

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**4-AMİNOANTİPİRİN SCHİFF BAZLARI VE CU(II) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ**

Talip ÇİTRAK

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2016**

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**4-AMİNOANTİPİRİN SCHIFF BAZLARI VE CU(II) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ**

Talip ÇİTRAK

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2016**

Yrd. Doç. Dr. Baki TÜRKKAN'ın danışmanlığında, Talip ÇİTRAK'ın hazırladığı “4-Aminoantipirin Schiff Bazları ve Cu(II) Komplekslerinin Sentezi” konulu bu çalışma 25/04/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Baki TÜRKKAN

Üye : Doç. Dr. Fatih ASLAN

Üye : Doç. Dr. Nasrettin GENLİ

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım

Prof. Dr. Recep GÜNDOĞAN
Enstitü Müdürü

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	2
2.1. Schiff Bazları	2
2.1.1. Schiff Bazlarının Sentez Metodları	3
2.1.2. Schiff Bazlarının Kimyasal Reaksiyonları	3
2.1.3. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	7
2.2. 4-Aminoantipirin	8
3. MATERYAL VE YÖNTEM	10
3.1. Materyal	10
3.2. Yöntem	10
3.2.1. Ligandların Sentezi	11
3.2.1.1. 3,5 dibromo-4-metoksi-salisilaldehit-4-aminoantipirin Sentezi (L ₁)	11
3.2.1.2. 2-hidroksi-5-metoksi-benzaldehit-4-aminoantipirin Sentezi (L ₂)	11
3.2.1.3. 4-aminoantipirin-salisilaldehit Sentezi (L ₃)	11
3.2.1.4. 3,5-dikloro-salisilaldehit-4-Aminoantipirin Sentezi (L ₄)	12
3.2.1.5. 2,4-dihidroksi-benzaldehit-4-Aminoantipirin Sentezi (L ₅)	12
3.2.1.6. 3-tert-bütül-salisilaldehit-4-Aminoantipirin (L ₆)	13
3.2.1.7. 4-metoksi-salisilaldehit-4-Aminoantipirin Sentezi (L ₇)	13
3.2.1.8. 3,5-ditertbütülsalisilaldehit-4-Aminoantipirin Sentezi (L ₈)	14
3.2.2. Komplekslerin Sentezi	14
3.2.2.1. [Cu(L ₁) ₂] Kompleksinin Sentezi	14
3.2.2.2. [Cu(L ₂) ₂] Kompleksinin Sentezi	15
3.2.2.3. [Cu(L ₃) ₂] Kompleksinin Sentezi	15
3.2.2.4. [Cu(L ₄) ₂] Kompleksinin Sentezi	16
3.2.2.5. [Cu(L ₅) ₂] Kompleksinin Sentezi	16
3.2.2.6. [Cu(L ₆) ₂] Kompleksinin Sentezi	17
3.2.2.7. [Cu(L ₇) ₂] Kompleksinin Sentezi	17
3.2.2.8. [Cu(L ₈) ₂] Kompleksinin Sentezi	18
3.3. 4-Aminoantipirin ve Komplekslerin İncelenmesinde Kullanılan Yöntemler	18
3.3.1. UV-VIS Spektrumlarının Alınması	18
3.3.2. IR Spektrumlarının Alınması	19
3.3.3. ¹ H-NMR Spektrumlarının Alınması	19
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	20
4.1. 4-Aminoantipirin Bileşikleri	20
4.1.1. 4-Aminoantipirin Schiff Bazlarının Yapısal Şekli	20
4.1.2. 4-Aminoantipirin ligantaların bazı fiziksel özellikleri	21
4.2. Kompleksler	21
4.2.1. Komplekslerin Elementel Analizi ve Bazı Fizikokimyasal Özellikleri	21
4.3. 4-Aminoantipirin Schiff Bazları ve Komplekslerin UV-VIS Verileri	21
4.4. 4-Aminoantipirin Schiff Bazları ve Komplekslerin IR Verileri	30
4.5. Ligandların ¹ H-NMR spektrumları	39
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	44
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	48

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

4-AMİNOANTİPİRİN SCHİFF BAZLARI ve Cu(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Talip ÇİTRAK

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Baki TÜRKKAN
Yıl: 2016, Sayfa:48

Bu çalışmada, 4-aminoantipirin ile bazı salisilaldehit türevlerinin reaksiyonu sonucunda Schiff bazları ve bunların Cu(II) kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen Schiff bazları ve komplekslerinin yapıları elementel analiz, erime noktası, IR, UV-VIS ve ¹H-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı.

ANAHTAR KELİMELER: 4-aminoantipirin, Schiff bazı, kompleks

ABSTRACT

MSc Thesis

THE SYNTHESIS OF 4-AMINOANTIPYRINE SCHIFF BASES AND THEIR CU(II) COMPLEXES

Talip ÇİTRAK

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

**Supervisor: Assist. Prof.Dr. Baki TÜRKKAN
Year: 2016, Page:48**

In this study, Schiff bases and their Cu(II) complexes have been synthesized by the reaction of some salicylaldehyde with 4-aminoantipyrine. The synthesized Schiff bases and their complexes were characterized by elemental analysis, melting point, IR, UV-VIS and ¹H-NMR spectroscopic methods.

KEY WORDS: 4-aminoantipyrine, Schiff base, complex

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam sırasında maddi ve manevi olarak benden desteğini esirgemeyen, bilgi ve fikirlerinden istifade ettiğim değerli hocam ve tez danışmanım sayın Yrd.Doç.Dr.Baki TÜRKKAN'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca, araştırmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan, bilgi ve tecrübelerini benden eksik etmeyen bütün kimya bölümü hocalarıma ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen Anneme, gösterdikleri anlayıştan dolayı aileme çok teşekkür ederim.



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil.2.1. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması	3
Şekil.2.2. Schiff Bazlarının Halka Kapanma Reaksiyonu.....	3
Şekil.2.3. Schiff Bazlarının İndirgenme Reaksiyonu	4
Şekil.2.4. Schiff Bazlarının Siklo Katılma Reaksiyonu	4
Şekil.2.5. Schiff Bazlarının Hidroliz Reaksiyonu	4
Şekil.2.6. Schiff Bazlarının Asidik Hidroliz Mekanizması	5
Şekil.2.7. Schiff Bazlarının Polimerleşme Reaksiyonu.....	5
Şekil.2.8. Schiff Bazlarının Organometalik Bileşiklerle Reaksiyonu	6
Şekil.2.9. Schiff Bazlarının Zn ve Haloesterlerle Reaksiyonu	6
Şekil.2.10 Schiff Bazlarının Hidrojen Siyanür ile Reaksiyonu	6
Şekil.2.11. Schiff Bazlarının H ₂ S İle Reaksiyonu	7
Şekil.2.12. Schiff Bazlarının Fosforanlarla Reaksiyonu	7
Şekil 3.1. Schiff Bazlarının Sentez Şeması	10
Şekil 3.2. Metal Komplekslerinin Sentez Şeması	10
Şekil 3.3. 3,5 dibromo-4-metoksisalisilaldehit-4-aminoantipirin Sentezi	11
Şekil 3.4. 2-hidroksi-5-metoksi-benzaldehit-4-Aminoantipirin Sentezi.....	11
Şekil 3.5. 4-aminoantipirin-benzaldehit Sentezi	12
Şekil 3.6. 3,5-dikloro-salisilaldehit-4-Aminoantipirin Sentezi	12
Şekil 3.7. 2,4-dihidroksi-benzaldehit-4-Aminoantipirin Sentezi.....	13
Şekil 3.8. 3-tert-bütül-salisilaldehit-4-Aminoantipirin.....	13
Şekil 3.9. 4-metoksi-salisilaldehit-4-Aminoantipirin Sentezi	14
Şekil 3.10. 3,5-ditertbütülsalisilaldehit-4-Aminoantipirin Sentezi.....	14
Şekil 3.11. [Cu(L ₁) ₂] Kompleksinin Sentezi	15
Şekil 3.12. [Cu(L ₂) ₂] Kompleksinin Sentezi	15
Şekil 3.13. [Cu(L ₃) ₂] Kompleksinin Sentezi	16
Şekil 3.14. [Cu(L ₄) ₂] Kompleksinin Sentezi	16
Şekil 3.15. [Cu(L ₅) ₂] Kompleksinin Sentezi	17
Şekil 3.16. [Cu(L ₆) ₂] Kompleksinin Sentezi	17
Şekil 3.17. [Cu(L ₇) ₂] Kompleksinin Sentezi	18
Şekil 3.18. [Cu(L ₈) ₂] Kompleksinin Sentezi	18
Şekil 4.1. Schiff Bazlarının Yapısal Şekilleri.....	20
Şekil 4. 2. L ₁ Ligandının UV-VIS spektrumu.....	22
Şekil 4.3. L ₂ Ligandının UV-VIS spektrumu.....	23
Şekil 4.4. L ₃ Ligandının UV-VIS spektrumu.....	23
Şekil 4.5. L ₄ Ligandının UV-VIS spektrumu.....	24
Şekil 4.6. L ₅ Ligandının UV-VIS spektrumu.....	24
Şekil 4.7. L ₆ Ligandının UV-VIS spektrumu.....	25
Şekil 4.8. L ₇ Ligandının UV-VIS spektrumu.....	25
Şekil 4.9. L ₈ Ligandının UV-VIS spektrumu.....	26
Şekil 4.10. [Cu(L ₁) ₂] Kompleksinin UV-VIS Spektrumu	26
Şekil 4.11. [Cu(L ₂) ₂] Kompleksinin UV-VIS Spektrumu	27
Şekil 4.12. [Cu(L ₃) ₂] Kompleksinin UV-VIS Spektrumu	27
Şekil 4.13. [Cu(L ₄) ₂] Kompleksinin UV-VIS Spektrumu	28
Şekil 4.14. [Cu(L ₅) ₂] Kompleksinin UV-VIS Spektrumu	28
Şekil 4.15. [Cu(L ₆) ₂] Kompleksinin UV-VIS Spektrumu	29
Şekil 4.16. [Cu(L ₇) ₂] Kompleksinin UV-VIS Spektrumu	29
Şekil 4.17. [Cu(L ₈) ₂] Kompleksinin UV-VIS Spektrumu	30
Şekil 4.18. L ₁ Ligandının IR Spektrumu.....	31
Şekil 4.19. L ₂ Ligandının IR Spektrumu.....	31
Şekil 4.20. L ₃ Ligandının IR Spektrumu.....	32
Şekil 4.21. L ₄ Ligandının IR Spektrumu.....	32

Şekil 4.22. L ₅ Ligandının IR Spektrumu.....	33
Şekil 4.23. L ₆ Ligandının IR Spektrumu.....	33
Şekil 4.24. L ₇ Ligandının IR Spektrumu.....	34
Şekil 4.25. L ₈ Ligandının IR Spektrumu.....	34
Şekil 4.26. [Cu(L ₁) ₂] Kompleksinin IR Spektrumu.....	35
Şekil 4.27. [Cu(L ₂) ₂] Kompleksinin IR Spektrumu.....	35
Şekil 4.28. [Cu(L ₃) ₂] Kompleksinin IR Spektrumu.....	36
Şekil 4.29. [Cu(L ₄) ₂] Kompleksinin IR Spektrumu.....	36
Şekil 4.30. [Cu(L ₅) ₂] Kompleksinin IR Spektrumu.....	37
Şekil 4.31. [Cu(L ₆) ₂] Kompleksinin IR Spektrumu.....	37
Şekil 4.32. [Cu(L ₇) ₂] Kompleksinin IR Spektrumu.....	38
Şekil 4.33. [Cu(L ₈) ₂] Kompleksinin IR Spektrumu.....	38
Şekil 4.34. L ₁ Ligandının ¹ H-NMR Spektrumu.....	39
Şekil 4.35. L ₂ Ligandının ¹ H-NMR Spektrumu.....	39
Şekil 4.36. L ₃ Ligandının ¹ H-NMR Spektrumu.....	40
Şekil 4.37. L ₄ Ligandının ¹ H-NMR Spektrumu.....	40
Şekil 4.38. L ₅ Ligandının ¹ H-NMR Spektrumu.....	41
Şekil 4.39. L ₆ Ligandının ¹ H-NMR Spektrumu.....	41
Şekil 4.40. L ₇ Ligandının ¹ H-NMR Spektrumu.....	42
Şekil 4.41. L ₈ Ligandının ¹ H-NMR Spektrumu.....	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 4.1. Ligandların Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Değerleri	21
Çizelge 4.2. Komplekslerin Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Değerleri	21
Çizelge 4.3. Ligandların UV-VIS Değerleri.....	22
Çizelge 4.4. Komplekslerin UV-VIS değerleri	22
Çizelge 4.5. 4-Aminoantipirin Schiff Bazları ve Komplekslerin IR Verileri	30



1. GİRİŞ

4-aminoantiprin Schiff bazları ve bunların metal komplekslerinin kataliz, klinik, farmakolji gibi alanlardaki çeşitli uygulamalarıyla bilinmektedir. Schiff bazı içeren yeni tip kemoterapik etken ler biyokimyacılar tarafından büyük ilgi görmektedir. Karaciğer hastalığı tespit etmek için klinik uygulamalarda damar içinden tatbik edilen aminoprin içerikli bileşikler Schiff bazları arasında büyük önem kazanmıştır (Bernardo ve ark., 1996; Chiamonte ve ark., 2003; Farghaly ve ark., 1979; Punniyamurthy ve ark., 1995; P.M. Selvakumar ve ark., 2007; Torayama ve ark., 1997).

2-klorofenol, 4-klorofenol, 2,4-dklorofenol gibi Fenol ve klorofenoller, mantar, herbisit, pestisit ve kağıt üretim endüstrilerinden dolayı bilinen en yaygın çevre kirleticilerindendir (Abhuri, 2003; Banat ve ark., 2000; Ghaly ve ark., 2001; Guillard ve ark., 2003; Zhang ve Wiegel, 1990) Sahip oldukları toksisiteleri ve doğal bozunmaya karşı dirençleri nedeniyle son derece tehlikeli olan bu kirleticilerin çoğu, endüstriyel atık su ve hatta içme sularında bile mevcuttur (Meunier ve Sorokin, 1997; Sorokin ve ark., 1995). Günümüzde su ya da toprak kirletici fenolik bileşiklerin saptanmasında çeşitli yöntemler araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Bunlar arasında 4-aminoantiprinin fenollerle pembe renkli antiprilkinonimin boya elde etme tekniği fenollerin ve fenol türevlerinin kromojenik ölçümünde kullanılmaktadır (Biava ve Signorella, 2010; Carballo ve ark., 2008; Li ve ark., 2011; Mifune ve ark., 2001; Rajendiran ve Santhanalakshmi, 2006; Santhanalakshmi, ve ark., 2007; Sgalla ve ark., 2007; Tang ve ark., 2002).

4-aminoantiprin akış-enjeksiyon spektrofotometrik yöntemi ile sulbutamolün tespitinde kullanılmasıyla ilgili çalışmalar da literatürde mevcuttur. Bu yöntemin HPLC gibi metotlara göre daha kullanışlı olduğu bildirilmektedir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Schiff Bazları

İlk kez 1864 yılında Alman kimyager Hugo Schiff tarafından primer aminlerle aldehit ve ketonların kondenzasyonundan elde edilen ve o zamandan beri "Schiff Bazları" (imin) adı ile bilinen azometin bileşikleri $RR'C=NR$ yapısıyla karakterize edilirler.

Schiff bazları birincil aromatik aminler ile aldehitlerin kondenzasyonundan elde edilen önemli bir ligand türüdür. Bu ligandlar yapıları, esneklikleri ve elektronik doğaları ve imino azotun yanısıra ilave donör atomların varlığından dolayı önemlidirler. Ayrıca koordinasyon özellikleri, doğalarındaki çeşitlilik ve süstitüentlerin pozisyonları yoluyla değiştirilebilir. Schiff bazlarının geçiş metali kompleksleri yaygın olarak çalışılmaktadır. Bu komplekslerin merkezindeki metal aktif kısım olarak kimyasal reaksiyonları başarılı bir şekilde katalizler. Schiff bazlarının geçiş metalleriyle olan kompleksleri, sentezlerinin ucuz ve kolaylığı, kimyasal ve termal kararlılıklarından dolayı çeşitli organik yapıların katalizinde kullanılmaktadır (Abbo ve ark., 2005).

Schiff bazlar metallerle şelat oluşturma yetenekleri yüksek olduğundan dolayı bu ligandların kompleks bileşiklerinin sentezi oldukça kolaydır. Ayrıca, Schiff bazlarında azometin grubuna komşu, orto- pozisyonunda hidroksil, tiyol veya amin gruplarının varlığı oldukça önemlidir. Çünkü bu gruplar kompleksleşmeye katılarak metal kompleksinin kararlılığını artırmaktadır (Patai, 1970).

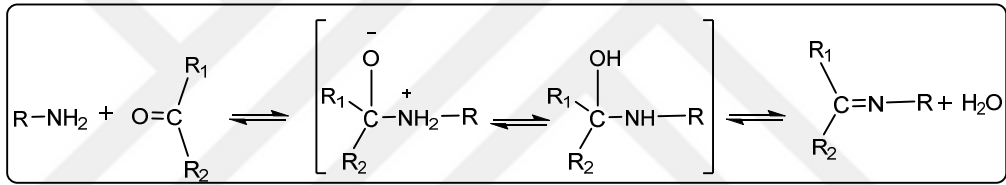
Son zamanlarda nadir toprak elementlerinin organik ligandlarla komplekslerinin hazırlanması üzerine yapılan çalışmalara ilgi artmıştır. Ancak nadir toprak elementlerinin, anti-kanser özellikleri çok iyi bilinen Schiff bazları ile olan komplekslerinin anti-kanser özellikleri üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır, bu amaçla La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} ve Gd^{3+} iyonlarının Schiff bazı kompleksleri çalışılmıştır (Xu, 2008).

Literatürde Schiff bazlarının mikrobiyolojik özellikleri üzerine yapılan çalışmalar bulunmaktadır (Kaya ve ark., 2002).

Schiff bazı ligandları ilginç foto-fiziksel özellikleriyle geri dönüşümlü veri depolama uygulamalarında organik materyaller olarak kullanılmaktadır (Gakias ve ark., 2005).

2.1.1. Schiff Bazlarının Sentez Metodları

Schiff bazlarının pek çoğu aldehit ve /veya ketonlar ile çözücü olarak etanol ve metanol gibi alkollerin çözücü olarak kullanıldığı reaksiyonlarda elde edilmektedir. Genel olarak Schiff bazlarının sentez mekanizması iki aşamadan oluşmaktadır. İlk olarak nükleofilik amin pozitif yüklü karbonil karbonuna bağlanır. İkinci olarak azot bir proton kaybederken oksijene bir proton bağlanır.

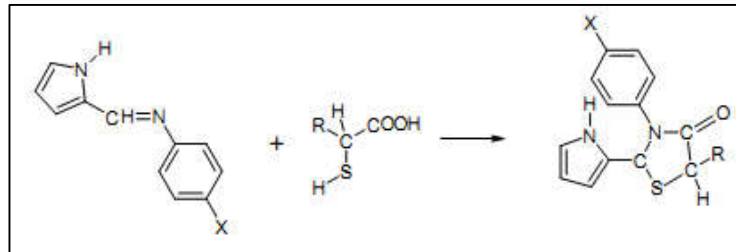


Şekil.2.1. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

2.1.2. Schiff Bazlarının Kimyasal Reaksiyonları

Halka kapanma reaksiyonu:

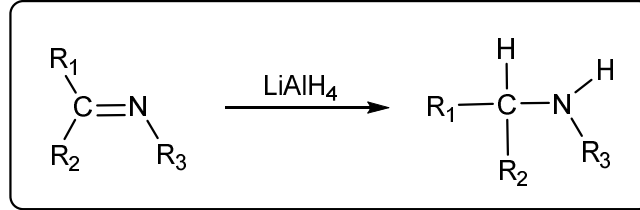
Schiff bazı tiyoglikonik asit ve tiyolaktik asitle halka kapanması sonucu tiyazolidinon türevlerini oluşturmaktadır.



