

TC.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İMİN VE OKSİM İÇEREN LİGANDLARIN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE BU LİGANDLARIN BAZI METAL
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

Erdal CANPOLAT

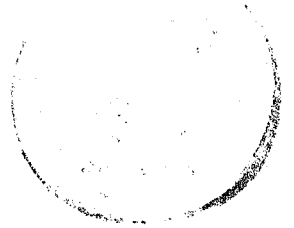
TC. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMENTASYON MERKEZİ

134808

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

134808

ELAZIĞ, 2003



TC.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İMİN VE OKSİM İÇEREN LİGANDLARIN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE BU LİGANDLARIN BAZI METAL
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

Erdal CANPOLAT

Doktora Tezi
Kimya Anabilim Dalı

Bu tez,tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile başarılı/başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mehmet KAYA

Üye: Prof. Dr. Mustafa BOYBAZ

Üye: Prof. Dr. Mustafa ARSLAN

Üye: Doç. Dr. Ercan TAŞ

Üye: Yrd. Doç. Dr. A. Kadri GETİN

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun.../2.../.../2007 tarih ve.....42/10.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Doktora 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 Prof. Dr. Mehmet KAYA'ya sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, çok yakın ilgi ve yardımlarından dolayı F.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümündeki saygıdeğer hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim. Deneysel çalışmalarım sırasında benden destek ve ilgisini esirgemeyen Arş. Gör. Ahmet Orhan GÖRGÜLÜ'ye, Arş. Gör. İbrahim YILMAZ'a ve tezimin yazım aşamasındaki katkılarından dolayı Arş. Gör. Mehmet Fatih COŞKUN'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Kimya Bölümündeki diğer elemanlara ayrı ayrı teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında sentezlenen bileşiklerin analizlerinin yapımında bana yardımcı olan Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde görev yapan, değerli arkadaşım Arş. Gör. Ömer Faruk ÖZTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tezimi proje olarak destekleyen Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (FÜBAP)'a teşekkür ederim (FÜBAP Proje No:835).

Doktora çalışmalarım süresince kendisine fazla zaman ayıramadığım halde benden sevgisini, ilgisini, maddi-manevi desteğini esirgemeyen ve bana sabırla katlanan sevgili eşim Eda'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Erdal CANPOLAT

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	I
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	IV
TABLolar LİSTESİ	VI
SİMGELER LİSTESİ.....	VIII
KISALTMALAR LİSTESİ	IX
ÖZET.....	X
ABSTRACT	XI
1. GİRİŞ... ..	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Schiff Bazları (İminler).....	3
2.1.1. Schiff Bazlarının Tarihçesi.....	3
2.1.2. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması	3
2.1.3. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri	5
2.1.4. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri	6
2.1.5. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi.....	6
2.1.6. Schiff Bazlarının Reaksiyon Mekanizması	7
2.1.7. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri	8
2.1.8. Schiff Bazı Oluşumunda Kondenzasyon	10
2.1.9. Schiff Bazlarının Tautomerisi.....	11
2.1.10. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı	13
2.1.11. Schiff Bazlarının Stereokimyası.....	14
2.1.12. Schiff Bazlarının Koordine Edici Yetenekleri.....	15
2.1.13. Schiff Bazlarının Önemi	15
2.2. Schiff Bazlarının Metal kompleksleri	16
2.2.1. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri	16
2.2.2. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması.....	17
2.2.3. Schiff Bazı Komplekslerinin Biyolojik Aktiviteleri.....	20
2.2.4. Schiff Bazlarının Sentezinde Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri	21
2.2.5. Schiff Bazlarında Metal-Şelat Komplekslerinin Sentezi	22
2.2.6. Schiff Bazlarında Metal-Şelat Komplekslerinin Stereokimyası	23
2.2.7. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları	23
2.3. Literatür Araştırması	24

2.4. Çalışmanın Amacı ve Önemi	35
3. MATERYAL VE METOD	36
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	36
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	37
3.3. Deneysel Kısım	38
3.3.1. <i>p</i> -Aminoasetofenonoksım'in Sentezi	38
3.3.2. Salisiliden- <i>p</i> -aminoasetofenonoksım (L^1H)'in Sentezi	38
3.3.3. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksimsalisilaldiminato)kobalt(II) $[Co(L^1)_2]$ 'nin Sentezi	38
3.3.4. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksimsalisilaldiminato)nikel(II) $[Ni(L^1)_2]$ 'nin Sentezi	39
3.3.5. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksimsalisilaldiminato)bakır(II) $[Cu(L^1)_2]$ 'nin Sentezi	39
3.3.6. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksimsalisilaldiminato)çinko(II) $[Zn(L^1)_2]$ 'nin Sentezi	40
3.3.7. 5-Bromsalisiliden- <i>p</i> -aminoasetofenonoksım (L^2H)'in Sentezi	40
3.3.8. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksım-5-bromsalisilaldiminato)kobalt(II) $[Co(L^2)_2]$ 'nin Sentezi	41
3.3.9. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksım-5-bromsalisilaldiminato)nikel(II) $[Ni(L^2)_2]$ 'nin Sentezi	41
3.3.10. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksım-5-bromsalisilaldiminato)bakır(II) $[Cu(L^2)_2]$ 'nin Sentezi	42
3.3.11. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksım-5-bromsalisilaldiminato)çinko(II) $[Zn(L^2)_2]$ 'nin Sentezi	42
3.3.12. 5-Nitrosalisiliden- <i>p</i> -aminoasetofenonoksım (L^3H)'in Sentezi	43
3.3.13. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksım-5-nitrosalisilaldiminato)kobalt(II) $[Co(L^3)_2]$ 'nin Sentezi	43
3.3.14. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksım-5-nitrosalisilaldiminato)nikel(II) $[Ni(L^3)_2]$ 'nin Sentezi	44
3.3.15. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksım-5-nitrosalisilaldiminato)bakır(II) $[Cu(L^3)_2]$ 'nin Sentezi	44
3.3.16. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksım-5-nitrosalisilaldiminato)çinko(II) $[Zn(L^3)_2]$ 'nin Sentezi	45
3.3.17. 5-Hidroksalisiliden- <i>p</i> -aminoasetofenonoksım (L^4H)'in Sentezi	45
3.3.18. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksım-5-hidroksalisilaldiminato)kobalt(II) $[Co(L^4)_2]$ 'nin Sentezi	46
3.3.19. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksım-5-hidroksalisilaldiminato)nikel(II) $[Ni(L^4)_2]$ 'nin Sentezi	46
3.3.20. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksım-5-hidroksalisilaldiminato)bakır(II) $[Cu(L^4)_2]$ 'nin Sentezi	47
3.3.21. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksım-5-hidroksalisilaldiminato)çinko(II) $[Zn(L^4)_2]$ 'nin Sentezi	47
3.3.22. 3-Metoksisalisiliden- <i>p</i> -aminoasetofenonoksım (L^5H)'in Sentezi	48
3.3.23. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksım-3-metoksisalisilaldiminato)kobalt(II) $[Co(L^5)_2]$ 'nin Sentezi	48

3.3.24. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksim-3-metoksisalisilaldiminato)nikel(II) [Ni(L ⁵) ₂]'nin	
Sentezi	49
3.3.25. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksim-3-metoksisalisilaldiminato)bakır(II) [Cu(L ⁵) ₂]'nin	
Sentezi.	49
3.3.26. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksim-3-metoksisalisilaldiminato)çinko(II) [Zn(L ⁵) ₂]'nin	
Sentezi.	50
3.3.27. 3-Etoksisalisiliden- <i>p</i> -aminoasetofenonoksim (L ⁶ H)'in Sentezi	50
3.3.28. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksim-3-etoksisalisilaldiminato)kobalt(II) [Co(L ⁶) ₂]'nin	
Sentezi..	51
3.3.29. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksim-3-etoksisalisilaldiminato)nikel(II) [Ni(L ⁶) ₂]'nin	
Sentezi..	51
3.3.30. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksim-3-etoksisalisilaldiminato)bakır(II) [Cu(L ⁶) ₂]'nin	
Sentezi... ..	52
3.3.31. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksim-3-etoksisalisilaldiminato)çinko(II) [Zn(L ⁶) ₂]'nin	
Sentezi... ..	52
3.3.32. Naftaliden- <i>p</i> -aminoasetofenonoksim (L ⁷ H)'in Sentezi	53
3.3.33. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksimnaftaldiminato)kobalt(II) [Co(L ⁷) ₂]'nin Sentezi	53
3.3.34. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksimnaftaldiminato)nikel(II) [Ni(L ⁷) ₂]'nin Sentezi.....	54
3.3.35. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksimnaftaldiminato)bakır(II) [Cu(L ⁷) ₂]'nin Sentezi	54
3.3.36. Bis(<i>p</i> -aminoasetofenonoksimnaftaldiminato)çinko(II) [Zn(L ⁷) ₂]'nin Sentezi	55
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	56
4.1. Salisiliden- <i>p</i> -aminoasetofenonoksim Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu	56
4.2. 5-Bromsalisiliden- <i>p</i> -aminoasetofenonoksim Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu	67
4.3. 5-Nitrosalisiliden- <i>p</i> -aminoasetofenonoksim Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu	78
4.4. 5-Hidroksalisiliden- <i>p</i> -aminoasetofenonoksim Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu	88
4.5. 3-Metoksisalisiliden- <i>p</i> -aminoasetofenonoksim Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu	98
4.6. 3-Etoksisalisiliden- <i>p</i> -aminoasetofenonoksim Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu	109
4.7. Naftaliden- <i>p</i> -aminoasetofenonoksim Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu	120
KAYNAKLAR.....	132

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Pridoksal (B ₆ Vitamini).....	7
Şekil 2.2. İmin oluşum mekanizması.....	8
Şekil 2.3. Schiff bazlarının tautomerisi	12
Şekil 2.4. Schiff bazlarının ketoenamin-enolimin tautomerleri.....	12
Şekil 2.5. Schiff bazlarının keto-fenol tautomerleşmesi.....	13
Şekil 2.6. Schiff bazlarının tercih edilen konformasyonu	14
Şekil 2.7. Aminofenol ve <i>o</i> -aminobenzoik asit'ten elde edilen Schiff bazları	15
Şekil 2.8. <i>o</i> -Aminobenzaldehit'in kondenzasyon ürününün oluşturduğu Ni ¹² kompleksi	22
Şekil 2.9. <i>o</i> -Hidroksiasetofenon'un bis(etilendiamin)nikel(II) kompleksi.....	22
Şekil 4.1. (L ¹ H) ligandının IR spektrumu.....	64
Şekil 4.2. (L ¹ H) ligandının ¹ H-NMR spektrumu	64
Şekil 4.3. (L ¹ H) ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	64
Şekil 4.4. (L ¹ H) ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları.....	65
Şekil 4.5. Zn(L ¹) ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	65
Şekil 4.6. Zn(L ¹) ₂ kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	65
Şekil 4.7. (L ¹ H) ligandı ve komplekslerinin TGA termogramları	66
Şekil 4.8. (L ² H) ligandının IR spektrumu.....	75
Şekil 4.9. (L ² H) ligandının ¹ H-NMR spektrumu	75
Şekil 4.10. (L ² H) ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	75
Şekil 4.11. (L ² H) ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları.....	76
Şekil 4.12. Zn(L ²) ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	76
Şekil 4.13. Zn(L ²) ₂ kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	76
Şekil 4.14. (L ² H) ligandı ve komplekslerinin TGA termogramları	77
Şekil 4.15. (L ³ H) ligandının IR spektrumu.....	85
Şekil 4.16. (L ³ H) ligandının ¹ H-NMR spektrumu	85
Şekil 4.17. (L ³ H) ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	85
Şekil 4.18. (L ³ H) ligandı ve komplekslerinin IR spektrumu	86
Şekil 4.19. (L ³ H) ligandı ve komplekslerinin TGA termogramları.....	87
Şekil 4.20. (L ⁴ H) ligandının IR spektrumu.....	95
Şekil 4.21. (L ⁴ H) ligandının ¹ H-NMR spektrumu	95
Şekil 4.22. (L ⁴ H) ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	95
Şekil 4.23. (L ⁴ H) ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları.....	96
Şekil 4.24. (L ⁴ H) ligandı ve komplekslerinin TGA termogramları.....	97

Şekil 4.25. (L^5H) ligandının IR spektrumu.....	106
Şekil 4.26. (L^5H) ligandının 1H -NMR spektrumu	106
Şekil 4.27. (L^5H) ligandının ^{13}C -NMR spektrumu	106
Şekil 4.28. L^5H ligandının komplekslerinin IR spektrumları	107
Şekil 4.29. $Zn(L^5)_2$ kompleksinin 1H -NMR spektrumu.....	107
Şekil 4.30. $Zn(L^5)_2$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	107
Şekil 4.31. (L^5H) ligandı ve komplekslerinin TGA termogramları.....	108
Şekil 4.32. (L^6H) ligandının IR spektrumu.....	117
Şekil 4.33. (L^6H) ligandının 1H -NMR spektrumu	117
Şekil 4.34. (L^6H) ligandının ^{13}C -NMR spektrumu	117
Şekil 4.35. (L^6H) ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları.....	118
Şekil 4.36. $Zn(L^6)_2$ kompleksinin 1H -NMR spektrumu.....	118
Şekil 4.37. $Zn(L^6)_2$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	118
Şekil 4.38. (L^6H) ligandı ve komplekslerinin TGA termogramları.....	119
Şekil 4.39. (L^7H) ligandının IR spektrumu.....	128
Şekil 4.40. (L^7H) ligandının 1H -NMR spektrumu	128
Şekil 4.41. (L^7H) ligandının ^{13}C -NMR spektrumu	128
Şekil 4.42. (L^7H) ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları.....	129
Şekil 4.43. $Zn(L^7)_2$ kompleksinin 1H -NMR spektrumu.....	129
Şekil 4.44. $Zn(L^7)_2$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	129
Şekil 4.45. (L^7H) ligandı ve komplekslerinin TGA termogramları.....	130

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 4.1. (L^1H) ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri.....	56
Tablo 4.2. (L^1H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri.....	57
Tablo 4.3. (L^1H) ligandı ve Zn^{+2} kompleksinin 1H -NMR spektrum verileri.....	58
Tablo 4.4. (L^1H) ligandı ve Zn^{+2} kompleksinin ^{13}C -NMR spektrum verileri.....	59
Tablo 4.5. (L^1H) ligandı ve komplekslerinin magnetik moment, iletkenlik ve elektronik spektrum verileri	61
Tablo 4.6. (L^1H) ligandı ve komplekslerinin TGA verileri.....	62
Tablo 4.7. (L^2H) ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri.....	67
Tablo 4.8. (L^2H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri.....	68
Tablo 4.9. (L^2H) ligandı ve Zn^{+2} kompleksinin 1H -NMR spektrum verileri.....	69
Tablo 4.10. (L^2H) ligandı ve Zn^{+2} kompleksinin ^{13}C -NMR spektrum verileri.....	70
Tablo 4.11. (L^2H) ligandı ve komplekslerinin magnetik moment, iletkenlik ve elektronik spektrum verileri	72
Tablo 4.12. (L^2H) ligandı ve komplekslerinin TGA verileri.....	73
Tablo 4.13. (L^3H) ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri.....	78
Tablo 4.14. (L^3H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri.....	79
Tablo 4.15. (L^3H) ligandının 1H -NMR spektrum verileri	80
Tablo 4.16. (L^3H) ligandının ^{13}C -NMR spektrum verileri	81
Tablo 4.17. (L^3H) ligandı ve komplekslerinin magnetik moment, iletkenlik ve elektronik spektrum verileri	83
Tablo 4.18. (L^3H) ligandı ve komplekslerinin TGA verileri.....	84
Tablo 4.19. (L^4H) ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri.....	88
Tablo 4.20. (L^4H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri.....	89
Tablo 4.21. (L^4H) ligandının 1H -NMR spektrum verileri	90
Tablo 4.22. (L^4H) ligandının ^{13}C -NMR spektrum verileri	91
Tablo 4.23. (L^4H) ligandı ve komplekslerinin magnetik moment, iletkenlik ve elektronik spektrum verileri	93
Tablo 4.24. (L^4H) ligandı ve komplekslerinin TGA verileri.....	94
Tablo 4.25. (L^5H) ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri.....	98
Tablo 4.26. (L^5H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri.....	99
Tablo 4.27. (L^5H) ligandı ve Zn^{+2} kompleksinin 1H -NMR spektrum verileri.....	100
Tablo 4.28. (L^5H) ligandı ve Zn^{+2} kompleksinin ^{13}C -NMR spektrum verileri.....	101

Tablo 4.29. (L^5H) ligandı ve komplekslerinin magnetik moment, iletkenlik ve elektronik spektrum verileri	103
Tablo 4.30. (L^5H) ligandı ve komplekslerinin TGA verileri	104
Tablo 4.31. (L^6H) ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri	109
Tablo 4.32. (L^6H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri.....	110
Tablo 4.33. (L^6H) ligandı ve Zn^{+2} kompleksinin 1H -NMR spektrum verileri	111
Tablo 4.34. (L^6H) ligandı ve Zn^{+2} kompleksinin ^{13}C -NMR spektrum verileri.....	112
Tablo 4.35. (L^6H) ligandı ve komplekslerinin magnetik moment, iletkenlik ve elektronik spektrum verileri	114
Tablo 4.36. (L^6H) ligandı ve komplekslerinin TGA verileri	115
Tablo 4.37. (L^7H) ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri	120
Tablo 4.38. (L^7H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri.....	121
Tablo 4.39. (L^7H) ligandı ve Zn^{+2} kompleksinin 1H -NMR spektrum verileri	122
Tablo 4.40. (L^7H) ligandı ve Zn^{+2} kompleksinin ^{13}C -NMR spektrum verileri.....	123
Tablo 4.41. (L^7H) ligandı ve komplekslerinin magnetik moment, iletkenlik ve elektronik spektrum verileri	125
Tablo 4.42. (L^7H) ligandı ve komplekslerinin TGA verileri	126

SİMGELER LİSTESİ

α	: Alfa
R	: Alkil
β	: Beta
d ⁿ	: Elektron konfigürasyonu
μ_{eff}	: Efektif manyetik moment
σ	: Delta
°C	: Derece santigrad
ν	: Frekans
g	: Gram
λ_{max}	: Maksimum dalga boyu
m	: Meta
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
ppm	: Milyonda bir
Λ_{M}	: Molar iletkenlik
nm	: Nanometre
o	: Orto
p	: Para
π	: Pi
cm	: Santimetre
δ	: Sigma
%	: Yüzde

KISALTMALAR LİSTESİ

AcO	: Asetat
Ar	: Aril
Arom.	: Aromatik
B.M.	: Bohr magneton
DTA	: Diferansiyel termal analiz
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
DMF	: Dimetil formamid
DMGO	: Dimetil glioksim
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMSO-d ₆	: Dötero dimetil sülfoksit
CDCl ₃	: Dötero kloroform
D ₂ O	: Döteryum oksit
E.n.	: Erime noktası
Et	: Etil
EtOH	: Etil alkol
en	: Etilendiamin
EDTA	: Etilendiamin tetra asetikasit
EtO	: Etoksi
IR	: İnfrared spektroskopisi
¹³ C-NMR	: Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
L	: Ligand
M	: Metal
Me	: Metil
M	: Molarite
MeO	: Metoksi
M.A.	: Molekül ağırlığı
Salen	: N,N'-etilenbis-salisiledendiimin
¹ H-NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik analiz
THF	: Tetrahidrofur
UV-Vis	: Ultraviole görünür bölge spektroskopisi
Yük-T	: Yük transfer geçişi

ÖZET

Doktora Tezi

İMİN VE OKSİM İÇEREN LİGANDLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BU LİGANDLARIN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Erdal CANPOLAT

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

2003, Sayfa: 140

Bu çalışmada, *p*-aminoasetofenon'un EtOH/H₂O ortamında hidroksilamin hidroklorür ve sodyum asetat ile etkileştirilmesi sonucu *p*-aminoasetofenonoksim sentezlendi. Oksim içeren bu amin bileşiğinin, aromatik aldehit [salisilaldehit, 5-bromsalisilaldehit, 5-nitrosalisilaldehit, 5-hidroksalisilaldehit, 3-metoksisalisilaldehit, 3-etoksisalisilaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit] ile reaksiyonundan [salisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (L¹H), 5-bromsalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (L²H), 5-nitrosalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (L³H), 5-hidroksalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (L⁴H), 3-metoksisalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (L⁵H), 3-etoksisalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (L⁶H) ve naftaliden-*p*-aminoasetofenonoksim (L⁷H)] ligandları hazırlandı. Bu Schiff bazı ligandları ile Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² asetatları reaksiyona sokularak kompleksleri elde edildi. Schiff bazları ve komplekslerinin yapıları, elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite, kondüktometri ve termogravimetrik analiz (TGA) ile aydınlatıldı. Bütün 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. Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin dört koordinasyonlu tetrahedral yapıya sahip olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazları, imin bileşikleri, oksim bileşikleri, geçiş metal kompleksleri.

ABSTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LIGANDS CONTAINING IMINE AND OXIME AND INVESTIGATION OF THEIR TRANSITION METAL COMPLEXES

Erdal CANPOLAT

Firat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

2003, Page: 140

In this study, *p*-aminoacetophenoneoxime was synthesized by reaction of *p*-aminoacetophenone with hydroxylamine hydrochloride and sodium acetate in EtOH/H₂O. The ligands of [salicyliden-*p*-aminoacetophenoneoxime (L¹H), 5-bromosalicyliden-*p*-aminoacetophenoneoxime (L²H), 5-nitrosalicyliden-*p*-aminoacetophenoneoxime (L³H), 5-hydroxysalicyliden-*p*-aminoacetophenoneoxime (L⁴H), 3-methoxysalicyliden-*p*-aminoacetophenoneoxime (L⁵H), 3-ethoxysalicyliden-*p*-aminoacetophenoneoxime (L⁶H) and naphthyliden-*p*-aminoacetophenoneoxime (L⁷H)] were prepared by the reaction of an aromatic aldehyde [salicylaldehyde, 5-bromosalicylaldehyde, 5-nitrosalicylaldehyde, 5-hydroxysalicylaldehyde, 3-methoxysalicylaldehyde, 3-ethoxysalicylaldehyde and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde] with this amine compound containing oxime. The complexes were prepared by the reaction of these Schiff base ligands with Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² and Zn⁺² acetate. Schiff bases obtained have been characterized by their elemental analyses, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, magnetic susceptibility, conductivity and thermogravimetric analyses (TGA). All of the Schiff bases were 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. Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² and Zn⁺² complexes have been found to have four coordinated tetrahedral geometry.

Keywords: Schiff bases, imine compounds, oxime compounds, transition metal complexes.

1. GİRİŞ

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

Schiff bazları koordinasyon kimyasında çok sık kullanılan ligandlardır. 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 [1]. 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 [2].

Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek bir çok Schiff bazı bulunmuştur [3]. Özellikle son on yılda N_2O_2 dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgisi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır [4]. 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 [5]. Ayrıca bir kısım Schiff bazı kompleksleri değişik uygulama alanları bulmaktadır. Örneğin, platin komplekslerinin anti timör aktivite göstermesi [6], kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması ve taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanılması [7], Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği [8] demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir [4].

Bu çalışmanın planlanması aşamasında yapılan literatür araştırmasında, Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi ile ilgili bir çok çalışmaya rastlanmıştır. Fakat çalışmayı düşündüğümüz türden maddeler yani oksim ve aromatik amin grubu içeren Schiff bazları ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu Schiff bazlarının yeni ve ilginç bileşikler olacağı düşüncesi çalışmamızın temeli olmuştur.

Bu çalışmada, öncelikle *p*-aminoasetofenon'un EtOH/H₂O ortamında hidroksilamin hidroklorür ve sodyum asetat ile tepkimesinden *p*-aminoasetofenonoksim sentezlenmiştir. Daha sonra aromatik aldehit (salisilaldehit, 5-bromsalisilaldehit, 5-nitrosalisilaldehit, 5-hidroksisalisilaldehit, 3-metoksisalisilaldehit, 3-etoksisalisilaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit)

ile yapısında oksim bulunduran aromatik amin (*p*-aminoasetofenonoksim) bileşiğinin tepkimesinden 7 tane ligand ve bu ligandların Co¹², Ni¹², Cu¹² ve Zn¹² metalleri ile de 28 tane kompleksi olmak üzere toplam 35 tane yeni Schiff bazı bileşiği elde edilmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerinin yapıları elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite, kondüktometri ve termogravimetrik analiz ile aydınlatılmıştır.

Bu alışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (FÜBAP) tarafından 835 nolu proje ile desteklenmiştir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Schiff Bazları (İminler)

2.1.1. Schiff Bazlarının Tarihçesi

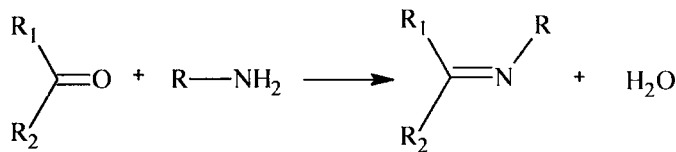
İlk defa 1864 yılında H. Schiff tarafından primer aminlerle (R-NH₂) aldehit ve ketonların reaksiyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff bazları (imin) (RCH=NR) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve bu ligandların kompleks oluşturma özellikleri epeyce incelenmiştir [9,10]. İmin bileşikleri ile ilgili ilk çalışma, Anselmino tarafından Berichte'de yayınlanmıştır. Anselmino bu çalışmada, Schiff bazlarının izomerisini açıklamıştır [11]. Moore ve Gale, bu bileşikler üzerine ilk çalışmalarını yayınlamışlardır [12]. Salisilaldehit'in kullanıldığı ilk çalışmalar, etil *p*-aminobenzoat ile arasındaki kondenzasyon reaksiyonlarının sonuçlarının Manchot ve Furlong tarafından Berichte'de yayınlanmasıyla başlamıştır. Bogert, Beal ve Amend Colombia Üniversitesinde ilk heterohalkalı imin bileşiklerini sentezlemişlerdir [13]. Bu bileşikler hakkındaki çalışmalar, Shepard ve Ticknor'un imin bileşiklerinin farmakolojik aktivitelerinden bahsettikleri çalışmanın yayınlanmasından [14] sonra çalışma sahaları genişleyerek ve güncelliği sürerek devam etmektedir.

2.1.2. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

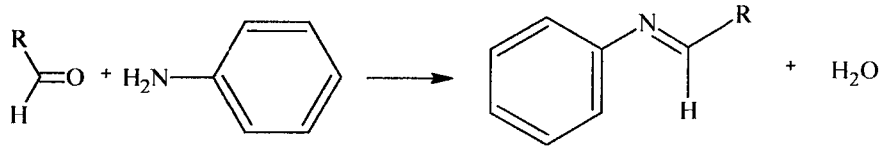
Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri; Salisilaldehit, β -diketonlar, fenonlar, pridoksal, *o*-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetil piridin, 4-propanoil pirazolen, diformil fenol ve piruvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, aminoprinler, alkil aminler ve amino asitlerdir [16].

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

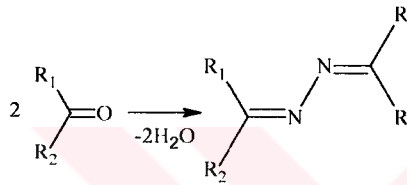
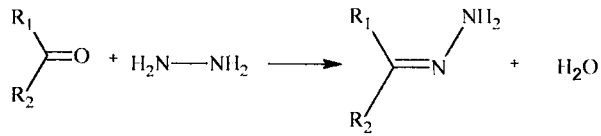
Primer Bir Aminden Meydana Gelen İminler:



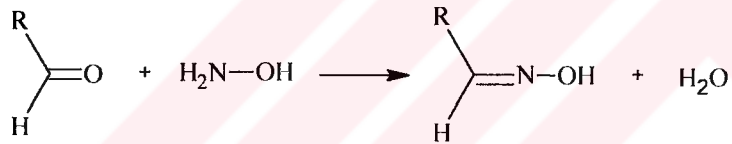
Anilinden Meydana Gelen Aniller:



Hidrazinden Meydana Gelen Hidrazon ve Azinler:



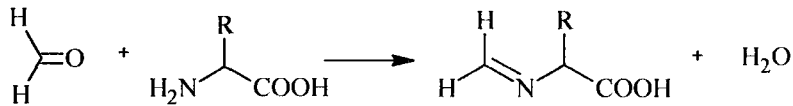
Hidroksil Aminden Meydana Gelen Oksimler (Oksi-iminler):



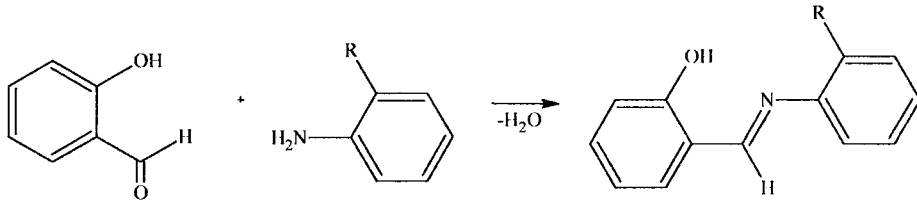
Bu oksimler aldehitden meydana gelmişlerse aldoksim, ketondan türemişler ise ketoksim adını alırlar [17].

Aminoasitlerden Meydana Gelen İminler:

Schiff bazları, aminoasitlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucu da meydana gelirler.

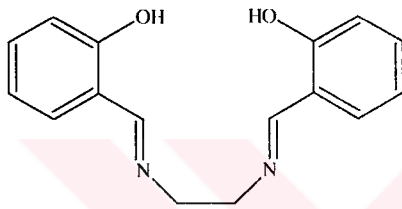


Süstitüe Aromatik Aminlerden Türeyenler:



R sübstitüenti -OH içeren gruplardan halojenlere, -COOH grubundan azot içeren gruplara kadar geniş bir spektrumda değişebilmektedir. Ayrıca birden fazla sübstituent içeren aromatik aminler de çokça kullanılmaktadır.

Diaminlerden Türeyenler:



Bu bölümde en popüler Schiff bazlarından biri olan N,N'-etilenbis-salisiledendiimin (salen) yer alır. Etilendiaminden türeyen salen'in alifatik poliaminlerden türeyen birçok homolog bileşiği sentezlenmiştir.

2.1.3. 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 bağ karakterinin artmasına neden olur. Azot atomunda elektronegatif bir grubun bulunması durumunda azometin bağı etrafındaki dönme kolaylığını azaltır ve böyle stereoizomerler izole edilebilirler [15].

Azot atomunda hidrojen içermedikleri için Schiff bazları kararlıdır. Salisilaldimin bileşiğinin *o*-pozisyonundaki hidroksil grubunun protonunun ayrılması sonucu hidrojen üzerindeki negatif yük anyonik bir uç meydana getirir. Bu fenolik oksijen, bağlı bulunduğu benzen halkasıyla kısmi bir çift bağ özelliği göstererek rezonansa girer ve halkayı elektronca

zenginleştirir. Bu durum, aromatik halka üzerinde elektron veren veya çeken sübstituentleri de rezonans nedeniyle etkiler. Bu nedenle bir elektron çifti bulunan azot üzerinde de negatif yük birikimi oluşur [18].

2.1.4. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Azot atomunda elektronegatif bir sübstituent bulunduğu takdirde azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Örnek olarak; azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimler ile $-NH$ grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil yada aril sübstituent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize çok daha dayanıklıdırlar. Schiff bazları mutlak olarak alkalilere karşı kararlı oldukları halde özellikle düşük pH aralıklarında hidrolize olurlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine ayrılırlar. Bu reaksiyon iki yönlüdür. 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 sübstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdırlar. Bunun nedeni $fenol \leftrightarrow imin$, $keto \leftrightarrow imin$ tautomerizmidir.

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

Alifatik β -diketonların monoazometinle türevleri, $keto \leftrightarrow imin$, $keto \leftrightarrow enamin$ ve $enol \leftrightarrow imin$ olmak üzere üç tautomer formülüne sahiptirler.

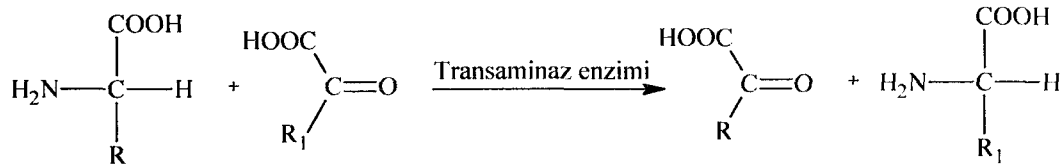
Azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkilerin de rolü vardır. Orto pozisyonunda ki bir sübstituent *m*- ve *p*- pozisyonlarında bulunduğu konumlara göre yapıyı hidrolize karşı dayanıklı kılmaktadır.

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 α -aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik bir öneme sahiptir [15].

2.1.5. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi

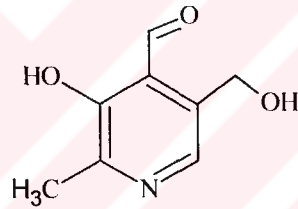
İminler yada Schiff bazlarının en ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biri amino asit biyosentezinde oynadıkları roldür. Schiff bazları α -aminoasitlerin, $RCH(NH_2)COOH$,

biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir. α -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. Bu işlemde, ihtiyaç fazlası aminoasitin amino grubu, bir keto-aside taşınır.



Organizma için çok önemli olan bu transaminasyon reaksiyonun bir dizi imin ara ürünü üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir [19].

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



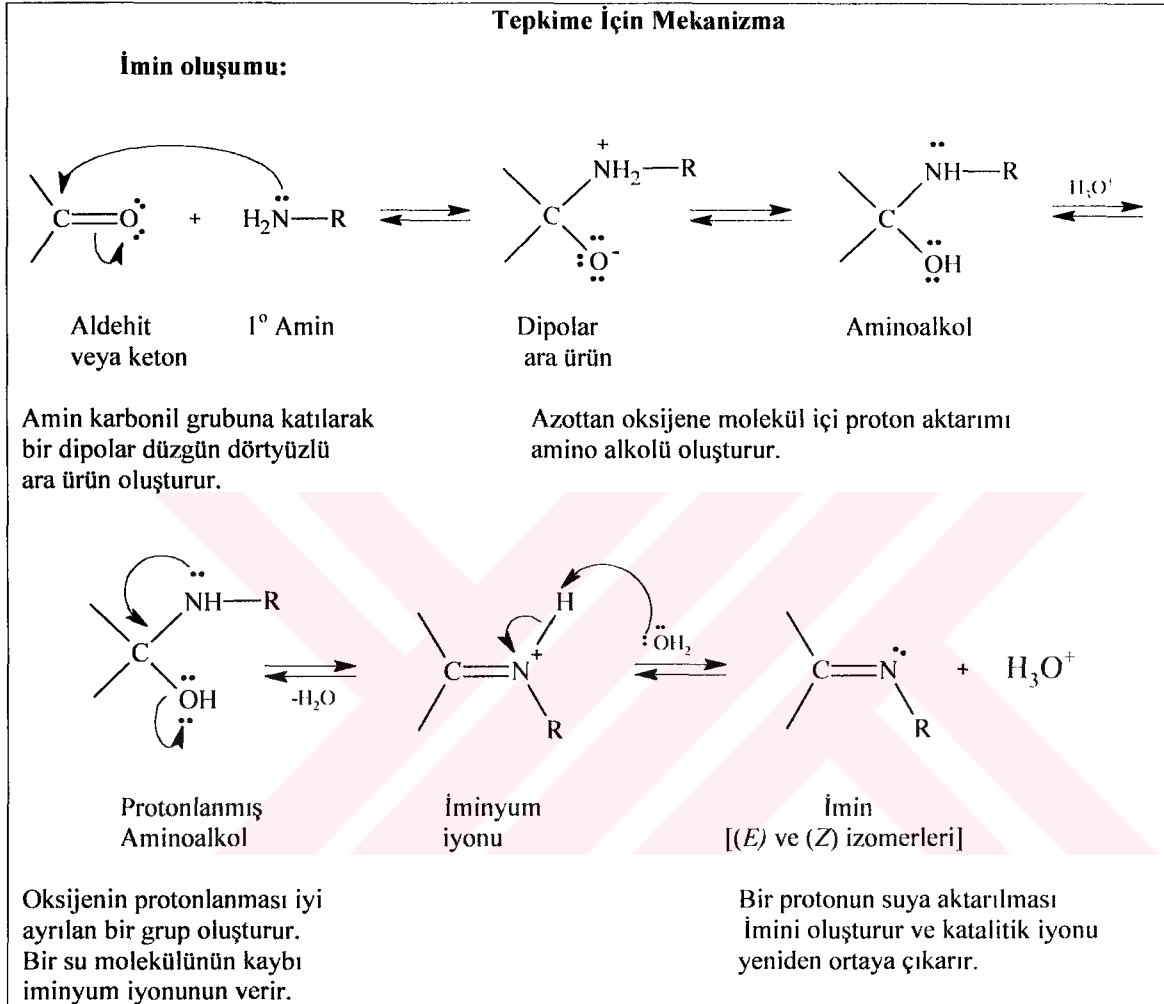
Şekil 2.1. Pridoksal (B₆ Vitamini)

Pridoksal, fosfat ile birleşerek pridoksal fosfatı oluşturur. Bu pridoksal fosfat, aldehit grubu ile enzim içindeki aminoasit Schiff bazı meydana getirir. Ayrıca fosfat grubu da enzimin başka bir yerine bağlanır. Bu şekilde bir enzim sistemine bir aminoasit etki ederek Schiff bazı bağını açar ve kendisi bağlanır. Böylece yeni bir Schiff bazı oluşur. Oluşan Schiff bazı hidroliz olarak pridoksamini oluşturur [20].

2.1.6. Schiff Bazlarının Reaksiyon Mekanizması

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Eğer imin oluşumu için önerilen mekanizma (Şekil 2.2) dikkate alınırsa neden asit katalizörün gerekli olduğunu anlayabiliriz. Önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit alkol grubunu protonlayarak, zayıf ayrılan bir grubu (-OH) iyi ayrılan bir gruba (OH₂⁺) çevirir. Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi

önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkindir. Hidronyum iyon derişimi çok az ise, tepkime yine yavaşlar, çünkü protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. pH = 4 ve pH = 5 arasındaki bir pH en uygun olanıdır [21].



Şekil 2.2. İmin oluşum mekanizması

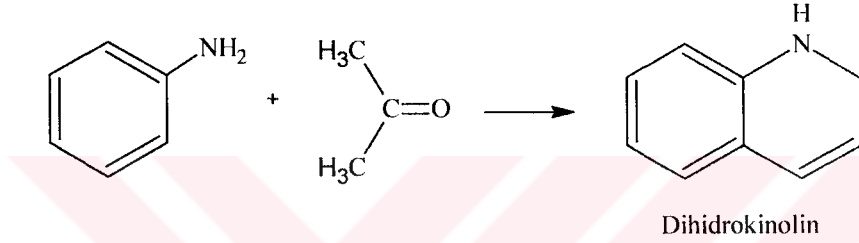
2.1.7. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

Aldehit veya ketonların aminlerle kondenzasyon reaksiyonu olarak gerçekleştirilen sentezlerde H_2O ayrılması ile beraber karbon-azot çift bağı ($C=N$) oluşmaktadır.

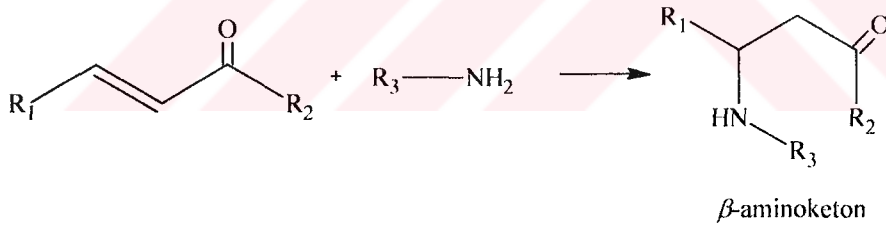
Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları nedeniyle, elde edilmelerinde susuz ortamda çalışılmalıdır. Reaksiyonda meydana gelen su ise azeotrop bir karışım oluşturabileceği bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli değildir. Ayrıca azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkilerin de rolü vardır.

Aromatik ketonlardan Schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Ayrıca reaksiyon süyunun uzaklaştırılması ve uygun çözücü seçimi problemleri ortaya çıkar. Katalizör olarak asidik katalizör kullanılır. Ancak asidik ortamda aldolize olmayan aldehit ve ketonlar kuvvetli asidik ortamda aminlerle kondenzasyon yapabilirler. Ultraviyole ışığın aldehitlerden Schiff bazı eldesinde katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır. Bu etki; ultraviyole ışığın eser miktardaki aldehiti, karboksilli asite yükseltgemesinden kaynaklanmaktadır [15].

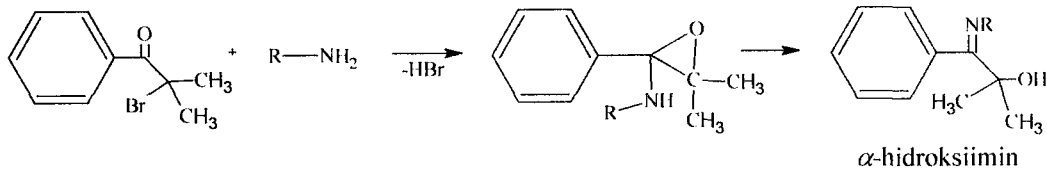
Küçük molekülü aldehitlerden oluşan Schiff bazları doymamış karakterli olduklarından polimerizasyona uğrar ve siklik trimer bileşiklerini meydana getirir [15]. Örnek olarak Asetonun aromatik aminlerle süstitüe dihidrokinolin vermesi gösterilebilir.



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

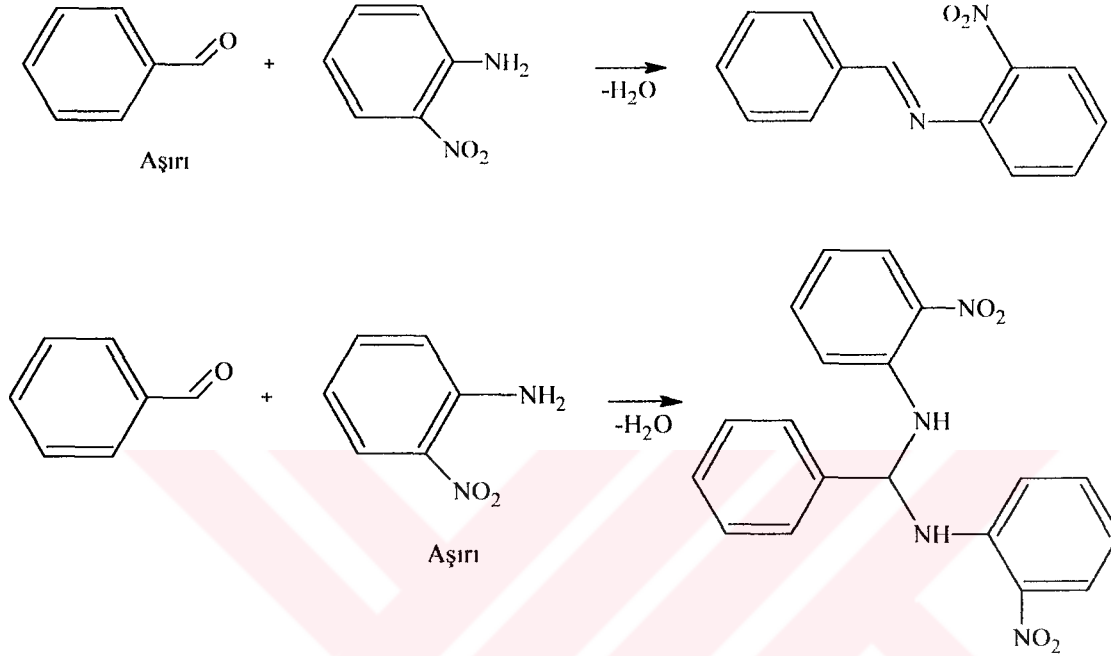


α -Bromoketonlar alkil aminlerle α -hidroksiiminleri vermek üzere reaksiyona girerler. Reaksiyon epoksit ara kademesi üzerinden yürümektedir.



α -aminoasitlerin oluşturdukları Schiff bazları yeteri kadar kararlı olmadıklarından izole edilemezler. Ancak α -aminoasitlerin Salisilaldehit veya benzer aldehitler ile verdikleri Schiff bazları, şelat bağları nedeniyle kararlı olduklarından izole edilebilir.

Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehit oranlarının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin; *o*-nitroanilin aşırı benzaldehit ile ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelir. Aynı reaksiyon *o*-nitroanilin'in aşırısı ile yapıldığında Schiff bazı oluşmaz [15].



2.1.8. Schiff Bazı Oluşumunda Kondenzasyon

Kondenzasyon iki veya daha fazla sayıda molekülün, aralarında H₂O, ROH, NH₃, RNH₂, H₂S, RSH, HCl, v.b. gibi küçük bir molekülün ayrılmasıyla birleşmesidir. Ancak bugün Kondenzasyon terimi hemen hemen yeni bir bağın olduğu bütün reaksiyonlar, örneğin: aldolizasyon içinde aldol kondenzasyonu şeklinde kullanılmaktadır. Schiff bazı oluşturan bu kondenzasyon reaksiyonlarında kullanılan ve karbonil grubunun reaktifleri olarak tanımlanan reaktifler, daima -NH₂ grubu içeren ve birer amonyak türevi olarak düşünülebilen primer aminler (R-NH₂), hidrazin (H₂N-H₂N), fenilhidrazin (C₆H₅-NH-NH₂) ve semikarbazid (H₂N-NH-CO-NH₂) gibi amin türevleri ile hidroksilamin (H₂N-OH) dir [22].

Genel olarak kondenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizörsüz) pH'tan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve hafif asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondenzasyon asitliğin artmasıyla artar. Bu nedenle imin bileşiklerinin oluşumunda kuvvetli asitlerden kaçınılmalı, zayıf asitler kullanılmalıdır.

N-R veya N-Ar süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidroliz olmaya yatkındır. Kondenzasyonlar

genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır. α -Pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçta teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

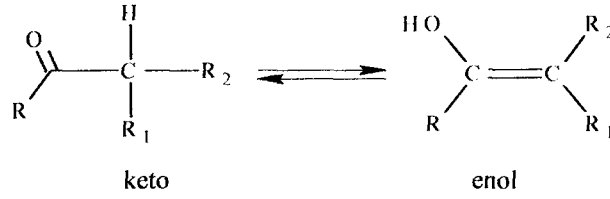
α -Pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay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

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonlardaki sterik engellik bu yapıyı oldukça anreaktif kılar.

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici süstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler. Azometinler *syn* ve *anti* izomerleri halinde teşekkül ederler. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması nedeniyle bunların izolasyonu hemen hemen imkansızdır [23].

2.1.9. Schiff Bazlarının Tautomerisi

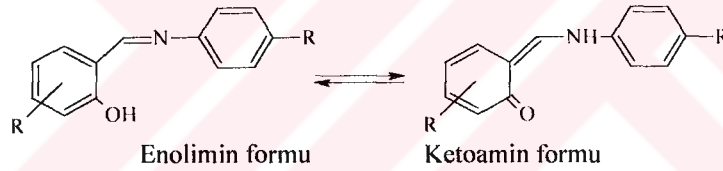
Schiff bazlarının tautomerik formlarını tanımlamadan önce karbonil bileşiklerinin tautomerik formlarını tanımlamak gerekir. Karbonil bileşiklerinde α -hidrojeninin asitliği, kuvvetli bir baz olmaksızın bile belirgindir. Asidik α -hidrojeni taşıyan karbonil bileşikleri, tautomerler adıyla bilinen iki yapıda bulunabilirler. Tautomer, birbirine dönüşebilen özel bir yapı izomeridir. İki yapının birbirine göre farkı yalnızca çift bağı ve α -hidrojeninin yerinden kaynaklanır. Basit bir ketonun iki tautomeri vardır; *enol* ve *keto* tautomerler (Şekil 2.3). Karbonil bileşiğinin bilinen yapısı, aynı zamanda onun *keto* tautomeridir. Vinil alkol yapısında olan *enol* (-en + -ol) tautomeri ise alfa karbonundan asidik bir hidrojenin karbonil oksijenine geçmesi ile oluşur. Bir hidrojen atomu farklı yerde bulunduğu için, iki tautomer birbirinin rezonans yapıları değildir. Bunlar dengede bulunan iki farklı yapıdır [23].



Şekil 2.3. Schiff bazlarının tautomerisi

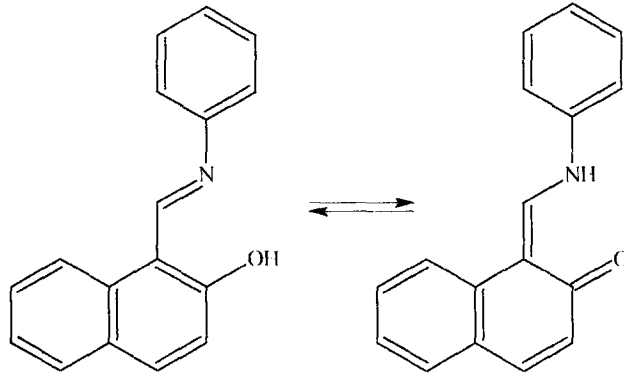
Saf bir sıvı içinde *enol*'e göre *keto* şeklinin bağlı çokluğu, IR ya da NMR spektroskopisi yardımıyla ölçülebilir. Basit aldehit ve ketonların çoğu öncelikle keto şeklinde bulunmaktadır.

Salisilaldehit ve türevlerinin primer aminlerle kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan Schiff bazları farklı tautomerik dengeler meydana getirmektedir (Şekil 2.4) [24]. Spektrofotometrik olarak yapılan bu çalışmalarda, ketoenamin ve enolimin türlerinin yüzdesinin çözücü polaritesine bağlı olarak değiştiği ve düşük polaritedeki çözücülerde, polar enolaminin tautomerisinin daha fazla bulunduğu ispatlanmıştır [25-28]. Su ve dimetilformamid gibi daha yüksek dielektrik sabitine sahip çözücülerde ise ketoenamin türleri baskındır. Schiff bazlarının spektrofotometrik olarak yapı aydınlatılması, tautomerik dengeler esas alınarak yapılmaktadır [23].



Şekil 2.4. Schiff bazlarının ketoenamin-enolimin tautomerleri

Bu bileşiklerdeki tautomerleşme ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1961 yılında 1-hidroksinaftaldimin bileşiklerinde gösterildi [29]. Daha sonra 2-hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik aminlerden hazırlanan (Şekil 2.5) Schiff bazlarında yapılan çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın formunun kloroform gibi polar çözücülerde *keto*, apolar çözücülerde ise *fenol* formunun olduğu UV ve ¹H-NMR spektroskopik yöntemleri ile bulundu [30,31]. *Keto* formunun polar çözücüde baskın form olduğu, polar çözücüde alınan UV spektrumunda 400 nm'den büyük dalga boylarında yeni bir absorpsiyon bandının oluşması ile de gözlenmiştir [27,31]. 1-(N-fenilformimidol)-2-naftol bileşiğinin mutlak alkolde alınan UV spektrumunda 430-480 nm arasında absorpsiyon bandı gözlenmiş, sikloheksanda alınan UV spektrumunda ise 430-480 nm arasındaki absorpsiyon bandının kaybolduğu ve 350-400 nm arasında yeni bir absorpsiyon bandının oluştuğu gözlenmiştir [31]. Tautomerleşme sonucu, naftalin halkasından birisinin aromatikliğini kaybetmesi, rezonans enerjisini 80-90 kJ/mol kadar azaltır [25].



Şekil 2.5. Schiff bazlarının keto-fenol tautomerleşmesi

2.1.10. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

Orto pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehytlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı ($O-H\cdots N$ veya $O\cdots H-N$) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı süstitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehytin türüne bağlıdır [32].

Salisilaldimin komplekslerinin X-ışınları kristallografisi ile yapılarının aydınlatılması konusunda pek çok çalışma yapılmasına rağmen serbest ligandları oldukça az çalışılmıştır. Benzer bileşik olan 2-hidroksi-1-naftaldimin bileşiklerinde yapılan çalışmalarda [28,32,33] çok kuvvetli $O-H\cdots N$ şeklinde (Bağ uzunluğu $1,936 \text{ Å}$) hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak bileşik keto formuna kaymaktadır. *Enol*-imin formunda C-O bağının uzunluğu $1,362 \text{ Å}$ iken *keto*-amin formunda C=O bağının uzunluğu $1,222 \text{ Å}$ bulunmuştur. Ayrıca bu etkiden dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı görülmüştür [32].

Hidrojen bağının varlığı IR, $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik yöntemleri ile de bulunmuştur. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm^{-1} de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde $2300-3300 \text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir [34].

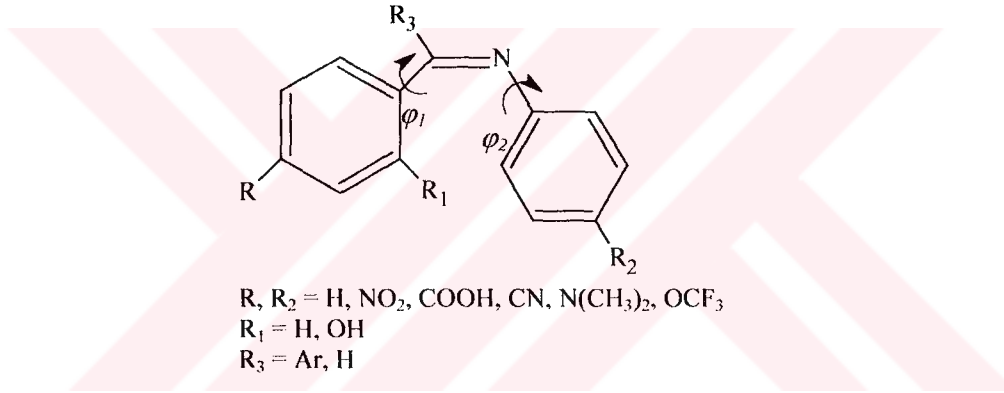
Schiff bazlarındaki $O-H\cdots N$ hidrojen bağının varlığı, orto süstitüe OH grubu bulunduran ve bulundurmayan bir seri Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ile baziklikleri karşılaştırılarak bulunmuştur [35]. Bu seride orto hidroksi aromatik aldehyt ve orto hidroksi aromatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında hidrojen bağlarının iki OH grubu arasında $O-H\cdots O$ şeklinde olduğu ve OH grubu bulundurmayan Schiff bazları ile aynı veya yakın bazik özelliğe sahip olduğu görülmüştür. $O-H\cdots N$ hidrojen bağı oluşturan tek OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise yarı nötralizasyon potansiyel değerinin büyüdüğü yani iki

OH grubu bulunduran ve hiç bulundurmeyen Schiff bazlarına göre bazlık kuvvetinin azaldığı gözlenmiştir.

Molekül içi hidrojen bağının oluşmasıyla beşli yada altılı yalancı (pseudo) halka oluşmaktadır. Altılı halkanın, beşli olana göre daha kuvvetli olduğu sonucu spektroskopik olarak bulunmuştur [36].

2.1.11. Schiff Bazlarının Stereokimyası

Schiff bazlarının enerjetik olarak tercih edilen konformasyonu düzlemsel olmayan konformasyonudur. Şekil 2.6'de gösterildiği gibi N-Ar süstitüe olanlar genellikle C=N düzlemi ile φ_2 açısı ile döndürülmüş iken, aldehit aromatik halkalı azometin grubu ile aynı konumdadır ($\varphi_1=0^\circ$). Bu konformasyon kuantum mekaniği hesaplamaları ile de doğrulanmıştır [36].



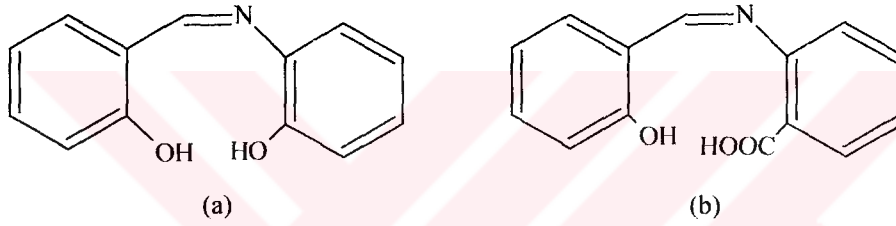
Şekil 2.6. Schiff bazlarının tercih edilen konformasyonu

Schiff bazlarının düzlemsel olmayan yapıları sterik ve elektronik etkilerin toplamı ile hesaplanabilmektedir. Örneğin amin tarafındaki R₂ grubu (Şekil 2.6) elektron çekici bir grup ise φ_2 açısı büyümekte, elektron verici ise φ_2 açısı küçülmektedir. Orto hidroksi süstitüe olanlarda OH grubu molekülün konformasyonuna az bir etki etmektedir. Örneğin N-fenilbenzaldiminde ($R = R_1 = R_2 = R_3 = H$) φ_2 açısı 55.2° iken, N-fenilsalisilaldimin de ($R = R_2 = R_3 = H$, $R_1 = OH$) açı 49° bulunmuştur. Bu açı katı halde ve çözeltide pek değişmemektedir. N-fenil-2-hidroksi-1-naftaldimin için kristalde 41.3° iken, dioksan çözeltisinde 48° olarak ölçülmüştür. Schiff bazlarının yapılarını tautomerik transformasyonlar ve farklı tiplerde oluşan hidrojen bağları belirlemektedir [36].

2.1.12. Schiff Bazlarının Koordine Edici Yetenekleri

Schiff bazlarının içerdiği azometin grubunun N atomunun koordine edici özelliği komplekslerin oluşumunda rol oynar. Aromatik aldehytlerin *orto* mevkiinde asidik grupların varlığı koordinasyon bileşimini kararlı kılar. Örneğin, Salisilaldiminler ve türevlerinin kompleksleri iyi bilinen ve üzerinde çok çalışılmış olan komplekslerdir. Aminin özelliklerine ve yapısına bağlı olarak oluşan 6 üyeli halkalı şelatların kararlılığı değişir.

