



**NO TİPİ SCHIFF BAZI LİGANDININ SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU VE MONONÜKLEER
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak OĞUZHAN

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet KAYA

HAZİRAN - 2016

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

**NO TİPİ SCHIFF BAZI LİGANDININ SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU VE MONONÜKLEER
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak OĞUZHAN

(101117104)

**Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Anorganik Kimya**

Danışman: Prof. Dr. Mehmet KAYA

HAZİRAN- 2016

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

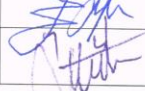
**NO TİPİ SCHIFF BAZI LİGANDININ SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU VE MONONÜKLEER
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak OĞUZHAN

(101117104)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 22/06/2016
Tezin Savunulduğu Tarih : 15/07/2016

Tez Danışmanı	Prof. Dr. Mehmet KAYA	
Üye	Prof.Dr. Erdal CANPOLAT	
Üye	Doç.Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK	

HAZİRAN- 2016

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın planlanmasında, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında yardım, hoşgörü ve desteklerini benden esirgemeyen, tezim boyunca bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan sayın hocam Prof. Dr. Mehmet KAYA'ya en içten teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca deneylerimin başladığı ilk günden itibaren bilgi, destek ve deneyimlerini benden esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Erdal CANPOLAT'a ve Arş. Görv. Hakan ŞAHAL'a teşekkürü bir borç biliyorum.

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (FÜBAP) tarafından FF. 14.02 nolu proje ile desteklenmiştir.

Burak OĞUZHAN
TEMmuz-2016

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ	VII
KISALTMALAR LİSTESİ	VIII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Schiff Bazları	2
2.2. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri	3
2.3. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri	4
2.4. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi	5
2.5. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması	6
2.5.1. Primer Aminden Meydana Gelen İminler	6
2.5.2. Hidroksil Aminden Meydana Gelen Oksimler(Oksi-İminler)	7
2.5.3. Diaminlerden Türeyenler	7
2.6. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri	8
2.6.1. Aldehit ve Ketonların Primer Aminlerle Reaksiyonundan	8
2.6.2. Aldehit ve Ketonların Amonyak İle Reaksiyonundan	9
2.6.3. Organometalik Bileşiklerin Nitrille Reaksiyonundan	9
2.6.4. Aminlerin Yükseltgenmesinden	10
2.6.5. Metal Amitlerin Reaksiyonundan	10
2.6.6. Fenollerin ve Fenol Eterlerin Nitrillerle Reaksiyonundan	11
2.6.7. Karbon Azot Bileşiklerinin İndirgenmesinden	11
2.6.8. Organometalik Bileşikler İle C=N Bağlı Bileşiklerin Reaksiyonundan	12
2.7. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması	13
2.8. Schiff Bazlarında pH'ın Etkisi	14
2.9. Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi	15
2.10. Schiff Bazlarında Tautomerizm	15
2.11. Schiff Bazların Reaksiyonları	16
2.12. Schiff Bazlarının Önemi	16
2.13. Schiff Bazı Metal Kompleksleri	17
2.13.1. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri	17
2.13.2. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması	18
2.13.2.1. N-O Tipi Schiff Bazları	18
2.13.2.2. O-N-O Tipi Ligand Kompleksleri	18
2.13.2.3. O-N-S Tipi Ligand Kompleksleri	19
2.13.2.4. N-N-O Tipi Ligand Kompleksleri	19
2.13.2.5. O-N-N-O Tipi Ligand Kompleksleri ;	20
2.13.2.6. N-N-N-N Tipi Ligand Kompleksleri ;	20
2.14. Karakterizasyonda Kullanılan Bazı Teknikler	20
2.14.1. Infrared Spektroskopisi (IR)	20
2.14.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	21

2.14.3. UV-Görünür Bölge Moleküler Spektroskopisi	21
2.14.4. Termal Analiz	22
2.14.5. Elementel Analiz	23
2.14.6. Manyetik Moment	23
2.15. Literatür Araştırması	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	31
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
3.3. Deneysel Kısım	32
3.3.1. Ligand (LH)'ın Sentezi	32
3.3.2. Co(L) ₂ 'nin Sentezi	32
3.3.3. Ni(L) ₂ 'nin Sentezi	33
3.3.4. Cu(L) ₂ 'nin Sentezi	33
3.3.5. Zn(L) ₂ 'nin Sentezi	34
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	35
4.1. 3-brom-5-klorsalisiliden-p-aminoasetofenonoksim Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu	35
KAYNAKLAR	45

