

**AMİNOASİT İÇEREN SCHIFF BAZI
LİGANDLARININ METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hayati ORUÇ

**Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ**

OCAK – 2015

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AMİNOASİT İÇEREN SCHIFF BAZI LİGANDLARININ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

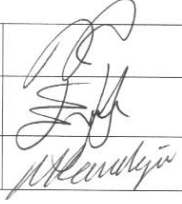
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hayati ORUÇ

(96117108)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 27.01.2015

Tezin Savunulduğu Tarih : 20.02.2015

Tez Danışmanı	Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ	
	Prof. Dr. Erdal CANPOLAT	
	Prof. Dr. Mustafa KARATEPE	

OCAK-2015

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesi sırasında destek ve ilgisini esirgemeyen bilgi, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardıma ihtiyaç duyduğum her zaman yanımda olan ve değerli katkılarıyla bana yol gösteren kıymetli hocam Prof. Dr. Erdal CANPOLAT'a teşekkür ederim.

Ayrıca kendisine her müracaat ettiğimde ilgisini ve desteğini esirgemeyen Arş.Gör. Hakan ŞAHAL'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Hayati ORUÇ

ELAZIĞ -2015

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	VIII
TABLoların LİSTESİ	X
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazları	1
1.2. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması	1
1.2.1. Birinci basamak: Katılma	2
1.2.2. İkinci basamak: Ayrılma.....	2
1.3. Schiff Bazlarının Sentez Reaksiyonları	3
1.4. Schiff Bazlarının Özellikleri	5
1.5. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları.....	5
1.6. Aminoasit içeren Schiff Bazları.....	6
1.6.1. Aminoasitler.....	6
1.7. Aminoasitlerden Schiff Bazı oluşumu	8
1.8. Aminoasit-Schiff bazları ve Kompleksleri	9
1.9. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	9
1.10. Analiz Yöntemleri.....	19
1.10.1. Elementel Analiz.....	19
1.10.2. İnfrared Spektroskopisi	19
1.10.3. Magnetik Süseptibilite Ölçümleri	20
1.10.4. Ultraviyole Spektroskopisi	21
1.10.5. Termal Analiz	22
2. MATERYAL ve METOD	23
2.1. Kullanılan Materyaller	23
2.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	23
2.1.2. Kullanılan Kimyasallar	24
2.2. Yöntem.....	24
2.2.1. (L ₁) Ligandının Sentezi.....	24
2.2.2. (L ₁ Co) Kompleksinin Sentezi	24
2.2.3. (L ₁ Fe) Kompleksinin Sentezi.....	25
2.2.4. (L ₂) Ligandının Sentezi.....	25
2.2.5. (L ₂ Co) Kompleksinin Sentezi	26
2.2.6. (L ₂ Fe) Kompleksinin Sentezi.....	26
3. SONUÇLAR.....	27
3.1. (L ₁) Ligandının Karakterizasyonu	27
3.2. (L ₁ Co) Kompleksinin Karakterizasyonu	29
3.3. (L ₁ Fe) Kompleksinin Karakterizasyonu	32

3.4.	(L ₂) Ligandının Karakterizasyonu	35
3.5.	(L ₂ Co) Kompleksinin Karakterizasyonu	37
3.6.	(L ₂ Fe) Kompleksinin Karakterizasyonu	40
4.	TARTIŞMA	43
5.	KAYNAKLAR	47
	ÖZGEÇMİŞ	54

ÖZET

Bu çalışmada, aminoasit içeren Schiff Bazı ligandlarının metal kompleksleri sentezlenerek karakterize edilmiştir. Kompleks oluşumunda (L_1 :{4-[(4-{[4-carboxy methyl-carba-moly)-phenylimino]methyl}benzylidene}-amino]-benzoylamino}-acetic acid) ve (L_2 : 3-{4-[(4-{[4-(2-carboxy-ethylcarbamoyle)-phenylimino]-methyl-benzylidene}-amino]-benzoylamino}-propionic acid) ligandları ile $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ tuzları kullanılmıştır.

Sentezlenen komplekslerin yapıları IR, elementel analiz, termogravimetrik analiz (TGA), differansiyel termal analiz (DTA), UV-vis ve magnetik süsebtibilite yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Schiff Bazı, Metal Kompleksi, Aminoasit

SUMMARY

Synthesis and Characterization of Metal Complexes of Schiff Base Ligands Containing Amino Acids

In this study, metal complexes of Schiff base ligands containing amino acids were synthesized and characterized. (L_1 : {4-[(4-{[4-carboxymethyl-carbamoyl]-phenylimino] methyl}benzylidene)-amino]-benzoylamino}-acetic acid) ve (L_2 : 3-{4-[(4-{[4-(2-carboxy-ethylcarbamoyl)-phenylimino]-methyl-benzylidene)-amino]-benzoylamino}-propionic acid) and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salts are used in the formation of complexes.

The structure of the synthesized complex are characterized using IR, elemental analysis, thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), UV-Vis and magnetic susceptibility methods.

Keywords: Schiff Base, Metal Complex, Aminoacid

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Primer aminlerin aldehitlerle reaksiyonu.....	1
Şekil 1.2.	Primer aminlerin ketonlarla reaksiyonu.....	1
Şekil 1.3.	Schiff Bazlarının oluşum Mekanizması.....	2
Şekil 1.4.	α Aminoasitlerin formaldehit ile reaksiyonu.....	3
Şekil 1.5.	lerin aldehit veya ketonlarla reaksiyonu	3
Şekil 1.6.	Semikarbazitlerin sikloheksanon ile reaksiyonu	4
Şekil 1.7.	α Aminoasitlerin, o-hidroksi benzaldehit ile reaksiyon	4
Şekil 1.8.	Amonyagın aldehit yada ketonlarla reaksiyonu.....	4
Şekil 1.9.	Grignard reaktifinin nitrillerle reaksiyonu	4
Şekil 1.10.	Çeşitli yapılardaki Schiff bazları	5
Şekil 1.11.	Aminoasitlerin genel formülü	6
Şekil 1.12.	Asparajin aminoasitlerin genel formülü	7
Şekil 1.13.	Aminoasitlerin D- ve L- formu.....	7
Şekil 1.14.	Aminoasitlerin içtuz yapısı	7
Şekil 1.15.	Aminoasitlerin bazlarla reaksiyonu	8
Şekil 1.16.	Aminoasitlerin asitlerle reaksiyonu	8
Şekil 1.17.	Aminoasitlerden Schiff bazlarının oluşumu	8
Şekil 1.18.	Salisilaldoksim'in Ni(II) kompleksi	10
Şekil 1.19.	Monkhles'in Sentezlediği metal kompleks.....	11
Şekil 1.20.	[RuX(EPh ₃)(L)] kompleksinin yapısı	11
Şekil 1.21.	Bis(o-vanilin)-etilendiamin Schiff bazının Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin yapısı	12
Şekil 1.22.	Bis(o-vanilin)-etilendiamin Schiff bazının Sm(III) kompleksinin yapısı..	12
Şekil 2.1.	(L ₁) Ligandının yapısı	24
Şekil 2.2.	(L ₁ Co) Kompleksinin Sentezi	25
Şekil 2.3.	(L ₁ Fe) Kompleksinin Sentezi.....	25
Şekil 2.4.	(L ₂) Ligandının yapısı	26
Şekil 2.5.	(L ₂ Co) Kompleksinin Sentezi	26
Şekil 2.6.	(L ₂ Fe) Kompleksinin Sentezi.....	26
Şekil 3.1.	(L ₁) Ligandı.....	27
Şekil 3.2.	(L ₁) Ligandının IR spektrumu (KBr)	27
Şekil 3.3.	(L ₁) Ligandının UV-vis spektrumu.....	29
Şekil 3.4.	(L ₁ Co) Kompleksi	29
Şekil 3.5.	(L ₁ Co) Kompleksinin IR spektrumu (KBr)	30
Şekil 3.6.	(L ₁ Co) Kompleksinin UV-vis spektrumu	31
Şekil 3.7.	(L ₁ Co) Kompleksinin TGA/DTA Termogramı	31
Şekil 3.8.	(L ₁ Fe) Kompleksi	32
Şekil 3.9.	(L ₁ Fe) Kompleksinin IR spektrumu (KBr).....	33
Şekil 3.10.	(L ₁ Fe) Kompleksinin UV-vis spektrumu.....	34
Şekil 3.11.	(L ₁ Fe) Kompleksinin TGA/DTA Termogramı.....	34
Şekil 3.12.	(L ₂) Ligandı.....	35

Şekil 3.13.	(L ₂) Ligandının IR spektrumu (KBr)	35
Şekil 3.14.	(L ₂) Ligandının UV-vis spektrumu.....	37
Şekil 3.15.	(L ₂ Co) Kompleksi.....	37
Şekil 3.16.	(L ₂ Co) Kompleksinin IR spektrumu (KBr)	38
Şekil 3.17.	(L ₂ Co) Kompleksinin UV-vis spektrumu	38
Şekil 3.18.	(L ₂ Co) Kompleksinin TGA/DTA Termogramı	39
Şekil 3.19.	(L ₂ Fe) Kompleksi	40
Şekil 3.20.	(L ₂ Fe) Kompleksinin IR spektrumu (KBr).....	40
Şekil 3.21.	(L ₂ Fe) Kompleksinin UV-vis spektrumu.....	41
Şekil 3.22.	(L ₂ Fe) Kompleksinin TGA/DTA Termogramı.....	42

TABLOLARIN LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1.	(L ₁) Ligandın IR spektrum sonuçları (KBr)	28
Tablo 3.2.	(L ₁) Ligandın ¹ H-NMR spektrum verileri	28
Tablo 3.3.	(L ₁ Co) Kompleksinin Element Analiz Sonuçları.	29
Tablo 3.4.	(L ₁ Co) Kompleksinin IR spektrum sonuçları (KBr).....	30
Tablo 3.5.	(L ₁ Fe) Kompleksinin Element Analiz Sonuçları.	32
Tablo 3.6.	(L ₁ Fe) Kompleksinin IR spektrum sonuçları (KBr)	33
Tablo 3.7.	(L ₂) Ligandın IR spektrum sonuçları (KBr)	36
Tablo 3.8.	(L ₂) Ligandın ¹ H-NMR spektrum verileri	36
Tablo 3.9.	(L ₂ Co) Kompleksinin Element Analiz Sonuçları.	37
Tablo 3.10.	(L ₂ Co) Kompleksinin IR spektrum sonuçları (KBr).....	38
Tablo 3.11.	(L ₂ Fe) Kompleksinin Element Analiz Sonuçları.	40
Tablo 3.12.	(L ₂ Fe) Kompleksinin IR spektrum sonuçları (KBr)	41

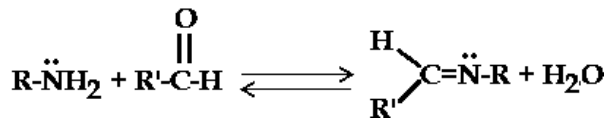
SEMBOLLER VE KISALTMALAR

%	: Yüzde
°C	: Santigrad Derece
B.M.	: Bohr Magneton
cm	: Santimetre
DMF	: Dimetil Formamid
DTA	: Differansiyel Termal Analiz
E.N.	: Erime Noktası
g	: Gram
IR	: Infrared Spektroskopisi
M	: Molarite
M _A	: Molekül Ağırlığı
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofuran
UV-vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

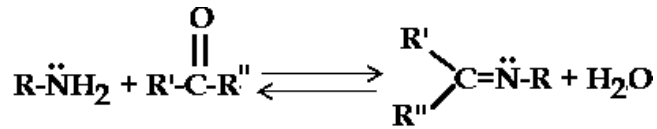
1. GİRİŞ

1.1. Schiff Bazları

Primer aminler ile (R-NH₂) uygun koşullarda karbonil grubu içeren bileşiklerden, özellikle aldehit ve ketonların kondenzasyon reaksiyonları sonucu oluşan, yapısında (C=N) bağı bulunduran ve H. Schiff tarafından ilk defa 1869 yılında, bu şekilde sentezlenen bileşiklerdir. [1] Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyona giren karbonil bileşiğinin türü aldehit ise oluşan karbon-azot bağı azometin, bileşik keton ise oluşan bu bağ imin olarak adlandırılır [2-5].



Şekil 1.1. Primer aminlerin aldehitlerle reaksiyonu



Şekil 1.2. Primer aminlerin ketonlarla reaksiyonu

İyi bir azot donör ligandı olarak bilinen Schiff bazlarının, metal kompleksleri oluşumunda metal iyonuna elektron çifti vererek bağlandıkları bilinmektedir [6-7].

Özellikle Schiff bazları ve metal komplekslerin sentezlenmesi sonucu koordinasyon kimyası önemli bir yere gelmiştir.

1.2. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Schiff bazları, iki basamaklı bir reaksiyon zinciri sonucu oluşur.

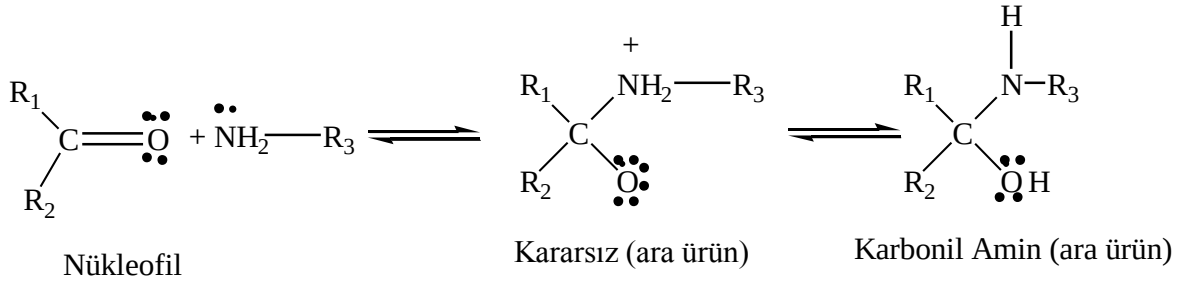
1.2.1. Birinci basamak: Katılma

Karbonil bileşiği, uygun koşullarda amin bileşiği ile reaksiyona sokulduğunda, karbonil bileşiğindeki karbon-oksijen π bağı kopar, nükleofil özelliği gösteren amin bileşiği azot üzerindeki ortaklaşmamış $\bar{e}$ çifti ile karbonil karbonuna bağlanır. Bu sırada orta derecede kararlı bir karbonil amin ara ürünü meydana gelir.

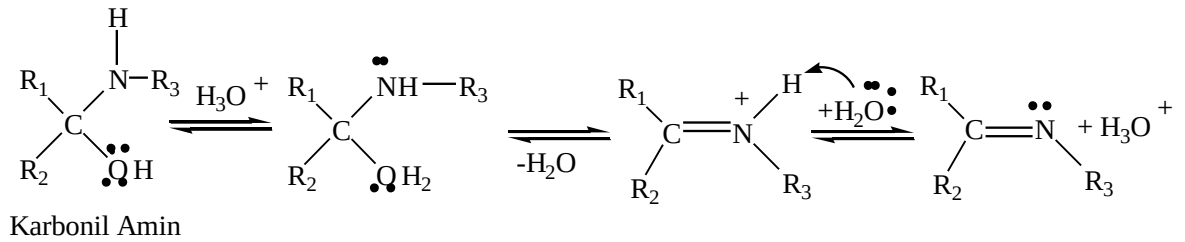
1.2.2. İkinci basamak: Ayrılma

Karbonil amine proton bağlanmasıyla oluşan molekülün dehidratasyonu sonucu yapıda karbon-azot π bağı meydana gelir. Daha sonra bu yapı bir proton kaybederek Schiff bazı oluşur [8-9].

1. Basamak: Katılma



2. Basamak: Ayrılma



Şekil 1.3. Schiff Bazlarının oluşum Mekanizması

Aldehit kullanılarak Schiff bazı elde etmek, ketonlara göre daha kolaydır.

Schiff bazlarının eldesi sırasında keton kullanılacaksa, çözücü seçimi, reaksiyonun sıcaklığı, katalizör seçimi, maddelerin derişimi ve çalışılacak pH aralığı gibi faktörlerin uygunluğu önem arz etmektedir [8,10-11].

Schiff bazını oluşturan, karbonil ve amin bileşiklerinin özelliklerine uygun pH aralığında çalışma yapmak gerekir.

Katalizör olarak seçilen asidin, pH değeri 4-5 aralığında ise, kondanzasyon reaksiyonu hızlı bir biçimde gerçekleşmektedir. Çok yüksek ve çok düşük pH'ta reaksiyon yavaş cereyan eder [12-13].

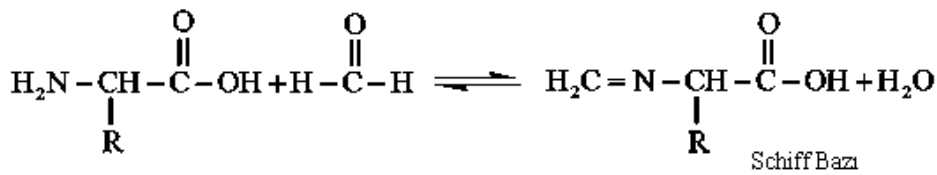
Reaksiyonda karbonil bileşiği elektrofıl, amin bileşiği nükleofil özellik gösterir. Yanlış pH seçimi bu bileşiklerin elektrofıl yada nükleofil gücünü zayıflatacağından reaksiyonun hızlı bir biçimde seyrini engeller [6,14-15].

Aynı seçilen bir aminin alifatik ve aromatik aldehit ve ketonlarla verdiği reaksiyonun hızları karşılaştırıldığında, hızlar sırasıyla aromatik keton, alifatik keton, alifatik aldehit ve aromatik aldehit şeklinde artmaktadır [16-17].

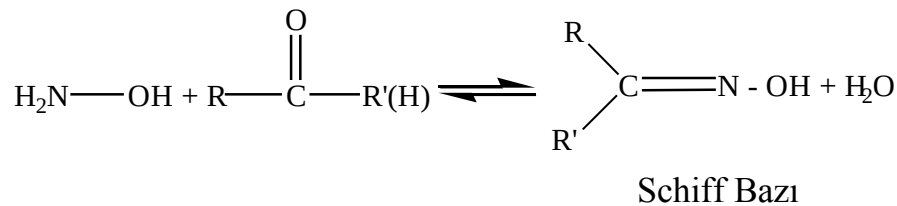
Ayrıca ultraviyole ışığının katalizör olarak aldehitlerden Schiff bazı sentezinde kullanılabileceği tesbit edilmiştir [16,18].

1.3. Schiff Bazlarının Sentez Reaksiyonları

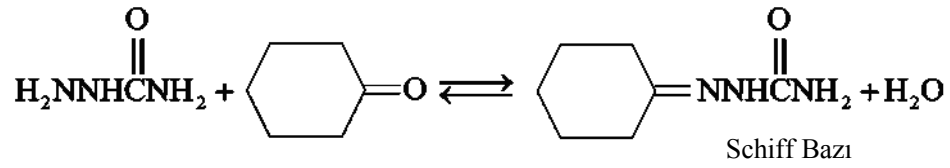
Schiff bazlarının sentezlenmeleri sırasında günümüzde en çok o-nitroanilin, etilendiamin, semikarbazit, anilin, hidroksil amin, amonyak, hidrazin, fenil hidrazin, aminoasitler gibi amin bileşikleri kullanılırken, karbonil bileşikleri olarak da, formaldehit, salisilaldehit, fenonlar, benzaldehit, asetaldehit, bütanon, asetofenon siklohegzanon ve diketonlar kullanılmaktadır.