Aromatik monoaminlerde özellikle *orto* mevkiinde asidik protona sahip gruplar varsa 1:1, L:M kompleksi oluşabilir ve metalin koordinasyonu metale bağlı olarak su molekülü veya iyonlar tarafından doldurulabilir. Dolayısıyla, nötral kompleksler oluşabilir. Salisilaldehit ile *o*-aminofenol (a) veya *o*-aminobenzoik asit (b) ile olan komplekslerinin oluşumunda olduğu gibidir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Aminofenol ve *o*-aminobenzoik asit'ten elde edilen Schiff bazları

Diaminlerle elde edilen Schiff bazları için genellikle etilendiamin, propilendiamin, *p*-fenilendiamin, *o*-fenilendiamin gibi aminlerden faydalanılmıştır. Ele geçen Schiff bazları genelde simetrik yapıdadır ve metalin 2 koordinasyon sayısı 2 adet imin azotu tarafından doldurulur. Salen, etilendiamin ve Salisilaldehit arasındaki kondenzasyonundan oluşan bilinen bir Schiff bazıdır ve Fe, Co kompleksleri üzerinde çok çalışılmıştır [37,38].

2.1.13. 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 [39-42]. Ayrıca Salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-R ve N-Ar salisilidenaminler çok komplike bir sistem olan pridoksal ve B₁ vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı bir modeldir [43].

Kemoterapik özelliği nedeniyle ilaç sanayinde ve endüstride kullanma alanının olduğu bilinmektedir. Özellikleri arasında en çok durulanı biyolojik sistemlerdeki aktiviteleridir. Biyolojik aktivitelerinin nedeninin eser elementlerle yaptıkları şelatlardan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak; çok geniş farmakolojik aktiviteye sahiptirler [15,44].

Schiff Bazları, genelde renkli ve saydam katılardır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilmektedir. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılabilmektedir. 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 [45,46]. Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı olarak da kullanılabilmektedir. 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 bulunabilmektedir [15].

Salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondenzasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazları metal deaktivatörü olarak kullanılır. Polysiloksan ve PVC'nin kararlılığı için disalisilidenpropilendiamin kullanılmaktadır ve aynı zamanda bu Schiff bazının nikel şelatının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu rapor edilmiştir [47].

2.2. Schiff Bazlarının Metal kompleksleri

2.2.1. 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 π orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d -metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuç da; azot atomunun da bulunduğu bu grup hem σ donör hem de π donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının 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 [15].

Schiff bazı-metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar spektrofotometrik olarak yapılmıştır [42]. 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 [39].

Amin veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler [40]. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir [48].

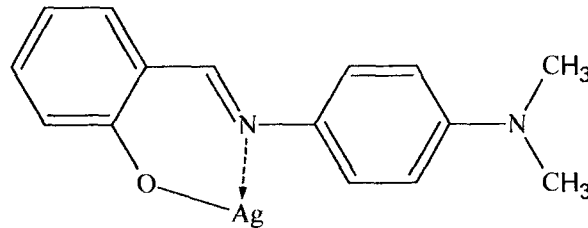
Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları düzlemsel, tetragonal, tetrahedral veya oktahedral geometrilerde olabilmektedir.

2.2.2. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması

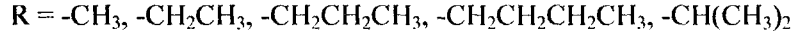
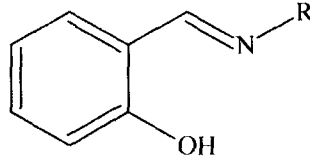
Schiff bazlarının metal komplekslerinin sınıflandırılması bileşiğin sahip olduğu donör atomlar dikkate alınarak yapılır. Buna göre en çok rastlanan metal kompleksleri; N-O, O-N-O, O-N-S, N-N-O, O-N-N-O, N-N-N-N donör atom sistemine sahip olanlardır. Bu türden Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerine ait örnekler aşağıda gösterilmiştir.

N-O Tipi Schiff Bazları:

Salisilaldehit ile *p*-N,N'-dimetilanilin'in oluşturduğu N-O tipindeki Schiff bazı bidentattır ve Ag⁺ iyonu ile 1:1 kompleks oluşturur [49].

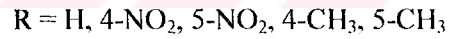
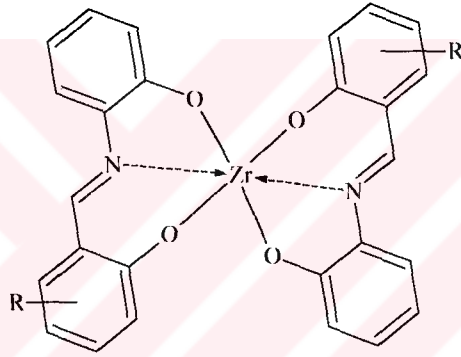


Primer aminler ile Salisilaldehitin oluşturduğu Schiff bazları da bidentat özellikte olup bu türdendir.



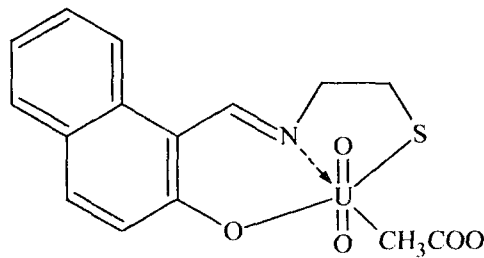
O-N-O Tipi Schiff Bazıları:

o-Hidroksianilin ile Salisilaldehitden türeyen Schiff bazı tridentat koordinasyon özelliğindedir. Zirkonyum metali ile 2:1 oranında reaksiyon vererek kompleks oluşturur. Zirkonyum kompleksinin tahmin edilen geometrisi aşağıdadır. *o*-aminobenzil alkol ile salisilaldehitten oluşan Schiff bazı da tridentattır. Cu^{12} iyonu ile CuL_2 şeklinde kompleks oluşturur. Kompleksin yapısı Zr şelatına benzer [50].



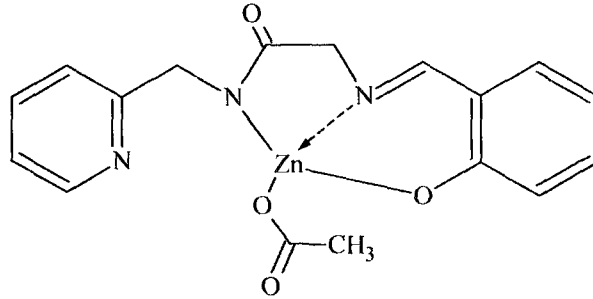
O-N-S Tipi Ligandların Kompleksleri:

2-Hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoetantiolden oluşan tridentat ve dibazik özellik taşıyan Schiff bazı bu gruba örnek verilebilir. 2-aminoetantiol ile 2-hidroksi-1-naftaldehit'in 1:1 kondenzasyonundan oluşan Schiff bazının $UO_2(VI)$ kompleksinin kapalı formülü de $UO_2L \cdot CH_3COO$ gibidir [51].



N-N-O Tipi Ligandların Kompleksleri:

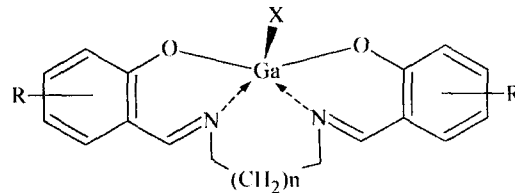
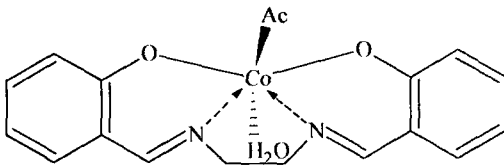
N-(glisil)- α -picolilamin ile Salisilaldehitten oluşan ürün N-(salisilideniminoaset)- α -picolil bileşiğinin bir Zn^{+2} tuzu ile verdiği şelat N-N-O tipi Schiff bazı komplekslerine örnektir [52].



N,N'-dialkil-substitüe diaminler ile salisilaldehit tridentat Schiff bazları oluşturur. Schiff bazının yapısı $n=2, 3$ ve $R = -CH_3, -C_2H_5$ olmak üzere $o-HOC_6H_4CH:N(CH_2)_nNR$ şeklindedir. Bu bileşiğin Rh^{+1} kompleksi pentakoordinat özelliğindedir [53].

O-N-N-O Tipi Ligandların Kompleksleri:

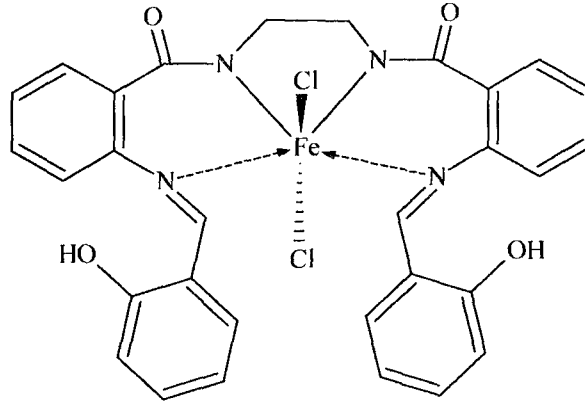
Süstitüe Salisilaldehitten türeyen Schiff bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi salen'dir. Etilendiamin ile Salisilaldehitin kondenzasyon ürünü olan salen, Co^{+2} ile Asetohidrato N,N'-etilenbis(salisilideniminato)kobalt(III) kompleksini verir. Bu bileşiklerin hemen hepsi tetradentat özellik gösterir ve d-elementleri dışındaki bazı metallerle de kompleksler oluşturabilir. Örneğin, Ga^{+3} iyonu ile 1:1 şelat verir [54].



$$n = 0, 1, 2, X = Cl^-, NO_3^-$$

N-N-N-N Tipi Ligand Kompleksleri:

Bu gruba N,N'-bis(2-aminobenzoil)etilendiamin ile Salisilaldehitten oluşan N,N'-bis(2-salisilideniminobenzoil)etilendiamin'in Fe^{+2} kompleksi örnek olarak verilebilir [55].



2.2.3. Schiff Bazı Komplekslerinin Biyolojik Aktiviteleri

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.

Schiff bazları biyolojik sistemler için oldukça önemli bileşiklerdendir. Gerek organizma için önemli α -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 [56].

Salisilaldehit ile 2-sübstitüe anilinlerden türeyen Schiff bazları ve Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} iyonlarını içeren metal şelatlarının antiülser etki gösterdiği bilinmektedir [57]. Salisilaldehit ve 2,4-dihidroksibenzaldehitin glisin ve L-alaninden oluşan Schiff bazlarının Cu, Ni, Zn ve Co iyonları ile oluşturdukları ML (H_2L = Schiff bazı) ve $NiL(H_2O)$ kompleksinin antitümör aktiviteleri floresans spektroskopisi ile belirlendiğinde en fazla aktiviteye Ni^{+2} kompleksinin sahip olduğu görülmüştür. Kompleksler için antitümör aktivite sıralaması $Ni > Cu > Zn > Co$ şeklindedir [15].

Ayrıca Salisilaldehit'in L-alanin, L-asparagin ve L-histidin ile oluşturduğu Schiff bazları ve bu Schiff bazlarının Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ve 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 [58].

Bir çok Schiff bazı metal kompleksinin mikroorganizmalar üzerindeki tesirleri bilinmektedir. Bunlardan; 2-klorobenzaldehit ve glisinden türeyen Cu^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2}

komplekslerinin antifungal aktivitelerini ölçen testlerin sonucunda bu bileşiklerin *gypseum*, *floccosum*, *canis* ve *rubrum* mantarlarına engel oldukları gösterilmiştir [59].

2-hidroksi-1-naftaldehit ile benzaldehitin aminoasitlerle oluşturduğu Schiff bazlarının organo-kalay(IV) kompleksleri laboratuvar ortamında bakterilere [*Streptococcus faecalis*, *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* ve *Penicilin resistance*] ve mantarlara [*Candida albicans*, *Cryptococcus neoformans*, *Sporotrichum schenckii*, *Trichophyton mentagrophytes* ve *Aspergillus fumigatus*] karşı test edilerek aktif davrandıkları görülmüştür [60].

2-Salisilhidrazonbenzotiazol Schiff bazı Germanyum metali ile 2:1 oranında birleşerek oluşturduğu kompleksin antifungal ve antibakteriyel özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir [61]. 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 [62].

Piridin-2-aldehit, furfuraldehit, tiyofen-2-aldehit ve indol-3-karbaldehit ile 2-mercaptoanilinden türeyen benzotiazolinlerin *Helmenthosporeum gramineum* ve *Rhizopus oryzae*'ye karşı antifungal etkileri test edilmiştir [63].

N,N'-o-fenilenbis(Salisilaldimin)'in Mn^{12} kompleksinin *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* bakterileri üzerinde antibakteriyel özellikleri olduğu saptanmıştır. Ayrıca *Aspergillus niger* üzerinde 37 °C'de antifungal aktivitesinin varlığı da belirlenmiştir [64].

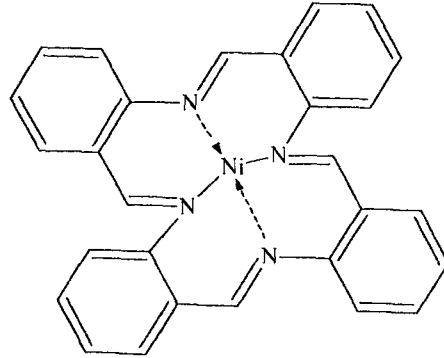
2.2.4. Schiff Bazlarının Sentezinde Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri

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 α -diketonlarla kondenzasyonu Schiff bazı verecek şekilde olurken, metal iyonları bulunmadığı takdirde α -diiminler polimerik kondenzasyon ürünlerine dönüşürler.

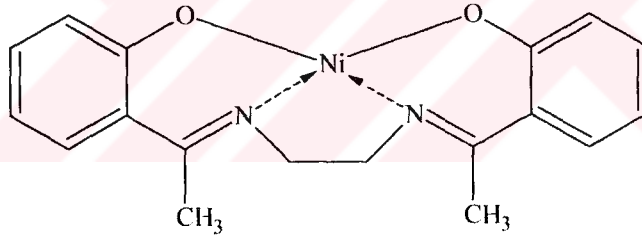
Burada metal iyonları, reaksiyon yönlendirici ve stereokimyasal seçici rol oynamaktadır. Metal iyonları ligandları kompleks oluşturacak şekilde bir araya getirip, reaksiyonu o yönde yönlendirmektedir. Bu tür reaksiyonlar kimyada kinetik template reaksiyonları olarak bilinir ve organik kimyada büyük halkalı bileşiklerin sentezinde kullanılabilirler.

Örnek olarak; *o*-aminobenzaldehit'in kendi kendine kondenzasyonu bir trimer verdiği halde, metal iyonları varlığında dört dişli (tetradentat) makrosiklik bir bileşik meydana getirir (Şekil. 2.8).



Şekil 2.8. *o*-Aminobenzaldehit'in kondenzasyon ürününün oluşturduğu Ni¹² kompleksi

Benzer metal iyonu yönlendirmesi, β -diketonların, Salisilaldehit tipi bileşiklerin ve *o*-hidroksiasetofenonun bis(etilendiamin)nikel(II) klorür kompleksi ile yapılan reaksiyonlarında da ortaya çıkar (Şekil. 2.9) [15].



Şekil 2.9. *o*-Hidroksiasetofenon'un bis(etilendiamin)nikel(II) kompleksi

2.2.5. Schiff Bazlarında Metal-Şelat Komplekslerinin Sentezi

MN₂O₂ veya MN₄ 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.

Ayrıca, metallerin susuz ortamda anodik yükseltgenme temeline dayanan elektrokimyasal yöntemle de kompleksler sentezlenebilmektedir. Bu yöntemle birçok Salisilaldiminato bis-şelat kompleksleri hazırlanmıştır. Metal asetatlar, alkoldeki

çözünürlüklerinden ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturdıklarından dolayı en uygun reaktantlardır. Metal nitrat ve klorürlerinin kullanımı, ligand çözeltisi önce NaOH veya KOH ile muamele edildikten sonra mümkün olmaktadır [29,36].

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

2.2.6. Schiff Bazlarında Metal-Şelat Komplekslerinin Stereokimyası

Dörtlü koordine metal şelatları düzlemsel (*cis* veya *trans*) ve tetrahedral yapı oluştururlar. Yapının hangi geometride olduğu büyük ölçüde azota bağlı olan R grubuna bağlıdır. Eğer R grubu geniş hacimli ise düzlemsel geometrinin kararlılığı azalır. Schiff bazı komplekslerinin tetrahedral yapı oluşturma dereceleri, aynı sterik çevreye sahip ligandlarda, $Be > Cd > Zn > Fe > Co > Ni = Cu > Cr > Pd$ şeklindedir.

Özellikle Ni^{+2} ve Co^{+2} gibi bazı geçiş metali komplekslerinin çözeltide, düzlemsel ve tetrahedral yapı arasındaki enerji farkı düşük olduğundan düzlemsel = tetrahedral dengesi mevcuttur. Katı halde ise bozuk düzlemsel veya yalancı tetrahedral yapıdadır. Quantum mekaniği hesaplamalarında, düzlemsel yapı ile tetrahedral yapı arasındaki enerji farkı, elektronegativitesi düşük metallerle ve elektronegativitesi yüksek donör atomlardan hazırlanan komplekslerde azalmaktadır [29].

2.2.7. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları

Sübstitüe *o*-hidroksi anilinin salisilaldehit ile elde edilen Schiff bazı ligandının Zr kompleksinin tekstil materyali boyayabilme özelliği incelenmiştir. Kompleksin termal kararlılığının iyi derecede olduğu görülmüştür. Polistiren reçinelerin boyanmasında sarı yada turuncu renk elde edilmiştir. Boyanmış reçine üzerindeki boyanın ısı ve ışığa karşı dayanıklılığının iyi olduğu belirlenmiştir. Salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondenzasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazlarının nikel şelatlarının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu rapor edilmiştir [47].

Schiff bazının silisyum kompleksinin termal kararlılığının zirkonyuma göre çok daha iyi derecede olduğu görülmüştür [15].

2-Hidroksi-1-naftaldehit ile 2-amino-5-nitrofenolün glikol yada glikoleter içerisindeki reaksiyonundan oluşan Schiff bazının Cr^{+3} kompleksi boya sanayinde çok kullanılmaktadır [65]. N-2-hidroksi-1-naftilmetiliden-2-hidroksi-5-R-sübstitüe anilinin silisyum ve titan kompleksleri

(ML₂) tekstil boyası olarak kullanılır. Silisyum kompleksinin termal kararlılığı Titanyumdan çok daha iyi seviyededir [15].

Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu taktirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstilde boyar madde olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [66,67]. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında [68], bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak [69] kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında [70], polimer teknolojisinde polimerler için antistatik madde olarak [71] ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak sanayiinde, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde [15] ve daha birçok sanayii dalında kullanılırlar.

2.3. 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.

IKAWA, M., (1954): Piridoksal ve bazı aminoasitlerin tepkimeye sokulup ardından indirgenmesi sonucu oluşan ürünlerin, piridoksal yerine salisilaldehit ve naftaldehit türevleri kullanıldığında değişip değişmediğini incelemişlerdir. Bu incelemelerinden aromatik halkada nitro grupları içeren salisilaldehit türevlerinin kullanılmasının uygun olduğunu söylemişlerdir [72].

METZLER, D.E., (1954): Piridinkarboksaldehit türevlerinin glutamik asit ve serin amino asitler ile Schiff bazları oluşturduğunu söylemişler ve ortamda metal iyonlarının bulunması ile daha kararlı şelat yapılarının meydana geldiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca rasemleme, dekarboksilasyon, transaminasyon ve amino asitin β -sübstitüenti ile birlikte α -hidrojeninin ayrılması olayları ile ilgili mekanizmaların kompleks ürün üzerinden yürüdüğünü söylemişlerdir [73].

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 [74].

CHRISTENSEN, N.H., (1958): Glisin, alanin, valin ve lösin amino asitlerinin oluşturduğu dipeptit ve tripeptitlerin piridoksal ile verdiği Schiff bazlarını elde etmiştir. Schiff bazlarının protonlanma sabitlerini sulu ortamda spektroskopik olarak belirlemiştir, asidik ve bazik grupların hangi pH'larda daha kararlı olduğunu incelemiştir [75].

MATEI, I., (1959): 2-Kloro-6-aminobenzotiyazol ile azofenilizotiyosiyonatlardan yeni Schiff bazları sentezleyerek yapılarını tayin ettikten sonra antitüberkuloz etkilerini araştırmışlardır [76].

HEINERT, D., (1963): Bu çalışmada araştırmacılar piridoksal türevi olan aldehitler ile, piridoksal türevi olmayan aldehitlerin amino asitlerle verdiği Schiff bazlarının potasyum tuzlarını elde ederek verimlerini karşılaştırmışlardır. Piridoksal türevi olmayan aldehitlerden hazırlanan Schiff bazları daha yüksek verimle elde edilmiştir. Yine aynı çalışmada Schiff bazlarında görülen imin ve enamin tautomerisini incelemişler ve genellikle enamin yapısının meydana geldiğini açıklamışlardır [77].

HISKEY, R.G., (1963): Aldehit olarak para sübtitüe benzaldehit türevleri ile amino asit olarak glisin, alanin, valin, fenilalanin, sistin, serin v.s kullanılarak alkollü ortamda Schiff bazlarının sodyum tuzlarını sentezlemişlerdir [78].

LANDIVITTORY, R., (1963): 2-Etil-3-formilbenzofuranın 2-aminopiridin türevleri ile Schiff bazlarını sentezlemişler ve yapılarını aydınlattıktan sonra toksik etkilerini incelemişlerdir [79].

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 [80].

LAPITSKII, G.A., (1967): 2,4,6-Oktatrien-1,8-dikarboksaldehit ile *o*-, *m*-, *p*-, diaminobenzen türevlerinden polimerik Schiff bazlarını sentezlemişler ve aktivasyon enerjilerini hesaplamışlardır [81].

OSIPOV, O.A., (1967): Sübtitüe salisilaldehitlerle 2-aminopiridin'den elde edilen Schiff bazlarının Cu^{+2} komplekslerinin fotokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Cu^{+2} komplekslerinin tetrahedral ve piramidal yapıya sahip olduğunu söylemişlerdir [82].

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 [83].

WEUFFEN, W., (1967): Nikotinoloksibenzaldehitin çeşitli türevleri ile anilin, 4-kloranilin ve 4-rodananilin'den Schiff bazlarını sentezlemişler ve bunların bakteriyel ve fungal etkilerini incelemişlerdir [84].

RUDOLF, K., (1968): 5-Nitro-2-furfural ile 5-aminobenzimidazollerin türevlerinden hazırladıkları Schiff bazlarının UV spektrumlarında süstitüent etkisini incelemişlerdir [85].

THERIOT, L.S., (1969): N-Salisilidenamino asitlerin VO(IV) komplekslerini sentezlemişler ve üçgen çift piramit yapının meydana geldiğini açıklamışlardır [86].

THERIOT, L.S., (1969): N-Salisilidenamino asitlerin VO(IV) komplekslerini sentezledikten sonra magnetik özelliğinin sıcaklıkla değiştiğini açıklayarak sıcaklığın etkisi ile dimerik kare düzlem ve diyamagnetik bir yapının meydana geldiğini söylemişlerdir [87].

YAMADA, S., (1969): Süstitüe salisilaldehitlerle 2-aminopiridin'den elde edilen Schiff bazlarının Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} ve Pd^{+2} komplekslerini sentezleyerek Cu^{+2} komplekslerinin düzlemsel konfigürasyona sahip olduğunu göstermişlerdir [88].

RICHARDSON, M.F., (1970): Hekzafloroasetilaseton tuzu ile etilendiaminden elde ettikleri Schiff bazının Cu^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir [89].

WEINSTEIN, G.N., (1970): L-amino asitlerden glisin, alanin ve fenilalanin'in nitrosalisilaldehit ve 3-hidroksipiridinkarboksaldehit türevlerinden çözelti ortamında oluşturulan Schiff bazlarına metal tuzunun eklenmesi ile Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerini elde etmişlerdir. Ayrıca Cu^{+2} komplekslerinin 4 tanesinin bazik ortamdaki rasemleme hızlarını spektrofotometrik olarak incelemişlerdir [90].

BIRADAR, N.S., (1971): Sn^{+4} ün iki dişli Schiff bazı komplekslerini sentezlemişlerdir. Komplekslerin oktahedral yapıda olduğunu göstermişlerdir. Analitiksel veriler metal:ligand oranının 1:2 olduğunu ve sentezlenen komplekslerin DMF çözeltisinde elektrolit olmadığını göstermiştir [91].

PASINI, A., (1972): Salisilaldehit'in etilendiamin, propilendiamin, bütandiamin, sikloheksandiamin ve stilbenediamin ile reaksiyonundan N,N'-diamin yapısındaki Schiff bazlarını sentezlemişler ve bu ligandların uranil metali ile komplekslerini hazırlamışlardır [92].

HEYMAN, L.E., (1973): Pirrol-2-aldehit ve dipropilenetriaminden türetilmiş Schiff bazı ligandı içeren karedüzlem Ni^{+2} kompleksinin kimyasal ve fiziksel özelliklerini araştırmışlardır [93].

TANAKA, M., (1974): 3-Formilsalisik asitin alkilaminlerle kondenzasyonundan elde ettikleri Schiff bazlarının binükleer Cu^{+2} ve Ni^{+2} komplekslerini sentezleyerek bu bileşiklerin çeşitli özelliklerini incelemişlerdir. Cu^{+2} kompleksinin magnetik moment değerinin çok düşük olması dimerik olduğunu göstermiştir. İki, üç veya dört su molekülü içeren Ni^{+2} komplekslerinin

oda sıcaklığındaki magnetik moment değerleri ise bu bileşiklerin oktahedral yapıda olduğunu göstermiştir [94].

KUDER, J.E., (1975): Salisilaldehit ile anilin halkasında çeşitli süstitüentler taşıyan Salisilaldehit anilleri sentezlemişlerdir. Bu imin bileşiklerinin polografi ve siklik voltametre ile asetonitrilde elektrokimyasal çalışmalarını yapmışlardır [95].

CHAUDHARI, D.T., (1976): Sekiz farklı süstitüe grup içeren 4-N,N-bis(3-kloropropil aminobenzaldehitler ile anilin türevlerinden elde edilen 21 adet Schiff bazının kanser önleyici özelliklerini incelemişler ve bazı kanser türlerine karşı etkili olduğunu ifade etmişlerdir [96].

ISSAA, I., (1976): Bazı hidroksi aromatik aldehitlerin benzilamin ile oluşturduğu Schiff bazlarının pKa'larını polarografik olarak belirlemişler ve süstitüentin pKa'ya olan etkisini araştırmışlardır [97].

SYAMAL, A., (1977): 5-Klorsalisilaldehit ve 5-bromsalisilaldehit ile anilinden türemiş çift dişli monobazik N ve O donör atomu içeren Schiff bazlarının VO(IV) komplekslerinin manyetik ve spektral özelliklerini incelemişlerdir. Komplekslerin kare-piramidal yapıda olduklarını önermişlerdir [98].

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 [99].

NAKAO, Y., (1979): 2-Piridinkarbaldehit yada salisilaldehit ve histaminden türetilmiş Schiff bazları ile Cu^{+2} iyonlarının asidik ve bazik çözeltilerdeki reaksiyonlarını araştırmışlardır. Cu^{+2} komplekslerinin asitli çözeltilerdeki reaksiyonlarda mononükleer kompleks ve bazik çözeltilerdeki reaksiyonlarda tetranükleer kompleks yapısında olduğunu söylemişlerdir [100].

SYAMAL, A., (1980): Etanolamin ile salisilaldehit, 5-klorsalisilaldehit, 5-bromsalisilaldehit, 5-nitrosalisilaldehit, 3-metoksisalisilaldehit, 4-metoksisalisilaldehit, 5-metoksisalisilaldehit, 3-etoksisalisilaldehit, 3,5-diklorsalisilaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit'den türemiş Schiff bazlarını ve bunların yeni ZrO(IV) komplekslerini sentezlemişlerdir. Komplekslerin yedi koordinasyonlu ZrOL_2 yapısında olduklarını önermişlerdir [101].

GOSDEN, C., (1981): Protonsuz çözücülerde, makrosiklik halkalı karedüzlem Ni^{+2} Schiff bazı komplekslerini elektrokimyasal yünden incelemişlerdir [102].

BIEDCHARRETON, C., (1982): Çözünabilen ve çözünemeyen polimerik Schiff bazlarını ve bu polimerik ligandların Co^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} metalleri ile komplekslerini sentezlemişlerdir [103]. **ABATE, L., (1983):** Schiff bazları ile birçok karışık penta koordine

uranil komplekslerinin termal bozunmalarını incelemişlerdir. Ayrıca ligand ve komplekslerin kimyasal ayrışma entalpisi ve aktivasyon enerjisi değerlerini hesaplamışlardır [104].

ADAMS, H., (1984): 1,2-Diaminoetan, pentan, 2,4-dion ve 2-pirolkarboksaldehitten simetrik olmayan yeni Schiff bazlarını üretmişler ve bu Schiff bazlarının Cu^{+2} ve Ni^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir. Ni^{+2} kompleksinin kristal yapısının monoklinik ve Cu^{+2} kompleksinin yapısının izomorf olduğunu söylemişlerdir. Her iki yapıda da metallerin kare düzlem koordinasyon geometrisine uyduğunu ve uzun moleküller arası temasların zayıf oligomerleşmeye yol açtığını belirlemişlerdir [105].

OVCHINNIKOV, I.V., (1984): Sübstitüe aromatik aldehit ile sübstitüe aromatik primer aminden meydana gelen imin bileşiklerini sentezleyerek, bunların Cu^{+2} komplekslerini hazırlamışlardır [106].

TAN, S.F., (1984): Dihidroasetikasit'in diaminler, aminoasitler, aminofenoller ve aminoalkoller ile reaksiyonundan 3 ve 4 dişli Schiff bazlarını sentezlemişlerdir. Daha sonra bu ligandların Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Pd^{+2} şelatlarını hazırlamışlardır. Sentezlenen bu metal şelatların fungisidal özelliklerini incelemişlerdir [107].

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. Bu komplekslerde Schiff bazları üç dişli ligandlar gibi davranarak koordinasyonun O-N-O donör sistemiyle gerçekleştiğini söylemişlerdir. Kompleksler değişik reaksiyon ortamlarında 1:1 ve 1:2 metal:ligand oranında sentezlenmiş ve sentezlenen komplekslerin monomer yapıda, elektrolit olmadığını ve diamagnetik olduğunu tespit etmişlerdir [108].

THAKER, B.T., (1986): Katekol ve 2,3-dihidroksi naftalin'in Cu^{+2} ve Ni^{+2} metalleriyle etilendiamin veya propilendiamin ile reaksiyonundan template etki ile sentezleri yapılmış, daha sonra bu bileşikler 2-hidroksi-1-naftaldehit'le reaksiyona sokularak Schiff bazı kompleksleri sentezlenmiştir. 2-Hidroksi-1-naftaldehit'in etilendiamin veya propilendiamin ile koordinasyonu sonucunda bidentat bir ligand gibi davrandığı tespit edilmiştir. Bunun yanında 2-hidroksi-1-naftaldehit üzerindeki hidroksil gruplarının koordinasyona katılmadığı belirlenmiştir [109].

VARSHNEY, A., (1986): Benzil'in alkoldeki çözeltisi asidik ortamda etilendiamin ve 1,2-propilendiamin ile reaksiyona sokularak Schiff bazı ligandları sentezlenmiş daha sonra bu ligandların Sn^{+2} ve Sn^{+4} kompleksleri yapılmıştır DMF'deki iletkenlik ölçümüyle elektrolit olmadıkları tespit edilmiştir. Rast Camphor metodu ile komplekslerin monomerik bir yapıda olduğu belirlenmiştir [110].

CARFAGNA, C., (1987): Salisilaldehitin 4-konumundaki hidroksi grubuna alifatik veya aromatik alkil gruplarını bağlayarak aldehit ve keton türevlerini sentezlemişler. Bunları

sübstitüe 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 [111].

RAI, H.C., (1987): 3-Hidroksiiminobütan-2-on ile anilin veya toluidinlerden sentezlenen Schiff bazlarının (HL), CuL_2 , $\text{M(HL)}_2\text{X}_2$ [$\text{M} = \text{Co}^{+2}$, Ni^{+2} , $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I , NO_3 , ClO_4] ve $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{X}_2$ [$\text{X} = \text{Cl}$, Br , NO_3 , ClO_4] tipinde çok sayıda komplekslerini sentezlemişlerdir [112].

AMER, S.A., (1988): 2-Hidroksi-1-naftaldehit ile alifatik diaminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazları ile V^{+3} ve VO(IV) iyonlarının komplekslerini hazırlayarak karakterize etmişlerdir. V^{+3} 'ün binükleer komplekslerinin bozulmuş oktahedral yapıda olduğunu tespit etmişlerdir. VO(IV) 'ün ise monomerik ve dimerik kompleksler oluşturduğu ve ligand köprüleri üzerinden polimerik yapılar meydana getirdiğini söylemişlerdir [113].

MOORE, J.S., (1988): Alkiloksi grubu içeren salisilaldehit türevleri ile etilendiamin'in reaksiyonundan elde edilen imin bileşiği ile Cu^{+2} tetradentat Schiff bazı komplekslerini içeren kopolimer oluşumu için kullanılan organometalik bileşikler sentezlemişlerdir [114].

PATEL, V.K., (1988): 7-Formil-8-hidroksikinolin'in çeşitli hidroksi keto türevleri ve etilendiamin ile reaksiyonundan Schiff bazlarını ve onların Cu^{+2} ve Ni^{+2} komplekslerini sentezlemişler ve antifungal çalışmalarını yapmışlardır. Schiff bazı komplekslerinin antifungal aktiviteleri, ligand üzerindeki hidroksil gruplarına bağlı olduğundan bu çalışmada fenil ve heterosiklik halka üzerinde hidroksil grubu ihtiva eden bileşikler kullanılmıştır. Sentezlenen bu komplekslerin antifungal çalışmaları sonucu patates, mısır ve buğdayın büyümesine etkili olabileceği belirtilmiştir [115].

ELSAIED, F.A., (1989): 2,6-Diaminopiridin, karbohidrazid ve 2,6-diamino-4-kloropridin'in (1:1) oranda 2-hidroksi-1-naftaldehit, 2,4-dihidroksibenzaldehit ve 2,6-diasetilpiridin ile katı fazdaki ısısal reaksiyonlarından Schiff bazı ligandları sentezlenmiştir. Ayrıca DTA değerlerinden her reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Bu çalışmayla katı fazdaki diamin bileşikleriyle yine aynı fazdaki keto bileşiklerinin reaksiyonundan Schiff bazlarının sentezlenebileceği gösterilmiştir [116].

ZARZA, P.M., (1989): İndol grubu içeren Schiff bazları ile Co^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} komplekslerinin analitik, spektroskopik ve magnetik çalışmalarını yapmışlardır. Co^{+2} komplekslerinin oktahedral, Ni^{+2} ve Cu^{+2} komplekslerinin ise MO_2N_2 tipinde *trans*-düzlemsel geometride olduklarını ifade etmişlerdir [117].

AFILAKA, B.E., (1990): Aldehit (salisilaldehit ve *o*-hidroksiasetofenon)'in diamin (1,2-diaminoetan, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobütan ve 1,4-diaminobenzen) ile kondenzasyonundan 2:1 oranında ONNO donör atomlarına sahip dört dişli Schiff bazlarını

sentezlemişlerdir. Sentezlenen ligandların Pb^{+2} ile 1:1 oranında metal şelatlarını elde etmişler ve kompleksler için kare piramit yapıyı önermişlerdir [118].

CASELLATO, U., (1990): 2,3-Dihidroksibenzaldehit ile 1,5-diamino-3-azapentan ve 1,5-diamino-3-tiyapentan'ın kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazlarının $UO_2(VI)$ ile altı dişli binükleer komplekslerini hazırlamışlardır [119].

WU, Z.S., (1990): 4-Hidroksisalisilaldehit ve L-alanin'den oluşan Schiff bazının Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ve Co^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir. Schiff bazının üç dişli ligand olarak fonksiyon gösterdiği ve metal iyonuna fenolik oksijen, azometin azotu ve karboksilat oksijeni üzerinden koordine olduğu sonucuna varmışlardır. Co^{+2} kompleksleri dışında Cu^{+2} ve Ni^{+2} komplekslerinin *Ehrlich Ascites Carcinoma* virüsüne karşı antikanser aktivitesinin oldukça yüksek olduğunu fareler üzerinde yaptıkları deneylerle gözlemlemişlerdir [120].

AYAD, M.I., (1991): 2-Amino ve 3-aminopiridin ve türevlerinin salisilaldehit ve o-hidroksinaftaldehit ile kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazları ve onların Cu^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir. Elde edilen veriler iki tip kompleksin oluştuğunu, bunlardan birisinde metal:ligand oranının 1:1, diğesinde ise 1:2 olduğunu göstermiştir [121].

REDDY, K.P., (1991): 2-Hidroksibenzaldehit ile önce alkil veya alkiloksi halojenürleri etkileştirerek yeni aldehit ve keton türevlerini sentezlemişler ve bu maddeler ile süstitüe alifatik ve aromatik primer aminden meydana gelen imin bileşiklerini sentezleyerek bunların Cu^{+2} komplekslerini hazırlamışlardır [122].

ALLAN, J.R., (1992): Mangan, kobalt, nikel ve bakırın 3-piridinaldoksım ile klorlu komplekslerini sentezlemişlerdir. Bileşiklerin termal davranışları TG ve DTA ile araştırılarak bozunma eğrileri incelenmiştir. Bu bileşiklerin bozunma eğrileri, bileşiklerin metal halojenüre dönüşmeden evvel bir ara ürün oluşturduğunu göstermiştir. Metal halojenüre dönüşen kompleksler son olarak bu kompleksleri oluşturan metallerin oksitlerine dönüşür. Bu çalışmada mangan kompleksleri diğerlerinden farklı bir bozunmaya uğrayarak önce ligandlarını kaybedip daha sonra metal halojenüre dönüşen bileşik, bozunmasını halojenürünü de kaybederek metal oxide dönüşümü ile tamamlamaktadır [123].

RAMESH, K., (1992): N-(2-hidroksifenil)salisilidenamin ve onun süstitüe türevlerinden oluşan Schiff bazları ile V^{+4} 'ün üç tane non-okso bis-şelat komplekslerini sentezlemişlerdir Cam-karbon çalışma elektroduyla DMF çözeltisi içerisinde yapılan periyodik voltametrik deneyler yaklaşık tersinirliği ortaya çıkarmıştır [124].

AGARWAL, R.K., (1993): 4-Metoksibenzaldehit, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, ve 4-aminoantipirinden türetilmiş Schiff bazlarını [4-[(N-4-metoksibenzaliden)amino]antipirin ve 4-[(N-4-hidroksi-3-metoksibenzaliden)amino]antipirin] sentezlemişler ve bu ligandlar ile genel formülü $[LnL_4](ClO_4)_3$ şeklinde olan yeni bir dizi Ln^{+3} perklorat komplekslerini hazırlamışlardır

Kompleksler için koordinasyon sayısı sekiz olan bir yapıya sahip olduklarını önermişlerdir [125].

BEKHEIT, M.M., (1993): İndol-2,3-dion ile 1,2-diamino etan ve 1,4-diaminobenzen'in kondenzasyonundan elde ettikleri Schiff bazlarıyla geçiş metal iyonlarının (Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , U^{+3}), metal şelatlarını sentezlemişlerdir. Elektronik spektrumlardan ve magnetik moment değerlerinden Co^{+2} komplekslerinin oktahedral yapıda olduğunu, Cu^{+2} komplekslerinin ise çok düşük magnetik moment değerlerine sahip olmalarından dolayı bu komplekslerin dimerik yapıda olduğunu söylemişlerdir [126].

EL-SAIED, F.A., (1993): Sn^{+4} , Ti^{+4} ve Hf^{+4} klorürlerinin salisiliden-4-aminoantipirin (HL^1), 5-klorosalisiliden-4-aminoantipirin (HL^2), 2,4-dihidroksibenziliden-4-aminoantipirin (HL^3), 2-hidroksi-1-naftiliden-4-aminoantipirin (HL^4) ve 2-hidroksiasetofenoniliden-4-aminoantipirin (HL^5) ligandları ile komplekslerini hazırlamışlardır. Analitik veriler ile HL^1 , HL^3 ve HL^4 ile Sn^{+4} 'ün metal komplekslerinin 1:1 oranında, HL^2 ile olan metal komplekslerinin ise 1:1 veya 1:2 molar oranlarında olabileceklerini söylemişlerdir. HL^5 ligandının sadece $\text{SnHL}^5\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{SnCl}_4$ yapısında binükleer kompleks oluşturduğunu, Ti^{+4} 'ün sadece genel formülü $[\text{Ti}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olan tek tip kompleks verdiğini ve Hf^{+4} 'ün ise $\text{HfHL}^3\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Hf}(\text{L}^5)_2\text{Cl}_2$ şeklinde kompleks verdiğini ifade etmişlerdir [127].

WU, Z.H., (1993): N-4-hidroksi-glisisilglisin ve N-o-vanilal-glisisilglisin Schiff bazları ile bunların Co^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligandın kompleks oluşturmak için merkez metal iyonuna amit azotu, fenolik oksijen ve karboksil oksijeni üzerinden koordine olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin antifungal aktivitelerini incelemişler ve bir çok kompleksin *Candida albicans* ve *Cryptococcus neoformans* bakterilerine karşı etkili olduğunu söylemişlerdir [128].

KRUGER, P.E., (1994): Beş dişli Schiff bazlarının Ni^{+2} ve Cu^{+2} ile teşkil ettiği binükleer komplekslerin sentezi, yapısı, magnetokimyası ve elektrokimyası incelenmiştir. Sentezlenen Cu^{+2} ve Ni^{+2} komplekslerinin yapısında ise $[\text{M}_2\text{L}(\text{pz})]$ bir μ -pirazolat (pz) köprü grubu ile bir μ -alkokso köprüsü mevcuttur. Ayrıca $[\text{Ni}_2\text{L}(\text{pz})]$ kompleksinin kristal yapısı incelenerek kompleksin karedüzlem yapıda olduğu gösterilmiştir [129].

DURACKOVA, Z., (1995): Aminobenzaldehitlerden türetilmiş Schiff bazları ile N-koordinasyonlu Cu^{+2} komplekslerinin DNA'nın sarmal zincirinin ayrılmasına etkisini incelemişlerdir. Komplekslerin kuvvetli kimyasal nükleaz olduklarını söylemişlerdir [130].

KÖKSAL, H., (1996) Binükleer kompleks teşkil edici tetradentat Schiff bazı içeren yeni bir seri Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Co^{+2} şelatlarını sentezlemişlerdir. Yapılan karakterizasyon, metal/ligand oranının 2:2 olduğunu ve ligandın C=N grubunun azot atomu ve fenolik oksijen atomu üzerinden koordinasyona girdiğini göstermiştir [131].

RASMUSSEN, J.C., (1996): N_2S_2 tipinde tetranükleer ve N-S tipinde bidentat Schiff bazı ligandlarından altı tane yeni tetranükleer Cu^{+1} komplekslerini sentezlemişlerdir [132].

JEJURKAR, C.R., (1997): Fenilbütazon ve *n*-aminofenol den türetilmiş iki organik Schiff bazı ligandlarını ve onların Cu^{+2} , Ni^{+2} , $VO(II)$ ve $UO_2(VI)$ metalleri ile sekiz tane komplekslerini sentezlemişlerdir. Ayrıca ligand ve komplekslerin antibakteriyel davranışları *E. Coli* bakterisine karşı incelenmiş ve uranyum ve vanadyum komplekslerinin antibakteriyel etki gösterdiklerini söylemişlerdir [133].

ALI, M.A., (1998): Genel formülü $[Ni(ONS)_2]$ şeklinde olan yeni Ni^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir. Burada kullanılan tridentat ONS tipi ligandlar, metilpruvat, *s*-metil ve *s*-benzilditiokarbozat'ın anyonik formudur. Komplekslerin altı koordinasyonlu ve oktahedral yapıda olduklarını söylemişlerdir. $[Ni(ONSMe)_2]$ kompleksinin kristal ve moleküler yapısını X-ışınları difraksiyonu kullanarak açıklamışlardır. Ni^{+2} komplekslerinin oksijen, azot ve kükürt atomları ile tridentat şelat oluşturarak oktahedral yapıda olduklarını söylemişlerdir [134].

XU, M.Y., (1998): Tris(2-aminoetil)amin'in 2:2 oranında 2,6-di-formil-4-bromo-fenol'le reaksiyonundan yeni bir Schiff bazı elde etmişlerdir. Daha sonra bu Schiff bazı, kadmiyum klorat hekzahidrat'la bir Schiff bazı kompleksi olarak sentezlenmiştir. Elde edilen bu kompleksin kristal yapısının X-ray metoduyla monoklinik bir yapıda olduğu tespit edilmiştir. İki mol Cd^{+2} iyonu ile ligandın fenoksi oksijeni atomları arasında köprüsel bağlar meydana gelmiştir. Her Cd^{+2} iyonu bir N_4O_2 tipli koordinasyon küresi içinde olup, trigonal bipiramidal yapı göstermiştir. Fenoksi oksijenlerin ve amino gruplarının koordinasyonu sonucu kompleksin kararlılığının arttığını termal çalışmalar sonucu söylemişlerdir [135].

EMARA, A.A.A., (1999): 3-[*o*-Aminofeniliminometil]-4-hidroksi-6-metil-2-kinolin'in asetilaseton ve salisilaldehit'le reaksiyonundan iki yeni Schiff bazı ve onların Cu^{+2} , Ni^{+2} , $UO_2(VI)$ ve Fe^{+3} kompleksleri sentezlenmiştir. Cu^{+2} ve Ni^{+2} kompleksleri sentezlenirken Cu^{+2} ve Ni^{+2} 'nin farklı tuzları da kullanılmıştır. Cu^{+2} ve Ni^{+2} kationlarının ligandlara N_2O_2 şeklinde koordine olduğu görülmüştür. Mononükleer Cu^{+2} kompleksleri kare-düzlem geometrik yapıda olduğu, binükleer Cu^{+2} komplekslerinin ise karedüzlem veya oktahedral geometrilerde olabileceği, diamagnetik Ni^{+2} komplekslerinin geometrilerinin kare-düzlem ve paramagnetik Ni^{+2} komplekslerinin geometrilerinin ise tetrahedral veya oktahedral olabileceğini söylemişlerdir. $UO_2(VI)$ ve Fe^{+3} iyonları, ligandların en dıştaki O-O atomlarıyla koordinasyona girmektedir. Asetilaseton'lu uranil komplekslerinde $UO_2(VI)$, iki mol ligandla reaksiyona girerken, salisilaldehit'li uranil komplekslerinde bir mol ligandla reaksiyona girmiştir. Binükleer Fe^{+3} komplekslerinde her Fe^{+3} kationuna sadece bir ligand molekülü bağlanıp ve iki Fe^{+3} kationu etrafında iki klor atomuyla köprü oluşturmaktadır. Uranil kompleksleri pentagonal bipiramidal iken Fe^{+3} kompleksleri oktahedral yapıdadır [136].

HERZFELD, R., (1999): Anilin [N-(2-hidroksi-1-naftiliden)anilin, N-(2-hidroksibenziliden)anilin ve N-(4-hidroksibenziliden)anilin] türevlerinin çeşitli çözücüler içerisinde absorpsiyon spektrumları alınıp çözücü etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada belirtilen ligandların keto-enol tautomer denge sabitleri, çözücülerin asitliği veya bazlılığını karakteristik parametrelerle tanımlamışlardır [137].

TÜMER, M., (1999): Çeşitli Schiff bazları ve 1,10-fenantrolin ile karışık ligandlı Cu^{+2} komplekslerini hazırlamışlardır. Schiff bazları bidentat ligandlar gibi davranmaktadır ve bazı ligandların Cu^{+2} kompleksleri binükleer yapıya sahiptir. Tüm kompleksler için elde edilen iletkenlik verileri bir eloktrilit için beklenen değerler ile uyuşmadığından elektrolitik özellik göstermemektedir. Bazı ligand ve komplekslerin antimikrobiyal aktiviteleri *Bacillus megaterium* ve *Candida tropicalis*'e karşı test edilmiştir [138].

PARR, J., (2000): 2-(Difenilfosfin)anilin ile aldehit [5-klorosalisilaldehit, 5-nitrosalisilaldehit, 5-bromsalisilaldehit, 5-metoksisalisilaldehit ve 3-metoksisalisilaldehit] kullanarak elde ettikleri Schiff bazı ligandlarının Ni^{+2} ve Pd^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir. Kristalografik çalışmalar sonucunda metal iyonlarının salisilaldehitin O ve N atomlarından ve difenilfosfinin P atomu üzerinden (tridentat P-N-O tipi) kompleks oluşturduğunu söylemişlerdir [139].

CHOHAN, Z.H., (2001): 2-Furankarboksialdehit, 2-tiyofenkarboksialdehit ile benzoilhidrazin, nikotinoilhidrazin ve salisililhidrazin'den türetilen O-N-O ve S-N-O tipi Schiff bazlarının Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} metalleri ile komplekslerini sentezlemiştir. Ligand ve komplekslerin *Escherichia coli*, *Staphylococcus* ve *Pseudomonas aeruginosa* bakterilerine karşı biyolojik aktivite özelliklerini incelemiştir [140].

TAHA, A., (2001): 3-(α -Benzoilbenzilidenhidrazin)-5,6-difenil-1,2,4-triazin Schiff bazı bileşiğinin Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Pr^{+3} , Nd^{+3} , Sm^{+3} ve Yb^{+3} metalleri ile kare düzlem ve oktahedral komplekslerini sentezlemiştir [141].

ZHANG, H.Y., (2001): Organometalik bir bileşik olan formilferrosen ile 1,2-fenilendiaminden elde ettikleri Schiff bazı bileşiğinin literatürde çok az rastlanan türden toprak alkali metaller ile (Gd^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} , Yb^{+3} , Eu^{+3} ve Er^{+3}) komplekslerini sentezlemişlerdir. Elde edilen komplekslerin altılı koordinasyona sahip olduklarını ifade etmişlerdir [142].

ÇUKUROVALI, A., (2002): Siklobütan ve tiyazol halkası içeren [4-(1-metil-1-mezitilsiklobütan-3-yl)-2-(2,4-dihidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol ve 4-(1-metil-1-mezitilsiklobütan-3-yl)-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenhidrazino)tiyazol] Schiff bazı ligandlarını ve onların mononükleer komplekslerini metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} asetat tuzlarını kullanarak hazırlamışlardır. Sentezledikleri bileşiklerin farklı mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivitelerini incelemişlerdir [143].

KASUMOV, V.T., (2002): 3,5-di-*t*-bütil-1,2-benzokinon-1-monoksim ligandını sentezledikten sonra bu ligandın Cu^{+2} metali ile Bis(3,5-di-*t*-bütil-1,2-benzokinon-1-oksimato)bakır(II) kompleksini sentezlemişlerdir. Bu kompleks ile çeşitli N ve O donör grupları içeren ikinci tip ligandların [8-hidroksikinolinato (L^1), N-fenilsalisilaldimin (L^2), N-fenil-3,5-di-*t*-bütilsalisilaldiminato (L^3) ve N-(2-hidroksifenil)-3,5-di-*t*-bütilsalisilaldiminato (L^4)] reaksiyonundan karışık ligandlı Cu^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir [144].

MAURYA, R.C., (2002): Benzidin, anilin ve fenilendiamin türevleri ile 3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on ve 3-benzoil-3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on'un reaksiyonundan yeni imin bileşiklerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu bileşikler ile $\text{UO}_2(\text{VI})$ komplekslerini hazırlamışlardır. Elde ettikleri bileşiklerin biyoinorganik ve endüstriyel alandaki önemini incelemişlerdir [145].

POPOVIC, Z., (2002): 5-Metoksi salisilaldehit ile 2-hidroksianilin'in reaksiyonundan yeni bir imin bileşiğini sentezlemişler ve enol-keto tautomerliğini incelemişlerdir [146].

YANG, X.P., (2002): 2-Formilfenoksiasetik asit ile tiyosemikarbazitin reaksiyonundan 2-Formilfenoksiasetik asit tiyosemikarbazon bileşiğini elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu Schiff bazı ligandı ile Ln^{+3} , La^{+3} , Ce^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} , Sm^{+3} ve Eu^{+3} metalleri ile kompleks formasyonlarını incelemişlerdir. Sentezlenen Schiff bazı bileşiklerinin antitümör aktivitelerini incelemişlerdir [147].

ALI, O.A.M., (2003): Salisilaldehit ile 2-anisol'den elde ettikleri Schiff bazı ligandı ile 6B grubu elementlerinin komplekslerini sentezlemişlerdir [148].

DE CLERCQ, B., (2003) Salisilaldehit türevleri ile 1,3-dimetil-4,5-dihidroimidazol-2-yliden elde ettikleri Schiff bazı ligandı ile Ru komplekslerinin vinil monomerlerinin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)'nu incelemişlerdir [149].

EMREGÜL, K.C., (2003): Salisilaldehit ile 2-aminofenol, *o*-toluidin, 2-metoksianilin ve 2-nitroanilin kullanılarak elde ettikleri Schiff bazlarının, elektrokimyasal teknikleri kullanarak korozyonu önleyici özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç da, 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-metoksifenil)salisilaldimin sırasına göre korozyon önleyici etki gösterdiklerini söylemişlerdir [150].

KWIATKOWSKI, E., (2003): Aromatik *o*-hidroksi aldehitler ve *o*-hidroksi ketonlar ile N-metil-1,2-diaminoetan ve 2-metil-1,2-diaminopropan kullanarak elde ettikleri Schiff bazı ligandlarının VO(IV) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bileşiklerin katalitik özelliklerini incelemişlerdir [151].

RAMAN, N., (2003): Asetoasetanilido-4-aminoantipiren ve 2-aminofenol/2-aminotiyofenol'dan türemiş yeni tip Schiff bazarını ve bunların Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} ve VO(IV) metalleri ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligandların ve komplekslerin siklik voltogram ile indirgenme, yükseltgenme basamaklarını incelemişlerdir. Ayrıca elde ettikleri bileşiklerin antimikrobiyal özelliklerini araştırmışlardır [152].

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

2.4. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Schiff bazları ve kompleksleri, tarım alanında, ilaç sanayinde, boya sanayinde, plastik sanayinde, sıvı kristal teknolojisinde, polimer teknolojisinde, antitümör, antibakteriyel, biyolojik ve endüstriyel uygulamalar gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Bunun yanında özellikle biyokimya ve analitik kimya açısından da gittikçe artan öneme sahiptir [39-42].

Ligand olarak kullanılan Schiff bazlarıyla elde edilen çeşitli metal kompleksleri koordinasyon kimyasının gelişmesinde önemli rol oynamaktadır. Schiff bazları ile ilgili çalışmaların bilim çevrelerinde gördüğü ilgi günden güne artmakta ve yeni uygulama alanlarının açılmasını sağlamaktadır. Schiff bazlarının metal kompleksleri ile ilgili çalışmalar oldukça fazladır [66-71].

Bu çalışmada, başlangıç maddesi olarak *p*-aminoasetofenonoksım'in sentezlenmesi daha sonra bu bileşiğin, aromatik aldehit (salisilaldehit, 5-bromsalisilaldehit, 5-nitrosalisilaldehit, 5-hidroksisalisilaldehit, 3-metoksisalisilaldehit, 3-etoksisalisilaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit) ile tepkimesinden imin yapılarına geçilmesi ve elde edilen Schiff bazı ligandlarının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} metalleri ile kompleksleri amaçlanmıştır.

Sonuç olarak literatürde kaydına rastlanmayan 7 yeni ligand ve bu ligandların 28 kompleksi izole edildi. Sentezlenen Schiff bazı ligandları ve komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında; elementel analiz, IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite, kondüktometri ve termogravimetrik analiz yöntemleri kullanıldı.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. IR spektrumları bölümümüzdeki Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi ile KBr kullanılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında alındı.
2. Element analizleri LECO-932 CHNSO model element analizi cihazı ile TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarında yapıldı.
3. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Bruker DPX-400, 400 MHz yüksek performanslı dijital FT-NMR spektrometresi ile CDCl_3 ve DMSO-d_6 kullanılarak ODTÜ'de yapıldı.
4. UV spektrumları Shimadzu 1240 model ultraviyole-visible Spektrofotometresi ile 10^{-5} - 10^{-2} M'lık konsantrasyonlarda DMF kullanılarak Hacettepe Üniversitesi'nde yapıldı.
5. Magnetik süsseptibilite ölçümleri bölümümüzdeki Sherwood Scientific MK1 model magnetik süsseptibilite cihazı ile oda şartlarında yapıldı.
6. TGA termogramları bölümümüzdeki Shimadzu TGA-50 model termal analiz cihazı ile 25-800 $^{\circ}\text{C}$ aralığında, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$ ısıtma hızı ile azot atmosferinde ve platin kap kullanılarak yapıldı.
7. Erime Noktası bölümümüzdeki Gallenkamp model erime noktası cihazı kullanılarak yapıldı.
8. İletkenlik ölçümleri bölümümüzdeki Siemens CMD 750 WPA model iletkenlik ölçüm cihazı ile oda şartlarında, 10^{-4} M'lık konsantrasyonlarda, 200 μda ve DMF kullanılarak yapıldı.
9. Cam malzemeler, dönerli buharlaştırıcı, etüv, elektronik terazi, manyetik karıştırıcı ve vakumlu sinterli süzgeç kullanıldı.

