enerjisi, iyon yarıçapı, oluşum sabiti, indirgenme potansiyelleri gibi büyüklükleri etkiler.

Kristal alan teorisinin başarısız/yetersiz kaldığı durumlarda vardır. KAT, metal ile ligand arasındaki  $\pi$ -etkileşimini kabul etmez.  $M \rightarrow L$  veya  $L \rightarrow M$  karakterli yük aktarım spektrumlarını KAT açıklayamaz. NMR ve ESR çalışmaları, ligandlar üzerinde değişik miktarda tek elektron yoğunluğu bulunduğunu göstermektedir. Bu

sonuç, elektronların ortaklaşa kullanıldığını yani kovalent karakterli bağların oluştuğunu gösterir.  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  kompleksinde Ni ve CO sıfır yükseltgenme basamaklı olduğundan metal-ligand etkileşimi elektrostatik değildir. Spektrokimyasal seride negatif yüklü ligandların ( $\text{OH}^-$ ), nötral moleküllerden ( $\text{H}_2\text{O}$  gibi) daha kuvvetli olması gerekir. Oysa  $\text{H}_2\text{O}$  ligandı, birçok negatif yüklü ligandan daha kuvvetlidir. Spektrokimyasal seri, sadece elektrostatik yaklaşımla açıklanamamaktadır.

**4. Molekül Orbitali Kuramı** : Metal ve ligandlar arasında kovalent bağ oluştuğunu kabul eder. Ligandlar ile merkez atomu etkileştikten sonra atom orbitalleri yerlerini molekül orbitallerine bırakmaktadır. Molekül orbitali kuramı, Kristal alan kuramından daha kapsamlıdır. Molekül orbitali kuramında bağ yapan molekül orbitallerine elektron yerleşmesi moleküle kararlılık kazandırır. MOT enerji diyagramında ,kompleksin altı tane bağ yapan molekül orbitali ( $a_{1g}, e_g, t_{1u}$ ) ve altı tane de bağa karşı molekül orbitali ( $a_{1g}^*, e_g^*, t_{1u}^*$ )'dır. Bağ yapan altı molekül orbitaline 12 elektron yerleşirse molekül kararlılık kazanır.

### 2.1.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı

Komplekslerin çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklerini etkileyen faktörlerden biride bunların yapılarıdır. Komplekslerde koordinasyon sayısı iki ile dokuz arasında değişir. Ancak koordinasyon sayısı dört ve altı olan kompleksler daha yaygındır (Harwood *et al.*, 1996).

İki koordineli bileşiklerin sayıları sınırlıdır. Bunlar genellikle 1B grubu metallerinin +1 yüklü iyonlarıdır. Bunların fazla kararlı olmadıkları bilinmektedir. İki koordineli yapıların lineer olması beklenir.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{AgCl}_2]^-$ ,  $[\text{Hg}(\text{CN})_2]^-$  kompleksleri örnek olarak verilebilir. Doğrusal olan bu bileşiklerin merkez atomlarında sp hibritleşmesinin olduğu varsayıldığından koordinasyon sayısı kolaylıkla artabilir.

Koordinasyon sayısı 3 olan metal komplekslerine çok az rastlanır. Bu komplekslerde merkez atomunun  $sp^2$  hibritleşmesi yaptığı düşünülür. En yaygın yapı, düzlem üçgendir. Bunlara en iyi örnek Au(I) ve Cu(I) iyonlarının  $[Au(PPh_3)_3]^+$  ve  $[Cu(SPPH_3)_3]^+$  kompleksleridir (Harwood *et al.*, 1996).

Koordinasyon sayısı 4 olan çok sayıda kompleks vardır. Bu bileşikler için iki geometri vardır. Bunlardan biri düzgün dörtyüzlü diğeri ise kare düzlemdir. Düzgün dörtyüzlü yapıda merkez atomunun  $sp^3$  hibritleşmesi, kare düzlem yapıda ise  $dsp^2$  hibritleşmesi yaptığı varsayılır. Genellikle ligandların küçük olması durumunda kare düzlem geometri oluşur. Bu geometrinin kolay oluştuğu bazı metal iyonları  $d^8$  elektron konfigürasyonuna sahip Ni(II), Pd(II), Pt(II) ve Au(III)'dir.

Beş koordinasyonlu komplekslere çok az rastlanır ancak sayıları son zamanlarda gittikçe artmaktadır. Dörtlü ve altılı koordinasyon arasında geçiş olması ve katalitik tepkimelerde kısa ömürlü ara bileşikler olarak gözlenmeleri beş koordinasyonlu bileşiklerin önemini arttırmaktadır. İki farklı geometri gözlenebilir. Bunlardan birisi üçgen çift piramit diğeri ise kare piramittir.  $dsp^3$  hibritleşmesi yaptıkları varsayılır.  $[CuCl_5]^{-3}$ ,  $[Ni(CN)_5]^{-3}$  bu komplekslere örnektir.

En çok karşılaşılan koordinasyon sayısı 6'dır. Bu yapılarda beklenen ideal geometri oktahedraldir.  $d^2sp^3$  hibritleşmesi yaptığı varsayılır. Cr(III), Co(III) gibi iyonlar hemen hemen bütün komplekslerinde bu yapıyı gösterirler. Oktahedral komplekslerde genellikle cis-trans izomeri şekli görülür.

Az rastlanılan bir koordinasyon sayısı da 7'dir. Bu yapı, kararlılıklarının azalması, bağların zayıflaması, ligand-ligand etkileşiminin olması, kristal alan kararlılık enerjisinin düşmesi gibi nedenlerden dolayı çok azdır.  $[UO_2F_5]^{-3}$  veya  $[NbOF_6]^{-3}$  kompleksleri beşgen çift piramit yapısındadır.

Son yıllarda kompleks sayısı artan bir yapıda 8 koordineli olanlardır. Bu yapının oluşumunda metal katyonunun büyüklüğü önemli rol oynar. Daha çok lantanit ve aktiniterde bu komplekslere rastlanır. Daha yüksek koordineli kompleksler çok azdır.

### 2.1.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili çalışmalar 1950 yılından itibaren daha da artmıştır. Özellikle koordinasyon bileşiklerinin; endüstride, tıpta, ilaç sanayisinde, polimer teknolojisinde, boya sanayisinde, biyolojik olayların açıklanmasında, suların sertliğinin giderilmesi gibi pek çok alanda kullanılması bu alana olan ilgiyi artırmıştır.

Günümüzde koordinasyon bileşiklerinin, biyolojik sistemlerdeki önemi gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle gün geçtikçe çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmalardaki etkinliğinin tespit edilmesi bu bileşikler üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B<sub>12</sub> vitamini ve B<sub>12</sub> koenziminin yapısını açıklamakta, model bileşik olarak kobalt atomu ile kompleks yapıcı bileşik olarak da dimetilgliksim kullanılmış olması ilgiyi artırmıştır.

Koordinasyon bileşiklerinin endüstride de kullanım alanları vardır. Endüstride uygulanan birçok katalizör esas itibariyle koordinasyon bileşigidir. Örneğin; Zeigler-Natta katalizörü alüminyum ve titan komplekslerinden oluşur ve düşük baskı etilen polimerizasyonu bu katalizör ile gerçekleştirilmektedir. Co(III) gibi kimi yükseltgenme basamaklarının kararlı kılınmasında kompleks oluşumundan yararlanır. Nitel analizde NH<sub>3(aq)</sub> ile AgCl katısının, fotoğrafçılıkta Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3(aq)</sub> ile AgBr<sub>(k)</sub> çözünmesini ve EDTA gibi kelatlaştırıcı ile iyonların uzaklaştırılması koordinasyon bileşiklerinde diğer uygulamaları kapsamaktadır. Hayat için en temel olan porfirinde koordinasyon bileşiklerinin biyolojik uygulamaları arasındadır. Bugün bazı vic-dioksim komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, yarı iletkenlerin imalinde kullanılması ve bazılarının da sıvı kristal özelliğe sahip olması, bu konular üzerindeki çalışmaların artmasına neden olmuştur.

## 2.2. Schiff Bazları (İminler)

### 2.2.1. Schiff Bazlarının Tarihçesi

İlk defa 1864 yılında H. Schiff tarafından primer aminlerle (R-NH<sub>2</sub>) aldehit ve ketonların reaksiyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff bazları (imin) (RCH=NR) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve bu ligandların kompleks oluşturma özellikleri epeyce incelenmiştir (Özkar ve Tunalı, 1999; Morley, 1977). İçinde C=N grubu bulunan bileşikler olduğundan ligand olarak 1831 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmışlardır. Yine bu yıllarda çeşitli Schiff bazlarının ligandlarını sentezleyerek bu ligandların bakır komplekslerini elde etmeyi başarmışlardır. İmin bileşikleriyle ilgili ilk çalışma, Anselmino tarafından *Berichte*'de yayınlanmıştır. Bogert, Beal ve Amend, Colombia Üniversitesinde ilk heterohalkalı imin bileşiklerini sentezlemişlerdir (Amend *et al.*, 1910). Bu bileşikler hakkındaki çalışmalar, Shepard ve Ticknor'un imin bileşiklerinin farmakolojik aktivitelerinden bahsettikleri çalışmanın yayınlanmasından (Shepard ve Ticknor, 1916) sonra çalışma sahaları artmıştır. Biyolojik aktivitelerinin önemi ve kullanım alanlarının giderek artmasından dolayı bu konu ile ilgili çalışmalar giderek artmaktadır.

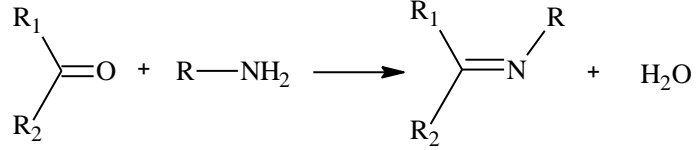
### 2.2.2. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri; salisilaldehit,  $\beta$ -diketonlar, fenonlar, pridoksal, *o*-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetil piridin, 4-propanoil pirazolen, diformil fenol ve pirüvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, aminoprinler, alkil aminler ve amino asitlerdir (Forman, 1964).

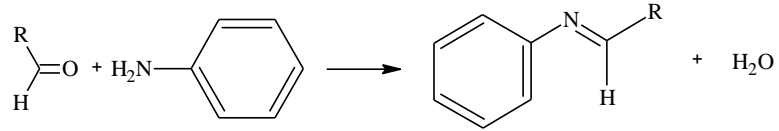


Schiff bazlarının sınıflandırılması türedikleri amin bileşiğine göre yapılabilir. Aşağıda bir kısım amin bileşiklerinden türeyen Schiff bazlarına örnekler verilmiştir:

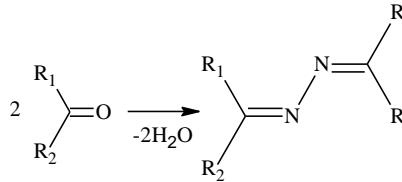
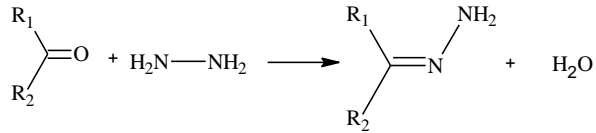
**Primer Bir Aminden Meydana Gelen İminler:**



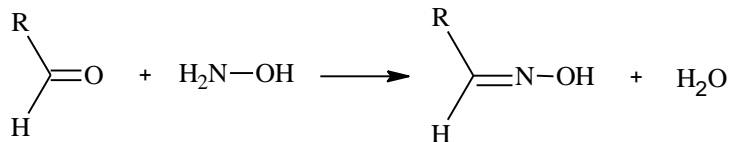
**Anilinden Meydana Gelen Aniller:**



**Hidrazinden Meydana Gelen Hidrazon ve Azinler:**



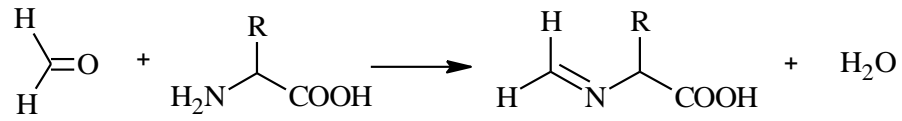
**Hidroksil Aminden Meydana Gelen Oksimler (Oksi-iminler):**



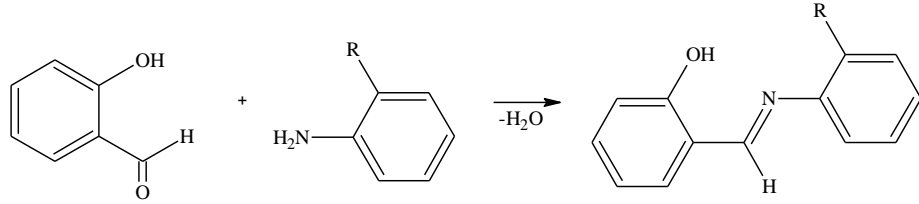
Bu oksimler aldehitden meydana gelmişlerse aldoksim, ketondan türemişler ise ketoksim adını alırlar (Öztürk, 1998).

### Aminoasitlerden Meydana Gelen İminler:

Schiff bazları, aminoasitlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucu da meydana gelirler.



### Süstitüe Aromatik Aminlerden Türeyenler:



### 2.2.3. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

Karbon-azot çift bağı etrafındaki dönmenin karbon-karbon çift bağındakine göre kolay olması stereoizomerlerin birbirine dönüşebilmesini sağlar. Bunun nedeni ise; daha elektronegatif olan azotun azometin bağında polarizasyona neden olmasıdır. Fakat Schiff bazlarının stereoizomerlerinin aralarında çok az enerji farkı olması nedeniyle birkaç istisna dışında izole edebilmek mümkün değildir. Eğer azometin grubundaki azot atomunda elektronegatif bir grup var ise (oksimler ve hidrazonlardaki gibi) elektronegatif grubun azot atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesi, polarizasyonun azalmasına, dolayısıyla kovalent çift bağı karakterinin artmasına neden olur. Azot atomunda elektronegatif bir grubun bulunması durumunda azometin bağı etrafındaki dönme kolaylığını azaltır ve böyle stereoizomerler izole edilebilirler (Karabağ ve Yazıcı, 1988).

Azot atomunda hidrojen içermedikleri için Schiff bazları karardır. Salisilaldimin bileşiminin *o*-pozisyonundaki hidroksil grubunun protonunun ayrılması sonucu hidrojen üzerindeki negatif yük anyonik bir uç meydana getirir. Bu fenolik oksijen, bağılı bulunduğu benzen halkasıyla kısmi bir çift bağ özelliği göstererek rezonansa girer ve halkayı elektronca zenginleştirir. Bu durum, aromatik halka üzerinde elektron veren veya çeken süstitüentleri de rezonans nedeniyle etkiler. Bu nedenle bir elektron çifti bulunan azot üzerinde de negatif yük birikimi oluşur (Akkuş, 1999).

#### 2.2.4. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Azometin bileşiminin kararlılığı azot atomunda elektronegatif bir süstitüent bulunduğunda artmaktadır. Örnek olarak; azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimler ile  $-NH$  grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil ya da aril süstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize çok daha dayanıklıdır. Schiff bazları mutlak olarak alkalilere karşı kararlı oldukları halde özellikle düşük pH aralıklarında hidrolize olurlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşimine ayrılırlar. Eğer azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminler kullanılırsa reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz gerçekleşmeyeceği için yüksek verimle izole edilebilirler.

Ayrıca azometin grubunun reaktivitesine etki eden faktörlerden biri de indüktif etkidir. Orto ve para süstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdır. Bunun nedeni fenol $\leftrightarrow$ imin, keto $\leftrightarrow$ imin tautomerizmidir.

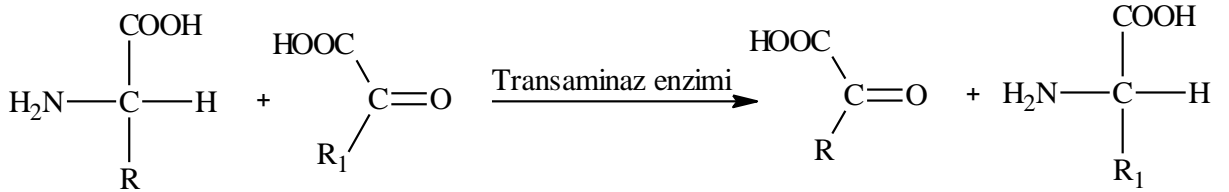
Keto-amin halindeki *o*- ve *p*- süstitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Orto ve para metoksi süstitüentli diaril ketiminler de oldukça yavaş hidrolizlenirler. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi mümkün değildir. Rezonans yapabildikleri için hidrolize karşı dayanıklıdır.

Azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkilerin de rolü vardır. Orto pozisyonundaki bir süstitüent *m*- ve *p*- pozisyonlarında bulunduğu konumlara göre yapıyı hidrolize karşı dayanıklı kılmaktadır.

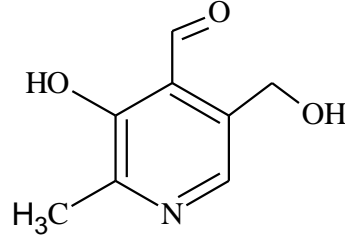
Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça immobil bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşmede bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır. Bu şekilde tautomerizm, pridoksal ve  $\alpha$ -aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik öneme sahiptir (Karabağ ve Yazıcı, 1988).