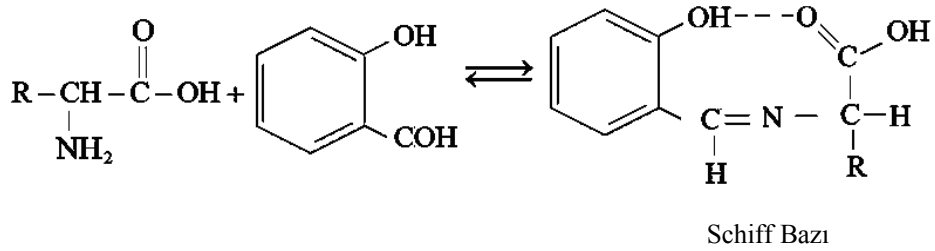
Şekil 1.4. αAminoasitlerin formaldehit ile reaksiyonu



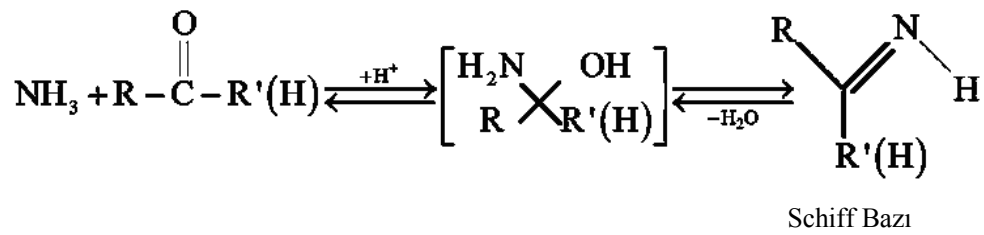
Şekil 1.5. Hidroksil aminlerin aldehit veya ketonlarla reaksiyonu



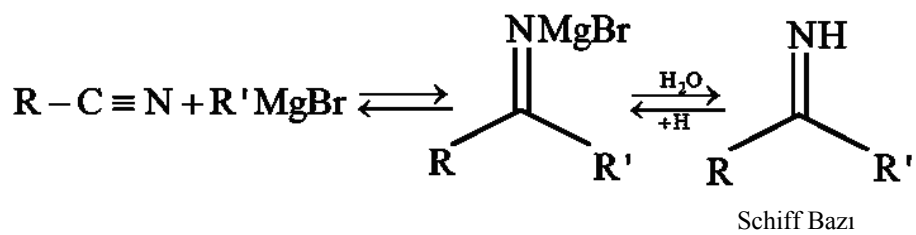
Şekil 1.6. Semikarbazitlerin sikloheksanon ile reaksiyonu



Şekil 1.7. α Aminoasitlerin, o-hidroksi benzaldehit ile reaksiyon



Şekil 1.8. Amonyakın aldehit yada ketonlarla reaksiyonu



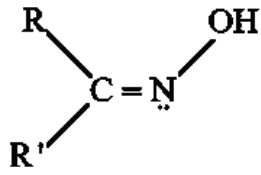
Şekil 1.9. Grignard reaktifinin nitrillerle reaksiyonu

1.4. Schiff Bazlarının Özellikleri

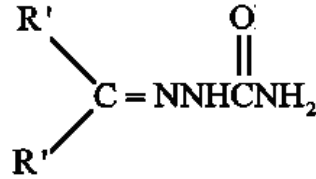
Zayıf baz özelliği gösteren Schiff bazları 1930'lu yıllarda Pfeiffer tarafından ilk defa ligant olarak kullanılmışlardır [19]. Genel formülleri $RCH = NR'$ şeklindedir.

Schiff bazları elde edilirken genelde susuz ortamda çalışılır. Bunun nedeni kolayca hidrolize uğramalarıdır. Elde reaksiyonları sonucu oluşan su uygun bir çözücü ile ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Hidrolize karşı aldiminler ve dialkil ketiminler, diaril ve alkil-aril ketiminlerden daha dayanıklı oldukları için, aldiminler ve dialkil ketiminlerden Schiff bazı eldesinde suyun ortamdan uzaklaştırılmasına gerek yoktur [8,20].

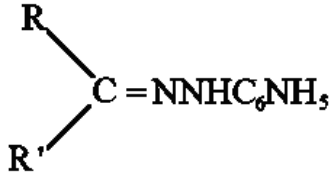
Azometin yapısındaki azot atomuna bağlı -OH grubu taşıyan oksimler, -NH grubu taşıyan semikarbazon ve fenilhidrazon gibi Schiff bazları N-alkil veya N-aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarına göre, hidrolize karşı daha dayanıklıdır [16,21].



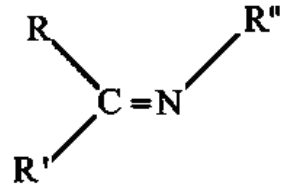
Oksim [(E) ve (Z) izomerleri]



Semikarbazon



Fenil Hidrazon



İmin [(E) ve (Z) izomerleri]

Şekil 1.10. Çeşitli yapılarıdaki Schiff bazları

1.5. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Günlük hayatımızda, çok değişik uygulama alanlarında karşımıza çıkan Schiff bazları ve komplekslerinin önemi gün geçtikçe artmaktadır.

Çok yönlü kullanım özelliklerine sahip bu bileşikler, kozmetik sanayi, polimer üretimi, boya endüstrisi ve antitümör aktivite gösterdiğinden dolayı, tıp alanında kanser ilaçların yapımında ve bu ilaçların geliştirilmesinde kullanılmaktadır [22-24]. Fotokromizm özelliklerinden dolayı görüntü sistemleri ve optik bilgisayar teknolojisinde

de kullanılmaktadırlar [16,25]. Ayrıca; oksidasyon, hidrojenasyon, izomerizasyon gibi organik reaksiyonların katalizlenmesinde ve atık sulardaki ağır metallerin ortamdan uzaklaştırılmasında önemli bir rol oynamaktadır [8,26]. Bunların dışında tarım sektöründe, roket yakıtı hazırlanmasında [27-29] böcek ve fungusid öldürücü ilaçların bileşenlerinde, metallerle kompleks bileşik yapabildiklerinden dolayı metal miktarlarının tayininde, uygun metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vermeleri nedeniyle spektrofotometrik reaktif olarak, sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturu ve sıvı kristal teknolojisinde genişçe yer almaktadır [12,30-32].

Aminoasit içeren Schiff bazlarının metal komplekslerinin, yapılan çalışmalarda antibakteriyel ve antifungal etkilerinin olduğu da tespit edilmiştir [27,33].

1.6. Aminoasit içeren Schiff Bazları

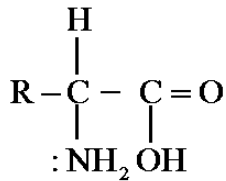
1.6.1. Aminoasitler

Canlı organizmaların temelini teşkil eden maddelerden biri olan proteinlerin, yapıtaşlarıdır.

Yapılarında hem amino grubu (-NH₂) hem de karboksil grubu (-COOH) bulunduran organik bileşiklerdir.

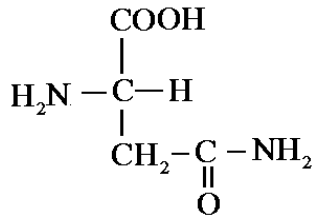
Aminoasitlerin büyük bir kısmında amino grubu karboksil grubuna göre α-amino konumundadır.

Aminoasitlerin yapısındaki R grubu; düz yada dallanmış alifatik grup, aromatik yada heterosiklik halka veya hidrojen olabilmektedir [34].



Şekil 1.11. Aminoasitlerin genel formülü

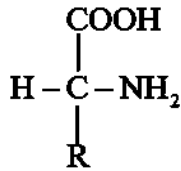
İlk keşfedilen aminoasit 1806 yılında kuşkonmaz bitkisinden elde edilen asparajin aminoasididir.



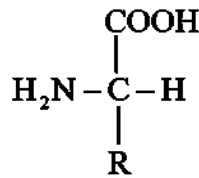
Şekil 1.12. Asparajin aminoasitlerin genel formülü

Glisin dışındaki aminoasitlerin yapılarında asimetrik karbon atomu bulunduğundan, optikçe aktif bileşikler olup polarize ışığı sağa yada sola çevirebilirler.

Aminoasitler D-veya L-formunda olup, canlı organizmalarda bulunan aminoasitler L konfigürasyonuna sahiptirler [35].



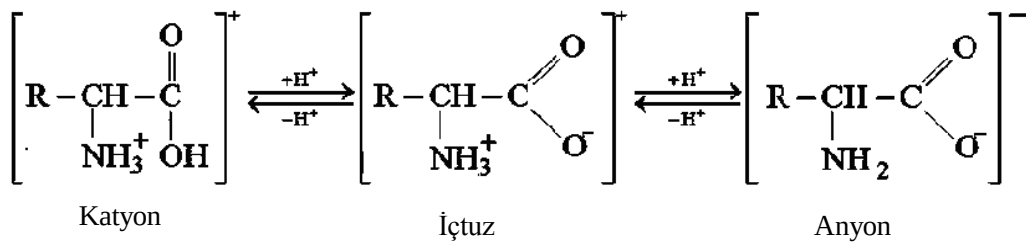
D – Aminoasit



L-Aminoasit

Şekil 1.13. Aminoasitlerin D- ve L- formu

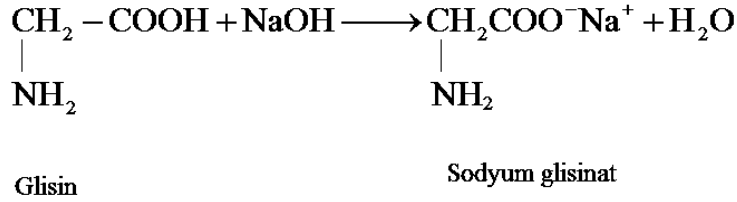
Aminoasitler, nötral çözeltilerde karboksil grubundaki protonunun (H^+), azot atomuna kayması ile oluşan dipolar iyon (iç tuz) şeklinde bulunurlar.



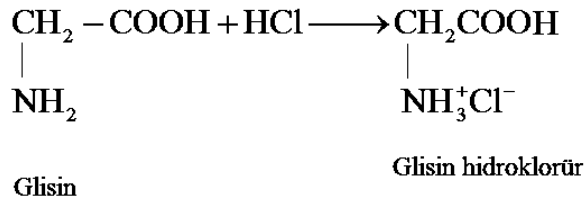
Şekil 1.14. Aminoasitlerin içtuz yapısı

Bu çözeltilere asit eklendiğinde karbonil anyonuna proton bağlanacağından katyon formu oluşur. Şayet baz ilave edilirse amonyum katyonunun OH^- iyonuna proton vermesi ile anyon oluşur.

Proteinlerin kandaki tampon etkisi aminoasitlerin bu amfoter özelliklerinden kaynaklanır [36]. Aminoasitlerin amfoter özelliklerinden kaynaklı, asidik ve bazik çözeltiler ile reaksiyonları sonucu tuz oluştururlar [37].



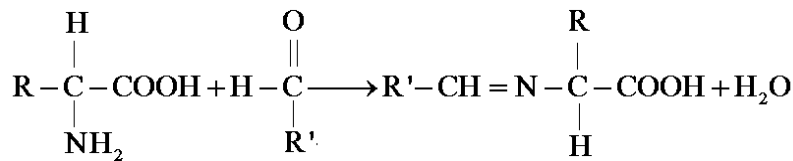
Şekil 1.15. Aminoasitlerin bazlarla reaksiyonu



Şekil 1.16. Aminoasitlerin asitlerle reaksiyonu

1.7. Aminoasitlerden Schiff Bazı oluşumu

Aminoasitlerin, aldehitlerle reaksiyonu sonucu da Schiff bazları oluşturulabilmektedir.



Şekil 1.17. Aminoasitlerden Schiff bazlarının oluşumu

Aromatik bir aldehit olan salisilaldehit, aminoasit-Schiff bazı ile ilgili çalışmalara temel teşkil etmiştir [38-39].

Canlı metabolizmasında önemli bir yeri olan deaminasyon, transaminasyon, dekarboksilasyon ve rasemleme olayları Schiff bazları üzerinden yürürken, bu Schiff bazları, kısaca P.L.P. olarak bilinen piridoksal-5-fosfat aromatik aldehit ile aminoasitlerden

oluşturmuştur. P.L.P., B₆ vitaminin aktif koenzim hali olup, B₆ eksikliğinde ise protein metabolizmasında bozukluklar yaşanmaktadır [38,40].

İlk olarak, 1962 yılında yapılan çalışmalarda Schiff bazları, potasyum tuzları şeklindeki izole edilmiştir [4, 38]. Bu çerçevede çeşitli piridin, salisilaldehit ve naftaldehit ve türevleri kullanılmış, daha sonra ilk olarak Sarı N. Tarafından heterosiklik aldehitlerden aminoasit-Schiff bazlarının da Na tuzu olarak hazırlanması ve karakterize edilmesi sağlanmıştır [38,42].

1.8. Aminoasit-Schiff bazları ve Kompleksleri

1963 yılında Heinert ve Martell tarafından, aminoasit-Schiff bazlarının sentezlenmesi çalışmaları başlamıştır [38,43].

1960'lı yılların ikinci yarısından itibaren de aminoasit-Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi ve izole edilmesi ile ilgili çalışmalar başlatılmıştır.

Schiff bazları ve metal komplekslerinin transaminasyon reaksiyonları gibi bazı biyolojik olaylarda önemli bir ara rolünün olduğu görülmüştür [38,44-46].

Bir çok biyolojik olayları katalizleyen tepkimelerin incelenmesinde aminoasit-Schiff bazı komplekslerinin kullanıldığı bilinmektedir [38,47-48].

Ayrıca, metal içeren aminoasit-Schiff bazı komplekslerinin, radyoaktif izleyici olarak nükleer tıpta, antibakteriyel ve anti kanser ajan olarak da kullanılabileceği de belirtilmektedir. [38,49-50]

1.9. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

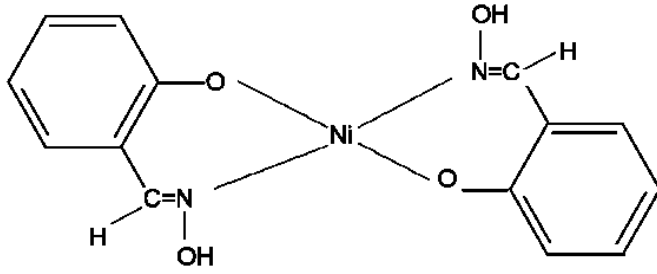
Ligantlar, merkezi atoma elektron çifti verebildiklerinden Lewis bazları olarak adlandırılırlar. İmin bağında bulunan azot atomu, ortaklaşmamış elektron çifti bulunduğundan dolayı Schiff bazları bazik karakterlidirler.

Azometin azotu olarakta bilinen bu atom Schiff bazlarının, merkez atom veya iyonuna öncelikli bağlanma noktasıdır. Azot atomunun içinde bulunduğu azometin grubu da π orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için bir koordinasyon bölgesidir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinde yüksek kararlılık sağlar. Azometin grubunun kararlı kompleksler oluşturmada ikinci önemli faktör, molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir

fonksiyonel grubun bulunmasıdır. Bu da genellikle fenolik OH grubudur. Bu durumda oluşan metal komplekslerinin yapısında çok halkalı, kararlı şelatlar oluşur.

Metal Komplekslerde en çok; karedüzlem, tetrahedral ve oktahedral geometrik yapılar görülür.

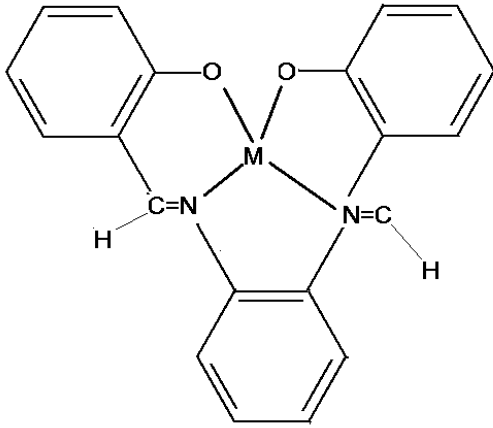
Bunlara verilebilecek örneklerden bir tanesi salisilaldoksim kompleksleridir (16,51).



Şekil 1.18. Salisilaldoksim'in Ni(II) kompleksi

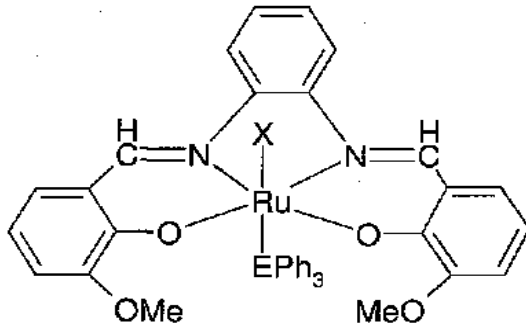
İki değerlikli metal iyonları ile oluşturulan bu tür komplekslerin yapıları karedüzlem veya tetrahedraldır. Bu durum yalnızca metal iyonunun yapısına değil aynı zamanda azot atomuna bağlı süstitüentlerin karakterine de bağlıdır. Bu yapıların aydınlatılmasında kullanılan en iyi yöntem magnetik susseptibilitedir. Pt(II), Ni(II) ve Pd(II) gibi metal iyonlarının d orbitallerinde 8 elektron bulunur. Bu iyonların dörtlü koordinasyonunda iki ihtimal vardır. Bu merkezi iyonlar, eğer dsp^2 hibrit orbitalleri ile kompleks oluşturulursa, yapı karedüzlem ve diamanyetik olur. Ancak metal iyonlar sp^3 hibrit orbitallerle kompleks oluştururlarsa yapı tetrahedral ve paramanyetik olur (16,52).

Örneğin Çinko (II) iyonunun d orbitallerinde on elektron bulunur. sp^3 hibrit orbitalleri ile koordinasyona girerek tetrahedral diamanyetik kompleksler oluşturur. Mokhles'in sentezlendiği N.N'-bis (salisilaldehit)o-fenilendiamin ligandının Ni(II) kompleksi karedüzlem yapıda ve diamanyetik olup, Cu(II) kompleksi ise karedüzlem ve paramanyetikdir. (16,53).



Şekil 1.19. Monkhles'in Sentezlediği metal kompleks

Bir başka örnekte $[RuX(Eph_3)(L)]$ tipindeki Ru(III) kompleksleridir. Bu komplekslerde ligandın Ru(III) iyonuna koordine olduğu ve dört dişli ligant davranışı gösterdiği belirlenmiştir. X grubunun ($X=Cl$ veya Br) ve Eph_3 grubunun ($E=P$ yada As) da Ru (III) iyonuna bağlanmasıyla meydana gelen komplekslerin oktahedral yapıya sahip olduğu görülmüştür (6,54).