ÖZET

Bu çalışmada, 3-brom-5-klorsalisilaldehit ile *p*-aminoasetofenonoksim'in reaksiyonundan 3-brom-5-klorsalisiliden-*p*-aminoasetofenon oksim (LH) ligandı hazırlandı. Bu Schiff bazı ligandı ile Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} asetatları reaksiyona sokularak Co(L)_2 , Ni(L)_2 , Cu(L)_2 ve Zn(L)_2 kompleksleri elde edildi. Schiff bazı ve komplekslerinin yapıları Elementel analiz, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, Uv, Manyetik Süsseptibilite ve Termogravimetrik analiz 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 tetrahedral yapıya sahip olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazları, geçiş metal kompleksleri.

SUMMARY

The Synthesis and Characterization of NO Type Schiff Base Ligand and Investigation of its Mononuclear Complexes

In this study, the ligand of 3-brom-5-chlorosalicyliden-*p*-iminoacetophenone oxime (LH) was prepared by the reaction of 3-brom-5-chlorosalicylaldehyde with *p*-aminoacetophenoneoxime. 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, ^{13}C -NMR, Uv, Magnetic Susceptibility 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 tetrahedral geometry.

Key Words: Schiff bases, transition metal complexes.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.1. LH ligandının IR spektrumu_____	35
Şekil 4.2. LH ligandının ¹ H-NMR spektrumu _____	36
Şekil 4.3. LH ligandının ¹³ C-NMR spektrumu_____	37
Şekil 4.4. Komplekslerin IR spektrumu _____	38
Şekil 4.5. Zn(L) ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu_____	39
Şekil 4.6. Zn(L) ₂ kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu _____	40
Şekil 4.7. Komplekslerin TGA termogramları_____	43

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1. LH ligandının karakteristik IR spektrum verileri	36
Tablo 4.2. LH ligandının ^1H -NMR spektrum verileri	37
Tablo 4.3. LH ligandının ^{13}C -NMR spektrum verileri	37
Tablo 4.4. LH ligandının elementel analiz verileri.....	37
Tablo 4.5. LH ligandının elektronik absorpsiyon verileri	38
Tablo 4.6. Komplekslerin karakteristik IR spektrum verileri.....	39
Tablo 4.7. $\text{Zn}(\text{L})_2$ kompleksinin ^1H -NMR spektrum verileri	40
Tablo 4.8. $\text{Zn}(\text{L})_2$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrum verileri	40
Tablo 4.9. Komplekslerin elementel analiz verileri	41
Tablo 4.10. Komplekslerin elektronik absorpsiyon verileri	42
Tablo 4.11. Komplekslerin manyetik süsseptibilite değerleri	42
Tablo 4.12. Komplekslerin TGA verileri	43

KISALTMALAR LİSTESİ

H₂O	: Su
DMF	: Dimetil Formamit
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DMSO-d₆	: Dötero Dimetil Sülfoksit
CDCl₃	: Dötero Kloroform
Arom	: Aromatik
Et₂O	: Dietil Eter
AcO	: Asetat
EtOH	: Etil Alkol
MeOH	: Metil Alkol
CHCl₃	: Kloroform
THF	: Tetrahidrofuran
Et₂AcO	: Etilasetat
EDTA	: Etilendiamin Tetra Asetikasit
IR	: İnfrared Spektroskopisi
¹³C-NMR	: Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
BM	: Bohr Magneton
L	: Ligand
M	: Metal
MA	: Molekül Ağırlığı
Vic	: Visinal
PVC	: Polivinil Klorür
DNA	: Doksiribo Nükleik Asit
KBr	: Potasyum Bromür

1. GİRİŞ

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalı koordinasyon kimyasıdır. Bunun en önemli nedeni ise koordinasyon bileşiklerinin geniş kullanım alanlarının bulunmasıdır [1].