Şekil.2.2. Schiff Bazlarının Halka Kapanma Reaksiyonu

İndirgenme reaksiyonları

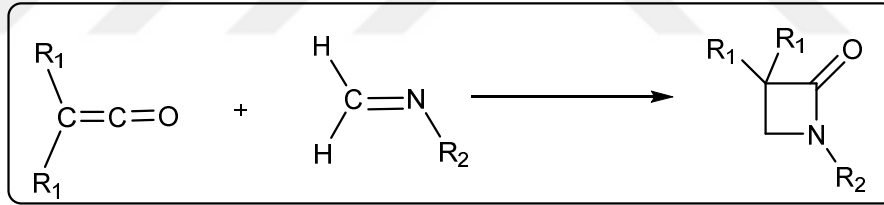
Schiff bazları LiAlH_4 , NaBH_4 , Na-EtOH gibi bir indirgeme reaktifiyle indirgenebilirler.



Şekil.2.3. Schiff Bazlarının İndirgenme Reaksiyonu

Siklokatılma reaksiyonu

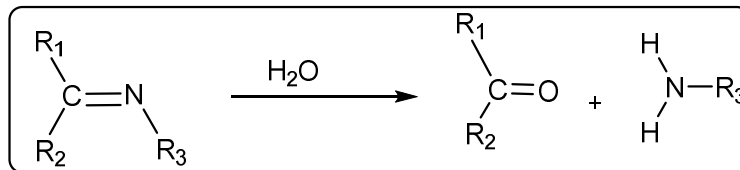
Schiff bazları keten ile siklo katılma reaksiyonu sonucunda β -laktamları meydana getirirler.



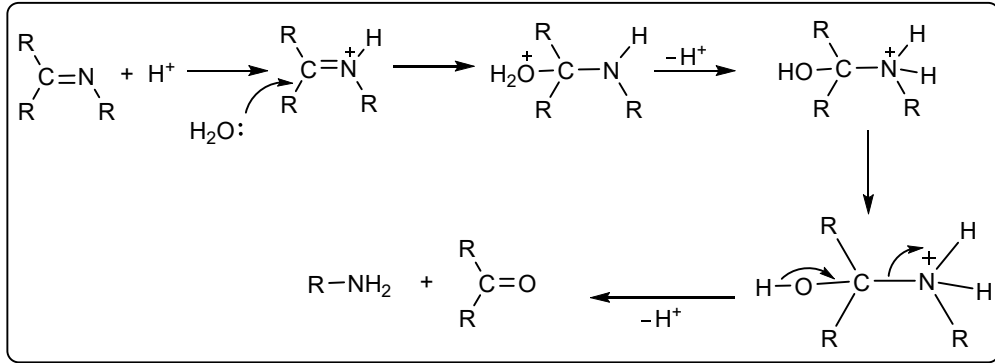
Şekil.2.4. Schiff Bazlarının Siklo Katılma Reaksiyonu

Hidroliz reaksiyonu:

Schiff bazları kuvvetli asitli ortamda su ile ısıtıldığında başlangıç ürünlerine (karbonil bileşiği ve aminler) dönüşür, ancak sulu bazik ortamda hidroliz olmazlar.



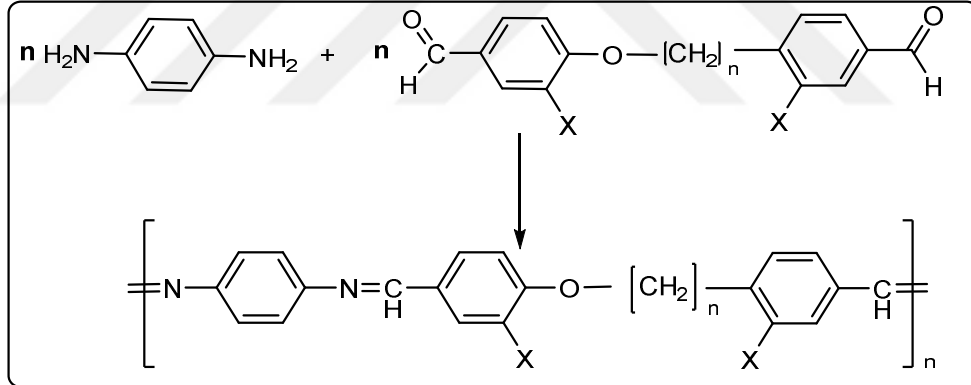
Şekil.2.5. Schiff Bazlarının Hidroliz Reaksiyonu

Asidik hidroliz mekanizması:

Şekil.2.6. Schiff Bazlarının Asidik Hidroliz Mekanizması

Polimerleşme reaksiyonu:

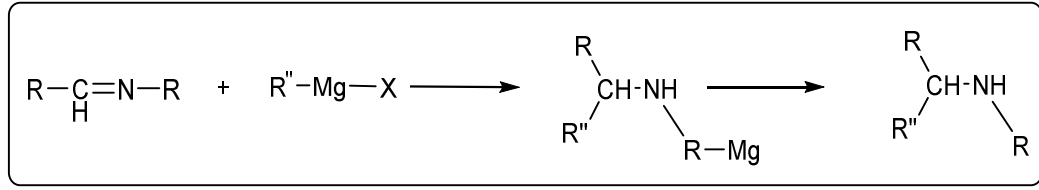
Diaminlerle dialdehitlerin reaksiyona girmesi sonucunda poli-Schiff bazları elde edilebilmektedir.



Şekil.2.7. Schiff Bazlarının Polimerleşme Reaksiyonu

Organometalik bileşiklerle reaksiyonu:

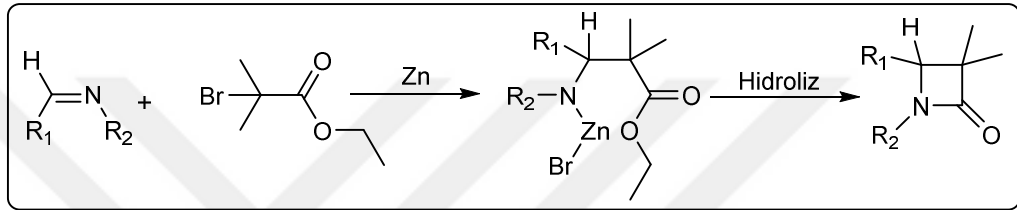
Aldiminler Grignard reaktifleriyle hidrolizden sonra sekonder aminleri verirler. Ketiminler ise genellikle katılma ürünleri yerine indirgenme reaksiyonu vermektedir. Organolityum bileşikler ise hem aldimin hem ketiminlerle katılma ürünü oluştururlar.



Şekil.2.8. Schiff Bazlarının Organometalik Bileşiklerle Reaksiyonu

Zn ve haloesterlerle reaksiyon

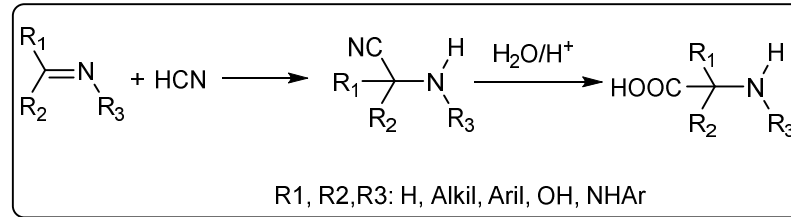
Schiff bazları Zn ve haloesterlerle oda sıcaklığında muamelesi sonucunda β -laktamlar elde edilir.



Şekil.2.9. Schiff Bazlarının Zn ve Haloesterlerle Reaksiyonu

HCN ile reaksiyonu:

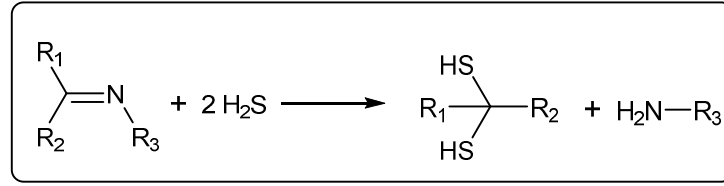
Schiff bazları HCN ile reaksiyona girerek nitril türevlerini meydana getirirler ve bunların hidroliziyle α -amino asitleri oluştururlar.



Şekil.2.10 Schiff Bazlarının Hidrojen Siyanür ile Reaksiyonu

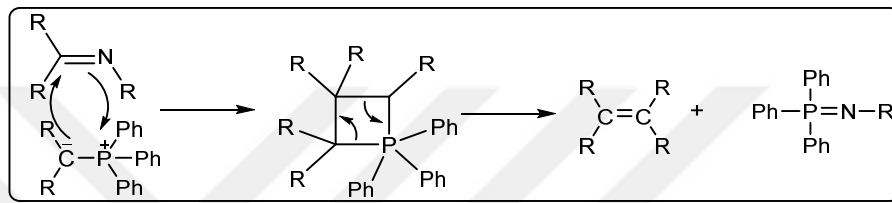
H₂S ile reaksiyonu

Schiff bazlarının H₂S ile muamelesi sonucunda geminal ditiyoller elde edilmektedir.

Şekil.2.11. Schiff Bazlarının H₂S İle Reaksiyonu

Fosforanlarla reaksiyonu

Schiff bazları fosforanlarla reaksiyonu sonucu alkenleri oluştururlar.



Şekil.2.12. Schiff Bazlarının Fosforanlarla Reaksiyonu

2.1.3. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Schiff bazları azot atomları üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftleri sayesinde metal ile kompleks oluşturmaktadır. Hemen hemen tüm geçiş metalleri ile kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler daha önceleri metallerin koordinasyon özelliklerinin incelenmesinde kullanılmıştır. Son zamanlarda tıp alanlarında anti- bakteriyel ve anti-fungal özellikleri incelenmiştir. Kullanılan metal ve liganda bağlı olarak bu özellikler değişmektedir. Son zamanlarda polimerizasyonda Schiff bazı ligandlarının kullanımı ile metal komplekslerinin sentezi daha da önemli hale gelmiştir.

Metal komplekslerinin sentezinde üç yöntem kullanılabilir. Bunlar metal tuzu ile Schiff bazının doğrudan etkileşmesi aldehit, amin ve metal tuzunun template olarak kondenzasyonu aldehido komplekslerinin aminlerle kondenzasyonudur. Alkoldeki çözünürlüklerinden ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturduklarından dolayı metal asetatlar en uygun reaktantlardır. Metal nitrür ve klorürlerinin kullanımı, ligand önce NaOH veya KOH ile etkileştirildikten sonra mümkün olmaktadır. Bilinen yöntemler arasında en etkili olanı ligandı sentezleme ve izole etmekle başlar. İki değerlikli metal iyonları (Co⁺², Ni⁺², Cu⁺², Zn⁺² ve VO⁺²) yaygın olarak kullanılır. Schiff bazları

uygun metal tuzlarıyla metanol veya etanol çözeltisi içinde tepkimeye sokulur. Genellikle ligandan proton koparmak için asetat veya hidroksit tuzları kullanılır. Alternatif olarak trietilamin baz olarak kullanılabilir veya metanol ya da etanolde daha sonra baz olarak davranan metoksit veya etoksit iyonları oluşturmak için sodyum ya da potasyum metali kullanılabilir. Schiff bazlarının metallerle oluşturduğu kompleks bileşiklerinin çoğu boyarmadde özelliği göstermektedir. Örneğin, 2-piridin karbaldehit ve 2-hidroksi anilinden meydana gelen (2-piridil metilen amino) fenolün Ni^{+2} ve Cr^{+3} ile oluşturduğu kompleksler boyarmadde özelliği gösteren bileşiklerdir (Erşahin, 2007).

2.2. 4-Aminoantipirin

4-aminoantipirin Schiff bazları ve metal komplekslerinin biyolojik, klinik, analitik ve farmakolojik alanlarda çeşitli uygulamaları vardır. Son zamanlarda Kemoterapötik Schiff bazları üzerine yapılan çalışmalar biyokimyacıların dikkatini çekmektedir. Daha önceleri ilaç olarak kullanılan organik bileşiklerin metal komplekslerinin aktiviteyi artırdığı görülmüştür. Hücre biyologlarına göre anti-kanser ve anti-viral tedaviler için birincil hedef molekül DNA'dır. Küçük moleküller ile DNA'nın etkileşimi üzerine yapılan araştırmalara yeni tip ilaç tasarımı önem taşımaktadır. Geçiş metal komplekslerinin kimyasal nükleaz aktivitesinin 1980'lerde keşfinden bu yana DNA ile geçiş metal komplekslerinin etkileşim modeli ve mekanizması çalışılmaktadır. Son yıllarda metal komplekslerinin anti-neoplastik ilaç olarak uygulamalarının keşfi ile son yıllarda moleküler biyoloji ve biyomühendisliğin ilgisini çekmektedir (Adam, 2013; Cunha ve ark., 2005; Kasthuri ve ark., 2008; Prasad ve Agarwal, 2007; van Staden ve ark.,2005).

4-aminoantipirin kendi başına antimikrobiyal aktivite göstermekle birlikte aldehitler, ketonlar, tiyosemikarbazit ve karbazit gibi bileşiklerle oluşturduğu Schiff bazlarının bu aktiviteyi daha da artırdığı tespit edilmiştir (P.M. Selvakumar ve ark., 2007).

4-aminoantipirin bir pirozolan türevidir. Pirazolon aynı molekül üzerinde iki azot atomu ve keton grubu içeren beş üyeli bir laktam (halkalı amid) bileşiğidir. Pirazolonlar farmakolojik aktiviteleri nedeniyle tıpta çok yaygın olarak özellikle artrit

ve diğer iskelet ve eklem hastalıkları tedavisinde kullanılan nonsteroidal anti-enflamatuvar ajanlar sınıfı farmasötik madde olarak önemli bir bileşik sınıfıdır.

Antipirin aynı zamanda phenazone olarak da adlandırılır. 4-Aminoantipirin, özellikle farmasötikde antipiretik, analjezik ilaçların sentezi için bir ara madde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca fenollerin kolorimetrik tayininde de kullanılmaktadır ("<http://www.chemicaland21.com/lifescience/phar/ANTIPYRINE.html>,")

3. MATERYAL ve YÖNTEM

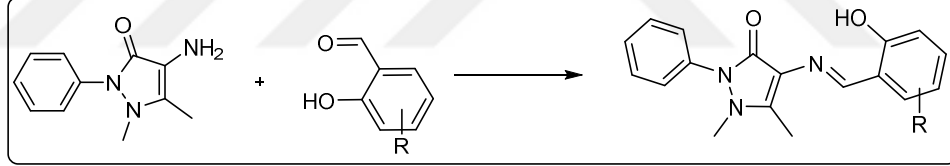
Bu çalışmada 4-aminoantipirin ile substitute salisilaldehitlerden türetilen Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri sentezlenerek yapıları aydınlatıldı. Çalışmanın deneysel kısmı iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada 4-aminoantipirin ile salisilaldehit türevlerinin reaksiyonu sonucunda Schiff bazları sentezlendi. İkinci aşamada is sentezlenen Schiff bazları ile Cu(II) tuzlarının reaksiyonundan kompleks bileşikleri elde edildi.

3.1. Materyal

3.2. Yöntem

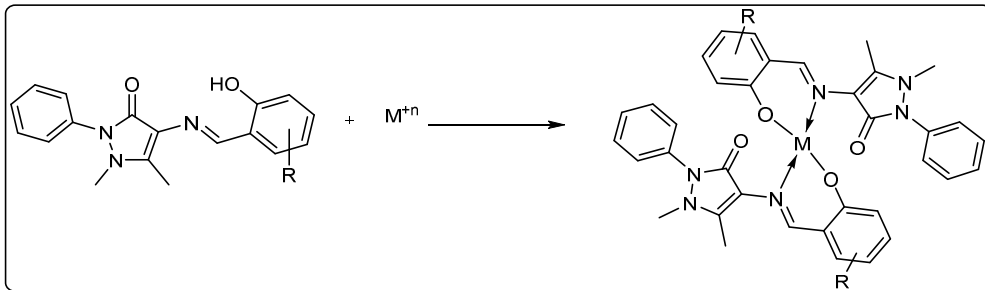
Çalışma iki basamaktan oluşmaktadır. Bu aşamalar aşağıda şematik olarak gösterilmektedir.

I. Basamak: 4-Aminoantipirin Schiff bazlarının sentezi



Şekil 3.1. Schiff Bazlarının Sentez Şeması

II. Basamak: Metal komplekslerinin sentezi



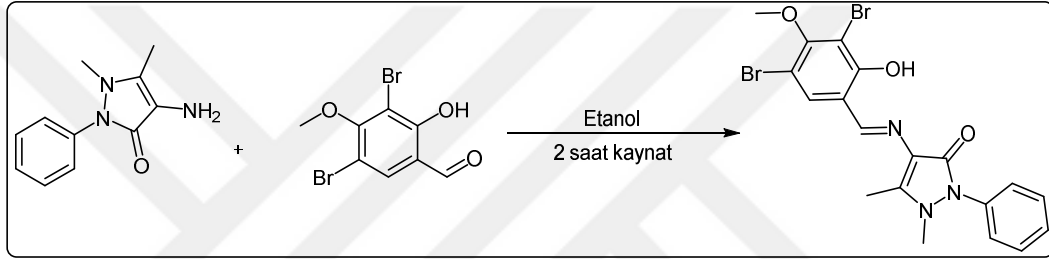
Şekil 3.2. Metal Komplekslerinin Sentez Şeması

3.2.1. Ligandların Sentezi

4-Aminoantipirin Schiff bazları ile bunların, bakır kompleksleri elde edildi. Sentez çalışmaları Bölüm 3.2 de ayrıntılı olarak anlatıldı.

3.2.1.1. 3,5 dibromo-4-metoksisalisilaldehit-4-aminoantipirin Sentezi (L₁)

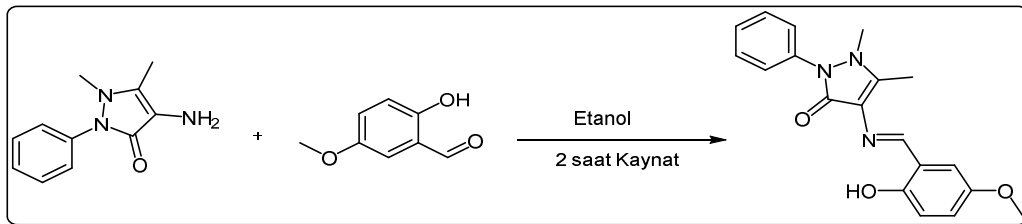
4-Aminoanpirin (1mmol, 0.215g) etil alkol de çözüldü. Üzerine 3,5-dibromo-4-metoksisalisilaldehit katı olarak (1mmol,0.310g) ilave edildi ve iki saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda şartlarına soğutulan karışım süzüldü. Süzüntü aseton ile birkaç defa yıkandı. Etil alkolde kristallendirildi.



Şekil 3.3. 3,5 dibromo-4-metoksisalisilaldehit-4-aminoantipirin Sentezi

3.2.1.2. 2-hidroksi-5-metoksi-benzaldehit-4-aminoantipirin Sentezi (L₂)

4-Aminoanpirin (1mmol,0.215g) etil alkol de çözüldü. Üzerine 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit katı olarak (1mmol, 0.152g) ilave edildi ve iki saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda şartlarına soğutulan karışım süzüldü. Süzüntü aseton ile birkaç defa yıkandı. Etil alkolde kristallendirildi.