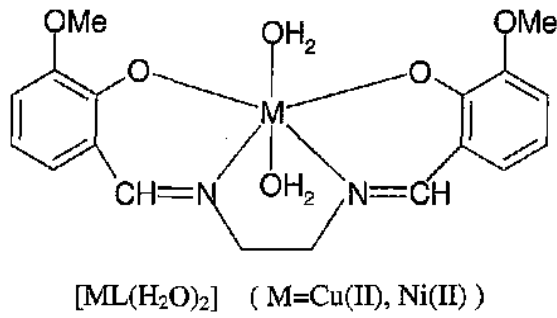


(E = P yada As; X = Cl yada Br)

Şekil 1.20. $[RuX(EPh_3)(L)]$ kompleksinin yapısı

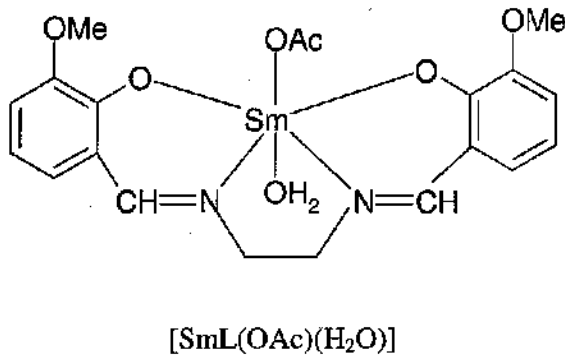
Etilendiamin ve o-vanilinin 1:2 oranında reaksiyonundan $[N,N'$ -etilenbis- (3-metoksi-salisilaldimin)] ligandının Cu(II), Ni(II), Zn(II), kompleksleri sentezlenerek yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bütün komplekslerde ligandın merkez atoma N ve O üzerinden bağlanarak dört dişli ligant davranışı gösterdiği görülmüştür.

Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri için, 2 akua ligandının da metale koordine olmasıyla $[ML(H_2O)_2]$ tipinde, oktahedral geometrili yapı önerilmiştir (6,55-57).



Şekil 1.21. Bis(o-vanilin)-etilendiamin Schiff bazının Cu(II) ve Ni(II)komplekslerinin yapısı

Bir başka $[SmL(OAc)(H_2O)]$ kapalı formülüne sahip oktahedral geometrili Sn(III) kompleksinde yapısı, bir akua ve asetato ligantının merkez atoma bağlanmasıyla oluşturduğu belirlenmiştir.



Şekil 1.22. Bis(o-vanilin)-etilendiamin Schiff bazının Sm(III) kompleksinin yapısı

Sterik hidrokarbonlu fenoller, özellikle 2,6-di-tert-butil fenol türevleri ve onların kompleks bileşenleri antioksidant olarak polimer ve gıda sanayiinde, eczacılıkta oksidasyon proseslerini engelleyen koruyucular olarak kullanılmaktadır [27, 58]. Bu fenoller daha kararlı ve reaktivitesi düşük olan serbest radikaller oluşturabilme özelliğinin yanı sıra, oksijen ve isinin etkisi ile reaktivitesi daha yüksek olan serbest radikalleri etkisizleştirebilmektedir [27, 59-61]

Datta ve arkadaşlarının Schiff bazı oxo-vanadium(IV) ve oxo-vanadium(V) kompleksleri ile yaptıkları çalışmada kullandıkları 23 bileşikten 8'inin özellikle bitki patojenleri *Agrobacterium tumefaciens* ve *Helminthosporium oryzae* üzerinde etkili olduğu görülmüştür [27, 62].

Ninhidrin ve glisin türevi Schiff bazı metal (Co(II), Ni(II), Zn(II)) kompleksleri ile yapılan çalışmalar bileşiklerin oktahedral stereokimya özellikte olduğunu ve Schiff bazının mono bazik tridante ligand gibi davrandığını ortaya koymuştur. Bu özelliğinden dolayı bu metal komplekslerin *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis*, *Staphylococcus aureus* ve *Streptococcus faecalis* üzerinde etkili olduğu görülmüştür [27, 63].

Yapılan bir başka çalışmada seçici azot-kükürt donör ligandları, aldehit ve ketonlarla Smethyldithiocabazate'ın (SMDTC) yoğunlaştırılmasıyla sentezlenmiş ve antimikrobiyal ve sitotoksik aktiviteleri gözlenmiştir. Bileşikler elemental analiz ve fizikokimyasal tekniklerle karakterize edilmiştir. SMDTC ve Schiff bazlarının antimikrobiyal ve sitotoksik aktiviteleri incelendiğinde SMDTC'nin bakteri ve mantarlara karşı minimum 0,390-25 ve 1,562-6,25 mg/ml konsantrasyonda 24-44 mm inhibisyon zonu meydana getirdiği görülmüştür. SMDTC'nin piridin-2- karboksaldehit, asetilaseton ve 2,3-bütandion'lu Schiff bazlarının kuvvetli antifungal özelliğe sahip olduğu da bu çalışmayla ortaya çıkarılmıştır [27, 64].

Ayrıca piridin-2-karboksaldehit, asetilaseton ve 2,3-bütandion'lu Schiff bazlarının 5,5-2 µg/ml konsantrasyonda lökomik hücrelerin çoğalmasını inhibe ettiği saptanmıştır (Tarafer 2002). Bununla birlikte aminoasit Schiff bazlarının L1210 lökomik hücrelere 80 µg/ml konsantrasyona kadar hiçbir etki göstermediği de belirtilmiştir [27, 64].

Aminoasit Schiff bazları ile yapılan bir çalışmada Indole-3-carboxylidene-DL-valine, 3-carboxylidene-DL-alanine, 3-carboxylidene-DL-glycine aminoasit Schiff bazlarının antibakteriyal ve antifungal özellikleri araştırılmış, her üçünün de etkili olduğu fakat 3-carboxylidene-DL-valine'nin diğer iki Schiff bazına göre daha etkili olduğu ortaya konulmuştur. Bu etkinin bileşiklerde bulunan karboksil grubunun varlığından kaynaklandığı belirtilmiştir [27, 65].

Yürütülen bir başka çalışmada ise (N-heteroaryl)arylmethanamines Schiff bazlarının antimikrobiyal ve antiviral etkisi incelenmiştir. Bileşiklerin Herpes simplex virus tip 2, gram negatif ve gram pozitif bakterilere karşı hiçbir aktivite göstermediği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra (N-heteroaryl)arylmethanamines Schiff bazlarının poliovirus Sabin tip 1 ve *Cryptococcus neoformans*'a karşı zayıf bir etki gösterdiği ve *Candida* türlerine karşı aktif olduğu belirlenmiştir [27, 66].

Diğerak ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada antibiyotiklerin yapay sentezinde kullanılan 1,5-dien-3-ol'lerin antibakteriyel etkilerinin Schiff bazlarının etkilerinden daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Bu etkinin, 1,5-dien-3-ol'lerin yapısında alkol bulunması ve

kullanılan konsantrasyonun farklı olmasından kaynaklanabileceği görüşünü savunmaktadırlar [67].

Isatin'in 5-Bromo ve 5-kloro derivatları N-[4-(4'-chlorophenyl)thiazol-2-yl]thiosemicarbazide reaksiyona sokularak Schiff bazı meydana getirilmiş ve agar dilüsyon metodu ile 28 patojenik bakteriye, 8 patojenik mantar'a ve Human Influenza Virus (HIV)'a karşı etkisi test edilmiştir. Sonuç olarak; bileşiklerden özellikle 1- [N,N-dimethylaminomethyl]- 5-bromoisatin ve 1'-[4''-(p-chlorophenyl)thiazol-2''-yl]thio semicarbazide'in sadece bazı bakteri ve mantarlar üzerinde farklı oranlarda etkili olduğu görülmüştür [27, 68].

4-hidroksi salisilaldehit ve L-alaninden oluşan Schiff bazının bakır(II), çinko(II), nikel (II), kobalt(II) kompleksleri *E. coli*, *S. aureus* ve *Pseudomonas aeruginosa* üzerinde test edilerek antibakteriyal etkileri gözlenmiş ve serbest Schiff bazlarına oranla daha etkili oldukları görülmüştür [27, 69].

Jianhua ve arkadaşları yürüttükleri çalışma sonunda Schiff bazlarının metal içerikli bileşiklerinin önemli ölçüde antiviral etkisinin olduğunu görmüşlerdir. Ayrıca bu bileşiklerin serbest Schiff bazlarına göre daha yüksek aktiviteye sahip oldukları da açıklanmıştır [70].

Chohan ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise oxaldiamide/ oxalylhydrazine ve pyrrolyl-2-carbaldehyde türevi Schiff bazları ve bunların Zn(II) bileşikleri hazırlanarak *E. coli*, *S. aureus* ve *P. aeruginosa* üzerinde antibakteriyal etkileri incelenmiş ve bazı Schiff bazlarının bakterilerin gelişmesini inhibe ettiği görülmüştür [71].

S-methyl ve S-benzylthiocarbazate aseton Schiff bazları palladium(II) ve platinum(II) komplekslerinin, Akbar ve arkadaşları tarafından antimikrobiyal etkileri *Bacillus subtilis*, metisilin dirençli *S. aureus* (MRSA), *P. aeruginosa*, *Candida albicans*, *Candida lyptica* (2075), *Saccharomyces cerevisiae* (20341) ve *Aspergillus ochraceous* üzerinde test edilmiş ve palladium(II) ve platinum(II) kompleksleri test mikroorganizmalarının birçoğu üzerinde hiçbir etki göstermemekle birlikte, *P. aeruginosa*'nın platinum(II) kompleksine karşı yüksek hassasiyet gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin L-lymphoblastic leukomia kanser hücrelerine karşı çok zayıf sitotoksite gösterdiği görülmüştür. Yine de palladium(II) bileşiklerinin standart kanser ilacı olan tamoxifen'den daha az sitotoksiste gösterdiği göz ardı edilmemelidir. Ayrıca platinum antikanser ilaçlarının yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [27, 72]. Buna karşın

serbest S-benzylthiocarbazate Schiff bazlarının yüksek antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirlenmiştir [27, 73].

Yapılan bir başka çalışmada Schiff bazlarının *Mycobacterium tuberculosis* üzerindeki etkisi in vitro ve farelerle in vivo olarak test edilmiş ve yüksek aktivite, düşük toksisite özelliğinin olduğu görülmüştür [27, 74].

Aminoasit Schiff bazları üzerinde yapılan bir çok araştırmada, bir çok aminoasit Schiff bazının bakteri ve mantarlar üzerinde etkili olduğu görülmüştür [27, 75] .

Rao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada tridante ligandların bakteriler üzerinde etkili olduğu sonucuna karşın, Gölcü ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma ile polydentate Schiff bazı ligandları Cd(II) ve Cu(II) bileşiklerinin hiçbir antibakteriyal aktivite göstermedikleri ortaya konmuştur [76].

Raman ve arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada sentezlenen yeni nötral Schiff bazları ve bunların Cu(II), Co(II) ve Zn(II) bileşiklerinin *S. aureus*, *Bacillus subtilis*, *E.coli* ve *P. aeruginosa* ve mantar *Aspergillus niger* ve *Rhizoctonia bataicola* üzerinde çukur difüzyon metodu ile aktiviteleri test edilmiş ve metal komplekslerinin serbest ligandlara oranla daha etkili olduğu görülmüştür [77].

4-hidroksi salisilaldehit ve L-alaninden oluşan Schiff bazının bakır(II), çinko(II), nikel(II), kobalt(II) kompleksleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin Ehrlich Ascites Carcinoma Virüsüne karşı antikanser aktivitesinin oldukça yüksek olduğu fareler üzerinde yapılan deneylerle gözlenmiştir [27, 78]. Ayrıca bazı Schiff bazlarının platin komplekslerinin antitümöral aktivite gösterdiği de bilinmektedir [27, 79].

Bir antitümör ilacı olan cisplatin, testicular ve ovarian kanseri tedavisinde çoğunlukla kullanılmaktadır. Yine de cis-[ptcl₂(nh₃)₂]'nin kullanım alanı bazı toksisite ve belirli bazı tümör hücrelerinin ilaca karşı dirençli olması sebebiyle sınırlanmaktadır. Farmakolojik özellikte yeni platinium bileşikleri bu sorunların üstesinden gelmek amacı ile geliştirilmiştir [27, 80] . Ferrocene ve bazı derivatları çok fazla seçici molekül taşıyıcılarıdır [27, 81].

Schiff bazlarının antimikrobiyal aktiviteleri üzerinde yapılan farklı bir araştırmada ise; farklı çözücülerde çözülmüş belirli potansiyel patojenler üzerinde etkili 4-aminobenzoik asit türevi Schiff bazlarının (4-[(2-klorobenzi-lidin)amino] benzoik asit (JP1), 4- [(furan-2-ylmethylene)amino] benzoik asit (JP2), 4-[(3-phenylallylidene) amino]benzoik asit (JP3), 4[(2-hydroxybenzylidene) amino] benzoik asit (JP4), 4-[(4-hydroxy-3-methoxybenzylidene)amino]benzoicacid(JP5) ve 4-[(3-nitrobenzylidene)

amino]benzoic acid (JP6)), *A. faecalis* ATCC 8750, *E. aerogenes* ATCC 13048, *E. coli* ATCC 25922, *K. pneumoniae* NCIM 2719, *S. aureus* ATCC 25923, *P. vulgaris* NCIM 8313, *P. Aeruginosa* ATCC 27853 ve *S. typhimurium* ATCC 23564 üzerindeki etkileri gözlenmiştir. Çözücü olarak 1,4-dioxane ve DMSO kullanılmış ve 1,4-dioksanda çözülmüş Schiff bazlarının DMSO' da çözülmüş Schiff bazlarından daha fazla antimikrobiyal aktivite gösterdiği görülmüştür [27, 82].

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. Sentezledikleri bileşiklerin karakterizasyonu için spektroskopik, mikroanalitik ve kristalografik metodları kullanmışlardır. Kristalografik çalışmalar sonucunda metal iyonlarının salisilaldehitin O ve N atomlarından ve difenilfosfinin P atomu üzerinden (tridentat PNO tipi) kompleks oluşturduğunu söylemişlerdir [83-84].

2-Furankarboksialdehit, 2-tiyofenkarboksialdehit ile benzoyilhidrazin, nikotinoyilhidrazin ve salisiloyilhidrazin den türetilen ONO ve SNO tipi Schiff bazlarının Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} metalleri ile komplekslerini sentezlemiş ve bileşiklerin yapılarını UV, IR, 1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile aydınlatmıştır. Ayrıca ligand ve komplekslerin *Escherichia coli*, *Staphylococcus* ve *Pseudomonas aeruginosa* bakterilerine karşı biyolojik aktivite özelliklerini incelemiştir [83, 85].

3,5-di-*t*-bütil-1,2-benzokuinon-1-monoksim ligandını sentezledikten sonra bu ligandın Cu^{+2} metali ile Bis(3,5-di-*t*-bütil-1,2-benzokuinon-1-oksimato)bakır(II) kompleksini sentezlemişlerdir. Bu kompleks ile çeşitli N ve O donör grupları içeren ikinci tip ligandların [8-hidroksikuinolinato (L^1), N-fenilsalisilaldimin (L^2), N-fenil-3,5-di-*t*-bütil salisilaldiminato (L^3) ve N-(2-hidroksifenil)-3,5-di-*t*-bütil salisilaldiminato (L^4)] reaksiyonundan karışık ligandlı Cu^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir. Komplekslerin yapısını, analitik ve spektroskopik (IR, UV-Vis, ESR) teknikler kullanarak ve manyetik süsseptibilite ile aydınlatmışlardır [83,86].

Salisilaldehit ile 2-aminofenol, *o*-toluidin, 2-metoksianilin ve 2-nitroanilin kullanılarak elde ettikleri Schiff bazlarının, elektrokimyasal teknikleri kullanarak korozyonu önleyici özelliklerini incelemişlerdir. Sonuçta, N-(2-hidroksifenil) salisilaldimin, N-(2-metilfenil)salisilaldimin, N-(2-metoksifenil)salisilaldimin,

ligandlarının çok iyi anodik inhibitör olarak kullanılabileceklerini gözlemlemişlerdir. N-(2-nitrofenil)salisilaldimin.HCl hariç diğerlerinin N-(2-metoksifenil)salisilaldimin > N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin > N-(2-metoksifenil)salisilaldimin sırasına göre korozyon önleyici etki gösterdiklerini söylemişlerdir [83,87].

2-[4 (florofenil) imino metilen] fenolün (FPIMP), NaOCl ve hava oksijeni ile bazık ortamda 60-90 °C arasında gerçekleşen oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun kosullan incelenmiş ve oligo-2-[4 (florofenil) imino metilen] fenol sentezlenmiştir. Ürün ¹H-NMR, FT-IR, UVVis, Boyut Eleme Kromatografisi (SEC) ve elemental analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. OFPIMP 'ün uygun reaksiyon şartlarında hava oksijeni ile %62, NaOCI ile % 97.7 verimde sentezlendiği belirtilmiştir. TG ve TG-DTA analizleri ile OFPIMP ve oligomer metal komplekslerinin monomerden, termooksidatif bozunmaya karşı daha dirençli oldukları saptanmıştır [83, 88].

Sülfitlein oksidasyonunda Mn(III)-salophen komplekslerinin katalizör etkinliğini araştırmışlardır. NaIO₄ varlığında sülfitlein sülfoksit ve sülfonlara kısa bir süre içerisinde dönüştüğünü ve kullandıkları katalizörün toksik olmadığını belirtmişlerdir [83, 89].

Salisilaldehit ve etilendiamin ile sentezlenen Schiff bazı monomerinin 75-95 °C arasında NaOCl oksitlendiricinin etkisi ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonunu gerçekleştirmişler. Monomer ve polimer IR, UVVis, ¹H NMR, ¹³C NMR ve elemental analiz ile karakterize edilmiştir [83, 90].

3-karboksi-5-metil-salisilidenanilin bileşiğinin ne tür molekül içi hidrojen bağı (O-H...N), (O-...H-N+) yaptığını ve dötoro-kloroformda hangi tautomerik formun baskın olduğunu belirlemek için ¹H ve ¹⁵N-NMR tekniklerini kullanmışlardır [83, 91].

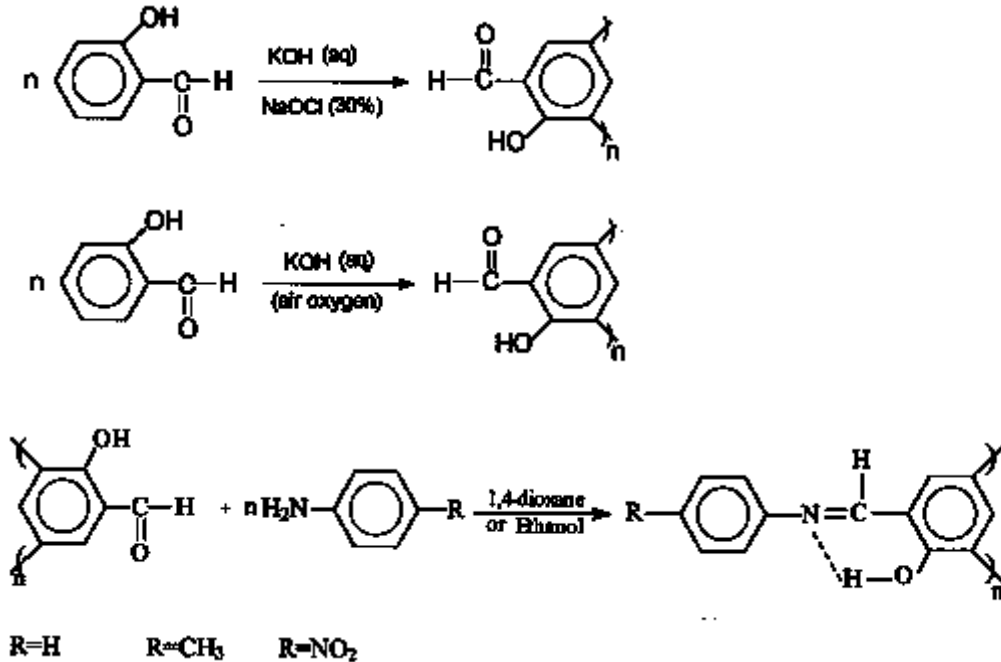
4-Hidroksisalisiliden-p-aminoasetofenonoksim ligandını sentezledikten sonra bu ligandın ⁺²Co, ⁺²Ni, ⁺²Cu ve ⁺²Zn metalleri ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligand ve Komplekslerin yapılarını, elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Bütün komplekslerde Schiff bazlarının metal iyonuna imin azotu ve karbonil oksijeninden bağlanarak iki dişli şelat olarak davrandığını ve yine bütün komplekslerde M:L oranının 1:2 olduğunu görmüşlerdir. ⁺²Co, ⁺²Ni, ⁺²Cu ve ⁺²Zn komplekslerinin dört koordinasyonlu tetrahedral yapıya sahip olduğunu belirlemişlerdir [83, 92].