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk bilimsel çalışmalar Alfred Werner tarafından yapılmıştır [1]. Werner'in koordinasyon bileşiklerini açıklamadaki başarısı, elektrolitik ayırma ve yapı ilkeleri kuramı uygulamasından kaynaklanmaktadır. Koordinasyon bileşikleri ile ilgili çalışmalar 1950 yılından itibaren daha da artmıştır. Özellikle koordinasyon bileşiklerinin; endüstride, tıpta, ilaç sanayisinde, polimer teknolojisinde, boya sanayisinde, biyolojik olayların açıklanmasında, suların sertliğinin giderilmesi gibi pek çok alanda kullanılması bu alana olan ilgiyi artırmıştır [1-6].

Schiff bazları koordinasyon kimyası alanında sıklıkla kullanılan ligand grubundandır. Bu bileşik grubu genellikle aldehit ve ketonların primer aminlerle kondenzasyonu sonucu oluşur. Kompleks hazırlamada Schiff bazları oldukça önemli ligandlardır. Bilinen ligandların sayısı oldukça fazla olmasına rağmen metal ile koordinasyona giren donör gruplar az sayıdadır. Bunların yaygın olarak üzerinde çalışılmış olanları azot, oksijen ve kükürttür [7].

Schiff bazlarının ve komplekslerinin pratik hayatımızdaki önemi gün geçtikçe artmaktadır. Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek birçok Schiff bazı bulunmuştur [8]. Schiff bazlarının geçiş metalleri ile yaptıkları komplekslerinin canlı organizmalardaki etkinliğinin tespit edilmesi bu bileşikler üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. B₁₂ vitamini, B₁₂ koenzimi, klorofil, hemoglobin gibi çeşitli porfirin sistemlerini içeren bileşikler bu uygulamalardan bazılarıdır. Ayrıca; elektronegatif atom ya da grup içeren Schiff bazı ligandlarının metal komplekslerinin biyolojik etkinliklerinin yüksek olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel etki gösterdiği, özellikle hidroksi grubu içeren Schiff bazları ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur [9]. Bazı Schiff bazlarının değişik uygulama alanları da bulunmaktadır. Örneğin, platin komplekslerinin antitümör aktivite gösterdiği [10], kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması ve taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanılığı [11], demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir [12].

2. GENEL BİLGİLER

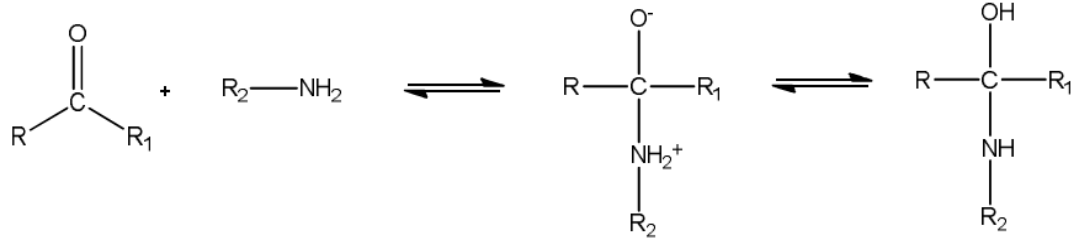
2.1. Schiff Bazları

Schiff bazları ilk olarak 1869 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiş [13] ve Pfeiffer tarafından 1933 yılında ligand olarak kullanılmıştır [14].

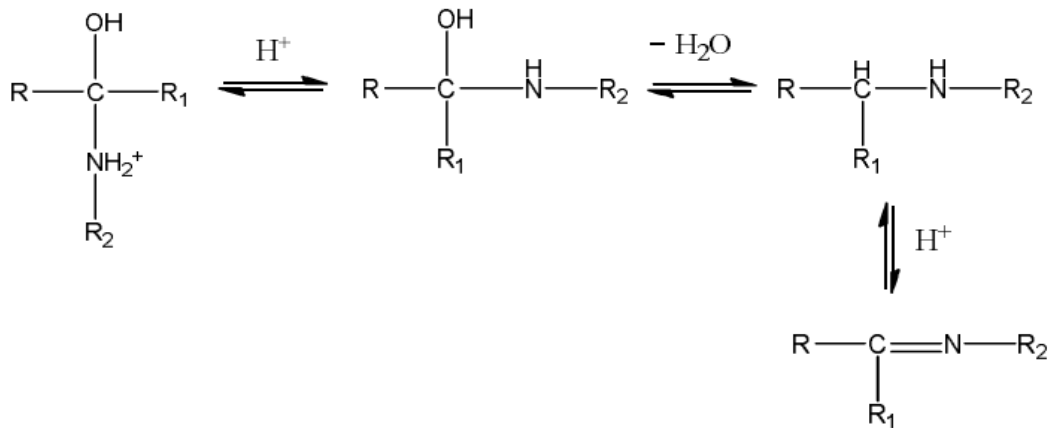
Schiff bazları aldehit veya ketonların primer aminlerle kondenzasyonundan elde edilen bileşiklerdir. Yapılarında C=N bulundurdıklarından dolayı “imin” yada “azometin” bileşikleri olarak adlandırılmaktadır. Schiff bazları, $R_1C=NR$ formülüyle gösterilmektedir. R ve R_1 alkil veya aril sübstitüentlerdir [15]. Aldehit ve ketonların miktarlarına ve yapılarına bağlı olarak çok çeşitli Schiff bazları elde etmek mümkündür.