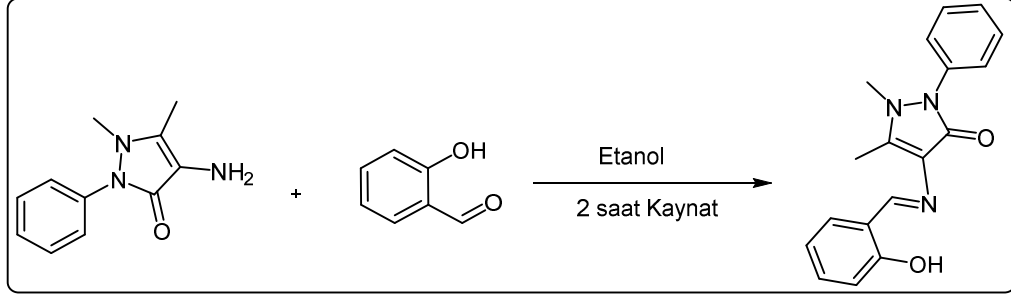


Şekil 3.4. 2-hidroksi-5-metoksi-benzaldehit-4-Aminoantipirin Sentezi

3.2.1.3. 4-aminoantipirin-salisilaldehit Sentezi (L₃)

4-Aminoanpirin (1mmol,0.215g) etil alkol de çözüldü. Üzerine salisilaldehit katı olarak (1mmol,0.122g) ilave edildi ve iki saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda

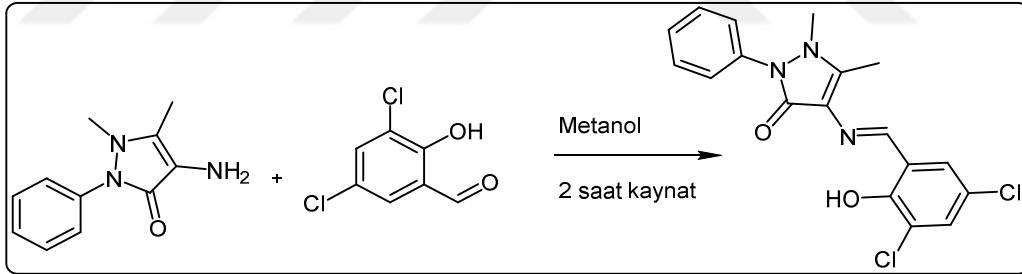
şartlarına soğutulan karışım süzüldü. Süzüntü aseton ile birkaç defa yıkandı. Etil alkolde kristallendirildi.



Şekil 3.5. 4-aminoantipirin-benzaldehit Sentezi

3.2.1.4. 3,5-dikloro-salisilaldehit-4-Aminoantipirin Sentezi (L4)

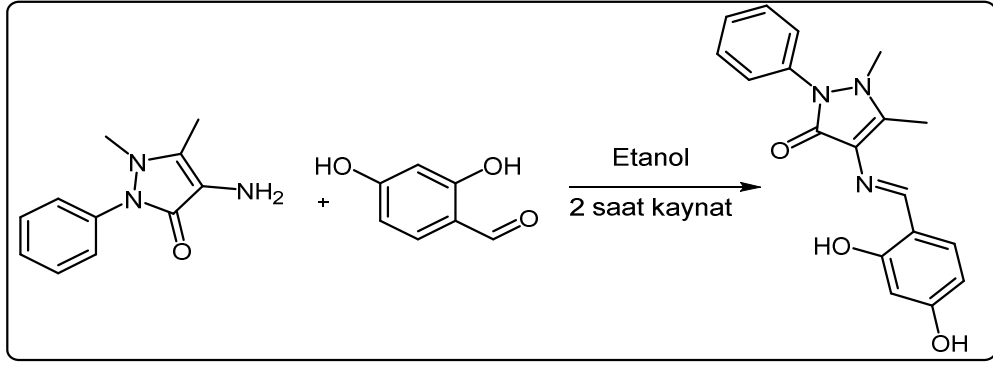
4-Aminoanpirin (1mmol,0.215g) etil alkol de çözüldü. Üzerine 3,5-diklorosalisilaldehit katı olarak (1mmol,0.191g) ilave edildi ve iki saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda şartlarına soğutulan karışım süzüldü. Süzüntü aseton ile birkaç defa yıkandı. Etil alkolde kristallendirildi. (Selvakumar ve ark., 2007)



Şekil 3.6. 3,5-dikloro-salisilaldehit-4-Aminoantipirin Sentezi

3.2.1.5. 2,4-dihidroksi-benzaldehit-4-Aminoantipirin Sentezi (L5)

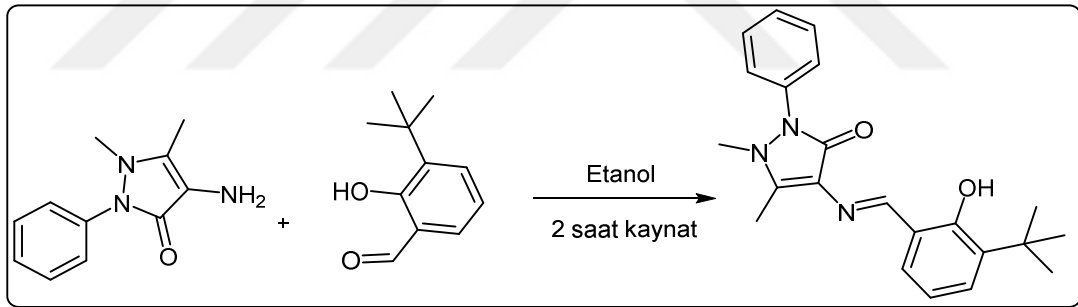
4-Aminoanpirin (1mmol, 0.215g) etil alkol de çözüldü. Üzerine 2,4-dihidroksibenzaldehit katı olarak (1mmol,0.138g) ilave edildi ve iki saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda şartlarına soğutulan karışım süzüldü. Süzüntü aseton ile birkaç defa yıkandı. Etil alkolde kristallendirildi.



Şekil 3.7. 2,4-dihidroksi-benzaldehit-4-Aminoantipirin Sentezi

3.2.1.6. 3-tert-bütil-salisilaldehit-4-Aminoantipirin (L₆)

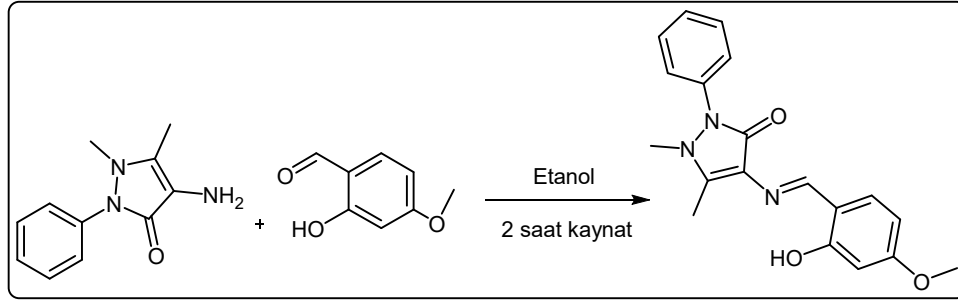
4-Aminoanpirin (1mmol,0.215g) etil alkol de çözüldü. Üzerine 3-tertbütilsalisilaldehit katı olarak (1mmol,0.178g) ilave edildi ve iki saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda şartlarına soğutulan karışım süzüldü. Süzüntü aseton ile birkaç defa yıkandı. Etil alkolde kristallendirildi.



Şekil 3.8. 3-tert-bütil-salisilaldehit-4-Aminoantipirin

3.2.1.7. 4-metoksi-salisilaldehit-4-Aminoantipirin Sentezi (L₇)

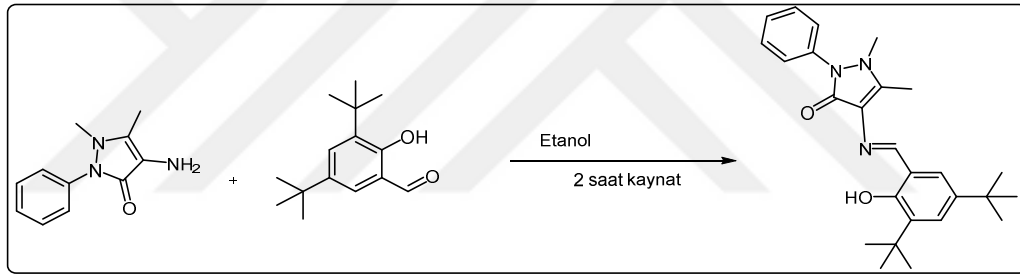
4-Aminoanpirin (1mmol,0.215g) etil alkol de çözüldü. Üzerine 4-metoksi-salisilaldehit katı olarak (1mmol,0.152g) ilave edildi ve iki saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda şartlarına soğutulan karışım süzüldü. Süzüntü aseton ile birkaç defa yıkandı. Etil alkolde kristallendirildi. (Alam ve ark., 2012; Rosu ve ark., 2011).



Şekil 3.9. 4-metoksi-salisilaldehit-4-Aminoantipirin Sentezi

3.2.1.8. 3,5-ditertbütilsalisilaldehit-4-Aminoantipirin Sentezi (L₈)

4-Aminoantipirin (1mmol,0.215g) etil alkol de çözüldü. Üzerine salisilaldehit katı olarak (1mmol,0.234g) ilave edildi ve iki saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda şartlarına soğutulan karışım süzüldü. Süzüntü aseton ile birkaç defa yıkandı. Etil alkolde kristallendirildi.



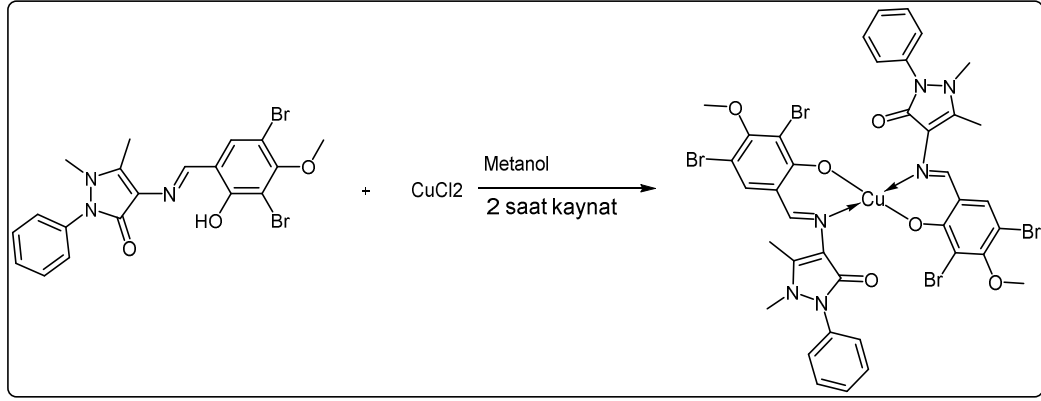
Şekil 3.10. 3,5-ditertbütilsalisilaldehit-4-Aminoantipirin Sentezi

3.2.2. Komplekslerin Sentezi

3.2.2.1. [Cu(L₁)₂] Kompleksinin Sentezi

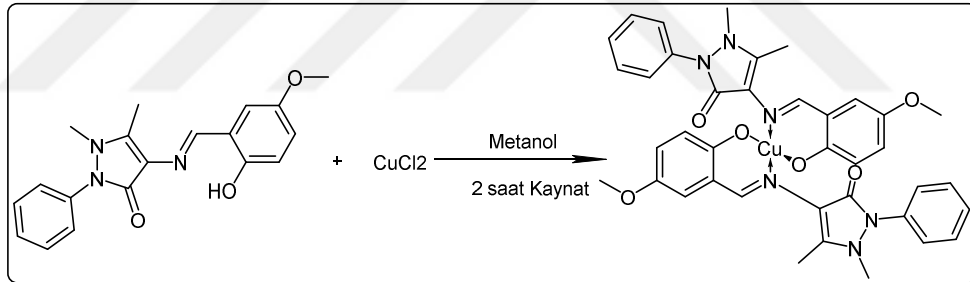
1 mmol CuCl₂.4H₂O metal tuzu 10 ml metilalkolde çözülerek 2 mmol ligandın 100 ml asetondaki (kaynayan) çözeltisine eklenir.Karışım 2 saat kaynatılır.Oluşan katı madde süzülerek birkaç defa kloroform ile yıkanır.Madde asetonitrilde kristallenir.

Kompleksleşme reaksiyonları aşağıda verilen reaksiyon şemasında görülmektedir.

Şekil 3.11. [Cu(L₁)₂] Kompleksinin Sentezi

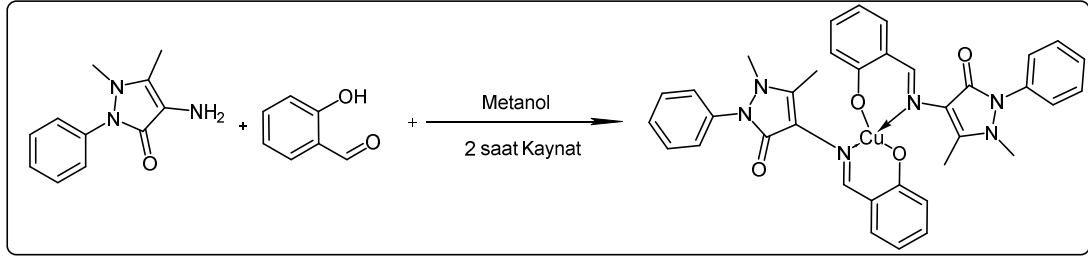
3.2.2.2. [Cu(L₂)₂] Kompleksinin Sentezi

1 mmol CuCl₂.4H₂O metal tuzu 10 ml metilalkolde çözülerek 2 mmol ligandın 100 ml asetondaki (kaynayan) çözeltisine eklenir. Karışım 2 saat kaynatılır. Oluşan katı madde süzülerek birkaç defa kloroform ile yıkanır. Madde asetonitrilde kristallendirildi (El-Sonbati ve ark., 2012).

Şekil 3.12. [Cu(L₂)₂] Kompleksinin Sentezi

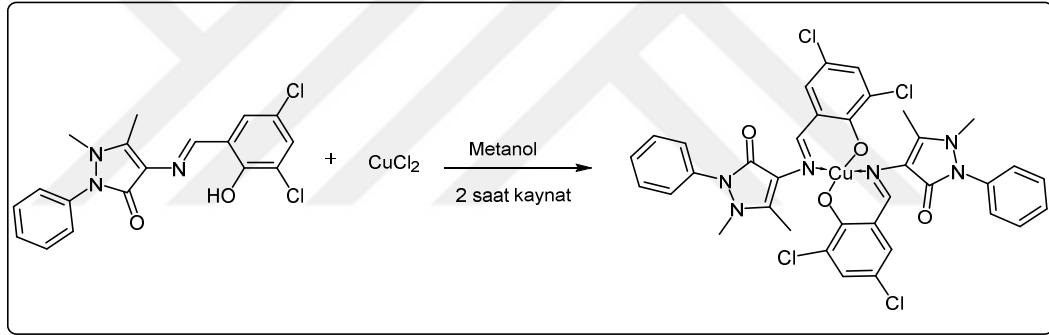
3.2.2.3. [Cu(L₃)₂] Kompleksinin Sentezi

1 mmol CuCl₂.4H₂O metal tuzu 10 ml metil alkolde çözülerek 2 mmol ligandın 100 ml asetondaki (kaynayan) çözeltisine eklendi. Karışım 2 saat kaynatıldı. Oluşan katı madde süzülerek birkaç defa kloroform ile yıkandı. Madde asetonitrilde kristallendirildi.

Şekil 3.13. [Cu(L₃)₂] Kompleksinin Sentezi

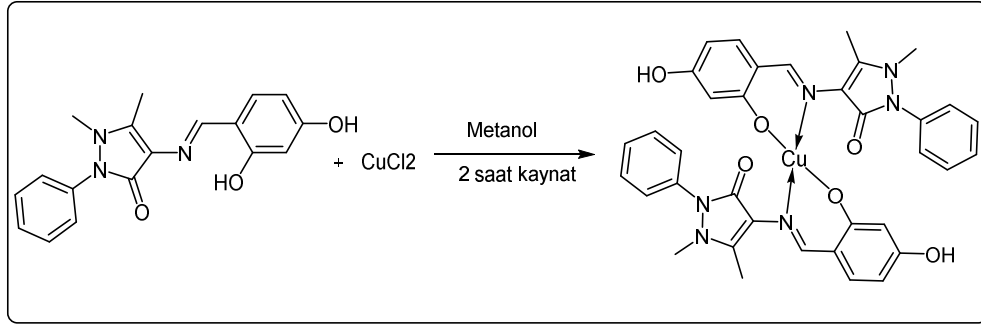
3.2.2.4. [Cu(L₄)₂] Kompleksinin Sentezi

1 mmol CuCl₂.4H₂O metal tuzu 10 ml metil alkolde çözülerek 2 mmol ligandın 100 ml asetondaki (kaynayan) çözeltisine eklendi. Karışım 2 saat kaynatıldı. Oluşan katı madde süzülerek birkaç defa kloroform ile yıkandı. Madde asetonitrilde kristallendirildi.

Şekil 3.14. [Cu(L₄)₂] Kompleksinin Sentezi

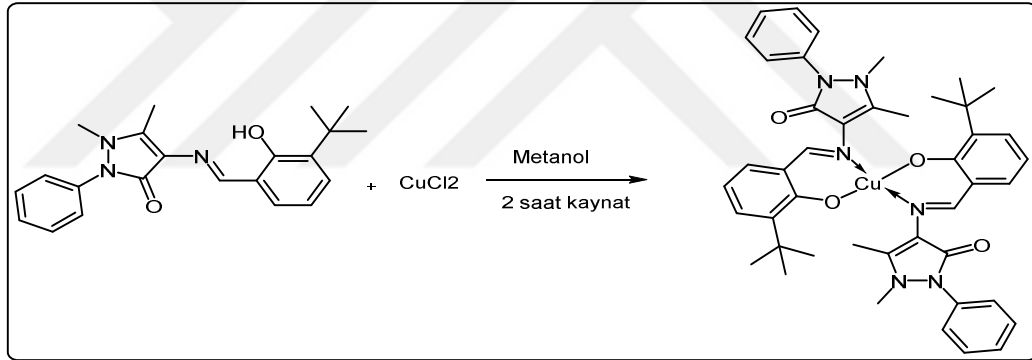
3.2.2.5. [Cu(L₅)₂] Kompleksinin Sentezi

1 mmol CuCl₂.4H₂O metal tuzu 10 ml metil alkolde çözülerek 2 mmol ligandın 100 ml asetondaki (kaynayan) çözeltisine eklenir. Karışım 2 saat kaynatılır. Oluşan katı madde süzülerek birkaç defa kloroform ile yıkanır. Madde asetonitrilde kristallendirildi.

Şekil 3.15. [Cu(L₅)₂] Kompleksinin Sentezi

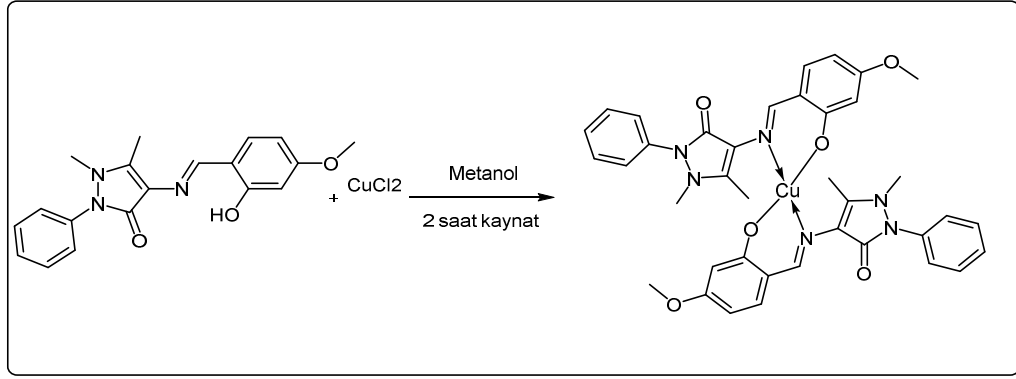
3.2.2.6. [Cu(L₆)₂] Kompleksinin Sentezi

1 mmol CuCl₂.4H₂O metal tuzu 10 ml metil alkolde çözülerek 2 mmol ligandın 100 ml asetondaki (kaynayan) çözeltisine eklendi. Karışım 2 saat kaynatıldı. Oluşan katı madde süzülerek birkaç defa kloroform ile yıkandı. Madde asetonitrilde kristallendirildi.