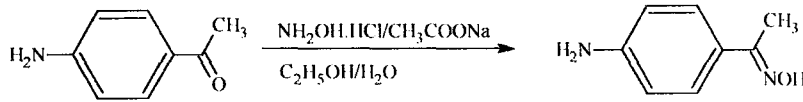
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. Hidroksilamin hidroklorür: *p*-aminoasetofenonoksım'in sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
2. Sodyum asetat: *p*-aminoasetofenonoksım'in sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
3. Salisilaldehit: L¹H Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
4. 5-Bromsalisilaldehit: L²H Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
5. 5-Nitrosalisilaldehit: L³H Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
6. 5-Hidroksisalisilaldehit: L⁴H Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
7. 3-Metoksalisilaldehit: L⁵H Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
8. 3-Etoksisalisilaldehit: L⁶H Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
9. 2-Hidroksi-1-naftaldehit: L⁷H Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır. Aldrich firmasından temin edilmiştir.
10. Kobalt(II)asetattetrahidrat [Co(AcO)₂.4H₂O]: Ligandların mononükleer komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
11. Nikel(II)asetattetrahidrat [Ni(AcO)₂.4H₂O]: Ligandların mononükleer komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
12. Bakır(II)asetatmonohidrat [Cu(AcO)₂.H₂O]: Ligandların mononükleer komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
13. Çinko(II)asetatdihidrat [Zn(AcO)₂.2H₂O]: Ligandların mononükleer komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
14. Etil alkol, aseton ve su: Komplekslerin ve ligandların sentezinde ve kristallendirilmesinde çözücü olarak kullanılmıştır.
15. Dimetilsülfoksit (DMF): Uv-Vis spektrumlarının alınmasında ve iletkenlik ölçümlerinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
16. Aseton, asetonitril, benzen, dietileter, diklormetan, dimetil sülfoksit, 1,4-dioksan, etil alkol, etilasetat, n- hekzan, karbon tetraklorür, kloroform, metanol, tetrahidrofuran, toluen ve su: Çözücü testlerinde kullanılmıştır. Birpa ve Merck firmalarından temin edilmiştir.

3.3. Deneysel Kısım

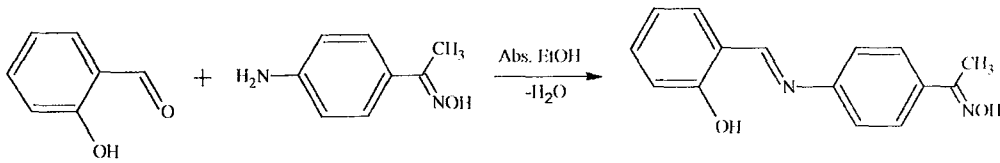
3.3.1. *p*-Aminoasetofenonoksim'in Sentezi

p-Aminoasetofenon (1.352 g, 10 mmol), hidroksilamin hidroklorür (1.042 g, 15 mmol) ve sodyum asetat trihidrat (2.041 g, 15 mmol), tek ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonuna bırakıldı. İçerisine 40 ml etil alkol ve 20 ml su ilave edilerek geri soğutucu altında 12 saat süreyle kaynatıldı. Reaksiyon karışımı soğutuldu ve suda çöktürüldü. Oluşan ürün süzüldü, etil alkolde kristallendirildi ve vakum uygulanarak oda şartlarında kurutuldu. $C_8H_{10}N_2O$ (M.A.= 150.178 g/mol), verim = % 82 (1.232 g), e.n. 156 °C.



3.3.2. Salisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (L^1H)'in Sentezi

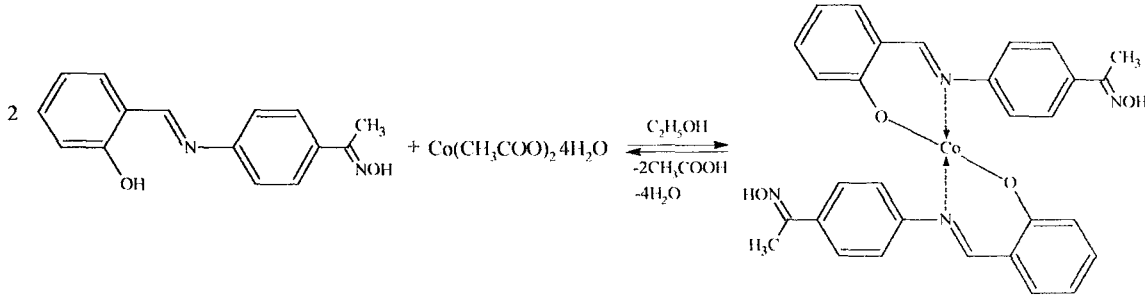
p-Aminoasetofenonoksim (1.502 g, 10 mmol) 10 ml mutlak etil alkolde çözöldü. Bu çözelti üzerine salisilaldehit (1.221 g, 10 mmol) ve (0.01 mg) *p*-toluen sülfonik asit'in 40 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de 2 saat devam edildi. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Oluşan ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzöldü. Aseton-su karışımında tekrar kristallendirildi. Elde edilen sarı renkli kristaller soğuk etil alkol ve dietil eter ile yıkandı ve vakum uygulanarak 60 °C'de kurutuldu. $C_{15}H_{14}N_2O_2$ (M.A.= 254.284 g/mol), verim = % 75 (1.907 g), e.n. 205 °C.



3.3.3. Bis(*p*-aminoasetofenonoksimsalisilaldiminato)kobalt(II) [$Co(L^1)_2$] 'nin Sentezi

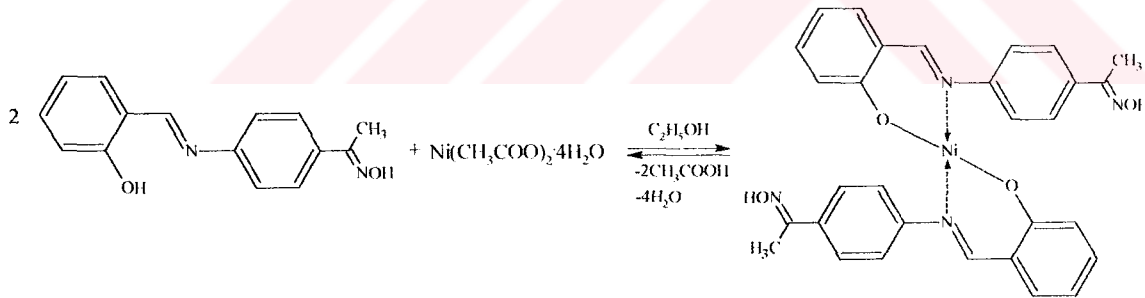
Salisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.254 g, 1.00 mmol) 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözöldü. Bu çözeltiye (0.125 g, 0.50 mmol) kobalt(II)asetattetrahidrat'ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi argon atmosferinde damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 10 saat devam edildi. Oluşan açık kiremit renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzöldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda

vakum altında kurutuldu. $\text{CoC}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$ (M.A.= 565.485 g/mol), verim = % 69 (0.196 g), e.n. 292 °C.



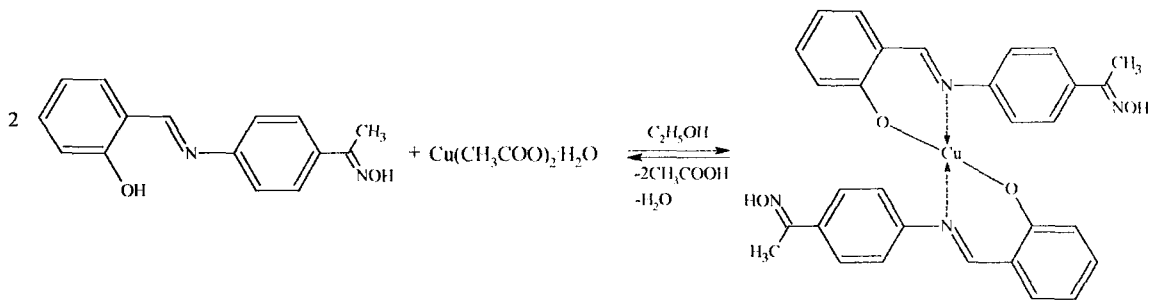
3.3.4. Bis(*p*-aminoasetofenonoksimsalisilaldiminato)nikel(II) $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ 'nin Sentezi

Salisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.254 g, 1.00 mmol) 25 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.124 g, 0.50 mmol) nikel(II)asetattetrahidrat'ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 11 saat devam edildi. Oluşan açık yeşil renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. $\text{NiC}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$ (M.A.= 565.245 g/mol), verim = % 74 (0.209 g), e.n. 295 °C.



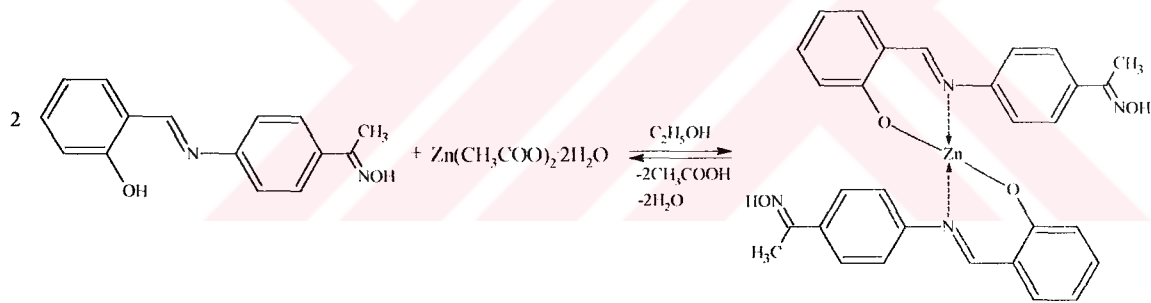
3.3.5. Bis(*p*-aminoasetofenonoksimsalisilaldiminato)bakır(II) $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2]$ 'nin Sentezi

Salisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.254 g, 1.00 mmol) 30 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.100 g, 0.50 mmol) bakır(II)asetatmonohidrat'ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 12 saat devam edildi. Oluşan açık kahve renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. $\text{CuC}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$ (M.A.= 570.098 g/mol), verim = % 78 (0.223 g), e.n. 246 °C.



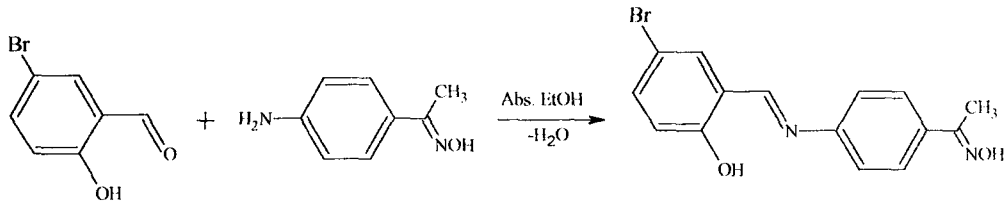
3.3.6. Bis(*p*-aminoasetofenonoksimsalisilaldiminato)çinko(II) [Zn(L¹)₂]'nin Sentezi

Salisiliden-*p*-aminoasetofenonoksım (0.254 g, 1.00 mmol) 25 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.110 g, 0.50 mmol) çinko(II)asetatdihidrat'ın 15 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 10 saat devam edildi. Oluşan açık sarı renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. ZnC₃₀H₂₆N₄O₄ (M.A.= 571.942 g/mol), verim = % 65 (0.187 g), e.n. 271 °C.



3.3.7. 5-Bromsalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksım (L²H)'in Sentezi

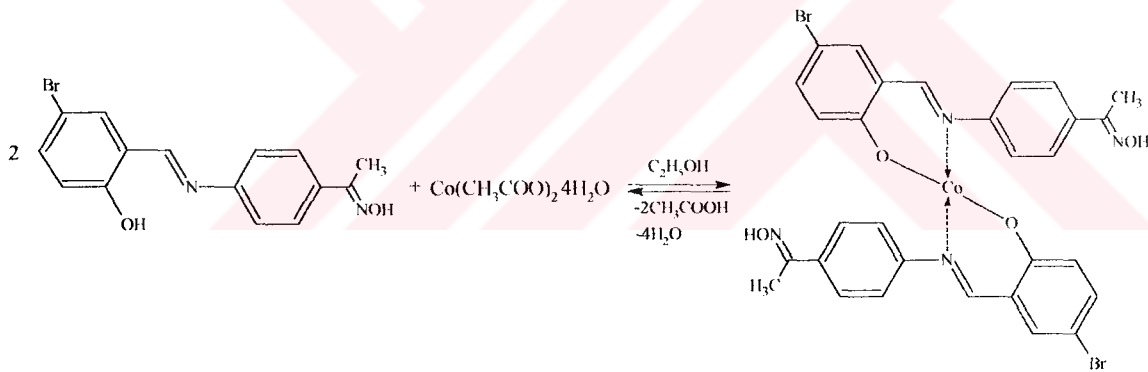
p-Aminoasetofenonoksım (1.502 g, 10 mmol) 15 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 5-bromsalisilaldehit (2.010 g, 10 mmol) ve (0.01 mg) *p*-toluen sülfonik asit'in 35 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de 2 saat devam edildi. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Oluşan ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Aseton-su karışımında tekrar kristallendirildi. Elde edilen açık sarı renkli kristaller soğuk etil alkol ve dietil eter ile yıkandı ve vakum uygulanarak 60 °C'de kurutuldu. C₁₅H₁₃BrN₂O₂ (M.A.= 333.180 g/mol), verim = % 82 (2.732 g), e.n. 231 °C.



3.3.8. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim-5-bromsalisilaldiminato)kobalt(II) Sentezi

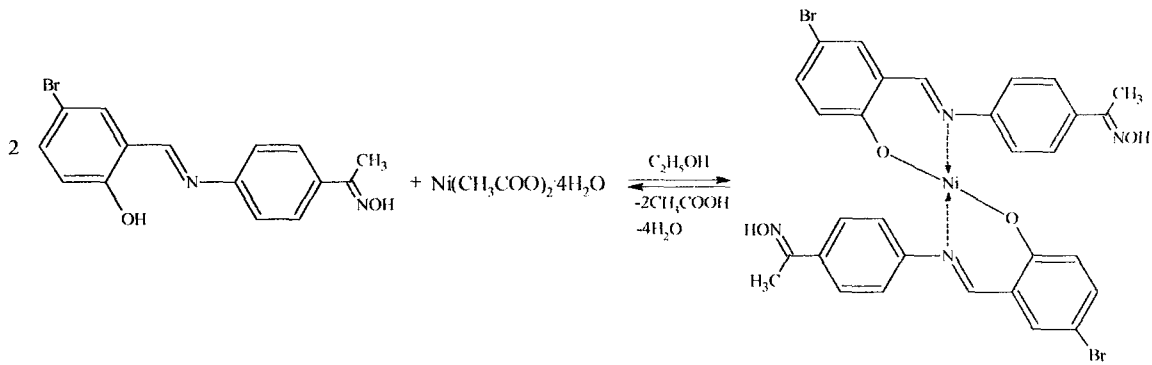
[Co(L²)₂]'nin

5-Bromsalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.333 g, 1.00 mmol) 30 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.125 g, 0.50 mmol) kobalt(II)asetattetrahidrat'ın 15 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi argon atmosferinde damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 11 saat devam edildi. Oluşan kiremit renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. CoC₃₀H₂₄Br₂N₄O₄ (M.A.= 723.277 g/mol), verim = % 66 (0.240 g), ürün 273 °C'de bozundu.



3.3.9. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim-5-bromsalisilaldiminato)nikel(II) [Ni(L²)₂]'nin Sentezi

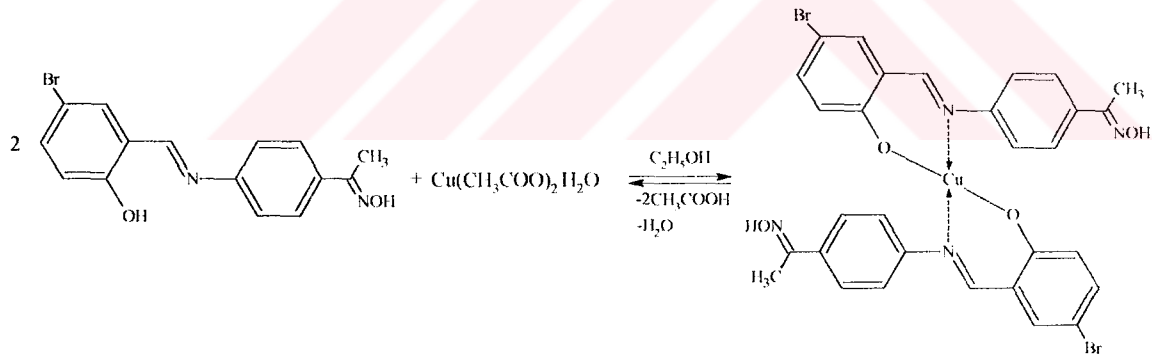
5-Bromsalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.333 g, 1.00 mmol) 25 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.124 g, 0.50 mmol) nikel(II)asetattetrahidrat'ın 15 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 12 saat devam edildi. Oluşan koyu yeşil renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. NiC₃₀H₂₄Br₂N₄O₄ (M.A.= 723.038 g/mol), verim = % 70 (0.252 g), e.n. > 300 °C.



3.3.10. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim-5-bromsalisilaldiminato)bakır(II) Sentezi

[Cu(L²)₂]'nin

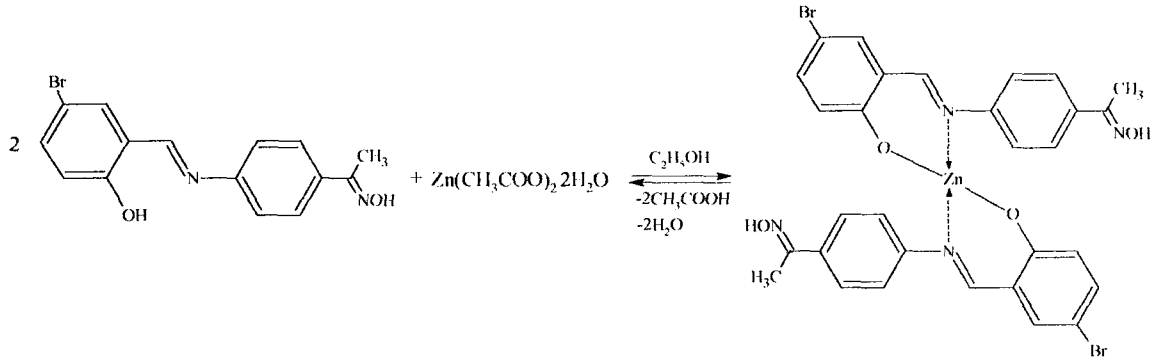
5-Bromsalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.333 g, 1.00 mmol) 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.100 g, 0.50 mmol) bakır(II)asetatmonohidrat'ın 15 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 10 saat devam edildi. Oluşan hardal sarısı renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. CuC₃₀H₂₄Br₂N₄O₄ (M.A.= 727.890 g/mol), verim = % 71 (0.259 g), e.n. > 300 °C.



3.3.11. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim-5-bromsalisilaldiminato)çinko(II) Sentezi

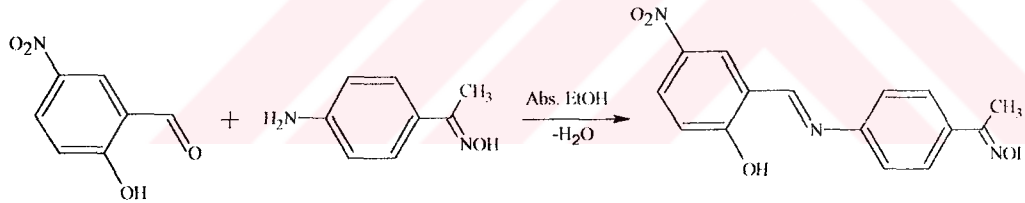
[Zn(L²)₂]'nin

5-Bromsalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.333 g, 1.00 mmol) 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.110 g, 0.50 mmol) çinko(II)asetatdihidrat'ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 11 saat devam edildi. Oluşan krem renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. ZnC₃₀H₂₄Br₂N₄O₄ (M.A.= 729.734 g/mol), verim = % 68 (0.249 g), e.n. 207 °C.



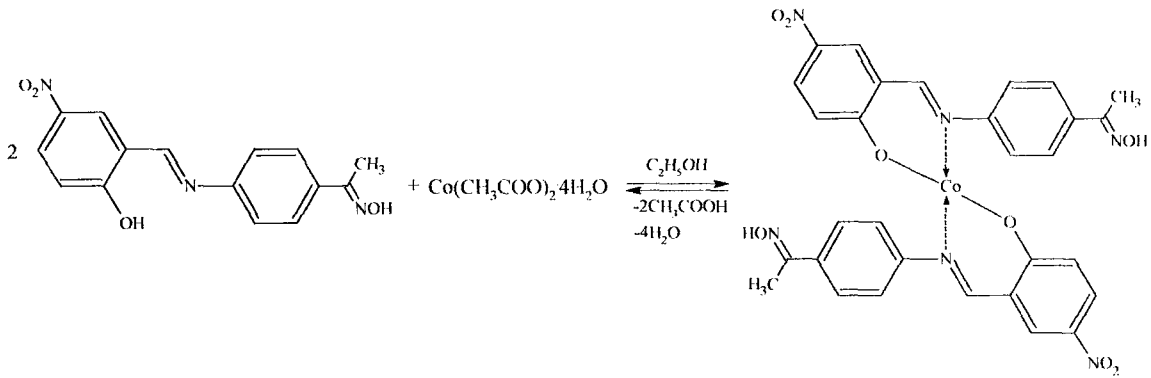
3.3.12. 5-Nitrosalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (L^3H)'in Sentezi

p-Aminoasetofenonoksim (1.502 g, 10 mmol) 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 5-nitrosalisilaldehit (1.671 g, 10 mmol) ve (0.01 mg) *p*-toluen sülfonik asit'in 40 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de 3 saat devam edildi. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Oluşan ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Aseton-su karışımında tekrar kristallendirildi. Elde edilen sarı renkli kristaller soğuk etil alkol ve dietil eter ile yıkandı ve vakum uygulanarak 60 °C'de kurutuldu. $C_{15}H_{13}N_3O_4$ (M.A.= 299.282 g/mol), verim = % 79 (2.364 g), e.n. 263 °C.



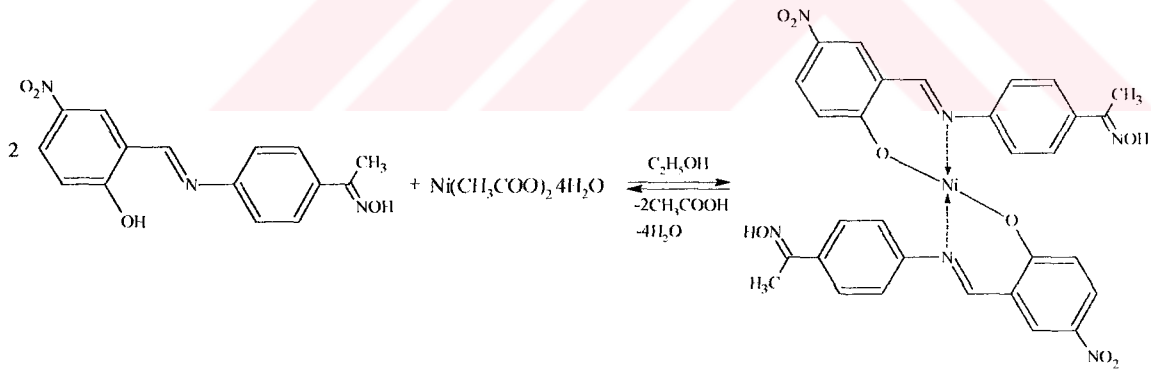
3.3.13. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim-5-nitrosalisilaldiminato)kobalt(II) [$Co(L^3)_2$]'nin Sentezi

5-Nitrosalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.299 g, 1.00 mmol) 25 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.125 g, 0.50 mmol) kobalt(II)asetattetrahidrat'ın 20 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi argon atmosferinde damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 10 saat devam edildi. Oluşan koyu sarı renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. $CoC_{30}H_{24}N_6O_8$ (M.A.= 655.480 g/mol), verim = % 70 (0.230 g), e.n. 249 °C.



3.3.14. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim-5-nitrosalisilaldiminato)nikel(II) $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2]$ 'nin Sentezi

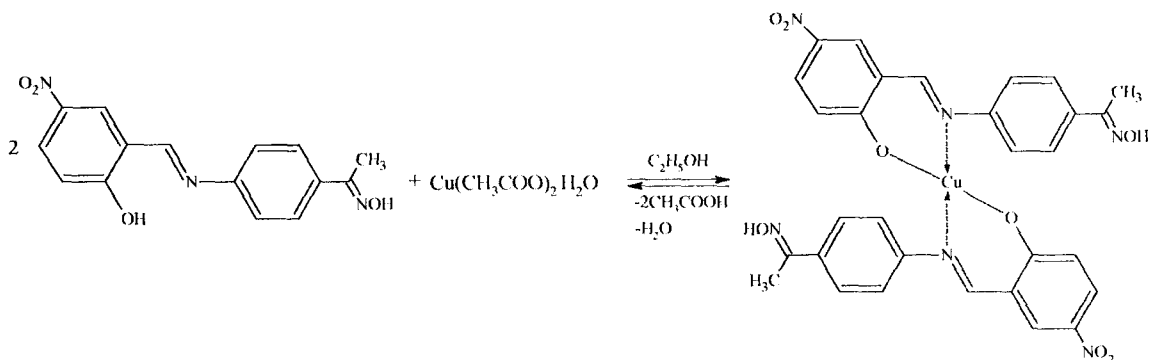
5-Nitrosalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.299 g, 1.00 mmol) 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.124 g, 0.50 mmol) nikel(II)asetattetrahidrat'ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 11 saat devam edildi. Oluşan yeşil renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. $\text{NiC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_8$ (M.A.= 655.241 g/mol), verim = % 64 (0.209 g), ürün 274 °C'de bozundu.



3.3.15. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim-5-nitrosalisilaldiminato)bakır(II) $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2]$ 'nin Sentezi

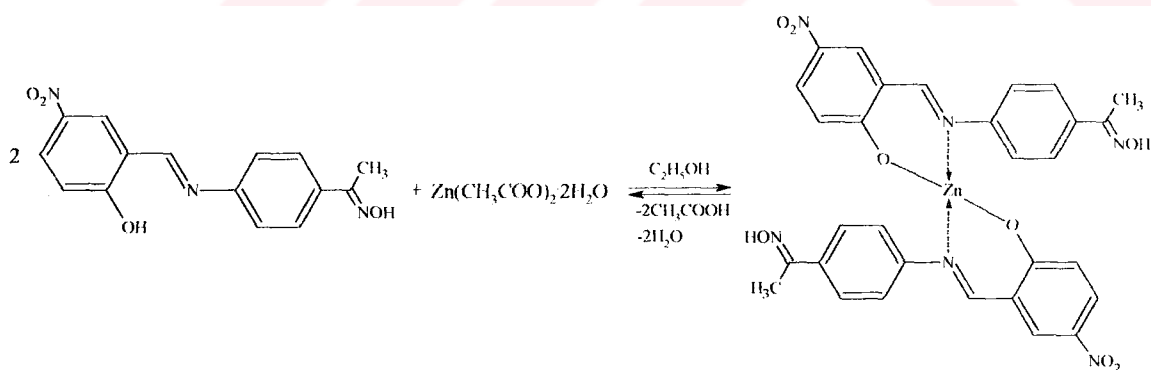
5-Nitrosalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.299 g, 1.00 mmol) 15 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.100 g, 0.50 mmol) bakır(II)asetatmonohidrat'ın 20 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 10 saat devam edildi. Oluşan hardal sarısı renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında

kurutuldu. $\text{CuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_8$ (M.A.= 660.093 g/mol), verim = % 67 (0.222 g), ürün 295 °C'de bozundu.



3.3.16. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim-5-nitrosalisilaldiminato)çinko(II) $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2]$ 'nin Sentezi

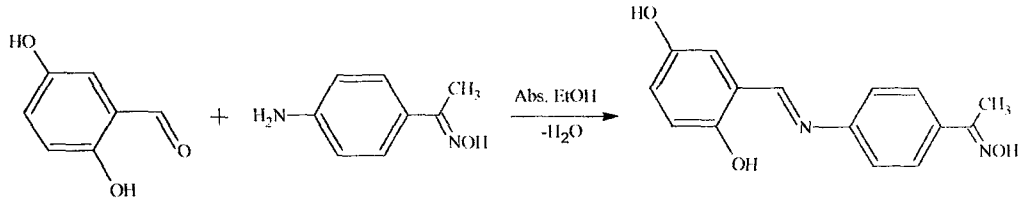
5-Nitrosalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.299 g, 1.00 mmol) 25 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.110 g, 0.50 mmol) çinko(II)asetatdihidrat'ın 15 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 10 saat devam edildi. Oluşan sarı renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. $\text{ZnC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_8$ (M.A.= 661.937 g/mol), verim = % 66 (0.209 g), e.n. 299 °C.



3.3.17. 5-Hidroksisalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (L^4H)'in Sentezi

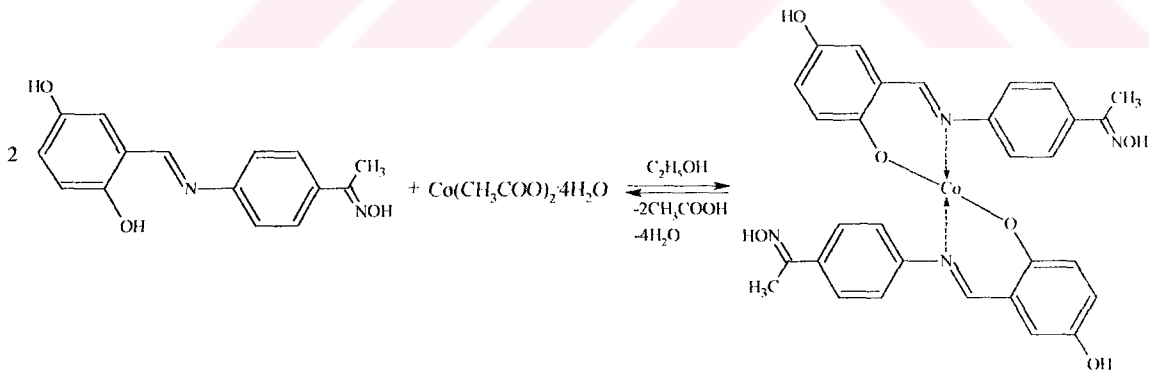
p-Aminoasetofenonoksim (1.502 g, 10 mmol) 15 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 5-hidroksisalisilaldehit (1.381 g, 10 mmol) ve (0.01 mg) *p*-toluen sülfonik asit'in 35 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de 3 saat devam edildi. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Oluşan ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Aseton-su karışımında tekrar kristallendirildi. Elde

edilen hardal sarısı renkli kristaller soğuk etil alkol ve dietil eter ile yıkandı ve vakum uygulanarak 60 °C’de kurutuldu. $C_{15}H_{14}N_2O_3$ (M.A.= 270.283 g/mol), verim = % 68 (1.838 g), e.n. 231 °C.



3.3.18. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim-5-hidroksisalisilaldiminato)kobalt(II) $[Co(L^4)_2]$ ’nin Sentezi

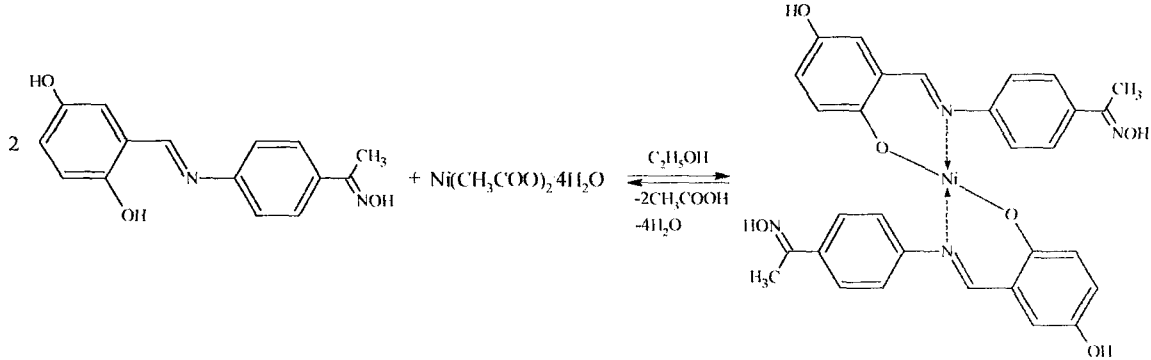
5-Hidroksisalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.270 g, 1.00 mmol) 30 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.125 g, 0.50 mmol) kobalt(II)asetattetrahidrat’ın 15 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi argon atmosferinde damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 12 saat devam edildi. Oluşan siyah renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. $CoC_{30}H_{26}N_4O_6$ (M.A.= 597.484 g/mol), verim = % 64 (0.192 g), e.n. > 300 °C.



3.3.19. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim-5-hidroksisalisilaldiminato)nikel(II) $[Ni(L^4)_2]$ ’nin Sentezi

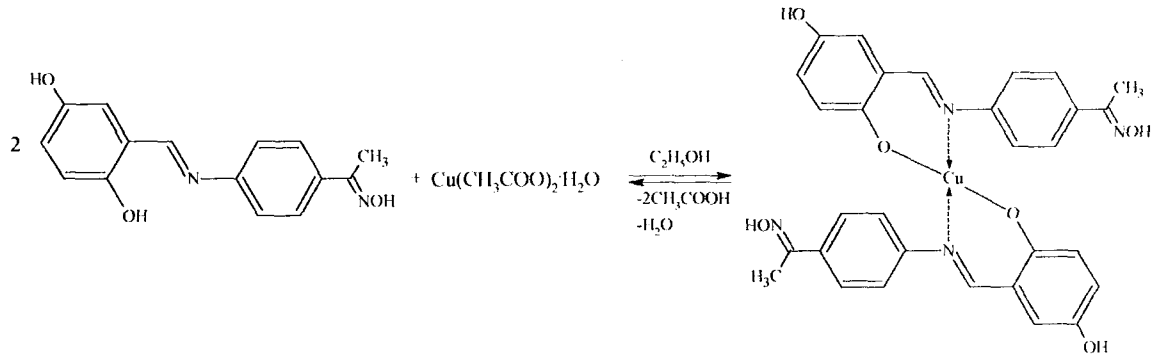
5-Hidroksisalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.270 g, 1.00 mmol) 30 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.124 g, 0.50 mmol) nikel(II)asetattetrahidrat’ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 10 saat devam edildi. Oluşan koyu kahve renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile

yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. $\text{NiC}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6$ (M.A.= 597.244 g/mol), verim = % 61 (0.182 g), e.n. > 300 °C.



3.3.20. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim-5-hidroksisalisilaldiminato)bakır(II) $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2]$ 'nin Sentezi

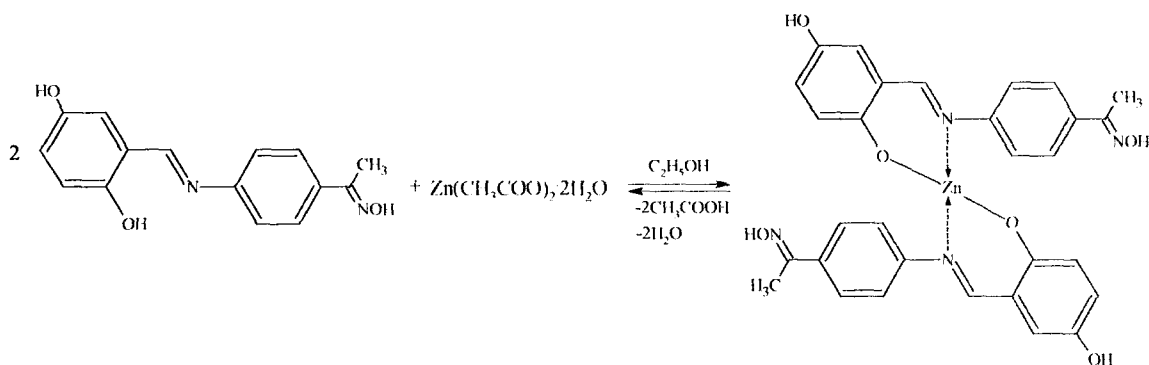
5-Hidroksisalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.270 g, 1.00 mmol) 25 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.100 g, 0.50 mmol) bakır(II)asetatmonohidrat'ın 15 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 12 saat devam edildi. Oluşan siyah renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. $\text{CuC}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6$ (M.A.= 602.097 g/mol), verim = % 61 (0.184 g), e.n. > 300 °C.



3.3.21. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim-5-hidroksisalisilaldiminato)çinko(II) $[\text{Zn}(\text{L}^4)_2]$ 'nin Sentezi

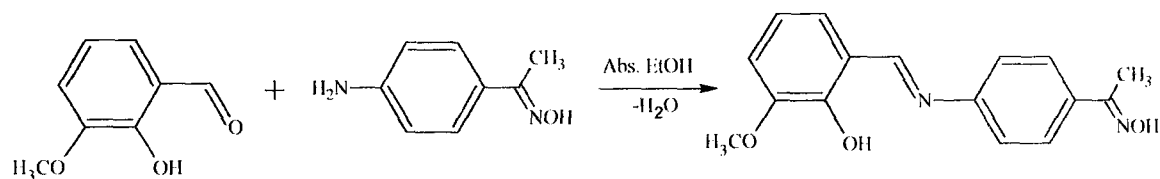
5-Hidroksisalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.270 g, 1.00 mmol) 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.110 g, 0.50 mmol) çinko(II)asetatdihidrat'ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 11 saat devam edildi. Oluşan koyu kahve renkli ürün oda sıcaklığında

bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. $\text{ZnC}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6$ (M.A.= 603.941 g/mol), verim = % 60 (0.182 g), e.n. 210 °C.



3.3.22. 3-Metoksisisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (L^5H)'in Sentezi

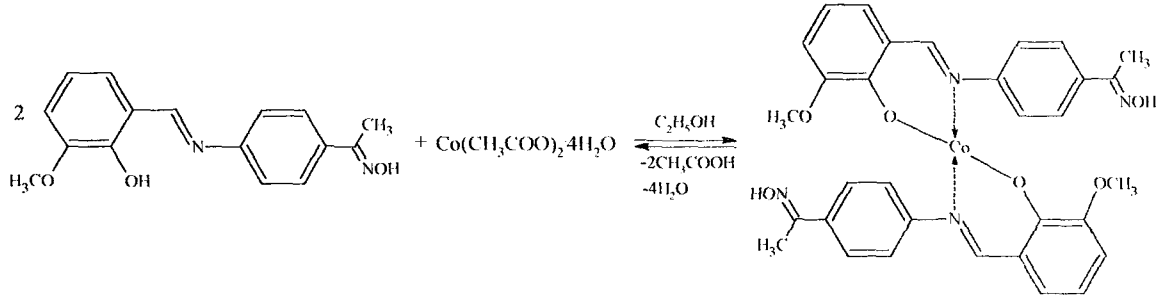
p-Aminoasetofenonoksim (1.502 g, 10 mmol) 10 ml mutlak etil alkolde çözöldü. Bu çözölti üzerine 3-metoksisisilidenaldehyt (1.521 g, 10 mmol) ve (0.01 mg) *p*-toluen sülfonik asit'in 30 ml mutlak etil alkoldeki çözöltisi ilave edilerek karıştırdı. Karıştırdma işleme geri soğutucu altında 60 °C de 2 saat devam edildi. IR ile aldehyt'in karbonil piki takip edildi. Oluşan ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzöldü. Aseton-su karışımında tekrar kristallendirildi. Elde edilen koyu sarı renkli kristaller soğuk etil alkol ve dietil eter ile yıkandı ve vakum uygulanarak 60 °C'de kurutuldu. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (M.A.= 284.310 g/mol), verim = % 77 (2.189 g), e.n. 201 °C.



3.3.23. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim-3-metoksisisilidenaldiminato)kobalt(II) [$\text{Co}(\text{L}^5)_2$] 'nin Sentezi

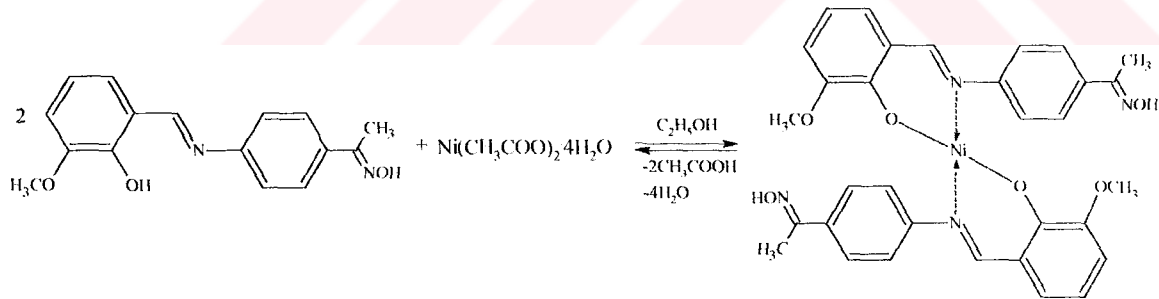
3-Metoksisisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.284 g, 1.00 mmol) 30 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözöldü. Bu çözöltiye (0.125 g, 0.50 mmol) kobalt(II)asetattetrahidrat'ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözöltisi argon atmosferinde damla damla ilave edilerek karıştırdı. Karıştırdma işleme geri soğutucu altında 50 °C de 10 saat devam edildi. Oluşan koyu kahve renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzöldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız

ortamda vakum altında kurutuldu. $\text{CoC}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6$ (M.A.= 625.537 g/mol), verim = % 61 (0.192 g), ürün 275 °C’de bozundu.



3.3.24. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim-3-metoksisalisilaldiminato)nikel(II) $[\text{Ni}(\text{L}^5)_2]$ ’nin Sentezi

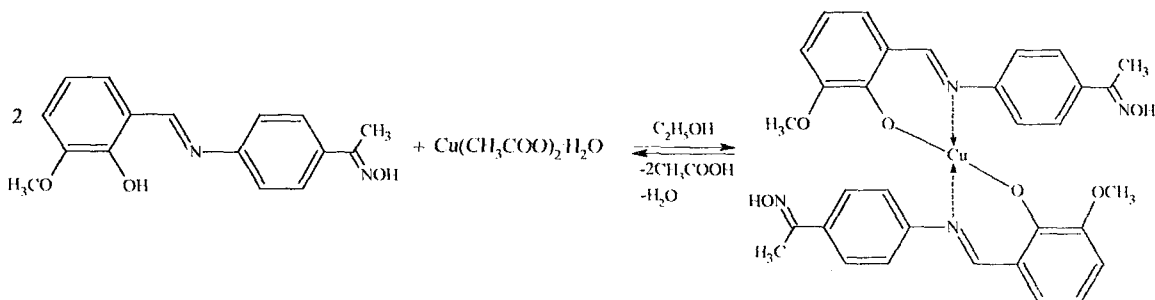
3-Metoksisalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.284 g, 1.00 mmol) 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.124 g, 0.50 mmol) nikel(II)asetattetrahidrat’ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 11 saat devam edildi. Oluşan koyu yeşil renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. $\text{NiC}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6$ (M.A.= 625.297 g/mol), verim = % 66 (0.206 g), e.n. > 300 °C.



3.3.25. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim-3-metoksisalisilaldiminato)bakır(II) $[\text{Cu}(\text{L}^5)_2]$ ’nin Sentezi

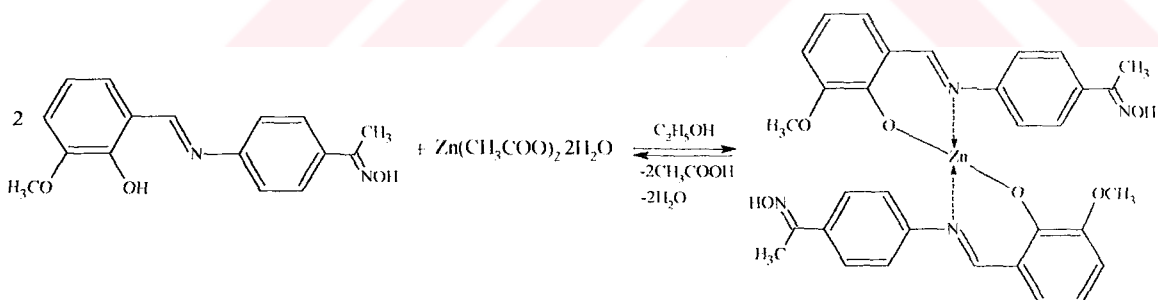
3-Metoksisalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.284 g, 1.00 mmol) 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.100 g, 0.50 mmol) bakır(II)asetatmonohidrat’ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 10 saat devam edildi. Oluşan hardal sarısı renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile

yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. $\text{CuC}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6$ (M.A.= 630.150 g/mol), verim = % 72 (0.228 g), e.n. > 300 °C.



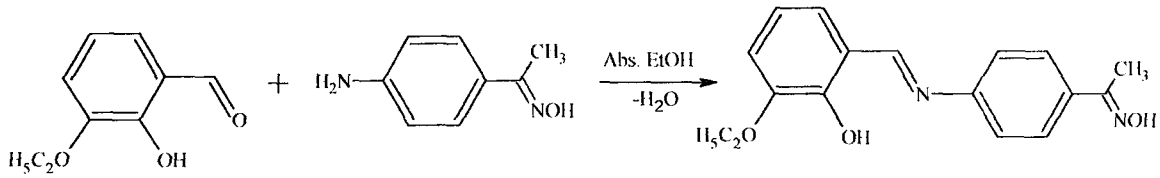
3.3.26. Bis(*p*-aminoasetofenonoksım-3-metoksisalisilaldımınato)çınko(II) [$\text{Zn}(\text{L}^5)_2$]’nin Sentezi

3-Metoksisalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksım (0.284 g, 1.00 mmol) 15 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.110 g, 0.50 mmol) çınko(II)asetatdihidrat’ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 10 saat devam edildi. Oluşan açık turuncu renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzöldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. $\text{ZnC}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6$ (M.A.= 631.994 g/mol), verim = % 63 (0.200 g), e.n. 235 °C.



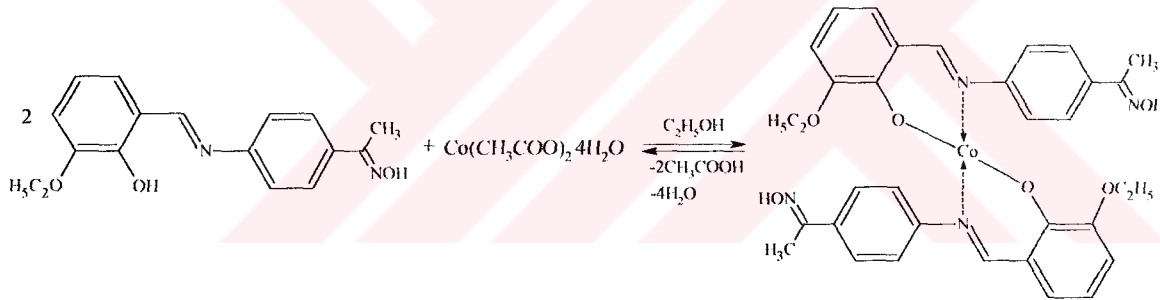
3.3.27. 3-Etoksisalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksım (L^6H)’in Sentezi

p-Aminoasetofenonoksım (1.502 g, 10 mmol) 15 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 3-etoksisalisilaldehit (1.662 g, 10 mmol) ve (0.01 mg) *p*-toluen sülfonik asit’in 20 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de 2 saat devam edildi. IR ile aldehit’in karbonil piki takip edildi. Oluşan ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzöldü. Aseton-su karışımında tekrar kristallendirildi. Elde edilen koyu turuncu kristaller soğuk etil alkol ve dietil eter ile yıkandı ve vakum uygulanarak 60 °C’de kurutuldu. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ (M.A.= 298.336 g/mol), verim = % 77 (2.297 g), e.n. 152 °C.



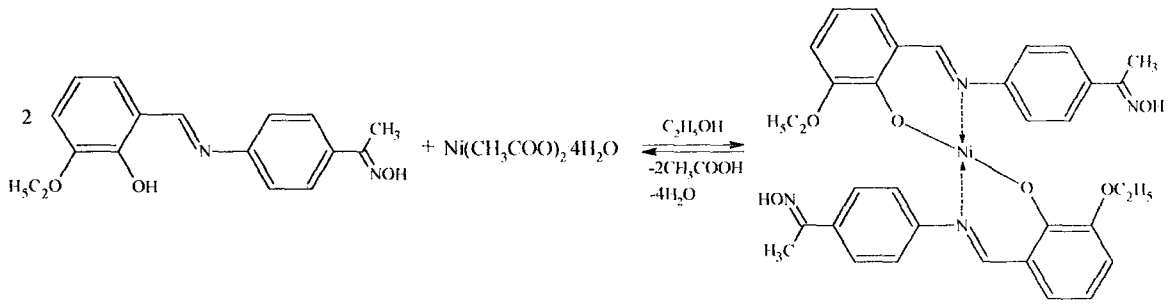
3.3.28. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim-3-etoksisalisilaldiminato)kobalt(II) [Co(L⁶)₂]'nin Sentezi

3-Etoksisalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.298 g, 1.00 mmol) 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.125 g, 0.50 mmol) kobalt(II)asetattetrahidrat'ın 15 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi argon atmosferinde damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 10 saat devam edildi. Oluşan açık kiremit renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. CoC₃₄H₃₄N₄O₆ (M.A.= 653.590 g/mol), verim = % 64 (0.210 g), e.n. 145 °C.



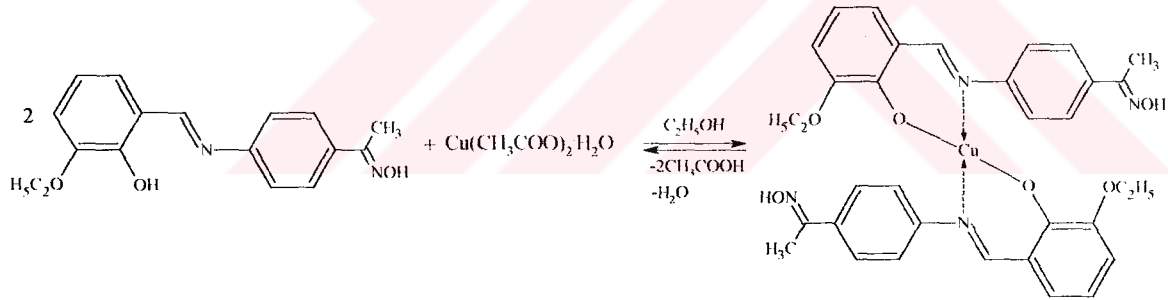
3.3.29. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim-3-etoksisalisilaldiminato)nikel(II) [Ni(L⁶)₂]'nin Sentezi

3-Etoksisalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.298 g, 1.00 mmol) 25 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.124 g, 0.50 mmol) nikel(II)asetattetrahidrat'ın 15 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 12 saat devam edildi. Oluşan açık yeşil renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. NiC₃₄H₃₄N₄O₆ (M.A.= 653.351 g/mol), verim = % 61 (0.199 g), e.n. 247 °C.



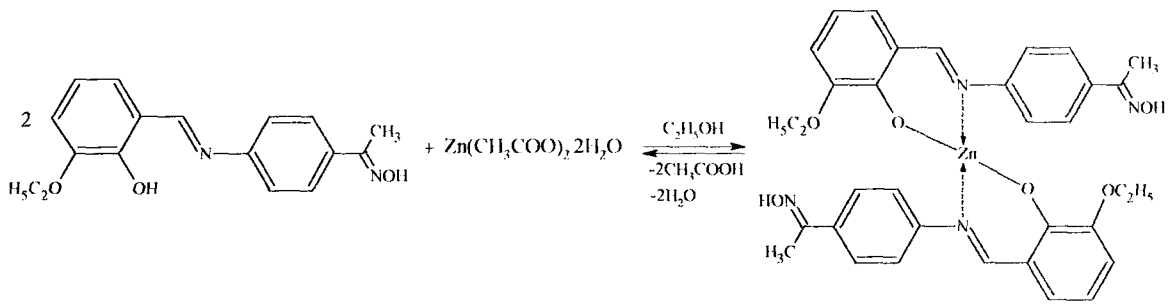
3.3.30. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim-3-etoksisalisilaldiminato)bakır(II) $[\text{Cu}(\text{L}^6)_2]$ 'nin Sentezi

3-Etoksisalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.298 g, 1.00 mmol) 30 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.100 g, 0.50 mmol) bakır(II)asetatmonohidrat'ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 11 saat devam edildi. Oluşan koyu yeşil renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. $\text{CuC}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_6$ (M.A.= 658.203 g/mol), verim = % 68 (0.224 g), e.n. > 300 °C.



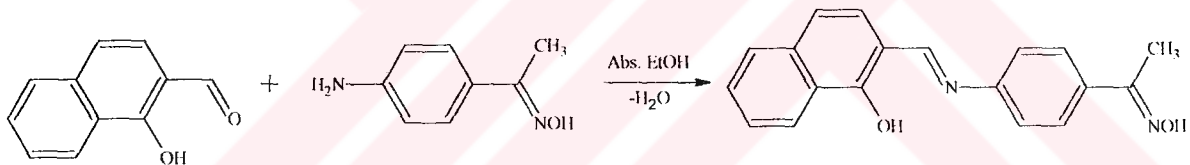
3.3.31. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim-3-etoksisalisilaldiminato)çinko(II) $[\text{Zn}(\text{L}^6)_2]$ 'nin Sentezi

3-Etoksisalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.298 g, 1.00 mmol) 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.110 g, 0.50 mmol) çinko(II)asetatdihidrat'ın 15 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 10 saat devam edildi. Oluşan koyu sarı renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. $\text{ZnC}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_6$ (M.A.= 660.047 g/mol), verim = % 62 (0.205 g), e.n. > 300 °C.



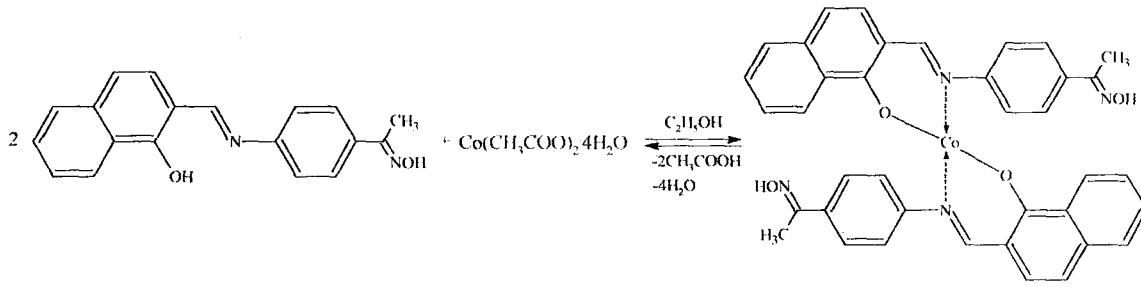
3.3.32. Naftaliden-*p*-aminoasetofenonoksim (L^7H)'in Sentezi

p-Aminoasetofenonoksim (1.502 g, 10 mmol) 15 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 2-hidroksi-1-naftaldehit (1.722 g, 10 mmol) ve (0.01 mg) *p*-toluen sülfonik asit'in 15 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de 2 saat devam edildi. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Oluşan ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Aseton-su karışımında tekrar kristallendirildi. Elde edilen koyu turuncu renkli kristaller soğuk etil alkol ve dietil eter ile yıkandı ve vakum uygulanarak 60 °C'de kurutuldu. $C_{19}H_{16}N_2O_2$ (M.A.= 304.343 g/mol), verim = % 79 (2.404 g), e.n. 244 °C.



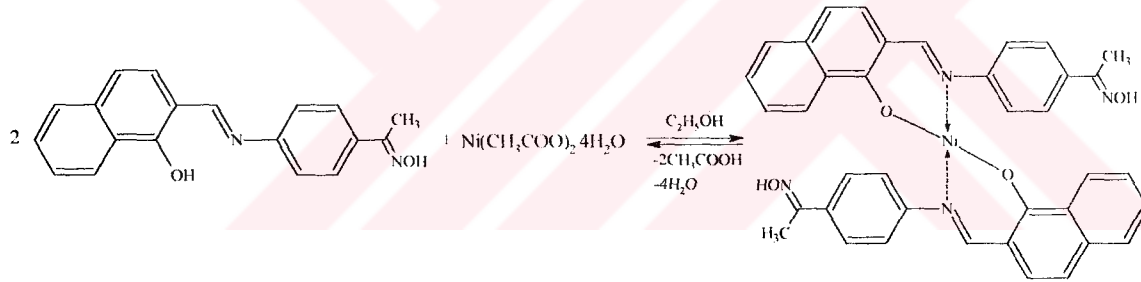
3.3.33. Bis(*p*-aminoasetofenonoksimnaftaldiminato)kobalt(II) [$Co(L^7)_2$]'nin Sentezi

Naftaliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.304 g, 1.00 mmol) 25ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.125 g, 0.50 mmol) kobalt(II)asetattetrahidrat'ın 15 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi argon atmosferinde damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 10 saat devam edildi. Oluşan koyu kırmızı renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. $CoC_{38}H_{30}N_4O_4$ (M.A.= 665.603 g/mol), verim = % 71 (0.237 g), e.n. > 300 °C.



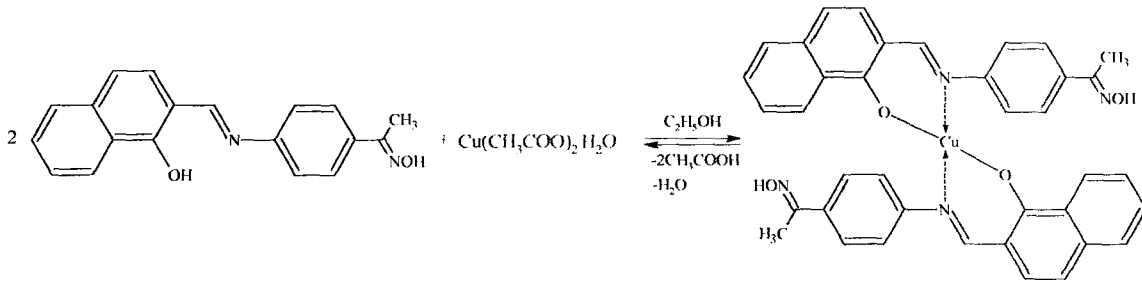
3.3.34. Bis(*p*-aminoasetofenonoksimnaftaldiminato)nikel(II) [$\text{Ni}(\text{L}^7)_2$]'nin Sentezi

Naftaliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.304 g, 1.00 mmol) 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.124 g, 0.50 mmol) nikel(II)asetattetrahidrat'ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 12 saat devam edildi. Oluşan açık yeşil renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. $\text{NiC}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4$ (M.A.= 665.363 g/mol), verim = % 64 (0.212 g), ürün 257 °C'de bozundu.