Etilendiamin, 2-hidroksinaftaldehit ve 2,4-pentadion karışımından elde ettikleri Schif bazı ligandları ile ⁺²Ni, ⁺²Cu ve ⁺²Zn asetat tuzlarını kullanarak kompleks

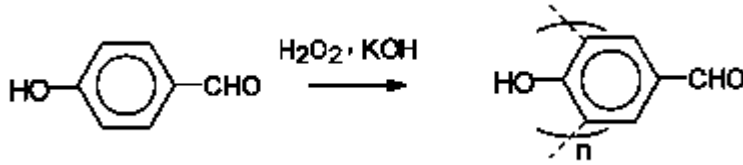
oluşturmuşlar, daha sonra bu kompleksleri alkol ortamında çözerek yine alkolde çözdükleri 2,2-bipiridin ve 1,10-fenantrolin bileşiklerini ayrı ayrı karıştırıp yeni kompleksler elde etmişlerdir. Ligand ve komplekslerin yapılarını IR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite ve kondüktometri yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Ayrıca bileşiklerin antimikrobiyal aktivitelerine bakmışlardır. Komplekslerinin dört koordinasyonlu karedüzlem yapıya sahip olduğunu belirlemişlerdir [83, 93].

{1-[(2-hidroksi-naftalen-1-ylmetilene)-amino]-4-fenil-2-thioxo-1,2-dihidropirimidin-5-yl}-fenil-metanone, bileşiğini sentezlemişler ve bu ligandın Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) asetat tuzları ile komplekslerini hazırlamışlar. Ligand ve Komplekslerin yapılarını, elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, API-ES, UV-Vis, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Elementel analiz ve manyetik süsseptibilite ölçümleri sonucunda metal komplekslerinin oktahedral ve karedüzlem yapıda olduklarını bulmuşlardır [83, 94].

Kaya ve ark., Oligosalisiladehiti, salisil aldehitin bazik ortamda NaOCl ve hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda sentezlemişlerdir. Oligosalisilaldehitin (NaOCl ile sentezlenen) sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklarının 3700 g/mol-1 olduğunu tesbit etmişlerdir. Bu çalışmada oligosalisilaldehitin, p-nitroanilin, anilin ve p-toluidinle reaksiyonundan oligomer Schiff bazları sentezlenmiştir. Oligosalisilaldehit ve oligomer Schiff bazlarının termooksidatif bozunmaya dirençli oldukları termogravimetrik analizle tespit edilmiştir [95].



Mart ve ark, 4-hidroksibenzaldehytin bazık ortamda H_2O_2 ile reaksiyonundan oligo-4-hidroksibenzaldehyt sentezlenmiştir. Bu çalışmada oligo-4-hidroksibenzaldehytin bazı aromatik aminlerle kondenzasyon reaksiyonundan oligomer Schiff bazları sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin termal kararlılık özelliği, termogravimetrik analizle incelenmiştir [96].



1.10. Analiz Yöntemleri

Koordinasyon bileşiklerinin analiz ve karakterizasyonu yapılırken kullanılan bazı yöntemler aşağıda özetlenmiştir.

1.10.1. Elementel Analiz

Kimyasal bileşiklerin nicel ve nitel olarak belirlenmesi önemli ölçüde içerdiği elementlerin cins ve miktarlarının tayinini gerektirir. Ürünün karakterize edilebilmesi için genellikle diğer yöntemlerin sonuçları elementel analiz sonuçları ile desteklenir. Bu amaçla geliştirilmiş çeşitli klasik ve enstrümental metotlar bulunmaktadır.

1.10.2. İnfrared Spektroskopisi

IR ışınları, elektromanyetik spektrumun görünür alanından daha uzun dalga boyludur. Genel olarak radyasyon moleküller tarafından absorplanarak çeşitli moleküler vibrasyon (titreşim) veya rotasyon (dönme) enerjilerine dönüştürülür. Bundan yararlanılarak maddenin IR spektrumu alınır ve karakterize edilmesinde kullanılır. Bantların şiddeti geçirgenlik (T) veya absorbans (A) olarak ifade edilir. CO_2 spektrumunda moleküldeki asimetrik gerilmeden kaynaklanan 2400 cm^{-1} dalga sayısında bir piki gözlenir. H_2O için iki pik vardır. Çift ışınlı bir IR spektrofotometresinde ışık kaynağı, örnek yerleştirme kısmı, fotometre, monokromatör ve dedektör ana kısımları bulunur.

Elde edilen spektrum incelenerek maddedeki gruplar aydınlatılmaya çalışılır. Çeşitli grupların IR spektrumlarındaki absorpsiyon alanlarını gösteren Tabloları bazı kitaplarda bulmak mümkündür.

1.10.3. Magnetik Süsseptibilite Ölçümleri

Koordinasyon bileşiklerinin manyetik özellikleri önemli olup ikileşmemiş elektron sayısına bağlı olduğu kabul edilir. Paramanyetik olanlar manyetik alan tarafından çekilirler. İkileşmemiş elektron ihtiva etmeyen diyamanyetik kompleksler ise hafifçe itilirler. Uygulanan alan ile maddedeki elektronların etkileşmesi diyamanyetizmi oluşturur. Bir tek elektron bile ikileşmemiş olsa paramanyetik süsseptibilitesi etkili olur. Özellikle tranzisyon elementlerinin birinci serisi ile oluşan komplekslerde manyetik alan ile etkileşme derecesi esas alınarak ikileşmemiş elektronların sayısı tayin edilebilir. Bir kompleksin içerdiği ikileşmemiş elektronların sayısının bilinmesi karakterizasyona önemli ölçüde yardımcı olur. Örneğin bir komplekste bakır atomu 0 veya 1 ikileşmemiş elektron içerebilir. Birinci durumda bakır +1 ikincisinde +2 değerlikli olmalıdır. 4 koordineli Ni(II) kompleksleri tetrahedral veya kare düzlem geometri de bulunabilir. Tetrahedral yapıda iki ikileşmemiş elektron bulunurken diğerinde yoktur.

Dışarıdan uygulanan bir manyetik alan etkisinde bulunan maddedeki manyetik alan (B) aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$B = H_0 + 4 \pi I$$

H_0 uygulanan alan, I maddenin manyetikleşme şiddeti (indüklenmiş manyetik moment). I/H_0 oranı uygulanan alan ile etkileşen maddenin süsseptibilite ölçümü olarak alınır ve hacim süsseptibilite denir (K). Bu da yoğunluk ile bölünüp spesifik süsseptibiliteye (x) çevrilebilir. Molekül ağırlığı ile de çarpılırsa molar süsseptibilite elde edilir.

$$X = K / d$$

$$X_M = X M$$

Molar süsseptibilite, kompleksin paramanyetik (X_M') elektronları ile metal (X_{M1}), ligand (X_{M2}) ve iyonların (X_{M3}) diyamanyetik elektronlarından kaynaklanır.

$$X_M = X_M' + X_{M1} + X_{M2} + X_{M3}$$

Böylece ikileşmemiş elektronlarla ilgili manyetik süsseptibilitenin (X_M') tayininde X_M diğer grupların diyamanyetiklikleri için düzeltilmesi gerekir. Bohr mağneton olarak etkili manyetik moment (μ_{eff}) aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır. Bileşikler genellikle Curie kanununa uyarlar.

$$X_M' = C / T$$

$$\mu_{eff} = 2,83 (X_M' T)^{1/2}$$

Bileşik bu kanun yerine Curie-Weiss kanununa uyabilir.

$$X_M' = C / (T + \theta)$$

$$\mu_{eff} = 2,83 [X_M' (T + \theta)]^{1/2}$$

C ve θ sırasıyle Curie ve Weiss sabitleridir. Orbital açısal momentumunun etkisi ihmal edilirse elektronların spin açısal momentumunun X_M' 'ı belirlediği kabul edilebilir. Bu durumda çiftleşmemiş elektron sayısı (n) kolayca hesaplanabilir.

$$\mu_{eff} = [n (n + 2)]^{1/2}$$

Manyetik süsseptibilitenin deneysel olarak tayini için geliştirilen bazı metotlar bulunmaktadır. Gouy metodu bunlardan birisidir. Manyetik alan uygulandığında maddenin ağırlığında meydana gelen değişimin bir düzenek ile tespit edilmesi basitçe yöntemin prensibidir.

1.10.4. Ultraviyole Spektroskopisi

UV ve görünür ışık kullanılan absorpsiyon spektrometreleri yapı aydınlatılmasında oldukça etkilidir. UV alandaki absorpsiyon elektronik yapı ile ilgilidir. Spektrum genel olarak dalga uzunluğu veya frekans ile absorpsiyon şiddeti (T veya A) arasında çizilmiş bir grafik ise de burada spektral verilerin molar absorptivite (ϵ veya $\log \epsilon$) şeklinde verilmesi

yaygındır. Bu veriler daha çok maksimum absorpsiyonun görüldüğü dalga boyu (λ_{mak}) ve buna karşılık gelen λ_{mak} (veya $\log \lambda_{\text{mak}}$) değerlerini içeren Tablolar halinde gösterilir. λ_{mak} elektronik geçiş sırasında absorplanan enerjiyi belirler. σ elektronları kararlı olup uyarılmaları güçtür. Bunlar ancak uzak UV bölgede ($< 200 \text{ nm}$) uyarılabilir. π elektronları ise daha uzun dalga boyunda geçiş sağlayabilirler.

1.10.5. Termal Analiz

Bu metotlar sıcaklık ile kütle ve reaksiyon ısısı gibi bazı özelliklerin değişimini inceler. Bu amaçla uygulama alanı bulan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Termogravimetrik (TGA) ve diferansiyel termal analizler (DTA) önemli olanlarındandır. Geliştirilen cihazlarda bu işlemler bir arada yapılabilmektedir.

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Kullanılan Materyaller

2.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- FT-IR (Perkin Elmer Precisely Spectrum One), F.Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü.
- Magnetik süsseptibilite cihazı (Sherwood Scientific Magnetic Succetibility Balance MK1), F.Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü.
- UV-Vis. (Shimadzu UV-1700 Spectrophotometer), F.Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü.
- Termogravimetrik analiz cihazı (Shimadzu TA- 60 WS), F.Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü.
- Elementel analiz cihazı (Leco CHNS-932); Dicle Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Diyarbakır; İnönü Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Merkez Araştırma laboratuvarı, Malatya.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, F.Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü.
- Etüv (Memmert), F.Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü.
- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, soğutucular, huniler, beherler, büretler ve saat camları.
- 100 ve 360 °C'lik termometreler
- Desikatör
- Manyetik ısıtıcı ve karıştırıcılar
- Elektronik terazi (Gec Avery)

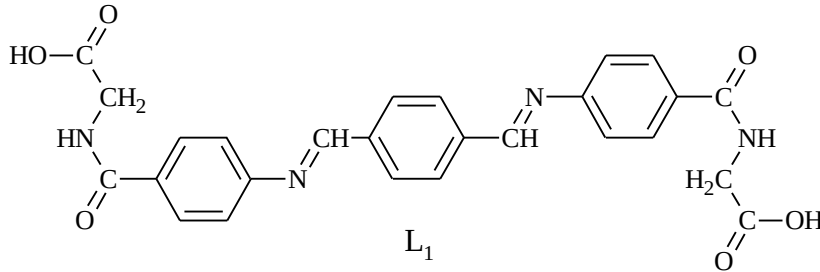
2.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Kompleks yapımında kullanılan Schiff bazı ligandları (L_1 : {4-[(4-{[4-carboxymethyl-carbamoyl]-phenylimino]methyl}benzylidene)-amino]-benzoylamino}-acetic acid ve L_2 : 3-{4-[(4-{[4-(2-carboxy-ethylcarbamoyl)-phenylimino]-methyl-benzylidene)-amino]-benzoylamino}-propionic acid) ligandı literatüre göre sentezlenmiştir [97]. Kompleks oluşumunda kullanılan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzları ise Merck firmasından temin edilmiştir. Çözücü olarak; etil alkol (Alfa Aesar), THF (Merck), DMSO (Merck), DMF (Fluka), Metanol (Labkim) kullanılmıştır.

2.2. Yöntem

2.2.1. (L_1) Ligandının Sentezi

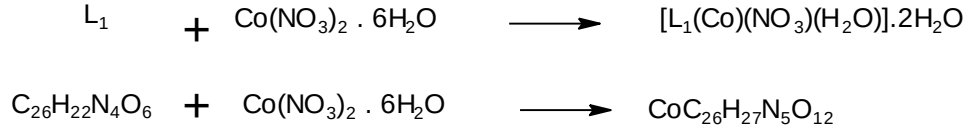
Schiff bazı ligandı (L_1 : {4-[(4-{[4-carboxymethyl-carbamoyl]-phenylimino]methyl} benzylidene)-amino]-benzoylamino}-acetic acid) ligandı literatüre göre sentezlenmiştir [97].



Şekil 2.1. (L_1) Ligandının yapısı

2.2.2. ($L_1\text{Co}$) Kompleksinin Sentezi

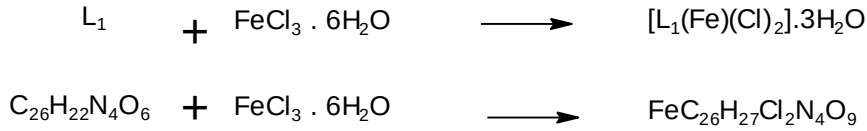
0.1 mmol L_1 ligandı 10 ml DMF’de çözüldü. Bu karışım üzerine 5 ml DMF’de çözünen 0.2 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek geri soğutucu altında 48 saat reflax edildi. Elde edilen ürün süzülerek yıkandı. Daha sonra etüvde 24 saat kurutuldu. Formül : $\text{CoC}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_{12}$, M_A : 660.46 g/mol, Verim: % 63; Renk: Hardal.



Şekil 2.2. (L_1Co) Kompleksinin Sentezi

2.2.3. (L_1Fe) Kompleksinin Sentezi

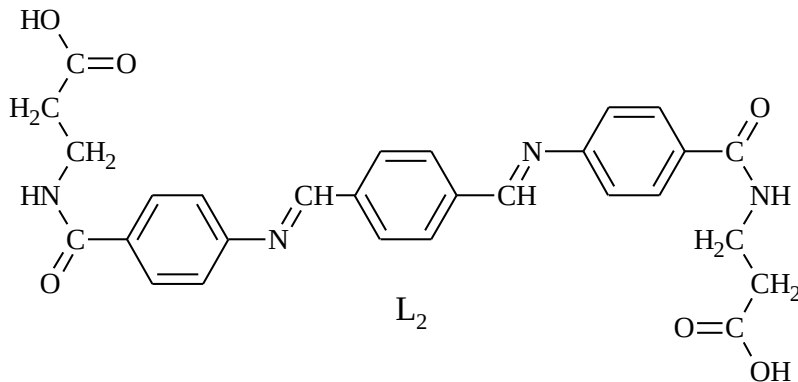
0.1 mmol L_1 ligandı 10 ml DMF’de çözüldü. Bu karışım üzerine 5 ml DMF’de çözünen 0.2 mmol $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek geri soğutucu altında 48 saat reflax edildi. Elde edilen ürün süzülerek yıkandı. Daha sonra etüvde 24 saat kurutuldu. Formül : $FeC_{26}H_{27}Cl_2N_4O_9$, M_A : 666.8 g/mol, Verim: % 60; Renk: Menekşe.



Şekil 2.3. (L_1Fe) Kompleksinin Sentezi

2.2.4. (L_2) Ligandının Sentezi

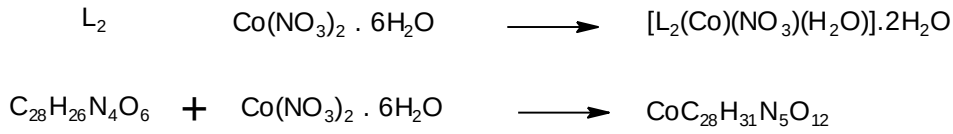
Schiff bazı ligandı (L_2 : 3-{4-[(4-{[4-(2-carboxy-ethylcarbamoyl)-phenylimino]-methyl-benzylidene}-amino]-benzoyl amino}-propionic acid) ligandı literatüre göre sentezlenmiştir [97].



Şekil 2.4. (L₂) Ligandının yapısı

2.2.5. (L₂Co) Kompleksinin Sentezi

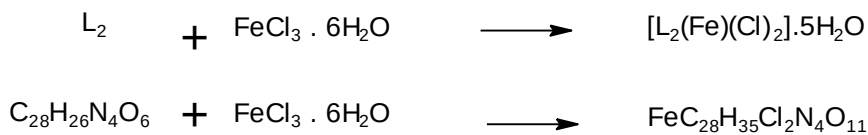
0.1 mmol L₂ ligandı 10 ml DMF’de çözüldü. Bu karışım üzerine 5 ml DMF’de çözünen 0.2 mmol Co(NO₃)₂.6H₂O çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek geri soğutucu altında 48 saat reflax edildi. Elde edilen ürün süzülerek yıkandı. Daha sonra etüvde 24 saat kurutuldu. Formül : CoC₂₈H₃₁N₅O₁₂, M_A : 688.1 g/mol, Verim: % 65; Renk: Hardal.



Şekil 2.5. (L₂Co) Kompleksinin Sentezi

2.2.6. (L₂Fe) Kompleksinin Sentezi

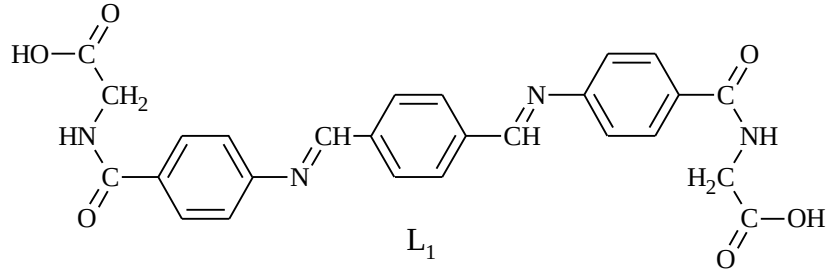
0.1 mmol L₂ ligandı 10 ml DMF’de çözüldü. Bu karışım üzerine 5 ml DMF’de çözünen 0.2 mmol FeCl₃.6H₂O çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek geri soğutucu altında 48 saat reflax edildi. Elde edilen ürün süzülerek yıkandı. Daha sonra etüvde 24 saat kurutuldu. Formül : FeC₂₈H₃₅Cl₂N₄O₁₁, M_A : 731.36 g/mol, Verim: % 61; Renk: Menekşe.