Şekil 3.16. [Cu(L₆)₂] Kompleksinin Sentezi

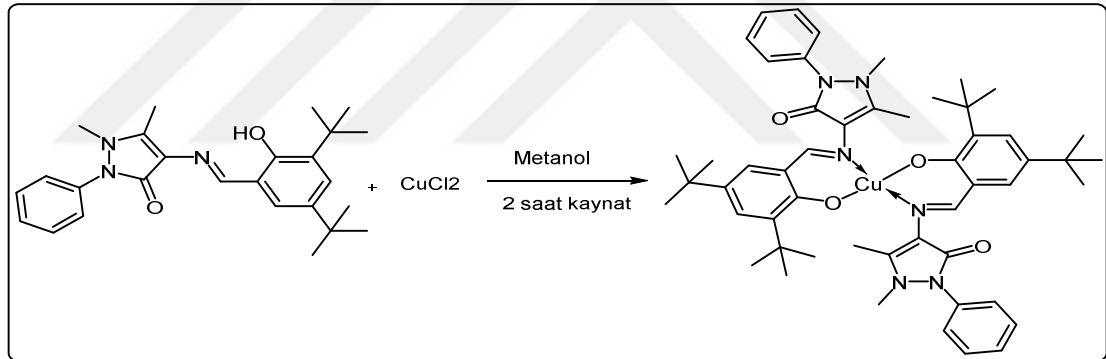
3.2.2.7 [Cu(L₇)₂] Kompleksinin Sentezi

1 mmol CuCl₂.4H₂O metal tuzu 10 ml metil alkolde çözülerek 2 mmol ligandın 100 ml asetondaki (kaynayan) çözeltisine eklendi. Karışım 2 saat kaynatıldı. Oluşan katı madde süzülerek birkaç defa kloroform ile yıkandı. Madde asetonitrilde kristallendirildi.

Şekil 3.17. [Cu(L₇)₂] Kompleksinin Sentezi

3.2.2.8. [Cu(L₈)₂] Kompleksinin Sentezi

1 mmol CuCl₂.4H₂O metal tuzu 10 ml metil alkolde çözülerek 2 mmol ligandın 100 ml asetondaki (kaynayan) çözeltisine eklendi. Karışım 2 saat kaynatıldı. Oluşan katı madde süzülerek birkaç defa kloroform ile yıkandı. Madde asetonitrilde kristallendirildi.

Şekil 3.18. [Cu(L₈)₂] Kompleksinin Sentezi

3.3. 4-Aminoantipirin ve Komplekslerin İncelenmesinde Kullanılan Yöntemler

3.3.1. UV-VIS Spektrumlarının Alınması

4-Aminoantipirin ve komplekslerin kloroform içinde belirli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanarak kuvars hücrelerde absorbands değerleri ölçüldü.

3.3.2. IR Spektrumlarının Alınması

4-Aminoantipirin ve komplekslerin hepsi kararlı katı bileşiklerdir. İnfrared spektrumları ATR cihazına numune doğrudan konularak alındı. Bileşiklerin 4000-400 cm^{-1} bölgesindeki kırmızı ötesi spektrumları incelendi. 4-Aminoantipirin bileşikleri için başlıca C=O, NH₂, C=N gruplarına ait bandlar tespit edildi. Kompleks sentezi sonrası OH bandlarının kaybolup kaybolmadığı incelenirken C=N, C=O grubuna ait bandlardaki değişimlere bakıldı.

3.3.3. ¹H-NMR Spektrumlarının Alınması

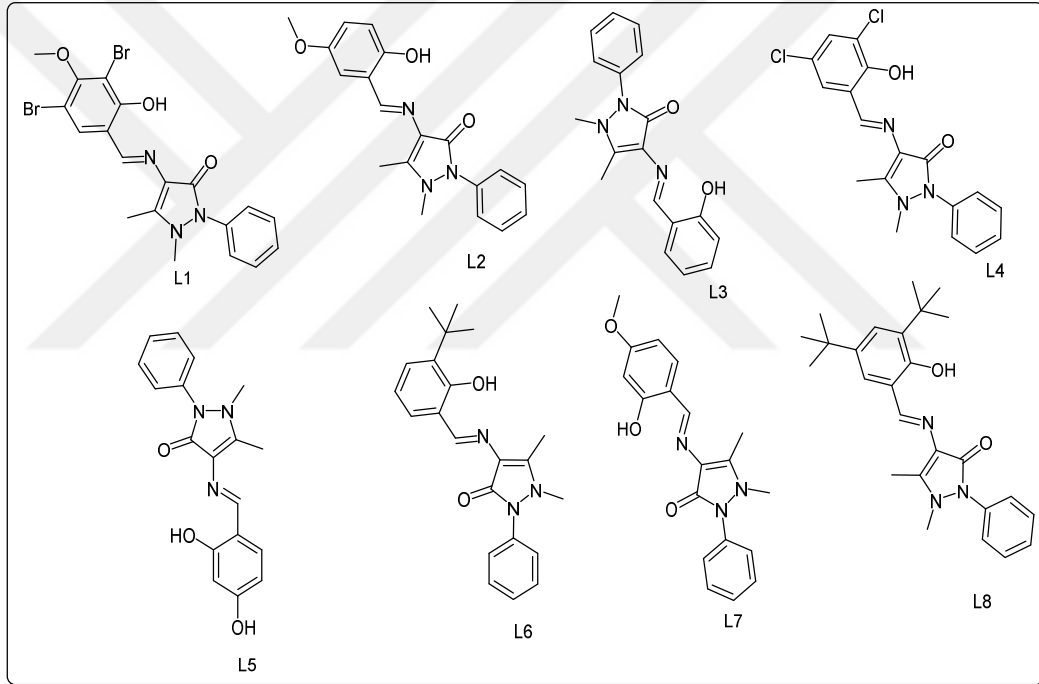
4-Aminoantipirin Schiff bazı bileşiklerinin spektrumları DMSO-d₆ içinde alındı. Kompleks bileşikler paramanyetik oldukları için H-NMR spektrumları alınmamıştır. Spektrumlardan elde edilen kayma değerleri sentez kısmında verilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. 4-Aminoantipirin Bileşikleri

4.1.1. 4-Aminoantipirin Schiff Bazlarının Yapısal Şekli

Ligand ve komplekslerin yapı analizi ile ilgili bulgular sırasıyla Tablo 4.1 ve 4.2 de fiziksel özellikler ve elementel analiz değerleri, 4.3. de ligandların 4.4. de ise komplekslerin (UV-VIS), Tablo 4.5. de ise ligand ve komplekslerin (IR) değerleri verildi.



Şekil 4.1. Schiff Bazlarının Yapısal Şekilleri

4.1.2. 4-Aminoantipirin ligantaların bazı fiziksel özellikleri

Çizelge 4.1. Ligandların Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Değerleri

Bileşik	Renk	E.N. (°C)	%Verim	Hesaplanan/ (% Bulunan)		
				C	H	N
L ₁	Sarı	229-231	70	46.09 (46.35)	3.46 (3.70)	8.49(8.55)
L ₂	Sarı	168-171	70	67.64 (68.00)	5.68 (5.50)	12.46 (12.55)
L ₃	Sarı	204-206	73	70.34 (70,65)	5.58 (5.72)	13.67 (13.73)
L ₄	Sarı	227-228	70	57.46 (57.95)	4.02 (4.15)	11.17 (11.25)
L ₅	Sarı	239-241	70	66.86 (77.00)	5.30 (5.50)	13.00 (13.15)
L ₆	Sarı	176-178	70	72.70 (78.10)	6.93 (7.00)	11.56 (12.05)
L ₇	Sarı	203-205	70	67.64 (68.00)	5.68 (5.70)	12.46 (12.57)
L ₈	Sarı	196-198	70	74.43 (75.12)	7.93 (8.11)	10.02 (10.12)

4.2. Kompleksler

4.2.1. Komplekslerin Elementel Analizi ve Bazı Fizikokimyasal Özellikleri

Çizelge 4.2. Komplekslerin Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Değerleri

Kompleks	Renk	E.N. (°C)	%Verim	Hesaplanan/ (% Bulunan)		
				C	H	N
[Cu(L ₁) ₂]	Kahverengi	233-336	60	43.39 (44.00)	3.07	7,99(8,60)
[Cu(L ₂) ₂]	Kahverengi	254-256	65	61.53 (62.10)	4.74	11.64
[Cu(L ₃) ₂]	Kahverengi	290-292	63	69.35 (67.00)	7.16	9.33 (7,56)
[Cu(L ₄) ₂]	Kahverengi	273-275	58	69.35 (70.15)	7.16	9.33 (7,80)
[Cu(L ₅) ₂]	Kahverengi	233-235	62	63.12 (64.00)	3.47	10.32
[Cu(L ₆) ₂]	Kahverengi	300 ^b	64	61.05 (61.35)	4.55	11.87
[Cu(L ₇) ₂]	Kahverengi	290-292	60	67.03 (67.25)	6.14	10.66
[Cu(L ₈) ₂]	Kahverengi	283-284	63	61.99 (62.10)	4.93	11.41

4.3. 4-Aminoantipirin Schiff Bazları ve Komplekslerin UV-VIS Verileri

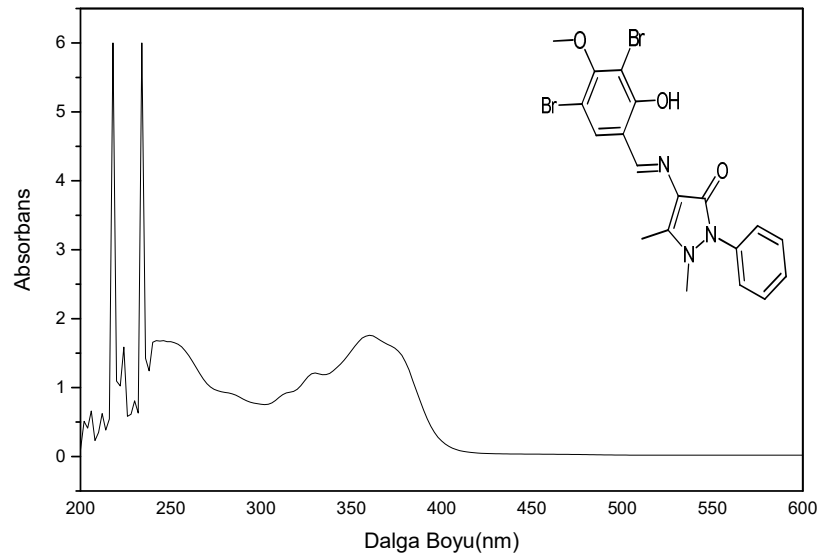
Ligandların UV-VIS spektrumları kloroformda alındı. Karakteristik geçişlere ait değerleri içeren Tablo 4.3. de verildi.

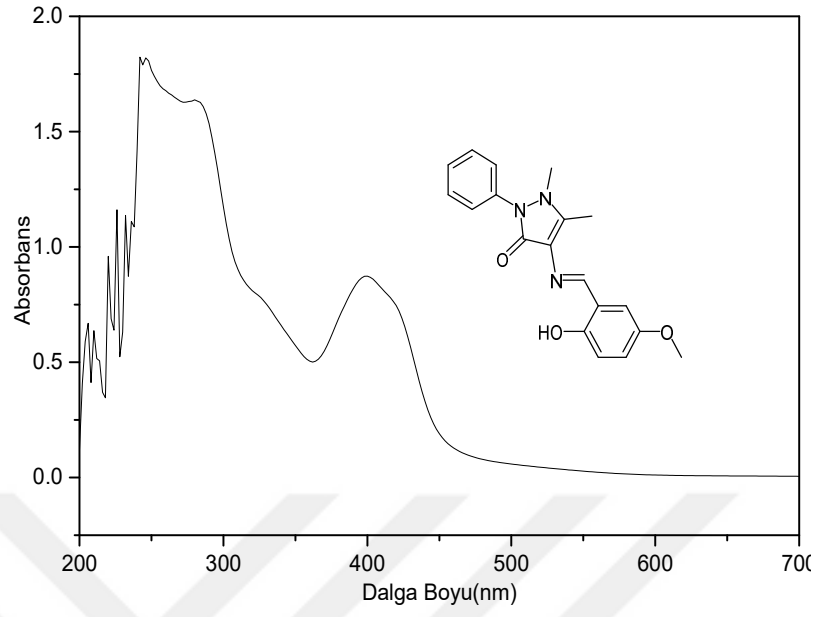
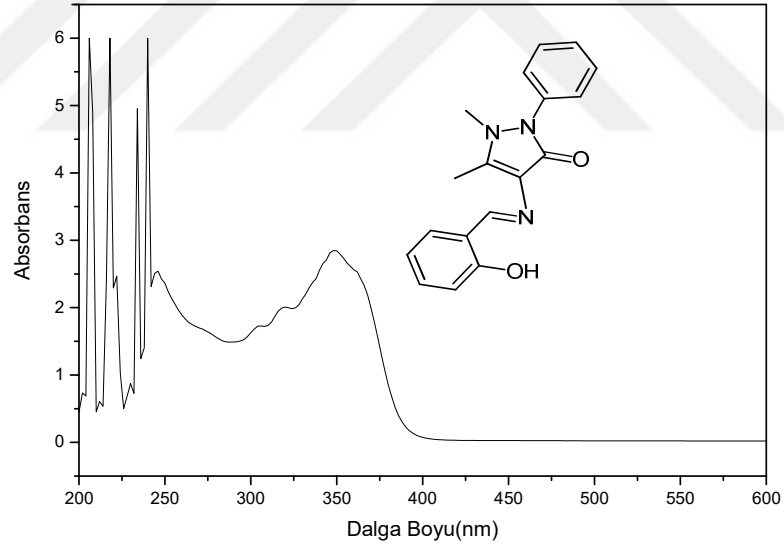
Çizelge 4.3. Ligandların UV-VIS Değerleri

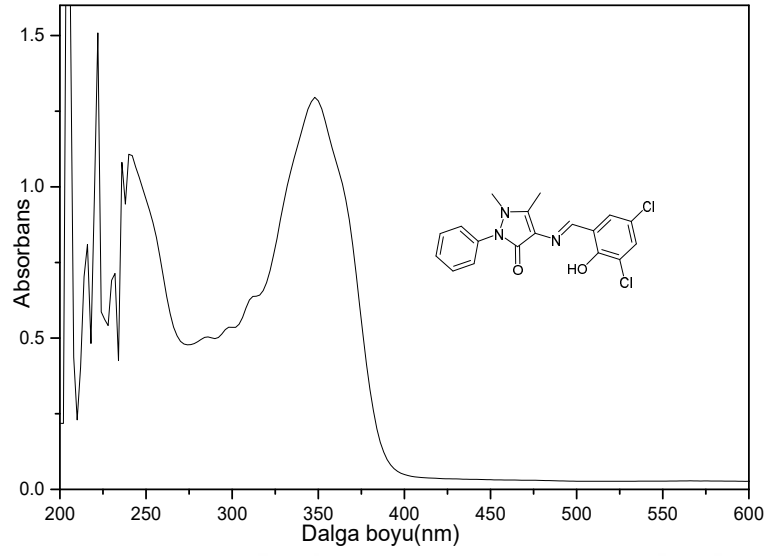
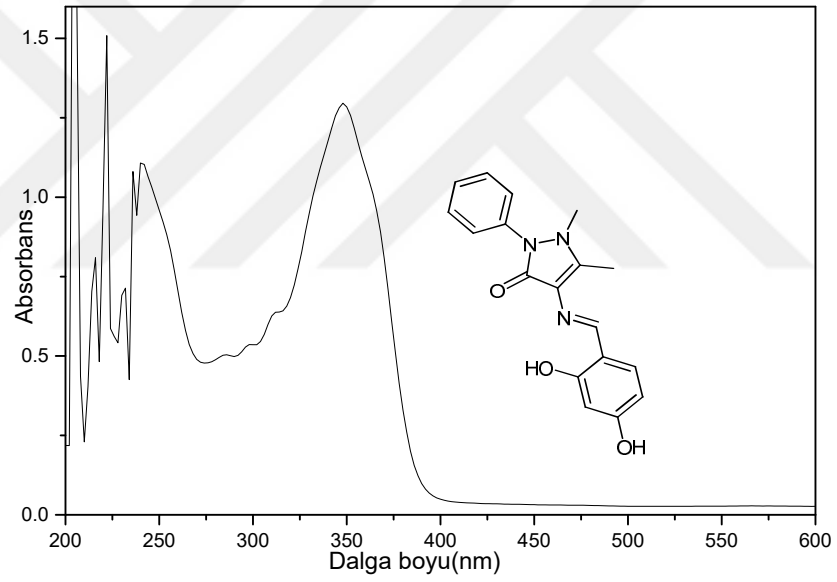
Bileşik	$\pi-\pi^*$ λ (nm)	$n-\pi^*$ λ (nm)
L ₁	245,282	328,358
L ₂	247,283	399
L ₃	245,274	319,349
L ₄	240,285	311, 347
L ₅	240	348
L ₆	241,309	323,352
L ₇	240	350
L ₈	240,311	325,356

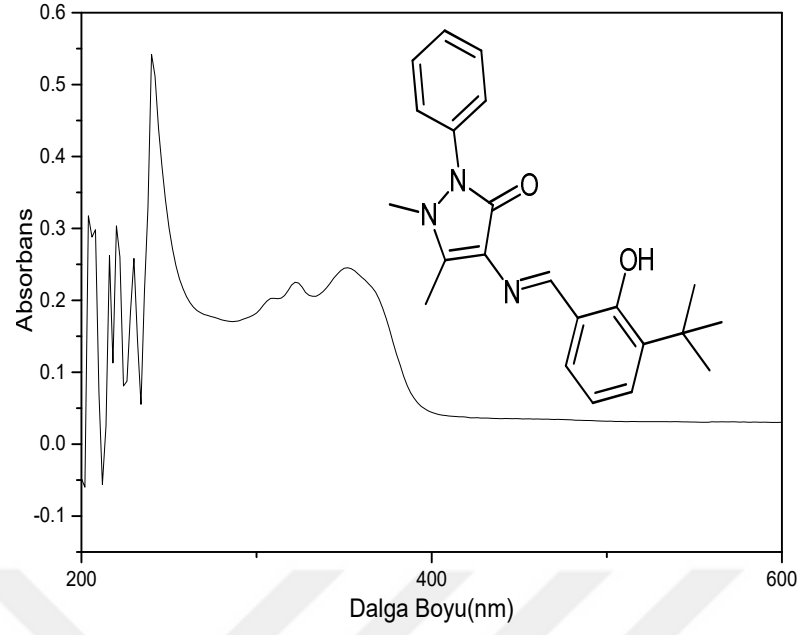
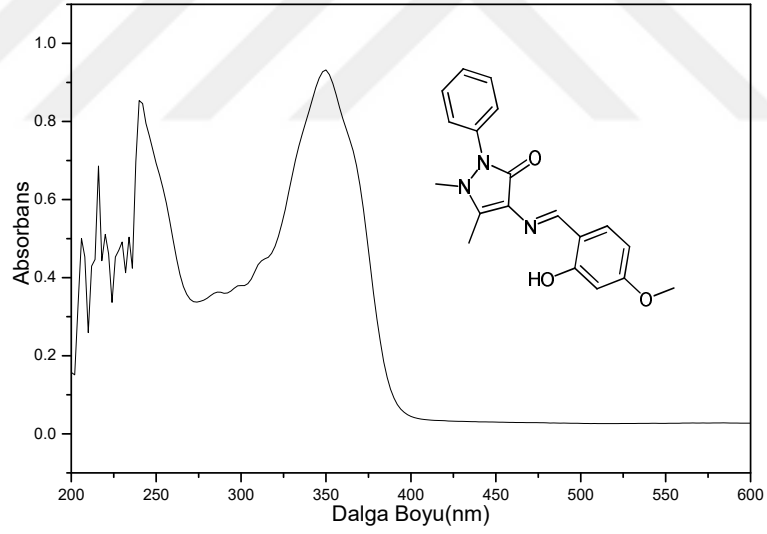
Çizelge 4.4. Komplekslerin UV-VIS değerleri