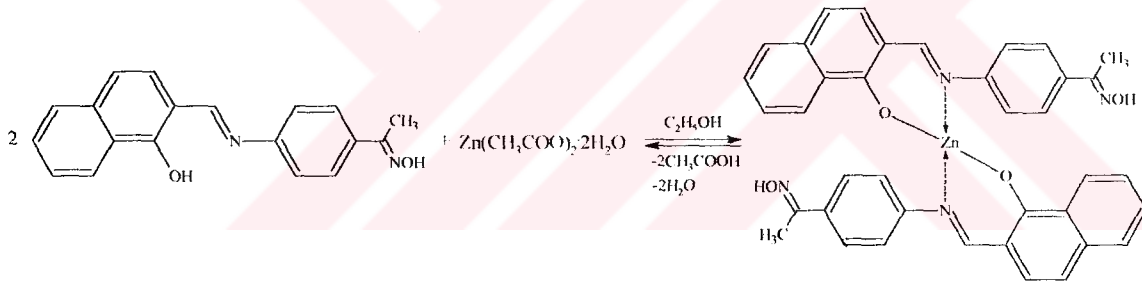
3.3.35. Bis(*p*-aminoasetofenonoksimnaftaldiminato)bakır(II) [$\text{Cu}(\text{L}^7)_2$]'nin Sentezi

Naftaliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.304 g, 1.00 mmol) 20 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.100 g, 0.50 mmol) bakır(II)asetatmonohidrat'ın 15 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 11 saat devam edildi. Oluşan kahve renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. $\text{CuC}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4$ (M.A.= 670.215 g/mol), verim = % 76 (0.255 g), e.n. 241 °C.



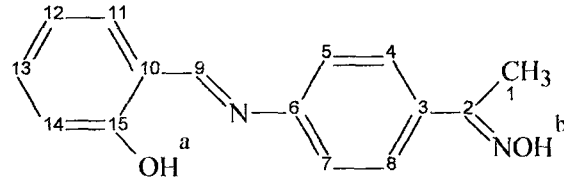
3.3.36. Bis(*p*-aminoasetofenonoksimnaftaldiminato)çinko(II) [$\text{Zn}(\text{L}^7)_2$]'nin Sentezi

Naftaliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.304 g, 1.00 mmol) 25 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.110 g, 0.50 mmol) çinko(II)asetatdihidrat'ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 10 saat devam edildi. Oluşan turuncu renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı. Daha sonra sinterli süzgeçin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda vakum altında kurutuldu. $\text{ZnC}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4$ (M.A.= 672.059 g/mol), verim = % 70 (0.236 g), e.n. 258 °C.

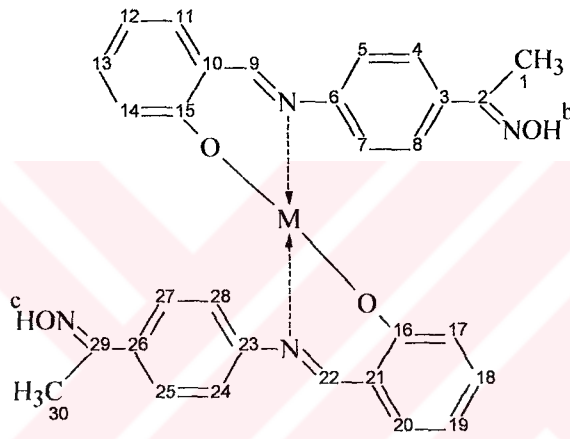


4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Salisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu



L^1H



$M = Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}$ ve Zn^{II}

$Co(L^1)_2, Ni(L^1)_2, Cu(L^1)_2$ ve $Zn(L^1)_2$

Tablo 4.1. (L^1H) ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	E.n. (°C)	Verim (%)	Element Analizi, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
L^1H	$C_{15}H_{14}N_2O_2$	254.284	Sarı	205	75	70.85 (71.17)	5.55 (5.91)	11.02 (10.66)
$Co(L^1)_2$	$CoC_{30}H_{26}N_4O_4$	565.485	Açık kiremit	292	69	63.72 (64.01)	4.63 (4.97)	9.91 (10.29)
$Ni(L^1)_2$	$NiC_{30}H_{26}N_4O_4$	565.245	Açık yeşil	295	74	63.75 (64.12)	4.64 (4.28)	9.91 (9.55)
$Cu(L^1)_2$	$CuC_{30}H_{26}N_4O_4$	570.098	Açık kahve	246	78	63.20 (62.84)	4.60 (5.00)	9.83 (10.20)
$Zn(L^1)_2$	$ZnC_{30}H_{26}N_4O_4$	571.942	Açık sarı	271	65	63.00 (62.65)	4.58 (4.37)	9.80 (10.19)

L^1H 'ın KBr'de alınan karakteristik IR pikleri, C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğer pikler ise, C=C, C-O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimleri ve oksim grubuna ait olan O-H, C=N ve N-O gerilme titreşim bandlarıdır. L^1H ligandının IR spektrumunda fenolik O-H grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3238 cm^{-1} 'de, azometin grubuna ait C=N gerilme titreşim piki 1623 cm^{-1} 'de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi, zayıf pik halinde 3078 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2985 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimi 1550 cm^{-1} 'de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1273 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu bandlar L^1H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir [113]. L^1H 'ın IR spektrumunda azometin grubuna nazaran daha düşük frekans (1597 cm^{-1})'da ortaya çıkan zayıf pik oksim grubunun C=N gerilme titreşimini, 3294 cm^{-1} 'de gözlenen geniş absorpsiyon bandı oksim grubuna ait karakteristik O-H gerilme titreşimini ve 1004 cm^{-1} 'de N-O grubuna ait pik de oksimin varlığını desteklemektedir. Bu sonuçlar literatürde verilen değerlerle uyum içerisindedir [153].

Tablo 4.2. (L^1H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri

Bileşik	$\nu(\text{O-H})^a$	$\nu(\text{O-H})^b$	$\nu(\text{C=N})^c$	$\nu(\text{C=N})^a$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{N-O})$
L^1H	3294	3238	1623	1597	1273	1004
$\text{Co}(L^1)_2$	3215	—	1609	1595	1295	1007
$\text{Ni}(L^1)_2$	3235	—	1613	1600	1324	1007
$\text{Cu}(L^1)_2$	3227	—	1612	1599	1310	1007
$\text{Zn}(L^1)_2$	3208	—	1608	1597	1296	1007

a = Oksim grubuna ait; b = Fenolik OH; c = Schiff bazı grubuna ait

L^1H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin KBr'de alınan IR spektrumlarında dikkate değer en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N gerilme titreşiminde ve fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Ligandda imin varlığını gösteren ve 1623 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu sırasında $1608\text{--}1613\text{ cm}^{-1}$ düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir. Ayrıca L^1H ligandında fenolik C-OH gerilme titreşimi için karakteristik olan bu bandın kompleks yapılarda kaybolması fenolik O-H'nin protonunu atarak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir [154]. Buna ilave olarak ligandda 1273 cm^{-1} 'de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda zayıflayarak yada omuz şeklinde başka bir pik içine kayarak $10\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ kadar yüksek frekans bölgesine kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunun atması fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [155]. Kompleks bileşiklerin IR

spektrumlarında oksim grubuna ait O-H, C=N ve N-O gerilme titreşimleri ile ilgili karakteristik maksimum absorpsiyonları ligandınkiyle hemen hemen aynı yerlerde gözlenmiştir. Bu bandlar, oksim grubu N ve O'nin metal iyonları ile koordinatif bir bağ oluşturmadığının açık bir göstergesi olarak, herhangi bir kimyasal kaymaya maruz kalmamıştır. Bu sonuç oksimin azot ve oksijen atomlarının metal iyonlarının koordinasyonunda hiçbir rolünün olmadığını göstermektedir.

L¹H ligandının CDCl₃ ve DMSO-d₆ karışımında alınan ¹H-NMR spektrumunda 13.09 ppm'de bir protonluk singlet gözlenmiştir. Bu singlet D₂O ilavesi ile kaybolmakta olup literatürde de belirtilen fenolik OH grubu (H^a) protonuna aittir. L¹H'nin ¹H-NMR spektrumunda 8.62 ppm'de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıda bulunan azometin (H_o) protonuna aittir [156]. H₁ protonuna ait tekli pik 2.16 ppm'de ve aromatik halkaya ait protonlar ise multipler olarak 6.85-7.64 ppm'de gözlenmiştir [157]. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ile uyum halindedir. Ligandın ¹H-NMR spektrumlarında oksim grubu H^b protonuna ait kimyasal kayma 10.75 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Oksim grubuna ait bu proton (H^b) D₂O ilavesi ile kaybolmaktadır [158].

L¹H ligandının çinko kompleksinin CDCl₃ ve DMSO-d₆ karışımında alınan ¹H-NMR spektrumlarına bakıldığında, orto konumundaki OH'a ait singletin kaybolduğu ve H_o ve H₂₂'ye ait singlet de ise azda olsa yukarı alana doğru bir kaymanın olduğu görülmektedir. Ligandda 8.62 ppm'de gözlenen bu singlet çinko kompleksinde 8.59 ppm'de iki protonluk singlet olarak gözlenmiştir. Bunlar koordinasyon merkezlerinin azometin azotu ve fenol oksijeni üzerinden olduğunu göstermektedir [159]. Aromatik protonlar ile H₁, H₃₀, H^b ve H^c'ye ait protonların kimyasal kayma değerleri hemen hemen ligandınkiye benzer bölgede ortaya çıkmıştır.

Tablo 4.3. (L¹H) ligandı ve Zn¹² kompleksinin ¹H-NMR spektrum verileri

Bileşik	H ^a	H ^b ve H ^c	H _o ve H ₂₂	Arom.-H	H ₁ ve H ₃₀
L ¹ H	13.09 (s, 1H)	10.75 (s, 1H)	8.62 (s, 1H)	7.64 (d, 2H) H ₅ ve H ₇ ; 7.36 (d, 1H) H ₁₄ 7.29 (t, 1H) H ₁₃ ; 7.21 (d, 2H) H ₄ ve H ₈ 6.87 (t, 1H) H ₁₂ ; 6.85 (d, 1H) H ₁₁	2.16 (s, 3H)
Zn(L ¹) ₂	—	10.77 (s, 2H)	8.59 (s, 2H)	7.71-6.86 (m, 16H)	2.19 (s, 6H)

s = singlet; d = dublet; t = triplet; m = multipler

Schiff bazı ligandının (L¹H) CDCl₃ ve DMSO-d₆ karışımında alınan ¹³C-NMR spektrum değerleri ligandın yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. ¹³C-NMR spektrumunda C₁₅ ve C₆ karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 162.40 ve 152.78 ppm'de gözlenmiştir. 160.65 ppm'de gözlenen rezonans azometin grubu (C₉) karbonuna aittir [136]. Diğer aromatik

halka karbonlarına ait pikler 116.66-135.69 ppm'de gözlenmiştir. C₁ ve C₂ karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 11.35 ve 147.91 ppm'de ortaya çıkmıştır [160].

L¹H ligandının çinko kompleksinin CDCl₃ ve DMSO-d₆ karışımında alınan ¹³C-NMR spektrumlarında azometin karbonları (C₉ ve C₂₂) 163.18 ppm'de ve *p* konumundaki azot atomunun bağlı olduğu karbonlar (C₆ ve C₂₃) 154.23 ppm'de gözlenmiştir. Bu karbonların (C₆, C₉, C₂₂ ve C₂₃) liganddan yaklaşık 1-4 ppm daha aşağı alanda çıkması, çinko atomunun azometin grubunun azot atomu ile şelat oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca fenolik OH'ın bağlı bulunduğu karbon (C₁₅) ligandda 162.40 ppm'de gözlenirken çinko kompleksinde bu karbonlar (C₁₅ ve C₁₆) daha aşağı alanda (166.05 ppm) gözlenmiştir. Bu da kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin çinko iyonu ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [161]. Diğer gruplara ait karbonların kimyasal kayma değerleri ligandinkiyle hemen hemen aynı yerde gözlenmiştir.

Tablo 4.4. (L¹H) ligandı ve Zn¹² kompleksinin ¹³C-NMR spektrum verileri

L ¹ H		Zn(L ¹) ₂	
162.40	C ₁₅	166.05	C ₁₅ ve C ₁₆
160.65	C ₉	163.18	C ₉ ve C ₂₂
152.78	C ₆	154.23	C ₆ ve C ₂₃
147.91	C ₂	147.77	C ₂ ve C ₂₉
135.69	C ₃	135.91	C ₃ ve C ₂₆
132.90	C ₁₃	132.77	C ₁₃ ve C ₁₈
132.21	C ₁₁	132.07	C ₁₁ ve C ₂₀
126.54	C ₄ ve C ₈	126.81	C ₄ , C ₈ , C ₂₅ ve C ₂₇
120.77	C ₅ ve C ₇	120.65	C ₅ , C ₇ , C ₂₄ ve C ₂₈
119.36	C ₁₀	119.13	C ₁₀ ve C ₂₁
118.82	C ₁₂	118.94	C ₁₂ ve C ₁₉
116.66	C ₁₄	116.40	C ₁₄ ve C ₁₇
11.35	C ₁	11.41	C ₁ ve C ₃₀

L¹H ligandının DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon (UV-Vis) spektrumu incelendiğinde 250-400 nm aralığında bir kısım bandlar gözlenmiştir. Bu bandlar aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. 380 nm'de gözlenen band azometin (CH=N) grubuna ait n→π* geçiştir. 335 nm'de gözlenen band oksimin C=N grubunun azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronların n→π* geçişinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 260 nm'de ortaya çıkan band ise aromatik halka üzerinde ve C=N gruplarında bulunan çift bağlardaki π→π* geçişlerinden kaynaklanmaktadır [132].

L¹H ligandının mononükleer Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. L¹H ligandında 260 nm’de gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band komplekslerde de yaklaşık aynı yerde (258-260 nm) gözlenmiştir. Yine ligandda 335 nm’de gözlenen ve oksim grubunun varlığını gösteren $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerde aynı bölgede (333-336 nm) gözlenmiştir. Bu durum kompleks oluşumu sırasında oksimin C=N grubu ile metal iyonları arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını göstermektedir. Ancak ligandlarda imin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında küçük dalgaboyuna (368-375 nm) kaymıştır. Bu kaymalar CH=N grubu ile metal iyonları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Yani imin grubunun azot atomu, metal iyonları ile koordinasyonda yer almıştır. Komplekslerde 418-440 nm’de ortaya çıkan yeni absorpsiyon bandları, yük transfer geçişlerini göstermektedir [162]. 10^{-5} - 10^{-4} M gibi düşük konsantrasyonlarda 500-1000 nm arasında gözlenmesi beklenen *d-d* geçişleri belirlenememiştir. Daha yüksek konsantrasyonda (10^{-2} M) alınan spektrumlarda ise bu geçişler zayıf olarak gözlenmiştir. Co⁺² kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 670 nm ($\epsilon = 172 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’de gözlenmiştir. Bu band $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (P) geçişine aittir [163]. Ni⁺² kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 640 nm ($\epsilon = 190 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’de yayvan bir band olarak gözlenmiştir. Bu band $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ (F) geçişinden ileri gelmektedir [164]. Cu⁺² kompleksinin elektronik absorpsiyon spektrumunda 576 nm ($\epsilon = 138 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’de omuz şeklinde gözlenen geniş ve zayıf band $^2T_2 \rightarrow ^2E$ (G) geçişine karşılık gelmektedir [165,166]. Zn⁺² kompleksinin diamagnetik özellikte olmasının yanı sıra elektronik absorpsiyon spektrumunda 424 nm’de gözlenen band yük transfer geçişlerine yorumlanmıştır ve daha büyük dalga boyunda Zn⁺² kompleksleri için absorpsiyon bandlarına rastlanmamıştır [167].

L¹H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları L¹H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ligandın kompleksleşme reaksiyonu devam etmekte iken çözeltinin pH’nın düştüğü gözlenmiştir. Bu ise Schiff bazı ligandının N-O şelatlaşması sırasında çözeltiye proton verdiğini göstermektedir.

L¹H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümlerinde; manyetik momentlerinin denel bulguları ile merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayısına göre hesaplanan magnetik momentler karşılaştırılmış ve metal iyonlarının şelat halkası içerisinde geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² komplekslerinin paramagnetik ve Zn⁺² kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co⁺² kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.00 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize *d⁷* konfigürasyonuna sahip olan Co⁺² iyonunun tetrahedral

geometride olduğunu göstermektedir [168]. Ni^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.80 B.M. olup 2 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer beklenildiği gibi d^8 konfigürasyonuna sahip Ni^{+2} iyonunun tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [169]. Cu^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri ise 1.92 B.M. olup 1 elektrona tekabül etmektedir. Bu değerden d^9 konfigürasyonuna sahip Cu^{+2} iyonunun karedüzlem mi yoksa tetrahedral mi geometride olduğunu tespit etmek mümkün değildir. Ancak elektronik spektrum değeri de göz önüne alınarak değerlendirildiğinde Cu^{+2} iyonunun da tetrahedral geometride [170,171] olduğunu söyleyebiliriz. Zn^{+2} kompleksi d^{10} konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral geometriyi tercih etmektedir [172].

L^1H ligandının mononükleer Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin 10^{-4} M'lık DMSO çözeltilisinde 200μ da ölçülen molar iletkenlik değerleri $4.3-6.2 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Bu değerler elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerlerden çok düşük olduğundan komplekslerin elektrolit olduğu söylenemez. Molar iletkenlik değerleri de kompleksler için önerilen yapıları desteklemektedir [173].

Tablo 4.5. (L^1H) ligandı ve komplekslerinin magnetik moment, iletkenlik ve elektronik spektrum verileri

Bileşik	μ_{eff} (B.M.)	Λ_M ($\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$)	λ_{max} [ϵ , $L mol^{-1} cm^{-1}$]				
			$z-d-d$	Yük-T	$a_{n \rightarrow \pi^*}$	$b_{n \rightarrow \pi^*}$	$\pi \rightarrow \pi^*$
L^1H	—	3.1	—	—	380 [1.94x10 ³]	335 [7.69x10 ³]	260 [3.00x10 ⁴]
$Co(L^1)_2$	4.00	4.8	670 [172]	440 [2.70x10 ³]	372 [4.88x10 ³]	333 [8.44x10 ³]	259 [2.94x10 ⁴]
$Ni(L^1)_2$	2.80	5.6	640 [190]	418 [3.19x10 ³]	370 [2.22x10 ³]	334 [6.99x10 ³]	260 [2.97x10 ⁴]
$Cu(L^1)_2$	1.92	4.3	576 [138]	420 [1.06x10 ³]	368 [3.66x10 ³]	336 [5.89x10 ³]	258 [4.56x10 ⁴]
$Zn(L^1)_2$	Dia	6.2	—	424 [3.85x10 ³]	375 [1.90x10 ³]	333 [8.14x10 ³]	260 [3.96x10 ⁴]

a = Schiff bazı grubuna ait; b = Oksim grubuna ait; z = zayıf

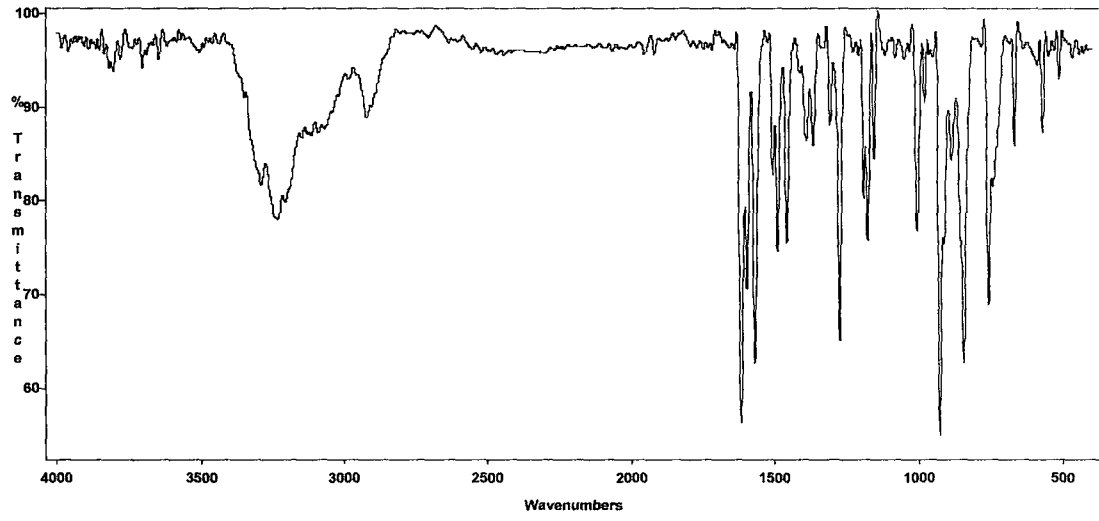
L^1H ligandı $183 ^\circ C$ ' ye kadar termal olarak karardır. TGA termogramında daha yüksek sıcaklıklarda gözlenen kütle kayıpları ligandın kısmi bozunmasını göstermektedir. $183-254 ^\circ C$ arasındaki % 39.91'lik kütle kaybının moleküldeki (HOC_6H_4CH) grubundan kaynaklandığı söylenebilir. Teorik olarak hesaplanan % 41.69'luk kayıp bunu desteklemektedir. $254-693 ^\circ C$ arasında % 57.30'luk bozunmanın ($NC_6H_4C_2H_3NOH$) grubundan kaynaklandığını söyleyebiliriz. Teorik olarak kütle kaybının % 58.20 olması bunu desteklemektedir.

Tablo 4.6. (L¹H) ligandı ve komplekslerinin TGA verileri

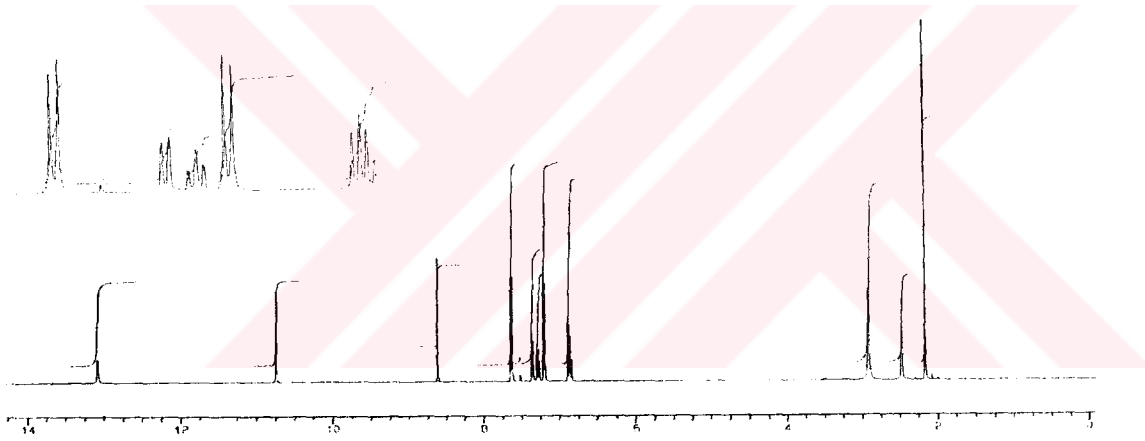
Bileşik	Bozunma basamakları (°C)		Toplam kütle kaybı Teorik (deneysel)	Artık teorik (deneysel)
	Kütle kayıpları			
	Teorik (deneysel)			
	1. Basamak	2. Basamak		
L ¹ H	183-254	254-693		
	41.69 (39.91)	58.20 (57.30)	(97.21)	(2.79)
Co(L ¹) ₂	259-290	290-553		
	13.80 (12.95)	72.95 (73.41)	86.75 (86.36)	13.25 (13.64)
Ni(L ¹) ₂	270-300	300-618		
	20.51 (19.04)	66.27 (67.21)	86.78 (86.25)	13.22 (13.75)
Cu(L ¹) ₂	199-271	271-362		
	20.31 (19.84)	65.65 (66.21)	85.96 (86.05)	14.04 (13.95)
Zn(L ¹) ₂	249-311	311-665		
	23.07 (22.86)	62.70 (63.61)	85.77 (86.47)	14.23 (13.53)

L¹H ligandının komplekslerinin termogramlarında 199-270 °C aralığında herhangi bir kütle kaybı olmaması, komplekslerde koordinasyona giren hidrate su (kristal suyu) molekülünün olmadığını göstermektedir. Co(L¹)₂ kompleksinin termogramı incelendiğinde bozunmanın iki basamakta olduğu görülmektedir. İlk bozunma 259-290 °C aralığında % 12.95'dir. Bu da 2 (NOH) ve (1/2O₂) grubunun ayrılması demektir. Teorik olarak hesaplanan % 13.80'lik sonuç da bunu desteklemektedir. 290-553 °C arasındaki bozunmanın % 73.41 olarak görülmesi 2 (C₆H₅CHNC₆H₅C₂H₃) grubunun ayrıldığını göstermektedir. Teorik olarak kütle kaybının % 72.95 olması bunu desteklemektedir. % 13.64'lük kısım ise bozunmadan artık olarak kalmıştır. Bunun CoO [174] olduğunu söyleyebiliriz. Teorik olarak kütle kaybının % 13.25 olması bunu desteklemektedir. Ni(L¹)₂ kompleksinin TGA termogramı incelendiğinde bozunmanın farklı sıcaklıklarda olduğu görülmektedir. 270-300 °C arasında % 19.04'lük bozunmanın 2 (C₂H₅NOH)'den kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bu grubun ayrılması ile ilgili kütle kaybı teorik olarak hesaplanırsa % 20.51'e karşılık gelir. İkinci basamakta 300-618 °C arasında 2 (C₆H₅CHNC₆H₅) ve (1/2O₂) grubunun koptuğu söylenebilir. Bunu deneysel (% 67.21) ve teorik (% 66.27) kütle kaybı sonuçları desteklemektedir. Artık olarak kalan kısım ise % 13.75'dir. Bu sonucun NiO'in [175] teorik oranına (% 13.22) uygun olduğu görülmektedir. Cu(L¹)₂ kompleksi iki basamakta parçalanmaktadır. Birinci basamakta 199-271 °C aralığındaki kütle kaybı % 19.84'dür. Bu rakam yaklaşık olarak 2 (C₂H₅NOH)'in kütlesine karşılık gelmektedir. Bu değer teorik değerle (% 20.31) de uyum içerisindedir. İkinci basamakta ise 271-362 °C aralığındaki kütle kaybı % 66.21'dir. Bu rakam yaklaşık olarak 2 (C₆H₅CHNC₆H₅) ve (1/2O₂)'nin kütlesine karşılık gelmektedir. Bu grubun ayrılması ile ilgili kütle kaybı teorik olarak hesaplanırsa %

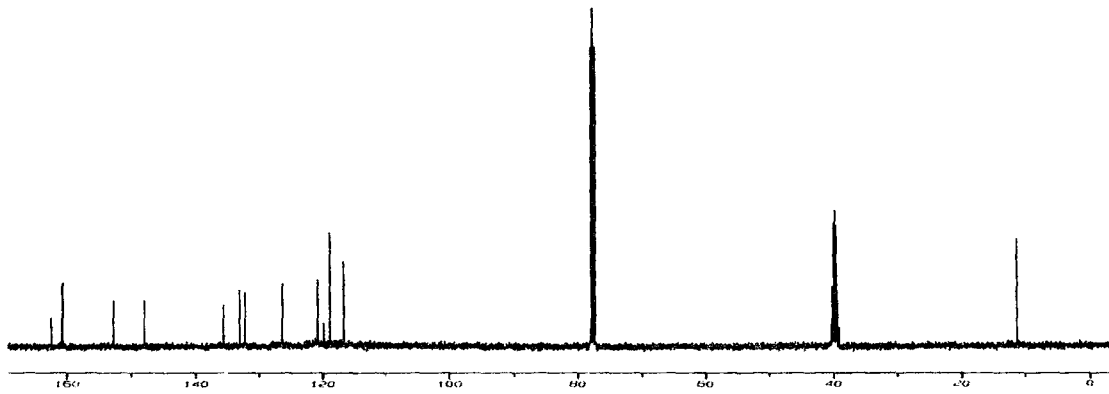
65.65 olarak bulunur. Artık olarak kalan kısım ise % 13.95'dir. Bu sonucun CuO'in [176] teorik oranına (% 14.04) uygun olduğu söylenebilir. $Zn(L^1)_2$ termogramı incelendiğinde parçalanmanın iki basamakta olduğu görülmektedir. Birinci basamakta 249-311 °C aralığındaki kütle kaybı % 22.86 dır. Bu rakamın 2 (C_2H_3NOH) ve ($1/2O_2$)'nin teorik oranına (% 23.07) uygun olduğu söylenebilir. İkinci basamakta 311-665 °C aralığındaki kütle kaybı % 63.61'dir. Bu sonuç 2 ($C_6H_5CHNC_6H_5$) grubunun ayrıldığını gösterir. Bunu teorik sonuç da (% 62.70) desteklemektedir. Artık olarak kalan kısım ise deneysel (% 13.53) ve teorik (% 14.23) sonuçların uyum içerisinde olmasından dolayı ZnO [177] olduğu söylenebilir.



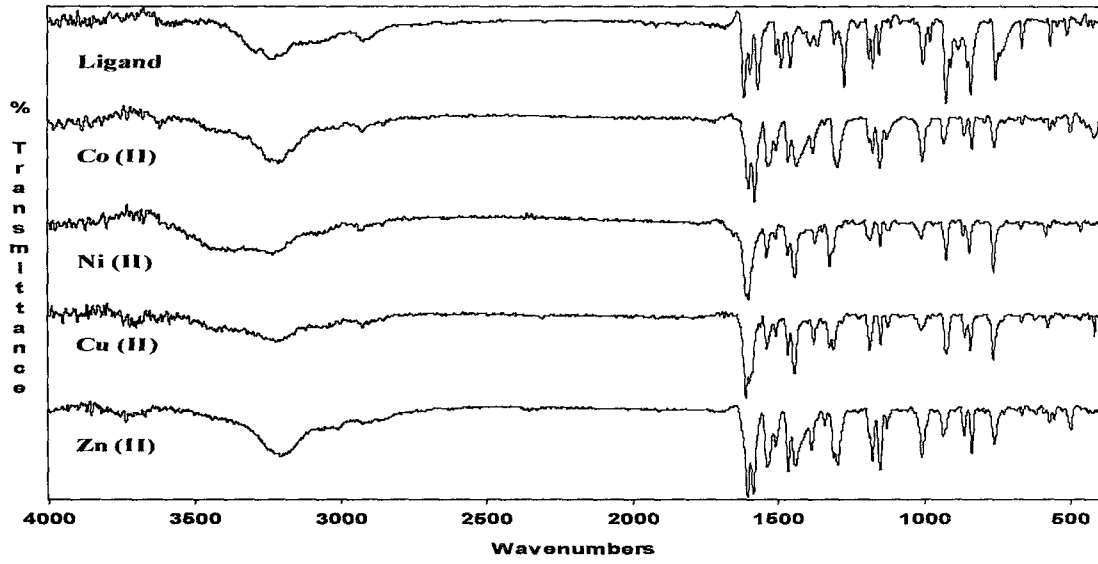
Şekil 4.1. (L¹H) ligandının IR spektrumu



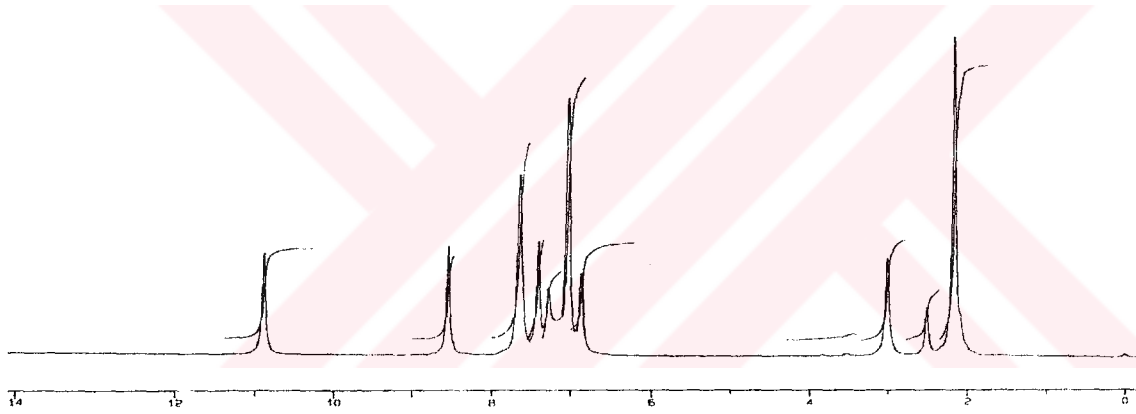
Şekil 4.2. (L¹H) ligandının ¹H-NMR spektrumu



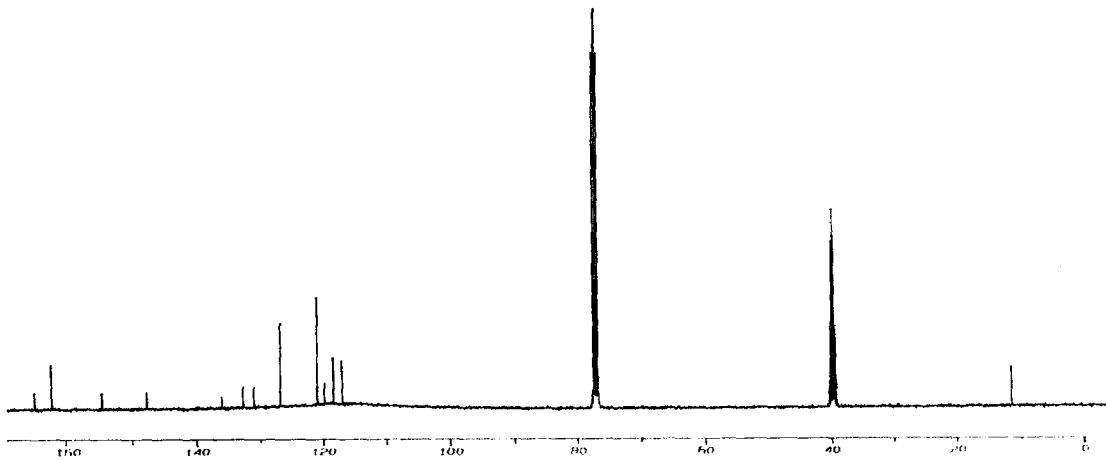
Şekil 4.3. (L¹H) ligandının ¹³C-NMR spektrumu



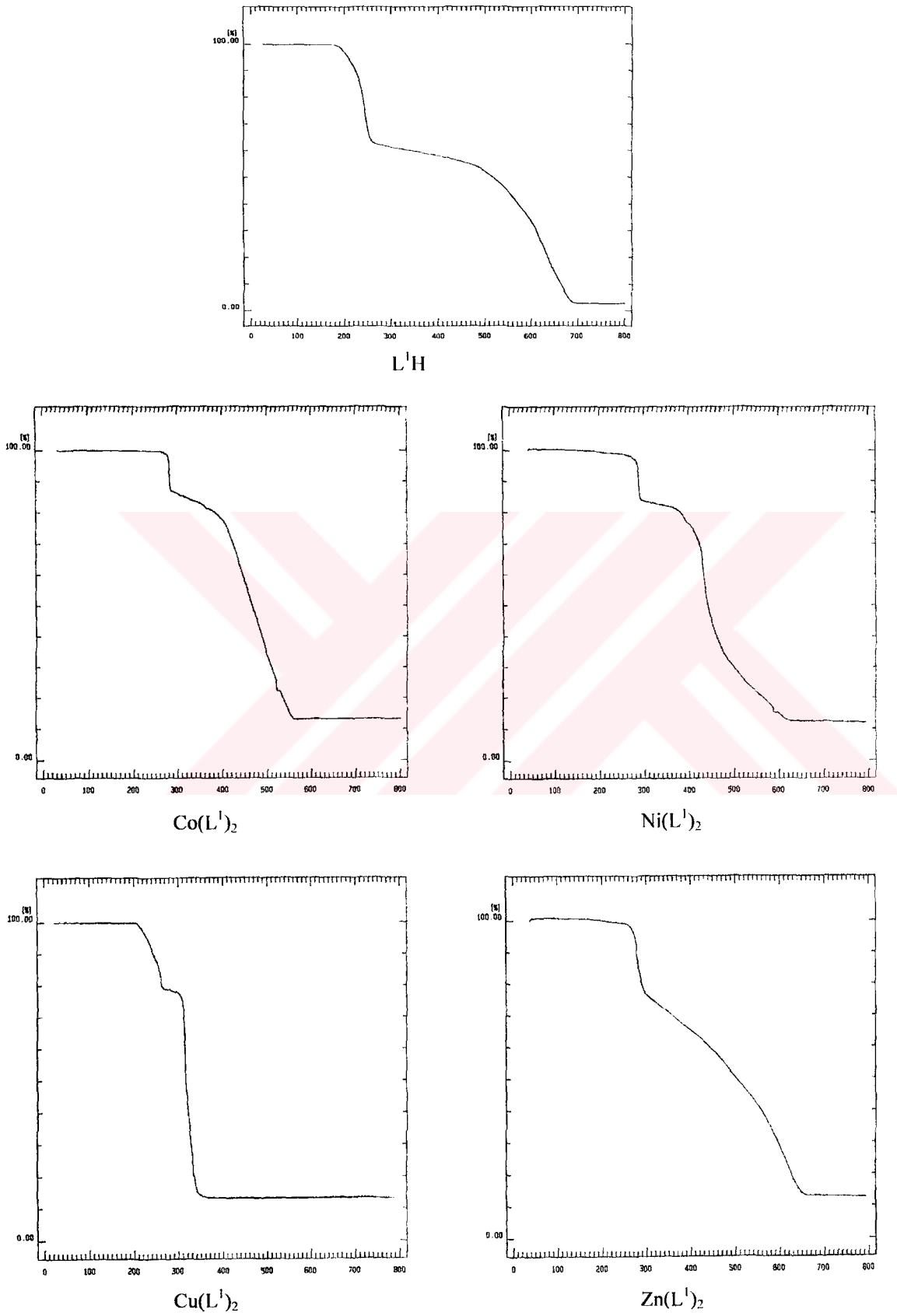
Şekil 4.4. (L¹H) ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları



Şekil 4.5. Zn(L¹)₂ kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



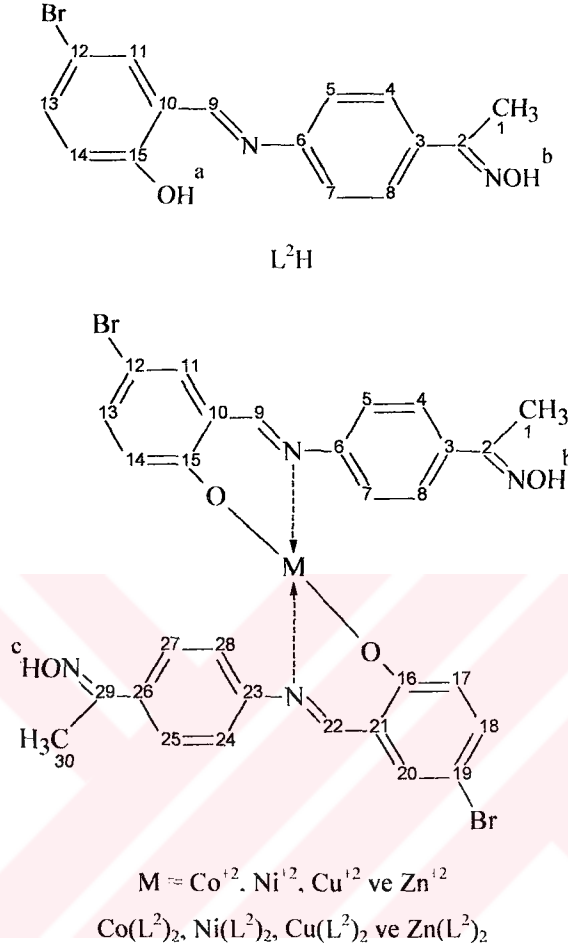
Şekil 4.6. Zn(L¹)₂ kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 4.7. (L^1H) ligandı ve komplekslerinin TGA termogramları

4.2. 5-Bromsalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim Karakterizasyonu

Ligandı ve Komplekslerinin



Tablo 4.7. (L^2H) ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	E.n. (°C)	Verim (%)	Element Analizi, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
L^2H	$C_{15}H_{13}BrN_2O_2$	333.180	Açık sarı	231	82	54.07 (53.69)	3.93 (4.28)	8.41 (8.79)
$Co(L^2)_2$	$CoC_{30}H_{24}Br_2N_4O_4$	723.277	Kiremit	273 ^b	66	49.82 (50.00)	3.34 (2.99)	7.75 (8.14)
$Ni(L^2)_2$	$NiC_{30}H_{24}Br_2N_4O_4$	723.038	Koyu yeşil	> 300	70	49.83 (49.91)	3.35 (3.70)	7.75 (7.56)
$Cu(L^2)_2$	$CuC_{30}H_{24}Br_2N_4O_4$	727.890	Hardal sarısı	> 300	71	49.50 (49.22)	3.32 (3.69)	7.70 (8.06)
$Zn(L^2)_2$	$ZnC_{30}H_{24}Br_2N_4O_4$	729.734	Krem	207	68	49.38 (48.99)	3.31 (2.98)	7.68 (7.83)

^b = bozunma

L^2H 'ın KBr'de alınan karakteristik IR pikleri, C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğer pikler ise, C=C, C-O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimleri ve oksim grubuna ait olan O-H, C=N ve N-O gerilme titreşim bandlarıdır. L^2H ligandının IR spektrumunda fenolik O-H grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3247 cm^{-1} 'de, azometin grubuna ait C=N gerilme titreşim piki 1617 cm^{-1} 'de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi, zayıf pik halinde 3085 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2980 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimi 1555 cm^{-1} 'de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1280 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu bandlar L^2H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir [113]. L^2H 'ın IR spektrumunda azometin grubuna nazaran daha düşük frekans (1559 cm^{-1})'da ortaya çıkan zayıf pik oksim grubunun C=N gerilme titreşimini, 3296 cm^{-1} 'de gözlenen geniş absorpsiyon bandı oksim grubuna ait karakteristik O-H gerilme titreşimini ve 1007 cm^{-1} 'de ki N-O grubuna ait pik de oksimin varlığını desteklemektedir. Bu sonuçlar literatürde verilen değerlerle uyum içeresindedir [153].

Tablo 4.8. (L^2H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri

Bileşik	$\nu(\text{O-H})^a$	$\nu(\text{O-H})^b$	$\nu(\text{C=N})^c$	$\nu(\text{C=N})^a$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{N-O})$
L^2H	3296	3247	1617	1559	1280	1007
$\text{Co}(L^2)_2$	3239	—	1606	1555	1310	1007
$\text{Ni}(L^2)_2$	3239	—	1610	1558	1323	1007
$\text{Cu}(L^2)_2$	3239	—	1600	1557	1314	1011
$\text{Zn}(L^2)_2$	3450	—	1613	1559	1290	1007

a = Oksim grubuna ait; b = Fenolik OH; c = Schiff bazı grubuna ait

L^2H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin KBr'de alınan IR spektrumlarında dikkate değer en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N gerilme titreşiminde ve fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Ligandda imin varlığını gösteren ve 1617 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu sırasında $1600\text{--}1613\text{ cm}^{-1}$ düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir. Ayrıca L^2H ligandında fenolik C-OH gerilme titreşimi için karakteristik olan bu bandın kompleks yapılarda kaybolması fenolik O-H'nin protonunu atarak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir [154]. Buna ilave olarak ligandda 1280 cm^{-1} 'de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda zayıflayarak yada omuz şeklinde başka bir pik içine kayarak $10\text{--}45\text{ cm}^{-1}$ kadar yüksek frekans bölgesine

kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunun atması fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [155]. Kompleks bileşiklerin IR spektrumlarında oksim grubuna ait O-H, C=N ve N-O gerilme titreşimleri ile ilgili karakteristik maksimum absorpsiyonları ligandınkiyle hemen hemen aynı yerlerde gözlenmiştir. Bu bandlar, oksim grubu N ve O'nin metal iyonları ile koordinatif bir bağ oluşturmadığının açık bir göstergesi olarak, herhangi bir kimyasal kaymaya maruz kalmamıştır. Bu sonuç oksimin azot ve oksijen atomlarının metal iyonlarının koordinasyonunda hiçbir rolünün olmadığını göstermektedir.

L^2H ligandının $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan 1H -NMR spektrumunda 13.16 ppm'de bir protonluk singlet gözlenmiştir. Bu singlet D_2O ilavesi ile kaybolmakta olup literatürde de belirtilen fenolik OH grubu (H^a) protonuna aittir. L^2H 'ın 1H -NMR spektrumunda 8.63 ppm'de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıda bulunan azometin (H_9) protonuna aittir [156]. H_1 protonuna ait tekli pik 2.18 ppm'de ve aromatik halkaya ait protonlar ise multipler olarak 6.84-7.67 ppm'de gözlenmiştir [157]. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ile uyum halindedir. Ligandın 1H -NMR spektrumlarında oksim grubu H^b protonuna ait kimyasal kayma 10.80 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Oksim grubuna ait bu proton (H^b) D_2O ilavesi ile kaybolmaktadır [158].

L^2H ligandının çinko kompleksinin $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan 1H -NMR spektrumlarına bakıldığında, orto konumundaki OH'a ait singletin kaybolduğu ve H_9 ve H_{22} 'ye ait singlet de ise azda olsa yukarı alana doğru bir kaymanın olduğu görülmektedir. Ligandda 8.63 ppm'de gözlenen bu singlet çinko kompleksinde 8.60 ppm'de iki protonluk singlet olarak gözlenmiştir. Bunlar koordinasyon merkezlerinin azometin azotu ve fenol oksijeni üzerinden olduğunu göstermektedir [159]. Aromatik protonlar ile H_1 , H_{30} , H^b ve H^c 'ye ait protonların kimyasal kayma değerleri hemen hemen ligandınkiye benzer bölgede ortaya çıkmıştır.

Tablo 4.9. (L^2H) ligandı ve Zn^{+2} kompleksinin 1H -NMR spektrum verileri

Bileşik	H^a	H^b ve H^c	H_9 ve H_{22}	Arom.-H	H_1 ve H_{30}
L^2H	13.16 (s, 1H)	10.80 (s, 1H)	8.63 (s, 1H)	7.67 (d, 2H) H_5 ve H_7 ; 7.55 (d, 1H) H_{14} 7.38 (d, 1H) H_{13} ; 7.24 (d, 2H) H_4 ve H_8 6.84 (d, 1H) H_{11}	2.18 (s, 3H)
$Zn(L^2)_2$	—	10.79 (s, 2H)	8.60 (s, 2H)	7.70-6.90 (m, 14H)	2.15 (s, 6H)

s = singlet; d = dublet; m = multipler

Schiff bazı ligandının (L^2H) $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan ^{13}C -NMR spektrum değerleri ligandın yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda C_{15}

ve C₆ karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 160.95 ve 152.58 ppm'de gözlenmiştir. 159.74 ppm'de gözlenen rezonans azometin grubu (C₉) karbonuna aittir [136]. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 110.02-136.11 ppm'de gözlenmiştir. C₁ ve C₂ karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 11.33 ve 147.37 ppm'de ortaya çıkmıştır [160].

L²H ligandının çinko kompleksinin CDCl₃ ve DMSO-d₆ karışımında alınan ¹³C-NMR spektrumlarında azometin karbonları (C₉ ve C₂₂) 161.42 ppm'de ve *p* konumundaki azot atomunun bağlı olduğu karbonlar (C₆ ve C₂₃) 154.09 ppm'de gözlenmiştir. Bu karbonların (C₆, C₉, C₂₂ ve C₂₃) liganddan yaklaşık 1-2 ppm daha aşağı alanda çıkması, çinko atomunun azometin grubunun azot atomu ile şelat oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca fenolik OH'ın bağlı bulunduğu karbon (C₁₅) ligandda 160.95 ppm'de gözlenirken çinko kompleksinde bu karbonlar (C₁₅ ve C₁₆) daha aşağı alanda (164.29 ppm) gözlenmiştir. Bu da kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin çinko iyonu ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [161]. Diğer gruplara ait karbonların kimyasal kayma değerleri ligandinkiyle hemen hemen aynı yerde gözlenmiştir.

Tablo 4.10. (L²H) ligandı ve Zn¹² kompleksinin ¹³C-NMR spektrum verileri

L ² H		Zn(L ²) ₂	
160.95	C ₁₅	164.29	C ₁₅ ve C ₁₆
159.74	C ₉	161.42	C ₉ ve C ₂₂
152.58	C ₆	154.09	C ₆ ve C ₂₃
147.37	C ₂	147.90	C ₂ ve C ₂₉
136.11	C ₁₃	136.00	C ₁₃ ve C ₁₈
135.29	C ₃	135.13	C ₃ ve C ₂₆
134.05	C ₁₁	133.95	C ₁₁ ve C ₂₀
126.49	C ₄ ve C ₈	126.37	C ₄ , C ₈ , C ₂₅ ve C ₂₇
120.36	C ₅ ve C ₇	120.14	C ₅ , C ₇ , C ₂₄ ve C ₂₈
118.78	C ₁₀	118.57	C ₁₀ ve C ₂₁
114.94	C ₁₄	114.52	C ₁₄ ve C ₁₇
110.02	C ₁₂	109.97	C ₁₂ ve C ₁₉
11.33	C ₁	11.47	C ₁ ve C ₃₀

L²H ligandının DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon (UV-Vis) spektrumu incelendiğinde 250-400 nm aralığında bir kısım bandlar gözlenmiştir. Bu bandlar aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. 391 nm'de gözlenen band azometin (CH=N) grubuna ait n→π* geçiştir. 330 nm'de gözlenen band oksimin C=N grubunun azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronların n→π* geçişinden

kaynaklanmaktadır. Ayrıca 255 nm’de ortaya çıkan band ise aromatik halka üzerinde ve C=N gruplarında bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır [132].

L²H ligandının mononükleer Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. L²H ligandında 255 nm’de gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band komplekslerde de yaklaşık aynı yerde (253-257 nm) gözlenmiştir. Yine ligandda 330 nm’de gözlenen ve oksim grubunun varlığını gösteren $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerde aynı bölgede (328-332 nm) gözlenmiştir. Bu durum kompleks oluşumu sırasında oksimin C=N grubu ile metal iyonları arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını göstermektedir. Ancak ligandlarda imin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında küçük veya büyük dalgaboyuna (376-385 nm) kaymıştır. Bu kaymalar CH=N grubu ile metal iyonları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Yani imin grubunun azot atomu, metal iyonları ile koordinasyonda yer almıştır. Komplekslerde 418-437 nm’de ortaya çıkan yeni absorpsiyon bandları, yük transfer geçişlerini göstermektedir [162]. 10⁻⁵-10⁻⁴ M gibi düşük konsantrasyonlarda 500-1000 nm arasında gözlenmesi beklenen *d-d* geçişleri belirlenememiştir. Daha yüksek konsantrasyonda (10⁻² M) alınan spektrumlarda ise bu geçişler zayıf olarak gözlenmiştir. Co⁺² kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 667 nm ($\epsilon = 180 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’de gözlenmiştir. Bu band $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (P) geçişine aittir [163]. Ni⁺² kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 632 nm ($\epsilon = 160 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’de yayvan bir band olarak gözlenmiştir. Bu band $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ (F) geçişinden ileri gelmektedir [164]. Cu⁺² kompleksinin elektronik absorpsiyon spektrumunda 560 nm ($\epsilon = 153 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’de omuz şeklinde gözlenen geniş ve zayıf band $^2T_2 \rightarrow ^2E$ (G) geçişine karşılık gelmektedir [165,166]. Zn⁺² kompleksinin diamagnetik özellikte olmasının yanı sıra elektronik absorpsiyon spektrumunda 418 nm’de gözlenen band yük transfer geçişlerine yorumlanmıştır ve daha büyük dalga boyunda Zn⁺² kompleksleri için absorpsiyon bandlarına rastlanmamıştır [167].

L²H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları L²H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ligandın kompleksleşme reaksiyonu devam etmekte iken çözeltinin pH’nın düştüğü gözlenmiştir. Bu ise Schiff bazı ligandının N-O şelatlaşması sırasında çözeltiye proton verdiğini göstermektedir.

L²H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümlerinde; manyetik momentlerinin denel bulguları ile merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayısına göre hesaplanan magnetik momentler karşılaştırılmış ve metal iyonlarının şelat halkası içerisinde geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² komplekslerinin paramagnetik ve Zn⁺² kompleksinin diamagnetik

olduğunu göstermektedir. Co^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.91 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^7 konfigürasyonuna sahip olan Co^{+2} iyonunun tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [168]. Ni^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.87 B.M. olup 2 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer beklenildiği gibi d^8 konfigürasyonuna sahip Ni^{+2} iyonunun tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [169]. Cu^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri ise 1.79 B.M. olup 1 elektrona tekabül etmektedir. Bu değerden d^9 konfigürasyonuna sahip Cu^{+2} iyonunun karedüzlem mi yoksa tetrahedral mi geometride olduğunu tespit etmek mümkün değildir. Ancak elektronik spektrum değeri de göz önüne alınarak değerlendirildiğinde Cu^{+2} iyonunun da tetrahedral geometride [170,171] olduğunu söyleyebiliriz. Zn^{+2} kompleksi d^{10} konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral geometriyi tercih etmektedir [172].

L^2H ligandının mononükleer Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin 10^{-4} M'lık DMSO çözeltisinde 200μ da ölçülen molar iletkenlik değerleri $4.4\text{-}8.0 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Bu değerler elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerlerden çok düşük olduğundan komplekslerin elektrolit olduğu söylenemez. Molar iletkenlik değerleri de kompleksler için önerilen yapıları desteklemektedir [173].

Tablo 4.11. (L^2H) ligandı ve komplekslerinin magnetik moment, iletkenlik ve elektronik spektrum verileri

Bileşik	μ_{eff} (B.M.)	Λ_M ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	λ_{max} [ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]				
			$z\text{-}d\text{-}d$	Yük-T	$a\text{n}\rightarrow\pi^*$	$b\text{n}\rightarrow\pi^*$	$\pi\rightarrow\pi^*$
L^2H	—	3.9	—	—	391 [2.51×10^3]	330 [8.00×10^3]	255 [3.85×10^4]
$\text{Co}(\text{L}^2)_2$	3.91	5.2	667 [180]	437 [2.81×10^3]	380 [5.21×10^3]	328 [9.10×10^3]	256 [3.23×10^4]
$\text{Ni}(\text{L}^2)_2$	2.87	4.4	632 [160]	426 [3.30×10^3]	385 [2.43×10^3]	332 [7.05×10^3]	253 [3.50×10^4]
$\text{Cu}(\text{L}^2)_2$	1.79	6.3	560 [153]	420 [1.22×10^3]	380 [3.90×10^3]	330 [6.22×10^3]	253 [4.91×10^4]
$\text{Zn}(\text{L}^2)_2$	Dia	8.0	—	418 [4.51×10^3]	376 [2.39×10^3]	329 [8.86×10^3]	257 [4.20×10^4]

a = Schiff bazı grubuna ait; b = Oksim grubuna ait; z = zayıf

L^2H ligandı 228°C ' ye kadar termal olarak kararlıdır. TGA termogramında daha yüksek sıcaklıklarda gözlenen kütle kayıpları ligandın kısmi bozunmasını göstermektedir. $228\text{-}294^\circ\text{C}$ arasındaki % 23.87'lik kütle kaybının moleküldeki ($1/2\text{Br}_2$) dan kaynaklandığı söylenebilir. Teorik olarak hesaplanan % 24.02'lik kayıp bunu desteklemektedir. $294\text{-}729^\circ\text{C}$ arasında % 75.66'lık bozunmanın ($\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHNC}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{NOH}$) grubundan kaynaklandığını söyleyebiliriz. Teorik olarak kütle kaybının % 75.98 olması bunu desteklemektedir.