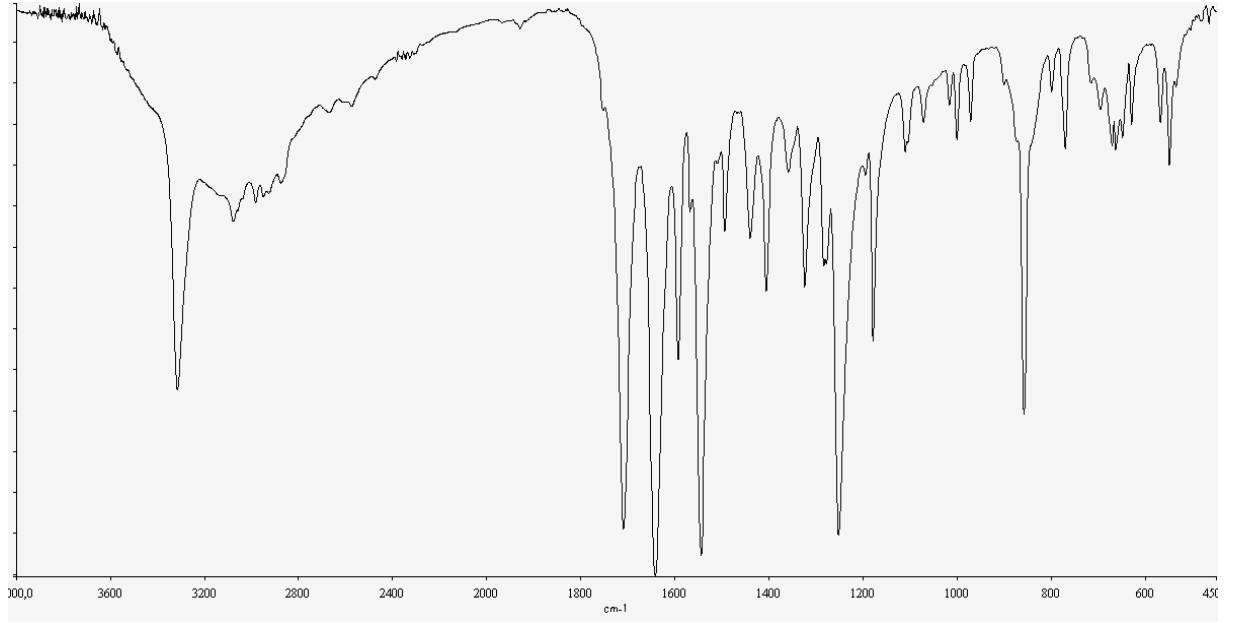
Şekil 2.6. (L₂Fe) Kompleksinin Sentezi

3. SONUÇLAR

3.1. (L₁) Ligandının Karakterizasyonu



Şekil 3.1. (L₁) Ligandı



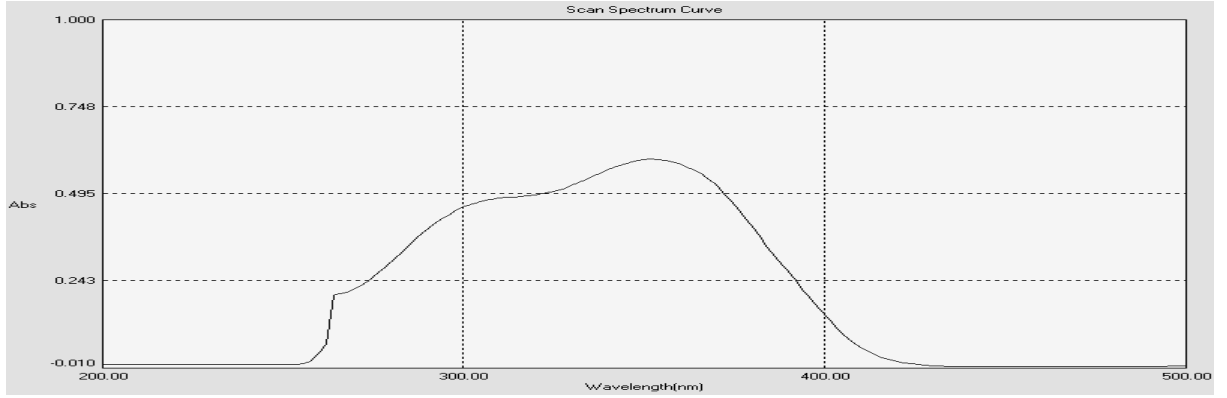
Şekil 3.2. (L₁) Ligandının IR spektrumu (KBr)

Tablo 3.1. (L₁) Ligandın IR spektrum sonuçları (KBr)

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3314	$\nu(\text{N-H})$
3077	$\nu(\text{C-H})_{\text{aromatik}}$
2925	$\nu(\text{C-H})_{\text{alifatik}}$
1708	$\nu(\text{C=O})_{\text{COOH}}$
1641	$\nu(\text{C=O})_{\text{N-C=O}}$
1592	$\nu(\text{N-H})$
1543	$\nu(\text{C=N})$

Tablo 3.2. (L₁) Ligandın ¹H-NMR spektrum verileri

ppm	Proton
4.15	H-1 (2H, d)
7.45	H-b (2H,d)
8.12	H-c (2H, d)
8.21	H-e (2H, s)
8.86	CH=N (1H, s)
8.91	CONH (1H, t)
12.95	COOH (1H, b)



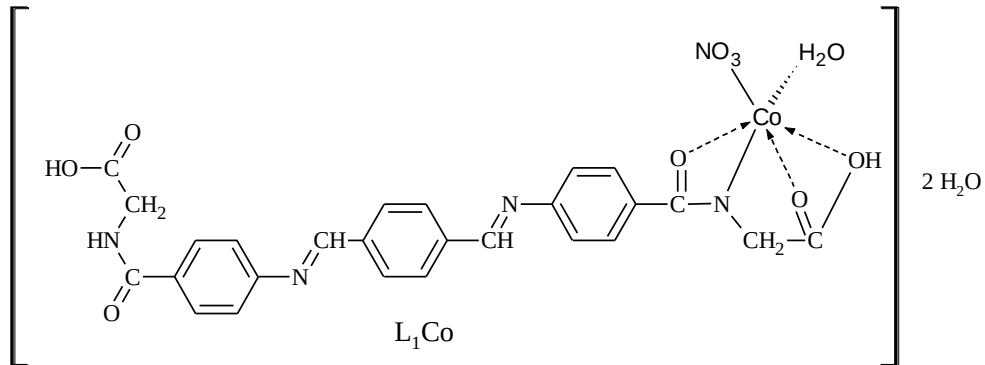
Şekil 3.3. (L_1) Ligandının UV-vis spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

$$305 = \pi \rightarrow \pi^*$$

$$352 = n \rightarrow \pi^*$$

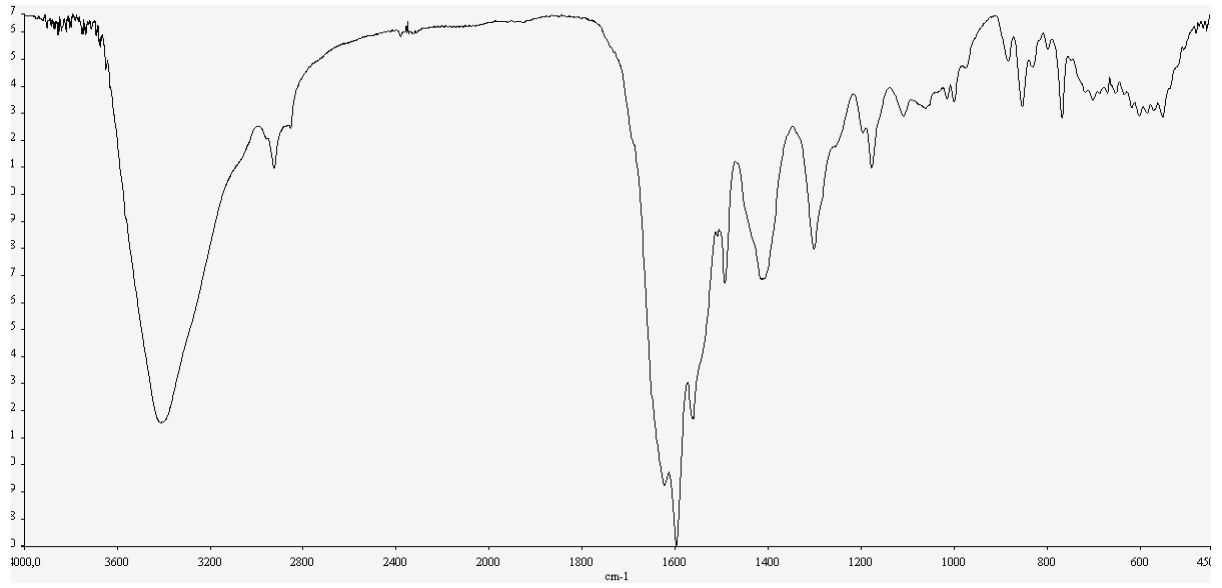
3.2. (L_1Co) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 3.4. (L_1Co) Kompleksi

Tablo 3.3. (L_1Co) Kompleksinin Element Analiz Sonuçları.

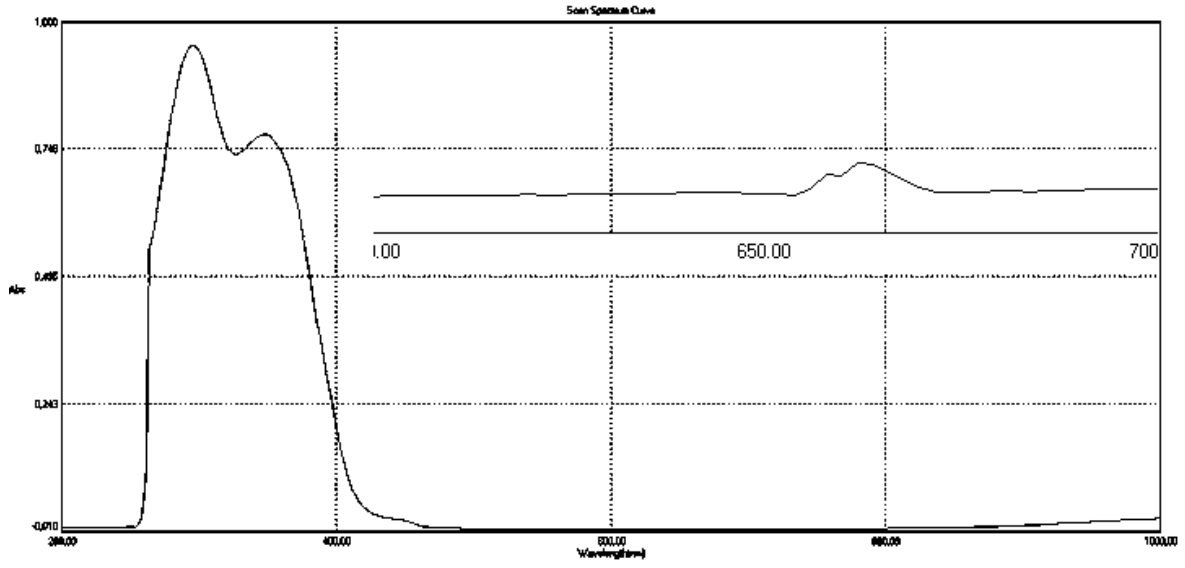
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	47.27	4.09	10.60
Deneyisel	47.40	2.80	10.44



Şekil 3.5. (L₁Co) Kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 3.4. (L₁Co)Kompleksinin IR spektrum sonuçları (KBr)

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3412	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
2923	$\nu(\text{C-H})_{\text{alifatik}}$
1692	$\nu(\text{C=O})_{\text{COOH}}$
1594	$\nu(\text{C=O})_{\text{N-C=O}}$
1554	$\nu(\text{N-H})$
1538	$\nu(\text{C=N})$
519	M-N
507	M-O



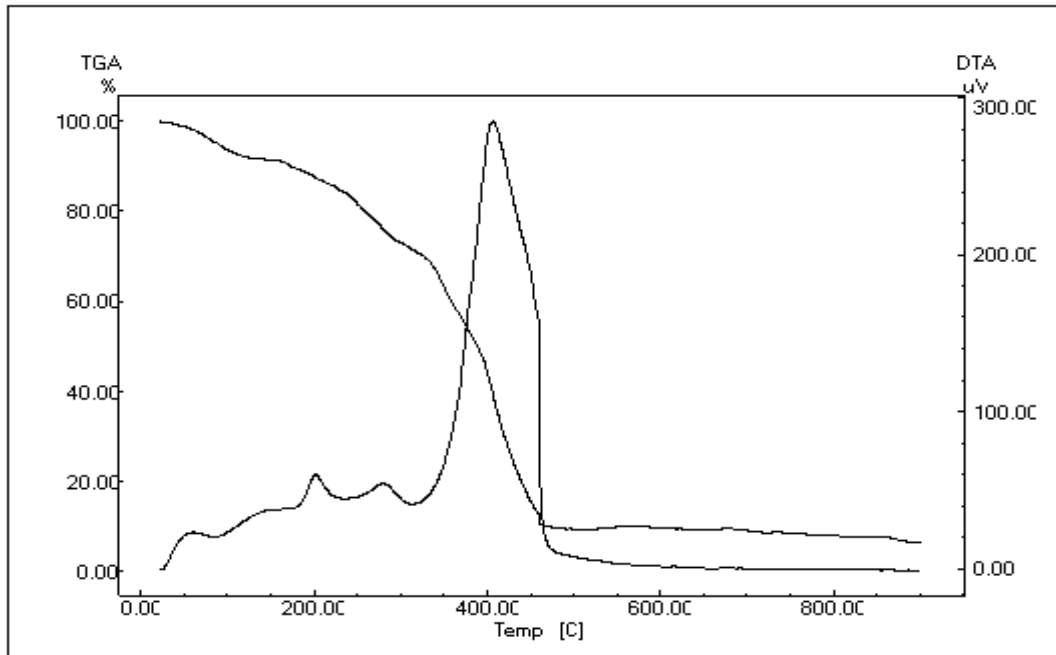
Şekil 3.6. (L₁Co) Kompleksinin UV-vis spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

662 = d → d

296 = $\pi \rightarrow \pi^*$

348 = n → π^*

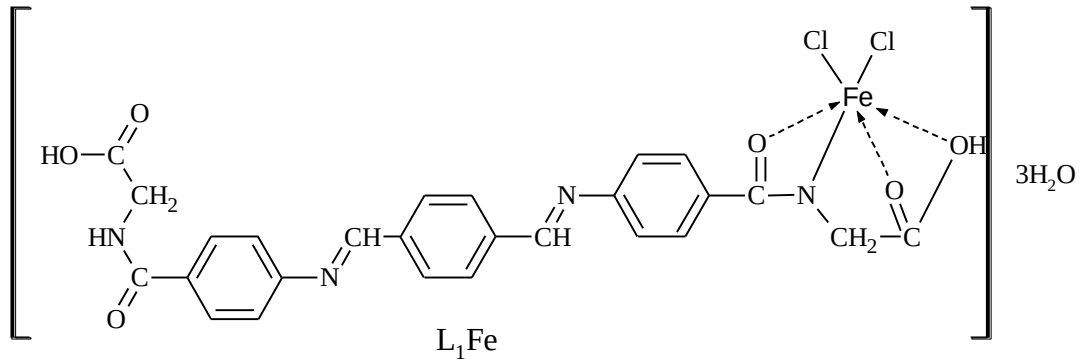


Şekil 3.7. (L₁Co) Kompleksinin TGA/DTA Termogramı

(L₁Co) Kompleksinin Termogravimetrik Analiz Sonuçları

(L₁Co) kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde 25-121 °C aralığında iki basamakta bozunma olmaktadır. Teorik % 8.17, deneysel % 7.69'luk kütle kaybı yapıda toplam 2 mol kristal ve 1 mol koordinasyon suyuna karşılık gelmektedir. Yapıdaki kristal ve koordinasyon suyunun olduğunu elementel analiz sonuçları da desteklemektedir.

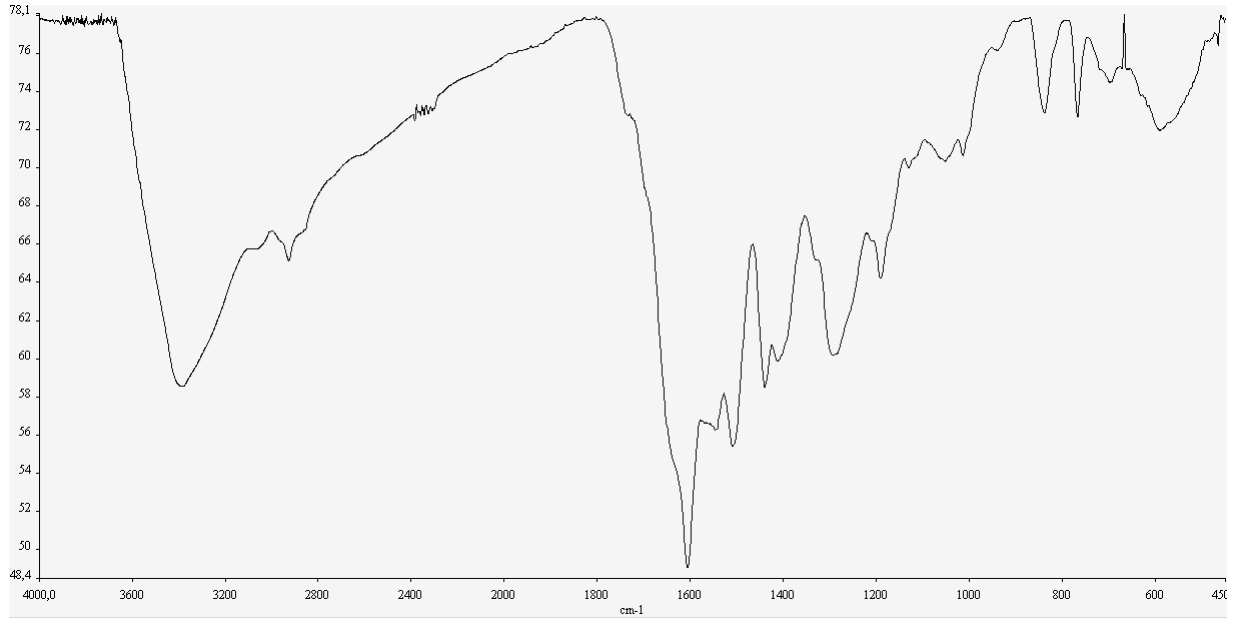
3.3. (L₁Fe) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 3.8. (L₁Fe) Kompleksi

Tablo 3.5. (L₁Fe) Kompleksinin Element Analiz Sonuçları.