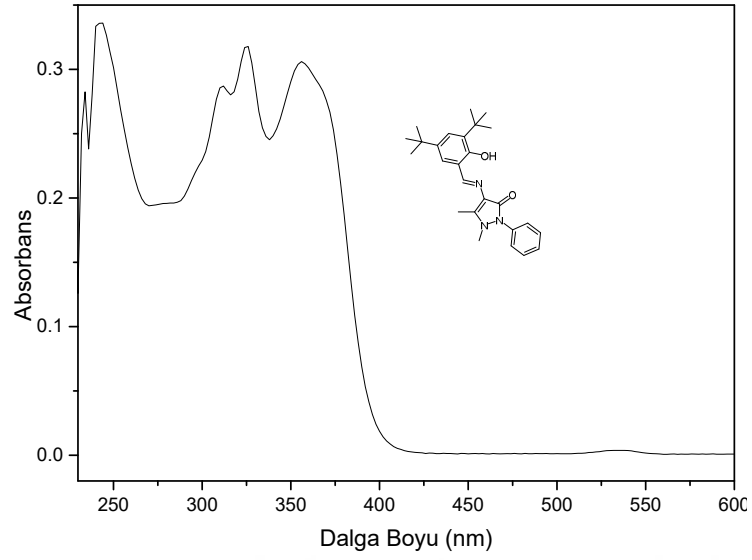
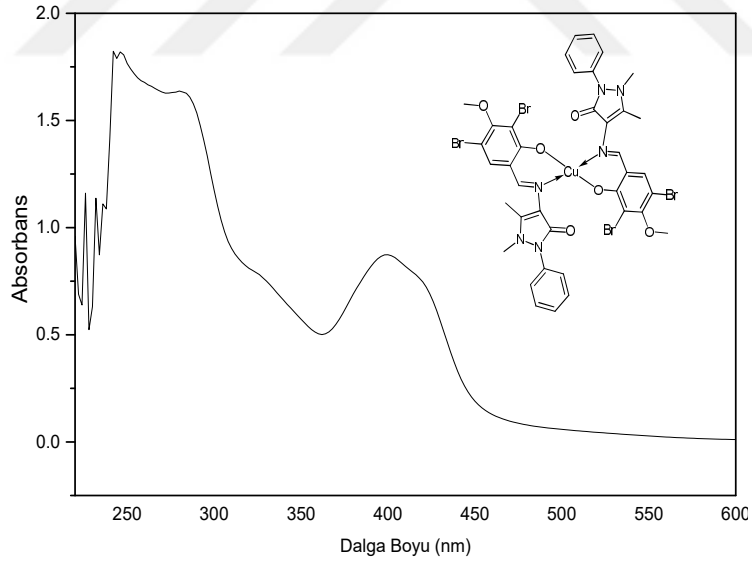
Bileşik	$\pi-\pi^*$ λ (nm)	$n-\pi^*$ λ (nm)	MLCT
[Cu(L ₁) ₂]	246	327	420
[Cu(L ₂) ₂]	251	322	434
[Cu(L ₃) ₂]	240	321	402
[Cu(L ₄) ₂]	253	338	429
[Cu(L ₅) ₂]	225	300	343
[Cu(L ₆) ₂]	250	320	409
[Cu(L ₇) ₂]	260	314	400
[Cu(L ₈) ₂]	235	321	414

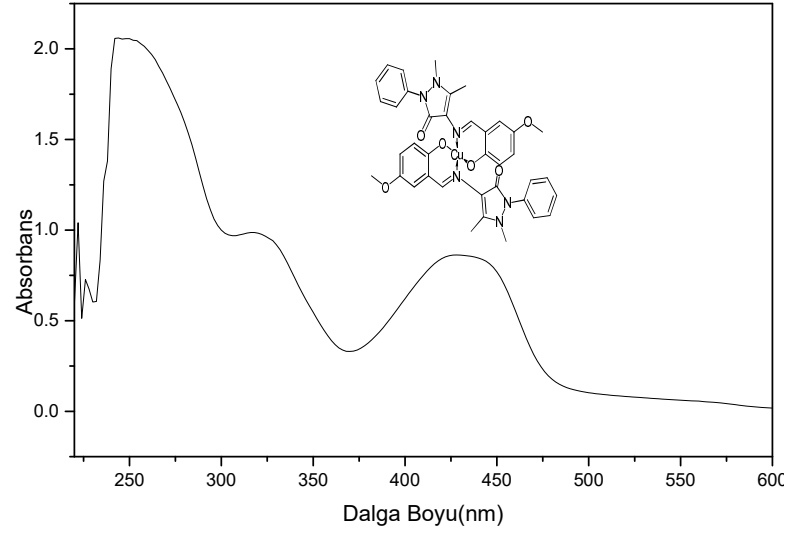
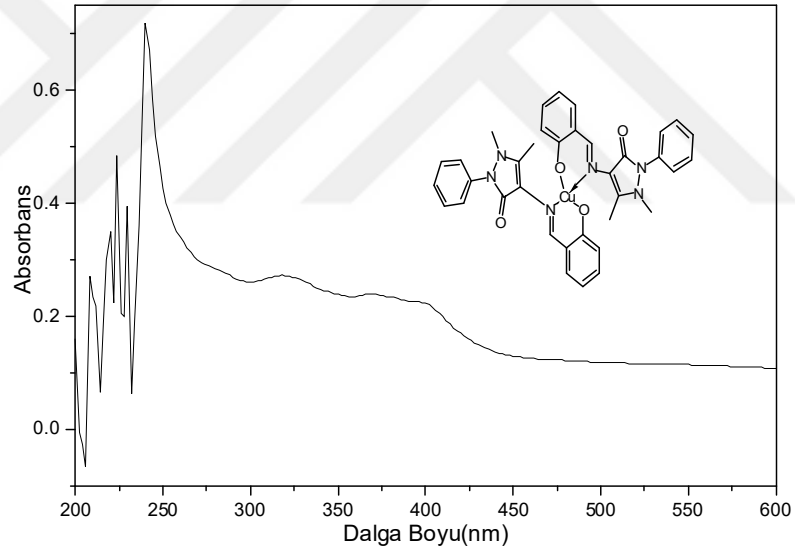
Şekil 4. 2. L₁ Ligandının UV-VIS spektrumu

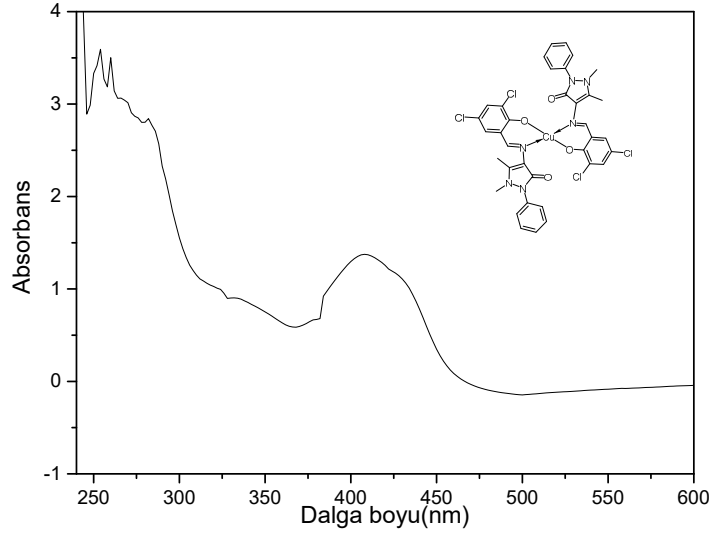
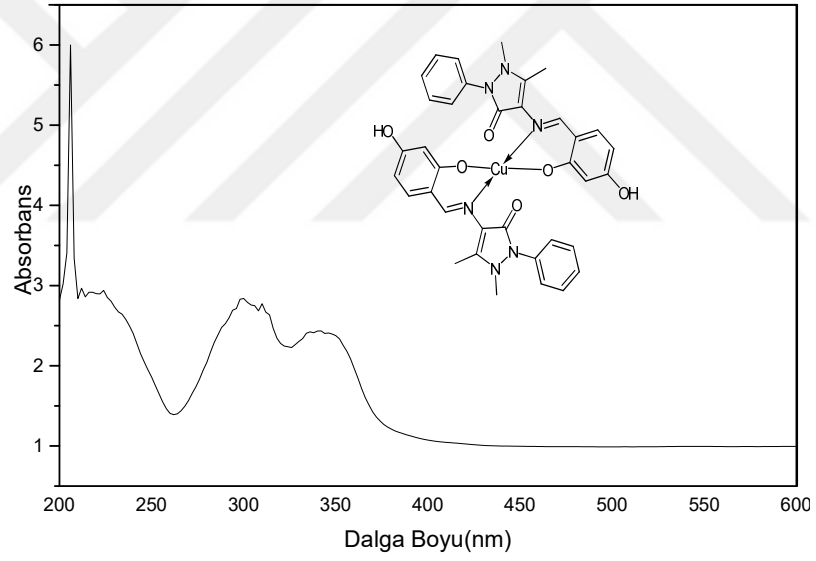
Şekil 4.3. L₂ Ligandının UV-VIS spektrumuŞekil 4.4. L₃ Ligandının UV-VIS spektrumu

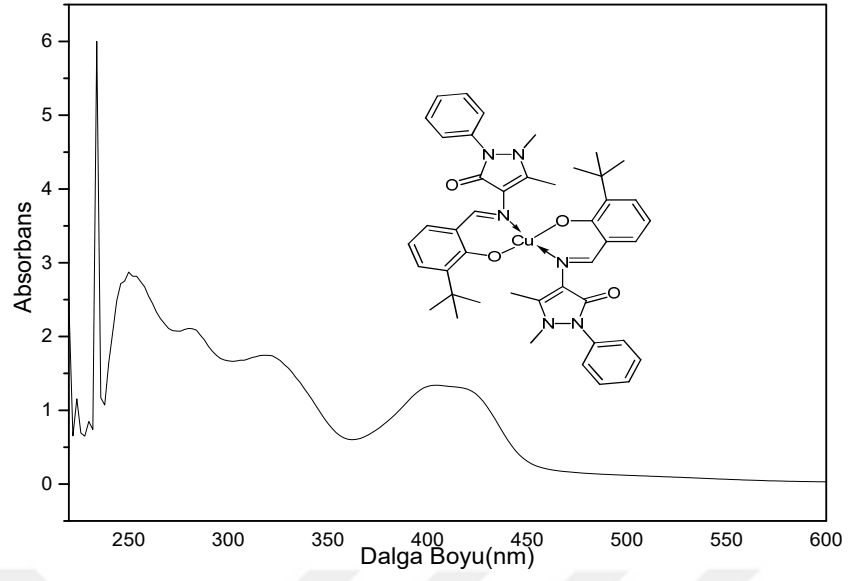
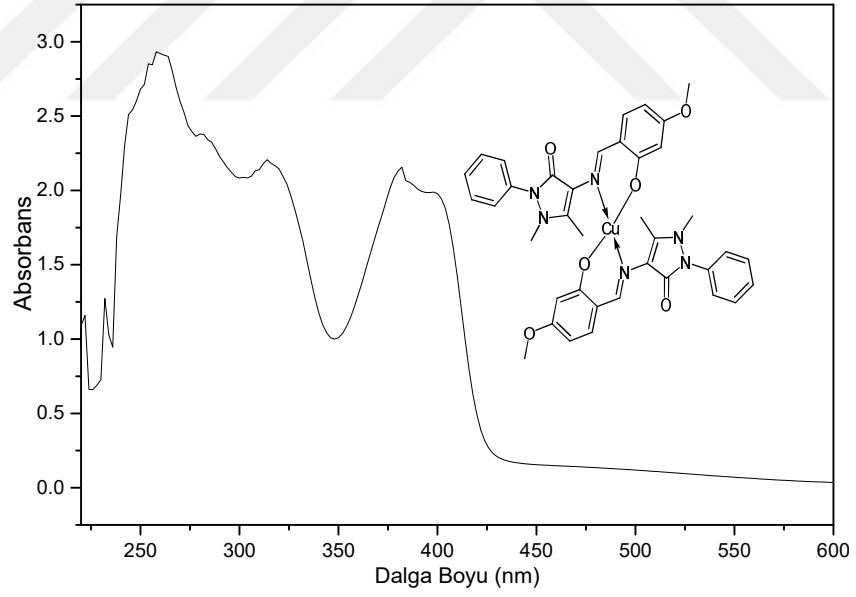
Şekil 4.5. L₄ Ligandının UV-VIS spektrumuŞekil 4.6. L₅ Ligandının UV-VIS spektrumu

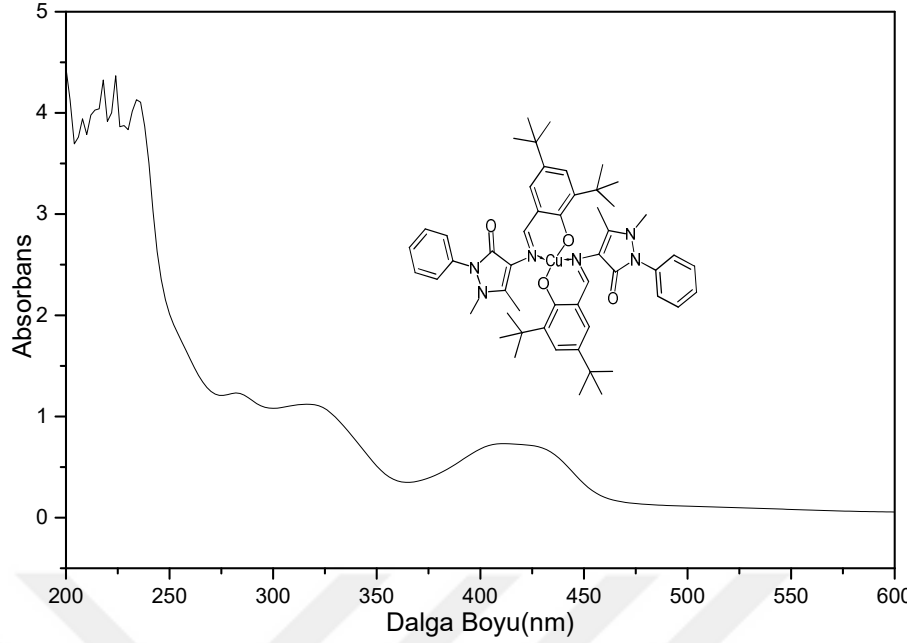
Şekil 4.7. L₆ Ligandının UV-VIS spektrumuŞekil 4.8. L₇ Ligandının UV-VIS spektrumu

Şekil 4.9. L₈ Ligandının UV-VIS spektrumuŞekil 4.10. [Cu(L₁)₂] Kompleksinin UV-VIS Spektrumu

Şekil 4.11. [Cu(L₂)₂] Kompleksinin UV-VIS SpektrumuŞekil 4.12. [Cu(L₃)₂] Kompleksinin UV-VIS Spektrumu

Şekil 4.13. [Cu(L₄)₂] Kompleksinin UV-VIS SpektrumuŞekil 4.14. [Cu(L₅)₂] Kompleksinin UV-VIS Spektrumu

Şekil 4.15. [Cu(L₆)₂] Kompleksinin UV-VIS SpektrumuŞekil 4.16. [Cu(L₇)₂] Kompleksinin UV-VIS Spektrumu

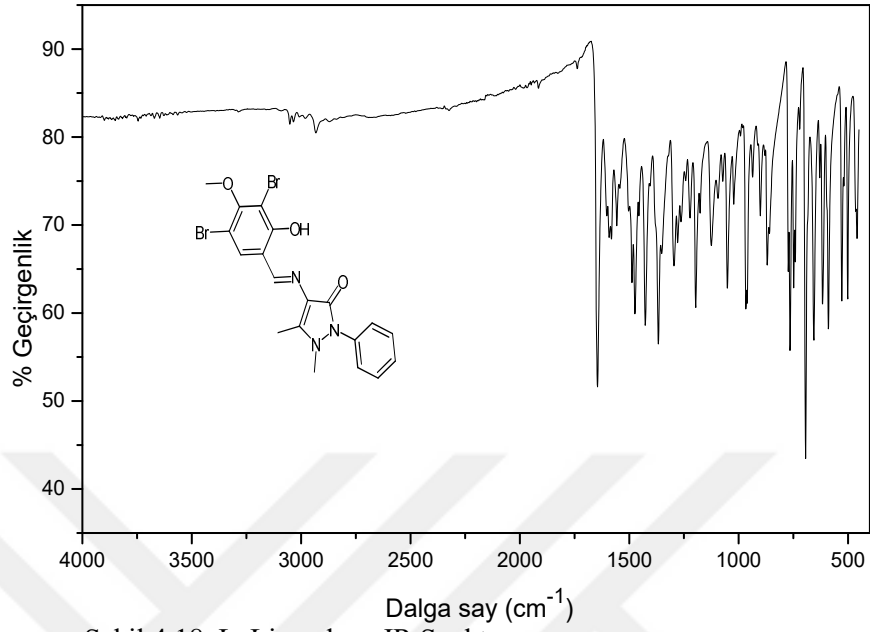
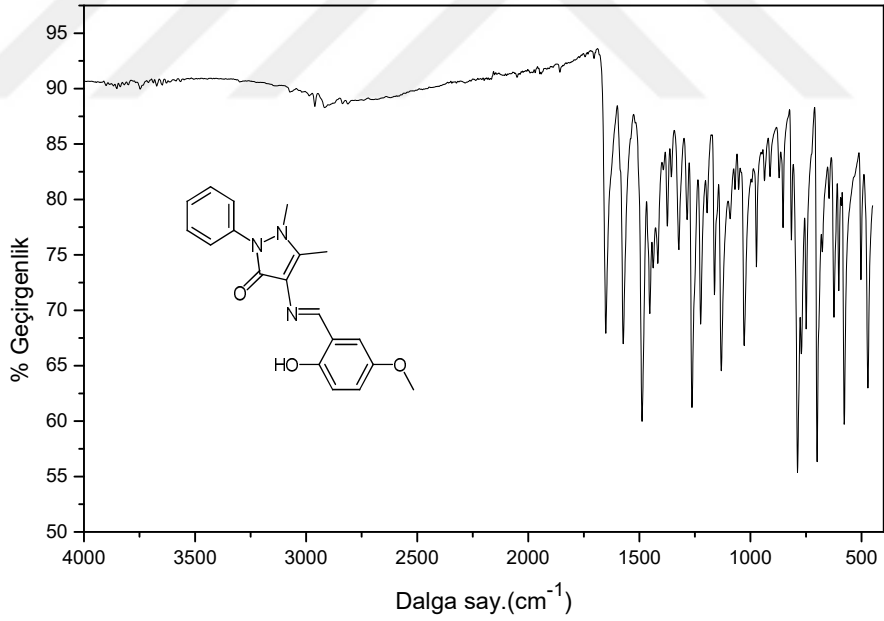
Şekil 4.17. [Cu(L₈)₂] Kompleksinin UV-VIS Spektrumu