### 2.2.5. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi

Schiff bazlarının en önemli biyolojik aktivitesi aminoasit biyosentezinde oynadıkları roldür. Schiff bazları  $\alpha$ -aminoasitlerin, biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir.  $\alpha$ -Aminoasitler organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda alınması zorunlu aminoasit içermemesi halinde organizma bazı durumlarda ihtiyaç fazlası bir aminoasiti transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu aminoasite dönüştürür. İhtiyaç fazlası aminoasitin amino grubu, bir seri imin ara ürünü üzerinden bir keto-aside taşınır (Fessenden ve Fessenden, 1992).



Ayrıca Schiff bazı verebilen N-alkil-Salisilaldehit yapısı pridoksal (Şekil 2.1) için önemli özellikleri olan temel moleküllere ışık tutmuştur.



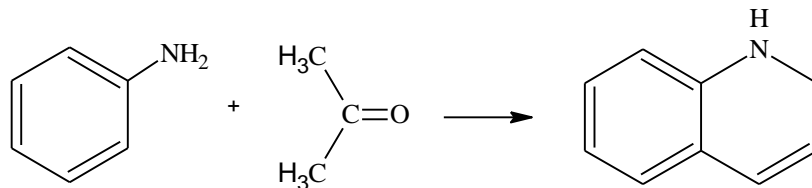
Şekil 2.1.Pridoksal (B<sub>6</sub> Vitamini)

### 2.2.6. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

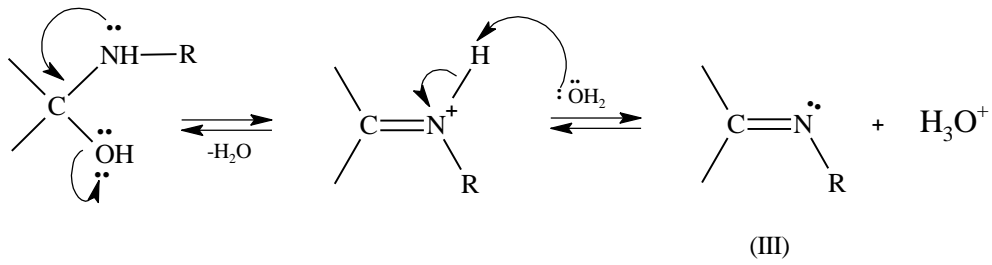
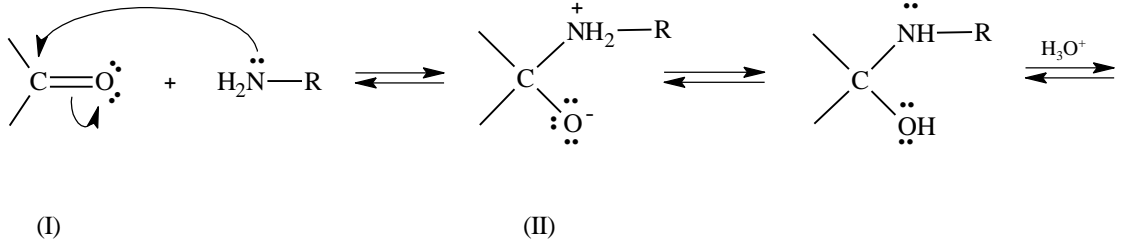
Aldehit veya ketonların aminlerle kondenzasyon reaksiyonundan H<sub>2</sub>O'nun ayrılması ile karbon-azot çift bağı (C=N) oluşmaktadır.

Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları nedeniyle, elde edilmelerinde susuz ortamda çalışılmalıdır. Reaksiyonda oluşan su, azeotrop bir karışım oluşturabileceği bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır.

Aromatik ketonlardan Schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Katalizör olarak asidik katalizörler kullanılmaktadır. Ancak bunun içinde kuvvetli asidik ortam gereklidir. Küçük moleküllü aldehitlerden oluşan Schiff bazları doymamış karakterli olduklarından polimerizasyona uğrar ve siklik trimer bileşiklerini meydana getirirler (Öztürk, 1998). Örnek olarak asetonun aromatik aminlerle süstitüe dihidrokinolin vermesi verilebilir.

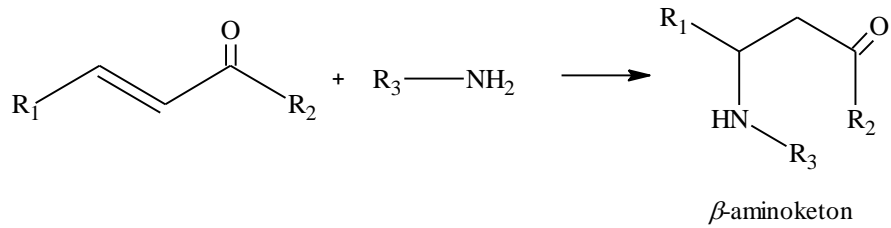


Karbonil bileşiklerinin hidrazin türevleri ile reaksiyonu çok kolay yürüyen bir reaksiyondur ve karbonil bileşiklerinin tanınması için kullanılır. Çünkü oluşan ürünler kristallenmesi kolay ve erime noktası kesin olan bileşiklerdir.



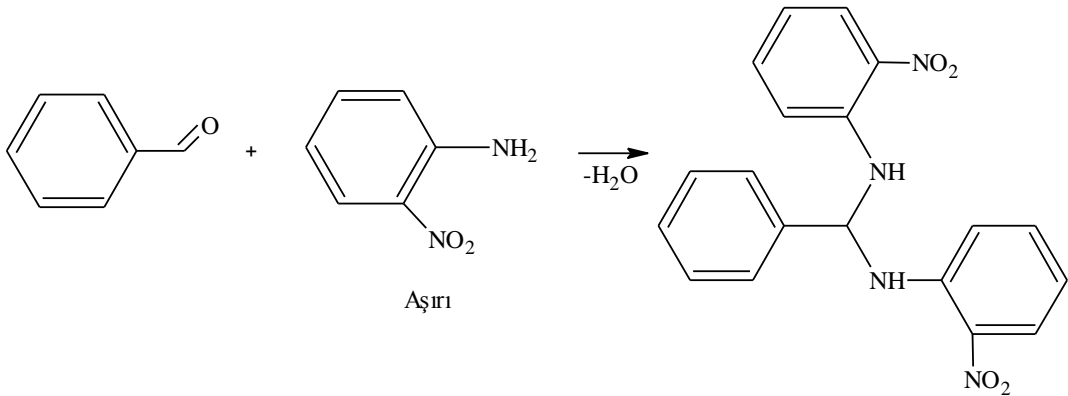
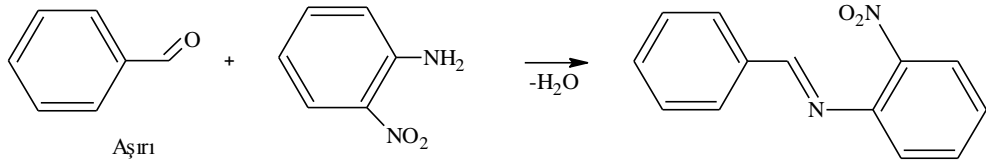
I; amonyak türevidir, karbonil grubu ile etkileşerek bir alkol (II) oluşturur ve su kaybederek Schiff bazını (III) verir. Karbonil bileşiklerinin amonyak türevleriyle kondenzasyonu asitlerle katalizlenir. Fakat güçlü asitlerle kataliz etkin değildir.

$\alpha$ - $\beta$  doymamış ketonlar ise aminlerle veya amonyakla azometin bileşikleri vermezler. Fakat çift bağa katılma sonucu  $\beta$ -aminoketonlar oluşur.



$\alpha$  -aminoasitlerin oluşturdukları Schiff bazları yeteri kadar kararlı olmadıklarından izole edilemezler. Ancak  $\alpha$ -aminoasitlerin salisilaldehit veya benzer aldehitler ile verdikleri Schiff bazları, şelat bağları nedeniyle kararlı olduklarından izole edilebilirler.

Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehit oranlarının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin; keton hidrazon hazırlamak güçtür, fakat aşırı hidrazin kullanılarak hazırlanabilir. Aynı reaksiyon *o*-nitroanilinın aşırısı ile yapıldığında Schiff bazı oluşmamaktadır. (Karabağ ve Yazıcı, 1988; Akkuş, 1999; Fessenden ve Fessenden, 1992; Öner ve Tekman, 1994).

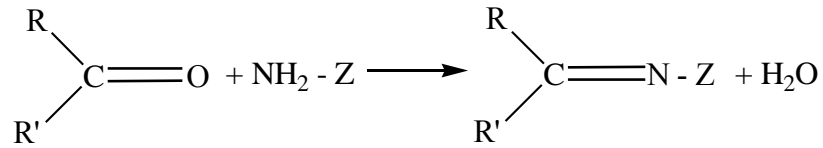


**Tablo 2.3.** Amonyak Türevleri ve Aldehit-Ketonlara Etkimleri ile Oluşan Bazı Schiff Bazlarının Adları

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} + \text{NH}_2 - \text{Z} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N} - \text{Z} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	
<b><u>NH<sub>2</sub>-Z</u></b>	<b><u>R<sub>2</sub>C=N-Z</u></b>
Hidroksilamin	Ketoksim/Aldoksim
Anilin	Keton anil/Aldehit anil
Hidrazin	Keton hidrazon/aldehit hidrazon
Fenilhidrazin	Keton fenilhidrazon/Aldehit fenil hidrazon
p-Nitrofenil hidrazin	K. p-Nitrofenil hidrazon/A. p-Nitrofenil hidrazon

### 2.2.7. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaşır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Asit katalizörü reaksiyonda önemli rol oynar.



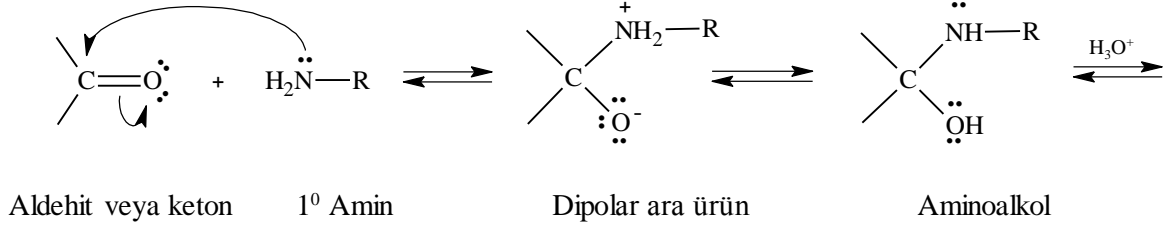
NH<sub>2</sub>-Z; amonyak türevidir ve karbonil grubu ile etkileşerek α-karbonunda süstitüe amino grubu taşıyan bir alkol oluşturur ve su kaybederek Schiff bazını verir.

Önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf ayrılan bir grubu (-OH) iyi ayrılan bir gruba (OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) çevirir. Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse

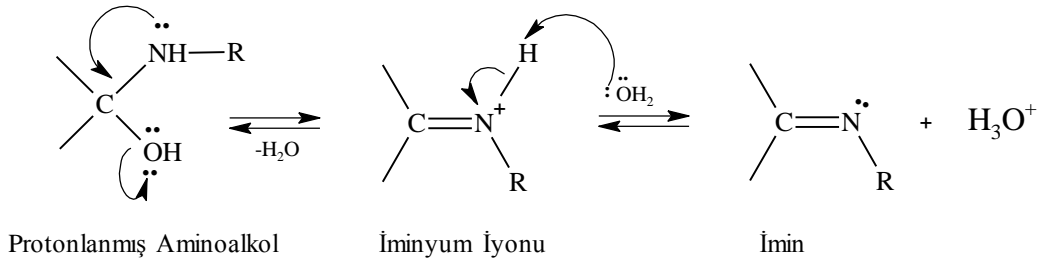


tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi önemli oranda protonlanır ki bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir.

Hidronyum iyonu derişimi çok az ise, tepkime yavaşlar çünkü protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. pH 4-5 arası en uygun olanıdır (Fryhle ve Solomons, 2002). Katalizörün önemi aşağıdaki imin oluşumu için önerilen mekanizma incelenerek anlaşılabilir.



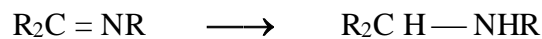
Amin karbonil grubuna katılarak bir dipolar düzgün dörtyüzlü ara ürün oluşturur. Ara ürünün azotundan oksijene molekül içi proton aktarımı amino alkolü oluşturur.



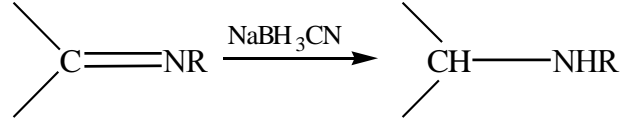
Oksijenin protonlanması için ayrılan bir grup oluşturur. Bir su molekülünün kaybıyla iminyum iyonu oluşur. Bir protonun suya aktarılması imini oluşturur.

### 2.2.8. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

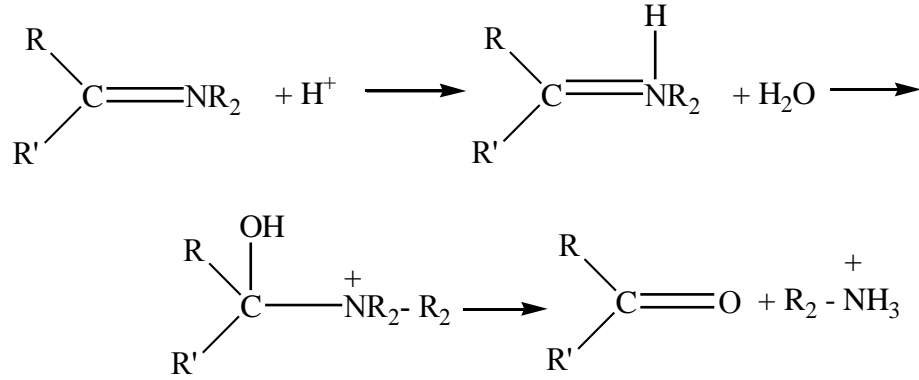
1- İmin bileşiklerine nikel katalizörlüğünde Hidrojen eklenmesi sonucu sekonder aminler oluşur.



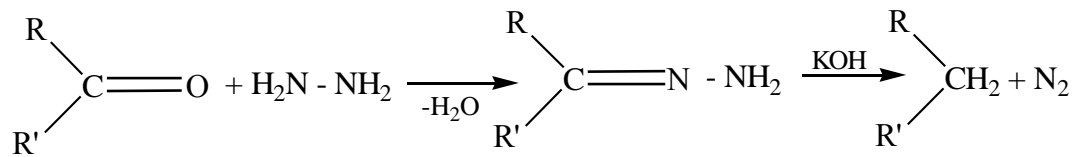
2- İmin bileşiklerine metal hidrür olan sodyum siyanoborhidrür ( $\text{NaBH}_3\text{CN}$ ) kullanılıncı imin indirgenir ve ikincil amin oluşur.



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



4- Kischer indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve baz ile muamele edilerek yaklaşık  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılır. Reaksiyon sonunda bir alkan ve azot gazı oluşur.



### 2.2.9. Schiff Bazlarının Önemi

Schiff bazları, bazı ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetik, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerinde çok çalışılan

bileşiklerdir (Helmut, 1976; Bush, 1967; Patai, 1970; Cahil ve Metzler, 1980). Ayrıca Salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-R ve N-Ar salisilidenaminler çok komplike bir sistem olan pridoksal ve B<sub>1</sub> vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı bir modeldir (Murthy ve Reddy, 1981).

Kemoterapik özelliği nedeniyle ilaç sanayinde ve endüstride kullanma alanının olduğu bilinmektedir. Özellikleri arasında en çok önemli olanı biyolojik sistemlerdeki aktiviteleridir. Bu aktiviteleri de eser elementlerle yaptıkları şelatlardan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak; çok geniş farmakolojik aktiviteye sahiptirler (Karabağ ve Yazıcı, 1988; Ansell, 1982).

Schiff bazları, genelde renkli ve saydam katılardır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilir. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılabilir. Bunun yanında özellikle biyokimya ve analitik kimya açısından da gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, antitümör oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır (Burger, 1973; Cankurtaran vd., 1997). Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı olarak da kullanılabilir. Schiff bazları kesin erime noktalarına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olmaları nedeniyle metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadırlar. Ayrıca Schiff bazları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilir (Karabağ ve Yazıcı, 1988).

## 2.3. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

### 2.3.1. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri

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  $\pi$  orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun *d*-metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuç da; azot atomunun da bulunduğu bu grup hem  $\sigma$  donör hem de  $\pi$  donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının bir nedenidir.

Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör; molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ki, bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır (Karabağ ve Yazıcı, 1988).

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

Amin veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler (Bush, 1967). Kompleks

bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir (Çelik, 1999).

Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları düzlemsel, tetragonal, tetrahedral veya oktahedral geometrilere olabilmektedir.

### 2.3.2. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması

Schiff bazlarının metal komplekslerinin sınıflandırılması bileşiğin sahip olduğu donör atomlar dikkate alınarak yapılır. 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.