Primer aminlerle aldehit ve keton gibi karbonil bileşiklerinin reaksiyonu sonucu Schiff bazı eldesinin iki ana basamaktan oluştuğu belirlenmiştir.

1. Katılma Basamağı



2. Ayrılma Basamağı



Birinci basamakta, karbonil grubunun primer aminle kondenzasyonundan karbonilamin ara ürünü meydana gelir. İkinci basamakta, oluşan bu ara ürünün dehidratasyonu ile Schiff bazı oluşur [16].

Birinci basamak, genellikle asidik çözeltilerde meydana gelir. Bu nedenle imin oluşumu ortamın pH'ına bağlı bir reaksiyondur. Çözelti pH'ı çok düşük olursa amin derişimi ihmal boyutunda azalır, bu durumda normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir [17].

İkinci basamakta OH^- grubu H_2O olarak ayrılmakta ve ortamdaki asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını artırmaktadır. Yapılan çalışmalarda en uygun pH değerinin 3-4 olduğu tespit edilmiştir [18]. Asitliğin yüksek olması, birinci basamağın hızını düşürürken ikinci basamağın hızını artırır. Asitliğin düşük olması da bunun tam tersi etkiye yol açar. Uygun pH aralığı bu durumlar göz önüne alınarak belirlenmiştir. Sulu çözeltilerde, Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi hidrolize kaymaya yatkın olduğundan dolayı kondenzasyonlar suyun destilasyon ile ortamdan uzaklaştırılabildiği ortamlarda gerçekleştirilir. Aminlerin, alifatik grubu alfa pozisyonunda dallanmış aldehitlerle verdiği kondenzasyon reaksiyonu yüksek verimde gerçekleşir. Aldehitin alfa pozisyonunda bir süstitüent taşımasıyla; aminlerle aldehitlerin kondenzasyonunun gerçekleşme olasılığı artar. Çünkü primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyonundan oluşan n-alkil veya aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazları daha sonra polimerik reaksiyona kadar gidebilirler [19].

Aromatik aminlerle aldehitlerden oluşan iminler, alifatik bileşiklerden oluşanlardan daha kararlıdır ve hidrolize karşı daha dirençlidir [20].

2.2. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

Schiff bazları, genelde renkli ve saydam katılardır. Kesin erime noktalarına sahip olduklarından dolayı metal miktarlarının tayininde ve karbonil bileşiklerinin tanınmasında kullanılırlar [21].

Karbon-azot çift bağının, karbon-karbon çift bağındakine göre daha rahat dönmesi stereoizomerlerin birbirine dönüşebilmesini sağlar. Bunun nedeni; azotun karbona göre daha elektronegatif olmasından kaynaklı azometin bağında polarlaşmaya neden olmasıdır. Fakat Schiff bazlarının stereoizomerlerinin aralarındaki enerji farkının çok az olmasından

dolayı birkaç istisna dışında izole edilebilmeleri mümkün değildir. Eğer azometin grubundaki azot atomunda elektronegatif bir grup bağlı ise (oksimler ve hidrazonlardaki gibi) bu grup azot atomunun negatif yüklerini karbona doğru itecektir ve bu durum polarizasyonun azalmasını sağlarken kovalent çift bağ karakterinin de artmasına sebep olacaktır. Azot atomunda elektronegatif bir grubun bağlı bulunması azometin bağı etrafındaki dönme kolaylığını azaltır ve böylece stereoizomerler izole edilebilir hale gelirler [22].