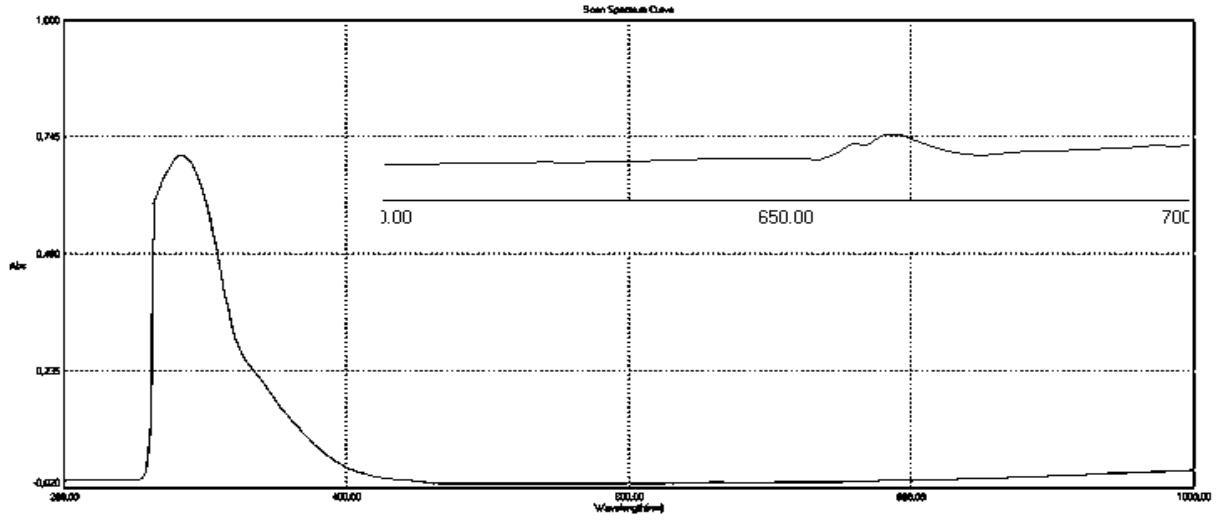
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	46.78	4.19	8.40
Deneysel	46.29	2.90	7.26



Şekil 3.9. (L₁Fe) Kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 3.6. (L₁Fe) Kompleksinin IR spektrum sonuçları (KBr)

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3386	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
2923	$\nu(\text{C-H})_{\text{alifatik}}$
1698	$\nu(\text{C=O})_{\text{COOH}}$
1602	$\nu(\text{C=O})_{\text{N-C=O}}$
1541	$\nu(\text{C=N})$
522	M-N
510	M-O



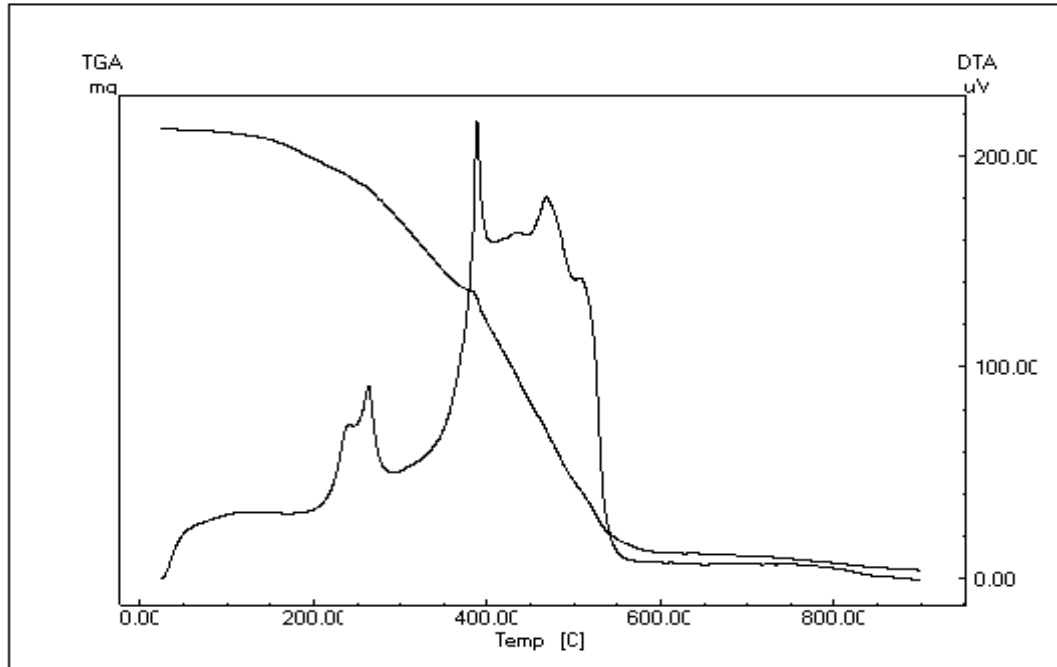
Şekil 3.10. (L_1Fe) Kompleksinin UV-vis spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

663 = $d \rightarrow d$

284 = $\pi \rightarrow \pi^*$

358 = $n \rightarrow \pi^*$

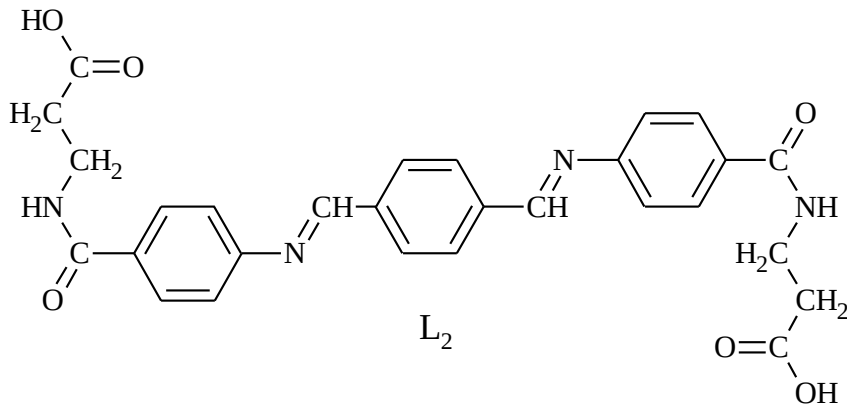


Şekil 3.11. (L_1Fe) Kompleksinin TGA/DTA Termogramı

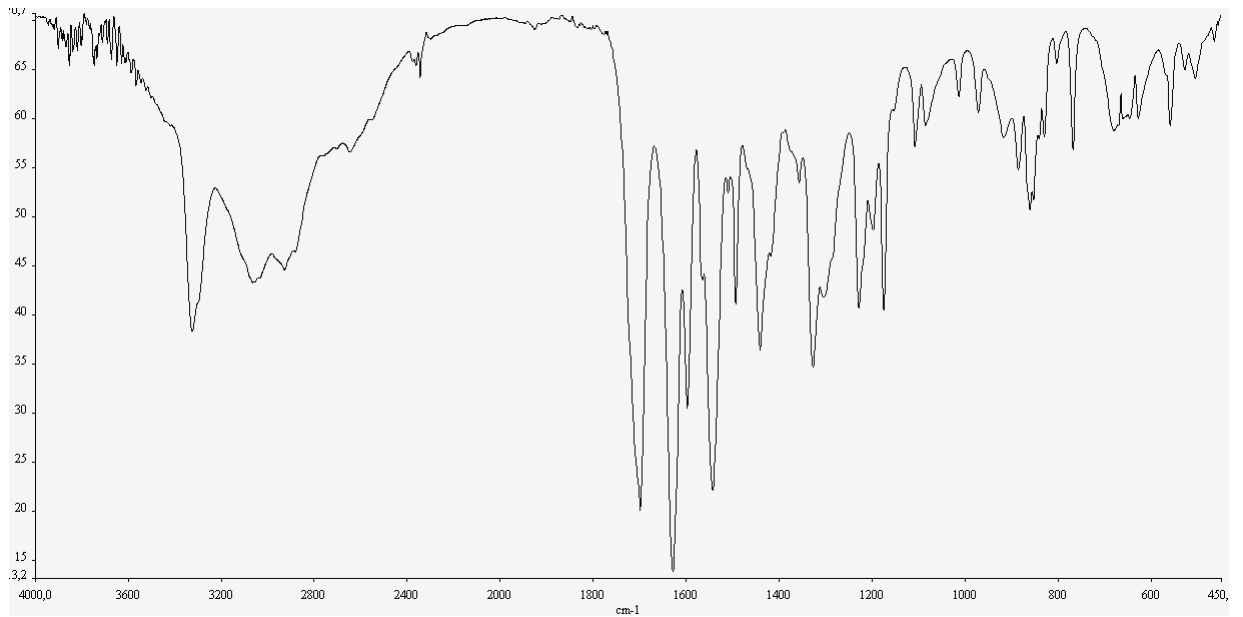
(L₁Fe) Kompleksinin Termogravimetrik Analiz Sonuçları

(L₁Fe) kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde yaklaşık 80 °C civarında bozunmanın başladığı görülmektedir. 200 °C civarında teorik % 8.09, deneysel % 7.69'luk kütle kaybı yapıda toplam 3 mol kristal suya karşılık gelmektedir. Yapıdaki kristal suyunun olduğunu elementel analiz sonuçları da desteklemektedir.

3.4. (L₂) Ligandının Karakterizasyonu



Şekil 3.12. (L₂) Ligandı



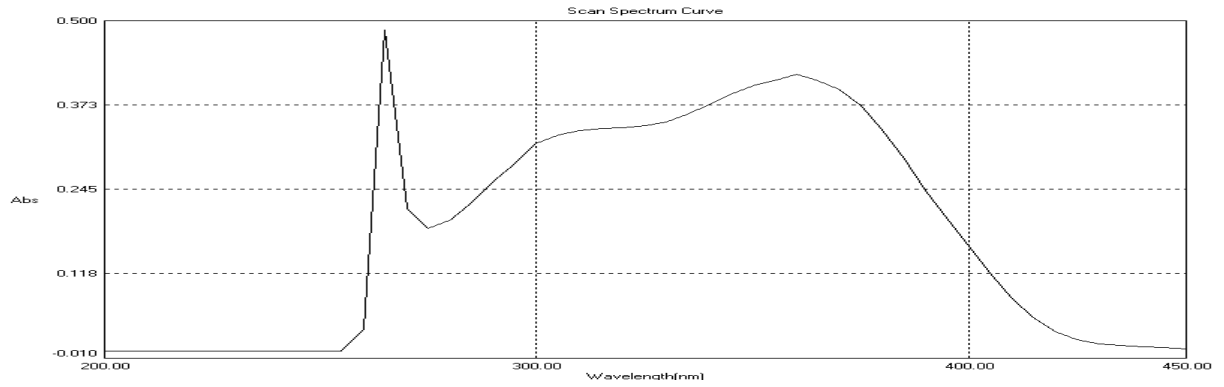
Şekil 3.13. (L₂) Ligandının IR spektrumu (KBr)

Tablo 3.7. (L₂) Ligandın IR spektrum sonuçları (KBr)

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3325	$\nu(\text{N-H})$
3064	$\nu(\text{C-H})_{\text{aromatik}}$
2923	$\nu(\text{C-H})_{\text{alifatik}}$
1698	$\nu(\text{C=O})_{\text{COOH}}$
1624	$\nu(\text{C=O})_{\text{N-C=O}}$
1599	$\nu(\text{N-H})$
1543	$\nu(\text{C=N})$

Tablo 3.8. (L₂) Ligandın ¹H-NMR spektrum verileri

ppm	Proton
2.92	CH ₂ (2H, t)
3.66	NCH ₂ (2H, q)
7.43	H-b (2H, d)
8.12	H-c (2H, d)
8.24	H-e (2H, s)
8.63	CONH (1H, t)
8.86	CH=N (1H, s)
12.60	COOH (1H, b)



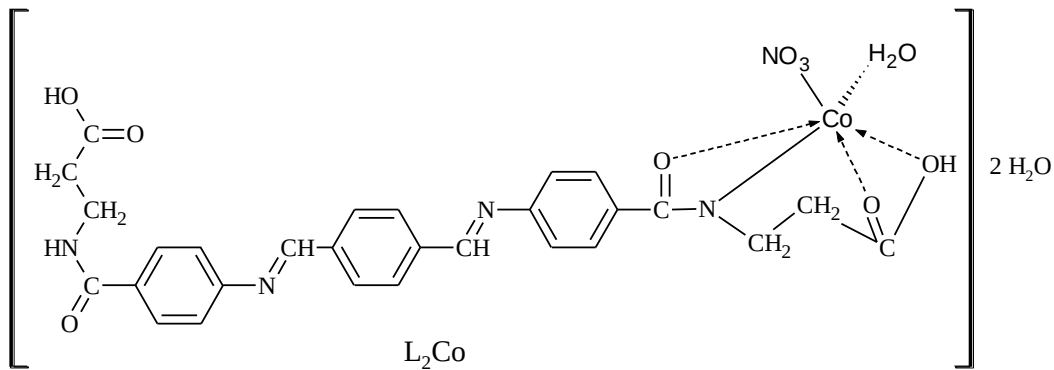
Şekil 3.14. (L_2) Ligandının UV-vis spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

$$313 = \pi \rightarrow \pi^*$$

$$360 = n \rightarrow \pi^*$$

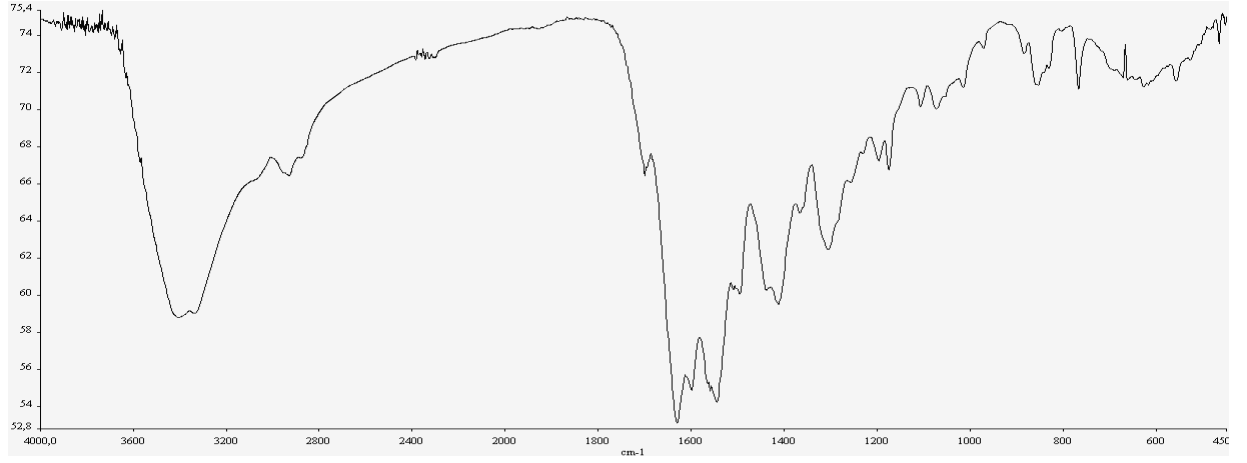
3.5. (L_2Co) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 3.15. (L_2Co) Kompleksi

Tablo 3.9. (L_2Co) Kompleksinin Element Analiz Sonuçları.

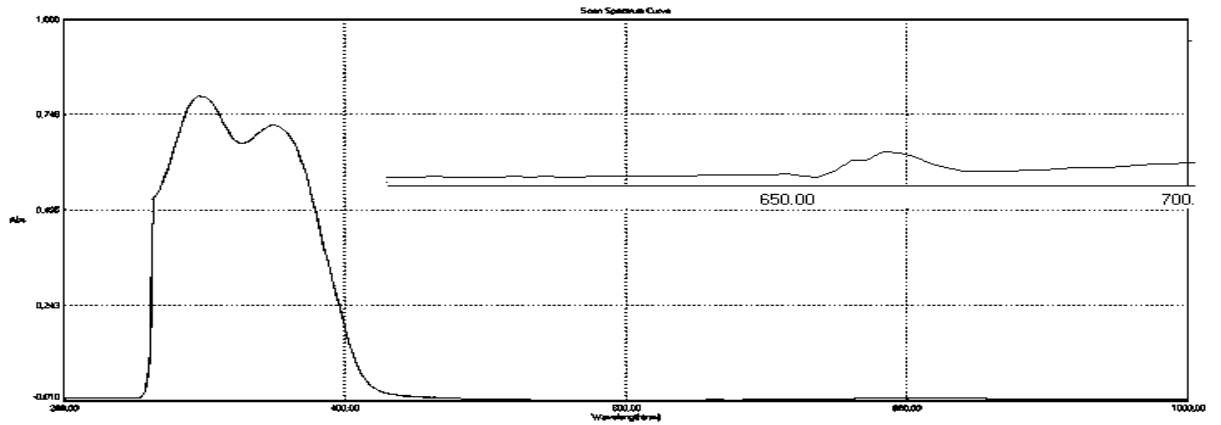
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	49.95	3.19	9.35
Deneyisel	48.80	4.47	10.10



Şekil 3.16. (L₂Co) Kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 3.10. (L₂Co) Kompleksinin IR spektrum sonuçları (KBr)

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3331	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
2924	$\nu(\text{C-H})_{\text{alifatik}}$
1630	$\nu(\text{C=O})_{\text{COOH}}$
1547	$\nu(\text{C=O})_{\text{N-C=O}}$
1599	$\nu(\text{N-H})$
1547	$\nu(\text{C=N})$
535	M-N
517	M-O



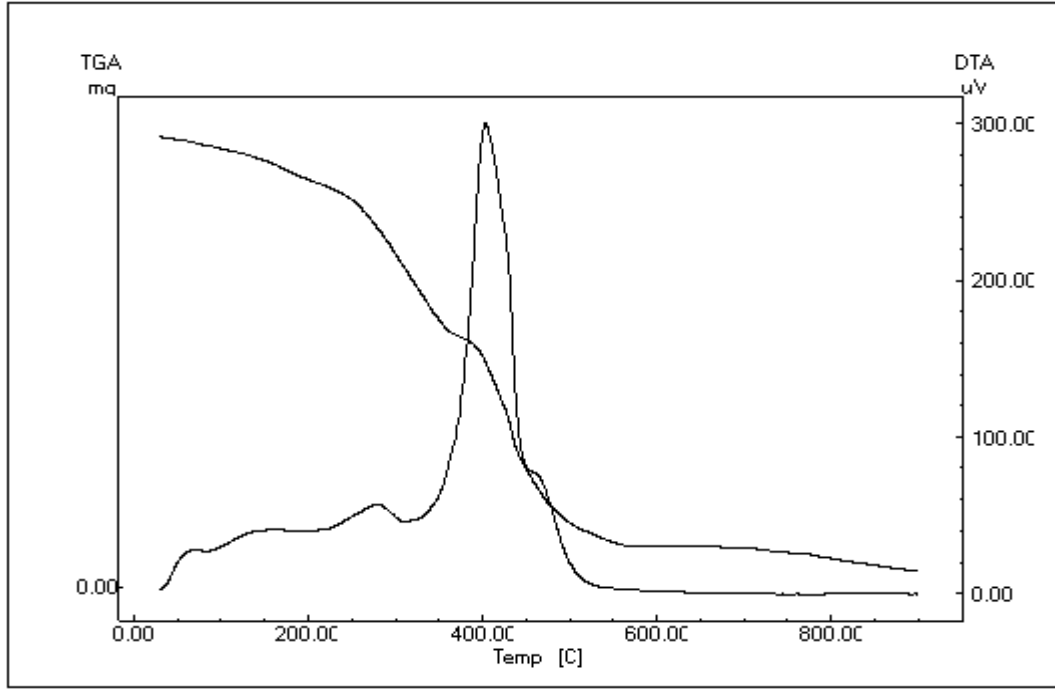
Şekil 3.17. (L₂Co) Kompleksinin UV-vis spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