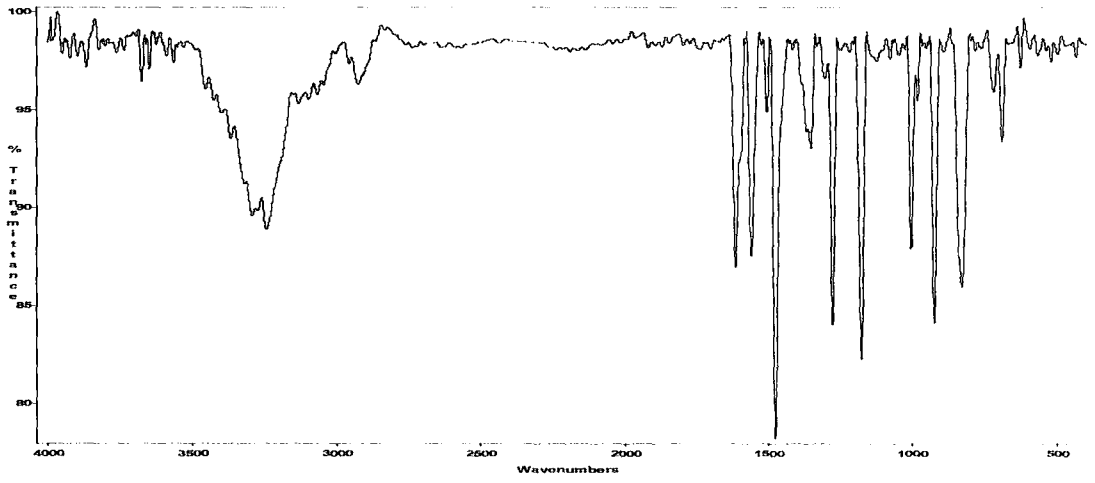
Tablo 4.12. (L^2H) ligandı ve komplekslerinin TGA verileri

Bileşik	Bozunma basamakları (°C) Kütle kayıpları teorik (deneysel)		Toplam kütle kaybı teorik (deneysel)	Artık teorik (deneysel)
	1. Basamak	2. Basamak		
L^2H	228-294	294-729		
	24.02 (23.87)	75.98 (75.66)	(99.53)	(0.47)
$Co(L^2)_2$	257-270	270-718		
	10.79 (11.34)	78.85 (78.69)	89.64 (90.03)	10.36 (9.97)
$Ni(L^2)_2$	173-292	292-577		
	18.25 (19.30)	71.42 (69.11)	89.67 (88.41)	10.33 (11.59)
$Cu(L^2)_2$	216-288	288-353		
	18.16 (19.09)	70.91 (69.12)	89.07 (88.21)	10.93 (11.79)
$Zn(L^2)_2$	135-190	190-577		
	40.08 (39.56)	48.77 (49.04)	88.85 (88.60)	11.15 (11.40)

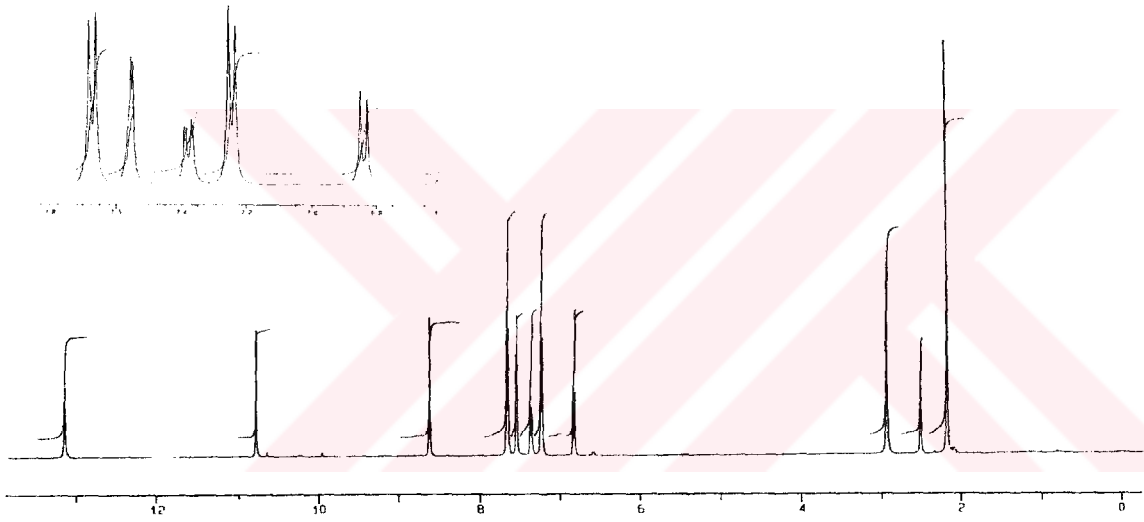
L^2H ligandının komplekslerinin termogramlarında 135-257 °C aralığında herhangi bir kütle kaybı olmaması, komplekslerde koordinasyona giren hidrate su (kristal suyu) molekülünün olmadığını göstermektedir. $Co(L^2)_2$ kompleksinin termogramı incelendiğinde bozunmanın iki basamakta olduğu görülmektedir. İlk bozunma 257-270 °C aralığında % 11.34'dür. Bu da 2 (NOH) ve (1/2O₂) grubunun ayrılması demektir. Teorik olarak hesaplanan % 10.79'luk sonuç da bunu desteklemektedir. 270 -718 °C arasındaki bozunmanın % 78.69 olarak görülmesi 2 (BrC₆H₄CHNC₆H₅) grubunun ayrıldığını göstermektedir. Teorik olarak kütle kaybının % 78.85 olması bunu desteklemektedir. % 9.97'lik kısım ise bozunmadan artık olarak kalmıştır. Bunun CoO [174] olduğunu söyleyebiliriz. Teorik olarak kütle kaybının % 10.36 olması bunu desteklemektedir. $Ni(L^2)_2$ kompleksinin TGA termogramı incelendiğinde bozunmanın farklı sıcaklıklarda olduğu görülmektedir. 173-292 °C arasında % 19.30'luk bozunmanın 2 (C₂H₃NOH) ve 1 (1/2O₂) den kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bu grubun ayrılması ile ilgili kütle kaybı teorik olarak hesaplanırsa % 18.25'e karşılık gelir. İkinci basamakta 292-577 °C arasında 2 (BrC₆H₄CHNC₆H₅) grubunun koptuğu söylenebilir. Bunu deneysel (% 69.11) ve teorik (% 71.42) kütle kaybı sonuçları desteklemektedir. Artık olarak kalan kısım ise % 11.59'dur. Bu sonucun NiO'in [175] teorik oranına (% 10.33) uygun olduğu görülmektedir. $Cu(L^2)_2$ kompleksi iki basamakta parçalanmaktadır. Birinci basamakta 216-288 °C aralığındaki kütle kaybı % 19.09'dur. Bu rakam yaklaşık olarak 2 (C₂H₃NOH) ve (1/2O₂)'nin kütlesine karşılık gelmektedir. Bu değer teorik değerle (% 18.16) de uyum içerisindedir. İkinci basamakta ise 288-353 °C aralığındaki kütle kaybı % 69.12'dir. Bu rakam yaklaşık olarak 2 (BrC₆H₄CHNC₆H₅)'in kütlesine karşılık gelmektedir. Bu grubun ayrılması ile ilgili kütle kaybı teorik olarak

hesaplanırsa % 70.91 olarak bulunur. Artık olarak kalan kısım ise % 11.79'dir. Bu sonucun CuO'nın [176] teorik oranına (% 10.93) uygun olduğu söylenebilir. Zn(L²)₂ termogramı incelendiğinde parçalanmanın iki basamakta olduğu görölmektedir. Birinci basamakta 135-190 °C aralığındaki kütle kaybı % 39.56 dır. Bu rakamın 2 (C₂H₃NOH), (Br₂) ve (1/2O₂)'nin teorik oranına (% 40,08) uygun olduğu söylenebilir. İkinci basamakta 190-577 °C aralığındaki kütle kaybı % 49.04'dür. Bu sonuç 2 (C₆H₅CHNC₆H₅) grubunun ayrıldığını gösterir. Bunu teorik sonuç da (% 48.77) desteklemektedir. Artık olarak kalan kısım ise deneysel (% 11.40) ve teorik (% 11.15) sonuçların uyum içerisinde olmasından dolayı ZnO [177] olduğu söylenebilir.

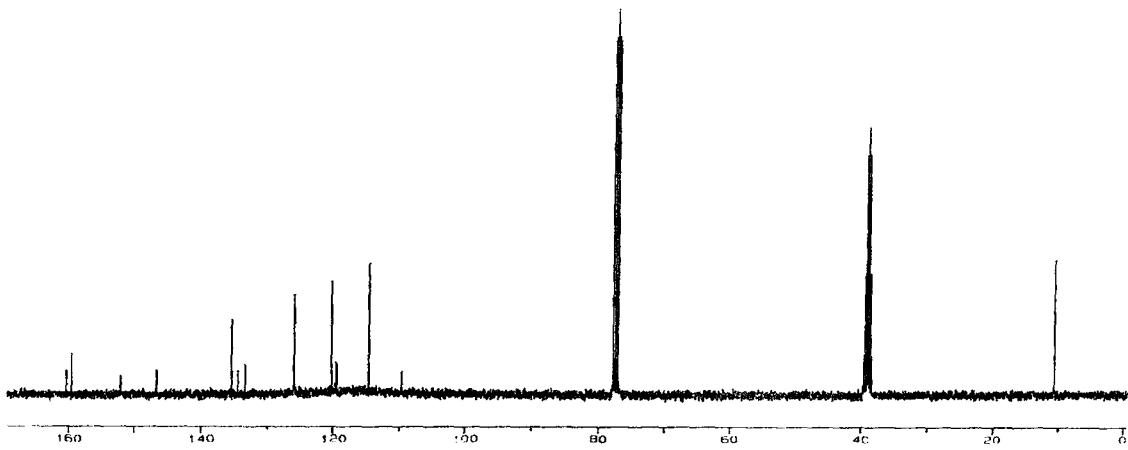




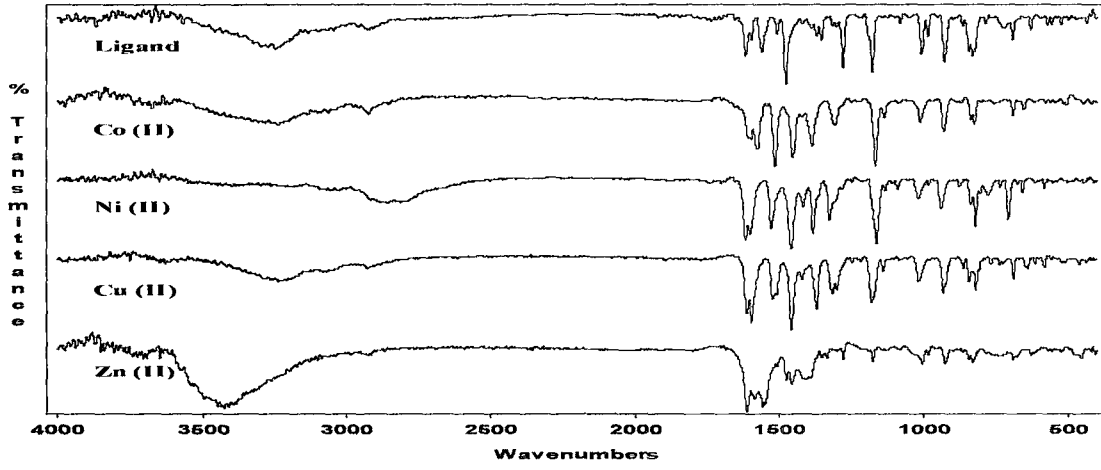
Şekil 4.8. (L^2H) ligandının IR spektrumu



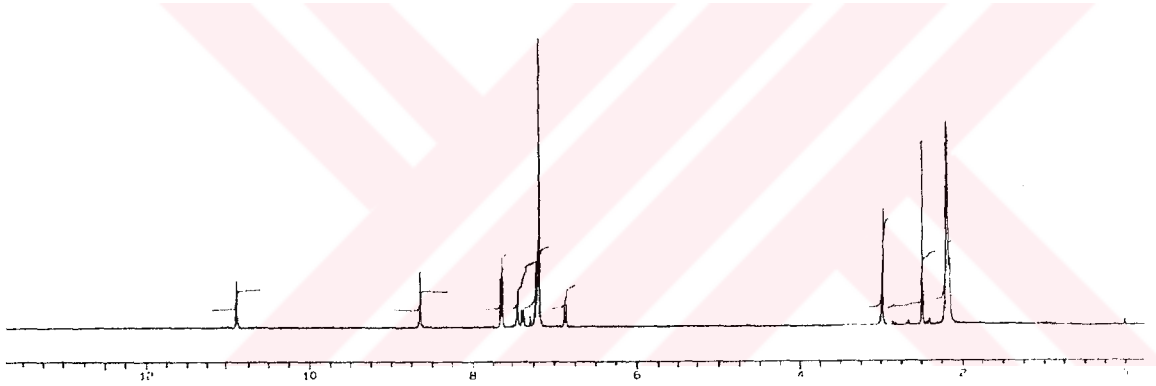
Şekil 4.9. (L^2H) ligandının 1H -NMR spektrumu



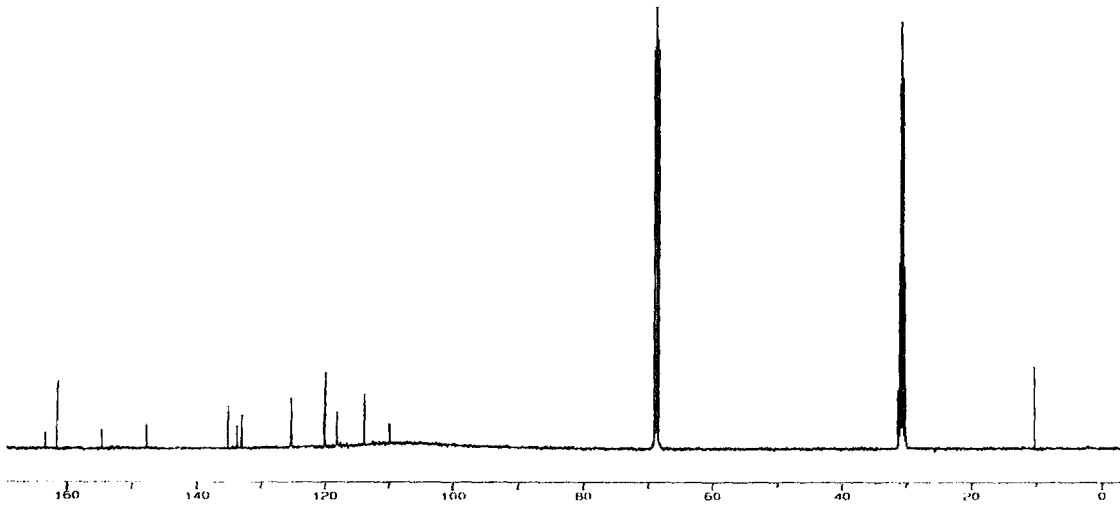
Şekil 4.10. (L^2H) ligandının ^{13}C -NMR spektrumu



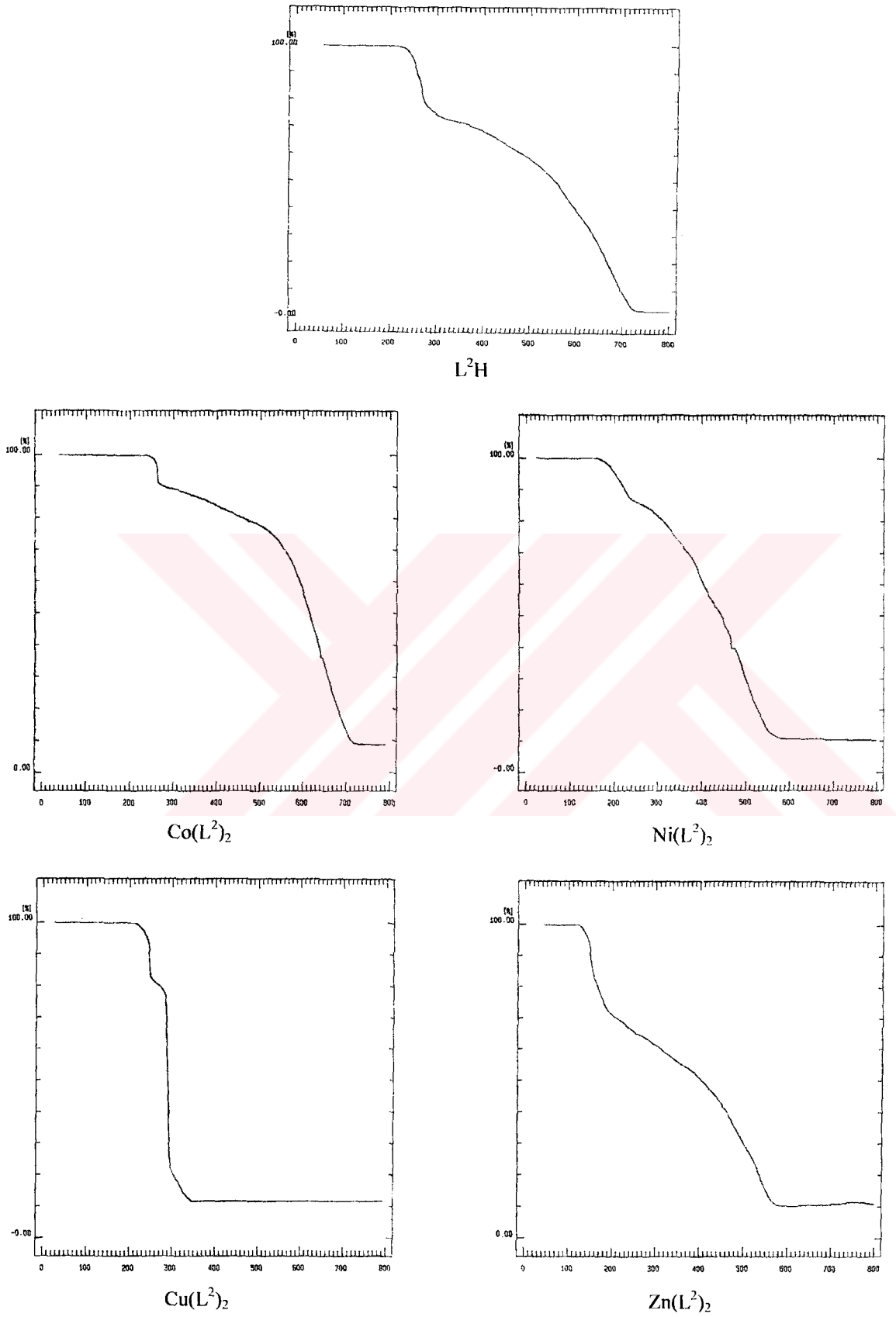
Şekil 4.11. (L^2H) ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları



Şekil 4.12. $Zn(L^2)_2$ kompleksinin 1H -NMR spektrumu

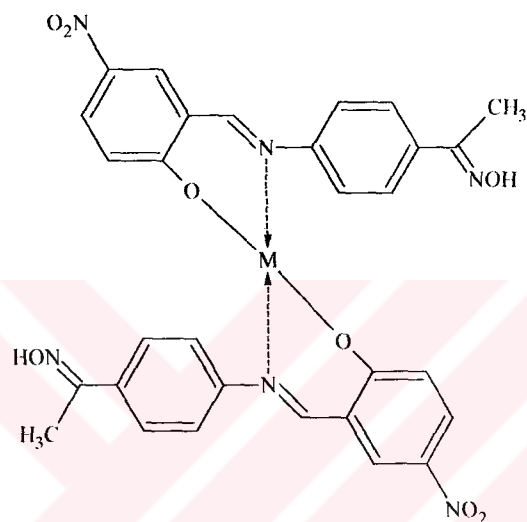
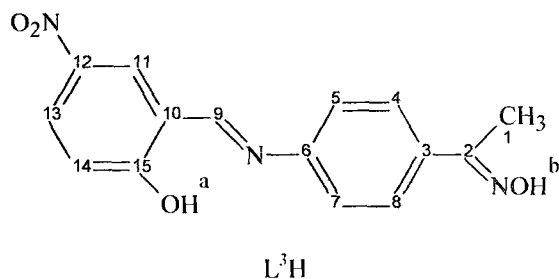


Şekil 4.13. $Zn(L^2)_2$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.14. (L^2H) ligandı ve komplekslerinin TGA termogramları

4.3. 5-Nitrosalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu



$Co(L^3)_2, Ni(L^3)_2, Cu(L^3)_2 \text{ ve } Zn(L^3)_2$

Tablo 4.13. (L^3H) ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	E.n. (°C)	Verim (%)	Element Analizi, %		
						Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
L^3H	$C_{15}H_{13}N_3O_4$	299.282	Sarı	263	79	60.20 (59.86)	4.38 (3.99)	14.04 (13.75)
$Co(L^3)_2$	$CoC_{30}H_{24}N_6O_8$	655.480	Koyu sarı	249	70	54.97 (55.28)	3.69 (4.01)	12.82 (13.19)
$Ni(L^3)_2$	$NiC_{30}H_{24}N_6O_8$	655.241	Yeşil	274 ^b	64	54.99 (55.30)	3.69 (3.57)	12.83 (13.11)
$Cu(L^3)_2$	$CuC_{30}H_{24}N_6O_8$	660.093	Hardal sarısı	295 ^b	67	54.59 (54.23)	3.66 (3.60)	12.73 (13.04)
$Zn(L^3)_2$	$ZnC_{30}H_{24}N_6O_8$	661.937	Sarı	299	66	54.43 (54.39)	3.65 (3.51)	12.70 (13.07)

^b = bozunma

L^3H 'ın KBr 'de alınan karakteristik IR pikleri, $C=N$ ve $O-H$ gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğer pikler ise, $C=C$, $C-O$ gerilme titreşimi, alifatik $C-H$ ve aromatik $C-H$ gerilme titreşimleri ve oksim grubuna ait olan $O-H$, $C=N$ ve $N-O$ gerilme titreşim bandlarıdır. L^3H ligandının IR spektrumunda fenolik $O-H$ grubuna ait $O-H$ gerilme titreşimi 3260 cm^{-1} 'de, azometin grubuna ait $C=N$ gerilme titreşim piki 1644 cm^{-1} 'de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik $C-H$ gerilme titreşimi, zayıf pik halinde 3090 cm^{-1} 'de, alifatik $C-H$ gerilme titreşimi 2990 cm^{-1} 'de, $C=C$ gerilme titreşimi 1560 cm^{-1} 'de ve fenolik $C-O$ gerilme titreşimi 1303 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu bandlar L^3H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir [113]. L^3H 'ın IR spektrumunda azometin grubuna nazaran daha düşük frekans (1617 cm^{-1})'da ortaya çıkan zayıf pik oksim grubunun $C=N$ gerilme titreşimini, 3286 cm^{-1} 'de gözlenen geniş absorpsiyon bandı oksim grubuna ait karakteristik $O-H$ gerilme titreşimini ve 1007 cm^{-1} 'de ki $N-O$ grubuna ait pik de oksimin varlığını desteklemektedir. Bu sonuçlar literatürde verilen değerlerle uyum içerisinde [153].

Tablo 4.14. (L^3H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri

Bileşik	$\nu(O-H)^a$	$\nu(O-H)^b$	$\nu(C=N)^c$	$\nu(C=N)^a$	$\nu(C-O)$	$\nu(N-O)$
L^3H	3286	3260	1644	1617	1303	1007
$Co(L^3)_2$	3170	—	1635	1621	1315	1011
$Ni(L^3)_2$	3239	—	1621	1615	1320	1007
$Cu(L^3)_2$	3235	—	1617	1616	1322	1011
$Zn(L^3)_2$	3235	—	1620	1615	1317	1007

a = Oksim grubuna ait; b = Fenolik OH; c = Schiff bazı grubuna ait

L^3H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin KBr 'de alınan IR spektrumlarında dikkate değer en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait $C=N$ gerilme titreşiminde ve fenolik $O-H$ grubuna ait eğilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Liganda imin varlığını gösteren ve 1644 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik $C=N$ gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu sırasında $1617\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$ düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir. Ayrıca L^3H ligandında fenolik $C-OH$ gerilme titreşimi için karakteristik olan bu bandın kompleks yapılarda kaybolması fenolik $O-H$ 'ın protonunu atarak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir [154]. Buna ilave olarak ligandda 1303 cm^{-1} 'de gözlenen ve fenolik $C-O$ gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda zayıflayarak yada omuz şeklinde başka bir pik içine kayarak $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ kadar yüksek frekans bölgesine kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [155]. Kompleks bileşiklerin IR

spektrumlarında oksim grubuna ait O-H, C=N ve N-O gerilme titreşimleri ile ilgili karakteristik maksimum absorpsiyonları ligandinkiyle hemen hemen aynı yerlerde gözlenmiştir. Bu bandlar, oksim grubu N ve O'nin metal iyonları ile koordinatif bir bağ oluşturmadığının açık bir göstergesi olarak, herhangi bir kimyasal kaymaya maruz kalmamıştır. Bu sonuç oksimin azot ve oksijen atomlarının metal iyonlarının koordinasyonunda hiçbir rolünün olmadığını göstermektedir.

L^3H ligandının $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan 1H -NMR spektrumunda 13.68 ppm'de bir protonluk singlet gözlenmiştir. Bu singlet D_2O ilavesi ile kaybolmakta olup literatürde de belirtilen fenolik OH grubu (H^a) protonuna aittir. L^3H 'ın 1H -NMR spektrumunda 9.20 ppm'de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıda bulunan azometin (H_9) protonuna aittir [156]. H_1 protonuna ait tekli pik 2.20 ppm'de ve aromatik halkaya ait protonlar ise multiplet olarak 6.80-7.61 ppm'de gözlenmiştir [157]. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ile uyum halindedir. Ligandın 1H -NMR spektrumlarında oksim grubu H^b protonuna ait kimyasal kayma 10.99 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Oksim grubuna ait bu proton (H^b) D_2O ilavesi ile kaybolmaktadır [158].

Tablo 4.15. (L^3H) ligandının 1H -NMR spektrum verileri

Bileşik	H^a	H^b	H_9	Ar-H	H_1
L^3H	13.68 (s, 1H)	10.99 (s, 1H)	9.20 (s, 1H)	7.61 (d, 2H) H_5 ve H_7 7.30 (d, 2H) H_4 ve H_8 7.16 (d, 1H) H_{14} 6.94 (d, 1H) H_{13} 6.80 (d, 1H) H_{11}	2.20 (s, 3H)

s = singlet; d = dublet; m = multiplet

Schiff bazı ligandının (L^3H) $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan ^{13}C -NMR spektrum değerleri ligandın yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda C_{15} ve C_6 karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 163.09 ve 153.75 ppm'de gözlenmiştir. 161.54 ppm'de gözlenen rezonans azometin grubu (C_9) karbonuna aittir [136]. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 121.32-137.07 ppm'de gözlenmiştir. C_1 ve C_2 karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 11.24 ve 147.50 ppm'de ortaya çıkmıştır [160].

$Zn(L^3)_2$ kompleksinin çözünürlüğü az olduğu için 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları alınamamıştır.

Tablo 4.16. (L^3H) ligandının ^{13}C -NMR spektrum verileri

L^3H	
163.09	C_{15}
161.54	C_9
153.75	C_6
147.50	C_2
137.07	C_{12}
135.64	C_3
132.38	C_{13}
130.19	C_4 ve C_8
127.55	C_{11}
124.09	C_5 ve C_7
122.44	C_{14}
121.32	C_{10}
11.24	C_1

L^3H ligandının DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon (UV-Vis) spektrumu incelendiğinde 250-400 nm aralığında bir kısım bandlar gözlenmiştir. Bu bandlar aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. 390 nm'de gözlenen band azometin ($CH=N$) grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişidir. 322 nm'de gözlenen band oksimin $C=N$ grubunun azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronların $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 260 nm'de ortaya çıkan band ise aromatik halka üzerinde ve $C=N$ gruplarında bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır [132].

L^3H ligandının mononükleer Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. L^3H ligandında 260 nm'de gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band komplekslerde de yaklaşık aynı yerde (258-262 nm) gözlenmiştir. Yine ligandda 322 nm'de gözlenen ve oksim grubunun varlığını gösteren $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerde aynı bölgede (318-324 nm) gözlenmiştir. Bu durum kompleks oluşumu sırasında oksimin $C=N$ grubu ile metal iyonları arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını göstermektedir. Ancak ligandlarda imin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında küçük dalgaboyuna (380-386 nm) kaymıştır. Bu kaymalar $CH=N$ grubu ile metal iyonları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Yani imin grubunun azot atomu, metal iyonları ile koordinasyonda yer almıştır. Komplekslerde 425-442 nm'de ortaya çıkan yeni absorpsiyon bandları, yük transfer geçişlerini göstermektedir [162]. 10^{-5} - 10^{-4} M gibi düşük konsantrasyonlarda 500-1000 nm arasında gözlenmesi beklenen $d-d$ geçişleri belirlenememiştir.

Daha yüksek konsantrasyonda (10^{-2} M) alınan spektrumlarda ise bu geçişler zayıf olarak gözlenmiştir. Co^{+2} kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 676 nm ($\epsilon = 185 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’de gözlenmiştir. Bu band $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (P) geçişine aittir [163]. Ni^{+2} kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 635 nm ($\epsilon = 169 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’de yayvan bir band olarak gözlenmiştir. Bu band $^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_2$ (F) geçişinden ileri gelmektedir [164]. Cu^{+2} kompleksinin elektronik absorpsiyon spektrumunda 571 nm ($\epsilon = 177 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’de omuz şeklinde gözlenen geniş ve zayıf band $^2\text{T}_2 \rightarrow ^2\text{E}$ (G) geçişine karşılık gelmektedir [165,166]. Zn^{+2} kompleksinin diamagnetik özellikte olmasının yanı sıra elektronik absorpsiyon spektrumunda 428 nm’de gözlenen band yük transfer geçişlerine yorumlanmıştır ve daha büyük dalga boyunda Zn^{+2} kompleksleri için absorpsiyon bandlarına rastlanmamıştır [167].

L^3H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları L^3H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ligandın kompleksleşme reaksiyonu devam etmekte iken çözeltinin pH’nın düştüğü gözlenmiştir. Bu ise Schiff bazı ligandının N-O şelatlaşması sırasında çözeltiye proton verdiğini göstermektedir.

L^3H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümlerinde; manyetik momentlerinin denel bulguları ile merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayısına göre hesaplanan magnetik momentler karşılaştırılmış ve metal iyonlarının şelat halkası içerisinde geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} komplekslerinin paramagnetik ve Zn^{+2} kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.10 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^7 konfigürasyonuna sahip olan Co^{+2} iyonunun tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [168]. Ni^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.00 B.M. olup 2 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer beklenildiği gibi d^8 konfigürasyonuna sahip Ni^{+2} iyonunun tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [169]. Cu^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri ise 1.88 B.M. olup 1 elektrona tekabül etmektedir. Bu değerden d^9 konfigürasyonuna sahip Cu^{+2} iyonunun karedüzlem mi yoksa tetrahedral mi geometride olduğunu tespit etmek mümkün değildir. Ancak elektronik spektrum değeri de göz önüne alınarak değerlendirildiğinde Cu^{+2} iyonunun da tetrahedral geometride [170,171] olduğunu söyleyebiliriz. Zn^{+2} kompleksi d^{10} konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral geometriyi tercih etmektedir [172].

L^3H ligandının mononükleer Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin 10^{-4} M’lık DMSO çözeltisinde 200 μ da ölçülen molar iletkenlik değerleri 3.6-6.1 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Bu değerler elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerlerden çok düşük olduğundan komplekslerin elektrolit olduğu söylenemez. Molar iletkenlik değerleri de kompleksler için önerilen yapıları desteklemektedir [173].

Tablo 4.17. (L^3H) ligandı ve komplekslerinin magnetik moment, iletkenlik ve elektronik spektrum verileri

Bileşik	μ_{eff} (B.M.)	Λ_M ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	λ_{max} [ϵ , $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]				
			$z-d-d$	Yük-T	$a_{n \rightarrow \pi^*}$	$b_{n \rightarrow \pi^*}$	$\Pi \rightarrow \pi^*$
L^3H	—	2.7	—	—	390 [2.80x10 ³]	322 [8.10x10 ³]	260 [4.00x10 ⁴]
$Co(L^3)_2$	4.10	3.6	676 [185]	442 [3.00x10 ³]	381 [5.95x10 ³]	318 [9.72x10 ³]	258 [3.94x10 ⁴]
$Ni(L^3)_2$	3.00	5.2	635 [169]	430 [4.00x10 ³]	386 [2.85x10 ³]	324 [7.22x10 ³]	262 [3.65x10 ⁴]
$Cu(L^3)_2$	1.88	5.0	571 [177]	425 [1.30x10 ³]	385 [4.01x10 ³]	322 [6.44x10 ³]	259 [5.06x10 ⁴]
$Zn(L^3)_2$	Dia	6.1	—	428 [5.00x10 ³]	380 [3.04x10 ³]	321 [9.04x10 ³]	258 [4.59x10 ⁴]

a = Schiff bazı grubuna ait; b = Oksim grubuna ait; z = zayıf

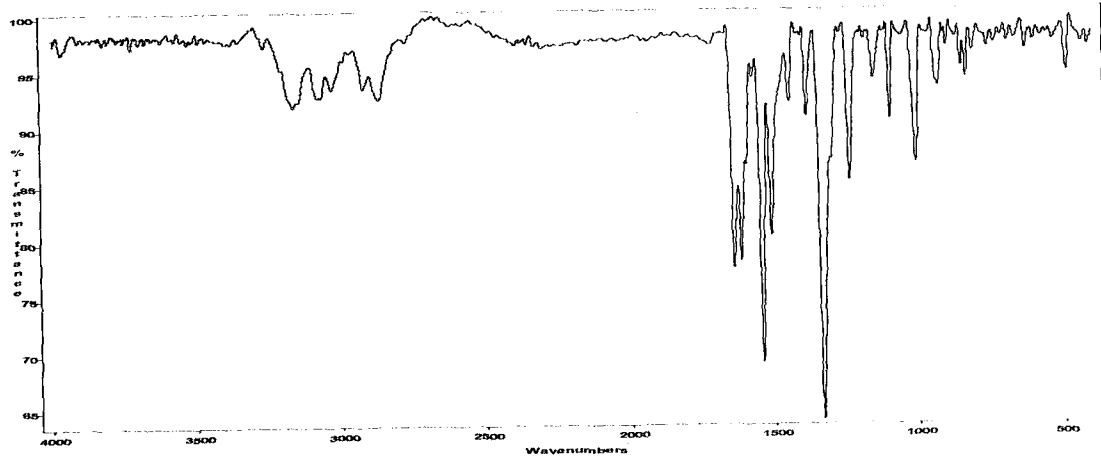
L^3H ligandı 234 °C' ye kadar termal olarak karardır. TGA termogramında daha yüksek sıcaklıklarda gözlenen kütle kayıpları ligandın kısmi bozunmasını göstermektedir. 234-272 °C arasındaki % 26.23'lük kütle kaybının moleküldeki (NO_2) ve (NOH)' dan kaynaklandığı söylenebilir. Teorik olarak hesaplanan % 25.75'lik kayıp bunu desteklemektedir. 272-598 °C arasında % 72.97'lik bozunmanın ($OHC_6H_4CHNC_6H_4C_2H_3$) grubundan kaynaklandığını söyleyebiliriz. Teorik olarak kütle kaybının % 74.25 olması bunu desteklemektedir.

L^3H ligandının komplekslerinin termogramlarında 186-221 °C aralığında herhangi bir kütle kaybı olmaması, komplekslerde koordinasyona giren hidrate su (kristal suyu) molekülünün olmadığını göstermektedir. $Co(L^3)_2$ kompleksinin termogramı incelendiğinde bozunmanın iki basamakta olduğu görülmektedir. İlk bozunma 221-267 °C aralığında % 19.64 dür. Bu da 2 (C_2H_3NOH) ve ($1/2O_2$) grubunun ayrılması demektir. Teorik olarak hesaplanan % 20.15'lik sonuç da bunu desteklemektedir. 267-557 °C arasındaki bozunmanın % 67.74 olarak görülmesi 2 ($O_2NC_6H_4CHNC_6H_5$) grubunun ayrıldığını göstermektedir. Teorik olarak kütle kaybının % 68.42 olması bunu desteklemektedir. % 12.62'lik kısım ise bozunmadan artık olarak kalmıştır. Bunun CoO [174] olduğunu söyleyebiliriz. Teorik olarak kütle kaybının % 11.43 olması bunu desteklemektedir. $Ni(L^3)_2$ kompleksinin TGA termogramı incelendiğinde bozunmanın farklı sıcaklıklarda olduğu görülmektedir. 186-233 °C arasında % 19.69'luk bozunmanın 2 (C_2H_3NOH) ve ($1/2O_2$)'den kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bu grubun ayrılması ile ilgili kütle kaybı teorik olarak hesaplanırsa % 20.16'ya karşılık gelir. İkinci basamakta 233-542 °C arasında 2 ($O_2NC_6H_4CHNC_6H_5$) grubunun koptuğu söylenebilir. Bunu deneysel (% 68.82) ve teorik (% 68.44) kütle kaybı sonuçları desteklemektedir. Artık olarak kalan kısım ise % 11.49 dur.

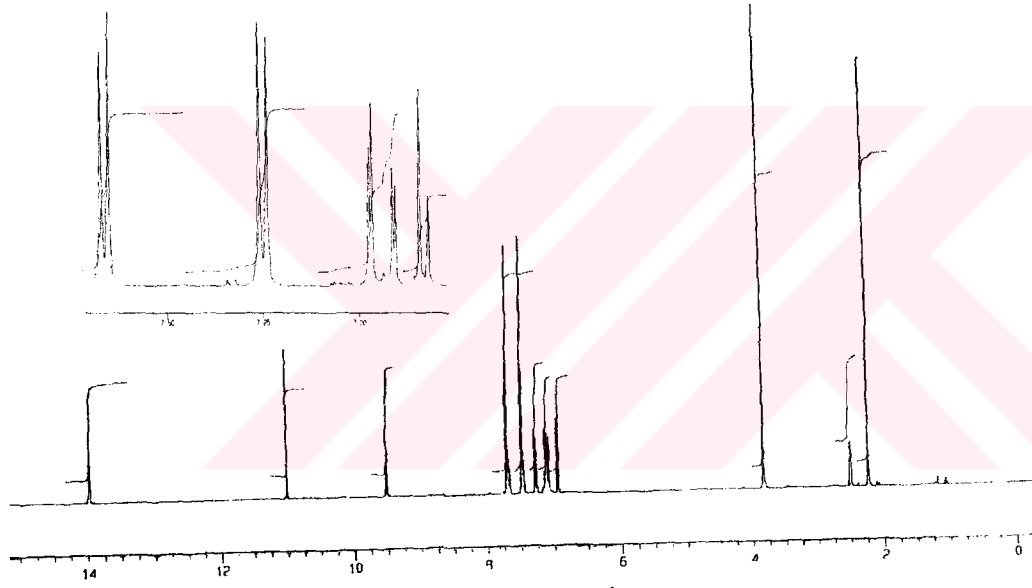
Tablo 4.18. (L³H) ligandı ve komplekslerinin TGA verileri

Bileşik	Bozunma basamakları (°C) Kütle kayıpları teorik (deneysel)		Toplam kütle kaybı teorik (deneysel)	Artık teorik (deneysel)
	1. Basamak	2. Basamak		
L ³ H	234-272	272-598		
	25.75 (26.23)	74.25 (72.97)	(99.20)	(0.80)
Co(L ³) ₂	221-267	267-557		
	20.15 (19.64)	68.42 (67.74)	88.57 (87.38)	11.43 (12.62)
Ni(L ³) ₂	186-233	233-542		
	20.16 (19.69)	68.44 (68.82)	88.60 (88.51)	11.40 (11.49)
Cu(L ³) ₂	197-326	326-358		
	20.00 (19.05)	67.95 (68.60)	87.95 (87.65)	12.05 (12.35)
Zn(L ³) ₂	208-375	375-511		
	25.72 (26.31)	61.99 (62.17)	87.71 (88.48)	12.29 (11.52)

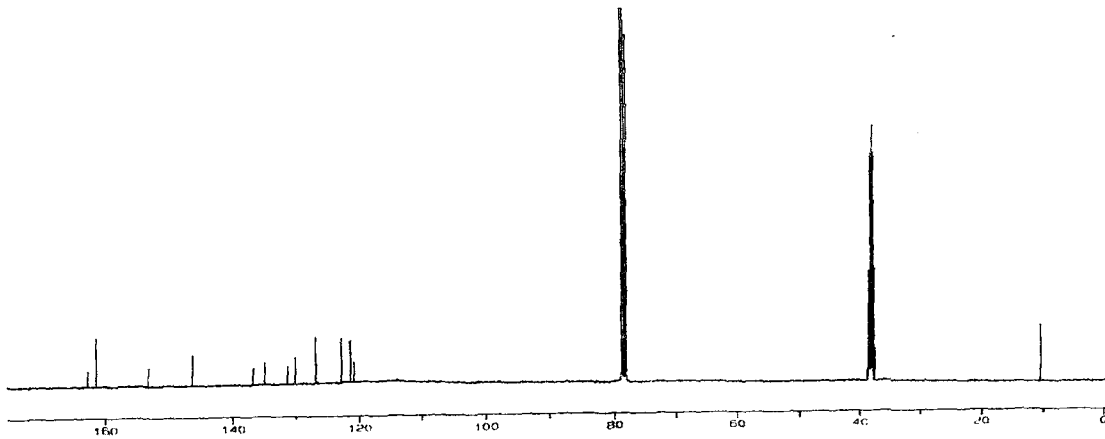
Bu sonucun NiO'in [175] teorik oranına (% 11.40) uygun olduğu görülmektedir. Cu(L³)₂ kompleksi iki basamakta parçalanmaktadır. Birinci basamakta 197-326 °C aralığındaki kütle kaybı % 19.05'dir. Bu rakam yaklaşık olarak 2 (C₂H₅NOH) ve (1/2O₂)'nin kütlelerine karşılık gelmektedir. Bu değer teorik değerle (% 20.00) de uyum içerisindedir. İkinci basamakta ise 326-358 °C aralığındaki kütle kaybı % 68.60'dır. Bu rakam yaklaşık olarak 2 (O₂NC₆H₄CHNC₆H₅)'in kütlelerine karşılık gelmektedir. Bu grubun ayrılması ile ilgili kütle kaybı teorik olarak hesaplanırsa % 67.95 olarak bulunur. Artık olarak kalan kısım ise % 12.35'dir. Bu sonucun CuO'in [176] teorik oranına (% 12.05) uygun olduğu söylenebilir. Zn(L³)₂ termogramı incelendiğinde parçalanmanın iki basamakta olduğu görülmektedir. Birinci basamakta 208-375 °C aralığındaki kütle kaybı % 26.31'dir. Bu rakamın 2 (NO₂), 2 (NOH) ve (1/2O₂)'nin teorik oranına (% 25.72) uygun olduğu söylenebilir. İkinci basamakta 375-511 °C aralığındaki kütle kaybı % 62.17'dir. Bu sonuç 2 (C₆H₅CHNC₆H₄C₂H₃) grubunun ayrıldığını gösterir. Bunu teorik sonuç da (% 61.99) desteklemektedir. Artık olarak kalan kısım ise deneysel (% 11.52) ve teorik (% 12.29) sonuçların uyum içerisinde olmasından dolayı ZnO [177] olduğu söylenebilir.



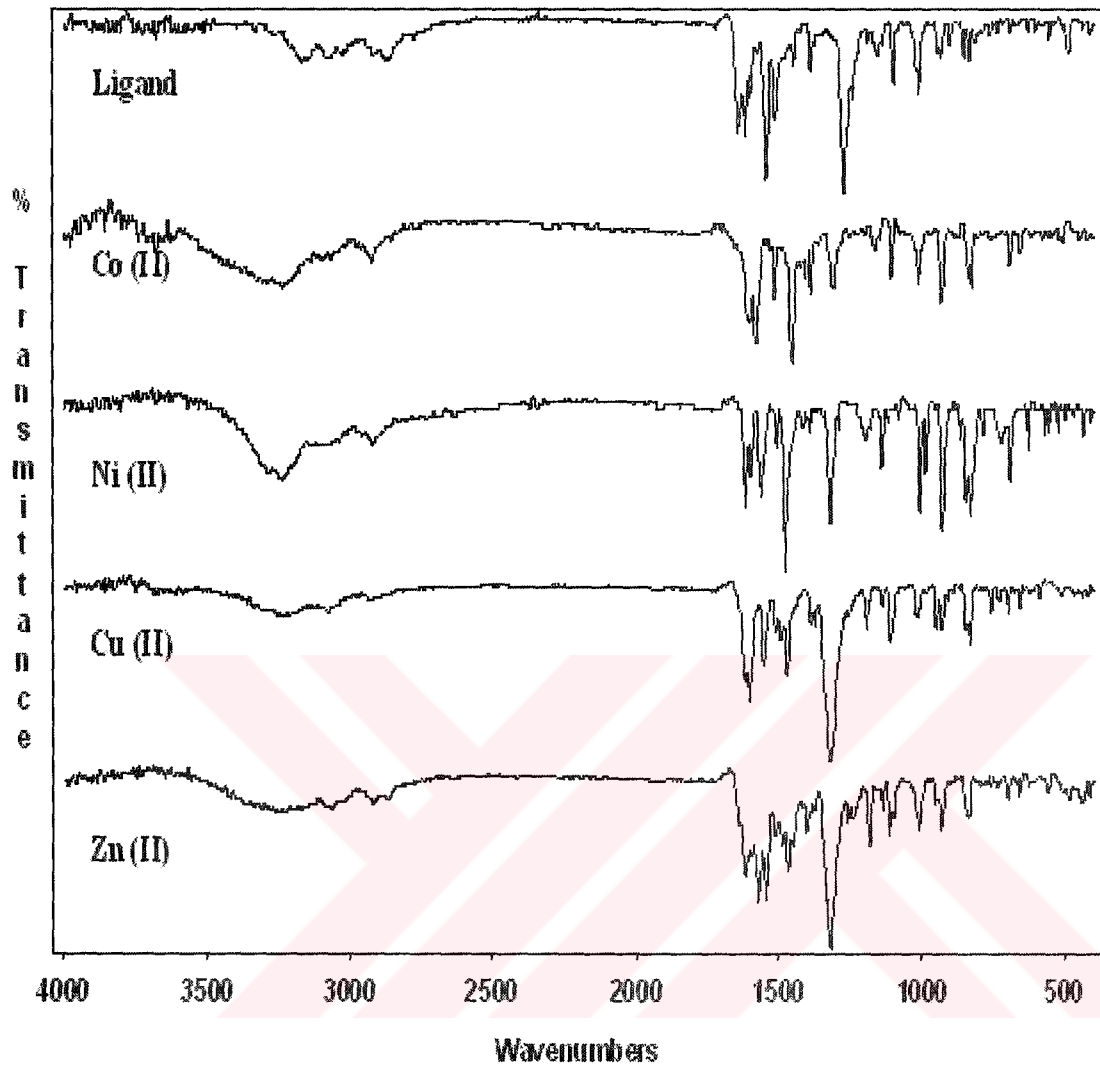
Şekil 4.15. (L^3H) ligandının IR spektrumu



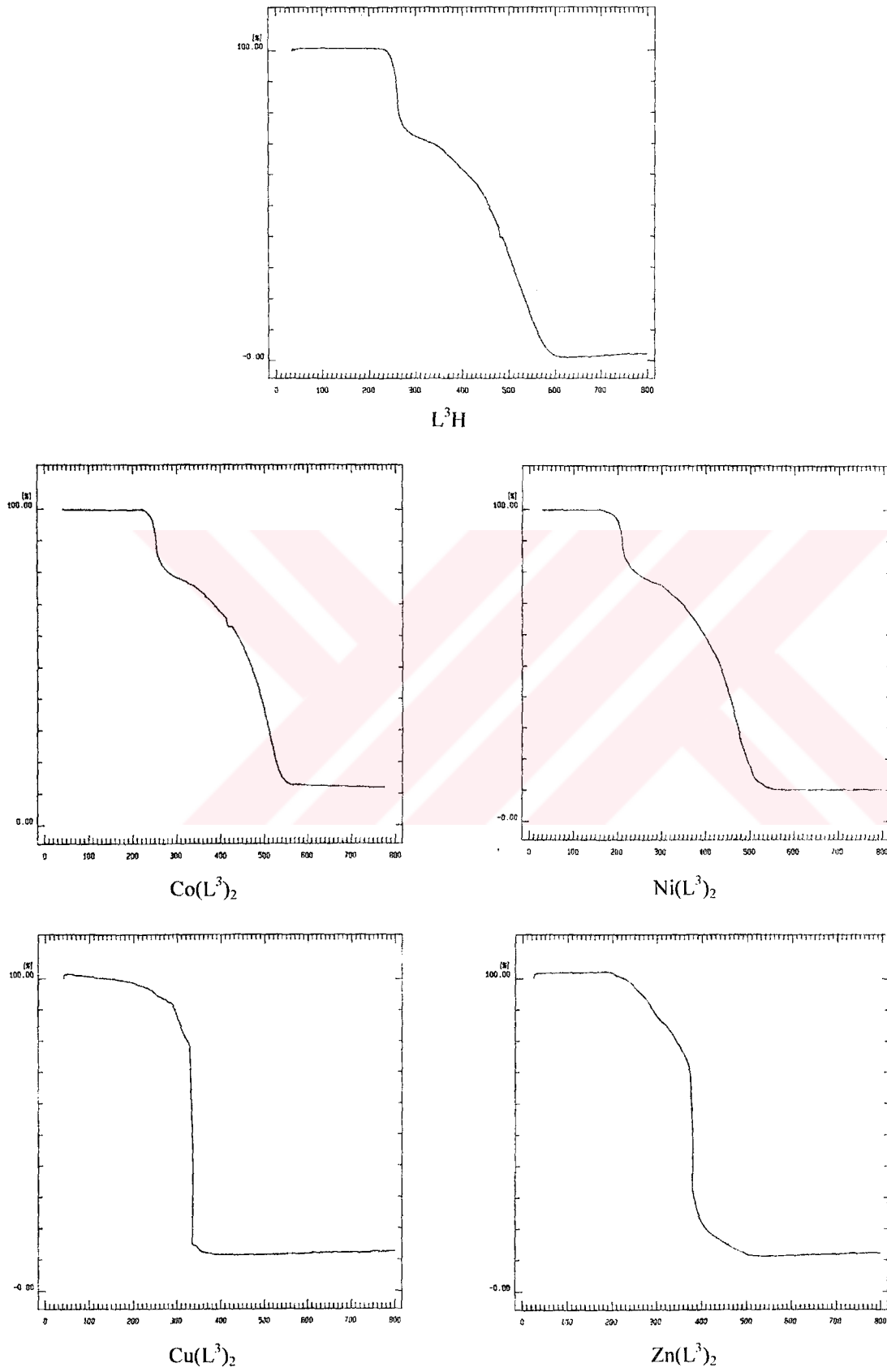
Şekil 4.16. (L^3H) ligandının 1H -NMR spektrumu



Şekil 4.17. (L^3H) ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

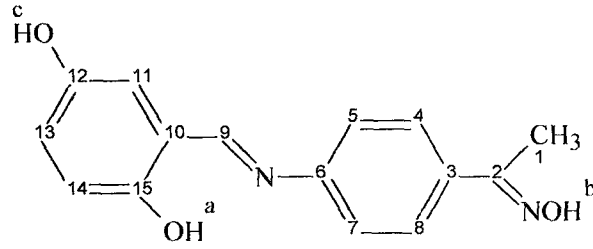


Şekil 4.18. (L^3H) ligandı ve komplekslerinin IR spektrumu

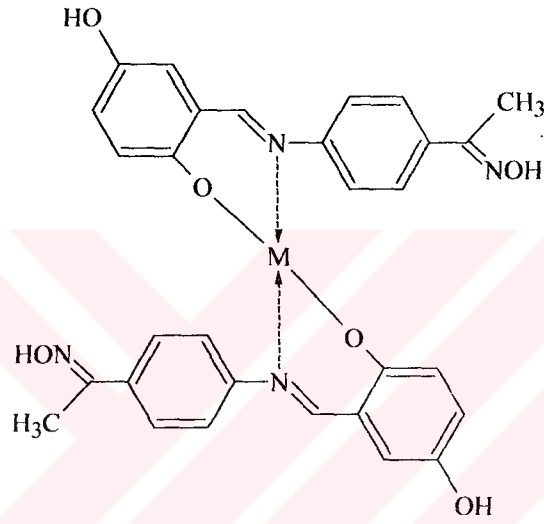


Şekil 4.19. (L^3H) ligandı ve komplekslerinin TGA termogramları

4.4. 5-Hidroksisalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu



L^4H



$M = Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2} \text{ ve } Zn^{+2}$

$Co(L^4)_2, Ni(L^4)_2, Cu(L^4)_2 \text{ ve } Zn(L^4)_2$

Tablo 4.19. (L^4H) ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	E.n. (°C)	Verim (%)	Element Analizi, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
L^4H	$C_{15}H_{14}N_2O_3$	270.283	Hardal sarısı	231	68	66.66 (66.30)	5.22 (4.84)	10.36 (9.98)
$Co(L^4)_2$	$CoC_{30}H_{26}N_4O_6$	597.484	Siyah	> 300	64	60.31 (60.70)	4.39 (4.00)	9.38 (8.99)
$Ni(L^4)_2$	$NiC_{30}H_{26}N_4O_6$	597.244	Koyu kahve	> 300	61	60.33 (60.61)	4.39 (4.35)	9.38 (9.71)
$Cu(L^4)_2$	$CuC_{30}H_{26}N_4O_6$	602.097	Siyah	> 300	61	59.84 (60.19)	4.35 (3.97)	9.31 (8.95)
$Zn(L^4)_2$	$ZnC_{30}H_{26}N_4O_6$	603.941	Koyu kahve	210	60	59.66 (60.01)	4.34 (3.98)	9.28 (8.88)

L^4H 'ın KBr'de alınan karakteristik IR pikleri, C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğer pikler ise, C=C, C-O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimleri ve oksim grubuna ait olan O-H, C=N ve N-O gerilme titreşim bandlarıdır. L^4H ligandının IR spektrumunda fenolik O-H grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3248 cm^{-1} 'de, azometin grubuna ait C=N gerilme titreşim piki 1623 cm^{-1} 'de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi, zayıf pik halinde 3100 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2990 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimi 1555 cm^{-1} 'de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1276 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu bandlar L^4H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir [113]. L^4H 'ın IR spektrumunda azometin grubuna nazaran daha düşük frekans (1600 cm^{-1})'da ortaya çıkan zayıf pik oksim grubunun C=N gerilme titreşimini, 3427 cm^{-1} 'de gözlenen geniş absorpsiyon bandı oksim grubuna ait karakteristik O-H gerilme titreşimini ve 1005 cm^{-1} 'de ki N-O grubuna ait pik de oksimin varlığını desteklemektedir Bu sonuçlar literatürde verilen değerlerle uyum içerisindedir [153].

Tablo 4.20. (L^4H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri

Bileşik	$\nu(\text{O-H})^a$	$\nu(\text{O-H})^b$	$\nu(\text{C=N})^c$	$\nu(\text{C=N})^a$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{N-O})$
L^4H	3427	3248	1623	1600	1276	1005
$\text{Co}(L^4)_2$	3258	—	1615	1600	1295	1000
$\text{Ni}(L^4)_2$	3344	—	1618	1604	1323	1000
$\text{Cu}(L^4)_2$	3284	—	1617	1605	1300	1000
$\text{Zn}(L^4)_2$	3277	—	1609	1600	1305	1005

a = Oksim grubuna ait; b = Fenolik OH; c = Schiff bazı grubuna ait

L^4H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin KBr'de alınan IR spektrumlarında dikkate değer en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N gerilme titreşiminde ve fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Ligandda imin varlığını gösteren ve 1623 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu sırasında $1609\text{-}1618\text{ cm}^{-1}$ düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir. Ayrıca L^4H ligandında fenolik C-OH gerilme titreşimi için karakteristik olan bu bandın kompleks yapılarda kaybolması fenolik O-H'nin protonunu atarak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir [154]. Buna ilave olarak ligandda 1276 cm^{-1} 'de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda zayıflayarak yada omuz şeklinde başka bir pik içine kayarak $20\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ kadar yüksek frekans bölgesine kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunun atması fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [155]. Kompleks bileşiklerin IR

spektrumlarında oksim grubuna ait O-H, C=N ve N-O gerilme titreşimleri ile ilgili karakteristik maksimum absorpsiyonları ligandınkiyle hemen hemen aynı yerlerde gözlenmiştir. Bu bandlar, oksim grubu N ve O'nin metal iyonları ile koordinatif bir bağ oluşturmadığının açık bir göstergesi olarak, herhangi bir kimyasal kaymaya maruz kalmamıştır. Bu sonuç oksimin azot ve oksijen atomlarının metal iyonlarının koordinasyonunda hiçbir rolünün olmadığını göstermektedir.

L^4H ligandının $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan 1H -NMR spektrumunda 12.42 ppm'de bir protonluk singlet gözlenmiştir. Bu singlet D_2O ilavesi ile kaybolmakta olup literatürde de belirtilen fenolik OH grubu (H^a) protonuna aittir. L^4H 'ın 1H -NMR spektrumunda 8.57 ppm'de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıda bulunan azometin (H_9) protonuna aittir [156]. Ligandda *p*-konumundaki H^c 'ye ait singlet 8.49 ppm'de, H_1 protonuna ait tekli pik 2.15 ppm'de ve aromatik halkaya ait protonlar ise multiplet olarak 6.77-7.61 ppm'de gözlenmiştir [157]. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ile uyum halindedir. Ligandın 1H -NMR spektrumlarında oksim grubu H^b protonuna ait kimyasal kayma 10.70 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Oksim grubuna ait bu proton (H^b) D_2O ilavesi ile kaybolmaktadır [158].

Tablo 4.21. (L^4H) ligandının 1H -NMR spektrum verileri

Bileşik	H^a	H^b	H_9	H^c	Ar-H	H_1
L^4H	12.42 (s, 1H)	10.70 (s, 1H)	8.57 (s, 1H)	8.49 (s, 1H)	7.61 (d, 2H) H_5 ve H_7 7.19 (d, 2H) H_4 ve H_8 6.92 (d, 1H) H_{14} 6.85 (s, 1H) H_{11} 6.77 (d, 1H) H_{13}	2.15 (s, 3H)

s = singlet; d = dublet; m = multiplet

Schiff bazı ligandının (L^4H) $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan ^{13}C -NMR spektrum değerleri ligandın yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda C_{15} ve C_6 karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 157.61 ve 156.04 ppm'de gözlenmiştir. 162.88 ppm'de gözlenen rezonans azometin grubu (C_9) karbonuna aittir [136]. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 117.43-149.66 ppm'de gözlenmiştir. C_1 ve C_2 karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 11.95 ve 150.24 ppm'de ortaya çıkmıştır [160].

$Zn(L^4)_2$ kompleksinin çözünürlüğü az olduğu için 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları alınamamıştır.

Tablo 4.22. (L⁴H) ligandının ¹³C-NMR spektrum verileri

L ⁴ H	
162.88	C ₉
157.61	C ₁₅
156.04	C ₆
150.24	C ₂
149.66	C ₁₂
136.15	C ₃
128.44	C ₄ ve C ₈
122.70	C ₁₃
121.35	C ₅ ve C ₇
119.91	C ₁₀
118.04	C ₁₄
117.43	C ₁₁
11.95	C ₁

L⁴H ligandının DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon (UV-Vis) spektrumu incelendiğinde 250-400 nm aralığında bir kısım bandlar gözlenmiştir. Bu bandlar aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. 372 nm'de gözlenen band azometin (CH=N) grubuna ait n→π* geçişidir. 345 nm'de gözlenen band oksimin C=N grubunun azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronların n→π* geçişinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 275 nm'de ortaya çıkan band ise aromatik halka üzerinde ve C=N gruplarında bulunan çift bağlardaki π→π* geçişlerinden kaynaklanmaktadır [132].