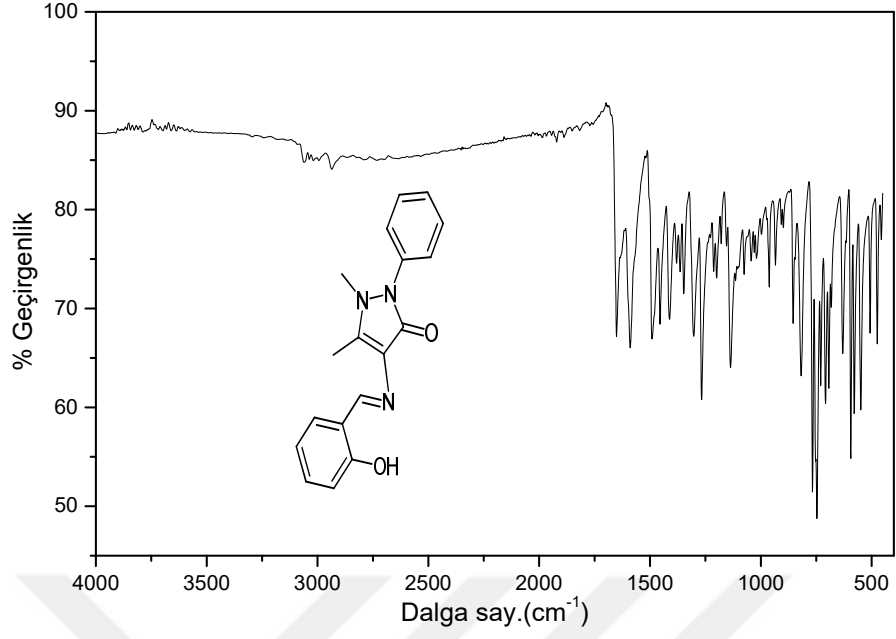
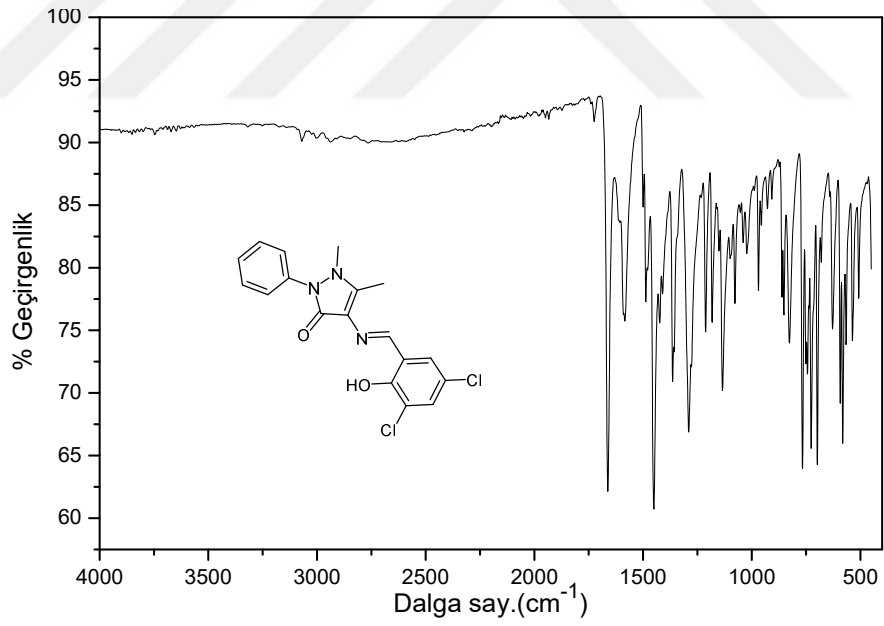
4.4. 4-Aminoantipirin Schiff Bazları ve Komplekslerin IR Verileri

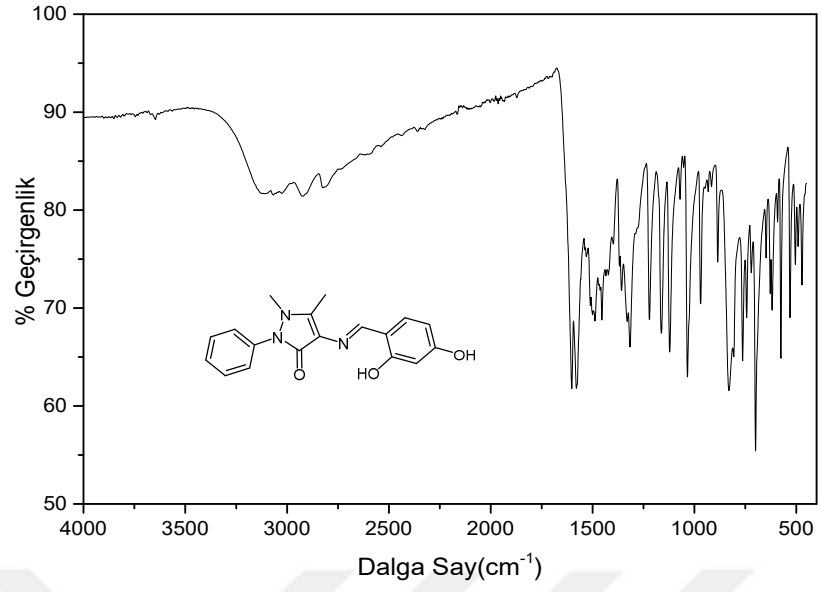
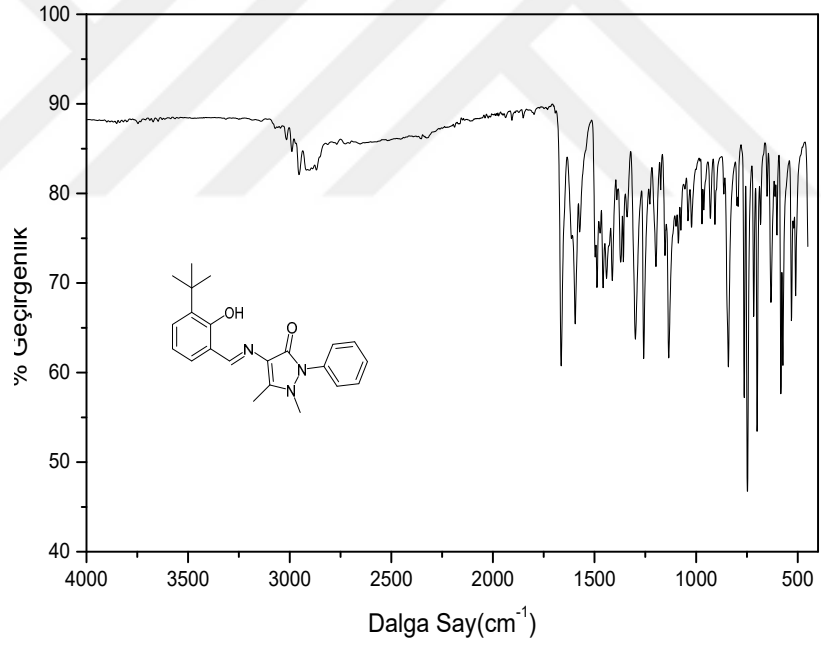
Ligand ve komplekslerin IR spektrumları ATR (4000-400 cm⁻¹) ile alındı. Spektrumlarından elde edilen seçilmiş bandlara ait değerler Tablo 4.4 verilmiştir.

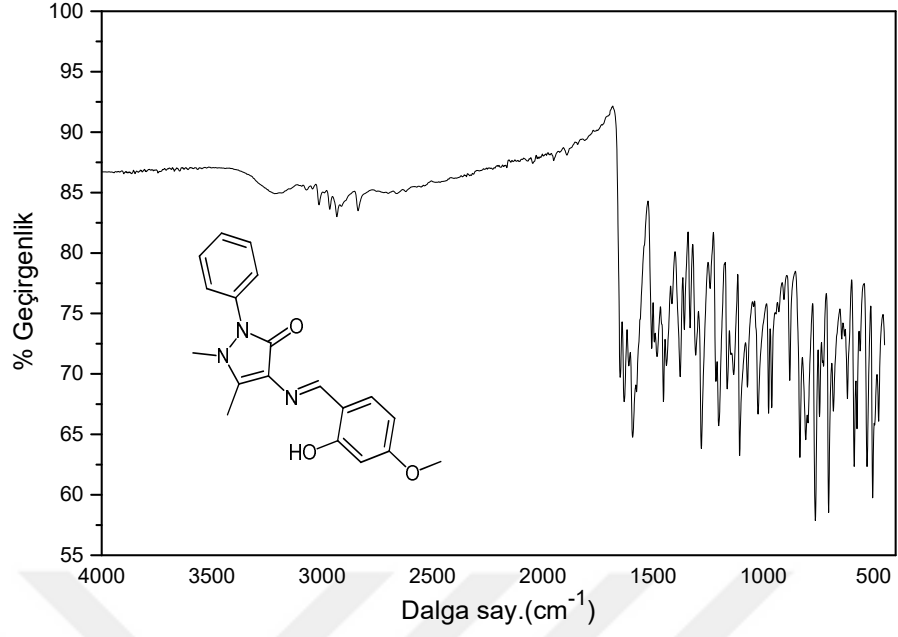
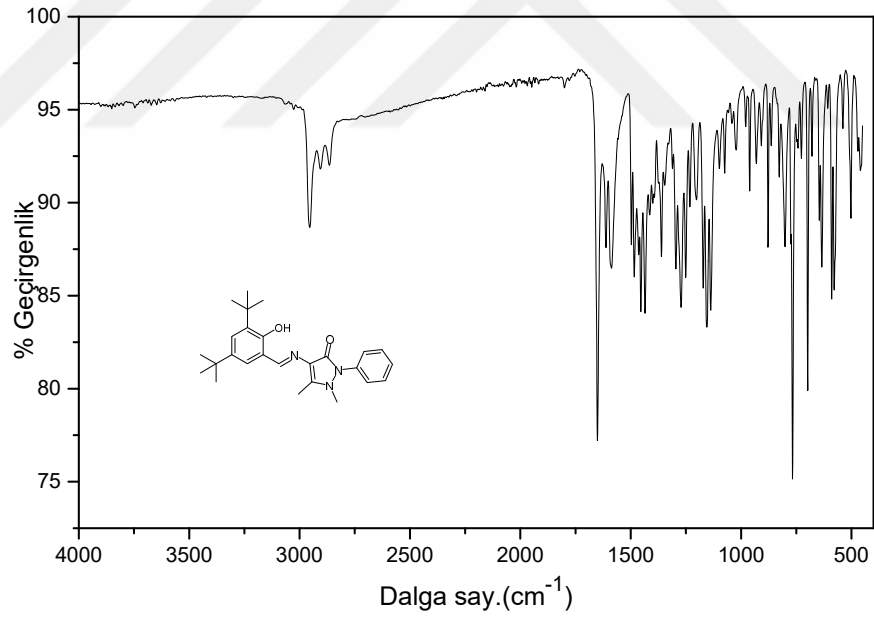
Çizelge 4.5. 4-Aminoantipirin Schiff Bazları ve Komplekslerin IR Verileri

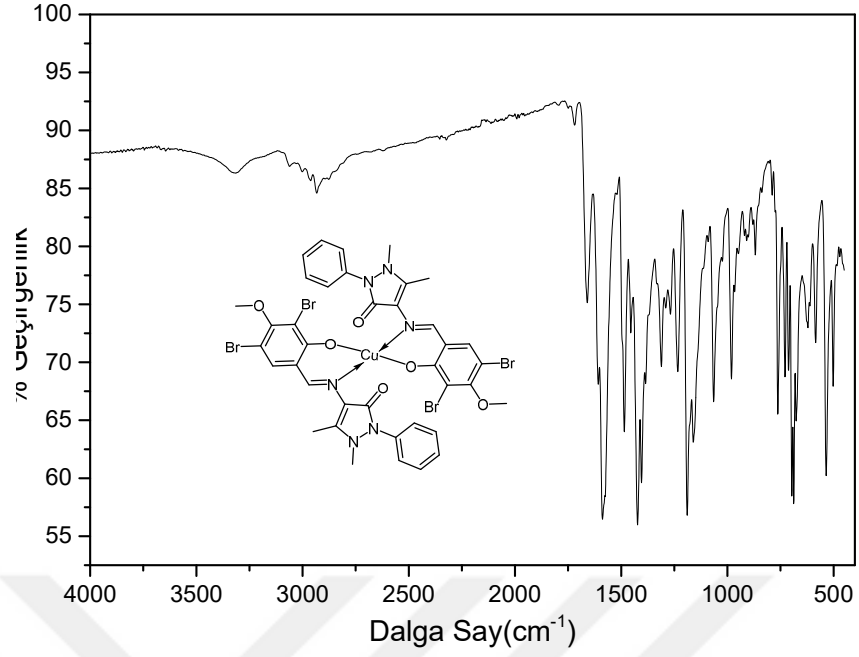
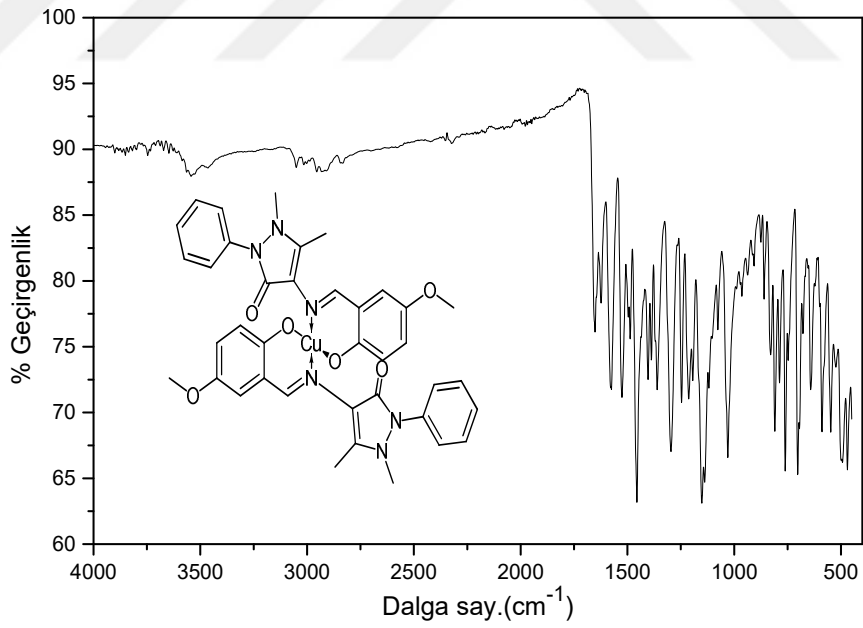
Bileşik	C=O (cm ⁻¹)	C=N (cm ⁻¹)	O-H
L ₁	1645	1602	3285
L ₂	1651	1572	3280
L ₃	1651	1586	3300
L ₄	1662	1580	3309
L ₅	1600	1579	3130
L ₆	1661	1595	3073
L ₇	1650	1630	3216
L ₈	1653	1616	3280
[Cu(L ₁) ₂]	1660	1608, 1588	-
[Cu(L ₂) ₂]	1650	1623, 1577	-
[Cu(L ₃) ₂]	1655	1616, 1605	-
[Cu(L ₄) ₂]	1659	1625, 1593	-
[Cu(L ₅) ₂]	1655	1617, 1605	-
[Cu(L ₆) ₂]	1655	1639, 1596	-
[Cu(L ₇) ₂]	1661	1609, 1588	-
[Cu(L ₈) ₂]	1650	1613, 1588	-

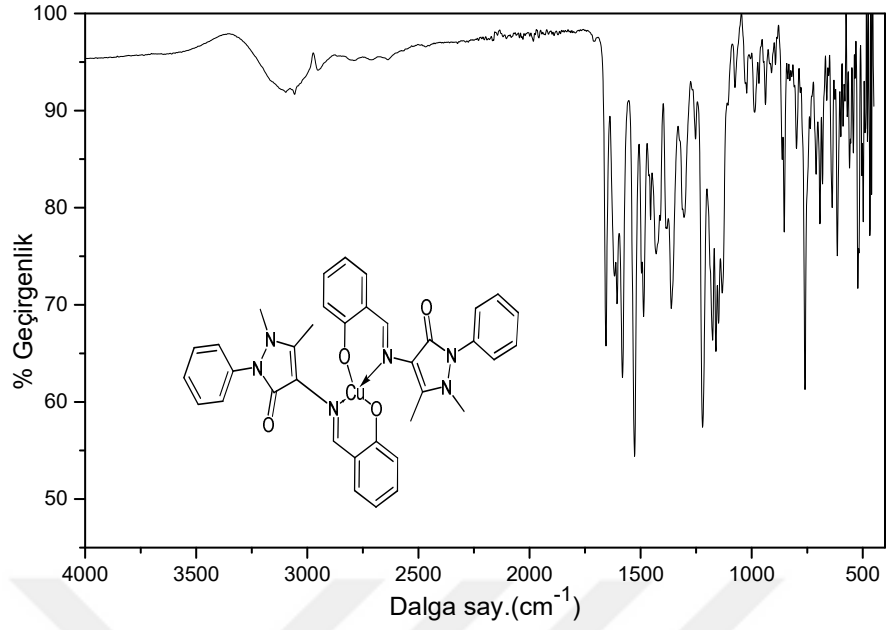
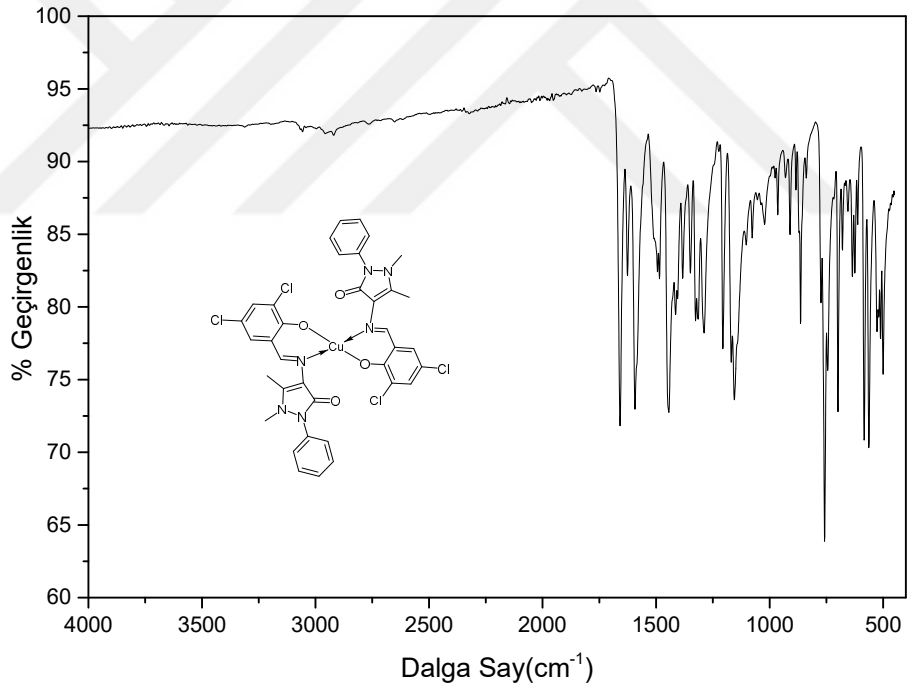
Şekil 4.18. L₁ Ligandının IR SpektrumuŞekil 4.19. L₂ Ligandının IR Spektrumu