İminler, aminlerden daha az baziktirler. C=N sistemi ultraviole alanda absorpsiyon gösteren zayıf bir kromofordur. Fenil gruplarıyla konjugasyon, absorpsiyonu görünür bölgeye kaydırır. Aromatik aldehit ve ketonların anilleri genellikle sarıdır. C=N sisteminin IR gerilme bantları genellikle $1610-1635\text{ cm}^{-1}$ de ve $\text{C}=\text{N}^+$ nın ise $1665-1690\text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir [23].

2.3. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Schiff bazları, imin grubuna bağlı süstitüentlere göre değişen birçok özelliğe sahiptir. Azot atomuna bağlı elektronegatif bir grup bulunduğunda azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimler ile $-\text{NH}$ grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonların, azot atomunda alkil ya da aril süstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize çok daha dayanıklı olmaları buna en güzel örnektir. Schiff bazları alkalilere karşı kararlı oldukları halde özellikle asidik ortamda hidroliz olurlar ve kendisini oluşturan amin ve karbonil bileşiğine ayrılırlar. Eğer azot atomunda eşleşmemiş elektrona sahip elektronegatif atom bulunduran aminler kullanılırsa reaksiyon hidrolize uğramadan tamamlanır ve bundan dolayı da yüksek verimle izole edilebilirler [24].

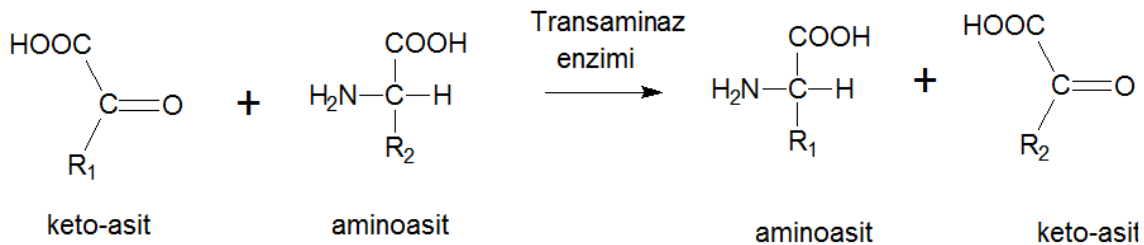
Bununla birlikte, indüktif etki de azometin grubunun reaktivitesine etkileyen faktörlerden biridir. o- ve p- süstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dirençlidirler. Bunun nedeni ise; $\text{fenol} \leftrightarrow \text{imin}$, $\text{keto} \leftrightarrow \text{imin}$ tautomerizmidir. Keto-amin halindeki o- ve p- süstitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. o- ve p- metoksi süstitüentli diaril ketiminler de oldukça yavaş hidroliz olmaktadır. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi mümkün değildir. Bunlar, rezonans yapabildikleri için hidrolize karşı dayanıklıdır [24].

Sterik etkilerin de azometin bileşiklerinin hidrolize dayanıklılıklarında rolleri vardır. o- pozisyonunda bir sübstitüent m- ve p- pozisyonlarında bulunduğu konumlara göre yapıyı hidrolize karşı dayanıklı kılmaktadır [24].

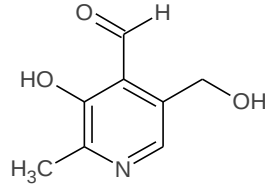
Azot atomu üzerinde ortaklanmamış elektron çiftleri ve çift bağı elektron verici özelliğinden dolayı azometin grubu içeren tüm bileşikler bazik özellik göstermektedir. Bu yapıların bazik özelliği, konjuge katyon oluşturmak için Lowry-Bronsted asitten bir proton almasıyla, oksijen ya da azot atomuna direk olarak bağlı bir hidrojen atomu içeren hidrojen bağlı bileşik oluşturma eğilimiyle ve koordinasyon bileşiği oluşumunda metal atomuna elektron çifti verilisinde Lewis bazı olarak hareket etmesinden açıkça görülmektedir [9]. Bir bazın gücü normal olarak pKa değerinin büyüklüğüyle açıklanmaktadır. Baz ne kadar güçlüyse pKa değeri de o kadar yüksektir. Örneğin; amin yapılarının pKa değerleri; birincil ve ikincil amin grupları için 10-11 arasında değişirken aril aminler için bu değer 4-5 arasındadır. Amonyakın ise 9.2 civarındadır [25].