L⁴H ligandının mononükleer Co¹², Ni¹², Cu¹² ve Zn¹² komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. L⁴H ligandında 275 nm'de gözlenen π→π* geçişinden kaynaklanan band komplekslerde de yaklaşık aynı yerde (273-275 nm) gözlenmiştir. Yine ligandda 345 nm'de gözlenen ve oksim grubunun varlığını gösteren n→π* geçişi komplekslerde aynı bölgede (346-350 nm) gözlenmiştir. Bu durum kompleks oluşumu sırasında oksimin C=N grubu ile metal iyonları arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını göstermektedir. Ancak ligandda imin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait n→π* geçişi komplekslerin oluşumu sırasında büyük dalga boyuna (375-380 nm) kaymıştır. Bu kaymalar CH=N grubu ile metal iyonları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Yani imin grubunun azot atomu, metal iyonları ile koordinasyonda yer almıştır. Komplekslerde 420-445 nm'de ortaya çıkan yeni absorpsiyon bandları, yük transfer geçişlerini göstermektedir [162]. 10⁻⁵-10⁻⁴ M gibi düşük konsantrasyonlarda 500-1000 nm arasında gözlenmesi beklenen d-d geçişleri belirlenememiştir.

Daha yüksek konsantrasyonda (10^{-2} M) alınan spektrumlarda ise bu geçişler zayıf olarak gözlenmiştir. Co^{+2} kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 682 nm ($\epsilon = 166 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’de gözlenmiştir. Bu band ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (P) geçişine aittir [163]. Ni^{+2} kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 651 nm ($\epsilon = 175 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’de yayvan bir band olarak gözlenmiştir. Bu band ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_2$ (F) geçişinden ileri gelmektedir [164]. Cu^{+2} kompleksinin elektronik absorpsiyon spektrumunda 584 nm ($\epsilon = 130 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’de omuz şeklinde gözlenen geniş ve zayıf band ${}^2\text{T}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ (G) geçişine karşılık gelmektedir [165,166]. Zn^{+2} kompleksinin diamagnetik özellikte olmasının yanı sıra elektronik absorpsiyon spektrumunda 445 nm’de gözlenen band yük transfer geçişlerine yorumlanmıştır ve daha büyük dalga boyunda Zn^{+2} kompleksleri için absorpsiyon bandlarına rastlanmamıştır [167].

L^4H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları L^4H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ligandın kompleksleşme reaksiyonu devam etmekte iken çözeltinin pH’nın düştüğü gözlenmiştir. Bu ise Schiff bazı ligandının N-O şelatlaşması sırasında çözeltiye proton verdiğini göstermektedir.

L^4H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümlerinde; manyetik momentlerinin denel bulguları ile merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayısına göre hesaplanan magnetik momentler karşılaştırılmış ve metal iyonlarının şelat halkası içerisinde geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} komplekslerinin paramagnetik ve Zn^{+2} kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.85 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^7 konfigürasyonuna sahip olan Co^{+2} iyonunun tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [168]. Ni^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.71 B.M. olup 2 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer beklenildiği gibi d^8 konfigürasyonuna sahip Ni^{+2} iyonunun tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [169]. Cu^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri ise 2.02 B.M. olup 1 elektrona tekabül etmektedir. Bu değerden d^9 konfigürasyonuna sahip Cu^{+2} iyonunun karedüzlem mi yoksa tetrahedral mi geometride olduğunu tespit etmek mümkün değildir. Ancak elektronik spektrum değeri de göz önüne alınarak değerlendirildiğinde Cu^{+2} iyonunun da tetrahedral geometride [170,171] olduğunu söyleyebiliriz. Zn^{+2} kompleksi d^{10} konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral geometriyi tercih etmektedir [172].

L^4H ligandının mononükleer Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin 10^{-4} M’lık DMSO çözeltisinde 200 μ da ölçülen molar iletkenlik değerleri 1.9-6.0 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Bu değerler elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerlerden çok düşük olduğundan komplekslerin elektrolit olduğu söylenemez. Molar iletkenlik değerleri de kompleksler için önerilen yapıları desteklemektedir [173].

Tablo 4.23. (L^4H) ligandı ve komplekslerinin magnetik moment, iletkenlik ve elektronik spektrum verileri

Bileşik	μ_{eff} (B.M.)	Λ_M ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	λ_{max} [$\epsilon, \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]				
			$^z d-d$	Yük-T	$^a n \rightarrow \pi^*$	$^b n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
L^4H	—	2.2	—	—	372 [1.55x10 ³]	345 [7.69x10 ³]	275 [2.64x10 ⁴]
$Co(L^4)_2$	3.85	1.9	682 [166]	430 [1.90x10 ³]	380 [4.22x10 ³]	346 [7.90x10 ³]	273 [2.67x10 ⁴]
$Ni(L^4)_2$	2.71	3.7	651 [175]	420 [2.98x10 ³]	387 [1.99x10 ³]	346 [6.97x10 ³]	274 [2.71x10 ⁴]
$Cu(L^4)_2$	2.02	6.0	584 [130]	440 [1.00x10 ³]	379 [3.01x10 ³]	348 [5.43x10 ³]	275 [4.09x10 ⁴]
$Zn(L^4)_2$	Dia	5.4	—	445 [3.04x10 ³]	375 [1.52x10 ³]	350 [7.79x10 ³]	274 [3.85x10 ⁴]

a = Schiff bazı grubuna ait; b = Oksim grubuna ait; z = zayıf

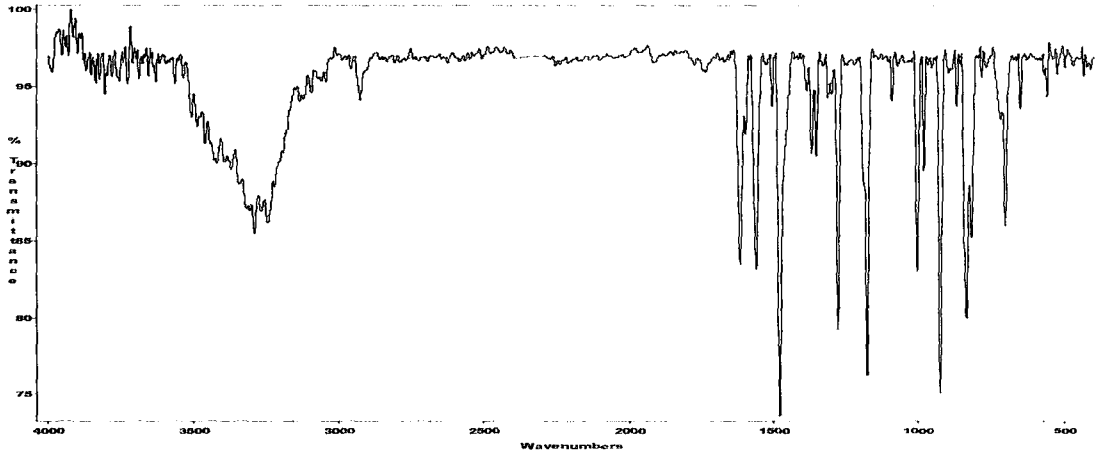
L^4H ligandı 218 °C' ye kadar termal olarak kararlıdır. TGA termogramında daha yüksek sıcaklıklarda gözlenen kütle kayıpları ligandın kısmi bozunmasını göstermektedir. 218-232 °C arasındaki % 22,05'lik kütle kaybının moleküldeki (C_2H_3NOH)'den kaynaklandığı söylenebilir. Teorik olarak hesaplanan % 21.48'lik kayıp bunu desteklemektedir. 232-678 °C arasında % 76.55'lik bozunmanın (2,5-HOC₆H₃CHNC₆H₅) grubundan kaynaklandığını söyleyebiliriz. Teorik olarak kütle kaybının % 78,52 olması bunu desteklemektedir.

L^4H ligandının komplekslerinin termogramlarında 193-205 °C aralığında herhangi bir kütle kaybı olmaması, komplekslerde koordinasyona giren hidrate su (kristal suyu) molekülünün olmadığını göstermektedir. $Co(L^4)_2$ kompleksinin termogramı incelendiğinde bozunmanın iki basamakta olduğu görülmektedir. İlk bozunma 196-317 °C aralığında % 21.64 dür. Bu da 2 (C_2H_3NOH) ve (1/2O₂) grubunun ayrılması demektir. Teorik olarak hesaplanan % 22.11'lik sonuç da bunu desteklemektedir. 317-411 °C arasındaki bozunmanın % 64.91 olarak görülmesi 2 (HOC₆H₄CHNC₆H₅) grubunun ayrıldığını göstermektedir. Teorik olarak kütle kaybının % 65.35 olması bunu desteklemektedir. % 13.45'lik kısım ise bozunmadan artık olarak kalmıştır. Bunun CoO [174] olduğunu söyleyebiliriz. Teorik olarak kütle kaybının % 12.54 olması bunu desteklemektedir. $Ni(L^4)_2$ kompleksinin TGA termogramı incelendiğinde bozunmanın farklı sıcaklıklarda olduğu görülmektedir. 193-232 °C arasında % 28.59'luk bozunmanın 2 (OH), 2 (C_2H_3NOH) ve (1/2O₂)'den kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bu grubun ayrılması ile ilgili kütle kaybı teorik olarak hesaplanırsa % 27.81'e karşılık gelir. İkinci basamakta 232-408 °C arasında 2 ($C_6H_5CHNC_6H_5$) grubunun koptuğu söylenebilir. Bunu deneysel (% 59.13) ve teorik (% 59.68) kütle kaybı sonuçları desteklemektedir.

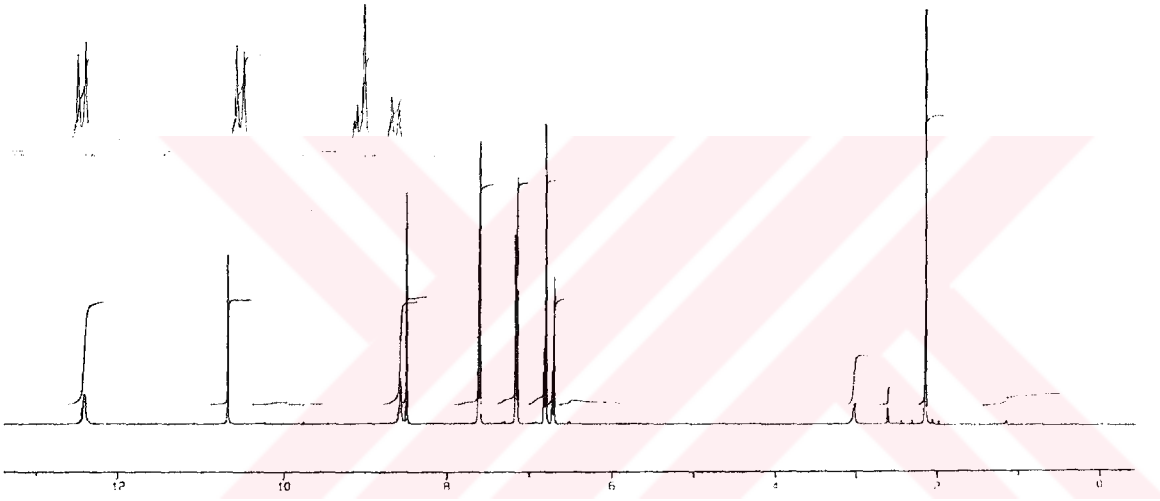
Tablo 4.24. (L⁴H) ligandı ve komplekslerinin TGA verileri

Bileşik	Bozunma basamakları (°C) Kütle kayıpları teorik (deneysel)		Toplam kütle kaybı teorik (deneysel)	Artık teorik (deneysel)
	1. Basamak	2. Basamak		
L ⁴ H	218-232	232-678		
	21.48 (22.05)	78.52 (76.55)	(98.60)	(1.40)
Co(L ⁴) ₂	196-317	317-411		
	22.11 (21.64)	65.35 (64.91)	87.46 (86.55)	12.54 (13.45)
Ni(L ⁴) ₂	193-232	232-408		
	27.81 (28.59)	59.68 (59.13)	87.49 (87.72)	12.51 (12.28)
Cu(L ⁴) ₂	205-236	236-357		
	21.93 (22.76)	64.86 (63.87)	86.79 (86.63)	13.21 (13.37)
Zn(L ⁴) ₂	200-221	221-593		
	12.94 (13.88)	73.59 (73.06)	86.53 (86.94)	13.47 (13.06)

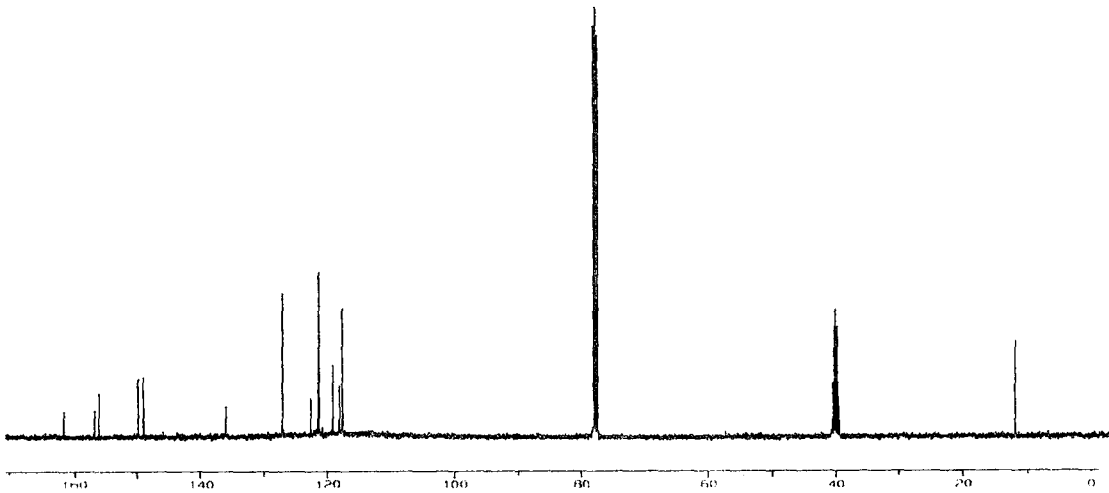
Artık olarak kalan kısım ise % 12.28'dir. Bu sonucun NiO'in [175] teorik oranına (% 12.51) uygun olduğu görülmektedir. Cu(L⁴)₂ kompleksi iki basamakta parçalanmaktadır. Birinci basamakta 205-236 °C aralığındaki kütle kaybı % 22.76'dır. Bu rakam yaklaşık olarak 2 (C₂H₃NOH) ve (1/2O₂)'nin kütlelerine karşılık gelmektedir. Bu değer teorik değerle (% 21.93) de uyum içerisindedir. İkinci basamakta ise 236-357 °C aralığındaki kütle kaybı % 63.87'dir. Bu rakam yaklaşık olarak 2 (HOC₆H₄CHNC₆H₅) kütlelerine karşılık gelmektedir. Bu grubun ayrılması ile ilgili kütle kaybı teorik olarak hesaplanırsa % 64.86 olarak bulunur. Artık olarak kalan kısım ise % 13.37'dir. Bu sonucun CuO'in [176] teorik oranına (% 13.21) uygun olduğu söylenebilir. Zn(L⁴)₂ termogramı incelendiğinde parçalanmanın iki basamakta olduğu görülmektedir. Birinci basamakta 200-221 °C aralığındaki kütle kaybı % 13.88'dir. Bu rakamın 2 (NOH) ve (1/2O₂)'nin teorik oranına (% 12.94) uygun olduğu söylenebilir. İkinci basamakta 221-593 °C aralığındaki kütle kaybı % 73.06'dır. Bu sonuç 2 (HOC₆H₄CHNC₆H₄C₂H₃) grubunun ayrıldığını gösterir. Bunu teorik sonuç da (% 73.59) desteklemektedir. Artık olarak kalan kısım ise deneysel (% 13.06) ve teorik (% 13.47) sonuçların uyum içerisinde olmasından dolayı ZnO [177] olduğu söylenebilir.



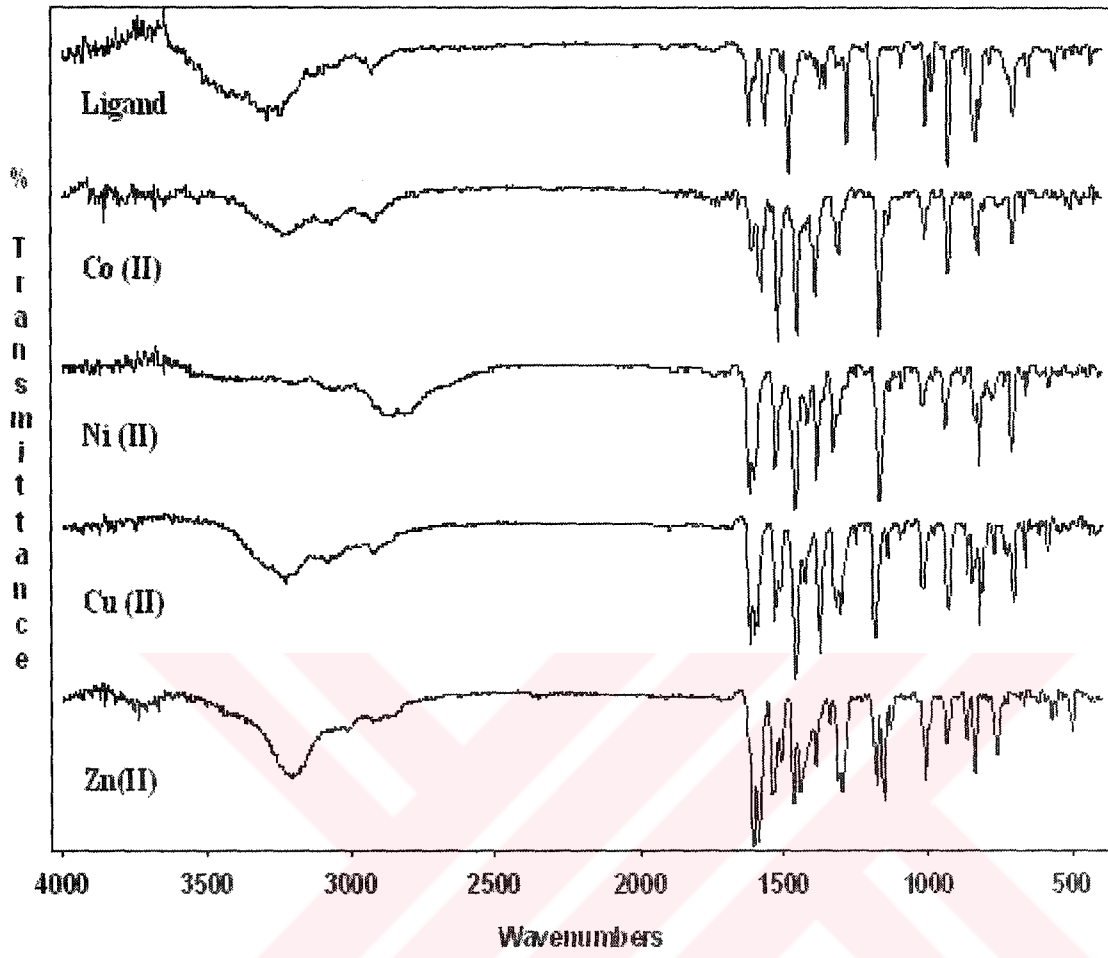
Şekil 4.20. (L^4H) ligandının IR spektrumu



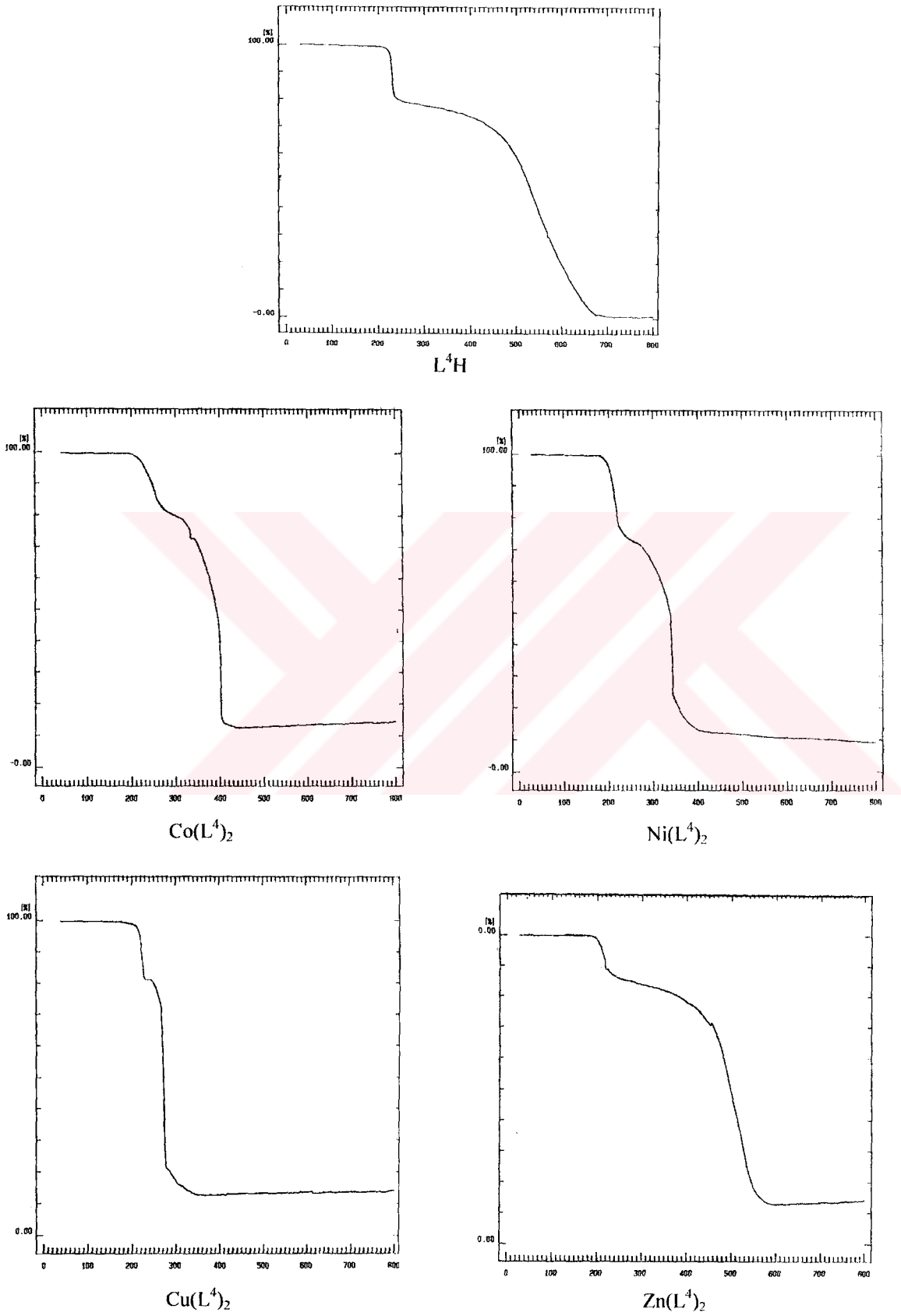
Şekil 4.21. (L^4H) ligandının 1H -NMR spektrumu



Şekil 4.22. (L^4H) ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

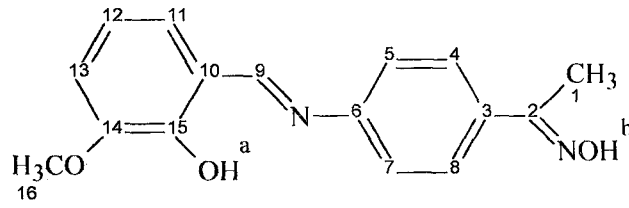


Şekil 4.23. (L^4H) ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları

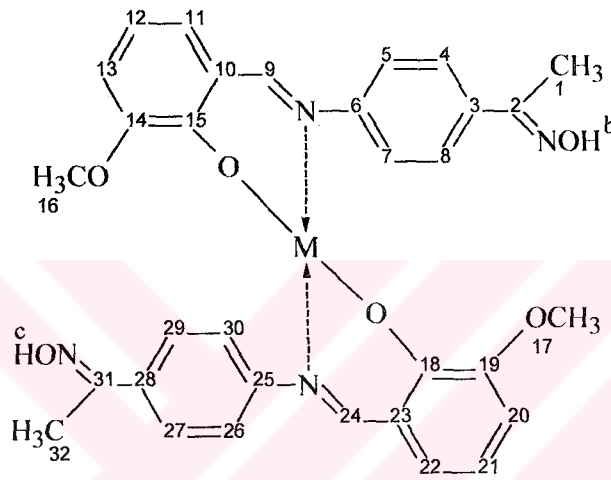


Şekil 4.24. (L^4H) ligandı ve komplekslerinin TGA termogramları

4.5. 3-Metoksisalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu



L^5H



$M = Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2} \text{ ve } Zn^{+2}$

$Co(L^5)_2, Ni(L^5)_2, Cu(L^5)_2 \text{ ve } Zn(L^5)_2$

Tablo 4.25. (L^5H) ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	E.n. (°C)	Verim (%)	Element Analizi, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
L^5H	$C_{16}H_{16}N_2O_3$	284.310	Koyu sarı	201	77	67.59 (67.90)	5.67 (5.74)	9.85 (10.22)
$Co(L^5)_2$	$CoC_{32}H_{30}N_4O_6$	625.537	Koyu kahve	275 ^b	61	61.44 (61.09)	4.83 (5.16)	8.96 (9.33)
$Ni(L^5)_2$	$NiC_{32}H_{30}N_4O_6$	625.297	Koyu yeşil	> 300	66	61.47 (61.19)	4.84 (5.07)	8.96 (9.28)
$Cu(L^5)_2$	$CuC_{32}H_{30}N_4O_6$	630.150	Hardal sarısı	> 300	72	60.99 (61.33)	4.80 (4.50)	8.89 (9.05)
$Zn(L^5)_2$	$ZnC_{32}H_{30}N_4O_6$	631.994	Açık turuncu	235	63	60.81 (61.15)	4.78 (4.39)	8.87 (9.17)

^b = bozunma

L^5H 'ın KBr'de alınan karakteristik IR pikleri, C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğer pikler ise, C=C, C-O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimleri ve oksim grubuna ait olan O-H, C=N ve N-O gerilme titreşim bandlarıdır. L^5H ligandının IR spektrumunda fenolik O-H grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3250 cm^{-1} 'de, azometin grubuna ait C=N gerilme titreşim piki 1621 cm^{-1} 'de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi, zayıf pik halinde 3100 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2980 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimi 1550 cm^{-1} 'de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1260 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu bandlar L^5H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir [113]. L^5H 'ın IR spektrumunda azometin grubuna nazaran daha düşük frekans (1598 cm^{-1})'da ortaya çıkan zayıf pik oksim grubunun C=N gerilme titreşimini, 3412 cm^{-1} 'de gözlenen geniş absorpsiyon bandı oksim grubuna ait karakteristik O-H gerilme titreşimini ve 1007 cm^{-1} 'de ki N-O grubuna ait pik de oksimin varlığını desteklemektedir. Bu sonuçlar literatürde verilen değerlerle uyum içerisindedir [153].

Tablo 4.26. (L^5H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri

Bileşik	$\nu(\text{O-H})^a$	$\nu(\text{O-H})^b$	$\nu(\text{C=N})^c$	$\nu(\text{C=N})^a$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{N-O})$
L^5H	3412	3250	1621	1598	1260	1007
$\text{Co}(L^5)_2$	3147	—	1610	1600	1290	1007
$\text{Ni}(L^5)_2$	3270	—	1610	1601	1306	1004
$\text{Cu}(L^5)_2$	3212	—	1615	1602	1300	1004
$\text{Zn}(L^5)_2$	3261	—	1610	1598	1305	1007

a = Oksim grubuna ait; b = Fenolik OH; c = Schiff bazı grubuna ait

L^5H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin KBr'de alınan IR spektrumlarında dikkate değer en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N gerilme titreşiminde ve fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Ligandda imin varlığını gösteren ve 1621 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu sırasında $1610\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$ düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir. Ayrıca L^5H ligandında fenolik C-OH gerilme titreşimi için karakteristik olan bu bandın kompleks yapılarda kaybolması fenolik O-H'nin protonunu atarak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir [154]. Buna ilave olarak ligandda 1260 cm^{-1} 'de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda zayıflayarak yada omuz şeklinde başka bir pik içine kayarak $30\text{--}45\text{ cm}^{-1}$ kadar yüksek frekans bölgesine kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunun atması fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [155]. Kompleks bileşiklerin IR

spektrumlarında oksim grubuna ait O-H, C=N ve N-O gerilme titreşimleri ile ilgili karakteristik maksimum absorpsiyonları ligandınkiyle hemen hemen aynı yerlerde gözlenmiştir. Bu bandlar, oksim grubu N ve O'nin metal iyonları ile koordinatif bir bağ oluşturmadığının açık bir göstergesi olarak, herhangi bir kimyasal kaymaya maruz kalmamıştır. Bu sonuç oksimin azot ve oksijen atomlarının metal iyonlarının koordinasyonunda hiçbir rolünün olmadığını göstermektedir.

L^5H ligandının $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan 1H -NMR spektrumunda 13.99 ppm'de bir protonluk singlet gözlenmiştir. Bu singlet D_2O ilavesi ile kaybolmakta olup literatürde de belirtilen fenolik OH grubu (H^a) protonuna aittir. L^5H 'ın 1H -NMR spektrumunda 9.53 ppm'de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıda bulunan azometin (H_9) protonuna aittir [156]. H_{16} 'ya ait singlet 3.86 ppm'de, H_1 protonuna ait tekli pik 2.16 ppm'de ve aromatik halkaya ait protonlar ise multipler olarak 6.96-7.71 ppm'de gözlenmiştir [157]. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ile uyum halindedir. Ligandın 1H -NMR spektrumlarında oksim grubu H^b protonuna ait kimyasal kayma 11.02 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Oksim grubuna ait bu proton (H^b) D_2O ilavesi ile kaybolmaktadır [158].

L^5H ligandının çinko kompleksinin $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan 1H -NMR spektrumlarına bakıldığında, orto konumundaki OH'a ait singletin kaybolduğu ve H_9 ve H_{24} 'e ait singlet de ise yukarı alana doğru bir kaymanın olduğu görülmektedir. Ligandda 9.53 ppm'de gözlenen bu singlet çinko kompleksinde 9.28 ppm'de iki protonluk singlet olarak gözlenmiştir. Bunlar koordinasyon merkezlerinin azometin azotu ve fenol oksijeni üzerinden olduğunu göstermektedir [159]. Aromatik protonlar ile H_1 , H_{32} , H_{16} , H_{17} , H^b ve H^c 'ye ait protonların kimyasal kayma değerleri hemen hemen ligandınkiye benzer bölgede ortaya çıkmıştır.

Tablo 4.27. (L^5H) ligandı ve Zn^{12} kompleksinin 1H -NMR spektrum verileri

Bileşik	H^a	H^b ve H^c	H_9 ve H_{24}	Ar-H	H_{16} ve H_{17}	H_1 ve H_{32}
L^5H	13.99 (s, 1H)	11.02 (s, 1H)	9.53 (s, 1H)	7.71 (d, 2H) H_5 ve H_7 7.48 (d, 2H) H_4 ve H_8 7.29 (t, 1H) H_{12} 7.16 (d, 1H) H_{13} 6.96 (d, 1H) H_{11}	3.86 (s, 3H)	2.16 (s, 3H)
$Zn(L^5)_2$	—	11.04 (s, 2H)	9.28 (s, 2H)	7.83-6.98 (m, 14H)	3.85 (s, 6H)	2.22 (s, 6H)

s = singlet; d = dublet; t = triplet; m = multipler

Schiff bazı ligandının (L^5H) $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan ^{13}C -NMR spektrum değerleri ligandın yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda C_{15} ve C_6 karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 154.67 ve 152.23 ppm'de gözlenmiştir.

166.45 ppm'de gözlenen rezonans azometin grubu (C_9) karbonuna aittir [136]. C_{16} karbon atomuna ait kimyasal kayma 55.49 ppm'de ve diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 108.53-150.20 ppm'de gözlenmiştir. C_1 ve C_2 karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 11.31 ve 144.19 ppm'de ortaya çıkmıştır [160].

L^5H ligandının çinko kompleksinin $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan ^{13}C -NMR spektrumlarında azometin karbonları (C_9 ve C_{24}) 170.11 ppm'de ve p konumundaki azot atomunun bağlı olduğu karbonlar (C_6 ve C_{25}) 153.19 ppm'de gözlenmiştir. Bu karbonların (C_6 , C_9 , C_{24} ve C_{25}) liganddan yaklaşık 1-4 ppm daha aşağı alanda çıkması, çinko atomunun azometin grubunun azot atomu ile şelat oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca fenolik OH 'ın bağlı bulunduğu karbon (C_{15}) ligandda 154.67 ppm'de gözlenirken çinko kompleksinde bu karbonlar (C_{15} ve C_{18}) daha aşağı alanda (156.03 ppm) gözlenmiştir. Bu da kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin çinko iyonu ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [161]. Diğer gruplara ait karbonların kimyasal kayma değerleri ligandınkiyle hemen hemen aynı yerde gözlenmiştir.

Tablo 4.28. (L^5H) ligandı ve Zn^{+2} kompleksinin ^{13}C -NMR spektrum verileri

L^5H		$Zn(L^5)_2$	
166.45	C_9	170.11	C_9 ve C_{24}
154.67	C_{15}	156.03	C_{15} ve C_{18}
152.23	C_6	153.19	C_6 ve C_{25}
150.20	C_{14}	150.67	C_{14} ve C_{19}
144.19	C_2	144.37	C_2 ve C_{31}
135.11	C_3	135.48	C_3 ve C_{28}
133.01	C_4 ve C_8	133.29	C_4 , C_8 , C_{27} ve C_{29}
123.30	C_{13}	123.55	C_{13} ve C_{20}
121.96	C_{11}	122.05	C_{11} ve C_{22}
120.00	C_5 ve C_7	119.94	C_5 , C_7 , C_{26} ve C_{30}
113.42	C_{10}	113.21	C_{10} ve C_{23}
108.53	C_{12}	108.32	C_{12} ve C_{21}
55.49	C_{16}	55.03	C_{16} ve C_{17}
11.31	C_1	11.39	C_1 ve C_{32}

L^5H ligandının DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon (UV-Vis) spektrumu incelendiğinde 250-400 nm aralığında bir kısım bandlar gözlenmiştir. Bu bandlar aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. 369 nm'de gözlenen band azometin ($CH=N$) grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişidir. 338 nm'de gözlenen band oksimin $C=N$

grubunun azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronların $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 270 nm'de ortaya çıkan band ise aromatik halka üzerinde ve C=N gruplarında bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır [132].

L^5H ligandının mononükleer Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. L^5H ligandında 270 nm'de gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band komplekslerde de yaklaşık aynı yerde (268-271 nm) gözlenmiştir. Yine ligandda 338 nm'de gözlenen ve oksim grubunun varlığını gösteren $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerde aynı bölgede (338-340 nm) gözlenmiştir. Bu durum kompleks oluşumu sırasında oksimin C=N grubu ile metal iyonları arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını göstermektedir. Ancak ligandda imin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında küçük veya büyük dalgaboyuna (352-374 nm) kaymıştır. Bu kaymalar CH=N grubu ile metal iyonları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Yani imin grubunun azot atomu, metal iyonları ile koordinasyonda yer almıştır. Komplekslerde 413-429 nm'de ortaya çıkan yeni absorpsiyon bandları, yük transfer geçişlerini göstermektedir [162]. 10^{-5} - 10^{-4} M gibi düşük konsantrasyonlarda 500-1000 nm arasında gözlenmesi beklenen $d-d$ geçişleri belirlenememiştir. Daha yüksek konsantrasyonda (10^{-2} M) alınan spektrumlarda ise bu geçişler zayıf olarak gözlenmiştir. Co^{+2} kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 669 nm ($\epsilon = 182 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)'de gözlenmiştir. Bu band $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (P) geçişine ait olduğu tahmin edilmektedir [163]. Ni^{+2} kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 632 nm ($\epsilon = 177 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)'de yayvan bir band olarak gözlenmiştir. Bu band $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ (F) geçişinden ileri gelmektedir [164]. Cu^{+2} kompleksinin elektronik absorpsiyon spektrumunda 587 nm ($\epsilon = 149 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)'de omuz şeklinde gözlenen geniş ve zayıf band $^2T_2 \rightarrow ^2E$ (G) geçişine karşılık gelmektedir [165,166]. Zn^{+2} kompleksinin diamagnetik özellikte olmasının yanı sıra elektronik absorpsiyon spektrumunda 423 nm'de gözlenen band yük transfer geçişlerine yorumlanmıştır ve daha büyük dalga boyunda Zn^{+2} kompleksleri için absorpsiyon bandlarına rastlanmamıştır [167].

L^5H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları L^5H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ligandın kompleksleşme reaksiyonu devam etmekte iken çözeltinin pH'nın düştüğü gözlenmiştir. Bu ise Schiff bazı ligandının NO şelatlaşması sırasında çözeltiye proton verdiğini göstermektedir.

L^5H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümlerinde; manyetik momentlerinin denel bulguları ile merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayısına göre hesaplanan magnetik momentler karşılaştırılmış ve metal iyonlarının şelat halkası içerisinde geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen magnetik süsseptibilite

değerleri Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} komplekslerinin paramagnetik ve Zn^{+2} kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.23 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^7 konfigürasyonuna sahip olan Co^{+2} iyonunun tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [168]. Ni^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.96 B.M. olup 2 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer beklenildiği gibi d^8 konfigürasyonuna sahip Ni^{+2} iyonunun tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [169]. Cu^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri ise 1.80 B.M. olup 1 elektrona tekabül etmektedir. Bu değerden d^9 konfigürasyonuna sahip Cu^{+2} iyonunun karedüzlem mi yoksa tetrahedral mi geometride olduğunu tespit etmek mümkün değildir. Ancak elektronik spektrum değeri de göz önüne alınarak değerlendirildiğinde Cu^{+2} iyonunun da tetrahedral geometride [170,171] olduğunu söyleyebiliriz. Zn^{+2} kompleksi d^{10} konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral geometriyi tercih etmektedir [172].

L^5H ligandının mononükleer Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin 10^{-1} M'lık DMSO çözeltisinde 200μ da ölçülen molar iletkenlik değerleri $2.9\text{-}5.2 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Bu değerler elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerlerden çok düşük olduğundan komplekslerin elektrolit olduğu söylenemez. Molar iletkenlik değerleri de kompleksler için önerilen yapıları desteklemektedir [173].

Tablo 4.29. (L^5H) ligandı ve komplekslerinin magnetik moment, iletkenlik ve elektronik spektrum verileri

Bileşik	μ_{eff} (B.M.)	Λ_M ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	λ_{max} [ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]				
			$z d-d$	Yük-T	$a n \rightarrow \pi^*$	$b n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
L^5H	—	4.0	—	—	369 [1.97×10^3]	338 [8.01×10^3]	270 [2.72×10^4]
$\text{Co}(\text{L}^5)_2$	4.23	2.9	669 [182]	429 [2.05×10^3]	374 [4.56×10^3]	340 [8.10×10^3]	268 [3.02×10^4]
$\text{Ni}(\text{L}^5)_2$	2.96	3.7	632 [177]	413 [3.10×10^3]	352 [2.16×10^3]	338 [7.52×10^3]	271 [3.07×10^4]
$\text{Cu}(\text{L}^5)_2$	1.80	4.9	587 [149]	415 [1.23×10^3]	371 [3.62×10^3]	338 [5.56×10^3]	270 [4.59×10^4]
$\text{Zn}(\text{L}^5)_2$	Dia	5.2	—	423 [3.66×10^3]	363 [1.73×10^3]	339 [8.88×10^3]	269 [4.00×10^4]

a = Schiff bazı grubuna ait; b = Oksim grubuna ait; z = zayıf

L^5H ligandı 197°C 'ye kadar termal olarak karardır. TGA termogramında daha yüksek sıcaklıklarda gözlenen kütle kayıpları ligandın kısmi bozunmasını göstermektedir. $197\text{-}247^\circ\text{C}$ arasındaki % 21.77'lik kütle kaybının moleküldeki ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NOH}$)'dan kaynaklandığı söylenebilir. Teorik olarak hesaplanan % 20.42'lik kayıp bunu desteklemektedir. $247\text{-}679^\circ\text{C}$ arasında %

77.63'lük bozunmanın (3-MeOHOC₆H₃CHNC₆H₅) grubundan kaynaklandığını söyleyebiliriz. Teorik olarak kütle kaybının % 79.58 olması bunu desteklemektedir.

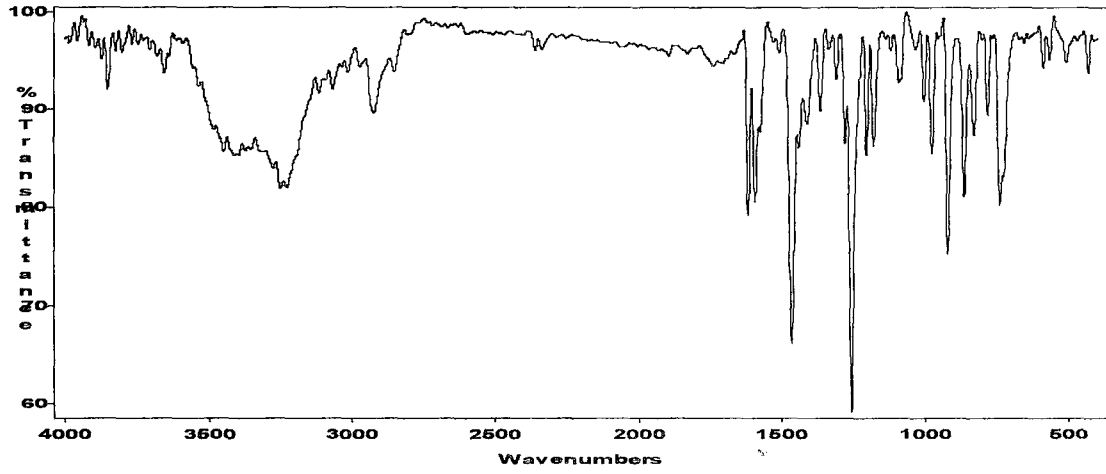
Tablo 4.30. (L⁵H) ligandı ve komplekslerinin TGA verileri

Bileşik	Bozunma basamakları (°C) Kütle kayıpları Teorik (deneysel)		Toplam kütle kaybı teorik (deneysel)	Artık teorik (deneysel)
	1. Basamak	2. Basamak		
L ⁵ H	197-247	247-679		
	20.42 (21.77)	79.58 (77.63)	(99.40)	(0.60)
Co(L ⁵) ₂	224-281	281-562		
	12.48 (13.90)	75.54 (74.77)	88.02 (88.67)	11.98 (11.33)
Ni(L ⁵) ₂	211-309	309-513		
	12.49 (12.97)	75.56 (76.54)	88.05 (89.51)	11.95 (10.49)
Cu(L ⁵) ₂	260-344	344-404		
	12.38 (13.50)	75.00 (74.55)	87.38 (88.05)	12.62 (11.95)
Zn(L ⁵) ₂	198-256	256-663		
	21.70 (20.92)	65.43 (66.33)	87.13 (87.25)	12.87 (12.75)

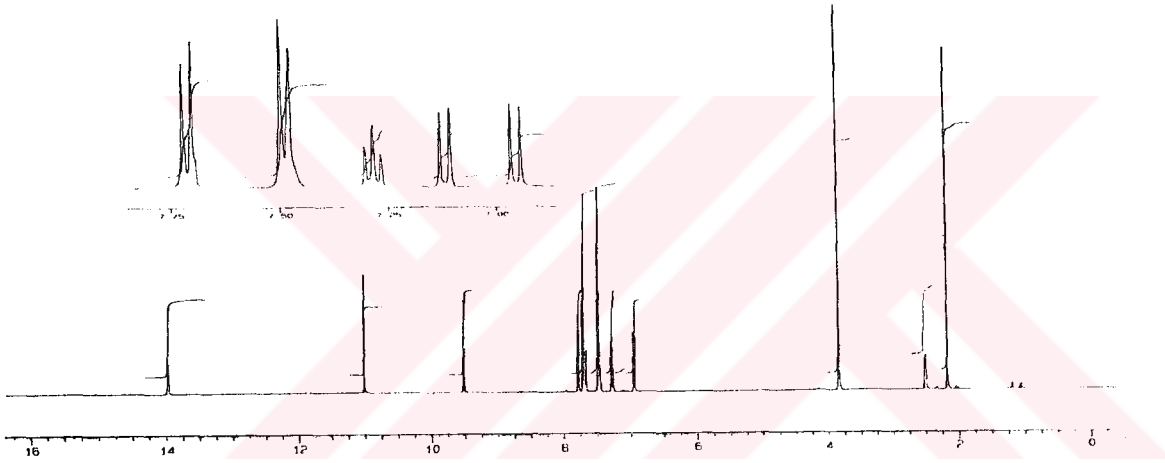
L⁵H ligandının komplekslerinin termogramlarında 198-260 °C aralığında herhangi bir kütle kaybı olmaması, komplekslerde koordinasyona giren hidrate su (kristal suyu) molekülünün olmadığını göstermektedir. Co(L⁵)₂ kompleksinin termogramı incelendiğinde bozunmanın iki basamakta olduğu görülmektedir. İlk bozunma 224-281 °C aralığında % 13.90'dır. Bu da 2 (NOH) ve (1/2O₂) grubunun ayrılması demektir. Teorik olarak hesaplanan % 12.48'lik sonuç da bunu desteklemektedir. 281-562 °C arasındaki bozunmanın % 74.77 olarak görülmesi 2 (3-MeOC₆H₄CHNC₆H₅C₂H₃) grubunun ayrıldığını göstermektedir. Teorik olarak kütle kaybının % 75.54 olması bunu desteklemektedir. % 11.33'lük kısım ise bozunmadan artık olarak kalmıştır. Bunun CoO [174] olduğunu söyleyebiliriz. Teorik olarak kütle kaybının % 11.98 olması bunu desteklemektedir. Ni(L⁵)₂ kompleksinin TGA termogramı incelendiğinde bozunmanın farklı sıcaklıklarda olduğu görülmektedir. 211-309 °C arasında % 12.97'lik bozunmanın 2 (NOH) ve (1/2O₂)'den kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bu grubun ayrılması ile ilgili kütle kaybı teorik olarak hesaplanırsa % 12.49'e karşılık gelir. İkinci basamakta 309-513 °C arasında 2 (3-MeOC₆H₄CHNC₆H₅C₂H₃) grubunun koptuğu söylenebilir. Bunu deneysel (% 76.54) ve teorik (% 75.56) kütle kaybı sonuçları desteklemektedir. Artık olarak kalan kısım ise % 10.49'dur. Bu sonucun NiO'nin [175] teorik oranına (% 11.95) uygun olduğu görülmektedir. Cu(L⁵)₂ kompleksi iki basamakta parçalanmaktadır. Birinci basamakta 260-344 °C aralığındaki kütle kaybı % 13.50'dir. Bu rakam yaklaşık olarak 2 (NOH) ve (1/2O₂) kütlelerine karşılık gelmektedir. Bu değer teorik değerle (% 12.38) de uyum içerisindedir. İkinci basamakta ise 344-404 °C

aralığındaki kütle kaybı % 74.55'dir. Bu rakam yaklaşık olarak 2 (3-MeOC₆H₄CHNC₆H₅C₂H₃)'ün kütlesine karşılık gelmektedir. Bu grubun ayrılması ile ilgili kütle kaybı teorik olarak hesaplanırsa % 75.00 olarak bulunur. Artık olarak kalan kısım ise % 11.95'dir. Bu sonucun CuO'nin [176] teorik oranına (% 12.62) uygun olduğu söylenebilir. Zn(L⁵)₂ termogramı incelendiğinde parçalanmanın iki basamakta olduğu görülmektedir. Birinci basamakta 198-256 °C aralığındaki kütle kaybı % 21.70'dir. Bu rakamın 2 (C₂H₃NOH) ve (1/2O₂)'nin teorik oranına (% 20.92) uygun olduğu söylenebilir. İkinci basamakta 256-663 °C aralığındaki kütle kaybı % 65.55'dir. Bu sonuç 2 (3-MeOC₆H₄CHNC₆H₅) grubunun ayrıldığını gösterir. Bunu teorik sonuç da (% 66.21) desteklemektedir. Artık olarak kalan kısım ise deneysel (% 12.75) ve teorik (% 12.87) sonuçların uyum içerisinde olmasından dolayı ZnO [177] olduğu söylenebilir.

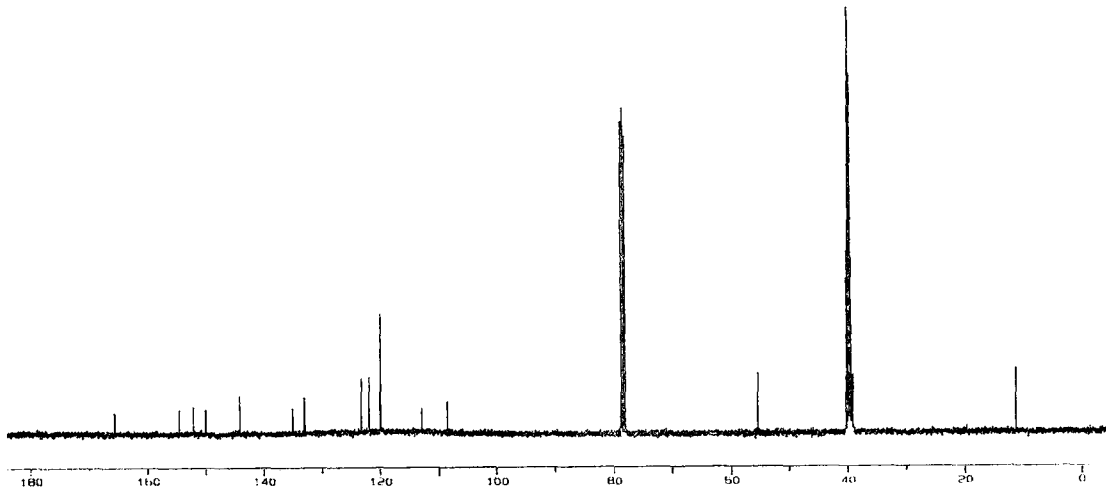




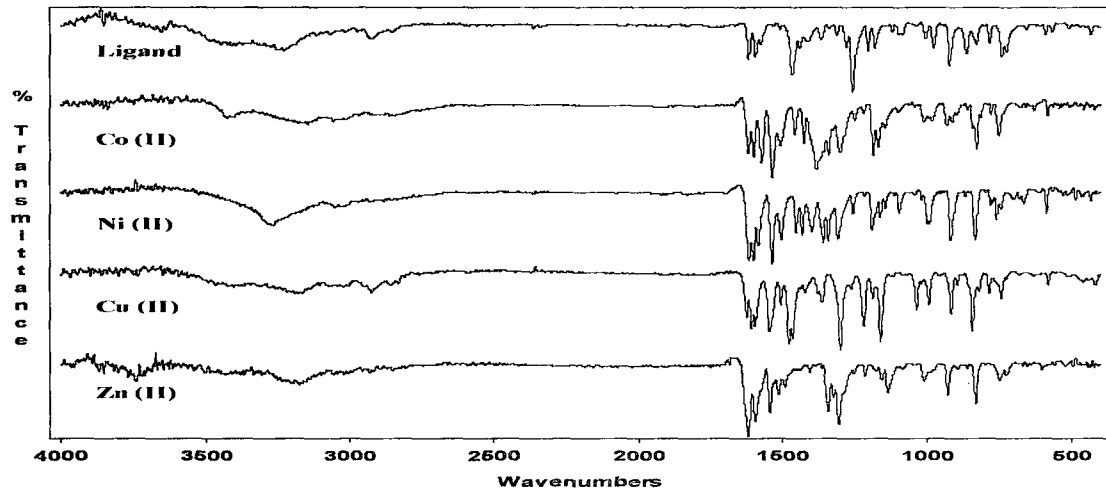
Şekil 4.25. (L^5H) ligandının IR spektrumu



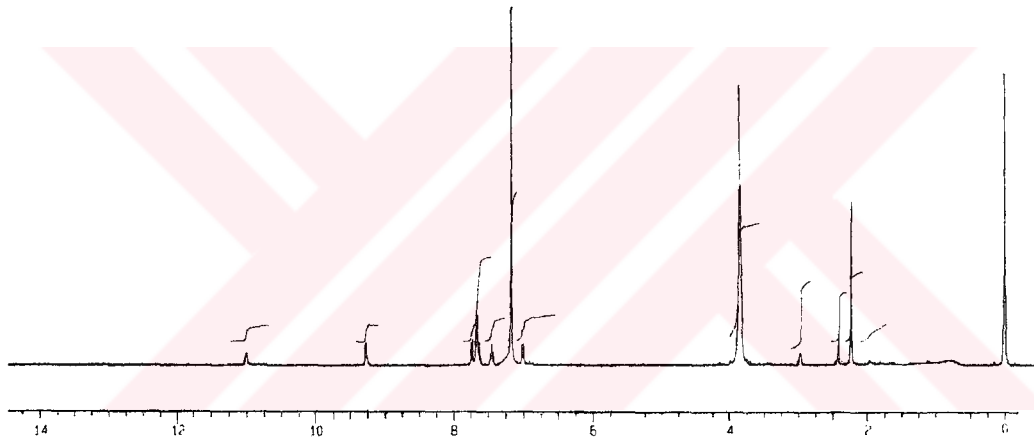
Şekil 4.26. (L^5H) ligandının ¹H-NMR spektrumu



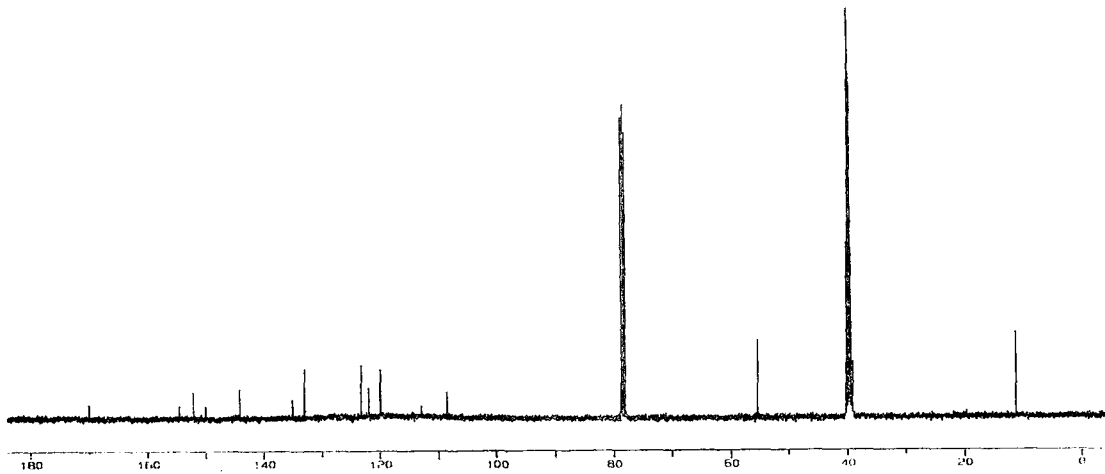
Şekil 4.27. (L^5H) ligandının ¹³C-NMR spektrumu



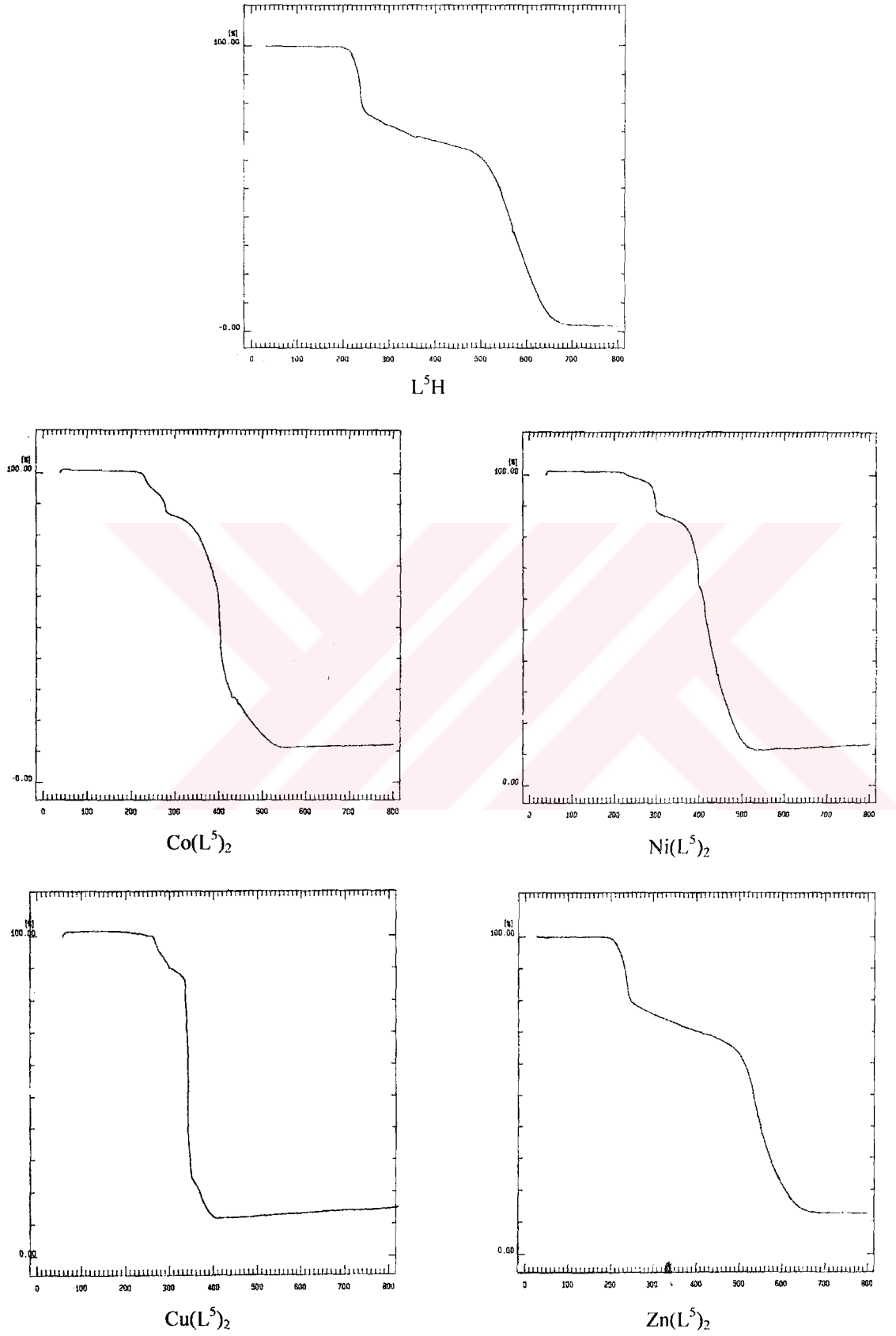
Şekil 4.28. L^5H ligandının komplekslerinin IR spektrumları



Şekil 4.29. $Zn(L^5)_2$ kompleksinin 1H -NMR spektrumu



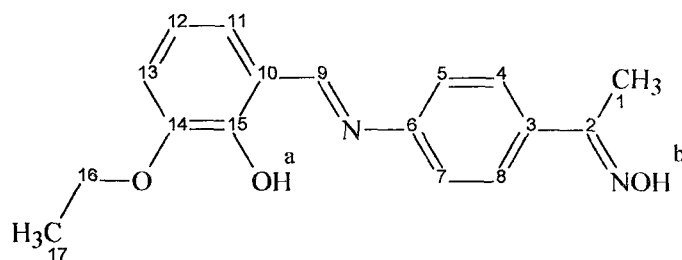
Şekil 4.30. $Zn(L^5)_2$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



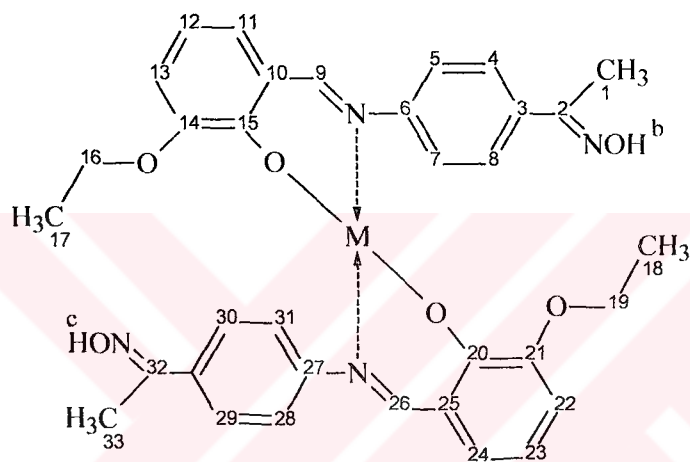
Şekil 4.31. (L^5H) ligandı ve komplekslerinin TGA termogramları

4.6. 3-Etoksisalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim Karakterizasyonu

Ligandı ve Komplekslerinin



L^6H



$M = Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2} \text{ ve } Zn^{+2}$
 $Co(L^6)_2, Ni(L^6)_2, Cu(L^6)_2 \text{ ve } Zn(L^6)_2$

Tablo 4.31. (L^6H) ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	E.n. (°C)	Verim (%)	Element Analizi, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
L^6H	$C_{17}H_{18}N_2O_3$	298.336	Koyu turuncu	152	77	68.44 (68.07)	6.08 (5.72)	9.39 (8.99)
$Co(L^6)_2$	$CoC_{34}H_{34}N_4O_6$	653.590	Açık kiremit	145	64	62.48 (62.81)	5.24 (4.87)	8.57 (8.90)
$Ni(L^6)_2$	$NiC_{34}H_{34}N_4O_6$	653.351	Açık yeşil	247	61	62.50 (62.79)	5.25 (4.95)	8.58 (8.86)
$Cu(L^6)_2$	$CuC_{34}H_{34}N_4O_6$	658.203	Koyu yeşil	> 300	68	62.04 (61.72)	5.21 (5.60)	8.51 (8.32)
$Zn(L^6)_2$	$ZnC_{34}H_{34}N_4O_6$	660.047	Koyu sarı	> 300	62	61.87 (62.20)	5.19 (4.81)	8.49 (8.18)

L^6H 'ın KBr'de alınan karakteristik IR pikleri, C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğer pikler ise, C=C, C-O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimleri ve oksim grubuna ait olan O-H, C=N ve N-O gerilme titreşim bandlarıdır. L^6H ligandının IR spektrumunda fenolik O-H grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3238 cm^{-1} 'de, azometin grubuna ait C=N gerilme titreşim piki 1617 cm^{-1} 'de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi, zayıf pik halinde 3095 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2990 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimi 1500 cm^{-1} 'de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1257 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu bandlar L^6H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir [113]. L^6H 'ın IR spektrumunda azometin grubuna nazaran daha düşük frekans (1594 cm^{-1})'da ortaya çıkan zayıf pik oksim grubunun C=N gerilme titreşimini, 3284 cm^{-1} 'de gözlenen geniş absorpsiyon bandı oksim grubuna ait karakteristik O-H gerilme titreşimini ve 1004 cm^{-1} 'de ki N-O grubuna ait pik de oksimin varlığını desteklemektedir. Bu sonuçlar literatürde verilen değerlerle uyum içerisindedir [153].