### 2.3.3. Schiff Bazı Komplekslerinin Biyolojik Aktiviteleri

Schiff bazları biyolojik sistemler için oldukça önemli bileşiklerdendir. Gerek organizma için önemli  $\alpha$ -amino asitlerin elde edilmesi sırasındaki rolü, gerekse bazı Schiff bazlarının ve bunların bazı metal komplekslerinin sahip olduğu antitümör, antikanser ve antimikrobiyal özellikler nedeniyle oldukça büyük bir öneme sahiptirler. Salisilaldehit ile propan, butan, pentan diaminden türeyen Schiff bazının Galyum kompleksi kanser kemoterapisinde kullanılmaktadır (Gabaric *et al.*, 1993).

Biyolojik sistemlerde önemi olan Schiff bazlarından en çok bilineni Salen'dir. Salisilideniminato kobalt(II) bileşiğinin değişik şartlarda  $N_2O$  ile verdiği reaksiyonlar incelendiğinde, monomer oksijenin katıldığı yeni bir Co-Salen kompleksi elde edilebilir. Bu kompleksler monomerik oksijen taşıyıcı rol oynarken  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  komplekslerinin dönüşümlü oksijen taşıyıcısı olmadığı anlaşılmıştır.

Salisilaldehit ile 2-sübstitüe anilinlerden türeyen Schiff bazları ve  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  iyonlarını içeren metal şelatlarının antiülser ve antitümör etki gösterdiği bilinmektedir (Mohan *et al.*, 1990). Kompleksler için antitümör aktivite sıralaması  $\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co}$  şeklindedir (Karabağ ve Yazıcı, 1988). Ayrıca Salisilaldehit'in L-alanin, L-asparagin ve L-histidin ile oluşturduğu Schiff bazları ve bu Schiff bazlarının  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  ve  $\text{Sn}^{+4}$  komplekslerinin DNA ile etkileşmesi sonucundan potansiyel antitümör ajanları olduğu belirlenmiştir. Bu etki incelendiğinde bağlanma sabitleri ve antineoplastik oran arasında bir paralellik olduğu bulunmuştur (Cheng *et al.*, 1993).

Birçok Schiff bazı metal kompleksinin mikroorganizmalar üzerindeki tesirleri bilinmektedir. Bunlardan; 2-klorobenzaldehit ve glisinden türeyen  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$  komplekslerinin antifungal aktivitelerini ölçen testlerin sonucunda bu bileşiklerin *gypseum*, *floccosum*, *canis* ve *rubrum* mantarlarına engel oldukları gösterilmiştir (Huang *et al.*, 1994).

2-Salisilhidrazonbenzotiazol Schiff bazı Germanyum metali ile 2:1 oranında birleşerek oluşturduğu kompleksin antifungal ve antibakteriyel özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir (Kumari *et al.*, 1994). Ayrıca bu ligandların ve metal komplekslerinin Gram pozitif (*Staphylococcus aureus*), Gram negatif (*Escherichia coli*) bakterilerine ve *Aspergillus niger*, *Aspergillus nidulense*, *Candida albicans* türü mantarlarına karşı etkili olduğu belirlenmiştir (Bosnich, 1968).

#### **2.3.4. Schiff Bazlarının Sentezinde Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri**

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin kondenzasyon reaksiyonu metal iyonları varlığından etkilenir. Metal iyonları, reaksiyon sonunda oluşan Schiff bazı ile kompleks verebileceği gibi, kondenzasyon reaksiyonundaki bir ara ürünü yakalayarak reaksiyon ürününün farklı olmasına yol açabilmektedirler.

Örneğin; metilaminin metal iyonları varlığında  $\alpha$ -diketonlarla kondenzasyonu Schiff bazı verecek şekilde olurken, metal iyonları bulunmadığı takdirde  $\alpha$ -diiminler polimerik kondenzasyon ürünlerine dönüşürler.

Burada metal iyonları, reaksiyon yönlendirici ve stereokimyasal seçici rol oynamaktadır. Metal iyonları ligandları kompleks oluşturacak şekilde bir araya getirip, reaksiyonu o yönde yönlendirmektedir (Kinetik Template Reaksiyonları).

### 2.3.5. Schiff Bazlarında Metal-Şelat Komplekslerinin Sentezi

$MN_2O_2$  veya  $MN_4$  koordinasyon küresini içeren metal-şelat komplekslerinin sentezinde üç yöntem kullanılabilir. Bunlar;

1. Metal tuzu ile Schiff bazının direkt etkileşmesi
2. Aldehit, amin ve metal tuzunun template kondenzasyonu
3. Aldehitato komplekslerinin aminlerle reaksiyonu şeklinde ifade edilebilir.

Schiff bazlarının sentezinde genellikle çözücü olarak; mutlak alkol, aseton, asetonitril, eterler, tetrahidrofuran ve çözücü karışımları kullanılır.

### 2.3.6. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Süstitue *o*-hidroksi anilinin salisilaldehit ile elde edilen Schiff bazı ligandının Zr kompleksinin tekstil materyali boyayabilme özelliği incelenmiştir. 2-Hidroksi-1-naftaldehit ile 2-amino-5-nitrofenolün glikol ya da glikoleter içerisindeki reaksiyonundan oluşan Schiff bazının  $Cr^{+3}$  kompleksi boya sanayinde çok kullanılmaktadır (Dubey *et al.*, 1996). Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstilde boyar madde olarak

kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite gösterdiğinden tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Franchino *et al.*, 1996; Pannell ve West, 1989). Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında (Rana ve Singh, 1986), bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak (Miah ve Tarafder, 1986) kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında (Hammond *et al.*, 1990), polimer teknolojisinde polimerler için antistatik madde olarak (Allan *et al.*, 1992) ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden uçak sanayiinde dijital saatlerin göstergelerinde ve daha birçok sanayi dalında kullanılır.

#### 2.4. Literatür Araştırması

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 on beş binden fazla çalışma yapıldığı görülmektedir. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

**KISHITA, M., (1957):** 5-Sübstitüe salisilaldehit ve *o*-aminofenol'den oluşan Schiff bazlarının geçiş metal iyonlarıyla etkileşmesinden elde edilen kompleksler incelenmiştir. Bakır komplekslerinin ölçülen magnetik moment değerleri, dimerleşmenin meydana geldiğini ve bakır-bakır etkileşmesinin olduğunu göstermektedir (Kishita *et al.*, 1957).

**ZHURIN, R.B., (1963):** 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 (Chartoriiski *et al.*, 1963).



**YAMADA, S., (1967):** 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 (Kuge *et al.*, 1967).

**PASINI, A., (1972):** Salisilaldehit'in etilendiamin, propilendiamin, bütandiamin ve sikloheksandiamin ile reaksiyonundan N,N'-diamin yapısındaki Schiff bazlarını sentezlemişler ve bu ligandların uranil metali ile komplekslerini hazırlamışlardır (Cesarotti *et al.*, 1972).

**KUDER, J.E., (1975):** Salisilaldehit ile anilin halkasında çeşitli sübstitüentler taşıyan Salisilaldehit anilleri sentezlemişlerdir. Bu imin bileşiklerinin polografi ve siklik voltametre ile asetonitrilde elektrokimyasal çalışmalarını yapmışlardır (Gibson *et al.*, 1975).

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

**HASTY, F., (1978):** 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 *et al.*, 1978).

**OVCHINNIKOV, I.V., (1984):** Sübstitüe aromatik aldehit ile sübstitüe aromatik primer aminden meydana gelen imin bileşiklerini sentezleyerek, bunların  $Cu^{+2}$  komplekslerini hazırlamışlardır (Galiametdinov *et al.*, 1984).

**SYAMAL, A., (1985):** Salisilaldehit türevleri ve 2-hidroksi-1-naftaldehitin *o*-aminofenol ile kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazlarının  $Zr^{+4}$  iyonu ile metal şelatlarını sentezlemişlerdir (Kumar ve Syamal, 1985).

**CARFAGNA, C., (1987):** Salisilaldehit'in 4-konumundaki hidroksi grubuna alifatik veya aromatik alkil gruplarını bağlayarak aldehit ve keton türevlerini sentezlemişler. Bunları sübtitüe 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 (Thaker ve Thaker, 1986).

**EMREGÜL, K.C., (2003):** Salisilaldehit ile *o*-toluidin, 2-metoksianilin ve 2-nitroanilin kullanılarak elde ettikleri Schiff bazlarının, elektrokimyasal tekniklerle korozyonu önleyici özelliklerini incelemişlerdir. N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin, N-(2-metilfenil)salisilaldimin, N-(2-metoksifenil)salisilaldimin ligandlarının çok iyi anodik inhibitör olarak kullanılabileceklerini 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 (Carfagna *et al.*, 1987).

#### **Literatür Listesi:**

- [1] Helmut, S., 1976, Metal Ions in Biological Systems, **Marcel Dekker Inc.**, New York, 5, 2-50 p.
- [2] Metzler, C. M., Cahil, A. and Metzler, D. E., 1980, **J. Am. Chem. Soc.**, 102, 6075-6082.
- [3] Murthy, A. S. N. and Reddy, A. R., 1981, **Proc. Indian Acad. Chem. Sci.**, 90, 519.
- [4] Gabaric, Z., Lazarevic, Z. and Koprivanac, N., 1993, Simultaneous 1<sup>st</sup>-Derivate Spectrophotometric Determination of Nickel and Manganese Complexes with 2-(2-Pyridylmethyleneamino)Phenol, **Anal. Lett.**, 26(11), 2455-2471.

- [5] Parashar, R. K., Sharma, R. C. and Mohan, G., 1990, Biological-Activity of Some Schiff-bases and their Metal-Complexes, **Biol.Trace Elen.Res.**, 23, 145-150.
- [6] Li, Z. L., Chen, J. H., Zhang, K. C., Li, M. L. and Yu, R. G., 1993, Preliminary Screening of Nonplatinum Complexes of Schiff-Bases as Antitumor Agents Using Fluorometry, **Science in China Series B-Chemistry**, 36 (2), 214-224.
- [7] Yüksel, M. and Bekaroğlu, Ö., 1982, Some Transition-Metal Complexes of N-(Glycyl)-0-Picoylamine and Its Schiff Base, **Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.**, 12(7), 911-922.
- [8] Tiwari, G. D., Tripathi, A., Kumari, O. and Reddy, M. V. B., 1994, Studies on 2-Salicylhydrazonobenzothiazole Metal-Chelates as Potent Antifungal and Antibacterial Drugs, **J. Indian Chem. Soc.**, 71(12), 755-756.
- [9] Bosnich, B., 1968, An Interpretation of the Circular Dichroism and Electronic Spectra of Salicylaldehyde Complexes of Square-Coplanar Diamagnetic Nickel(II), **Jour. Am. Chem. Soc.**, 627-632.
- [10] Ansell, B. A., 1982, Drug treatment of the Rheumatic Diseases. 2<sup>nd</sup> Edn., **ADIS Health Science**, Sdney, 186 p.
- [11] Erturan, S., Yalçın, M., Cankurtaran, H., ve Kunt, G., 1997, **XI. Kimya Kongresi Bildiri Kitabı**, 494.
- [12] Orthmer, K., 1968, Encyclopedia of Chemical Technology, **A. Els.**, 2<sup>nd</sup> Edn., 16, 795-804.
- [13] Li, Z. L., Chen, J. H., Zhang, K. C., Li, M. L. and Yu, R. G., 1993, Preliminary Screening of Nonplatinum Complexes of Schiff-Bases as Antitumor Agents Using Fluorometry, **Science in China Series B-Chemistry**, 36 (2), 214-224.
- [14] Parashar, R. K., Sharma, R. C. and Mohan, G., 1990, Biological-Activity of Some Schiff-bases and Their Metal-Complexes, **Biol. Trace Elem. Res.**, 23, 145-150.
- [15] Sharma, P. K., Handa, R. N. and Dubey, S. N., 1996, Synthesis and Characterization of Some Transition Metal Complexes of N-(2-Hydroxy-1-Naphtylidene) Amino Acids, **Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.**, 26(7), 1219-1230.
- [16] Zhurin, R. B., Rodicheva, D. I. and Chartoriiski, B. A., 1963, Schiff Bases Derivates of N,N'-Diethyl-p-phenylenediamine, **Zh. Obshch. Khim.**, 33(10), 3360-3364.

- [17] Pasini, A., Gullotti, M. and Cesarotti, E., 1972, Schiff Base Complexes of Oxocations-I Uranyl Complexes with Tetradentate Optically active Schiff Bases of Salicylaldehyde, **Inorg. and Nucl. Chem.**, 34(12), 3821-3833.
- [18] Emregül, K. C. and Atakol, O., 2003, Corrosion Inhibition of Mild Steel with Schiff Base Compounds in 1 M HCl, **Mater. Chem. And Physics**, 82(1), 188-193.
- [19] Naeimi, H., Rabiei, K. and Salimi, F., 2007, Rapid, Efficient and Facile Synthesis and Characterization of Novel Schiff Bases and Their Complexes with Transition Metal Ions, **Dyes and Pigments**, 75, 294-297.
- [20] Öter, Ö., Ertekin, K., Kılınçarslan, R., Ulusoy, M. and Çetinkaya, B., 2007, **Dyes and Pigments**, 74, 730-735.
- [21] Al-Quadawi, S. and Salman, S.R., 2002, *Photocatalytic Degradation of Methyl Orange as a Model Compound*, **J. Photoch. Photobio**, A 148 (1-3), 161.
- [22] Canpolat, E. and Kaya, M., 2002, Synthesis and Characterization of a vic-Dioxime Derivate and Investigation of its Complexes with Ni(II), Co(II), Cu(II) and UO<sub>2</sub>(VI) Metals, **J. Coord. Chem.**, 55, 961-968.
- [23] Canpolat, E. and Kaya, M., 2003, The Synthesis and Characterization of Novel (E-E)-Dioxime and its Mononuclear Complexes Containing 1,3-Dioxolane Moieties, **Polish J. Chem.**, 77, 961-968.
- [24] Tuna, S., 2004, *Süstitüe İmin Bileşikleri ve Bunların Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, **Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Elazığ.
- [25] Canpolat, E. and Kaya, M., 2004, *Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff Bases Ligands (Part 2): Synthesis and Characterization of a new 5-Bromsalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime and its Complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)*, **J. Coord. Chem.**, 57(14), 1217.
- [26] Canpolat, E., Kaya, M. and Yazıcı, A., 2005, *Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff Bases Ligands: Synthesis and Characterization of a new 3-Methoxysalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime and its Complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)*, **Spectroscopy Letters**, 38, 351-371.

- [27] Canpolat, E. and Kaya, M., 2005, *Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff Bases Ligands (Part 1): Synthesis and Characterization of a new Salicyliden-p-aminoacetophenoneoxime and its Complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)*, **Polish J. Chem.**, 79 (6), 959.
- [28] Canpolat, E. and Kaya, M., 2005, *Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff Bases Ligands (Part 3): Synthesis and Characterization of a new 5-Nitrosalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime and its Complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)*, **Russian J. Coord. Chem.**, 31 (6), 415.
- [29] Tuna, S., Canpolat, E., and Kaya, M., 2006, *Synthesis and Characterization of a New 4-Methoxysalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime and Its Complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)*, **Polish J. of Chem.**, 80 (10), 1651-1656.
- [30] Tuna, S. Canpolat, E. and Kaya, M., 2006, *Complexes of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) with 3-Hydroxysalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime*, **Polish J. Chem.**, 80 (2), 227.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Materyaller

##### 3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. IR spektrumları Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü'ndeki Mattson 1000 FT-IR Spektrofotometresi ile KBr kullanılarak 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alındı.

2. Element analizleri LECO-932 CHNSO model element analizi cihazı ile TÜBİTAK Test ve Analiz Laboratuvarı'nda yapıldı.

3.  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları Bruker DPX-400, 400 MHz yüksek performanslı dijital FT-NMR spektrometresi ile  $\text{CDCl}_3$  ve DMSO kullanılarak Atatürk Üniversitesi Test ve Analiz Laboratuvarı'nda yapıldı.

4. Termogravimetrik Analizleri Fırat Üniversitesi Kimya Bölümündeki Shimadzu model TGA-50 cihazı ile platin kaplar kullanılarak yapıldı.

5. Magnetik süsseptibilite ölçümleri Fırat Üniversitesi Kimya Bölümündeki Sherwood Scientific MKI model magnetik süsseptibilite cihazı ile oda şartlarında yapıldı.

6. Cam malzemeler (çeşitli ebatlarda balonlar, soğutucular, damlatma hunileri, huniler, erlenmayerler, beherler, kılcal borular, desikatörler), elektronik terazi, evaporatör, manyetik karıştırıcılar, soğutucular, etüv, süzgeç kağıdı kullanıldı.

##### 3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. *o*-Aminofenol: LH ligandının sentezinde kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

2. Salisilaldehit Türevi: LH ligandının sentezinde kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3. p-Toluensülfonik asit monohidrat: Ligandın sentezinde katalizör olarak kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.

4. Kobalt (II) asetat tetrahidrat  $[\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ : Ligandın komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.

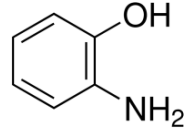
5. Nikel (II) asetat tetrahidrat  $[\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ : Ligandın komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.