662 = $d \rightarrow d$

296 = $\pi \rightarrow \pi^*$

350 = $n \rightarrow \pi^*$

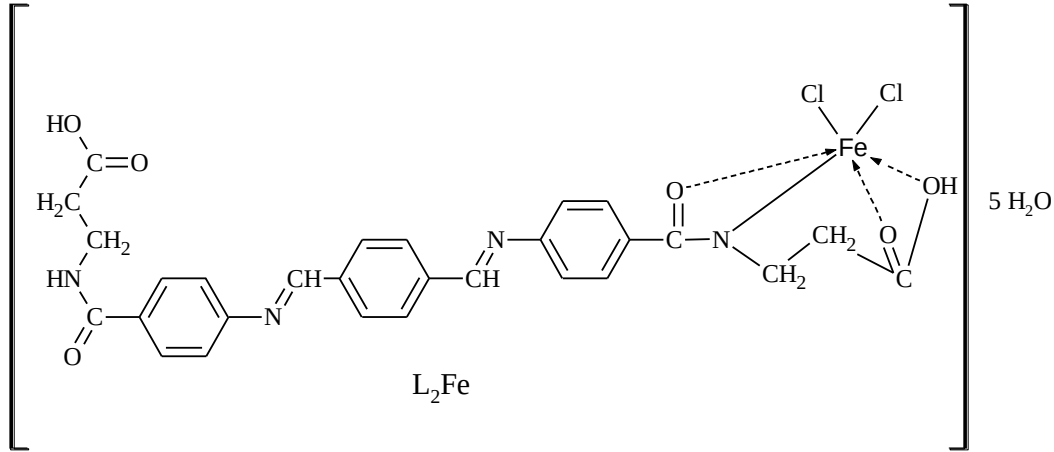


Şekil 3.18. (L₂Co) Kompleksinin TGA/DTA Termogramı

(L₂Co) Kompleksinin Termogravimetrik Analiz Sonuçları

(L₂Co) kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde 25-165 °C aralığında iki basamakta bozunma olmaktadır. Teorik % 8.04, deneysel % 7.69'luk kütle kaybı yapıda toplam 2 mol kristal ve 1 mol koordinasyon suyuna karşılık gelmektedir. Yapıdaki kristal ve koordinasyon suyunun olduğunu elementel analiz sonuçları da desteklemektedir

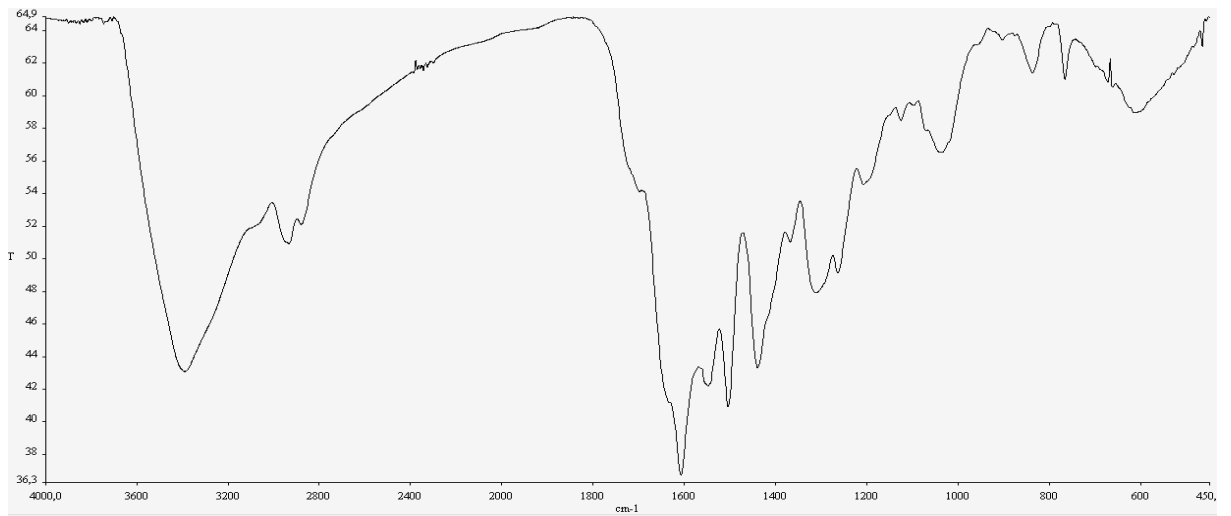
3.6. (L₂Fe) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 3.19. (L₂Fe) Kompleksi

Tablo 3.11. (L₂Fe) Kompleksinin Element Analiz Sonuçları.

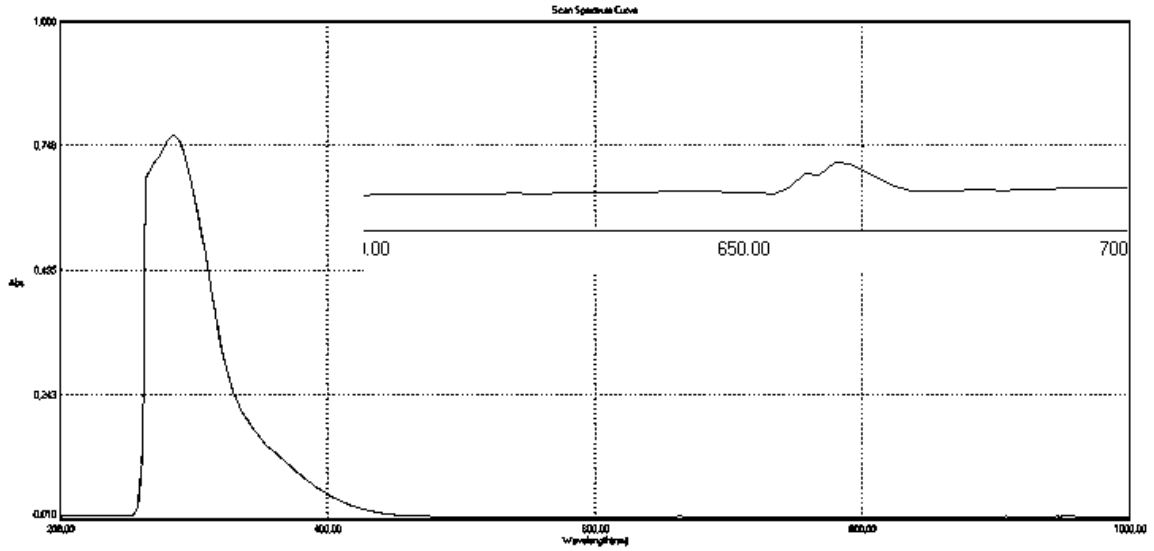
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	45.96	4.92	7.66
Deneysel	46.05	3.83	5.99



Şekil 3.20. (L₂Fe) Kompleksinin IR spektrumu (KBr)

Tablo 3.12. (L₂Fe) Kompleksinin IR spektrum sonuçları (KBr)

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup Titreşim türü (KBr disk)
3390	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
2933	$\nu(\text{C-H})_{\text{alifatik}}$
1634	$\nu(\text{C=O})_{\text{COOH}}$
1605	$\nu(\text{C=O})_{\text{N-C=O}}$
1547	$\nu(\text{C=N})$
536	M-N
516	M-O



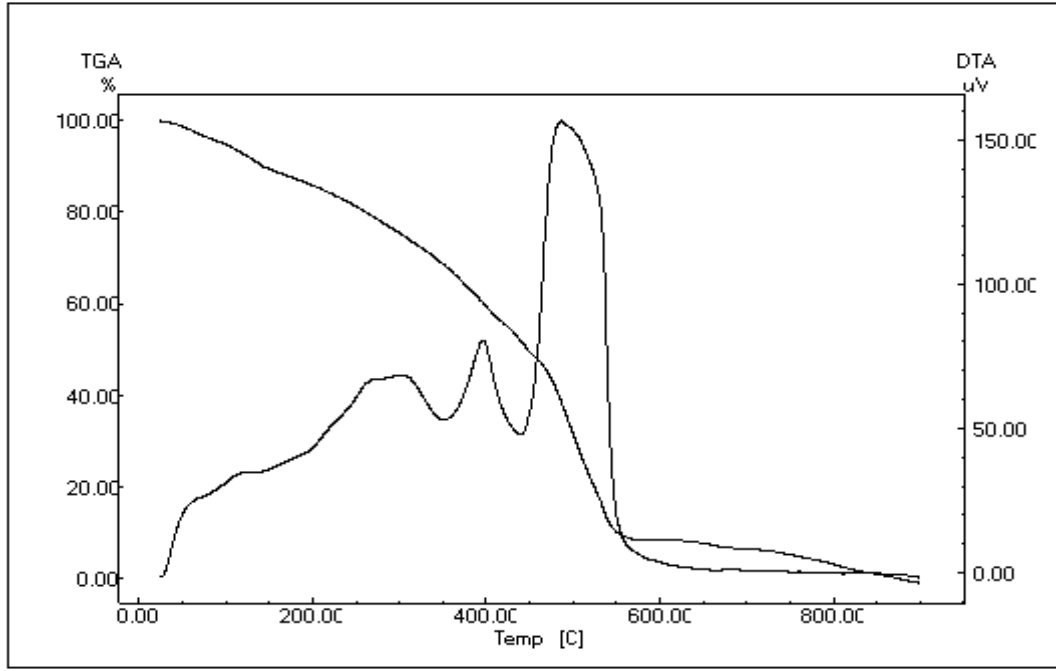
Şekil 3.21. (L₂Fe) Kompleksinin UV-vis spektrumu

UV-Vis. Spektrum Sonuçları (DMSO, nm):

663 = $d \rightarrow d$

284 = $\pi \rightarrow \pi^*$

359 = $n \rightarrow \pi^*$



Şekil 3.22. (L₂Fe) Kompleksinin TGA/DTA Termogramı

(L₂Fe) Kompleksinin Termogravimetrik Analiz Sonuçları

(L₂Fe) kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde yaklaşık 25-182 °C aralığında bozunmanın olduğu görülmektedir. Teorik % 12.30, deneysel % 12.30'luk kütle kaybı yapıda toplam 5 mol kristal suya karşılık gelmektedir. Yapıdaki kristal suyunun olduğunu elementel analiz sonuçları da desteklemektedir.

4. TARTIŞMA

Elde edilen komplekslerin yapıları IR, elementel analiz, manyetik süsebtibilite, UV-Vis, termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

Komplekslerin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi için IR spektroskopisinden faydalanıldı. Bu yöntem ile ligand ve komplekslere ait karakteristik titreşim bandları tespit edildi. (L_1) ligandının IR spektrumu incelendiğinde; 3315 cm^{-1} 'de $\nu(\text{N-H})$, 3077 cm^{-1} 'de aromatik $\nu(\text{C-H})$, 2925 cm^{-1} 'de alifatik $\nu(\text{C-H})$, 1708 cm^{-1} 'de asidik $\nu(\text{C=O})$, 1641 cm^{-1} 'de CON grubuna ait $\nu(\text{C=O})$, 1592 cm^{-1} 'de $\nu(\text{N-H})$ ve 1543 cm^{-1} 'de $\nu(\text{C=N})$ gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenmiştir [97].

($L_1\text{Co}$) kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; (L_1) ligandından farklı olarak 3412 cm^{-1} 'de $\nu(\text{H}_2\text{O})$ piki gözlenmiştir. (L_1) ligandında 1708 cm^{-1} 'de gözlenen asidik $\nu(\text{C=O})$ grubuna ait pik, ($L_1\text{Co}$) kompleksinde 1692 cm^{-1} 'e kaymıştır. Yine liganda 1641 cm^{-1} 'de gözlenen (CON) grubundaki $\nu(\text{C=O})$ piki ($L_1\text{Co}$) kompleksinde 1594 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu durum koordinasyonların (C=O) grupları üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca (L_1) ligandında 3315 cm^{-1} 'de gözlenen ve $\nu(\text{N-H})$ pikinin komplekste gözlenmemesi metalin azot atomu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir [97].

($L_1\text{Co}$) kompleksinin manyetik süsebtibilite ölçümlerinde; manyetik momentlerin denel bulgularıyla merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayılarına göre hesaplanan manyetik momentler karşılaştırılmış ve metal iyonlarının şelat halkası içerisinde geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen manyetik süsebtibilite değerleri ($L_1\text{Co}$) kompleksinin oktahedral yapıda olduğunu göstermektedir. ($L_1\text{Co}$) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.52 B.M. olarak ölçülmüştür. ($L_1\text{Co}$) kompleksi için bulunan değer teorik μ_{eff} değeri ile uyumlu olup eşleşmemiş üç elektrona karşılık gelmektedir.

($L_1\text{Co}$) kompleksinin UV-Vis spektrumunda 662 nm 'de $d \rightarrow d$ geçişleri ile 348 nm 'de $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlemlendi.

Elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında yapının oktahedral olduğu görülmektedir [97].

(L₁Co) kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde; 25-121 °C aralığında iki basamakta bozunma olmaktadır. Teorik % 8.17, deneysel % 7.69 kütle kaybı yapıda toplam 2 mol kristal ve 1 mol koordinasyon suyuna karşılık gelmektedir. Yapıdaki kristal ve koordinasyon suyunun olduğunu elementel analiz sonuçları da desteklemektedir.

(L₁Fe) kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; (L₁) ligandından farklı olarak 3386 cm⁻¹'de $\nu(\text{H}_2\text{O})$ piki gözlenmiştir. (L₁) ligandında 1708 cm⁻¹'de gözlenen asidik $\nu(\text{C}=\text{O})$ grubuna ait pik (L₁Fe) kompleksinde 1698 cm⁻¹'e kaymıştır. Yine ligandda 1641 cm⁻¹'de gözlenen (CON) grubundaki $\nu(\text{C}=\text{O})$ piki (L₁Fe) kompleksinde 1602 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bu durum koordinasyonların (C=O) grupları üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca (L₁) ligandında 3315 cm⁻¹'de gözlenen ve $\nu(\text{N-H})$ pikinin komplekste gözlenmemesi metalin azot atomu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir [97].

(L₁Fe) kompleksinin manyetik süsseptibilite ölçümlerinde; manyetik momentlerin denel bulgularıyla merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayılarına göre hesaplanan manyetik momentler karşılaştırılmış ve metal iyonlarının şelat halkası içerisinde geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen manyetik süsseptibilite değerleri (L₁Fe) kompleksinin oktahedral yapıda olduğunu göstermektedir. (L₁Fe) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 5.12 B.M. olarak ölçülmüştür. (L₁Fe) kompleksi için bulunan değer teorik μ_{eff} değeri ile uyumlu olup eşleşmemiş beş elektrona karşılık gelmektedir.

(L₁Fe) kompleksinin UV-Vis spektrumunda 663 nm'de d→d geçişleri ile 358 nm'de $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlemlendi.

Elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında yapının oktahedral olduğu görülmektedir [97].

(L₁Fe) kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde; 200 °C civarında teorik % 8.09, deneysel % 7.69'luk kütle kaybı yapıda toplam 3 mol kristal suya karşılık gelmektedir. TGA eğrisinde gözlenen bu kayıplar yapıdaki kristal suyunun olduğunu gösteren elementel analiz sonuçlarını desteklemektedir.

(L₂) ligandının IR spektrumu incelendiğinde; 3325 cm⁻¹'de $\nu(\text{N-H})$, 3064 cm⁻¹'de aromatik $\nu(\text{C-H})$, 2923 cm⁻¹'de alifatik $\nu(\text{C-H})$, 1698 cm⁻¹'de asidik $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1624 cm⁻¹'de CON grubuna ait $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1599 cm⁻¹'de $\nu(\text{N-H})$ ve 1543 cm⁻¹'de (C=N) gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenmiştir [97].

(L₂Co) kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; (L₂) ligandından farklı olarak 3331 cm⁻¹'de $\nu(\text{H}_2\text{O})$ piki gözlenmiştir. (L₂) ligandında 1698 cm⁻¹'de gözlenen asidik $\nu(\text{C}=\text{O})$ grubuna ait pik (L₂Co) kompleksinde 1630 cm⁻¹'e kaymıştır. Yine liganda 1624 cm⁻¹'de gözlenen (CON) grubundaki $\nu(\text{C}=\text{O})$ piki (L₂Co) kompleksinde 1547 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bu durum koordinasyonların (C=O) grupları üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca (L₂) ligandında 3325 cm⁻¹'de gözlenen ve $\nu(\text{N-H})$ pikinin komplekste gözlenmemesi metalin azot atomu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir [97].

(L₂Co) kompleksinin manyetik süsseptibilite ölçümlerinde; manyetik momentlerin denel bulgularıyla merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayılarına göre hesaplanan manyetik momentler karşılaştırılmış ve metal iyonlarının şelat halkası içerisinde geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen manyetik süsseptibilite değerleri (L₂Co) kompleksinin oktahedral yapıda olduğunu göstermektedir. (L₂Co) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.41 B.M. olarak ölçülmüştür. (L₂Co) kompleksi için bulunan değer teorik μ_{eff} değeri ile uyumlu olup eşleşmemiş üç elektrona karşılık gelmektedir.

(L₂Co) kompleksinin UV-Vis spektrumunda 662 nm'de d→d geçişleri ile 350 nm'de n→ π^* geçişleri gözlemlendi.

Elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında yapının oktahedral olduğu görülmektedir [97].

(L₂Co) kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde; 25-165 °C aralığında iki basamakta bozunma olduğu görülmektedir. Teorik % 8.04, deneysel % 7.69 kütle kaybı yapıda toplam 2 mol kristal ve 1 mol koordinasyon suyuna karşılık gelmektedir. Yapıdaki kristal ve koordinasyon suyunun olduğunu elementel analiz sonuçları da desteklemektedir.

(L₂Fe) kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde; (L₂) ligandından farklı olarak 3390 cm⁻¹'de $\nu(\text{H}_2\text{O})$ piki gözlenmiştir. (L₂) ligandında 1698 cm⁻¹'de gözlenen asidik $\nu(\text{C}=\text{O})$ grubuna ait pik (L₂Fe) kompleksinde 1634 cm⁻¹'de görülmektedir. Yine liganda 1624 cm⁻¹'de gözlenen (CON) grubundaki $\nu(\text{C}=\text{O})$ piki (L₂Fe) kompleksinde 1605 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bu durum koordinasyonların $\nu(\text{C}=\text{O})$ grupları üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca (L₂) ligandında 3325 cm⁻¹'de gözlenen ve $\nu(\text{N-H})$ pikinin komplekste gözlenmemesi metalin azot atomu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir [97].

(L₂Fe) kompleksinin manyetik süsseptibilite ölçümlerinde; manyetik momentlerin denel bulgularıyla merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayılarına göre hesaplanan manyetik momentler karşılaştırılmış ve metal iyonlarının şelat halkası içerisinde geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen manyetik süsseptibilite değerleri (L₂Fe) kompleksinin oktahedral yapıda olduğunu göstermektedir. (L₂Fe) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 5.33 B.M. olarak ölçülmüştür. (L₂Fe) kompleksi için bulunan değer teorik μ_{eff} değeri ile uyumlu olup eşleşmemiş beş elektrona karşılık gelmektedir.

(L₂Fe) kompleksinin UV-Vis spektrumunda 659 nm’de d→d geçişleri ile 359 nm’de n→ π^* geçişleri gözlemlendi.

Elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında yapının oktahedral olduğu görülmektedir [97].