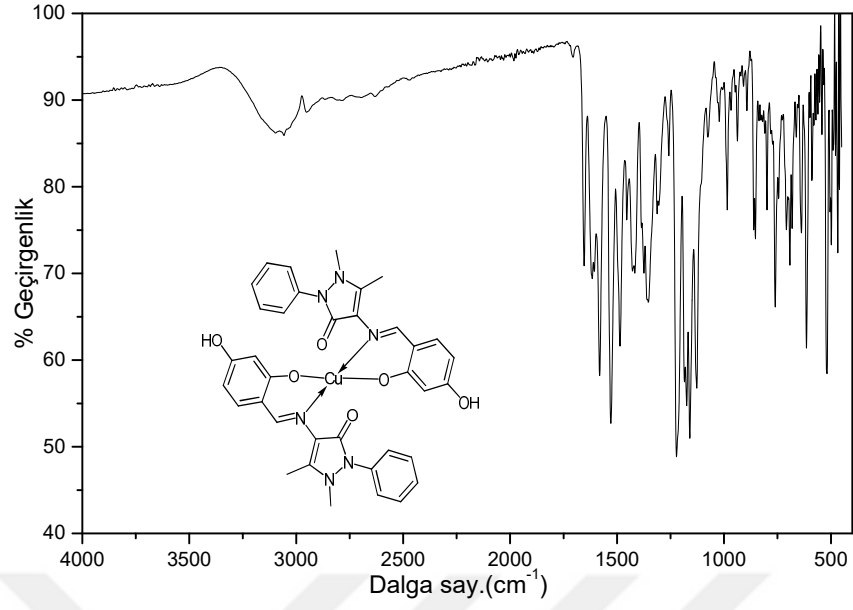
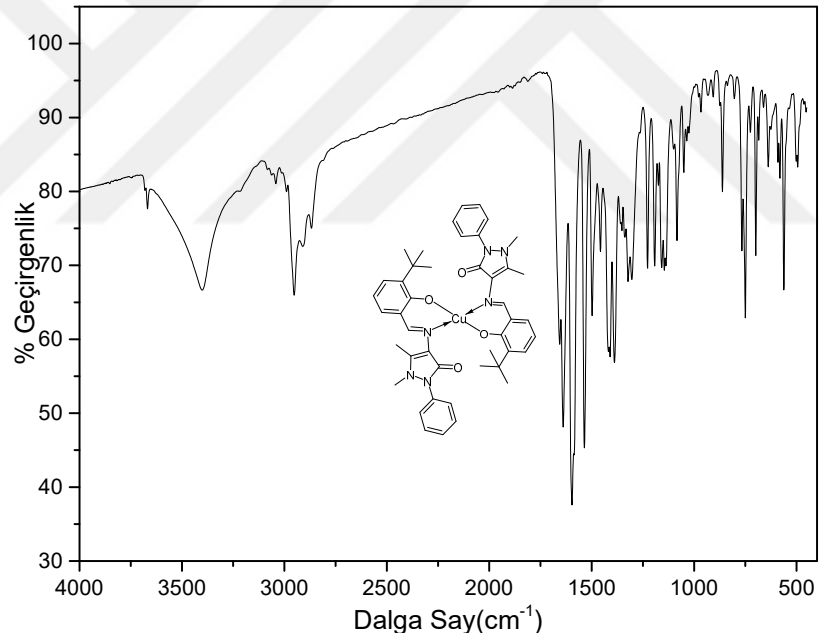
Şekil 4.20. L₃ Ligandının IR SpektrumuŞekil 4.21. L₄ Ligandının IR Spektrumu

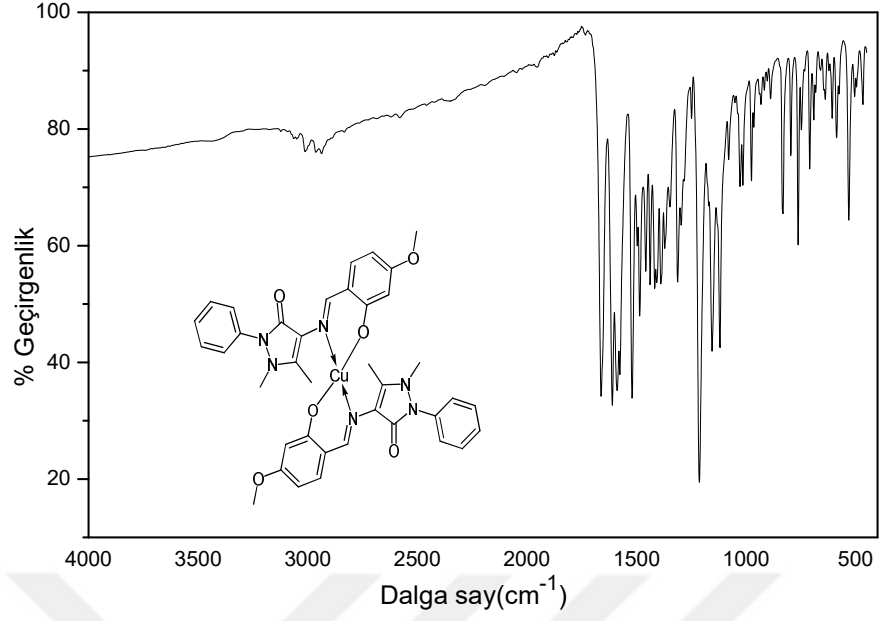
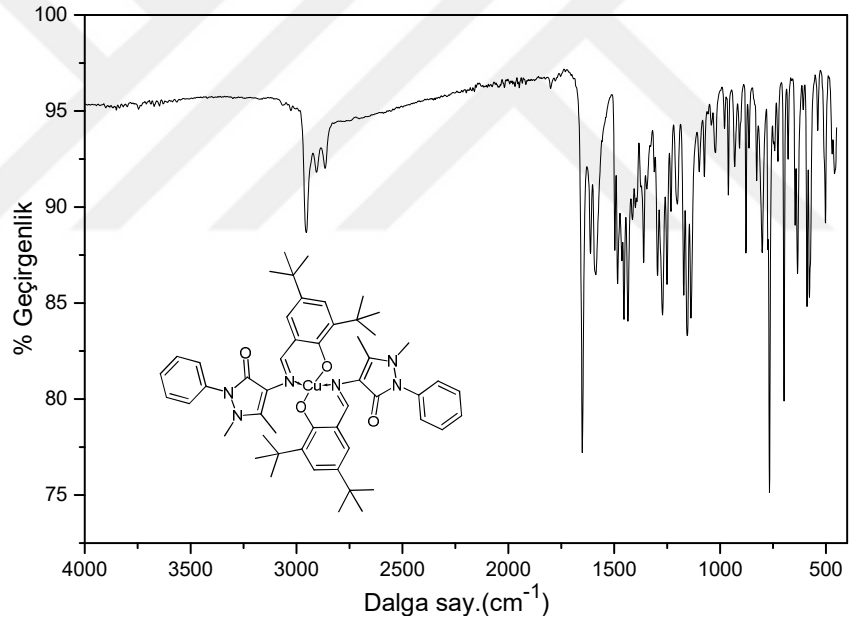
Şekil 4.22. L₅ Ligandının IR SpektrumuŞekil 4.23. L₆ Ligandının IR Spektrumu

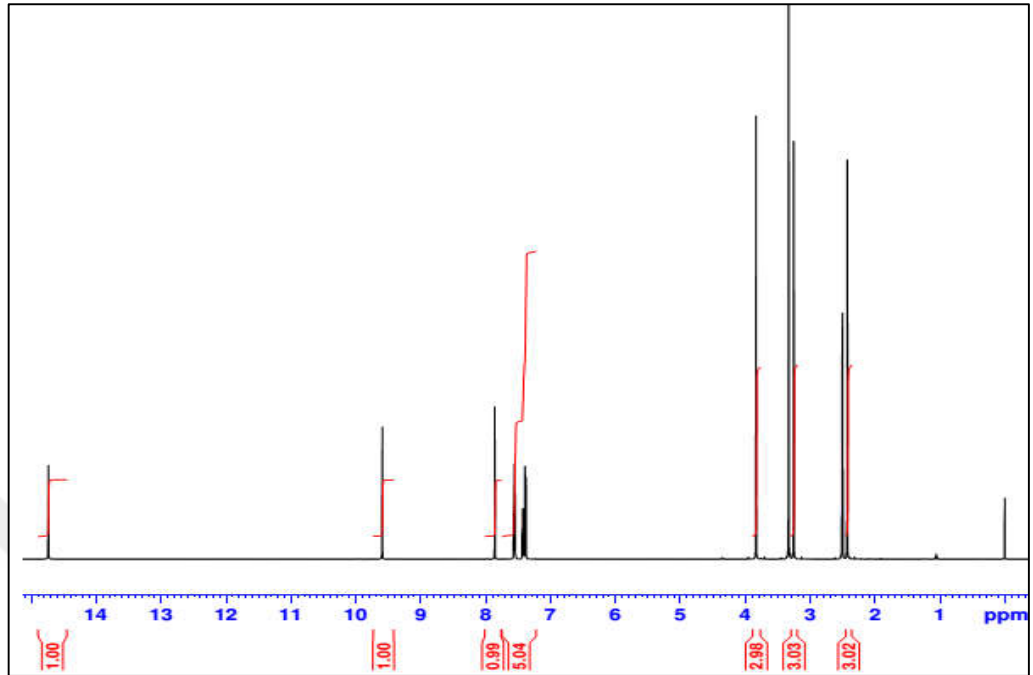
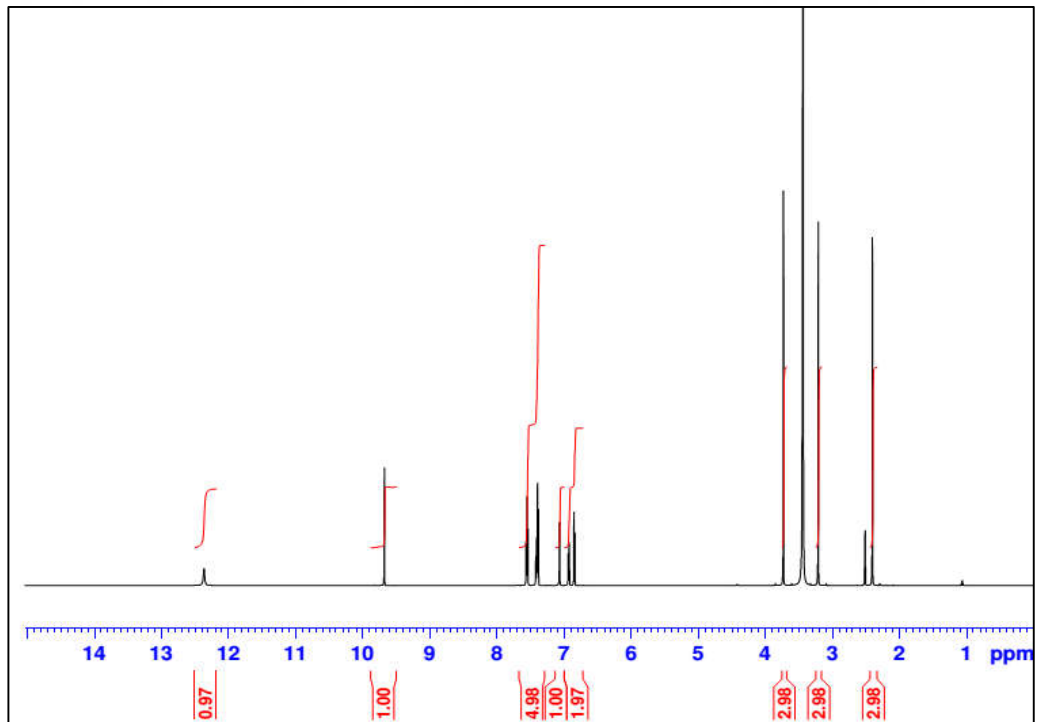
Şekil 4.24. L₇ Ligandının IR SpektrumuŞekil 4.25. L₈ Ligandının IR Spektrumu

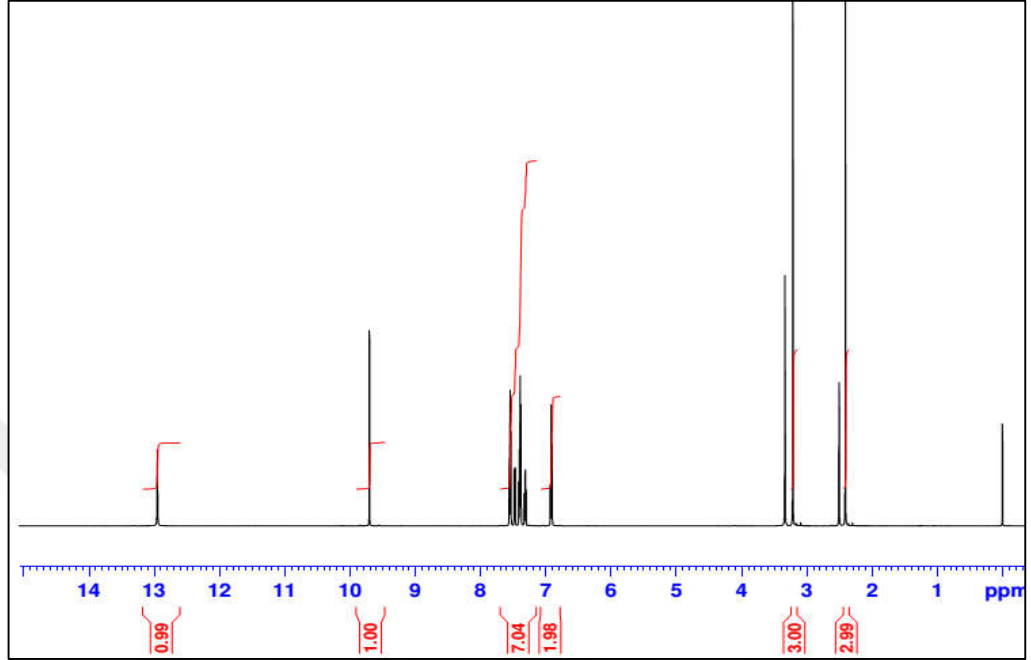
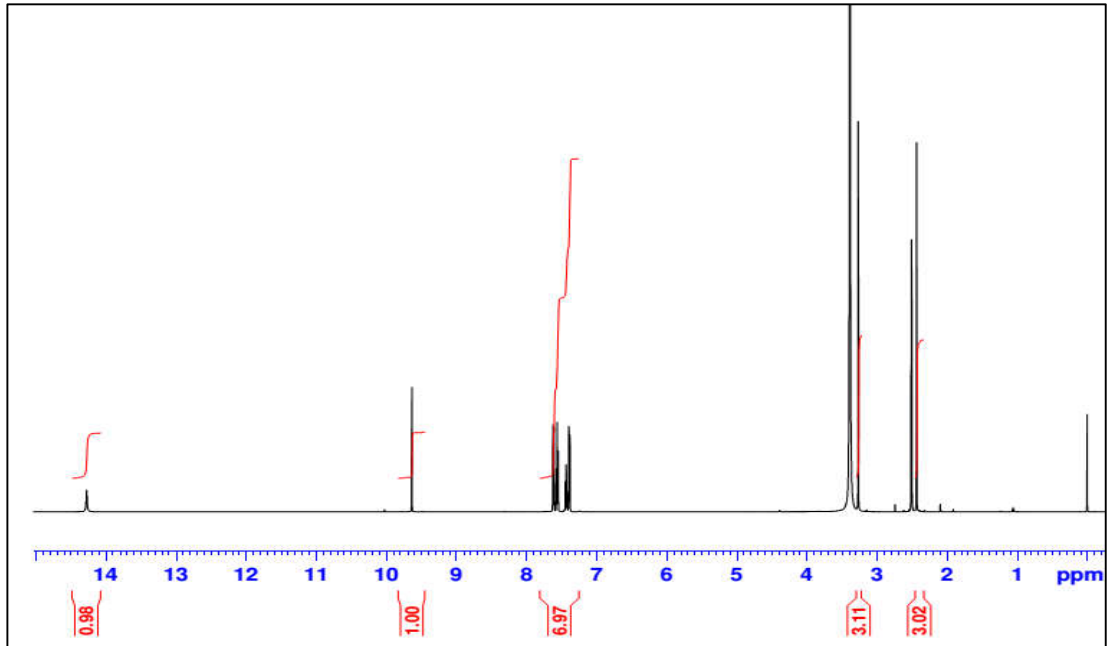
Şekil 4.26. [Cu(L₁)₂] Kompleksinin IR SpektrumuŞekil 4.27. [Cu(L₂)₂] Kompleksinin IR Spektrumu

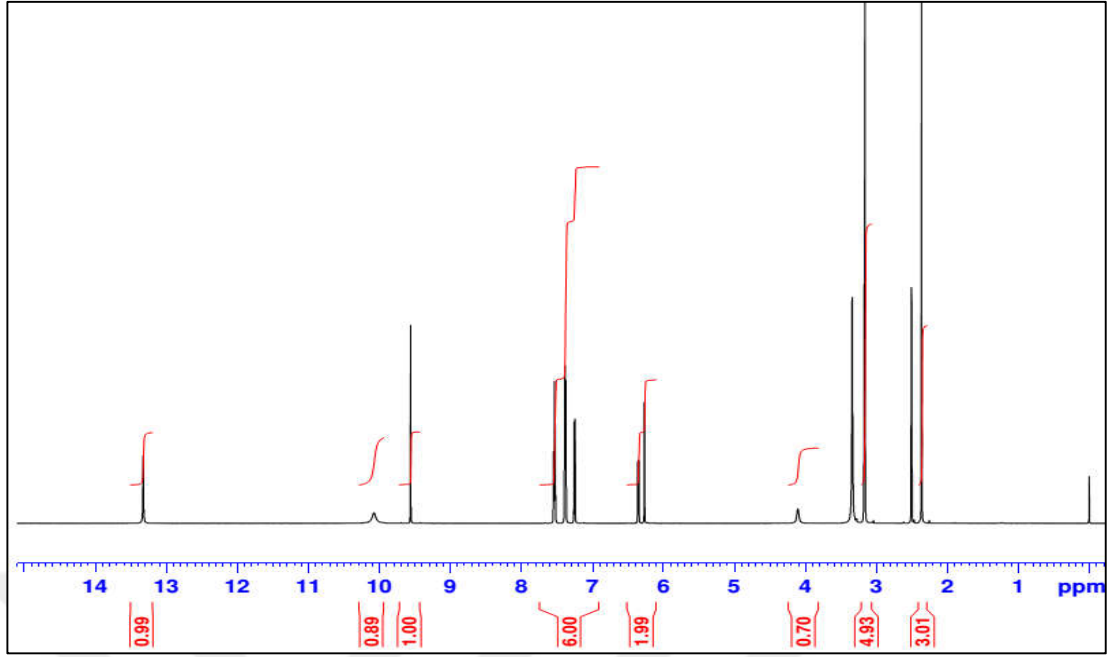
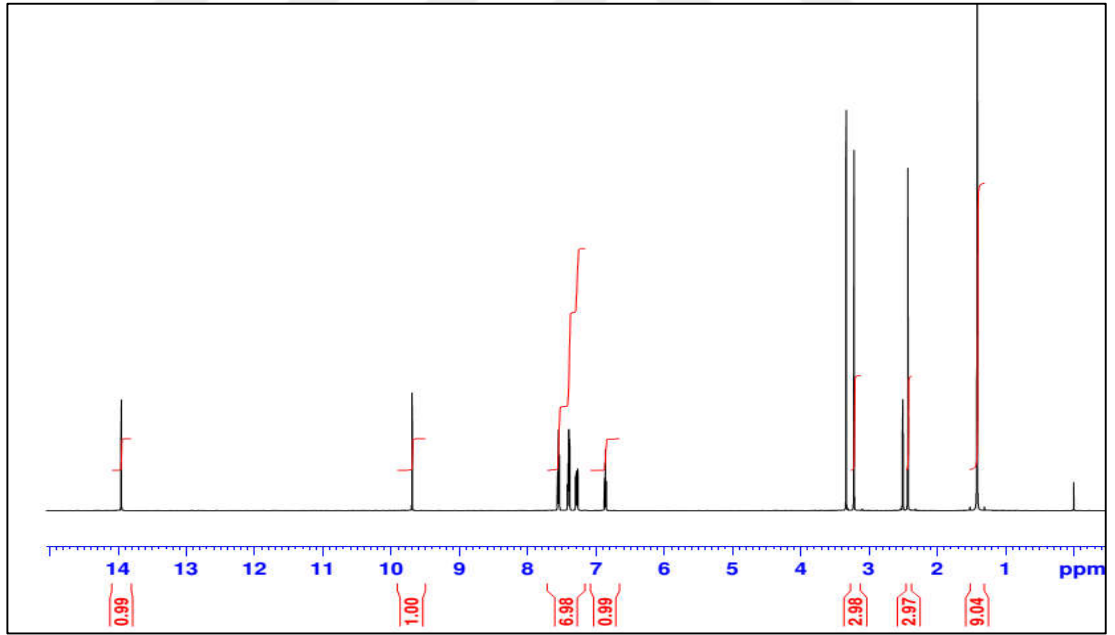
Şekil 4.28. [Cu(L₃)₂] Kompleksinin IR SpektrumuŞekil 4.29. [Cu(L₄)₂] Kompleksinin IR Spektrumu