6. Bakır (II) asetat monohidrat  $[\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ : Ligandın komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.

7. Çinko (II) asetat dihidrat  $[\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ : Ligandın komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.

8. Etil alkol, aseton ve su: Ligandların ve komplekslerin sentezinde ve kristallendirilmesinde çözücü olarak kullanılmıştır.

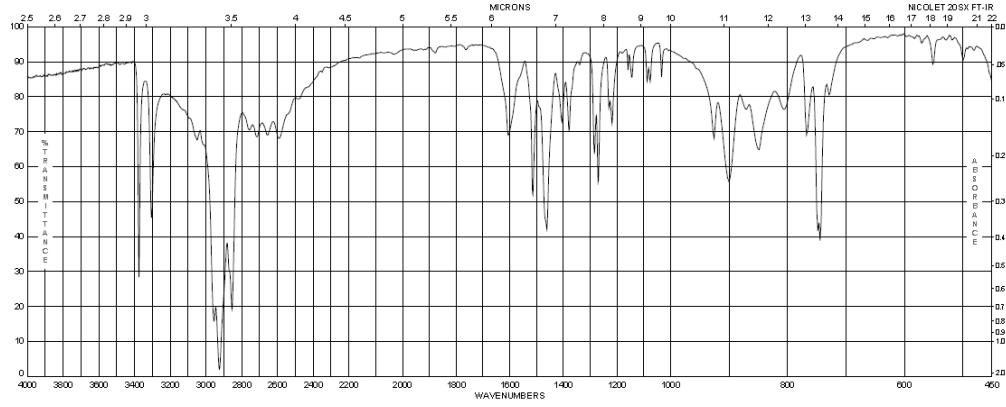
### 3.1.3. Schiff Bazı Ligandının Sentezinde Kullanılan *o*-Aminofenol'ün Bazı Özellikleri



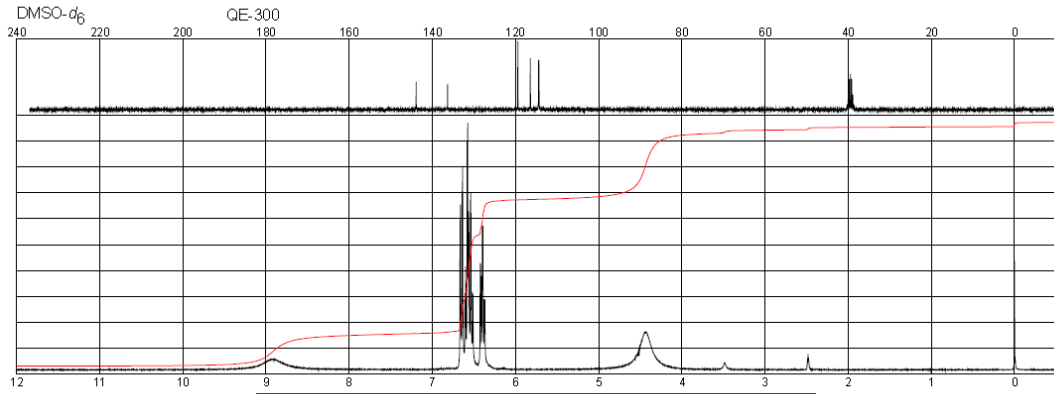
*o*-Aminofenol'ün Özellikleri;

- Molekül Formülü,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$
- Yapısı,  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$
- Molekül Ağırlığı, 109.13 g/mol
- Adlandırma; 2-Aminophenol, *o*-Aminophenol, 2-Hydroxyaniline
- Görünüşü; Beyaz ortorombik piramidal yapı
- Erime Noktası; 170-175 °C
- Yoğunluğu; 1.328 g/cm<sup>3</sup>
- Buharlaşma Basıncı; Önemsiz
- Bağlı Buharlaşma Basıncı; 3.77
- Sudaki çözünürlüğü düşük (20 °C'de 1.7), alkolde ise sıcak da çözünür.
- xLogP; 1.2

- H-Bağı Donörü; 2, H-Bağı Akseptörü; 2
- Tautomer Sayısı; 7
- Ağır Atom Sayısı; 8



Şekil 3.1. *o*-Aminofenol'ün IR Spektrumu



Şekil 3.2. *o*-Aminofenol'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

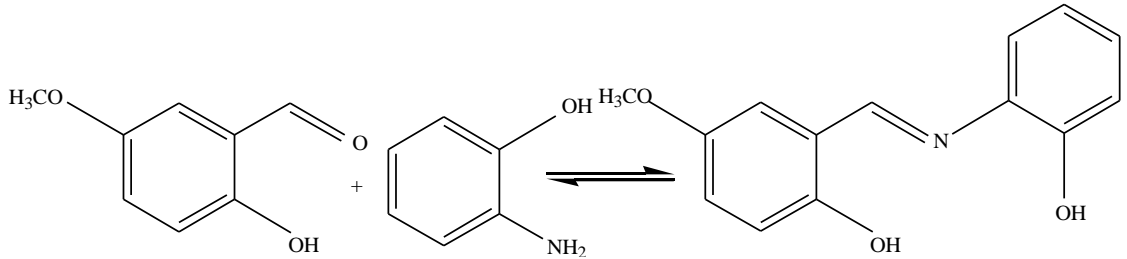


### 3.2. Deneysel Kısım

#### 3.2.1. 5-Metoksisalisiliden-*o*-aminofenol (L<sup>1</sup>H) Ligandının Sentezi

5-metoksisalisilaldehit (1,52 g, 10 mmol), 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü ve 100 mL'lik iki ağızlı bir balona konuldu. Bir beherde *o*-aminofenol (1,09 g, 10 mmol) ve *p*-toluen sülfonik asit (0,01 g), 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü ve bir damlatma hunisiyle 5-metoksisalisilaldehit'in üzerine yavaş yavaş damlatılarak geri soğutucu altında 60 °C'de 2 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonucunda elde edilen koyu bordo rengindeki ürün bir gece boyunca bekletildikten sonra süzüldü. Ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter ile birkaç defa yıkandı. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N (M.A: 243,2621 g/mol), verim: % 61,00, koyu kırmızı



Şekil 3.3. 5-Metoksisalisiliden-*o*-aminofenol (L<sup>1</sup>H)

#### 3.2.2. 5-Metoksisalisiliden-*o*-aminofenol Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi

L<sup>1</sup>H (0,24 g, 1,00 mmol), 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiliye 10 mL mutlak etil alkolde çözülen kobalt (II) asetat tetrahidrat (0,125 g, 0,50 mmol), L<sup>1</sup>H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C'de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

CoC<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M.A: 543,4416 g/mol), verim : % 41,00, koyu kahverengi

### 3.2.3. 5-Metoksisalisiliden-*o*-aminofenol Nikel (II) Kompleksinin Sentezi

L<sup>1</sup>H (0,24 g, 1,00 mmol), 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiliye 10 mL mutlak etil alkolde çözülen nikel (II) asetat tetrahidrat (0,124 g, 0,50 mmol), L<sup>1</sup>H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C'de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

NiC<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M.A: 543,1984 g/mol), verim : % 46,00, açık kahverengi

### 3.2.4. 5-Metoksisalisiliden-*o*-aminofenol Bakır (II) Kompleksinin Sentezi

L<sup>1</sup>H (0,24 g, 1,00 mmol), 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiliye 10 mL mutlak etil alkolde çözülen bakır (II) asetat monohidrat (0,10 g, 0,50 mmol), L<sup>1</sup>H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C'de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

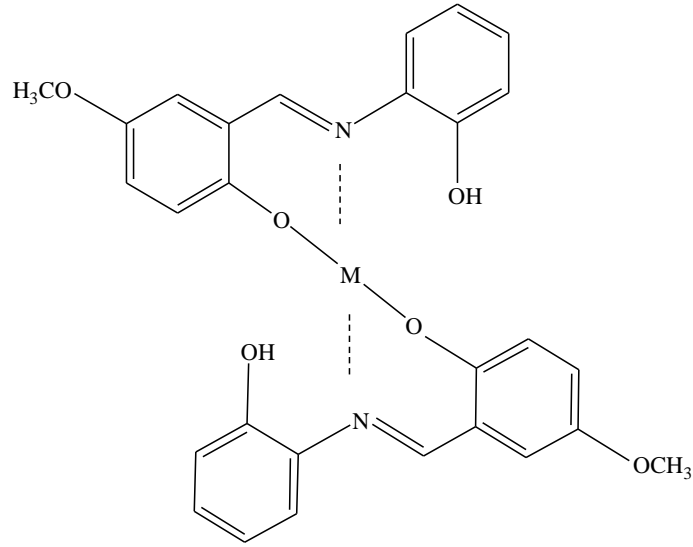
CuC<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M.A: 548,0544 g/mol), verim : % 44,00, koyu yeşil

### 3.2.5. 5-Metoksisalisiliden-*o*-aminofenol Çinko (II) Kompleksinin Sentezi

L<sup>1</sup>H (0,24 g, 1,00 mmol), 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiliye 10 mL mutlak etil alkolde çözülen çinko (II) asetat dihidrat (0,110 g, 0,50 mmol), L<sup>1</sup>H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C'de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün

bir gece dinlendirildi ve süzöldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

$ZnC_{28}H_{24}N_2O_6$  (M.A: 549,8984 g/mol), verim : % 44,00, koyu sarı



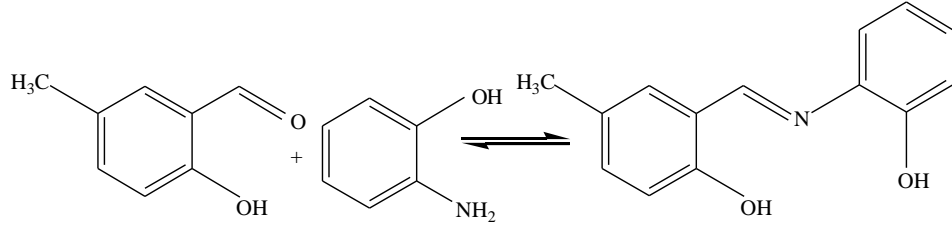
(M : Co, Ni, Cu, Zn)

**Şekil 3.4.** 5-Metoksisalisiliden-*o*-aminofenol ( $L^1H$ ) Kompleksleri

### 3.2.6. 5-Metilsalisiliden-*o*-aminofenol ( $L^2H$ ) Ligandının Sentezi

5-Metilsalisilaldehit (1,36 g, 10 mmol), 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü ve 100 mL'lik iki ağızlı bir balona konuldu. Bir beherde *o*-aminofenol (1,09 g, 10 mmol) ve *p*-toluen sülfonik asit (0,01 g), 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü ve bir damlatma hunisiyle 5-metilsalisilaldehit'in üzerine yavaş yavaş damlatılarak geri soğutucu altında 60 °C'de 2 saat karıştırıldı. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen koyu turuncu rengindeki ürün bir gece boyunca bekletildikten sonra süzöldü. Ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter ile birkaç defa yıkandı. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

$C_{14}H_{13}O_2N$  (M.A: 227,26 g/mol), verim: % 68,00, koyu turuncu



Şekil 3.5. 5-Metilsalisiliden-*o*-aminofenol (L<sup>2</sup>H)

### 3.2.7. 5-Metilsalisiliden-*o*-aminofenol Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi

L<sup>2</sup>H (0,23 g, 1,00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiliye 10 mL mutlak etil alkolde çözülen kobalt (II) asetat tetrahidrat (0,125 g, 0,50 mmol), L<sup>2</sup>H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C'de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

CoC<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (M.A: 511,4427 g/mol), verim : % 43,00, açık toprak rengi

### 3.2.8. 5-Metilsalisiliden-*o*-aminofenol Nikel (II) Kompleksinin Sentezi

L<sup>2</sup>H (0,23 g, 1,00 mmol), 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiliye 10 mL mutlak etil alkolde çözülen nikel (II) asetat tetrahidrat (0,124 g, 0,50 mmol), L<sup>2</sup>H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C'de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

NiC<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (M.A: 511,1996 g/mol), verim : % 41,00, açık yeşil

### 3.2.9. 5-Metilsalisiliden-*o*-aminofenol Bakır (II) Kompleksinin Sentezi

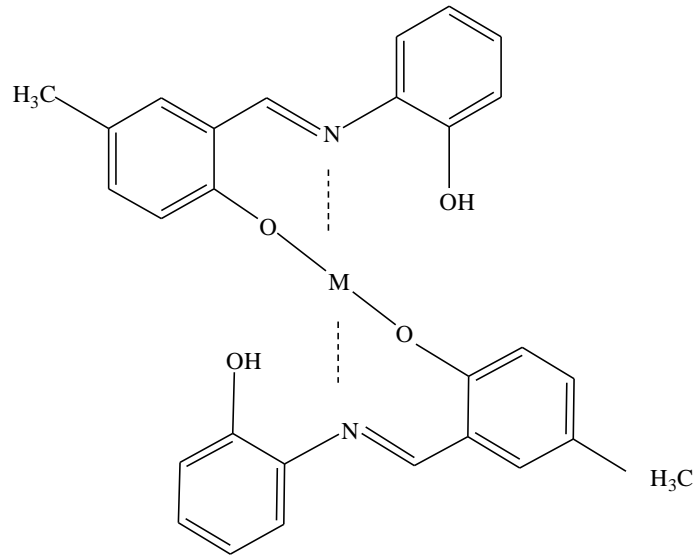
L<sup>2</sup>H (0,23 g, 1,00 mmol), 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiliye 10 mL mutlak etil alkolde çözülen bakır (II) asetatmonohidrat (0,10 g, 0,50 mmol), L<sup>2</sup>H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C’de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

CuC<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (M.A: 516.0556 g/mol), verim : % 52,00, koyu yeşil

### 3.2.10. 5-Metilsalisiliden-*o*-aminofenol Çinko (II) Kompleksinin Sentezi

L<sup>2</sup>H (0,23 g, 1,00 mmol), 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiliye 10 mL mutlak etil alkolde çözülen çinko (II) asetatdihidrat (0,11 g, 0,50 mmol), L<sup>2</sup>H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C’de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

ZnC<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (M.A: 517.8996 g/mol), verim : % 45,00, açık sarı



Şekil 3.6. 5-Metilsalisiliden-*o*-aminofenol (L<sup>2</sup>H) Kompleksleri

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. [L<sup>1</sup>H] Ligandı ve Kompleksleri İçin Elde Edilen Bulgular

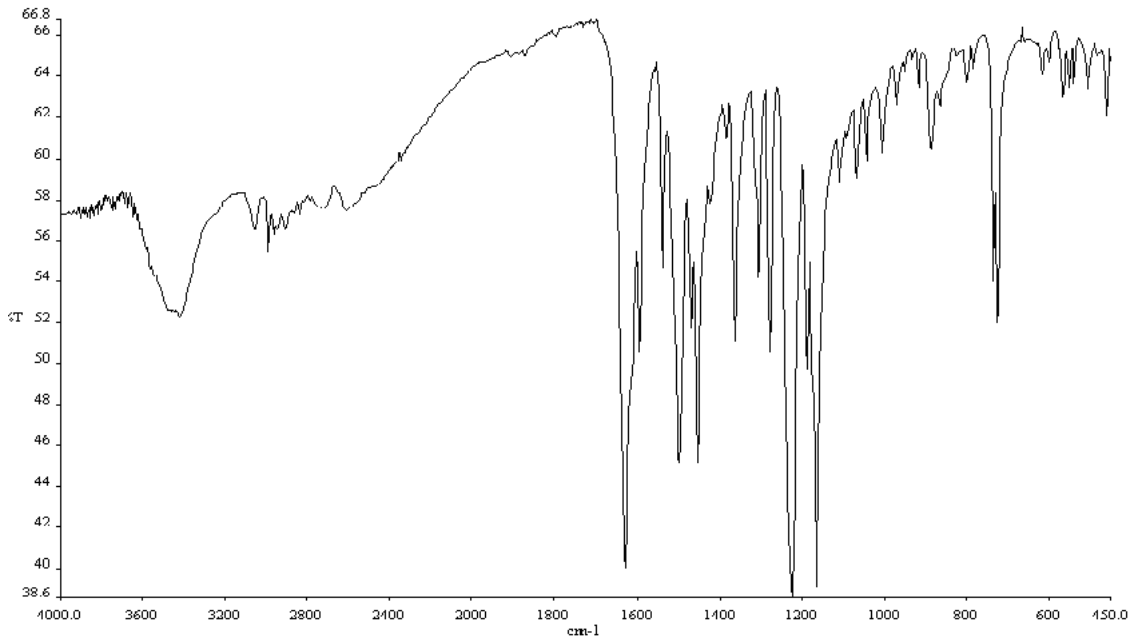
Yapılan deneyler sonucunda elde edilen Schiff bazı ligandı ve komplekslerine uygun saflaştırma teknikleri uygulandıktan sonra karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir ve aşağıdaki verilere ulaşılmıştır.