(L₂Fe) kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde; yaklaşık 25-182 °C aralığında bozunmanın olduğu görülmektedir. Teorik % 12.30, deneysel % 12.30’luk kütle kaybı yapıda toplam beş mol kristal suya karşılık gelmektedir. TGA eğrisinde gözlenen bu kayıplar yapıdaki kristal suyunun olduğunu gösteren elementel analiz sonuçlarını desteklemektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Schiff, H., 1869. *Ann Chem* 15,193-200.
- [2] Selçuk S., 2010 Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- [3] Brown. W.H., 1995 *Organic Chemistry*. Saunders College Publishing., 674-675.
- [4] Beyer, H., 1980, *Lendburch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, 18 Auflage 174-175 Stuttgart.
- [5] Atakol, O., *Anakara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, 9-12 Ankara.
- [6] Şenyüz N., 2008. Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun.
- [7] Us, Ş., 2006. Çok Dişli Ligantların Yeni Kordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Bazı Fiziksel özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek lisans Tezi. *S.İ.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş.
- [8] Dumrul, H., 2009. Yüksek lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- [9] Fessenden, R.J., Fessenden, J., 2001. *Organik Kimya*, 6. Baskı, İstanbul.
- [10] Bilman, J.H., Tai, K.M., 1958. Reduction of Schiff bases, II. Benzhydrylamines and Structurally Related Compounds, *J.Org. Chem.* 23,535-539.
- [11] Patai S., 1970 *The Chemistry of Carbon Nitrogen double bond group*. London.
- [12] Paşa S., 2010 Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır.
- [13] Gavranic, M., Kaitner, B., Mestrovic E., 1996, *J. Chem Crystallogr*, 26,23-28.
- [14] Çelebier, M., 2004 Schiff Bazlarının Organokalay (IV) Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik olarak İncelenmeleri Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- [15] Kale, C., 2004 ON Tipindeki Schiff Bazlarının Susuz Çözücülerde Bazı Elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- [16] Eski, P., 2010 Yüksek Lisans Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon

- [17] Küçükdumlu, A., Bazı Oksim ve Schiff Bazları ile Metal Komplekslerin İncelenmesi Doktora Tezi, *K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.
- [18] Reddeilen, G., 1910 Die Katalytische Wirkungsweise des Zinchlorids bei der Kondensation Aromatischer Ketone mit Aminen, *Chem Ber*, 43; 2476.
- [19] Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E., Tsumaki, T., 1932. Thcylische orthokondesierte Nebenvalenzringe, *Annalen Der Chemie*, 492,81-127.
- [20] Pratt, E.F. Kamlet, M.J., 1961. Reaction rates by distillation IX the condensation of Anilines with benzaldehydes. *J Org Chem.*, 26; 4029-4032
- [21] Öztürk, N.S., 1998. Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- [22] Gürol, İ., 2004. Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü, *Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze.
- [23] Zishen, W., Zigi, G., Zhenhuan, Y., Synth React Inorg Met. Org Chem 1990;3:335.
- [24] Teleb, S.M., Sadeek, S.A., Nour, E.M., *Spectroscopic Letters*, 1993;1:169
- [25] Yeap, G.Y., Ha, S.T., Ishizawa, N., 2003. Synthesis, Crystal Structure and spectrascopic study of para substituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines. *Journal of Molecular structure*, 658;1-2:87-99.
- [26] Serin, S., Gök, Y., 1988 Hidroksi Schiff bazı metal Komplekslerinin Tekstil boyamacılığında kullanılabilirliğinin incelenmesi. *T. Kimya*, 12;325-331.
- [27] Demirmencioğlu, S.M., 2010 Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- [28] Zeishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y., Changhai, H., 1987. XXV International Conference on Coordination Chemistry, *Book of Abstracts*, 663.
- [29] Dığrak, M., Selvi, S., Ahmedov, M.A. ve Bağcı, E., 1997. 1,5-dien-3ol'lerin antimikrobiyal etkilerinin incelenmesi. *XII. Ulusal Kimya Kongresi*, Y.Y. Üniversitesi Fen-Edeiyat Fakültesi Kimya Bölümü Kongre Özetleri Kitabı. Van.
- [30] Öztürk, N.S., 1998. Doktora Tezi. *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. İstanbul.
- [31] Ansell, B.A., 1982. *ADIS*, Healt Science Pres., 186.
- [32] Erturan, S., Yalçın M., Cankurtaran H., Kunt G., 1997. *XL Kimya Kongresi* 494.
- [33] Sharma, P.K., Dubey, S.N., 2002. Synthesis and Structural Studis of iron (II) Complexes with N-Salicylidene-and N-(2-hydroxy-1-naphthylidene) amino acids. *Ind. J. Chem.*, 33A;1113-1115.

- [34] Ayhan, N., Hulusi, P.U., Gürlü V., *Lise 3 Kimya Kitabı*, Zambak Yay. İstanbul.
- [35] Konuk, M., Liman, R., 2012. Aminoasitler
<http://www2.aku.edu.tr/~mkonuk/aasitler.pdf>
- [36] Atıcı, O., Ayar, Y., 2002, *Organik Kimye Temel Ders Kitabı* MEB yay.
- [37] Polat, R., Arık, A., Ülker, N., 2000. *Kimya Lise 3*. Oran Yay. İstanbul.
- [38] Pişkin, N., 2011 Yüksek Lisan Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- [39] Ikawa, M., Snell, E.E., Benzene Analogs of Pyridoxal. The Reactions of 4-Nitrosalicylaldehyde with Amino Acid, *J. Am. Chem Soc.* 76:653-655.
- [40] Lehninger, A., Nelson, D.L., Mcox, M., 1993, *Principles of Biochem*, Second Edition Worth Publisher, Inc USA.
- [41] Heinert, D., Martell, A.E., 1962. Pyridoxine and Pyridoxal Analogs V. Syntheses and Infrared Spectra of Schiff Bases, *Org. and Biol Chem* 84:3257-3263.
- [42] Sarı N., 1999, Bazı Heterosiklik Aldehitler ile Aminoasitlerden Yeni Schiff Bazlarının ve Cu(II), Ni(II) komplekslerinin sentezlenmesi ve Yapılarının Aydınlatılması, *G.Ü.F.B. Enstitüsü*, Doktora Tezi,
- [43] Heinert, D., Martell, A.E., 1963, Pyridoxine and Pyridoxal Analog. VI Electronic Absorption Spectra of Schiff Bases. *J. Am. Chem. Soc.* 85: 183-188.
- [44] Figgi, BN., Lewis, J. 1964. *Progr Inorg Chem* 6:37-157.
- [45] Snell, E.E., Metzler, D.E., 1968, *Pyridoxal catalysis, enzymes and model Systems* Interscience Newyork.
- [46] Holm, R.H. Everett, G.W., 1966. Chekravarty A. Prog Metal Complexes of Schiff bases and β -ketoamines, *Inorg Chem*, 7: 83-214.
- [47] Metzler, D.E., Snell, E.E., 1952. Some transamination reactions involving vitamin B₆, *J Am Chem Soc* 74:979.
- [48] Metzler, D.E., Ikawa, M., Snell, E.E., 1954. A general mechanism for vitamin B₆ catalysed reactions., *J. Am Chem Soc* 76:648.
- [49] Du Preez, J. Gerber, T.I.A Fourie, P.J., Van Wyk, A.J. 1984. The Chemistry of rhenium and technetium. Part II Schiff J. Coord. Chem 13: 173-178.
- [50] Kong, D., Zhang, X., Zhu, Q., Xie Y., 1998. Synthesis Characterization and antitumor activities of amino acid Schiff bases and their lanthanide Complexes, *I. Zhongguo Yaowu Huaxue Zazhi*, 8: 245-249.

- [51] Demirhan, F., 1997. Reactions of Tin (IV) Tetrachloride with some Transition Metal Ion Schiff base Complexes, Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* İzmir.
- [52] Bıçak, N., 1980. 1,2-Asenofteyion'un Primer Aminlerle ve Metal İyonların varlığındaki Reaksiyonları Doktora Tezi, İ.T.Ü, Kimya Fakültesi, İstanbul.
- [53] Mokhles, M., 2001 Spectroscopic Characterization of some tetradentate Schiff Bases And their Complexes with Ni(II), Cu(II) and Zn(II) *J. of the Chinese Chem Society* 48; 153-158.
- [54] Viswanathamuth, P. Dharmaraj, N., Anuradha, S. And Natarajan, K., 1998, Ruthenium (III) Complexes with tetradentate Schiff Bases Containing Triphenylphosphine or Triphenylarsine *Transition Met. Chem* 23,337-341.
- [55] Maurya, R.C., Patael, P. Rajput., 2003 Synthesis and Characterization of N-(O-Vanilinidene)-p-anisidine and N,N'-bis(O-Vanilinidene) ethylenediamine and Their Metal Complexes. *Synthesis and Reactivity in inorganic and Metal-Organic Chemistry* 33, 55: 817-836
- [56] Yu, Y.Y., 2006, [6,6'-Dimethoxy-2,2'-(Ethane-1,2, Diylbis(Nitrilomethylidyne) Diphenolato] Nickel (II) Chloroform Solvate. *Acta Cryst* 62-948-949.
- [57] Jing, B., Li L., Wang, D., Xu, T., Guo, X., 2005, Aqua [N, N'-Ethylenebis-(o-vanillylideniminato-K²N,O)]-oxovanadium (IV) monohydrate. *Acta Cryst*, 61: 2244-2246
- [58] Donnelly, T. H. 1996. The origins of use of antioxidants in foods. *J. Of Chemical Education*, 73, 2, 158-162.
- [59] Klayman, D.L., Scovill, J.P., Bartosevich, J.F. and Bruce, J. 1983. *J. Med. Chem*, 26-35.
- [60] Scovill, J.P., Klayman, D.L, Lambos, C., Childs, G.E. and Nortsch, J.P. 1984. *J. Med. Chem*, 27-87.
- [61] Grabaric, Z. 1993. *Anal. Letter* 26(11), 2455-2
- [62] Datta, S., Banerjee, P., Banerjee, R.D., Sarkar, G.M., Saha, S.K., Dey, K., Maiti, R.K., Sen, S.K. and Bhar J.K. 1982. Antimicrobial, insect sterilizing and ovicidal activity of some oxo-vanadium(IV) and oxo-vanadium(V) complexes. *Agents Actions*. 12(4), 543-51.
- [63] Rao, N.S. and Reddy, M.G. 1990. Studies on the synthesis, characterisation and antimicrobial activity of new Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of Schiff base derived from ninhydrin and glycine. *Biol. Met.*, 3(1),19-23.
- [64] Kim, C. and Yoong-He, L. 1992. Synthesis and evaluation of uracil-6 - carboxaldehyde Schiff bases as potential antitumor agents, *Korean J. of Med. Chem.*, 2(1).

- [65] Sharma, P. K. and Dubey, S. N. 2002. Synthesis and structural studies of iron (II) complexes with N-salicylidene- and N-(2-hydroxy-1-naphthylidene) amino acids. *Ind. J. Chem.*, 33A, 1113-1115
- [66] Fioravanti, R., Biava, M., Donnarumma, S., Porretta, G.C., Simonetti, N., Villa, A., Porta-Puglia, A., Deidda, D., Mualla, C. and Pompei, R. 1996. Synthesis and microbiological evaluations of (N-heteroaryl) arylmethanamines and their Schiff bases. *Farmaco*, 51(10), 643-52.
- [67] Dıǧrak, M., Selvi, S., Ahmedov, M.A. ve Baǧcı, E. 1997. 1,5-dien-3ol'lerin antimikrobiyal etkilerinin incelenmesi. *XII. Ulusal Kimya Kongresi*, Y.Y Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Kongre Özetler Kitabı, 677 s., Van
- [68] Pandeya, S.N, Sriram, D., Nath, G. and DeClercq, E. 1999. Synthesis, antibacterial antifungal and anti-HIV activities of Schiff and Mannich bases derived from isatin derivatives and N-[4-4'-chlorophenyl]thiazol-2-yl] thiosemicarbazide *Eur. J. Pharm Sci*, 9(1), 25-31.
- [69] Chohan, Z.H., Rau, A., Noreen, S., Scozzafava, A. and Supuran, C.T. 2002. Antibacterial cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) complexes of nicotinic acid derived Schiff bases. *J. Enzyme Inhib. Med Chem*, 17(2), 101-6.
- [70] Jianhua, W., Wen, L. and Yuanliang, W. 2003. The new Progress in the studies on antibacterial properties of Schiff bases and its metal complexes. *Taylor & Francis*, 178(12), 2563-2579.
- [71] Chohan, Z.H., Farooq, M.A., Scozzafava, A. and Supuran, C.T. 2002. Antibacterial Schiff bases of oxalyl-hydrazine/daimide incorporating pyrrolyl and salicylyl moieties and of their zinc(II) complexes. *J. Enzyme Inhib. Med Chem*, 17(1), 1-7.
- [72] Kelland, L.R., Barnard, C.F., Mellish, K.J., Jones, M., Goddard, P.M., Valenti M., Bryant, A., Murrer, B.A. and Harap, K.R. 1994. A novel trans-platinum coordination complex possessing in vitro and in vivo antitumor activity. *Cancer Res.* 54, 5618-5622
- [73] Tarafder, M.T.H., Saravanan, N., Ali, A.M., Kasbollah, A., Crouse, K.A. and Yih, K.Y. 2001. Some nitrogen sulfur compounds: Bondings and biological properties. *As. Pac. J. Mol. Biol. & Biotech.*, 9(1), 38-44.
- [74] Hearn, J. and Cynamon, H. Michael. 2003. Design and synthesis of antituberculars: preparation and evaluation against Mycobacterium tuberculosis of an isoniazid Schiff base. *The British Society for Antimicrobial Chemotherapy*, JAC 53(2).
- [75] Köksal, H., Dolaz, M., Tümer, M. and Srin, S. 2001. Copper (II), Cobalt (III), Nickel (II), Palladium (II) and Zinc (II) complexes of the Schiff Base Ligands derived from 2,6-diacetylpyridine and phthalaldehyde. *Synth React Inor Met-Org Chem*, 31(7), 1141-1162.
- [76] Rao, N.S. and Reddy, M.G. 1990. Studies on the synthesis, characterisation and antimicrobial activity of new Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of Schiff base derived from ninhydrin and glycine. *Biol. Met.*, 3(1), 19-23.

- [77] Raman, N. and Thangaraja, C. 2005. Synthesis, structural characterization, cyclic voltammetric and antibacterial studies of tetraaza 13-membered macrocyclic copper(II), nickel(II), cobalt(II) and zinc(II) complexes derived from the Schiff base 3-salicylidene -2,4-di (imino-4'-antipyrinyl) pentane and o- phenylenediamine. *Polish J. Chem.*, 79, 1123-1134.
- [78] Patel, V. K., Vasanwala, A. M. and Jejurkar, C. R. 1989. Synthesis of mixed Schiff base complexes of Cu (II) and Ni (II) and their spectral, magnetik and antifungal studies. *Indian Journal of Chemistry*, 28A, 719-721.
- [79] Kuduk, J. and Trynda, L. 1994. Impact of K₂PtCl₆ on the structure of human serum albumin and its binding ability of heme and bilirubin. *J. of Inorg. Biochem.*, 53, 4, 249-260.
- [80] Colacio E., Cuesta R., Ghazi M., Huertas M.A., Moreno J.M. and Navarrete A. 1997. *Inorg Chem*, 36, 1652-1656.
- [81] Yang, P. and Guo, M. 1999. *Coord. Chem. Rev.*, 185-186, 189-211.
- [82] Parekh, J., Inamdhar, P., Nair, R., Baluja, S. and Chanda, S. 2005. Synthesis and antibacterial activity of some Schiff bases derived from 4-aminobenzoic acid. *J. Serb. Chem. Soc.*, 70 (10), 1155–1161.
- [83] Ağlamış, A., 2010. N,O Tipi Schiff Bazı Ligandının Sentezi Karakterizasyonu Ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [84] 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, 116-120.
- [85] 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, 1-16.
- [86] 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, 495-502.
- [87] 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, 188-193.
- [88] Gül, M., Kaya, İ., 2004. Synthesis, Characterization and Thermal Degradation of Oligo-2-[(4-Fluorophenyl)imino methylene] Phenol and Some of Its Oligomermetal Complexes, *European Polymer Journal*, 40, 2025-2032.

- [89] Boča, M., Izakovič, M., Kickelbick, G., Valko, M., Renz, F., Fuess, H. and Matuzsná, K., 2005. Structure of the Copper (II) Perchlorate Complex with Schiff Base Ligand Containing Pyridine N-oxide Fragments and Propylene Bridges: Solvatochromic Effect, *Polyhedron*, 24, 1913-1921.
- [90] Özbülül, A., Mart, H., Tuncel, M. and Serin, S., 2006. A New Soluble Schiff Base Polymer with a Double Azomethine Group Synthesized by Oxidative Polycondensation, *Designed Monomers and Polymers*, 9, 169-179.
- [91] Golubev, N. S., Smirnov, S. N., Tolstoy, P. M., Sharif, S., Toney, M. D., Denisov, G. S. and Limbach, H. H., 2007. Observation by NMR of The Tautomerism of an Intramolecular OHOHN-Charge relay Chain in a Model Schiff Base, *Journal of Molecular Structure*, 844, 319-327.
- [92] Canpolat, E., Yazıcı, A. and Kaya, M., 2007. Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff-base Ligands (Part 10): Synthesis and Characterization of a New 4-Hydroxysalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime and Its Complexes with Co(II) Ni(II), Cu(II) and Zn(II), *Journal of Coordination Chemistry*, 60, 473-480.
- [93] Osowole, A.A., Kolawole, G.A. and Fagade, O.E., 2008. Synthesis, Characterization and Biological Studies on Unsymmetrical Schiff Base Complexes of Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II) and Adducts with 2,20-dipyridine and 1,10-phenanthroline, *Journal of Coordination Chemistry*, 61, 1046-1055.
- [94] Sönmez, M., Bayra, M.R. and Çeleb, M., 2009. Synthesis and Characterization of Heterocyclic Schiff Base and Its Complexes, *Journal of Coordination Chemistry*, 62, 2728-2735.
- [95] Kaya I., Vilayetoglu, A.R. and Mart, H. 2001. The synthesis and properties of oligosalicylaldehyde and its Schiff base oligomers. *Polymer*, 42; 4859–4865
- [96] Mart H., Yürük, H., Saçak, M., Muradoğlu, V. and Vilayetoğlu, A.R. 2004 The synthesis, characterization and thermal stability of oligo-4-hydroxybenzaldehyde. *Polymer Degradation and Stability*, 83; 395 –398.
- [97] Karagöz Genç, Z., Selçuk, S., Sandal, S., Çolak, N., Keser, S., Şekerci, M., Karatepe, M., 2014, Spectroscopic, antiproliferative and antiradical properties of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes with amino acid based Schiff bases, *Med. Chem. Res.*, 10, 23; 24769-2485.

ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında Elazığ'da doğdum. İlk, orta ve lise tahsilimi Elazığ'da yaptım. 1992 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girerek 1996 yılında mezun oldum. Aynı yıl F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansı kazandım. 1996 yılından bu güne kadar hem Milli Eğitim'e bağlı okullarda hem de özel okul ve dersanelerde idarecilik ve öğretmenlik yaptım. Halen Elazığ Merkez Anadolu Lisesi'nde Kimya öğretmenliği görevime devam etmekteyim. Evli ve iki çocuk babasıyım.

Hayati ORUÇ