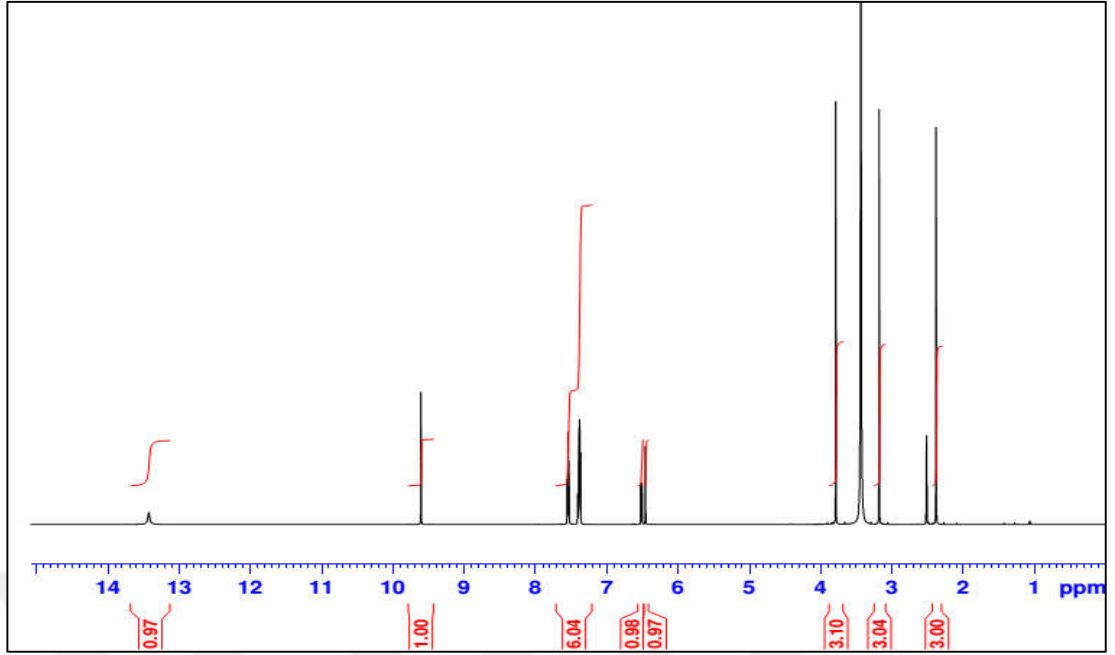
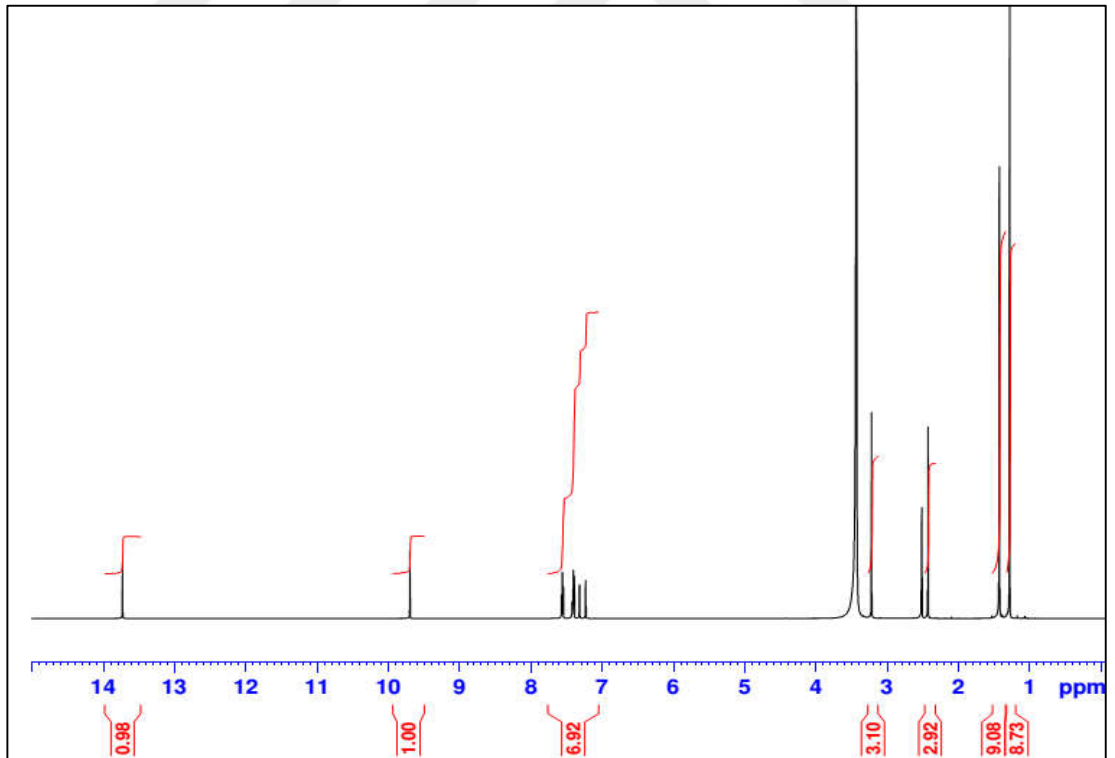
Şekil 4.30. [Cu(L₅)₂] Kompleksinin IR SpektrumuŞekil 4.31. [Cu(L₆)₂] Kompleksinin IR Spektrumu

Şekil 4.32. [Cu(L₇)₂] Kompleksinin IR SpektrumuŞekil 4.33. [Cu(L₈)₂] Kompleksinin IR Spektrumu

4.5. Ligandların $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarıŞekil 4.34. L_1 Ligandının $^1\text{H-NMR}$ SpektrumuŞekil 4.35. L_2 Ligandının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil 4.36. L₃Ligandının ¹H-NMR SpektrumuŞekil 4.37. L₄Ligandının ¹H-NMR Spektrumu

Şekil 4.38. L₅ Ligandının ¹H-NMR SpektrumuŞekil 4.39. L₆ Ligandının ¹H-NMR Spektrumu

Şekil 4.40. L₇Ligandının ¹H-NMR SpektrumuŞekil 4.41. L₈Ligandının ¹H-NMR Spektrumu

Elde edilen bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde Schiff bazlarının amaçlandığı gibi sentezlendiğini destekleyen bilgiler elde edilmiştir. 4-aminoantipirin ile salisilaldehit türevlerinin reaksiyonu sonucunda elde edilen bileşiklere ait bandlar incelendiğinde NH_2 ve aldehite ait bantların gözlenememesi ve bununla birlikte $\text{C}=\text{N}$ bandına ait bandın varlığı Schiff bazının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 4-aminoantipirin $\text{C}=\text{O}$ bandının kondenzasyon sonunda da görülmesi bu fonksiyonel grubun reaksiyona girmediğini göstermektedir.

Ligandların IR spektrumlarında seçilmiş bandlar $1662\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$ $\text{C}=\text{O}$, $1572\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ $\text{C}=\text{N}$ ve $3309\text{-}3061\text{ cm}^{-1}$ ise O-H gruplarına atfedilmiştir. Kompleksler de ise bu bandlar $1661\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ $\text{C}=\text{O}$ ve $1639\text{-}1577\text{ cm}^{-1}$ $\text{C}=\text{N}$ e atfedilmiştir. Komplekslerde ligandlarda $3309\text{-}3061\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen O-H bandlarına rastlanmamıştır. Bazı komplekslerde bu bölgede rastlanan bandlar ise su molekülünden ileri gelmektedir.

Ligandların H-NMR spektrumlarından elde edilen veriler ligandların genel yapıları ile uyum içinde olduğunu göstermektedir. Spektrumlardan elde edilen kaymalar $14.73\text{-}12.36\text{ ppm}$ O-H, $9.71\text{-}9.56\text{ pp}$ C-H ve $7.86\text{-}6.26\text{ ppm}$ C-H_(aromatik) protonlara, $2.51\text{-}2.36\text{ ppm}$ 4-aminoantipirinin CH_3 protonlarına, atfedilmiştir.

Bakır kompleksleri paramanyetik olduklarından H-NMR spektrumları alınmamıştır.

Ligandlar ve komplekslerinin kloroform içerisinde alınan UV-VIS spektrumlarında $\pi\text{-}\pi^*$, $n\text{-}\pi^*$ ve yük transfer (MLCT) geçişleri gözlenmiştir.

Ligandların UV-VIS spektrumlarından elde edilen λ_{max} değerleri $240\text{-}311\text{ nm}$ $\pi\text{-}\pi^*$, $323\text{-}358\text{ nm}$ $n\text{-}\pi^*$ geçişlerine atfedilmiştir. Komplekslerde ise λ_{max} değerleri $235\text{-}260\text{ nm}$ $\pi\text{-}\pi^*$, $300\text{-}338\text{ nm}$ $n\text{-}\pi^*$ ve $400\text{-}429\text{ nm}$ metalden liganda yük transferi (MLCT) geçişlerine atfedilmiştir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Çalışma sonucunda 8 adet ligand ve bu ligandların metal/ligand oranı $\frac{1}{2}$ olan 8 adet Cu(II) kompleksi sentezlenmiştir. Elde edilen ligandların yapıları elementel analiz, IR, UV-VIS ve HNMR ile komplekslerin yapıları ise elementel analiz, IR, UV-VIS teknikleri ile aydınlatılmıştır.



KAYNAKLAR

- ABBO, H. S., TITINCHI, S. J. J., PRASAD, R., & CHAND, S., 2005. Synthesis, characterization and study of polymeric iron(III) complexes with bidentate p-hydroxy Schiff bases as heterogeneous catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 225(2), 225-232.
- ABBURI, K., 2003. Adsorption of phenol and p-chlorophenol from their single and bisolute aqueous solutions on Amberlite XAD-16 resin. *J Hazard Mater*, 105(1), 143-156.
- ADAM, A. M., 2013. Structural, thermal, morphological and biological studies of proton-transfer complexes formed from 4-aminoantipyrine with quinol and picric acid. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 104, 1-13. doi:10.1016/j.saa.2012.11.042
- ALAM, M. S., CHOI, J. H., & LEE, D. U., 2012. Synthesis of novel Schiff base analogues of 4-amino-1,5-dimethyl-2-phenylpyrazol-3-one and their evaluation for antioxidant and anti-inflammatory activity. *Bioorg Med Chem*, 20(13), 4103-4108.
- BANAT, F., AL-BASHIR, B., AL-ASHEH, S., & HAYAJNEH, O., 2000. Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental pollution*, 107(3), 391-398.
- BERNARDO, K., LEPPARD, S., ROBERT, A., COMMENGES, G., DAHAN, F., & MEUNIER, B., 1996. Synthesis and characterization of new chiral Schiff base complexes with diiminobinaphthyl or diiminocyclohexyl moieties as potential enantioselective epoxidation catalysts. *Inorganic chemistry*, 35(2), 387-396.
- BIAVA, H., & SIGNORELLA, S., 2010. Peroxidase activity of dimanganese (III) complexes with the $[Mn_2(\mu-OAc)(\mu-OR)_2]^{3+}$ core. *Polyhedron*, 29(3), 1001-1006.
- CARBALLO, R., CAMPODALL'ORTO, V., HURST, J., SPIAGGI, A., BONAZZOLA, C., & REZZANO, I., 2008. Covalently attached metalloporphyrins in LBL self-assembled redox polyelectrolyte thin films. *Electrochimica Acta*, 53(16), 5215-5219.
- CHIARAMONTE, D., STEINER, J. M., BROUSSARD, J. D., BAER, K., GUMMINGER, S., MOELLER, E. M., SHUMWAY, R., 2003. Use of a ^{13}C -aminopyrine blood test: first clinical impressions. *Canadian journal of veterinary research*, 67(3), 183.
- CUNHA, S., OLIVEIRA, S. M., RODRIGUES, M. T., BASTOS, R. M., FERRARI, J., DE OLIVEIRA, C. M., LARIUCCI, C., 2005. Structural studies of 4-aminoantipyrine derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 752(1), 32-39.
- EL-SONBATI, A. Z., DIAB, M. A., EL-BINDARY, A. A., & ABD EL-KADER, M. K., 2012. Supramolecular and structural modification on conformational by mixed ligand. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 99, 211-217.
- ERŞAHİN, F., 2007. 3-Metilsalisilaldehitten Elde Edilen Schiff Bazlarının Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi''. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi*, 2, 24.
- FARGHALY, A., HAZZAA, A., ABOUZEIT-HAR, M., & SHARABI, F., 1979. Non-steroidal anti-inflammatory agents. 4-[1-(3, 5-disubstituted-2-thio-thio-1, 3, 5-

- perhydrotriazinyl)]-2, 3-dimethyl-1-phenyl-5-pyrazolones. *Die Pharmazie*, 35(10), 596-598.
- GAKIAS, S., RIX, C., FOWLESS, A., WILLS-JOHNSON, G., LATHAM, K., & WHITE, J., 2005. A comparison of the intramolecular and intermolecular hydrogen bonding of N, N'-ethylenebis (aminobenzylidene) in the solid state with its salen analogue. *Journal of Molecular Structure*, 737(1), 69-74.
- Ghaly, M. Y., Härtel, G., Mayer, R., & Haseneder, R. (2001). Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management*, 21(1), 41-47.
- Guillard, C., Disdier, J., Monnet, C., Dussaud, J., Malato, S., Blanco, J., . . . Herrmann, J.-M. (2003). Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(2), 319-332.
- <http://www.chemicaland21.com/lifescience/phar/ANTIPYRINE.htm>.
- ISMET KAYA, H ÖKKEŞ DEMİR, & VILAYETOĞLU, A. R. (2002). The synthesis and characterisation of planar oligophenol with Schiff base substitute. *Synthetic Metals*, 126(2), 183-191.
- KASTHURI, J., SANTHANALAKSHMI, J., & RAJENDIRAN, N., 2008. Platinum nanoparticle catalysed coupling of phenol derivatives with 4-aminoantipyrine in aqueous medium. *Transition Metal Chemistry*, 33(7), 899-905.
- LI, D., TONG, Y., HUANG, J., DING, L., ZHONG, Y., ZENG, D., & YAN, P., 2011. First observation of tetranitro iron (II) phthalocyanine catalyzed oxidation of phenolic pollutant assisted with 4-aminoantipyrine using dioxygen as oxidant. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 345(1), 108-116.
- MEUNIER, B., & SOROKIN, A., 1997. Oxidation of pollutants catalyzed by metallophthalocyanines. *Accounts of chemical research*, 30(11), 470-476.
- MIFUNE, M., TAI, T.-A., IWADO, A., AKIZAWA, H., ODA, J., MOTOHASHI, N., & SAITO, Y. 2001. Peroxidase-like activity on organic hydroperoxides of ion-exchange resins modified with metal-porphine analogues and analytical application for determination of linoleate hydroperoxide. *Talanta*, 54(2), 319-327.
- PATAI, S., 1970. *The Chemistry of The Carbon-Nitrogen double Bond*: John Wiley & Sons.
- PRASAD, S., & AGARWAL, R. K., 2007. Cobalt (II) complexes of various thiosemicarbazones of 4-aminoantipyrine: syntheses, spectral, thermal and antimicrobial studies. *Transition Metal Chemistry*, 32(2), 143-149.
- PUNNIYAMURTHY, T., KALRA, S. J. S., & IQBAL, J., 1995. Cobalt (II) catalyzed biomimetic oxidation of hydrocarbons in the presence of dioxygen and 2-methylpropanal. *Tetrahedron Letters*, 36(46), 8497-8500.
- RAJENDIRAN, N., & SANTHANALAKSHMI, J., 2006. Metal tetrasulphthalocyanines catalysed co-oxidation of phenol with 4-aminoantipyrine using hydrogen peroxide as oxidant in aqueous microheterogeneous system. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 245(1), 185-191.
- ROSU, T., PAHONTU, E., MAXIM, C., GEORGESCU, R., STANICA, N., & GULEA, A., 2011. Some new Cu(II) complexes containing an ON donor Schiff base: Synthesis, characterization and antibacterial activity. *Polyhedron*, 30(1), 154-162.

- SANTHANALAKSHMI, J., KASTHURI, J., & RAJENDIRAN, N., 2007. Studies on the platinum and ruthenium nanoparticles catalysed reaction of aniline with 4-aminoantipyrine in aqueous and microheterogeneous media. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 265(1), 283-291.
- SELVAKUMAR, P. M., SURESH, E., & SUBRAMANIAN, P., 2007. Synthesis, spectral characterization and structural investigation on some 4-aminoantipyrine containing Schiff base Cu (II) complexes and their molecular association. *Polyhedron*, 26(4), 749-756.
- SGALLA, S., FABRIZI, G., CACCHI, S., MACONE, A., BONAMORE, A., & BOFFI, A., 2007. Horseradish peroxidase in ionic liquids: Reactions with water insoluble phenolic substrates. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 44(3), 144-148.
- SOROKIN, A., SERIS, J.-L., & MEUNIER, B., 1995. Efficient oxidative dechlorination and aromatic ring cleavage of chlorinated phenols catalyzed by iron sulfophthalocyanine. *Science*, 268(5214), 1163.
- TANG, B., ZHANG, G.-Y., LIU, Y., & HAN, F., 2002. Studies on catalytic spectrophotometry using β -cyclodextrin polymer-Schiff base metal complex as mimetic enzyme. *Analytica Chimica Acta*, 459(1), 83-91.
- TORAYAMA, H., NISHIDE, T., ASADA, H., FUJIWARA, M., & MATSUSHITA, T., 1997. Preparation and characterization of novel cyclic tetranuclear manganese (III) complexes: Mn III 4 (X-salmphen) 6 (X-salmphenH₂= N, N'-di-substituted-salicylidene-1,3-diaminobenzene (X= H, 5-Br). *Polyhedron*, 16(21), 3787-3794.
- VAN STADEN, J. F., BEYENE, N. W., STEFAN, R.-I., & ABOUL-ENEIN, H. Y., 2005. Sequential injection spectrophotometric determination of ritodrine hydrochloride using 4-aminoantipyrine. *Talanta*, 68(2), 401-405.
- XU D., M. S., DU G., HE Q., SUN D., 2008. Synthesis, characterization, and anticancer properties of rare earth complexes with Schiff base and o-phenanthroline. *Journal of Rare Earths*, 26(5), 643.
- ZHANG, X., & WIEGEL, J., 1990. Sequential anaerobic degradation of 2, 4-dichlorophenol in freshwater sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 56(4), 1119-1127.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Talip ÇİTRAK
Doğum Yeri ve Tarihi: Kozan 1986
Faks: 414-318 30 1266
Uyruğu: T.C.
Telefon: 414-318 30 1266
e-mail: Kimyagertalip36@gmail.com

EĞİTİM

<u>Derece Adı</u>	<u>Adı</u>	<u>İlçe</u>	<u>İl</u>	<u>Bitirme Yılı</u>
Lise:	Gebze Lisesi	Gebze	Kocaeli	2004
Üniversite:	Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü	Haliliye	Şanlıurfa	2012
Yüksek Lisans:	Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı	Haliliye	Şanlıurfa	2016

UZMANLIK ALANI: Anorganik Kimya
YABANCI DİLLER: İngilizce