**Tablo 4.1.** [L<sup>1</sup>H] Ligandı ve Komplekslerinin Analitik ve Fiziksel Verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	$\mu_{eff}$	Verim (%)	Elementel Analiz, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
L <sup>1</sup> H	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	243,26	Koyu kırmızı	-	61,00	69,12 (68,76)	5,39 (4,96)	5,76 (5,27)
[Co(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]	CoC <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	543,44	Koyu kahverengi	4,09	41,00	61,88 (61,11)	4,45 (3,98)	5,15 (4,93)
[Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]	NiC <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	543,20	Koyu kahverengi	2,71	46,00	61,91 (60,89)	4,45 (3,93)	5,16 (4,71)
[Cu(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]	CuC <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	548,05	Koyu yeşil	1,70	44,00	61,36 (60,95)	4,41 (3,81)	5,11 (5,02)
[Zn(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]	ZnC <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	549,90	Koyu sarı	Dia.	44,00	61,16 (61,39)	4,40 (4,59)	5,09 (5,27)

L<sup>1</sup>H ligandının KBr'de alınan IR spektrumu incelendiğinde karakteristik IR piklerinin C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait olduğu görülmektedir. Diğer pikler ise, C=C, C-O gerilme titreşimleri, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimleridir. Spektrum incelendiğinde 1630 cm<sup>-1</sup>'de keskin bir pik gözlenmektedir ki bu, yapıdaki -CH=N (imin) grubunun varlığına işaret etmektedir. L<sup>1</sup>H ligandının IR spektrumunda, 3053 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik aromatik C-H gerilme titreşimine, 2930 cm<sup>-1</sup>'deki pik alifatik C-H gerilme titreşimine, 1540 cm<sup>-1</sup>'deki pik C=C gerilme titreşimine ve 1279 cm<sup>-1</sup>'deki pik de fenolik C-O gerilme titreşimine aittir. Ayrıca O-H grubuna ait

gerilme titreşimi  $3420\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir (Şekil 4.1). Bu değerler  $L^1H$  ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir. Bunlara ek olarak, çıkış maddesi olan 5-metoksisalisilaldehit'in IR spektrumunda  $1640\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen ve  $-C=O$  gerilme titreşimine ait olan pikin kaybolması ve bu pikin yerine  $-C=N$  gerilme titreşimine ait olan pikin oluşumunda reaksiyonun tamamlandığını desteklemektedir. Bu sonuçlar, literatürde verilen değerlerle uyum içerisindedir (Brown, 1955).



**Şekil 4.1.** [ $L^1H$ ] Ligandının IR Spektrumu

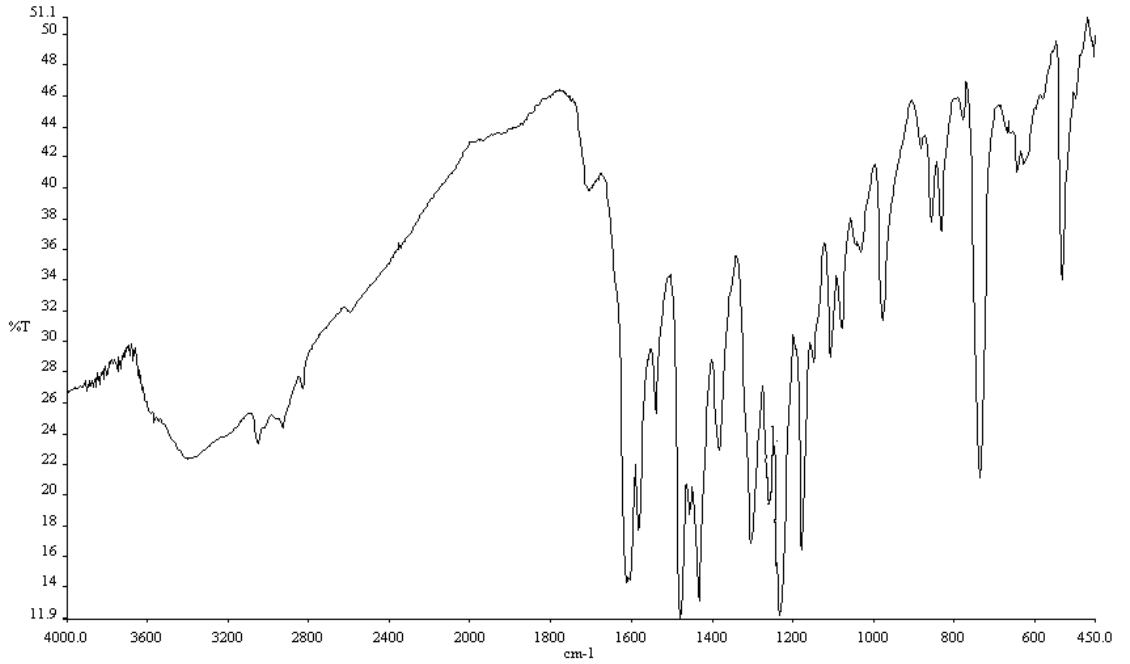
$L^1H$  ligandının  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$  ve  $Zn(II)$  komplekslerinin  $KBr$ 'de alınan IR spektrumları incelendiğinde,  $-C=N$  grubuna ait gerilme titreşiminde ve fenolik  $O-H$  grubuna ait eğilme titreşimlerinde değişim gözlenmiştir. Liganda imin varlığını gösteren ve  $1630\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen karakteristik  $C=N$  gerilme titreşimi  $1610-1615\text{ cm}^{-1}$  düşük frekans bölgesine kaymıştır. Gözlenen bu kayma yapıda bulunan azometin grubundaki azot atomunun kompleks oluşumu esnasında metal ile koordinasyona girmesi ile açıklanabilir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek koordinasyona girmiştir. Ayrıca ligandaki  $O-H$  pikindeki kaymada fenolik  $O-H$ 'ın protonunu atarak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir (Hundekar ve Sen, 1984). Bunun yanında  $1279\text{ cm}^{-1}$ 'de



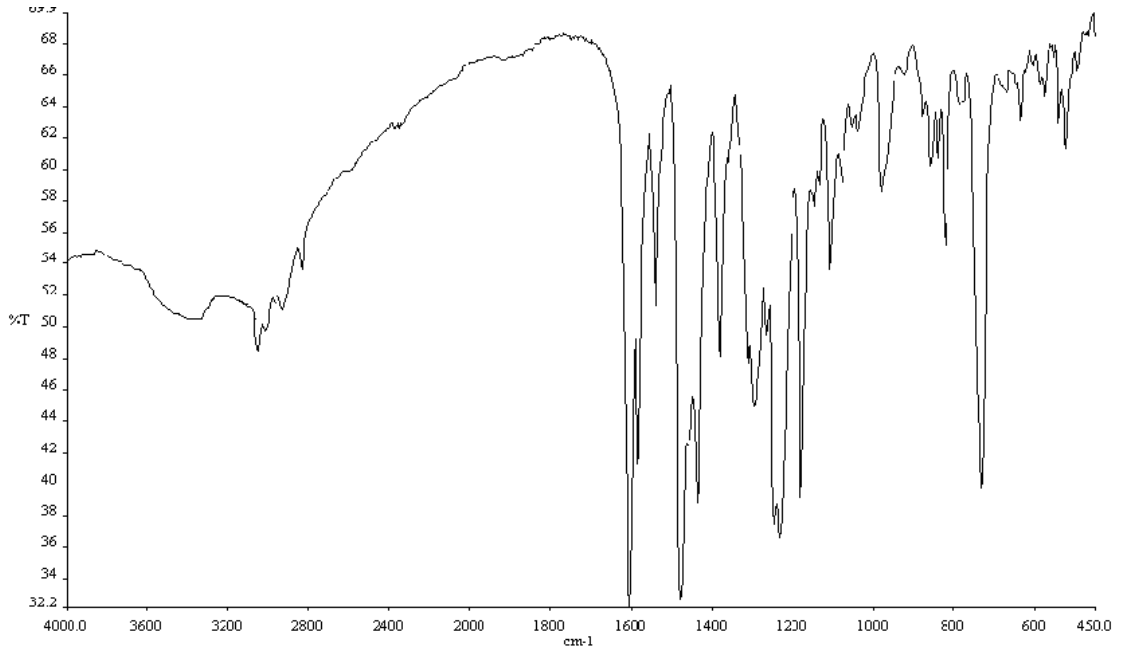
gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik band olan, kompleks yapılar da kayma göstermiştir. Bu kayma, kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Hundekar ve Sen, 1984). Liganddaki gibi komplekslerde de O-H gerilme titreşimi 3400-3450  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde yayvan bir pik halindedir (Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5).  $\text{L}^1\text{H}$  ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri Tablo 4.2'de verilmiştir.

**Tablo 4.2.** [ $\text{L}^1\text{H}$ ] Ligandı ve Komplekslerinin IR Spektrum Verileri

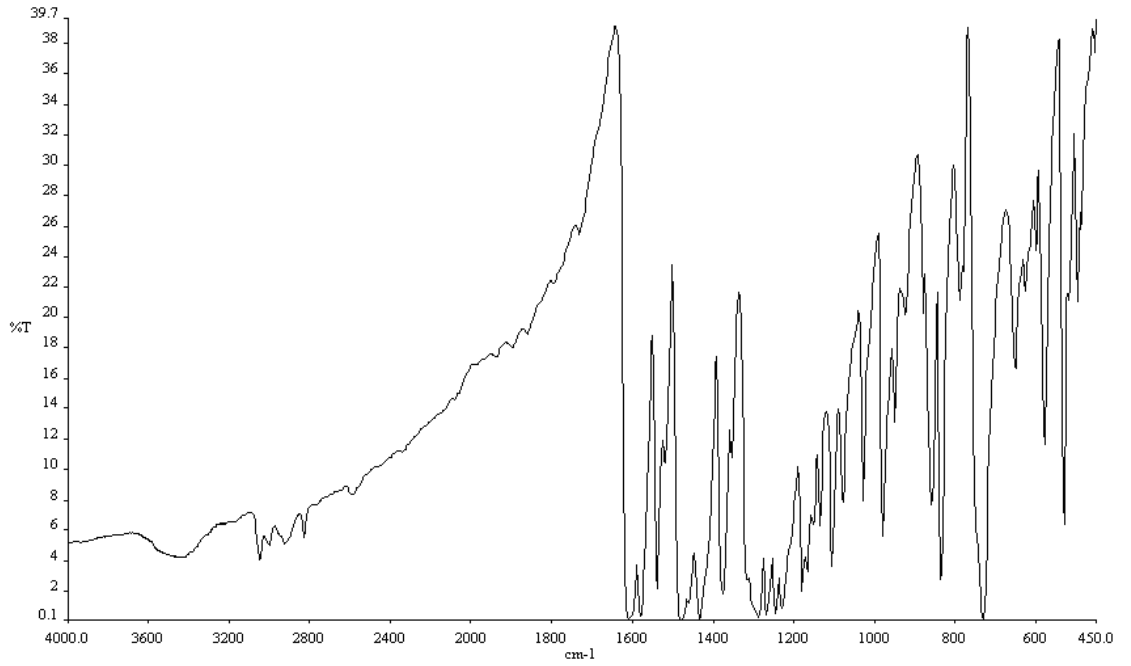
Bileşik	$\nu(\text{O-H})^{\text{a-c}}$	$\nu(\text{O-H})^{\text{b}}$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$
$\text{L}^1\text{H}$	3400-3500	3420	1630	1279
$[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$	3400-3500	-	1613	1258
$[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$	3400-3500	-	1615	1265
$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2]$	3400-3500	-	1610	1269
$[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$	3400-3500	-	1607	1263



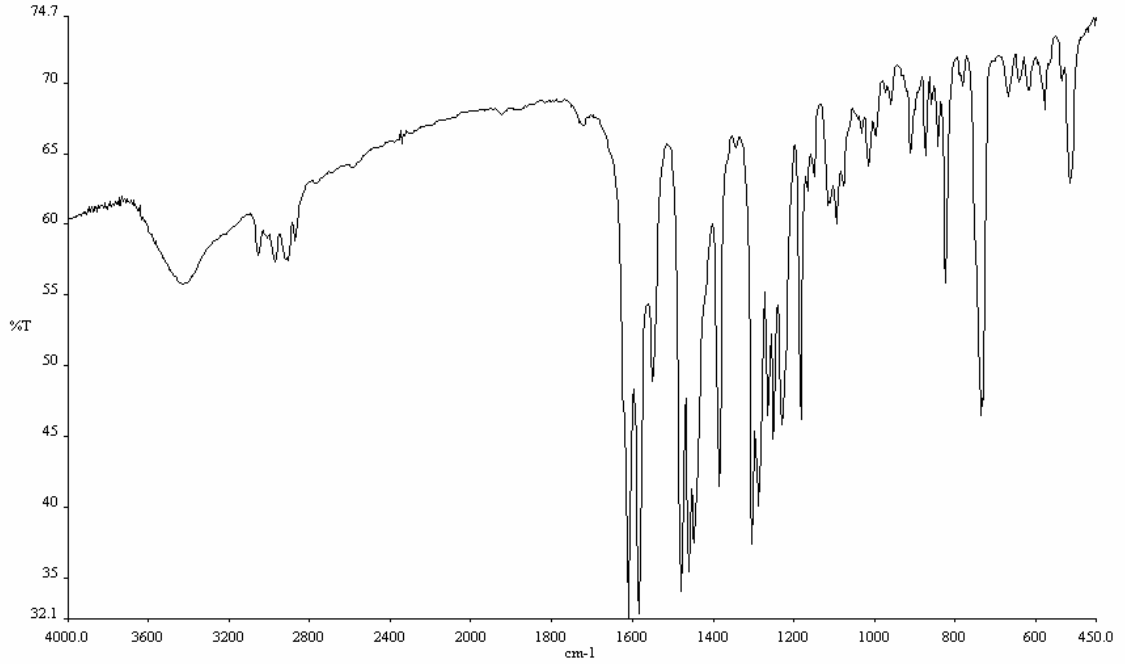
**Şekil 4.2.** [ $\text{Co}(\text{L}^1)_2$ ] Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 4.3. [Ni(L¹)₂] Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 4.4. [Cu(L¹)₂] Kompleksinin IR Spektrumu

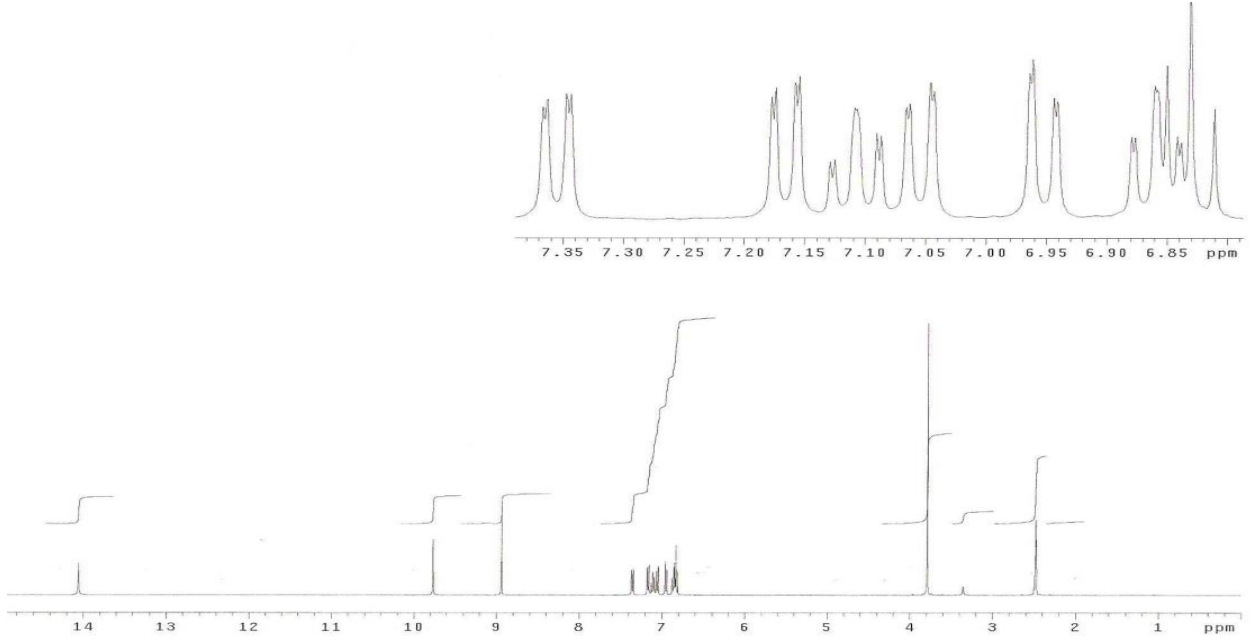


**Şekil 4.5.** [Zn(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] Kompleksinin IR Spektrumu

L<sup>1</sup>H ligandının CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub> karışımında alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 14,06 ppm'de bir protonluk singlet gözlenmiştir. Bu singlet D<sub>2</sub>O ilavesiyle kaybolmakta olup literatürde de belirtilen fenolik OH grubu (H<sup>b</sup>) protonuna aittir. Spektrumda 8,94 ppm'de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıdaki –CH=N grubunun H<sub>7</sub> protonuna aittir. Aromatik halkaya ait protonlar ise multiplet olarak 6,81-7,37 ppm aralığında gözlenmiştir. Ayrıca OH grubu (H<sup>a</sup>) protonuna ait kimyasal kayma ise 9,77 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 4.6). L<sup>1</sup>H ligandının çinko kompleksinin CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub>'da iyi çözünmemesi nedeniyle <sup>1</sup>H-NMR spektrumu alınamamıştır.