Tablo 4.32. (L^6H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri

Bileşik	$\gamma(\text{O-H})^a$	$\nu(\text{O-H})^b$	$\nu(\text{C=N})^c$	$\nu(\text{C=N})^a$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{N-O})$
L^6H	3284	3238	1617	1594	1257	1004
$\text{Co}(L^6)_2$	3277	—	1610	1594	1272	1004
$\text{Ni}(L^6)_2$	3297	—	1609	1594	1275	1007
$\text{Cu}(L^6)_2$	3423	—	1610	1594	1267	1011
$\text{Zn}(L^6)_2$	3430	—	1605	1590	1270	1007

a = Oksim grubuna ait; b = Fenolik OH; c = Schiff bazı grubuna ait

L^6H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin KBr'de alınan IR spektrumlarında dikkate değer en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N gerilme titreşiminde ve fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Liganda imin varlığını gösteren ve 1617 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu sırasında $1605\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir. Ayrıca L^6H ligandında fenolik C-OH gerilme titreşimi için karakteristik olan bu bandın kompleks yapılarda kaybolması fenolik O-H'nin protonunu atarak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir [154]. Buna ilave olarak liganda 1257 cm^{-1} 'de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda zayıflayarak yada omuz şeklinde başka bir pik içine kayarak $10\text{--}15\text{ cm}^{-1}$ kadar yüksek frekans bölgesine kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [155]. Kompleks bileşiklerin IR

spektrumlarında oksim grubuna ait O-H, C=N ve N-O gerilme titreşimleri ile ilgili karakteristik maksimum absorpsiyonları ligandinkiyile hemen hemen aynı yerlerde gözlenmiştir. Bu bandlar, oksim grubu N ve O'nin metal iyonları ile koordinatif bir bağ oluşturmadığının açık bir göstergesi olarak, herhangi bir kimyasal kaymaya maruz kalmamıştır. Bu sonuç oksimin azot ve oksijen atomlarının metal iyonlarının koordinasyonunda hiçbir rolünün olmadığını göstermektedir.

L^6H ligandının $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan 1H -NMR spektrumunda 13.50 ppm'de bir protonluk singlet gözlenmiştir. Bu singlet D_2O ilavesi ile kaybolmakta olup literatürde de belirtilen fenolik OH grubu (H^a) protonuna aittir. L^6H 'ın 1H -NMR spektrumunda 8.69 ppm'de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıda bulunan azometin (H_9) protonuna, 4.04 ve 2.15 ppm'de gözlenen pikler sırasıyla H_{16} ve H_{17} protonlarına aittir [156]. H_1 protonuna ait tekli pik 1.36 ppm'de ve aromatik halkaya ait protonlar ise multipl olarak 6.79-7.65 ppm'de gözlenmiştir [157]. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ile uyum halindedir. Ligandın 1H -NMR spektrumlarında oksim grubu H^b protonuna ait kimyasal kayma 10.88 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Oksim grubuna ait bu proton (H^b) D_2O ilavesi ile kaybolmaktadır [158].

L^6H ligandının çinko kompleksinin $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan 1H -NMR spektrumlarına bakıldığında, orto konumundaki OH'a ait singletin kaybolduğu ve H_9 ve H_{26} 'ya ait singlet de yukarı alana doğru bir kaymanın olduğu görülmektedir. Ligandda 8.69 ppm'de gözlenen bu singlet çinko kompleksinde 8.55 ppm'de iki protonluk singlet olarak gözlenmiştir. Bunlar koordinasyon merkezlerinin azometin azotu ve fenol oksijeni üzerinden olduğunu göstermektedir [159]. Aromatik protonlar ile H_1 , H_{34} , H_{16} , H_{19} , H_{17} , H_{18} , H^b ve H^c 'ye ait protonların kimyasal kayma değerleri hemen hemen ligandinkine benzer bölgede ortaya çıkmıştır.

Tablo 4.33. (L^6H) ligandı ve Zn^{12} kompleksinin 1H -NMR spektrum verileri

Bileşik	H^a	H^b ve H^c	H_9 ve H_{26}	Ar-H	H_{16} ve H_{19}	H_{17} ve H_{18}	H_1 ve H_{34}
L^6H	13.50 (s, 1H)	10.88 (s, 1H)	8.69 (s, 1H)	7.65 (d, 2H) H_5 ve H_7 7.24 (d, 2H) H_4 ve H_8 7.02 (d, 1H) H_{13} 6.94 (d, 1H) H_{11} 6.79 (t, 1H) H_{12}	4.04 (d, 2H)	2.15 (t, 3H)	1.36 (s, 3H)
$Zn(L^6)_2$	—	10.90 (s, 2H)	8.55 (s, 2H)	7.64-6.94 (m, 14H)	4.06 (d, 4H)	2.13 (t, 6H)	1.38 (s, 6H)

s = singlet; d = dublet; t = triplet; m = multipl

Schiff bazı ligandının (L^6H) $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan ^{13}C -NMR spektrum değerleri ligandın yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda C_{15} ve C_6 karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 150.75 ve 152.04 ppm'de gözlenmiştir. 162.09 ppm'de gözlenen rezonans azometin grubu (C_9) karbonuna aittir [136]. C_{16} karbonu 63.72 ppm'de, C_{17} karbonu 14.16 ppm'de, ve diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 115.97-147.03 ppm'de gözlenmiştir. C_1 ve C_2 karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 10.85 ve 146.64 ppm'de ortaya çıkmıştır [160].

L^6H ligandının çinko kompleksinin $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan ^{13}C -NMR spektrumlarında azometin karbonları (C_9 ve C_{26}) 165.32 ppm'de ve p konumundaki azot atomunun bağlı olduğu karbonlar (C_6 ve C_{27}) 153.21 ppm'de gözlenmiştir. Bu karbonların (C_6 , C_9 , C_{26} ve C_{27}) liganddan yaklaşık 1-3 ppm daha aşağı alanda çıkması, çinko atomunun azometin grubunun azot atomu ile şelat oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca fenolik OH 'ın bağlı bulunduğu karbon (C_{15}) ligandda 150.75 ppm'de gözlenirken çinko kompleksinde bu karbonlar (C_{15} ve C_{20}) daha aşağı alanda (152.13 ppm) gözlenmiştir. Bu da kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin çinko iyonu ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [161]. Diğer gruplara ait karbonların kimyasal kayma değerleri ligandınkiyle hemen hemen aynı yerde gözlenmiştir.

Tablo 4.34. (L^6H) ligandı ve Zn^{12} kompleksinin ^{13}C -NMR spektrum verileri

L^6H		$Zn(L^6)_2$	
162.09	C_9	165.32	C_9 ve C_{26}
152.04	C_6	153.21	C_6 ve C_{27}
150.75	C_{15}	152.13	C_{15} ve C_{20}
147.03	C_{14}	146.95	C_{14} ve C_{21}
146.64	C_2	146.26	C_2 ve C_{33}
135.29	C_3	135.55	C_3 ve C_{30}
126.03	C_4 ve C_8	125.94	C_4 , C_8 , C_{29} ve C_{31}
123.42	C_{13}	123.09	C_{13} ve C_{22}
120.33	C_5 ve C_7	120.47	C_5 , C_7 , C_{28} ve C_{32}
118.42	C_{10}	118.60	C_{10} ve C_{25}
117.90	C_{11}	118.00	C_{11} ve C_{24}
115.97	C_{12}	116.06	C_{12} ve C_{23}
63.72	C_{16}	63.98	C_{16} ve C_{19}
14.16	C_{17}	14.47	C_{17} ve C_{18}
10.85	C_1	11.02	C_1 ve C_{34}

L⁶H ligandının DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon (UV-Vis) spektrumu incelendiğinde 250-400 nm aralığında bir kısım bandlar gözlenmiştir. Bu bandlar aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. 378 nm’de gözlenen band azometin (CH=N) grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişidir. 342 nm’de gözlenen band oksimin C=N grubunun azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronların $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 265 nm’de ortaya çıkan band ise aromatik halka üzerinde ve C=N gruplarında bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır [132].

L⁶H ligandının mononükleer Co¹², Ni¹², Cu¹² ve Zn¹² komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. L⁶H ligandında 265 nm’de gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band komplekslerde de yaklaşık aynı yerde (263-266 nm) gözlenmiştir. Yine ligandda 342 nm’de gözlenen ve oksim grubunun varlığını gösteren $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerde aynı bölgede (340-343 nm) gözlenmiştir. Bu durum kompleks oluşumu sırasında oksimin C=N grubu ile metal iyonları arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını göstermektedir. Ancak ligandda imin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında küçük veya büyük dalgaboyuna (362-384 nm) kaymıştır. Bu kaymalar CH=N grubu ile metal iyonları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Yani imin grubunun azot atomu, metal iyonları ile koordinasyonda yer almıştır. Komplekslerde 417-431 nm’de ortaya çıkan yeni absorpsiyon bandları, yük transfer geçişlerini göstermektedir [162]. 10^{-5} - 10^{-4} M gibi düşük konsantrasyonlarda 500-1000 nm arasında gözlenmesi beklenen $d-d$ geçişleri belirlenememiştir. Daha yüksek konsantrasyonda (10^{-2} M) alınan spektrumlarda ise bu geçişler zayıf olarak gözlenmiştir. Co¹² kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 660 nm ($\epsilon = 191 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’de gözlenmiştir. Bu band $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (P) geçişine ait olduğu tahmin edilmektedir [163]. Ni¹² kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 620 nm ($\epsilon = 162 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’de yayvan bir band olarak gözlenmiştir. Bu band $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ (F) geçişinden ileri gelmektedir [164]. Cu¹² kompleksinin elektronik absorpsiyon spektrumunda 553 nm ($\epsilon = 160 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’de omuz şeklinde gözlenen geniş ve zayıf band $^2T_2 \rightarrow ^2E$ (G) geçişine karşılık gelmektedir [165,166]. Zn¹² kompleksinin diamagnetik özellikte olmasının yanı sıra elektronik absorpsiyon spektrumunda 419 nm’de gözlenen band yük transfer geçişlerine yorumlanmıştır ve daha büyük dalga boyunda Zn¹² kompleksleri için absorpsiyon bandlarına rastlanmamıştır [167].

L⁶H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları L⁶H ligandının Co¹², Ni¹², Cu¹² ve Zn¹² tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ligandın kompleksleşme reaksiyonu devam etmekte iken çözeltinin pH’nın düştüğü gözlenmiştir. Bu ise Schiff bazı ligandının NO şelatlaşması sırasında çözeltiye proton verdiğini göstermektedir.

L^6H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümlerinde; manyetik momentlerinin denel bulguları ile merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayısına göre hesaplanan magnetik momentler karşılaştırılmış ve metal iyonlarının şelat halkası içerisinde geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} komplekslerinin paramagnetik ve Zn^{+2} kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.18 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^7 konfigürasyonuna sahip olan Co^{+2} iyonunun tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [168]. Ni^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.99 B.M. olup 2 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer beklenildiği gibi d^8 konfigürasyonuna sahip Ni^{+2} iyonunun tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [169]. Cu^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri ise 1.87 B.M. olup 1 elektrona tekabül etmektedir. Bu değerden d^9 konfigürasyonuna sahip Cu^{+2} iyonunun karedüzlem mi yoksa tetrahedral mi geometride olduğunu tespit etmek mümkün değildir. Ancak elektronik spektrum değeri de göz önüne alınarak değerlendirildiğinde Cu^{+2} iyonunun da tetrahedral geometride [170,171] olduğunu söyleyebiliriz. Zn^{+2} kompleksi d^{10} konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral geometriyi tercih etmektedir [172].

L^6H ligandının mononükleer Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin 10^{-4} M'lık DMSO çözeltisinde 200μ da ölçülen molar iletkenlik değerleri $2.7-4.0 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Bu değerler elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerlerden çok düşük olduğundan komplekslerin elektrolit olduğu söylenemez. Molar iletkenlik değerleri de kompleksler için önerilen yapıları desteklemektedir [173].

Tablo 4.35. (L^6H) ligandı ve komplekslerinin magnetik moment, iletkenlik ve elektronik spektrum verileri

Bileşik	μ_{eff} (B.M.)	Λ_M ($\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$)	$\lambda_{max} [\epsilon, L mol^{-1} cm^{-1}]$				
			$^z d-d$	Yük-T	$^a n \rightarrow \pi^*$	$^b n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
L^6H	—	1.9	—	—	378 [2.06x10 ³]	342 [7.72x10 ³]	265 [3.14x10 ⁴]
$Co(L^6)_2$	4.18	3.4	660 [191]	431 [2.07x10 ³]	370 [3.95x10 ³]	340 [7.65x10 ³]	263 [2.84x10 ⁴]
$Ni(L^6)_2$	2.99	2.7	620 [162]	417 [2.80x10 ³]	362 [1.50x10 ³]	341 [5.69x10 ³]	266 [2.85x10 ⁴]
$Cu(L^6)_2$	1.87	3.6	553 [160]	425 [2.27x10 ³]	384 [2.83x10 ³]	343 [4.70x10 ³]	264 [4.40x10 ⁴]
$Zn(L^6)_2$	Dia	4.0	—	419 [3.00x10 ³]	387 [2.50x10 ³]	340 [7.00x10 ³]	265 [3.41x10 ⁴]

a = Schiff bazı grubuna ait; b = Oksim grubuna ait; z = zayıf

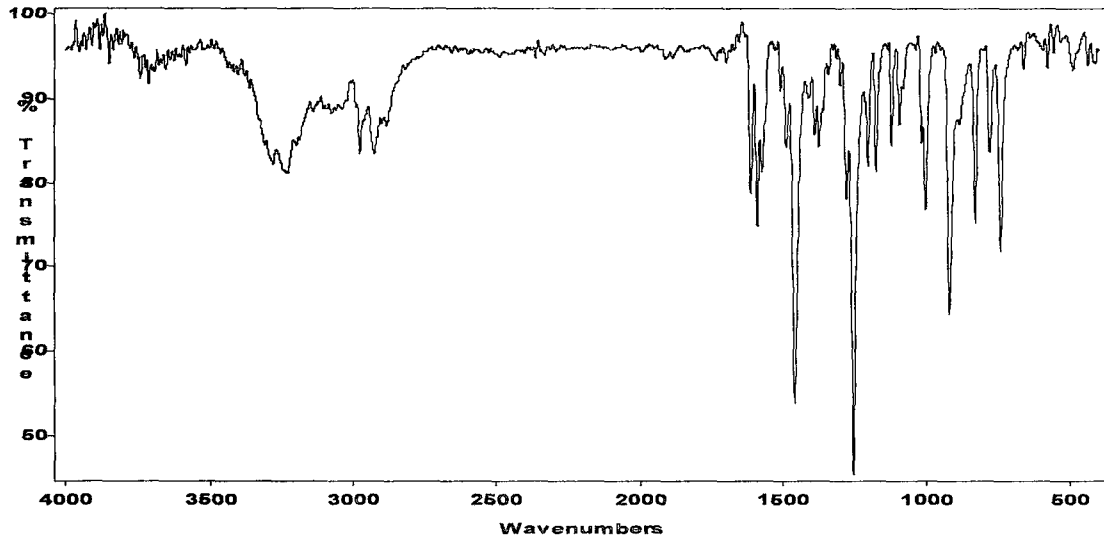
L^6H ligandı $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar termal olarak kararlıdır. TGA termogramında daha yüksek sıcaklıklarda gözlenen kütle kayıpları ligandın kısmi bozunmasını göstermektedir. $185\text{-}248\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasındaki % 33.48'lik kütle kaybının moleküldeki (OC_2H_5) ve (C_2H_3NOH) 'den kaynaklandığı söylenebilir. Teorik olarak hesaplanan % 34.56'lık kayıp bunu desteklemektedir. $248\text{-}597\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında % 63.46'lık bozunmanın $(HOC_6H_4CHNC_6H_5)$ grubundan kaynaklandığını söyleyebiliriz. Teorik olarak kütle kaybının % 65.44 olması bunu desteklemektedir.

Tablo 4.36. (L^6H) ligandı ve komplekslerinin TGA verileri

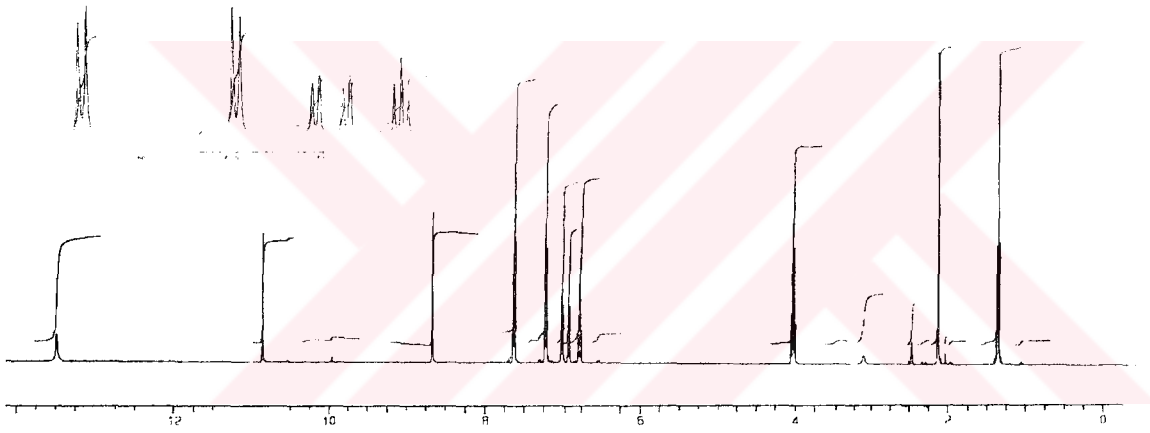
Bileşik	Bozunma basamakları ($^{\circ}\text{C}$) Kütle kayıpları teorik (deneysel)		Toplam kütle kaybı teorik (deneysel)	Artık teorik (deneysel)
	1. Basamak	2. Basamak		
L^6H	185-248	248-597		
	34.56 (33.48)	65.44 (63.46)	(96.94)	(3.06)
$Co(L^6)_2$	155-258	258-493		
	20.20 (21.79)	68.34 (66.17)	88.54 (87.96)	11.46 (12.04)
$Ni(L^6)_2$	211-282	282-482		
	20.21 (19.24)	68.36 (68.65)	88.57 (87.89)	11.43 (12.11)
$Cu(L^6)_2$	197-261	261-394		
	11.85 (12.39)	76.07 (74.49)	87.92 (86.88)	12.08 (13.12)
$Zn(L^6)_2$	144-187	187-463		
	20.00 (21.63)	67.67 (66.58)	87.67 (88.21)	12.33 (11.79)

L^6H ligandının komplekslerinin termogramlarında $155\text{-}211\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında herhangi bir kütle kaybı olmaması, komplekslerde koordinasyona giren hidrate su (kristal suyu) molekülünün olmadığını göstermektedir. $Co(L^6)_2$ kompleksinin termogramı incelendiğinde bozunmanın iki basamakta olduğu görülmektedir. İlk bozunma $155\text{-}258\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında % 21.79 dur. Bu da 2 (C_2H_3NOH) ve $(1/2O_2)$ grubunun ayrılması demektir. Teorik olarak hesaplanan % 20.20'lik sonuç da bunu desteklemektedir. $258\text{-}493\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasındaki bozunmanın % 66.17 olarak görülmesi 2 $(3\text{-EtOC}_6\text{H}_4\text{CHNC}_6\text{H}_5)$ grubunun ayrıldığını göstermektedir. Teorik olarak kütle kaybının % 68.34 olması bunu desteklemektedir. % 12.04'lük kısım ise bozunmadan artık olarak kalmıştır. Bunun CoO [174] olduğunu söyleyebiliriz. Teorik olarak kütle kaybının % 11.46 olması bunu desteklemektedir. $Ni(L^6)_2$ kompleksinin TGA termogramı incelendiğinde bozunmanın farklı sıcaklıklarda olduğu görülmektedir. $211\text{-}282\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında % 19.24'lük bozunmanın 2 (C_2H_3NOH) ve $(1/2O_2)$ 'den kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bu grubun ayrılması ile ilgili kütle kaybı teorik olarak hesaplanırsa % 20,21'e karşılık gelir. İkinci basamakta $282\text{-}482\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında 2 $(3\text{-EtOC}_6\text{H}_5\text{CHNC}_6\text{H}_5)$ grubunun koptuğu söylenebilir. Bunu deneysel (% 68.65) ve teorik (%)

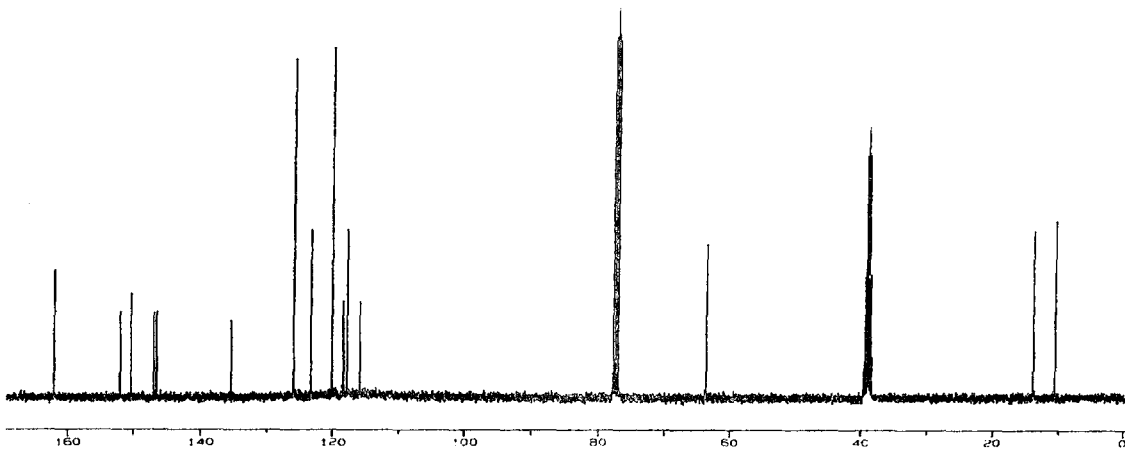
68.36) kütle kaybı sonuçları desteklemektedir. Artık olarak kalan kısım ise % 12.11'dir. Bu sonucun NiO'in [175] teorik oranına (% 11.43) uygun olduğu görülmektedir. $\text{Cu}(\text{L}^6)_2$ kompleksi iki basamakta parçalanmaktadır. Birinci basamakta 197-261 °C aralığındaki kütle kaybı % 12.39'dur. Bu rakam yaklaşık olarak 2 (NOH) ve $(1/2\text{O}_2)$ kütlelerine karşılık gelmektedir. Bu değer teorik değerle (% 11.85) de uyum içerisindedir. İkinci basamakta ise 261-394 °C aralığındaki kütle kaybı % 74.49'dur. Bu rakam yaklaşık olarak 2 $(3\text{-EtOC}_6\text{H}_5\text{CHNC}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3)$ kütlelerine karşılık gelmektedir. Bu grubun ayrılması ile ilgili kütle kaybı teorik olarak hesaplanırsa % 76.07 olarak bulunur. Artık olarak kalan kısım ise % 13.12'dir. Bu sonucun CuO 'in [176] teorik oranına (% 12.08) uygun olduğu söylenebilir. $\text{Zn}(\text{L}^6)_2$ termogramı incelendiğinde parçalanmanın iki basamakta olduğu görülmektedir. Birinci basamakta 144-187 °C aralığındaki kütle kaybı % 21.63'dir. Bu rakamın 2 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{NOH})$ ve $(1/2\text{O}_2)$ 'nin teorik oranına (% 20.00) uygun olduğu söylenebilir. İkinci basamakta 187-463 °C aralığındaki kütle kaybı % 66.58'dir. Bu sonuç 2 $(3\text{-EtOC}_6\text{H}_5\text{CHNC}_6\text{H}_5)$ grubunun ayrıldığını gösterir. Bunu teorik sonuç da (% 67.67) desteklemektedir. Artık olarak kalan kısım ise deneysel (% 11.79) ve teorik (% 12.33) sonuçların uyum içerisinde olmasından dolayı ZnO [177] olduğu söylenebilir.



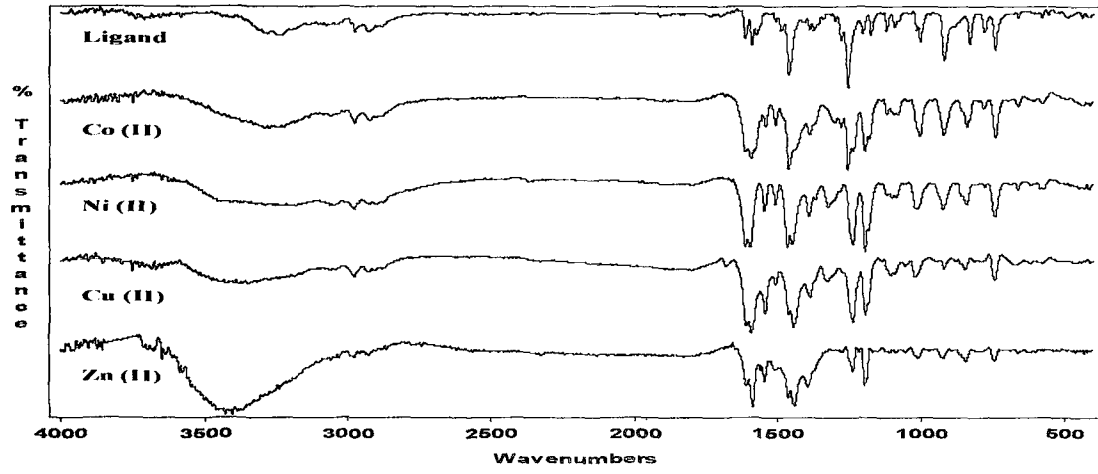
Şekil 4.32. (L^6H) ligandının IR spektrumu



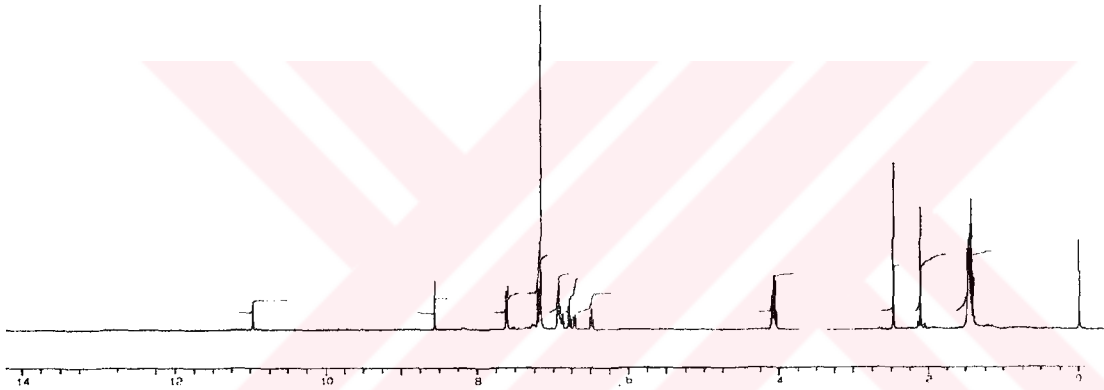
Şekil 4.33. (L^6H) ligandının 1H -NMR spektrumu



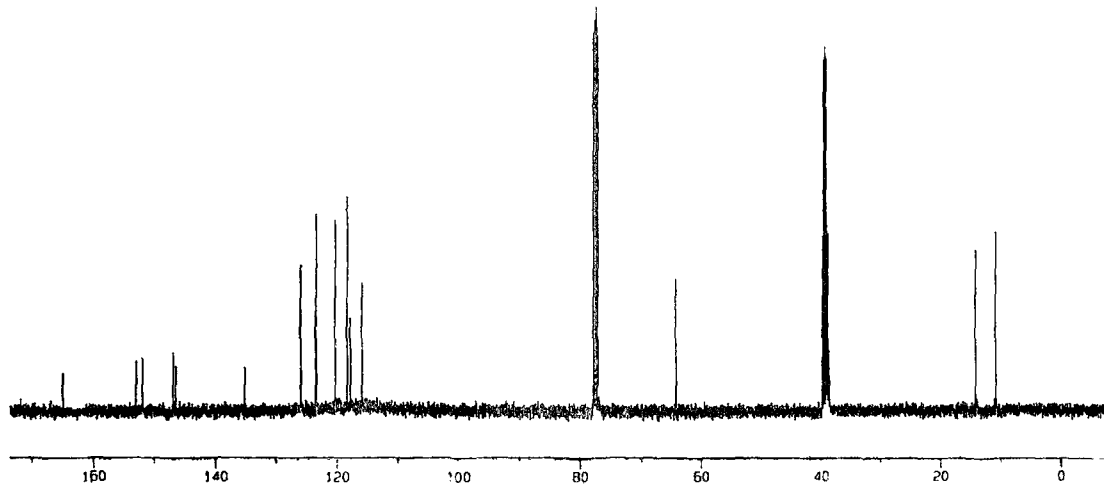
Şekil 4.34. (L^6H) ligandının ^{13}C -NMR spektrumu



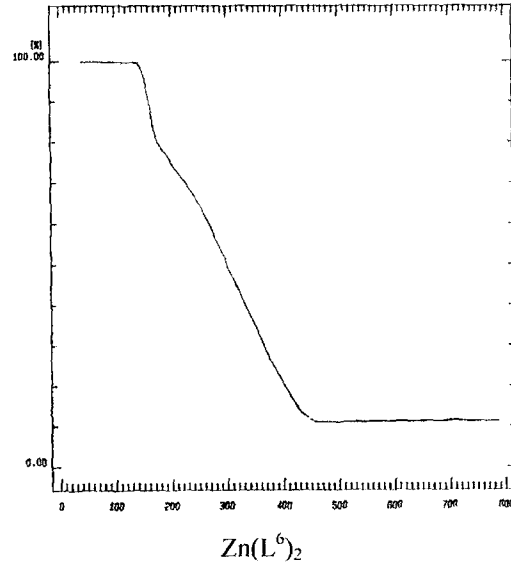
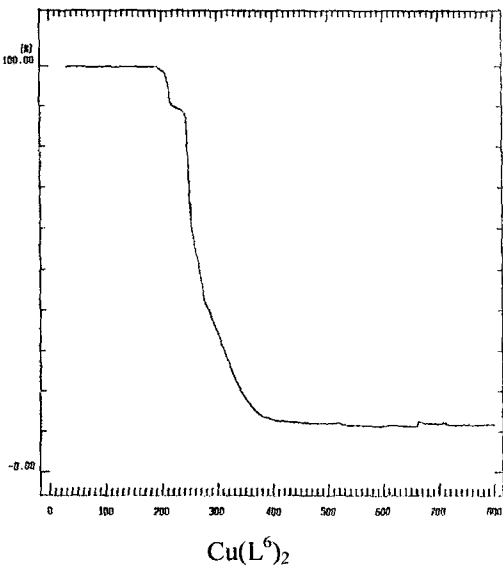
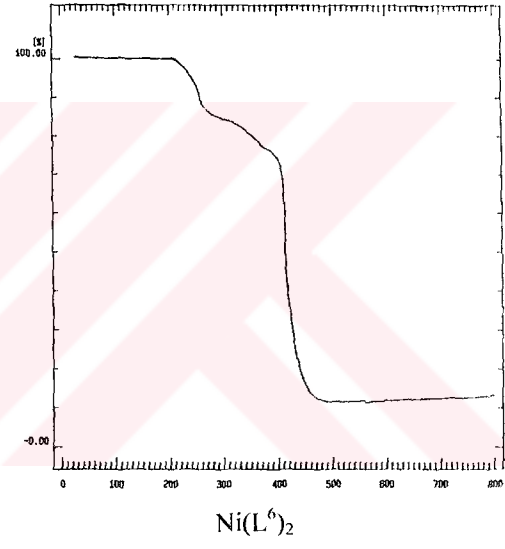
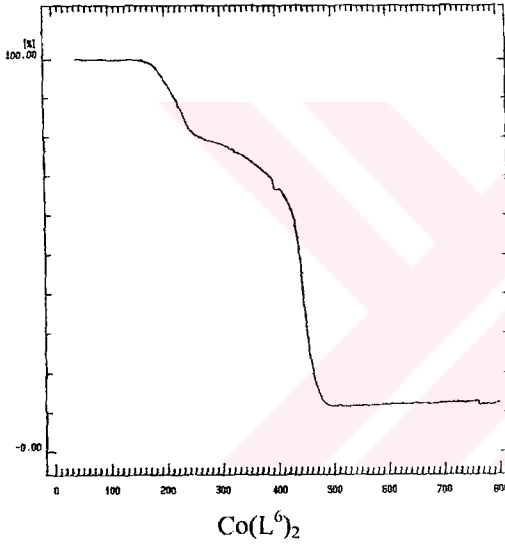
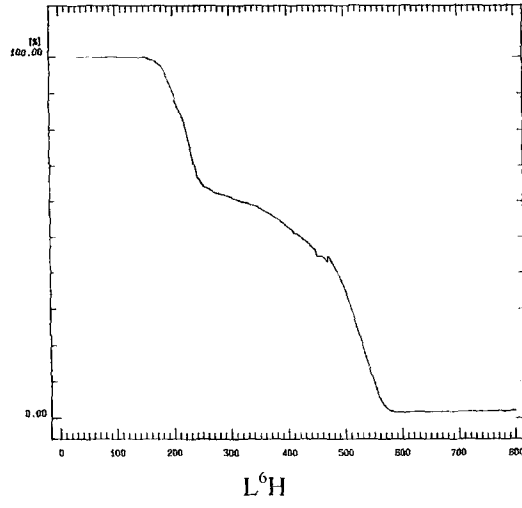
Şekil 4.35. (L^6H) ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları



Şekil 4.36. $Zn(L^6)_2$ kompleksinin 1H -NMR spektrumu

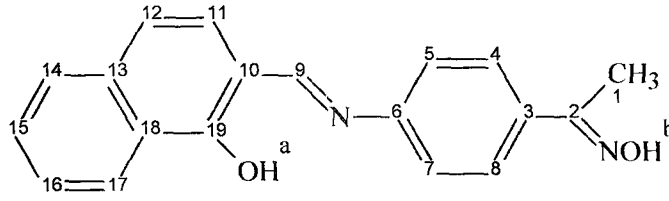


Şekil 4.37. $Zn(L^6)_2$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

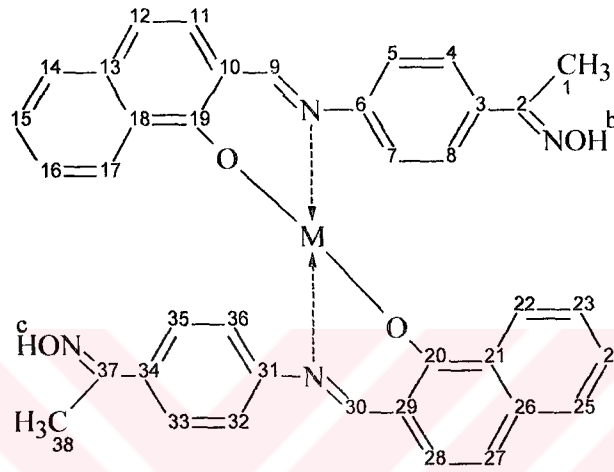


Şekil 4.38. (L^6H) ligandı ve komplekslerinin TGA termogramları

4.7. Naftaliden-*p*-aminoasetofenonoksim Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu



L^7H



$M = Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2} \text{ ve } Zn^{+2}$

$Co(L^7)_2, Ni(L^7)_2, Cu(L^7)_2 \text{ ve } Zn(L^7)_2$

Tablo 4.37. (L^7H) ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	E.n. (°C)	Verim (%)	Element Analizi, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
L^7H	$C_{19}H_{16}N_2O_2$	304.343	Koyu turuncu	244	79	74.98 (75.35)	5.30 (5.66)	9.20 (8.81)
$Co(L^7)_2$	$CoC_{38}H_{30}N_4O_4$	665.603	Koyu kırmızı	> 300	71	68.57 (68.23)	4.54 (4.90)	8.42 (8.73)
$Ni(L^7)_2$	$NiC_{38}H_{30}N_4O_4$	665.363	Açık yeşil	257 ^b	64	68.60 (68.94)	4.54 (4.36)	8.42 (8.09)
$Cu(L^7)_2$	$CuC_{38}H_{30}N_4O_4$	670.215	Kahve	241	76	68.10 (67.75)	4.51 (4.82)	8.36 (7.99)
$Zn(L^7)_2$	$ZnC_{38}H_{30}N_4O_4$	672.059	Turuncu	258	70	67.91 (68.28)	4.50 (4.90)	8.34 (7.95)

^b = bozunma

L^7H 'ın KBr'de alınan karakteristik IR pikleri, C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğer pikler ise, C=C, C-O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme

titreşimleri ve oksim grubuna ait olan O-H, C=N ve N-O gerilme titreşim bandlarıdır. L^7H ligandının IR spektrumunda fenolik O-H grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3198 cm^{-1} 'de, azometin grubuna ait C=N gerilme titreşim piki 1621 cm^{-1} 'de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi, zayıf pik halinde 3100 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2990 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimi 1500 cm^{-1} 'de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1310 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu bandlar L^7H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir [113]. L^7H 'ın IR spektrumunda azometin grubuna nazaran daha düşük frekans (1598 cm^{-1})'da ortaya çıkan zayıf pik oksim grubunun C=N gerilme titreşimini, 3382 cm^{-1} 'de gözlenen geniş absorpsiyon bandı oksim grubuna ait karakteristik O-H gerilme titreşimini ve 1011 cm^{-1} 'de ki N-O grubuna ait pik de oksimin varlığını desteklemektedir. Bu sonuçlar literatürde verilen değerlerle uyum içerisindedir [153].

Tablo 4.38. (L^7H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri

Bileşik	$\nu(\text{O-H})^a$	$\nu(\text{O-H})^b$	$\nu(\text{C=N})^c$	$\nu(\text{C=N})^a$	$\nu(\text{C-O})$	$\gamma(\text{N-O})$
L^7H	3382	3198	1621	1598	1310	1011
$\text{Co}(L^7)_2$	3320	—	1606	1595	1318	1007
$\text{Ni}(L^7)_2$	3362	—	1613	1695	1322	1007
$\text{Cu}(L^7)_2$	3300	—	1605	1598	1314	1007
$\text{Zn}(L^7)_2$	3430	—	1600	1595	1316	1007

a = Oksim grubuna ait; b = Fenolik OH; c = Schiff bazı grubuna ait

L^7H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin KBr'de alınan IR spektrumlarında dikkate değer en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N gerilme titreşiminde ve fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Ligandda imin varlığını gösteren ve 1621 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu sırasında $1600\text{--}1613\text{ cm}^{-1}$ düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir. Ayrıca L^7H ligandında fenolik C-OH gerilme titreşimi için karakteristik olan bu bandın kompleks yapılarda kaybolması fenolik O-H'nin protonunu atarak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir [154]. Buna ilave olarak ligandda 1310 cm^{-1} 'de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda zayıflayarak yada omuz şeklinde başka bir pik içine kayarak $5\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ kadar yüksek frekans bölgesine kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [155]. Kompleks bileşiklerin IR spektrumlarında oksim grubuna ait O-H, C=N ve N-O gerilme titreşimleri ile ilgili karakteristik maksimum absorpsiyonları ligandinkiyile hemen hemen aynı yerlerde gözlenmiştir. Bu bandlar,

oksim grubu N ve O'nin metal iyonları ile koordinatif bir bağ oluşturmadığının açık bir göstergesi olarak, herhangi bir kimyasal kaymaya maruz kalmamıştır. Bu sonuç oksimin azot ve oksijen atomlarının metal iyonlarının koordinasyonunda hiçbir rolünün olmadığını göstermektedir.

L^7H ligandının $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan 1H -NMR spektrumunda 13.54 ppm'de bir protonluk singlet gözlenmiştir. Bu singlet D_2O ilavesi ile kaybolmakta olup literatürde de belirtilen fenolik OH grubu (H^a) protonuna aittir. L^7H 'ın 1H -NMR spektrumunda 8.64 ppm'de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıda bulunan azometin (H_9) protonuna aittir [156]. H_1 protonuna ait tekli pik 2.17 ppm'de ve aromatik halkaya ait protonlar ise multiplet olarak 6.83-7.66 ppm'de gözlenmiştir [157]. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ile uyum halindedir. Ligandın 1H -NMR spektrumlarında oksim grubu H^b protonuna ait kimyasal kayma 10.74 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Oksim grubuna ait bu proton (H^b) D_2O ilavesi ile kaybolmaktadır [158].

L^7H ligandının çinko kompleksinin $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan 1H -NMR spektrumlarına bakıldığında, orto konumundaki OH 'a ait singletin kaybolduğu ve H_9 ve H_{30} 'a ait singlet de yukarı alana doğru bir kaymanın olduğu görülmektedir. Ligandda 8.64 ppm'de gözlenen bu singlet çinko kompleksinde 8.58 ppm'de iki protonluk singlet olarak gözlenmiştir. Bunlar koordinasyon merkezlerinin azometin azotu ve fenol oksijeni üzerinden olduğunu göstermektedir [159]. Aromatik halka, H_1 , H_{38} , H^b ve H^c 'ye ait protonların kimyasal kayma değerleri hemen hemen ligandinkine benzer bölgede ortaya çıkmıştır.

Tablo 4.39. (L^7H) ligandı ve Zn^{12} kompleksinin 1H -NMR spektrum verileri

Bileşik	H^a	H^b	H_9	Ar-H	H_1
L^7H	13.54 (s, 1H)	10.74 (s, 1H)	8.64 (s, 1H)	7.66-6.83 (m, 10H)	2.17 (s, 3H)
$Zn(L^7)_2$	—	10.75 (s, 2H)	8.58 (s, 2H)	7.65-6.77 (m, 20H)	2.23 (s, 6H)

s = singlet; m = multiplet

Schiff bazı ligandının (L^7H) $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan ^{13}C -NMR spektrum değerleri ligandın yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda C_{19} ve C_6 karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 162.74 ve 152.83 ppm'de gözlenmiştir. 160.20 ppm'de gözlenen rezonans azometin grubu (C_9) karbonuna aittir [136]. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 117.74-138.24 ppm'de gözlenmiştir. C_1 ve C_2 karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 11.34 ve 147.93 ppm'de ortaya çıkmıştır [160].

L^7H ligandının çinko kompleksinin $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan ^{13}C -NMR spektrumlarında azometin karbonları (C_9 ve C_{30}) 162.90 ppm'de ve p konumundaki azot atomunun bağlı olduğu karbonlar (C_6 ve C_{31}) 154.10 ppm'de gözlenmiştir. Bu karbonların (C_6 , C_9 , C_{30} ve C_{31}) ligandan yaklaşık 2-3 ppm daha aşağı alanda çıkması, çinko atomunun azometin grubunun azot atomu ile şelat oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca fenolik OH 'ın bağlı bulunduğu karbon (C_{19}) liganda 162.74 ppm'de gözlenirken çinko kompleksinde bu karbonlar (C_{19} ve C_{20}) daha aşağı alanda (165.81 ppm) gözlenmiştir. Bu da kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin çinko iyonu ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [161]. Diğer gruplara ait karbonların kimyasal kayma değerleri ligandınkiyle hemen hemen aynı yerde gözlenmiştir.

Tablo 4.40. (L^7H) ligandı ve Zn^{+2} kompleksinin ^{13}C -NMR spektrum verileri

L^7H		$Zn(L^7)_2$	
162.74	C_{19}	165.81	C_{19} ve C_{20}
160.20	C_9	162.90	C_9 ve C_{30}
152.83	C_6	154.10	C_6 ve C_{31}
147.93	C_2	147.98	C_2 ve C_{37}
138.24	C_{13}	138.00	C_{13} ve C_{26}
137.82	C_3	137.71	C_3 ve C_{34}
136.14	C_{15}	136.55	C_{15} ve C_{24}
133.11	C_{11}	132.94	C_4 , C_8 , C_{33} ve C_{35}
132.74	C_4 ve C_8	133.01	C_{11} ve C_{28}
128.40	C_{17}	128.64	C_{17} ve C_{22}
127.33	C_{14}	127.33	C_{14} ve C_{25}
126.51	C_{16}	126.51	C_{16} ve C_{23}
123.80	C_5 ve C_7	123.80	C_5 , C_7 , C_{32} ve C_{36}
122.61	C_{18}	122.61	C_{18} ve C_{21}
119.88	C_{10}	119.88	C_{10} ve C_{29}
117.74	C_{12}	117.74	C_{12} ve C_{27}
11.34	C_1	11.28	C_1 ve C_{38}

L^7H ligandının DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon (UV-Vis) spektrumu incelendiğinde 250-400 nm aralığında bir kısım bandlar gözlenmiştir. Bu bandlar aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. 390 nm'de gözlenen band azometin ($CH=N$) grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişidir. 340 nm'de gözlenen band oksimin $C=N$ grubunun azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronların $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden

kaynaklanmaktadır. Ayrıca 265 nm’de ortaya çıkan band ise aromatik halka üzerinde ve C=N gruplarında bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır [132].

L⁷H ligandının mononükleer Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. L⁷H ligandında 265 nm’de gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band komplekslerde de yaklaşık aynı yerde (263-267 nm) gözlenmiştir. Yine ligandda 340 nm’de gözlenen ve oksim grubunun varlığını gösteren $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerde aynı bölgede (338-341 nm) gözlenmiştir. Bu durum kompleks oluşumu sırasında oksimin C=N grubu ile metal iyonları arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını göstermektedir. Ancak ligandlarda imin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında küçük dalgaboyuna (376-381 nm) kaymıştır. Bu kaymalar CH=N grubu ile metal iyonları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Yani imin grubunun azot atomu, metal iyonları ile koordinasyonda yer almıştır. Komplekslerde 440-462 nm’de ortaya çıkan yeni absorpsiyon bandları, yük transfer geçişlerini göstermektedir [162]. 10^{-5} - 10^{-4} M gibi düşük konsantrasyonlarda 500-1000 nm arasında gözlenmesi beklenen *d-d* geçişleri belirlenememiştir. Daha yüksek konsantrasyonda (10^{-2} M) alınan spektrumlarda ise bu geçişler zayıf olarak gözlenmiştir. Co⁺² kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 686 nm ($\epsilon = 191 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’de gözlenmiştir. Bu band $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (P) geçişine ait olduğu tahmin edilmektedir [163]. Ni⁺² kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 645 nm ($\epsilon = 173 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’de yayvan bir band olarak gözlenmiştir. Bu band $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ (F) geçişinden ileri gelmektedir [164]. Cu⁺² kompleksinin elektronik absorpsiyon spektrumunda 580 nm ($\epsilon = 138 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’de omuz şeklinde gözlenen geniş ve zayıf band $^2T_2 \rightarrow ^2E$ (G) geçişine karşılık gelmektedir [165,166]. Zn⁺² kompleksinin diamagnetik özellikte olmasının yanı sıra elektronik absorpsiyon spektrumunda 462 nm’de gözlenen band yük transfer geçişlerine yorumlanmıştır ve daha büyük dalga boyunda Zn⁺² kompleksleri için absorpsiyon bandlarına rastlanmamıştır [167].

L⁷H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları L⁷H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ligandın kompleksleşme reaksiyonu devam etmekte iken çözeltinin pH’ının düştüğü gözlenmiştir. Bu ise Schiff bazı ligandının NO şelatlaşması sırasında çözeltiliye proton verdiğini göstermektedir.

L⁷H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümlerinde; manyetik momentlerinin denel bulguları ile merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayısına göre hesaplanan magnetik momentler karşılaştırılmış ve metal iyonlarının şelat halkası içerisinde geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² komplekslerinin paramagnetik ve Zn⁺² kompleksinin diamagnetik

olduğunu göstermektedir. Co^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.96 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^7 konfigürasyonuna sahip olan Co^{+2} iyonunun tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [168]. Ni^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.10 B.M. olup 2 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer beklenildiği gibi d^8 konfigürasyonuna sahip Ni^{+2} iyonunun tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [169]. Cu^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri ise 2.05 B.M. olup 1 elektrona tekabül etmektedir. Bu değerden d^9 konfigürasyonuna sahip Cu^{+2} iyonunun karedüzlem mi yoksa tetrahedral mi geometride olduğunu tespit etmek mümkün değildir. Ancak elektronik spektrum değeri de göz önüne alınarak değerlendirildiğinde Cu^{+2} iyonunun da tetrahedral geometride [170,171] olduğunu söyleyebiliriz. Zn^{+2} kompleksi d^{10} konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral geometriyi tercih etmektedir [172].

L^7H ligandının mononükleer Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin 10^{-4} M'lık DMSO çözeltisinde 200 μ da ölçülen molar iletkenlik değerleri $3.2\text{-}5.5 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Bu değerler elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerlerden çok düşük olduğundan komplekslerin elektrolit olduğu söylenemez. Molar iletkenlik değerleri de kompleksler için önerilen yapıları desteklemektedir [173].

Tablo 4.41. (L^7H) ligandı ve komplekslerinin magnetik moment, iletkenlik ve elektronik spektrum verileri

Bileşik	μ_{eff} (B.M.)	Λ_M ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	λ_{max} [ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]				
			$d-d$	Yük-T	$n \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
L^7H	—	2.6	—	—	390 [2.30x10 ³]	340 [8.10x10 ³]	265 [4.11x10 ⁴]
$\text{Co}(\text{L}^7)_2$	3.96	4.1	686 [191]	451 [2.00x10 ³]	381 [3.50x10 ³]	338 [7.11x10 ³]	263 [1.83x10 ⁴]
$\text{Ni}(\text{L}^7)_2$	3.10	3.2	645 [173]	443 [2.90x10 ³]	380 [3.17x10 ³]	339 [5.50x10 ³]	266 [3.60x10 ⁴]
$\text{Cu}(\text{L}^7)_2$	2.05	4.8	580 [138]	440 [1.80x10 ³]	378 [4.00x10 ³]	340 [4.49x10 ³]	267 [3.39x10 ⁴]
$\text{Zn}(\text{L}^7)_2$	Dia	5.5	—	462 [3.05x10 ³]	376 [2.60x10 ³]	341 [6.53x10 ³]	265 [3.27x10 ⁴]

a = Schiff bazı grubuna ait; b = Oksim grubuna ait; z = zayıf

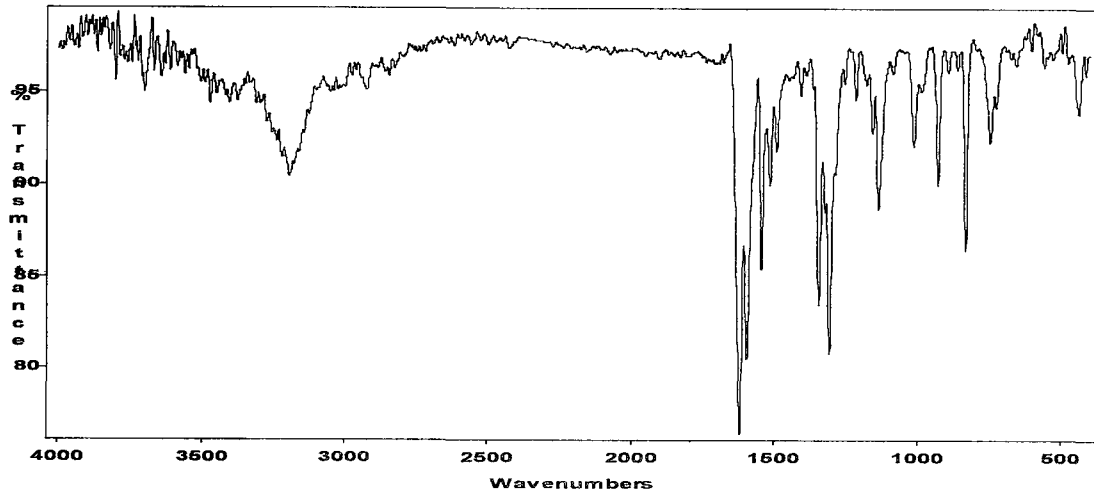
L^7H ligandı 176 °C' ye kadar termal olarak kararlıdır. TGA termogramında daha yüksek sıcaklıklarda gözlenen kütle kayıpları ligandın kısmi bozunmasını göstermektedir. 176-275 °C arasındaki % 50.09'lik kütle kaybının moleküldeki ($\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{CH}$) grubundan kaynaklandığı söylenebilir. Teorik olarak hesaplanan % 51.32'lik kayıp bunu desteklemektedir. 275-595 °C arasında % 47.70'lik bozunmanın ($\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{NOH}$) grubundan kaynaklandığını söyleyebiliriz. Teorik olarak kütle kaybının % 48.68 olması bunu desteklemektedir.