**Tablo 4.3.** [L<sup>1</sup>H] Ligandının <sup>1</sup>H-NMR Spektrum Verileri

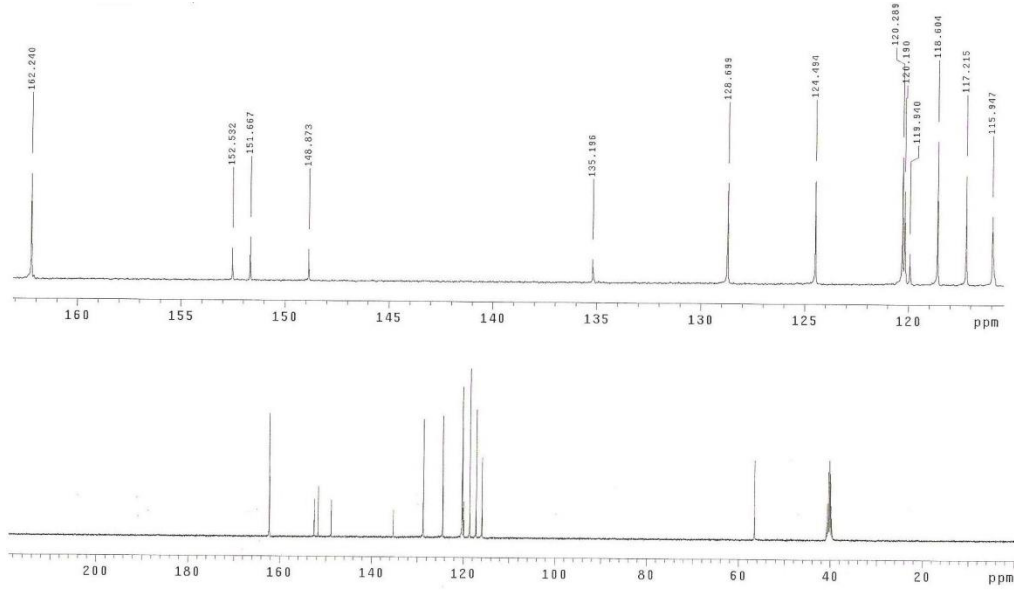
Bileşik	H <sup>b</sup>	H <sup>a</sup>	H <sub>7</sub>	Arom.-H
L <sup>1</sup> H	14,06 (s, 1H)	9,77 (s, 1H)	8,94 (s, 1H)	6,81-7,37 (m, 7H)



**Şekil 4.6.** [L<sup>1</sup>H] Ligandının <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

L<sup>1</sup>H ligandının CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub> karışımında alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumu incelendiğinde ligandın yapısı hakkında daha fazla bilgi edinilmektedir. Spektrumda 162,24 ppm'de gözlenen kimyasal kayma azometin grubu (C<sub>7</sub>) karbonuna aittir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 115,95-135,19 ppm aralığında gözlenmiştir. C<sub>14</sub> karbonuna ait kimyasal kayma ise 56,55 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 4.7).

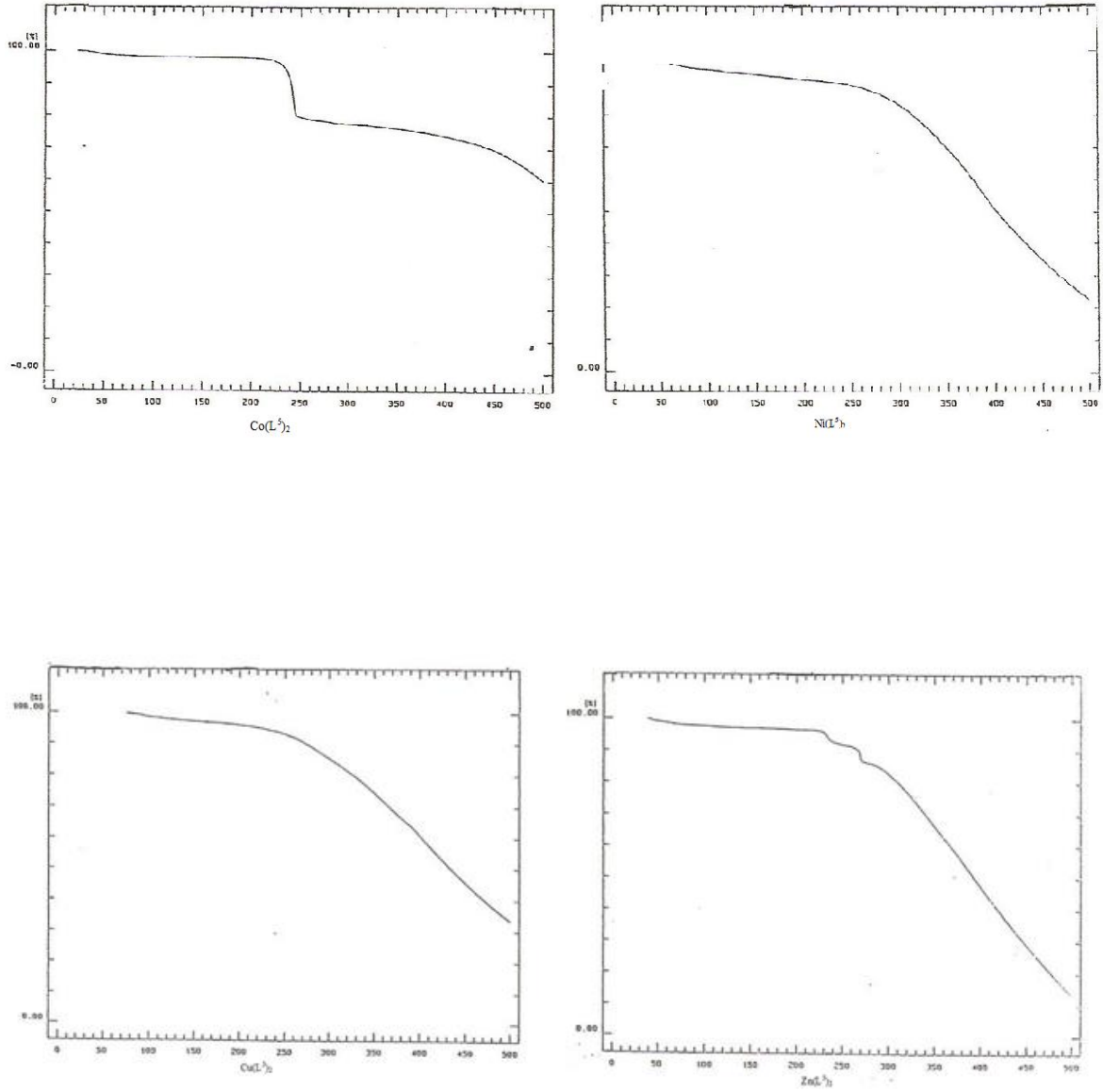
L<sup>1</sup>H ligandının çinko kompleksinin CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub>'de iyi çözünmemesi nedeniyle <sup>13</sup>C-NMR spektrumları alınamamıştır.



**Şekil 4.7.** [L<sup>1</sup>H] Ligandının <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

L<sup>1</sup>H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonucundan, L<sup>1</sup>H ligandının Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup> ve Zn<sup>+2</sup> tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğu anlaşılmaktadır. L<sup>1</sup>H ligandının Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup> ve Zn<sup>+2</sup> komplekslerinin magnetik süseptibilite ölçümlerinden komplekslerin geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen magnetik süseptibilite değerleri Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> komplekslerinin paramanyetik, Zn<sup>+2</sup> kompleksinin diamanyetik olduğunu göstermektedir. Co<sup>+2</sup> kompleksi için ölçülen  $\mu_{\text{eff}}$  değeri 4,09 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d<sup>7</sup> konfirurasyonuna sahip olan Co(II) kompleksinin tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir. Ni<sup>+2</sup> kompleksi için ölçülen  $\mu_{\text{eff}}$  değeri 2,71 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Bu değer bize Ni(II) kompleksinin de tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir. Cu<sup>+2</sup> kompleksi için ise  $\mu_{\text{eff}}$  değeri 1,70 B.M. olup 1 elektrona tekabül etmektedir.

L<sup>1</sup>H ligandının komplekslerinin termogramlarında 25-260 °C aralığında herhangi bir kütle kaybı olmamıştır. Bu da komplekslerde koordinasyon ve kristal suyunun olmadığını göstermektedir (Şekil 4.8). Yani termogramdan elde edilen verilerde elementel analiz sonuçlarını desteklemektedir (Li *et al.*, 1996).



Şekil 4.8.  $[\text{L}^1\text{H}]$  Ligandı Komplekslerinin TGA Termogramları

#### 4.2. [L<sup>2</sup>H] Ligandı ve Kompleksleri İçin Elde Edilen Bulgular

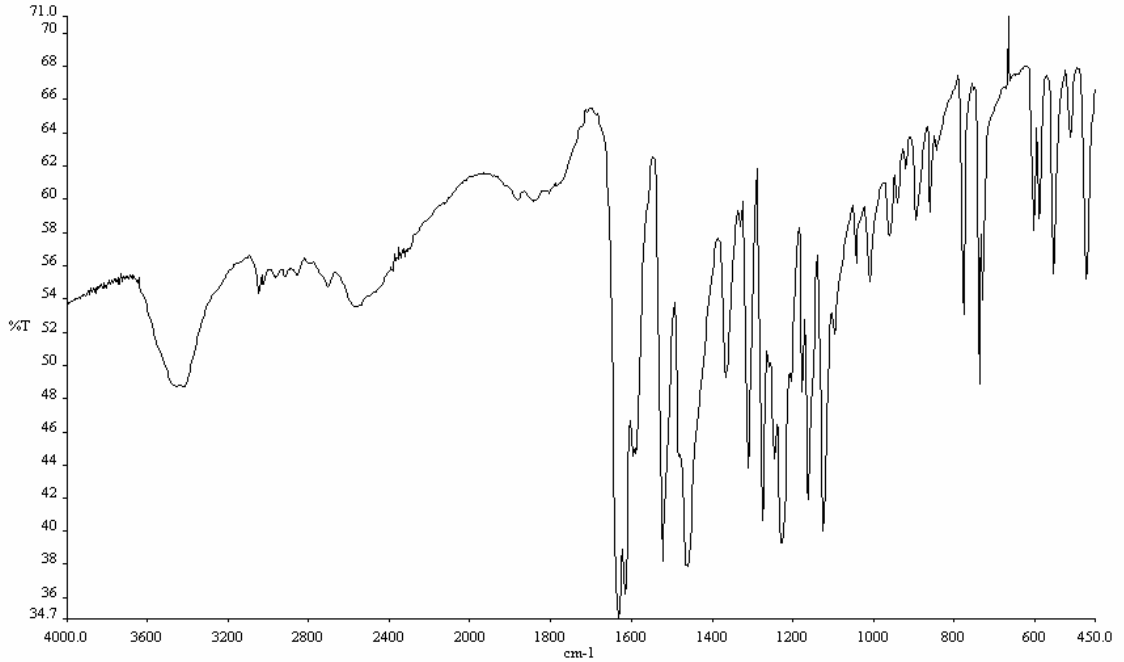
Yapılan deneyler sonucunda elde edilen Schiff bazı ligandları ve komplekslerine uygun saflaştırma teknikleri uygulandıktan sonra karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve aşağıdaki veriler elde edilmiştir.

**Tablo 4.4.** [L<sup>2</sup>H] Ligandı ve Komplekslerinin Analitik ve Fiziksel Verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	$\mu_{eff}$	Verim (%)	Elementel Analiz, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
L <sup>2</sup> H	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	227,26	Koyu portakal	-	68,00	73,99 (74,14)	5,76 (4,89)	6,16 (6,23)
[Co(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ]	CoC <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	511,44	Açık toprak rengi	4,08	43,00	65,76 (65,12)	4,73 (4,19)	5,48 (5,01)
[Ni(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ]	NiC <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	511,20	Açık yeşil	2,79	41,00	65,79 (65,25 )	4,73 (3,99)	5,48 (4,96)
[Cu(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ]	CuC <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	516,05	Koyu yeşil	1,73	52,00	65,17 (65,01)	4,69 (4,46)	5,43 (5,14)
[Zn(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ]	ZnC <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	517,90	Açık sarı	Dia.	45,00	64,94 (64,36)	4,67 (3,99)	5,41 (5,13)

L<sup>2</sup>H ligandının KBr'de alınan IR spektrumu incelendiğinde karakteristik IR piklerinin C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait olduğu görülmektedir. Diğer pikler ise C=C, C-O gerilme titreşimleri, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimleridir. Spektrum incelendiğinde 1620 cm<sup>-1</sup>'de keskin bir pik gözlenmektedir ki bu, yapıdaki -CH=N (imin) grubunun varlığına işaret etmektedir. L<sup>2</sup>H ligandının IR spektrumunda, 3050 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik aromatik C-H gerilme titreşimine, 2920 cm<sup>-1</sup>'deki pik alifatik C-H gerilme titreşimine, 1525 cm<sup>-1</sup>'deki pik C=C gerilme titreşimine ve 1276 cm<sup>-1</sup>'deki pik de fenolik C-O gerilme titreşimine aittir. Ayrıca O-H grubuna ait gerilme titreşimi 3420 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir (Şekil 4.9). Bu değerler L<sup>2</sup>H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir. Bunlara ek olarak, çıkış

maddesi olan 5-metilsalisilaldehit'in IR spektrumunda  $1630\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen ve  $-\text{C}=\text{O}$  gerilme titreşimine ait olan pikin kaybolması ve bu pikin yerine  $-\text{C}=\text{N}$  gerilme titreşimine ait olan pikin oluşumunda reaksiyonun tamamlandığını desteklemektedir. Bu sonuçlar, literatürde verilen değerlerle uyum içerisindedir (Brown, 1955).



**Şekil 4.9.**  $[\text{L}^2\text{H}]$  Ligandının IR Spektrumu

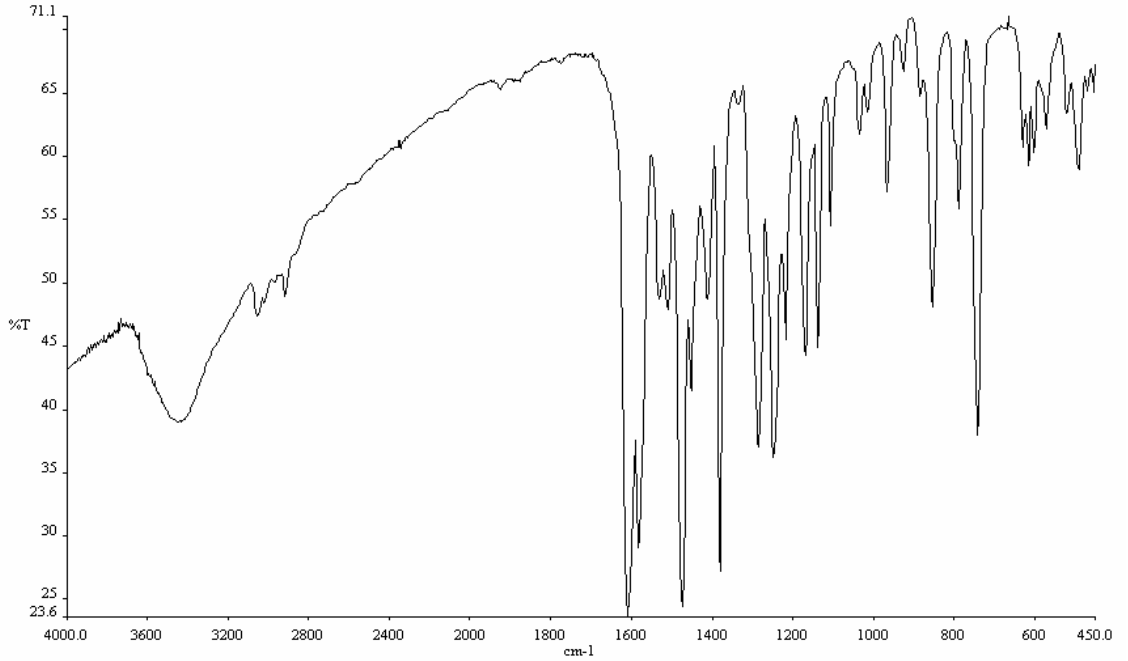
$\text{L}^2\text{H}$  ligandının  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  ve  $\text{Zn(II)}$  komplekslerinin  $\text{KBr}$ 'de alınan IR spektrumları incelendiğinde,  $-\text{C}=\text{N}$  grubuna ait gerilme titreşiminde ve fenolik  $\text{O}-\text{H}$  grubuna ait eğilme titreşimlerinde değişim gözlenmiştir. Liganda imin varlığını gösteren ve  $1620\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen karakteristik  $\text{C}=\text{N}$  gerilme titreşimi  $1605-1610\text{ cm}^{-1}$  düşük frekans bölgesine kaymıştır. Gözlenen bu kayma yapıda bulunan azometin grubundaki azot atomunun kompleks oluşumu esnasında metal ile koordinasyona girmesi ile açıklanabilir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek koordinasyona girmiştir. Ayrıca ligandaki  $\text{O}-\text{H}$  pikindeki kaymada fenolik  $\text{OH}$  Bunun yanında  $1276\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen ve fenolik  $\text{C}-\text{O}$  gerilme titreşimi için karakteristik band olan, kompleks yapılarda kayma göstermiştir (Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13). Bu kayma, kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini



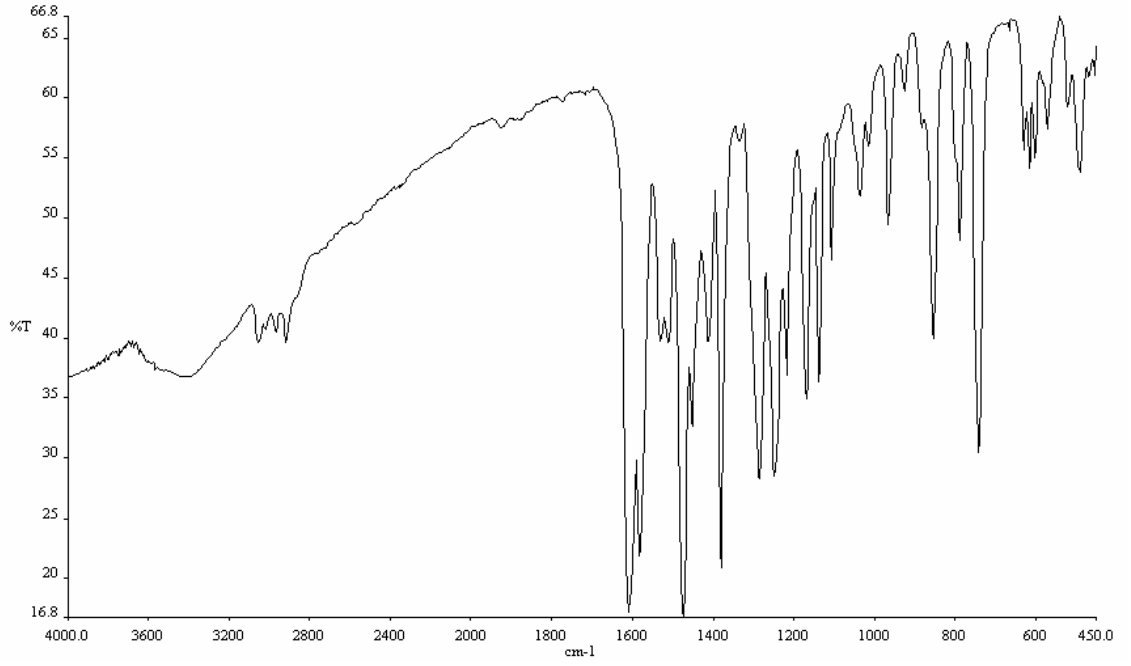
desteklemektedir (Hundekar ve Sen, 1984). Liganddaki gibi komplekslerde de O-H gerilme titreşimi 3400-3450  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde yayvan bir pik halindedir.  $\text{L}^2\text{H}$  ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.5.** [ $\text{L}^2\text{H}$ ] Ligandı ve Komplekslerinin IR Spektrum Verileri

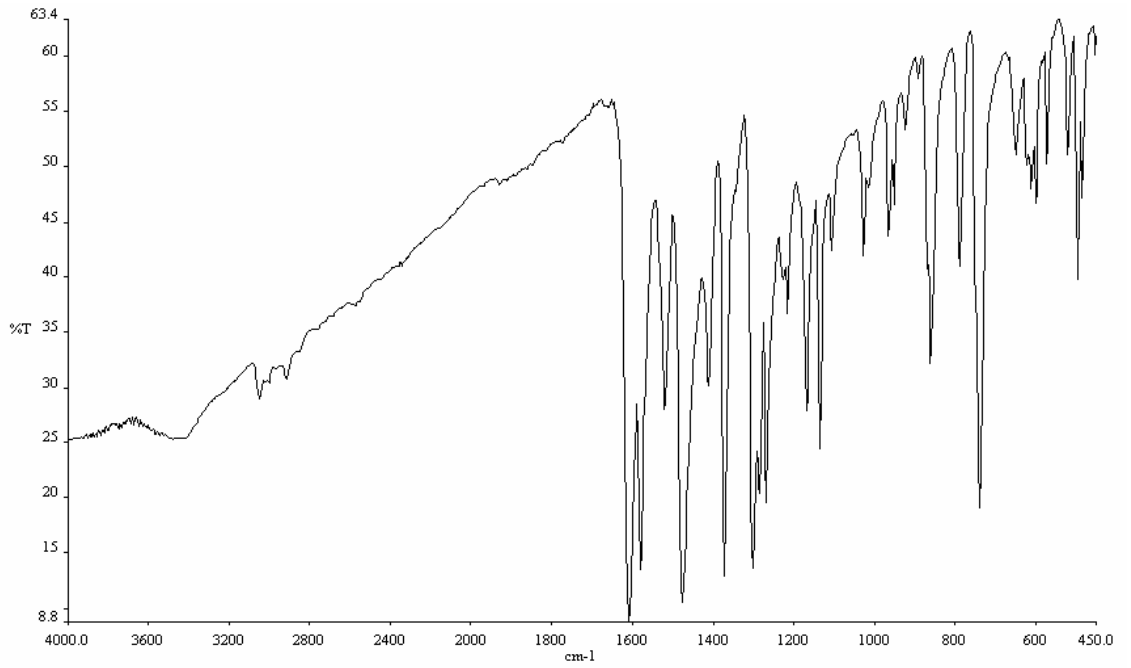
Bileşik	$\nu(\text{O-H})^{\text{a-c}}$	$\nu(\text{O-H})^{\text{b}}$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$
$\text{L}^2\text{H}$	3400-3500	3420	1620	1276
$[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$	3400-3500	-	1608	1253
$[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$	3400-3500	-	1610	1257
$[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$	3400-3500	-	1605	1269
$[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$	3400-3500	-	1607	1263



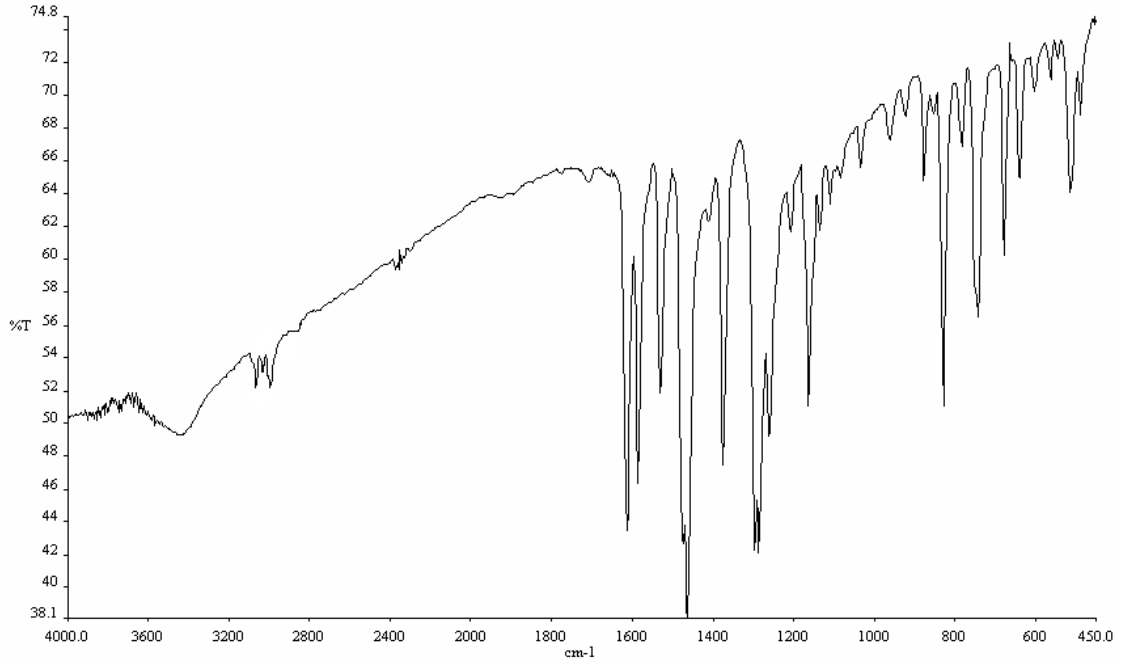
**Şekil 4.10.** [ $\text{Co}(\text{L}^2)_2$ ] Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 4.11. [Ni(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 4.12. [Cu(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] Kompleksinin IR Spektrumu



**Şekil 4.13.**  $[Zn(L^2)_2]$  Kompleksinin IR Spektrumu

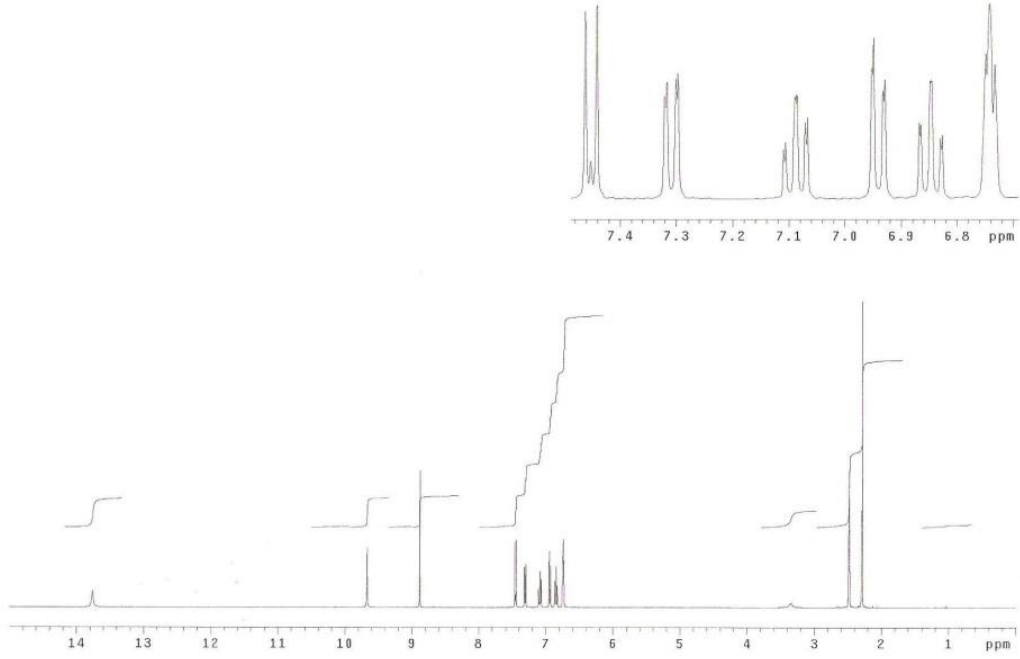
$L^2H$  ligandının  $CDCl_3$  ve  $DMSO-d_6$  karışımında alınan  $^1H$ -NMR spektrumunda 13,76 ppm'de bir protonluk singlet gözlenmiştir. Bu singlet  $D_2O$  ilavesiyle kaybolmakta olup literatürde de belirtilen fenolik OH grubu ( $H^b$ ) protonuna aittir. Spektrumda 8,88 ppm'de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıdaki  $-CH=N$  grubunun H protonuna aittir. Aromatik halkaya ait protonlar ise multiplet olarak 6,73-7,46 ppm aralığında gözlenmiştir. Ayrıca OH grubu ( $H^a$ ) protonuna ait kimyasal kayma ise 9,67 ppm'de gözlenmiştir.

$L^2H$  ligandının çinko kompleksinin  $CDCl_3$  ve  $DMSO-d_6$ 'da iyi çözünmemesi nedeniyle  $^1H$ -NMR spektrumu alınamamıştır.

**Tablo 4.6.**  $[L^2H]$  Ligandının  $^1H$ -NMR Spektrum Verileri

Bileşik	$H^b$	$H^a$	$-C=N$ (H)	Arom.-H
$L^2H$	13,76 (s, 1H)	9,67 (s, 1H)	8,88 (s, 1H)	6,73-7,46 (m, 7H)

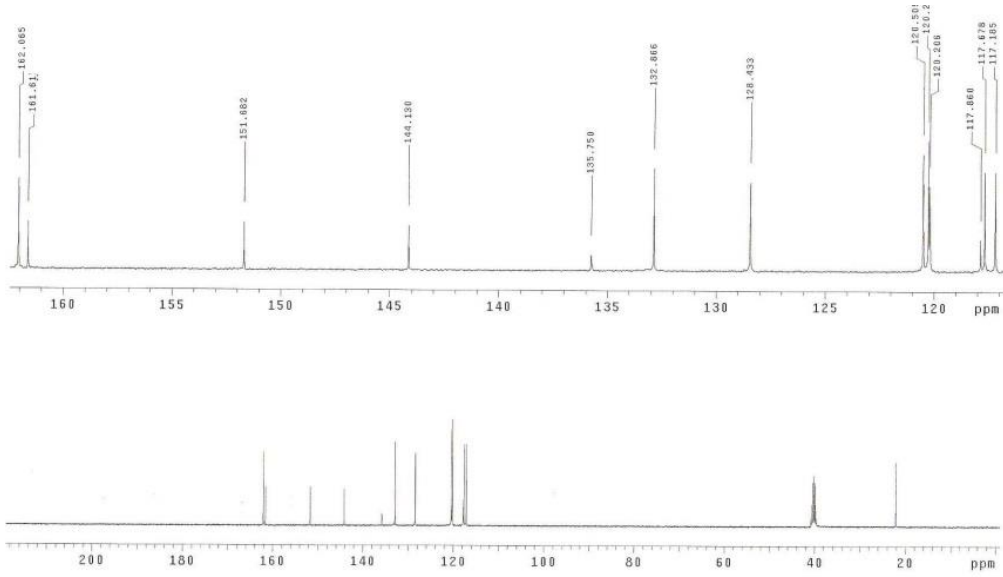
s:singlet, m: multiplet



**Şekil 4.14.** [L<sup>2</sup>H] Ligandının <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

L<sup>2</sup>H ligandının CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub> karışımında alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumu incelendiğinde ligandın yapısı hakkında daha fazla bilgi edinilmektedir. Spektrumda 162,06 ppm'de gözlenen kimyasal kayma azometin grubu (C<sub>7</sub>) karbonuna aittir Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 117,19-132,86 ppm aralığında gözlenmiştir.

L<sup>2</sup>H ligandının çinko kompleksinin CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub>'de iyi çözünmemesi nedeniyle <sup>13</sup>C-NMR spektrumları alınamamıştır.

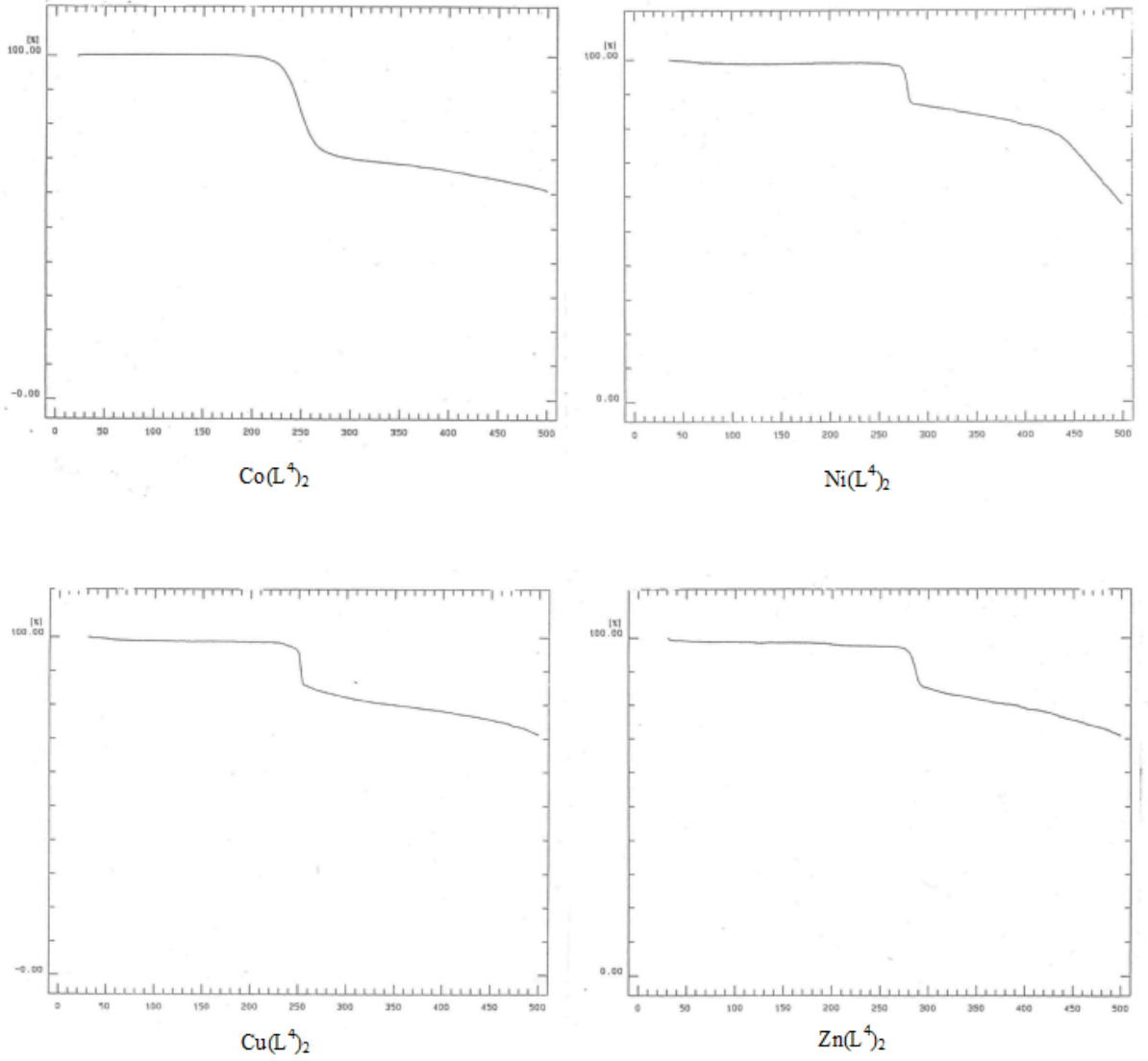


**Şekil 4.15.** [L<sup>2</sup>H] Ligandının <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

L<sup>2</sup>H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonucundan, L<sup>2</sup>H ligandının Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup> ve Zn<sup>+2</sup> tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğu anlaşılmaktadır.