Tablo 4.42. (L^7H) ligandı ve komplekslerinin TGA verileri

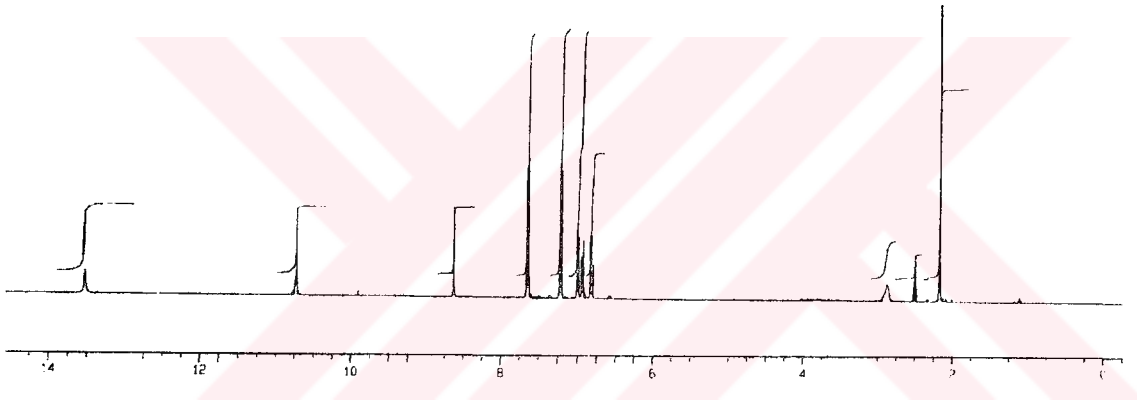
Bileşik	Bozunma basamakları (°C)		Toplam kütle kaybı teorik (deneysel)	Artık teorik (deneysel)
	1. Basamak	2. Basamak		
L^7H	176-275	275-595		
	51.32 (50.09)	48.68 (47.70)	(97.79)	(2.21)
$Co(L^7)_2$	242-286	286-451		
	19.82 (18.40)	68.92 (70.18)	88.74 (88.58)	11.26 (11.42)
$Ni(L^7)_2$	247-297	297-402		
	19.84 (18.79)	68.93 (70.93)	88.77 (89.72)	11.23 (10.28)
$Cu(L^7)_2$	225-250	250-483		
	11.64 (10.08)	76.49 (78.97)	88.13 (89.05)	11.87 (10.95)
$Zn(L^7)_2$	210-294	294-518		
	19.64 (20.44)	68.25 (67.53)	87.89 (87.97)	12.11 (12.03)

L^7H ligandının komplekslerinin termogramlarında 210-247 °C aralığında herhangi bir kütle kaybı olmaması, komplekslerde koordinasyona giren hidrate su (kristal suyu) molekülünün olmadığını göstermektedir. $Co(L^7)_2$ kompleksinin termogramı incelendiğinde bozunmanın iki basamakta olduğu görülmektedir. İlk bozunma 242-286 °C aralığında % 18.40'dır. Bu da 2 (C_2H_5NOH) ve ($1/2O_2$) grubunun ayrılması demektir. Teorik olarak hesaplanan % 19.82'lik sonuç da bunu desteklemektedir. 286-451 °C arasındaki bozunmanın % 70.18 olarak görülmesi 2 ($C_{10}H_7CHNC_6H_5$) grubunun ayrıldığını göstermektedir. Teorik olarak kütle kaybının % 68.92 olması bunu desteklemektedir. % 11.42'lik kısım ise bozunmadan artık olarak kalmıştır. Bunun CoO [174] olduğunu söyleyebiliriz. Teorik olarak kütle kaybının % 11.26 olması bunu desteklemektedir. $Ni(L^7)_2$ kompleksinin TGA termogramı incelendiğinde bozunmanın farklı sıcaklıklarda olduğu görülmektedir. 247-297 °C arasında % 18.79'luk bozunmanın 2 (C_2H_5NOH) ve ($1/2O_2$)'den kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bu grubun ayrılması ile ilgili kütle kaybı teorik olarak hesaplanırsa % 19.84'e karşılık gelir. İkinci basamakta 297-402 °C arasında 2 ($C_{10}H_7CHNC_6H_5$) grubunun koptuğu söylenebilir. Bunu deneysel (% 70.93) ve teorik (% 68.93) kütle kaybı sonuçları desteklemektedir. Artık olarak kalan kısım ise % 10.28'dir. Bu sonucun NiO 'ın [175] teorik oranına (% 11.23) uygun olduğu görülmektedir. $Cu(L^7)_2$ kompleksi iki basamakta parçalanmaktadır. Birinci basamakta 225-250 °C aralığındaki kütle kaybı % 10.08'dir. Bu rakam yaklaşık olarak 2 (NOH) ve ($1/2O_2$) kütlelerine karşılık gelmektedir. Bu değer teorik değerle (% 11.64) de uyum içerisindedir. İkinci basamakta ise 250-483 °C aralığındaki kütle kaybı % 78.97'dir. Bu rakam yaklaşık olarak 2 ($C_{10}H_7CHNC_6H_5C_2H_3$) kütlelerine karşılık gelmektedir. Bu grubun ayrılması ile ilgili kütle kaybı teorik olarak hesaplanırsa % 76.49 olarak bulunur. Artık olarak kalan kısım ise % 10.95'dir. Bu sonucun

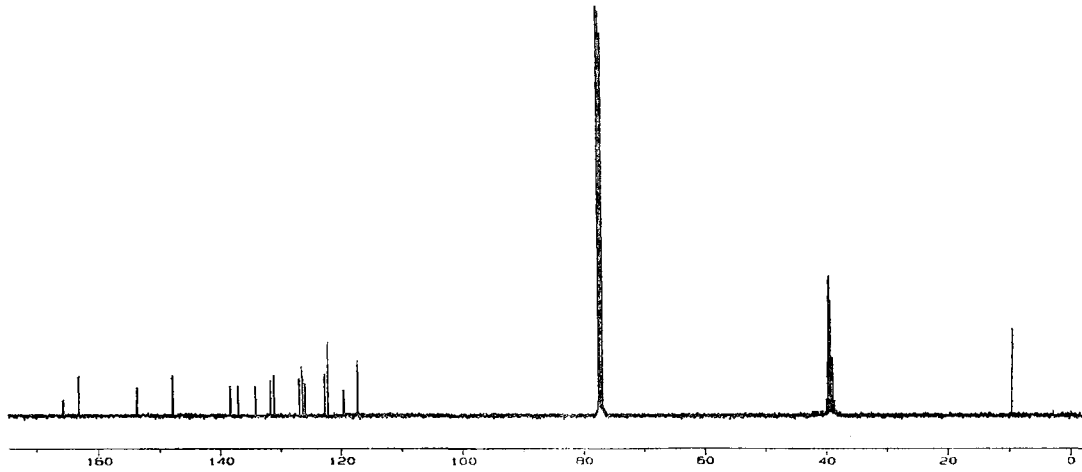
CuO'nun [176] teorik oranına (% 11.87) uygun olduğu söylenebilir. $Zn(L^7)_2$ termogramı incelendiğinde parçalanmanın iki basamakta olduğu görölmektedir. Birinci basamakta 210-294 °C aralığındaki kütle kaybı % 20.44 dür. Bu rakamın 2 (C_2H_3NOH) ve ($1/2O_2$)'nin teorik oranına (% 19.64) uygun olduğu söylenebilir. İkinci basamakta 294-518 °C aralığındaki kütle kaybı % 67.53'dür. Bu sonuç 2 ($C_{10}H_7CHNC_6H_5$) grubunun ayrıldığını gösterir. Bunu teorik sonuç da (% 68.25) desteklemektedir. Artık olarak kalan kısım ise deneysel (% 12.03) ve teorik (% 12.11) sonuçların uyum içerisinde olmasından dolayı ZnO [177] olduğu söylenebilir.



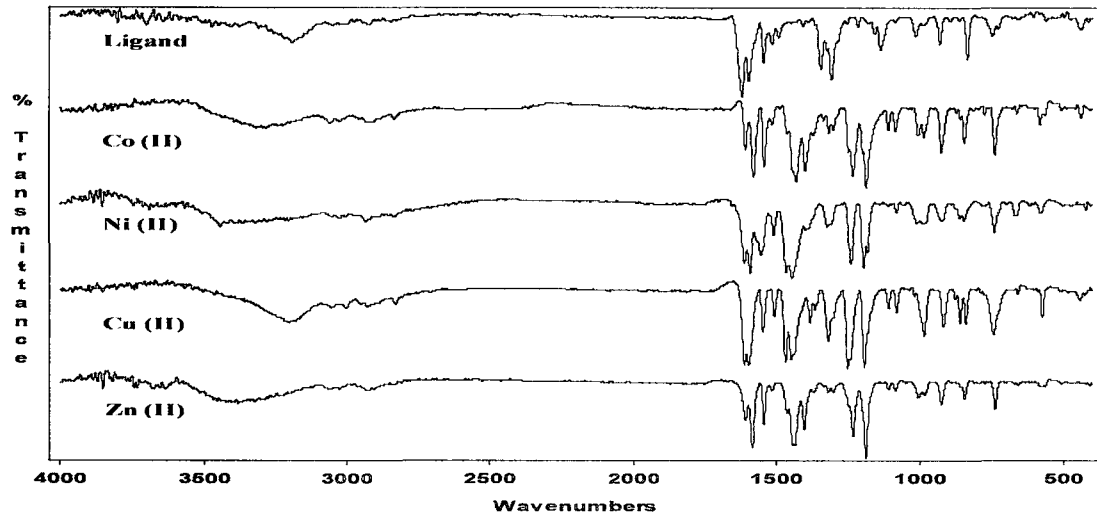
Şekil 4.39. (L^7H) ligandının IR spektrumu



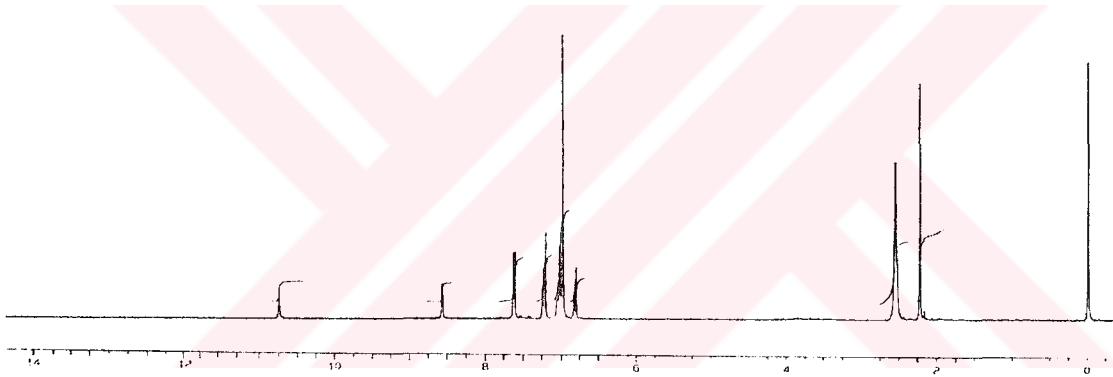
Şekil 4.40. (L^7H) ligandının 1H -NMR spektrumu



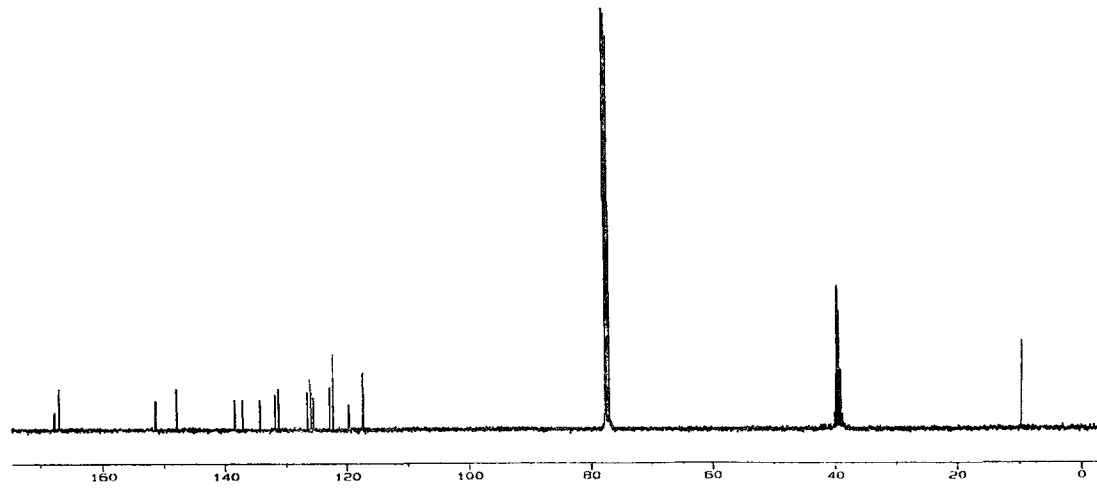
Şekil 4.41. (L^7H) ligandının ^{13}C -NMR spektrumu



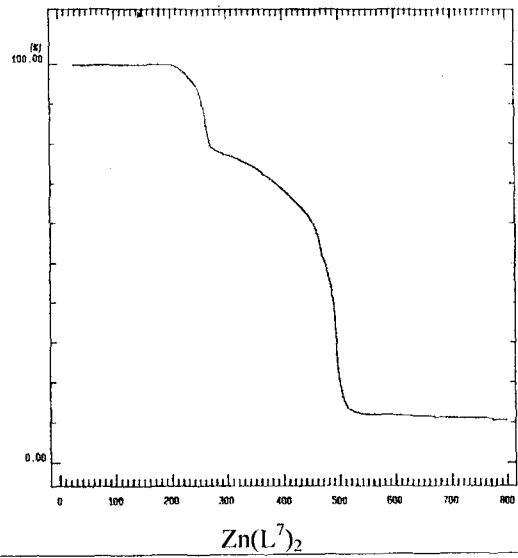
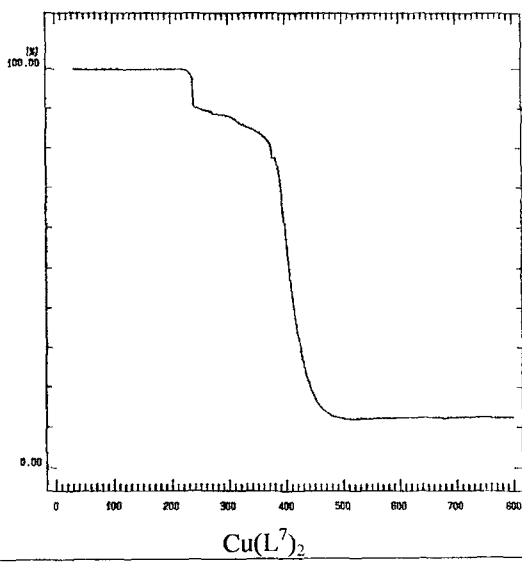
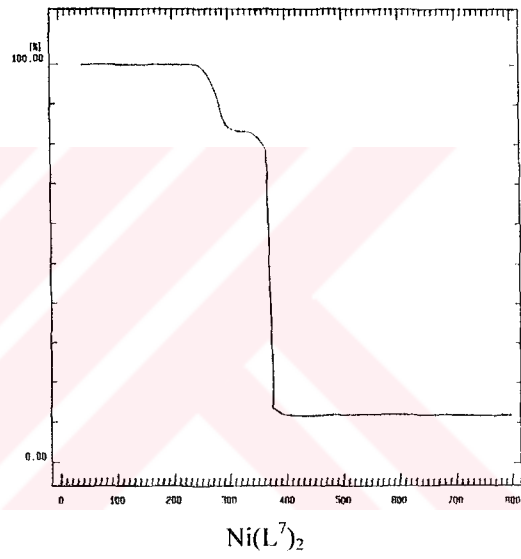
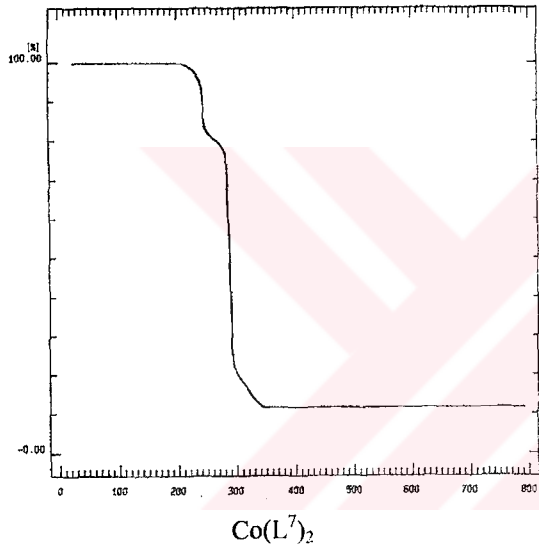
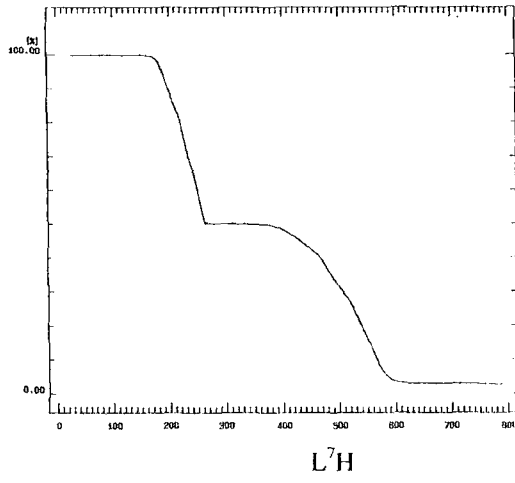
Şekil 4.42. (L^7H) ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları



Şekil 4.43. $Zn(L^7)_2$ kompleksinin 1H -NMR spektrumu



Şekil 4.44. $Zn(L^7)_2$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.45. (L^7H) ligandı ve komplekslerinin TGA termogramları

Sonuç olarak, *p*-aminoasetofenonoksim'in aromatik aldehit (salisilaldehit, 5-bromsalisilaldehit, 5-nitrosalisilaldehit, 5-hidroksalisilaldehit, 3-metoksisalisilaldehit, 3-etoksisalisilaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit) ile reaksiyonundan yeni Schiff bazı ligandları [salisiliden-*p*-iminoasetofenon oksim (L^1H), 5-bromsalisiliden-*p*-iminoasetofenon oksim (L^2H), 5-nitrosalisiliden-*p*-iminoasetofenon oksim (L^3H), 5-hidroksalisiliden-*p*-iminoasetofenon oksim (L^4H), 3-metoksisalisiliden-*p*-iminoasetofenon oksim (L^5H), 3-etoksisalisiliden-*p*-iminoasetofenon oksim (L^6H) ve naftaliden-*p*-iminoasetofenon oksim (L^7H)] sentezlendi. Hazırlanan Schiff bazı ligandlarının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} asetat tuzları ile kompleksleri elde edildi. 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. Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin dört koordinasyonlu tetrahedral yapıya sahip olduğu belirlendi. Elde edilen komplekslerin $[M(L^x)_2]$ ($M = Co^{+2}$, Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2}), ($x = 1-7$) şeklinde olduğu bulundu. Kompleksler kristallendirilemediklerinden X-ray analizi yapılarak kesin yapı tayini yapılamamıştır. Bu nedenle kompleksler için önerilen yapılar elementel analiz, IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV, manyetik süsseptibilite, kondüktometri ve termogravimetrik analiz yöntemleri kullanılarak elde edildi.

Çalışmamızda gerçekleştirilen aromatik aldehitler ile *p*-aminoasetofenonoksim'den türetilen Schiff bazlarının araştırılmasında ulaşılan somut verilerin, uygulama şansı olan daha geniş ve uzun süreli araştırmalara temel teşkil edeceği kanaatindeyiz.

KAYNAKLAR

1. Black, D.S.C. and Hartshorn, A.J., 1973, Ligand Design and Synthesis, Coord. Chem. Rev., 9 (3-4), 219-274.
2. Manassen, J., 1970, Structure of Cobalt(II) Complexes with Quadridentate Schiff bases in Solution and the Solid State, Inorg. Chem., 9 (4), 966-968.
3. Li, C.H. and Chang, T.C., 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.
4. Gaber, M., Issa R.M., Aly, F.A. and Ayad, M.I., 1989, Studies of Ti(IV) and Zr(IV) Chelates with N₂O₂ Schiff-Bases of 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde with Aromatic Diamines, Thermochim. Acta, 155, 309-316.
5. Reddy, K.H. and Lingappa, Y., 1994, Synthesis and Characterization of Copper(II) Complexes of Physiologically Active Tridentate Schiff-Bases, Indian J. Chem. Section A, 33 (10), 919-923.
6. Kudukjaworska, J., 1994, New Platinum(II) Complexes with Schiff-Base Ligands, Trans. Metal Chem., 19 (3), 296-298.
7. Chen, D., Martell, A.E. and Sun, Y.Z., 1989, New Synthetic Cobalt Schiff-Base Complexes as Oxygen Carriers, Inorg. Chem., 28 (13), 2647-2652.
8. 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.
9. Schiff, H., 1869, Untersuchungen Über Salicinderivate, Ann. Chem., 150, 193-200.
10. Morley, J., 1977, Proc. R. Soc. Med., 7, 32.
11. Anselmino, O., 1908, Isomerism of Schiff Bases, Ber., 40, 3465-3474.
12. Moore, F.J. and Gale, R.D., 1908, The Colored Salts of Schiff's Bases. A Contribution to Our Knowledge of Color as Related to Chemical Constitution, J. Am. Chem. Soc., 30, 394-404.
13. Bogert, M.T., Beal, G.D. and Amend, C.G., 1910, Researches on Quinazolines (Twenty-Sixth Paper). the Synthesis of Some Stilbazoles, Hydrazones and Schiff Bases in the 4-Quinazoline Group, J. Am. Chem. Soc., 32, 1654-1664.
14. Shepard, N.A. and Ticknor, A.A., 1916, Researches on Amines. the Formation of Schiff Bases from β -Phenylethylamine and their Reduction to Alkyl Derivatives of this Amine [Fifth Paper], 38, 381-387.
15. 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.
16. Yazıcı, A. ve Karabağ, E.T., 1988, Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Araştırılması. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi.
17. Forman, S. E., 1964, Synthesis of Oximes, J. Org. Chem., 29 (11), 3323-3327.
18. 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.
19. Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1992, Organik Kimya. Güneş Kitabevi (Çeviri Editörü: Uyar, T.), Dördüncü Baskı, Ankara.
20. Tekman, Ş. ve Öner, N., 1994, Genel Biyokimya Dersleri. İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
21. Graham Solomons, T.W. and Fryhle, C.B., 2002, Organik Kimya. Literatür Yayıncılık Dağıtım (Çeviri Editörleri: Okay, G. ve Yıldırım, Y.), Birinci Baskı, İstanbul.
22. Yalçın, B., 1999, N,N'-Bis-(2-Hidroksibenzil) Etilendiaminlerin Bazı Geçiş Metal Katyonları ile Verdikleri Komplekslerin Moleküler Oksijenle Etkileşimi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

23. Yılmaz, İ., 2003, Bazı Schiff Bazları ile Metal Komplekslerinin Sentezi, Protonasyon ve Kararlılık Sabitlerinin Potansiyometrik Metotla Tayini, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
24. Metzler, D.E. and Christen, P., 1985, *Transaminases*. John Wiley, New York, 56-102 p.
25. Salman, S.R., Farrant, R.D. ve Lindon, J.C., 1991, Studies of Tautomerism in 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde Schiff-Bases by Multinuclear Magnetic-Resonance, *Spectrosc. Lett.*, 24 (9), 1071-1078.
26. Salman, S.R., Lindon, J.C., Farrant, R.D. and Carpenter, T.A., 1993, Tautomerism in 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde Schiff-Bases in Solution and the Solid-State Investigated Using C-13 NMR Spectroscopy, *Magn. Reson. Chem.*, 31 (11), 991-994.
27. Salman, S.R., Shawkat, S.H. and Alobaidi, G.M., 1990, Tautomerism in Ortho-Hydroxy Schiff-Bases - Effect of Alkyl Group, *Can. J. Spectrosc.*, 35 (2), 25-27.
28. Kaitner, B. and Pavlovic, G.A., 1996, Reinvestigation of the Quinoidal Effect in N-N-Propyl-2-Oxo-1-Naphthylidenemethylamine, *Acta Crystallogr. Sec. C.*, 52, 2573-2575.
29. Işıklan, M., 1997, 2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
30. Dudek, G.O. and Dudek, E.P., 1964, Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. VII. Nitrogen-15 Substituted Schiff Bases, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4283-4287.
31. Dudek, G.O. and Dudek, E.P., 1966, Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. IX. N¹⁵-Substituted Anilides, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2407-2412.
32. Gavranic, M., Kaitner, B. and Mestrovic, E., 1996, Intramolecular N-H---O Hydrogen Bonding, Quinoid Effect and Partial *pi*-Electron Delocalization in N-Aryl Schiff Bases of 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde: the Crystal Structures of Planar N-(Alpha-Naphthyl)- and N-(Beta-Naphthyl)-2-Oxy-1-Naphthaldimine, *J. Chem. Crystallogr.*, 26 (1), 23-28.
33. Hökelek, T., Gündüz, N., Havyalı, Z. and Kılıç, Z., 1995, Schiff-Bases and their Complexes with Metal-Ions I. 2-Hydroxy-N-N-Propyl-1-Naphthaldimine (1) and Bis(2-Hydroxy-Kappa-O-N-N-Propyl-1-Naphthaldiminato-Kappa-N) Nickel(II) (2), *Acta Crystallogr. Sec. C* 51, 880-884.
34. Freedman, H.H., 1961, Intramolecular H-Bonds I. A Spectroscopic Study of the Hydrogen Bond Between Hydroxyl and Nitrogen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2900-2905.
35. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Atakol, O. and Köseoğlu, F., 1991, Potentiometric Investigations of Intramolecular 9-Membered and 10-Membered Ring Hydrogen-Bonds Observed in Schiff-Bases, *Anal. Chim. Acta.*, 249 (2), 427-431.
36. Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L. and Minkin, V.I., 1993, Ligand Environment and the Structure of Schiff-Base Adducts and Tetracoordinated Metal-Chelates, *Coord. Chem. Rev.*, 126 (1-2), 1-69.
37. Aydın, A. and Baykut, F., 1974, *Chim. Acta Turc.*, 2, 101.
38. Taşçıoğlu, S. and Ismailov, R., 1996, Preparation and Characterization of Cu(II)-N-Salicylideneanthranilic Acids, their Reduction Products and Hydrolysis of the Schiff base, *J. Inclus. Phenom. Mol.*, 26 (1-3), 73-82.
39. Helmut, S., 1976, *Metal Ions in Biological Systems*, Marcel Dekker Inc., New York, 5, 2-50 p.
40. Bush, D.H., 1967, *Helv. Chem. Acta*, 171.
41. Patai, S., 1970, *Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*. New York, 238-247 p.
42. Metzler, C.M., Cahil, A. and Metzler, D.E., 1980, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (19), 6075-6082.
43. Murthy, A.S.N. and Reddy, A.R., 1981, *Proc. Indian Acad. Chem. Sci.*, 90, 519.
44. Ansell, B.A., 1982, *Drup treatment of the Rheumtic Diseises*. 2nd Edn., ADIS Healt Science Pres, Sdney, 186 p.
45. Burger, K., 1973, *Organic Reagents in Metal Analysis*. Pergamon Pres, New York.
46. Erturan, S., Yalçın, M., Cankurtaran, H ve Kunt G., 1997, *XI. Kimya Kongresi*. 494 p.
47. Orthmer, K., 1968, *Encyclopedia of Chemical Technology*. 2nd Edn., 16, 795-804.

48. 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.
49. Erk, B. and Baran, Y., 1990, Kinetic of Complexation of the Schiff Base (DMAPS) with Copper(II) and Silver(II) in Methanol, *Chim. Acta Turc.*, 18.
50. Nath, M. and Yadav, R., 1995, Synthesis, Spectral and Thermal Studies of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes of Schiff-Bases Derived from *o*-Aminobenzyl Alcohol, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 25 (9), 1529-1547.
51. Syamal, A. and Singhal, O.P., 1981, Synthesis and Characterization of New Dioxouranium(VI) Complexes with Tridentate Sulfur Donor Ligands, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43 (11), 2821-2825.
52. Yüksel, M. and Bekaroğlu, Ö., 1982, Some Transition-Metal Complexes of N-(Glycyl)-O-Picoylamine and its Schiff-Base, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 12 (7), 911-922.
53. Valderrama, M., Scotti, M. and Prati, E., 1985, *Bol. Soc. Chil. Quim.*, 30 (4), 167-177.
54. Fontaine, B., Danielle, F. and Christen G., 1994, *U.S.A.*, 5, 281-(C1. 514-6; A 61 K 37/14).
55. Okur, A.İ. and Bekaroğlu, Ö., 1981, *Bull. Tech. Univ. Istanbul*, 34 (2), 34(C.A. 96; 14544z).
56. Grabaric, Z., Lazarevic, Z. and Koprivanac, N., 1993, Simultaneous 1st-Derivative Spectrophotometric Determination of Nickel and Manganese Complexes with 2-(2-Pyridylmethyleneamino)Phenol, *Anal. Lett.*, 26 (11), 2455-2471.
57. Parashar, R.K., Sharma, R.C. and Mohan, G., 1990, Biological-Activity of Some Schiff-Bases and their Metal-Complexes, *Biolg. Trace Elem. Res.*, 23, 145-150.
58. 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.
59. Wang, Z., Wu, Z.S., Yen, Z.H., Le, Z.F., Zhu, X.D and Huang, Q.H., 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.
60. Nath, M. and Yadav, R., 1997, Spectral Studies and in Vitro Antimicrobial Activity of New Organotin(IV) Complexes of Schiff Bases Derived from Amino Acids, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70 (6), 1331-1337.
61. 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.
62. Bosnich, B., 1968, An Interpretation of the Circular Dichroism and Electronic Spectra of Salicylaldimine Complexes of Square-Coplanar Diamagnetic Nickel(II), *J. Am. Chem. Soc.*, 627-632.
63. Sigh, K., Singh, R.V. and Tandon, J.P., 1988, Coordination Behavior of Biologically-Active Benzothiazolines towards Silicon(IV), *Inorg. Chim. A-Bioinor.*, 151 (3), 179-182.
64. Ghose, B.N., 1986, Schiff-Base Complexes of Boron-Reaction of Boron Acetate with Dibasic Quadridentate Schiff-Bases, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 16 (10), 1383-1393.
65. Sharma, P.K., Handa, R.N. and Dubey, S.N., 1996, Synthesis and Characterization of Some Transition Metal Complexes of N-(2-Hydroxy-1-Naphthylidene) Amino Acids, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 26 (7), 1219-1230.
66. Scovill, J.P., Klayman, D.L. and Franchino, C.F., 1982, 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 3. Complexes with Transition-Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents, *J. Med. Chem.*, 25 (10), 1261-1264.
67. West, D.X. and Pannell, L.K., 1989, Transition-Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetylpyridine N-Oxide 2. the N-4-Dimethyl Derivative, *Trans. Metal Chem.*, 14 (6), 457-462.
68. Singh, D.P. and Rana, V.B., 1986, Dinuclear Trivalent Chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridged by Aromatic Diamines, *Trans. Metal Chem.*, 11 (1), 23-26.

69. Tarafder, M.T.H. and Miah, M.A.L., 1986, Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands, *Inorg. Chem.*, 25 (13), 2265-2268.
70. Smith, K., Hammond, M.E.W., 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.
71. 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.
72. Ikawa, M. and Snell, E.E., 1954, Benzene Analogs of Pyridoxal. the Reactions of 4-Nitrosalicylaldehyde with Amino Acids, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 653-655.
73. Metzler, D.E., Ikawa, M. and Snell, E.E., 1954, A General Mechanism for Vitamin B₆-Catalyzed Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 648-652.
74. Kishita, M., Muto, Y. and Kubo, M., 1957, *Aust. J. Chem.*, 10, 386.
75. Christensen, H.N., 1958, Three Schiff Base Types Formed by Amino Acids, Peptides and Proteins with Pyridoxal and Pyridoxal-5-Phosphate, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 99-105.
76. Matei, I. and Popescucarp, E., 1959, Derivatives of Benzothiazole and Thiazole II. Thiourea, Azomethines and Hydrazones, *A. I. Cuza Iasi. Sec I.*, 5 (1), 161-166.
77. Heinert, D. and Arthur E. Martell, A.E., 1963, Pyridoxine and Pyridoxal Analogs VI. Electronic Absorption Spectra of Schiff Bases, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 183-188.
78. Hiskey, R.G. and Jung, J.M., 1963, Azomethine Chemistry II. Formation of Peptides from Oxazolidine-5-Ones, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 578-582.
79. Landivittory, R., Gatta, F., Toffler, F., Chiavarelli, S. and Gatta, G.L., 1963, Benzofuran and Coumaran Derivatives II. Schiff Bases of 2-Ethyl-3-Formylbenzofuran and Reduction Products, *Farmaco Ed. Sci. Arkiv Kemi.*, 18, 465-482.
80. Zhurin, R.B., Rodicheva, D.I. and Chartoriiski, B.A., 1963, Schiff Bases Derivatives of N,N-Diethyl-*p*-phenylenediamine, *Zh. Obshch. Khim.*, 33 (10), 3360-3364.
81. Lapitskii, G.A., Makin, S.M., Prenov, A.E., Karpacheva, G.P. and Berlin, A.A., 1967, Synthesis and Study of Structure Properties of Schiff Bases with Conjugated Bands, *Vysokomol. Soedin. Ser. A.*, 9, 2001-2005.
82. Osipov, O.A., Minkin, V.I., Verkhovodova, D.S. and Kynazhanskii, M.I., 1967, *J. Inorg. Chem.*, 12, 814.
83. Yamada, S., Kuge, Y. and Yamanouchi, K., 1967, *Inorg. Chim. Acta*, 1, 139.
84. Weuffen, W. and Theus, P.M., 1967, Schiff Bases of Nicotinoyloxy Benzaldehydes with Anilines and their Bacteriostatic and Fungistatic Activity, *Pharmazie*, 22 (8), 428-431.
85. Rudolf, K., Adolf, J. and Libor, E., 1968, Furan Derivatives VIII. Azomethines of 5-Nitro-2-Furaldehyde with 5-Aminobenzimidazoles, *Chem. Zvesti.*, 22 (3), 220-224.
86. Theriot, L.S., Carlisle, G.O. and Hu, H.J., 1969, Oxovanadium(IV) Complexes with N-Salicylideneamino Acids, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2841-2844.
87. Theriot, L.S., Carlisle, G.O. and Hu, H.J., 1969, Oxovanadium(IV) Complexes with N-Salicylideneamino Acids with Anomalous Magnetic Properties, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 3303-3308.
88. Yamada, S. and Yamanouchi, K., 1969, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42, 2562.
89. Richardson, M.F. and Sievers, R.E., 1970, Schiff Bases Prepared from Ethylenediamine and Hexafluoroacetylacetone, *J. Inorg. Nuc. Chem.*, 32 (6), 1895-1906.
90. Weinstein, G.N., O'Connor, M.J. and Holm, R.H., 1970, Preparation, Properties and Racemization Kinetics of Copper(II)-Schiff Base-Amino Acid Complexes Related to Vitamin B₆ Catalysis, *Inorg. Chem.*, 9, 2104-2112.
91. Biradar, N.S. and Kulkarni, V. H. , 1971, Titanium(IV) Complexes with Aromatic Schiff Bases, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33 (11), 3847-3854.
92. Pasini, A., Gullotti, M. and Cesarotti, E., 1972, Schiff Base Complexes of Oxocations-I Uranyl Complexes with Tetradentate Optically Active Schiff Bases of Salicylaldehyde, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 34 (12), 3821-3833.

93. Heyman, L.E., Cheney, R. and Blinn E.L., 1973, Nickel(II) Complexes of Schiff Bases Derived from Pyrrole-2-Aldehyde and Dipropylentriamine, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 35 (7), 2217-2227.
94. Tanaka, M., Okawa, H., Tamura, T. and Kida, S., 1974, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 1669.
95. Kuder, J.E., Gibson, H.W. and Wychick, D., 1975, Linear Free Energy Relations III. Electrochemical Characterization of Salicylaldehyde Anils, 40 (7), 875-879.
96. Chaudhari, D.T., Sabnis, S.S. and Deliwala, C.V., 1976, Potential Anticancer Agents III. Schiff Bases Derived from 4-[N,N-Bis(3-Chloropropylamino)]Benzaldehydes, *Bull. Haffkine Inst.*, 4 (1), 20-27.
97. Issa, I.M., Issa, R.M., El-Samahy, A.A. and Elway, H.S., 1976, Polarographic Studies of Some Hydroxy Aromatic Schiff Base in Solution of Varying pH, *Z. Phys. Chem.*, 257 (1), 113-120.
98. Syamal, A. and Kale, K. S., 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.
99. Hasty, E.F., Wilson, L.J. and Hendrickson, D.N., 1978, Magnetic Exchange Interactions in Transition-Metal Dimers 14. Binuclear Copper(II) Schiff Base Compounds of Salicylaldehyde with Aromatic Polyamines, 17, 1834-1841.
100. Nakao, Y., Mori, W., Okuda, N. and Nakahara, A., 1979, Tetranuclear Copper(II) Complexes. Copper(II) Complexes of Schiff Bases Derived from Histamine and Salicylaldehyde or 2-Pyridinecarbaldehyde, *Inorg. Chim. Acta*, 35, 1-4.
101. Syamal, A. and Kumar, D., 1980, New Oxozirconium(IV) Complexes of the Schiff Bases Derived from Ethanolamine with Salicylaldehyde or Substituted Salicylaldehyde, *J. Less Common Metals*, 71 (1), 113-117.
102. Gosden, C., Kerr, J.B., Pletcher, D. and Rosas, R., 1981, The Electrochemistry of Square Planar Macrocyclic Nickel Complexes and the Reaction of Ni(I) with Alkyl Bromides: Tetradentate Schiff Base Complexes, *J. Electroanalytical Chem.*, 117 (1), 101-107.
103. Biedcharreton, C., Frostinrio, M., Pujol, D., Gaudemer, A., Audebert, R. and Idoux, J.P., 1982, Synthesis and Properties of Polymeric Schiff Bases and their Co(II), Cu(II) and Ni(II) Complexes, *J. Molec. Catal.*, 16 (3), 335-348.
104. Abate, L., Chisari, A., Romeo, G., Maggiore, R. and Siracusa, G., 1983, Thermal Decomposition of Pentacoordinate Uranium(VI) Complexes, *Thermoch. Acta*, 70 (1-3), 143-148.
105. Adams, H., Bailey, N.A., Fenton, D.E., Moss, S. and Jones, G., 1984, Monobinuclear and Homobinuclear Copper(II) Complexes of Pyrrole-Containing Schiff-Base Macrocycles, *Inorg. Chim. Acta-Articles and Letters*, 83 (3), 79-80.
106. Ovchinnikov, I.V., Galiametdinov, I.G., Ivanova, G.I. and Iagfarova, L.M., 1984, Liquid-Crystal Complexes of Schiff Bases with Copper, *Doklady Akademii Nauk Sssi.*, 276 (1), 126-128.
107. Tan, S.F., Ang, K.P. and Jayachandran, H.L., 1984, Synthesis and Characterization of Copper(II), Nickel(II) and Palladium(II) Complexes of Some Schiff-Bases of Dehydroacetic Acid, *Trans. Metal Chem.*, 9 (10), 390-395.
108. Syamal, A. and Kumar, D., 1985, Syntheses of New Zirconium(IV) Complexes with the Tridentate Schiff-Bases Derived from *o*-Aminophenol and Salicylaldehydes or 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde, *Indian J. Chem.*, A 24 (1), 62-64.
109. 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.
110. Varshney, A. and Tandon, J.P., 1986, Synthesis and Characteristic Studies of Tin(II) and Tin(IV) Complexes of Macrocyclic Schiff-Bases, *Polyhedron*, 5 (11), 1853-1855.
111. Carfagna, C., Caruso, U., Roviello, A. and Sirigu, A., 1987, Metal Containing Liquid-Crystal Polymers, *Makromol. Chem.-Rapid Commun.*, 8 (7), 345-351.
112. Rai, H.C., Sharma, R.U. and Thakur, R.S., 1986, Complexes of Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II) with Bis(1,2-Diphenyl-1-Hydroxyimino-2-Ethylidene)-1,2-Diaminobenzene, *J. Indian Chem. Soc.*, 63 (11), 945-947.

113. Amer, S.A., Gaber, M. and Issa, R.M., 1988, Synthesis and Properties of the Binuclear Vanadium(III) and Oxovanadium(IV) Chelates with Tetradentate Schiff Bases, *Polyhedron*, 7 (24), 2635-2640.
114. Moore, J.S. and Stupp, S.I., 1988, Paramagnetic Organometallic Liquid-Crystal Polymers, *Polym. Bull.* 19 (3), 251-256.
115. Patel, V.K. and Venkatakrishnabhatt, H., 1988, Folklore Therapeutic Indigenous Plants in Periodontal Disorders in India (Review, Experimental and Clinical Approach), *Int. J. Clin. Pharm. Th.*, 26 (4), 176-184.
116. Elsaied, F.A., 1989, Thermal Synthesis of Novel Half Unit Schiff Bases, *Thermochim. Acta*, 141, 245-252.
117. Zarza, P.M., Gili, P., Mederos, A., Valenzuela, A.M. and Bernalte, A., 1989, Thermal Studies of Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes with Schiff Base Derivatives of 1H-Indole-3-Ethylene-Salicylaldimine, *Thermochim. Acta*, 156 (2), 231-238.
118. Afilaka, B.E. and Ghose, B.N., 1990, Synthesis of Some Schiff-Base Complexes of Lead(II) Iodide, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 20 (7), 951-962.
119. Casellato, U., Guerriero, P., Tamburini, S., Vigato, P.A. and Graziani, R., 1990, Synthesis, Properties, and Crystal-Structures of New Monobinuclear and Homobinuclear Uranyl(VI) Complexes with Compartmental Schiff-Bases, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 5, 1533-1541.
120. Wu, Z.S., Gui, Z.Q. and Yen, Z.H., 1990, Synthesis, Characterization and Anticancer Activity of L-Alanine Schiff-Base Complexes of Copper(II), Zinc(II), Nickel(II) and Cobalt(II), *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 20 (3), 335-344.
121. Ayad, M.I., Salam, S.A. and Mabrouk, H.E., 1991, Characterization and Thermal-Behavior of Cu(II) Chelates of Schiff-Bases Derived from Aminopyridines, *Thermochim. Acta*, 189 (1), 65-73.
122. Reddy, K.P. and Brown, T.L., 1991, Synthesis and Thermal-Behavior of Mesomorphic CuII Schiff-Base Complexes, *J. Mater. Chem.*, 1 (5), 757-764.
123. Allan, J.R. and McCloy, B., 1992, Thermal, Spectral and Magnetic Studies of the Chloro Complexes of Manganese, Cobalt, Nickel and Copper with 3-Pyridinealdoxime, *Thermochim. Acta*, 211, 85-91.
124. Ramesh, K., Lal, T.K. and Mukherjee, R.N., 1992, Synthesis, Spectra and Electrochemistry of Non-Oxovanadium(IV) Bischelates of Tridentate Schiff-Base Ligands-Magnetism of Bis[N-(2-Hydroxyphenyl)-5-Methylsalicylideniminato] Vanadium(IV), *Polyhedron*, 11 (23), 3083-3089.
125. Agarwal, R.K. and Sarin R.K., 1993, Synthesis and Spectroscopic Studies of Lanthanide(III) Perchlorates Complexes with Schiff-Bases Derived from 4-Methoxybenzaldehyde-4-Hydroxy-3-Methoxybenzaldehyde and 4-Aminoantipyrine, *Polish J. Chem.*, 67 (11), 1925-1931.
126. Bekheit, M.M., Emam, M.E.M., Moussa, M.N.H. and Elhendawy, A.A.M., 1993, Synthesis and Characterization of Metal-Complexes of Schiff-Bases Derived from Diamines, *Indian J. Chem. Sec. A*, 32 (3), 268-269.
127. Elsaied, F.A., Ayad, M.I. and Aly, S.A., 1993, Tin(IV), Titanium(IV) and Hafnium(IV) Complexes of Some Aromatic Schiff-Bases Derived from 4-Aminoantipyrine *Transit Metal Chem* 18 (3), 279-282.
128. Wu, Z.H., Lu, Z.P. and Yen, Z.H., 1993, Synthesis, Characterization and Antifungal Activity of Glycylglycine Schiff-Base Complexes of 3d Transition-Metal Ions, *Trans. Metal Chem.*, 18 (3), 291-294.
129. Kruger, P.E., Moubaraki, B., Murray, K.S. and Tiekink, E.R.T., 1994, Synthesis, Structure, Magnetism and Electrochemistry of Binuclear Nickel(II) and Copper(II) Complexes of an Unsymmetrical Pentadentate Schiff-Base Ligand, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 14, 2129-2134.
130. Durackova, Z., Labudova, O., Andrezalova, L., Fenikova, L., Labuda, J., Kollarova, M. and Weser, U., 1995, Nuclease-Like Activity of a Cyclic Tetrameric Schiff-Base (Tetraanhydroaminobenzaldehyde) N-Coordinated Copper Complex, *International J. Biochem. & Cell Biology*, 27 (12), 1341-1347.

131. Köksal, H., Tümer, M. and Serin, S., 1996, Synthesis and Characterisation of Binuclear Cu(II), Ni(II) and Co(II) Chelates with Tetradentate Schiff Base Ligands Derived from 1,5-Diaminonaphthalene, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 26 (9), 1577-1588.
132. Rasmussen, J.C., Toftlund, H., Nivorzhkin, A.N., Bourassa, J. and Ford, P.C., 1996, Luminescent Tetranuclear Copper(I) Clusters Containing Tetradentate NS Schiff Base Ligands. X-Ray Crystal Structure of Cu_4L_2 ($\text{L}=\text{N},\text{N}'$ -(2,2'-Diphenyl)-Bis(1,3-Diphenyl-4-İminomethyl-5-Thiopyrazole)), *Inorg. Chim. Acta.*, 251 (1-2), 291-298.
133. Jejurkar, C.R. and Parikh, K., 1997, Synthesis and Characterization of Schiff Base Complexes of Copper(II), Nickel(II), Vanadium(IV) and Uranium(VI), *Asian J. Chem.*, 9 (4), 624-629.
134. Ali, M.A., Nazimuddin, M., Shaha, R., Butcher, R.J. and Bryan, J.C., 1998, Synthesis and Characterization of Bis-Chelated Nickel(II) Complexes of the Methylpyruvate Schiff Bases of S-Alkyldithiocarbazates and the X-Ray Crystal Structure of the $[\text{Ni}(\text{Onsme})(2)]$ Complex, *Polyhedron*, 17 (22), 3955-3961.
135. Xu, M.Y., Wang, Z.L., Luo, Q.H., Shen, M.C., Zhou, X.G. and Zhou, Z.Y., 1998, Synthesis and X-Ray Crystal Structure of a 24-Membered Macrocyclic Binuclear Cadmium(II) Complex with Pendant Arms, *J. Coord. Chem.*, 43 (4), 281-288.
136. Emara, A.A.A., 1999, Novel Asymmetric Tetradentate Schiff Base Ligands Derived from 6-Methyl-3-Formyl-4-Hydroxy-2-(1H)-Quinolone and their Metal Complexes, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 29 (1), 87-103.
137. Herzfeld, R. and Nagy, P., 1999, Roles of the Acidity and Basicity of the Solvent in the Solvent Effect Observed in the Absorption Spectra of Certain Types of Schiff Bases, *Spectrosc. Lett.*, 32 (1), 57-71.
138. Tümer, M., Köksal, H., Serin, S. and Diğrak, M., 1999, Antimicrobial Activity Studies of Mononuclear and Binuclear Mixed-Ligand Copper(II) Complexes Derived from Schiff Base Ligands and 1,10-Phenanthroline, *Trans. Metal Chem.*, 24 (1), 13-17.
139. Parr, J. and Slawin, A.M.Z., 2000, The Complexation of Nickel(II) and Palladium(II) by Heterotridentate Ligands with [PNO] Donor Sets, *Inorg. Chim. Acta*, 303 (1), 116-120.
140. Chohan, Z.H., 2001, Synthesis, Characterization, and Biological Properties of Bivalent Transition Metal Complexes of Co(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) with Some Acylhydrazine Derived Furanyl and Thienyl ONO and SNO Donor Schiff Base Ligands, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 31 (1), 1-16.
141. Taha, A., 2001, Metal Complexes of Triazine Schiff Bases: Synthetic, Thermodynamic, Spectroscopic, and Electrochemical Studies on Complexes of Some Divalent and Trivalent Metal Ions of 3-(Alpha-Benzoylbenzylidenhydrazino)-5,6-Diphenyl-1,2,4-Triazine, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 31 (2), 205-218.
142. Zhang, H.Y., Lei, J., Chen, Y.Y., Wu, Q.A., Zhang, Y.S. and Gao, L.H., 2001, Synthesis of the N,N'-Bis(Ferrocenylmethylene)-1,2-Phenylenediamine Schiff Base and Six Rare Earth Metal Complexes, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 31 (6), 973-981.
143. Çukurovalı, A., Yılmaz, İ., Özmen, H. and Ahmedzade, M., 2002, Cobalt(II), Copper(II), Nickel(II) and Zinc(II) Complexes of two Novel Schiff Base Ligands and their Antimicrobial Activity, *Trans. Metal Chem.*, 27 (2), 171-176.
144. Kasumov, V.T., Taş, E., Yakar, Y., Koksall, F. and Köseoğlu, R., 2002, Spectroscopic Studies on Bis(3,5-Di-T-Butyl-1,2-Benzoquinone 1-Oximato)Copper(II) and its Mixed-Ligand Complexes. Copper(II)-Radical Ferromagnetic Coupling, *Zeitsch. Fur Naturfors. Sec. B-A J. Chem. Sci.*, 57 (5), 495-502.
145. Maurya, R.C., Singh, H. and Pandey, A., 2002, Oxovanadium(IV) Complexes of Bioinorganic and Industrial Relevance: Synthesis and Characterization of Some Oxovanadium(IV) Complexes Involving Schiff Bases Derived from Biologically Active 4-Benzoyl-3-Methyl-1-Phenyl-2-Pyrazolin-5-One and Certain Aromatic, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 32 (2), 231-246.
146. Popovic, Z., Pavlovic, G., Matkovic, C.D., Roje, V. and Leban, I., 2002, On Tautomerism of two 5-Methoxysalicylalimine Structural Isomers in the Solid State: Structural Study of N-

- (O-Hydroxyphenyl)-5-Methoxysalicylaldehyde and N-(M-Hydroxyphenyl)-5-Methoxysalicylaldehyde, *J. Molec. Struct.*, 615 (1-3), 23-31.
147. Yang, X.P., Xu, P.F., Gao, Q.X. and Tan, M.Y., 2002, Synthesis, Characterization, and Antitumor Activity of Some Trivalent Lanthanide Complexes with 2-Formylphenoxyacetic Acid Thiosemicarbazone, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 32 (1), 59-68.
 148. Ali, O.A.M., Khalil, M.M.H., Attia, G.M., Ramadan, R.M. and Group, V.I., 2003, Dinuclear Oxo Metal Complexes of Salicylideneimine-2-Anisole Schiff Base, *Spectros. Lett.*, 36 (1-2), 71-82.
 149. De Clercq, B. and Verpoort, F., 2003, Atom Transfer Radical Polymerization of Vinyl Monomers Mediated by a New Class of Neutral and Cationic Ruthenium Alkylidene Catalysts Containing a 1,3-Dimesityl-4,5-Dihydroimidazol-2-Ylidene and a Schiff Base Ligand, *Polym. Bull.*, 50 (3), 153-160.
 150. 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.
 151. Kwiatkowski, E., Romanowski, G., Nowicki, W., Kwiatkowski, M. and Suwinska, K., 2003, Dioxovanadium(V) Schiff Base Complexes of N-Methyl-1,2-Diaminoethane and 2-Methyl-1,2-Diaminopropane with Aromatic *o*-Hydroxyaldehydes and *o*-Hydroxyketones: Synthesis, Characterisation, Catalytic Properties and Structure, *Polyhedron*, 22 (7), 1009-1018.
 152. Raman, N., Kulandaisamy, A., Thangaraja, C. and Jeyasubramanian, K., 2003, Redox and Antimicrobial Studies of Transition Metal(II) Tetradentate Schiff Base Complexes, *Trans. Metal Chem.*, 28 (1), 29-36.
 153. Brown, J.F., 1955, The Infrared Spectra of Nitro and Other Oxidized Nitrogen Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6341-6351.
 154. Hundekar, A.M. and Sen, D.N., 1984, Preparation and Characterization of Metal-Complexes of N-Acetyl-N-Aroylferrocenyl Hydrazides, *Indian J. Chem. A.*, 23 (6), 477-479.
 155. 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.
 156. Nelson, S.M., Knox, C.V., McCann M. and Drew, M.G.B., 1981, Metal-Ion-Controlled Transamination in the Synthesis of Macrocyclic Schiff-Base Ligands .1. Reactions of 2,6-Diacetylpyridine and Dicarbonyl-Compounds with 3,6-Dioxaoctane-1,8-Diamine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (8), 1669-1677.
 157. Canpolat, E. and Kaya, M. 2003, The Synthesis and Characterization of A Novel (E-E)-Dioxime and its Mononuclear Complexes Containing 1,3-Dioxolane Moieties, *Polish J. Chem.*, 77, 961-968.
 158. Canpolat, E. and Kaya, M., 2002, Synthesis and Characterization of a *vic*-Dioxime Derivative and Investigation of its Complexes with Ni(II), Co(II), Cu(II) and UO₂(VI) Metals, *J. Coord. Chem.*, 55, 961-968.
 159. Huang, Y.H., Shen, H.Y. and Long, S, 2002, Synthesis, Characterization, and Biological Activities of Schiff Base Complexes Derived from Methyl-Substituted Salicylaldehyde and D-Glucosamine, *ML₂* (M = Cu(II), Zn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II); L = 3- or 4-Methylsalicylaldehyde D-Glucoseimine), *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 32 (9), 1611-1624.
 160. Levy, G.C. and Nelson G.L., 1972, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Wiley-Interscience, New York.
 161. Lindoy, L.F., Moody, W.E. and Taylor, D., 1962, Mass Spectral and Nuclear Magnetic Resonance (Proton and Carbon-13) Study of Metal Complexes of Quadridentate Ligands Derived from 1,2-Diaminoethane and Substituted Beta.-Diketones; X-Ray Structure of N,N'-Ethylenebis(5,5-Dimethyl-4-Oxohexan-2-Iminato) Nickel(II), *Inorg. Chem.*, 16, 1962-1968.
 162. Tümer, M., Köksal, H., Sener, M.K. and Serin, S., 1999, Antimicrobial Activity Studies of the Binuclear Metal Complexes Derived from Tridentate Schiff Base Ligands, *Trans. Metal Chem.*, 24 (4), 414-420.

163. Atkins, R., Brewer, G., Kokot, E., Mockler, G.M. and Sinn, E., 1985, Copper(II) and Nickel(II) Complexes of Unsymmetrical Tetradentate Schiff-Base Ligands, *Inorg. Chem.*, 24 (2), 127-134.
164. Yamada, S. and Takeuchi, A., 1982, The Conformation and Interconversion of Schiff-Base Complexes of Nickel(II) and Copper(II), *Coord. Chem. Rev.*, 43, 187-204.
165. Lever, A.B.P., 1997, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd Elsevier, Amsterdam.
166. Wagner, M.R. and Walker, F.A., 1983, Spectroscopic Study of 1:1 Copper(II) Complexes with Schiff Base Ligands Derived from Salicylaldehyde and L-Histidine and its Analogs, *Inorg. Chem.*, 22, 3021-3028.
167. Sharma, P.K., Sen, A.K., Singh, K. and Dubey, S.N., 1997, Divalent Cobalt, Copper and Zinc Complexes of N-Salicylideneamino Acids, *J. Indian Chem. Soc.*, 74 (6), 446-447.
168. West, B., 1952, Studies on Bond Type in Certain Cobalt Complexes 2. Constitution of Cobalt Complexes with Salicylaldehyde Anils, *J. Chem. Soc.*, 3123-3129.
169. Maurya, R.C., Patel, P. and Rajput, S., 2003, Synthesis and Characterization of N-(O-Vanillinidene)-P-Anisidine and N,N'-Bis(o-Vanillinidene)Ethylenediamine and their Metal Complexes, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 33 (5), 817-836.
170. Aboaly, M.M. and Khalil, M.M.H., 2001, Synthesis and Spectroscopic Study of Cu(II), Ni(II), and Co(II) Complexes of the Ligand Salicylidene-2-Amino Thiophenol, *Spectros. Lett.*, 34 (4), 495-504.
171. Çukurovalı, A., Yılmaz, İ. and Özmen, H., 2001, Antimicrobial Activity Studies of the Metal Complexes Derived from Substituted Cyclobutane Substituted Thiazole Schiff Base Ligands, *Trans. Metal Chem.*, 26 (6), 619-624.
172. Çelik, C., Tümer, M and Serin, S., 2002, Complexes of Tetradentate Schiff Base Ligands with Divalent Transition Metals, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 32 (10), 1839-1854.
173. Geary, W.J., 1971, The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterization of Coordination Compounds. *J. Coord. Chem. Rev.*, 7, 81-122.
174. Soliman, A.A. and Linert, W., 1999, Investigations on New Transition Metal Chelates of the 3-Methoxy-Salicylidene-2-Aminothiophenol Schiff Base, *Thermochim. Acta*, 338 (1-2), 67-75.
175. Li, S.L., Liu, D.X., Zhang, S.Q., Wang, H. and Yang, Z.H., 1996, Determination of Mechanism Functions and Kinetic Parameters of Thermodecomposition of Complexes with the Schiff Base Derived from 3-Methoxysalicylaldehyde and Diamine with Non-Isenthal TG and DTG Curves, *Thermochim. Acta*, 275 (2), 215-224.
176. Donia, A.M., 1993, Thermochromic Phase-Transitions in Manganese(II) and Cobalt(II) Schiff-Base Complexes, *Thermochim. Acta*, 217, 225-230.
177. Mala, N., 1991, Thermal Studies on Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Complexes of Schiff Base Derived from Salicylaldehyde and Glycine, *Thermochim. Acta*, 185 (21) 11-24.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
TEKNOLOJİ VE YATIRIM BAKANLIĞI