L<sup>2</sup>H ligandının Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup> ve Zn<sup>+2</sup> komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümlerinden komplekslerin geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> komplekslerinin paramanyetik, Zn<sup>+2</sup> kompleksinin diamanyetik olduğunu göstermektedir. Co<sup>+2</sup> kompleksi için ölçülen  $\mu_{\text{eff}}$  değeri 4,08 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d<sup>7</sup> konfirasyonuna sahip olan Co(II) kompleksinin tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir. Ni<sup>+2</sup> kompleksi için ölçülen  $\mu_{\text{eff}}$  değeri 2,79 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Bu değer bize Ni(II) kompleksinin de tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir. Cu<sup>+2</sup> kompleksi için ise  $\mu_{\text{eff}}$  değeri 1,73 B.M. olup 1 elektrona tekabül etmektedir. Ancak Cu(II) kompleksinin tetrahedral yapıda mı yoksa kare düzlem yapıda mı olduğunu tespit etmek mümkün değildir. Yalnız Cu(II) kompleksinin dört koordinasyonlu olduğunu söyleyebiliriz. Diamagnetik olan Zn(II) kompleksi d<sup>10</sup> konfirasyonuna sahip olduğu için tetrahedral yapıyı tercih etmektedir.

$L^2H$  ligandının komplekslerinin termogramlarında 25-270 °C aralığında herhangi bir kütle kaybı olmamıştır. Bu da komplekslerde koordinasyon ve kristal su olmadığını göstermektedir. Yani termogramdan elde edilen verilerde elemental analiz sonuçlarını desteklemektedir (Li *et al.*, 1996).



**Şekil 4.16.**  $[L^2H]$  Ligandı Komplekslerinin TGA Termogramları

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada aromatik aldehytler (5-metoksisalisilaldehyt ve 5-metilsalisilaldehyt) ile *o*-aminofenol'ün reaksiyonundan yeni Schiff bazı ligandları [5-metoksisalisiliden-*o*-aminofenol (L<sup>1</sup>H) ve 5-metilsalisiliden-*o*-aminofenol (L<sup>2</sup>H)] p-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde etil alkol ortamında uygun sıcaklık şartlarında sentezlendi. Daha sonra bu Schiff bazı ligandları ile Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup> ve Zn<sup>+2</sup> asetatları reaksiyona sokularak sekiz farklı kompleks hazırlandı. Elde edilen Schiff bazıları ve komplekslerine uygun saflaştırma teknikleri kullanılarak karakterizasyona hazır hale getirildi.

Sentezlenen maddelerin yapıları elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, manyetik duyarlılık ve termogravimetrik analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Ligand ve komplekslere çözücü testi yapılarak çözücülerde hangi şartlarda nasıl bir çözünme sağlandığı belirlendi.

Yapılan analizler sonucunda Metal/Ligand oranının bütün komplekslerde 1:2 olduğu ve Schiff bazının imin yapısındaki azot atomu ve fenolik oksijen atomu ile metal atomuna bağlandığı tespit edildi. Komplekslerde, koordinasyon ve kristal su olmadı belirlendi. Bütün analiz sonuçlarının birbirini desteklediği ve literatürde verilen verilerle de uyumlu olduğu belirlendi.

## KAYNAKLAR

- Akkuş, Ö.N., 1999, Substitüe/Non-substitüe İmin Bileşiklerinin ve Onların Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Allan, J.R., Gardner, A.R., McCloy, B. and 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, *Thermoch. Acta*, 208, 125-131.
- Aly, F.A. Gaber, M., Issa, R.M., and Ayad, M.I., 1989, Studies of Ti(IV) and Zr(IV) Chelates with N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Schiff Bases of 2-Hydroxy-1-Naphtaldehyde with Aromatic Diamines, *Thermochim.Acta*, 155, 309-316.
- Al-Quadawi, S. And Salman, S.R., 2002, Photocatalytic Degradation of Methyl Orange as a Model Compound, *J. Photoch.Photobio*, A 148(1-3), 161-168.
- Amend, C.G., Bogert, M.T., Beal, G.D. 1910, Researches on Quinazolines (Twenty-Sixth Paper) the Synthesis of Some Stilbazoles, Hydrazones and Schiff Bases in the 4-Quinazolone Group, *J. Am. Chem. Soc.*, 32, 1654-1664.
- Ansell, B.A., 1982, Drug treatment of the Rheumatic Diseases. 2<sup>nd</sup> Edn., *ADIS Health Science*, Sydney, 186 p.
- Bekaroğlu, Ö., 1972, Koordinasyon Kimyası, *İ.Ü. Kimya Fakültesi Yayınları*, İstanbul
- Black, D.S.C. and Hartson, A.J., 1973, Ligand Design and Synthesis, *Coord. Chem. Rev.*, 9 (3).



- Bosnich, B., 1968, An Interpretation of the Circular Dichroism and Electronic Spectra of Salicylaldehyde Complexes of Square-Coplanar Diamagnetic Nickel(II), *J. Am. Chem. Soc.*, 627-632
- Brown, J.F., 1955, The Infrared Spectra of Nitro and Other Oxidized Nitrogen Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6341-6351.
- Burger, K., 1973, Organic Reagents in Metal Analysis, *Pergamon Pres*, New York.
- Bush, D.H., 1967, *Helv. Chem. Acta*, 171.
- Cankurtaran, Erturan, Kun and Yalçın, 1997, *XI. Kimya Kongresi Bildiri Kitabçığı*, 494 p.
- Carfagna, C., Caruso, U., Roviello, A. and Sirigu, A., 1987, Metal Containing Liquid Crystal Polymers, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 8(7), 345-351
- Cesarotti, E., Pasini, A., and Gullotti, M., 1972, Schiff Base Complexes of Oxocations-I Uranyl Complexes with Tetradentate Optically active Schiff Bases of Salicylaldehyde, *Inorg. And Nucl. Chem.*, 34(12), 3821-3833.
- Chang W. and Li, L. 1990, Studies on the Thermotropic Liquid-Crystalline Polymer 1. Synthesis and Properties of Polyamide-Azomethine-Ether, *J. Polymer Science Part A-Polymer Chem*, 28(13), 3625-3638.
- Chartoriński, B.A., Zhurin, R.B., Rodicheva, D.I. 1963, Schiff Bases Derivates of N,N'-Diethyl-p-phenylenediamine, *Zh. Obshch. Khim.* 33(10), 3360-3364
- Chen, D., Martell, A.E. and Sun, Y.Z., 1989, New Synthesis Cobalt Schiff Base Complexes as Oxygen Carriers, *Inorg. Chem.*, 28(13), 2647-2652.
- Chen, J.H., Li, Z.L., Zhang, K.C., Li, M.L. and Yu, R.G., 1993, Preliminary Screening of Nonplatinum Complexes of Schiff-Bases as Antitumor Agents Using Fluorometry, *Science in China Series B-Chemistry*, 36 (2), 214-224

- Çelik, C., 1999, 2-Amino Pridin Esaslı Schiff bazları ile Onların Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, **Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kahramanmaraş
- Dubey, S.N., Sharma, P.K. and Handa, R.N. 1996, Synthesis and Characterization of Some Transition Metal Complexes of N-(2-Hydroxy-1-Naphtylidene) Amino Acids, **Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.**, 26(7), 1219-1230
- Fessenden, R. J. and Fessenden, J. S., 1992, Organik Kimya, **Güneş Kitabevi** (Çeviri Editörü: Uyar, T.), Dördüncü Baskı, Ankara.
- Forman, S.E., 1964, Synthesis of Oximes, **J. Org. Chem.**, 29(11), 3323-3327.
- Franchino, C.F., Scovill, J.P. and Klayman, D.L. 1982, 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 3. Complexes with Transition Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents, **J. Med. Chem.**, 25(10), 1261-1264.
- Fryhle, C.B., and Graham Solomons, T.W. 2002, Organik Kimya, **Literatür Yayıncılık Dağıtım**, Birinci Baskı, İstanbul.
- Gabaric, Z., Lazarevic, Z. And Koprivanac, N., 1993, Simultaneous 1<sup>st</sup>-Derivate Spectrophotometric Determination of Nickel and Manganese Complexes with 2-(2-Pyridylmethyleneamino) Phenol, **Anal. Lett.**, 26(11), 2455-2471
- Galiametdinov, I.G., Ovchinnikov, I.V., Ivanova, G.I. and Iagfarova, L.M., 1984, Liquid-Crystal Complexes of Schiff bases with Copper, **Doklady Akademii Nauk Sssi.**, 276(1), 126-128.

- Gibson, H.W., Kuder, J.E., and Wychick, D., 1975, *Linear Free Energy Relations* **III**. Electrochemical Characterization of Salicylaldehyde anils, 40(7), 875-879.
- Hammond, M.E.W., Smith, K, James, D.M., Ellison, I.J. and Hutchings, M.G., 1990, Regiospecific Synthesis of 1-Substituted 1,2,4-Triazoles by Reaction of 1,2,4-Triazole with Aldehydes, *Chem.Lett.*, 3, 351-354
- Hasty, E.F., Wilson, L.J. and Hendrickson, D.N., 1978, Magnetic Exchange Interactions in Transition-Metal Dimers Binuclear Copper-Schiff Base Compounds of Salicylaldehyde with Aromatic Polyamines, *Chem.Lett.*, 17, 1834-1841.
- Helmut, S., 1976, Metal Ions in Biological Systems, *Marcel dekker Inc.*, New York, 5, 2-50 p.
- Huang, Q.H., Wang, Z., Wu, Z.S., Yen, Z.H., Le, Z.F. and Zhu, X.d. 1994, Synthesis, Characterization and Antifungal Activity of Copper(II), Zinc(II), Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes Derived from 2-Chlorobenzaldehyde and Glycine, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 24(9), 1453-1460.
- Hundekar, A.M. and Sen, D.N., 1984, Preparation and Characterization of Metal Complexes of N-Acetyl-Aroylferrocenyl Hydrazides, *Indian J. Chem. A.*, 23(6), 477-479.
- Kale, K.S., Syamal, A. 1977, Magnetic and Spectral Properties of Oxovanadium(IV) Complexes of Schiff Bases Derived from Halo-Substituted Salicylaldehyde and Aniline, *J. Molec. Struct.* 38, 195-202.
- Karabağ, E.T. ve Yazıcı, A. 1988, *Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazılarının Metal Komplekslerinin Araştırılması, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi*, İstanbul.
- Kishita, M., Muto, Y. and Kubo, M., 1957, *Aust. J. Chem.*, 10, 386.

- Kudukjaworska, J., 1994, New Platinum(II) Complexes with Schiff Base Ligands, *Trans. Metal Chem.*, 19(3), 296-298.
- Kuge, Y., Yamada, S., and Yamanouchi, K., 1967, *Inorg. Chim. Acta*, 139.
- Kumar, D., Syamal, A. 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 J. Chem.*, 24(1), 62-64.
- Kumari, O. Tiwari, G.D., Tripathi, A. and Reddy, M.V.B., 1994, Studies on 2-Salicylhydrazonobenzothiazole Metal-Chelates as Potent Antifungal and Antibacterial Drugs, *J. Indian Chem. Soc.*, 71(12), 755-756.
- Li, S.L., Liu, D.X., Zhang, S.Q., Wang, H. And Yang, Z.H., 1996, Determination of Mechanism Function and Kinetic Parameters of Thermodecomposition of Complexes with the Schiff Base Derived From 3-Methoxysalicylaldehyde and Diamine with Non-Isothermal TG and DTG Curves, *Thermochim. Acta.*, 275(2), 215-224.
- Manassen, J., 1970, Structure of Cobalt (II) Complexes with Quadridentate Schiff Bases in Solution and the Solid State, *Inorg. Chem.*, 9(4), 966-968.
- Metzler and Snell, 1952, *J.Am.Chem.Soc.*, 74, 979.
- Miah, M.A.L. and Tarafder, M.T.H. 1986, Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands, *Inorg.Chem.*, 25(13),2265-2268.
- Mohan,G., Parashar, R.K. and Sharma, R.C. 1990, Biological-Activity of Some Schiff-bases and their Metal-Complexes, *Biol.Trace Elen.Res.*, 23, 145-150.
- Morley, J., 1977, *Proc.R.Soc.Med.*, 7, 32.
- Murthy, A.S.N. and Reddy, A.R., 1981, *Proc. Indian Acad. Chem. Sci.*, 90, 519.

- Orthmer, K., 1968, Encyclopedia of Chemical Technology, 2<sup>nd</sup> Edn., *Elsevier*, 6, 795-804.
- Öner, N. ve Tekman, Ş. 1994, *Genel Biyokimya Dersleri. İstanbul Üniversitesi Yayınları*, İstanbul.
- Özkar, S. and Tunalı, N.K. 1999, Koordinasyon Bileşikleri, Anorganik Kimya, *Gazi Kitabevi Yayınları*, 263-286.
- Öztürk, N.S., 1998, Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Pannell, L.K. and West, D.X. 1989, Transition Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetylpyridine N-Oxide 2. the N-4-Dimethyl Derivate, *Trans. Metal Chem.*, 14(6), 457-462.
- Pesavento, M. and Soldi, T., 1983, *Analys.*, 108, 1128-1134.
- Petrucci, R., Harwood, W., 2000, General Chemistry, *Palme Yayıncılık*, Altıncı Baskı, İstanbul.
- Rana, V.B. and Singh, D.P 1986, Dinuclear Trivalent Chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridged by Aromatic Diamines, *Trans. Metal Chem.*, 11(1),23-26.
- Saxena, A. And Tandon, J.P., 1984, Structural Features of Some Organotin(IV) Complexes of Semi-Semicarbazone and Thio-Semicarbazones, *Polyhedron*, 3(6), 681-688
- Shepard, N.A. and Ticknor, A.A., 1916, Researches on Amines the Formation of Schiff Bases from  $\beta$ -Phenylethylamine and Their Reduction to Alkyl Derivates of this Amine, *Fif. Pap.*, 38, 381-387

Thaker, B.T. and Thaker, P.B., 1986, Synthesis and Characterization of Mixed-Ligand Schiff Base Complexes Formed by Template Method, *Rev. Roum. Chim.*, 31(5), 529-532.

## ÖZGEÇMİŞ

21.01.1980 yılında Gaziantep’de doğdu. 1996 yılında Amasya Lisesi’ni bitirdi. 2001 yılında Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun oldu. Daha sonra Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisansa başladı. 2011 yılında ‘Aromatik Amin İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerin İncelenmesi’ başlıklı bir EÜBAP projesinde ve 2012 yılında ‘Oksim İçeren Yeni Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerin İncelenmesi’ başlıklı bir EÜBAP projesinde araştırmacı olarak görev aldı. Ulusal Bilimsel Toplantılarda sunulmuş çeşitli bildirileri bulunmaktadır.

### **Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında Basılan Bildiriler;**

\*Evrensel, N., Öneş, T., Tuna Yıldırım, S., 5-Tertbutilsalisiliden-p-aminoasetofenonoksim Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi, P-163, XII. Ulusal Spektroskopi Kongresi, Antalya, 2011.

\*Evrensel, N., Öneş, T., Tuna Yıldırım, S., Aromatik Amin İçeren Schiff Bazı Ligandının Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi, P-164, XII. Ulusal Spektroskopi Kongresi, Antalya, 2011.

\*Öneş, T., Tuna Yıldırım, S., 3,5-Dinitrosalisiliden-o-aminofenol Ligandının ve Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Biyolojik Özelliklerinin İncelenmesi, P-165, XII. Ulusal Spektroskopi Kongresi, Antalya, 2011.

\*Öneş, T., Evrensel, N., Tuna Yıldırım, S., Boyarmadde Özelliği Gösteren Yeni Bir Ligandın Sentezi ve Karakterizasyonu, P-166, XII. Ulusal Spektroskopi Kongresi, Antalya, 2011.

\*Öneş, T., Evrensel, N., Tuna Yıldırım, S., 5-Florosalisiliden-p-aminoasetofenonoksim Ligandının Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Metallerle Komplekslerinin İncelenmesi, P-167, XII. Ulusal Spektroskopi Kongresi, Antalya, 2011.