2.4. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi

Schiff bazlarının en önemli biyolojik aktivitelerinden birisi aminoasit biyosentezinde oynadıkları roldür. Schiff bazları α -aminoasitlerin $RCH(NH_2)COOH$ biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir. α -aminoasitler organizmada proteinlerin sentezinde kullanılırlar. Yiyeceklerin yeterli miktarda alınması zorunlu aminoasit içermemesi durumunda organizma bazı durumlarda ihtiyaç fazlası bir aminoasiti transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu aminoasite dönüştürür. İhtiyaç fazlası aminoasitin amino grubu, bir seri imin ara ürünü üzerinden bir keto-aside taşınır [26].



Ayrıca Schiff bazı verebilen N-alkil-Salisilaldehit yapısı pridoksal gibi önemli özellikleri olan temel moleküllere ışık tutmuştur.



Pridoksal (B₆ vitamini)

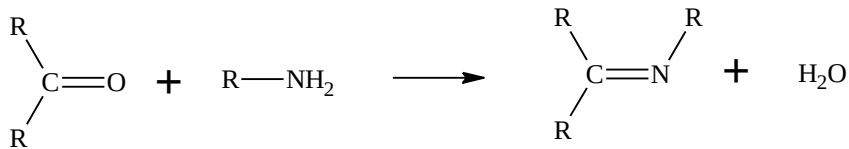
Pridoksal, fosfat ile birleşerek pridoksal fosfatı oluşturur. Oluşan pridoksal fosfatın aldehit grubu ile enzim içindeki aminoasit, Schiff bazını meydana getirir. Fosfat grubu da enzimin başka bir yerine bağlanır ve böylece enzim sistemine bir aminoasit etki ederek Schiff bazı bağını açarak kendisi bağlanır. Böylece yeni bir Schiff bazı oluşur. Oluşan Schiff bazı hidroliz olur ve pridoksamini oluşturur [27].

2.5. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

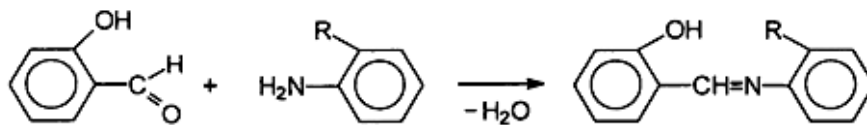
Schiff bazları ile birçok sınıflandırma yapılabilirken bunlarla ilgili en genel sınıflandırma; türetildikleri amin bileşiğine göre yapılan sınıflandırmadır.

Schiff bazı oluşumunda en çok kullanılan karbonil bileşikler; salisilaldehit, fenonlar, pridoksal, o-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetil piridin, 4-propanoil pirazol, diformil fenol, piruvik asit ve β-diketonlardır. Kullanılan amin bileşikler ise diaminler, aminopirinler, alkil aminler ve amino asitlerdir [28]. Aşağıda bir kısım amin bileşiklerinden türeyen Schiff bazlarına örnekler verilmiştir.

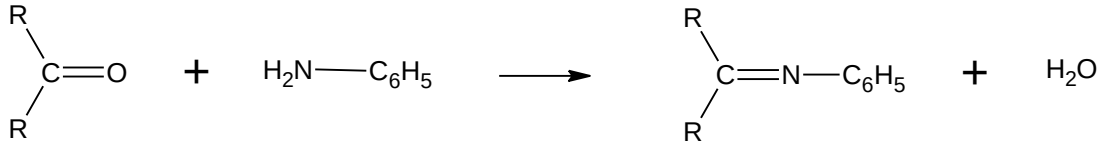
2.5.1. Primer Aminden Meydana Gelen İminler



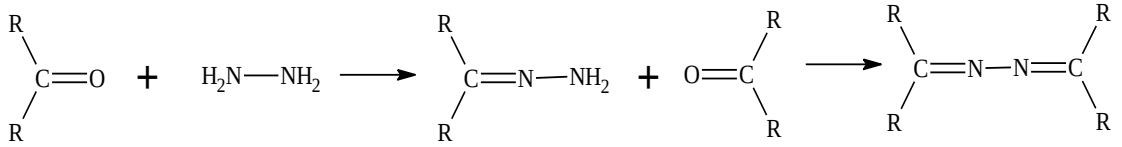
Süstitüe Aromatik Aminlerden Türeyenler:



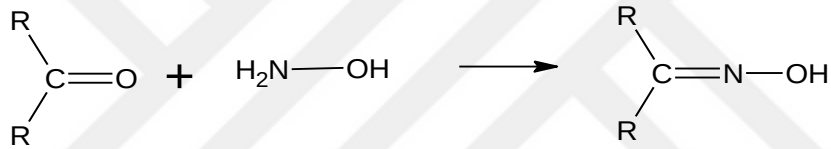
Anilinden Meydana Gelen Aniller:



Hidrazinden Meydana Gelen Hidrazon Ve Azinler:

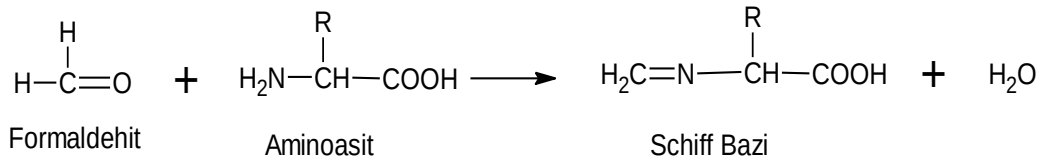


2.5.2. Hidroksil Aminden Meydana Gelen Oksimler(Oksi-İminler)



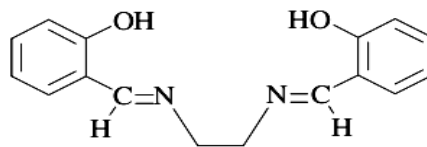
Bu oksimler; aldehitten meydana gelmişler ise aldoksim, ketondan meydana gelmişler ise ketoksim adını alırlar [24].

Aminoasitlerden Meydana Gelen İminler:



2.5.3. Diaminlerden Türeyenler

Buna örnek olarak en çok bilinen Schiff bazlarından biri olan N,N'-etilenbis-salisiliden-diimin (salen) gösterilebilir [24].



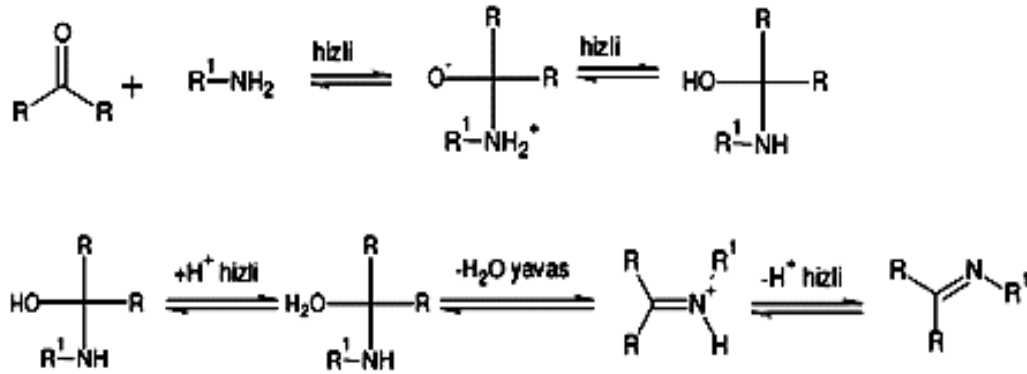
2.6. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları nedeniyle reaksiyonlarının susuz ortamda yürütülmesi gerekmektedir. Reaksiyonda oluşan su, azeotrop bir karışım oluşturabileceği bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır [24].

2.6.1. Aldehit ve Ketonların Primer Aminlerle Reaksiyonundan

Schiff bazlarının elde edilmesinde en çok kullanılan metod; alifatik ya da aromatik aldehit veya ketonların alifatik ya da aromatik primer aminlerle reaksiyonudur.

Bu yolla imin oluşumu iki basamakta gerçekleşir. Birinci basamakta nükleofilik özellik taşıyan amin, kısmi pozitif yük taşıyan karbonil grubuna katılır. Böylece azot bir proton kaybeder ve azottan ayrılan proton oksijene bağlanır [18].

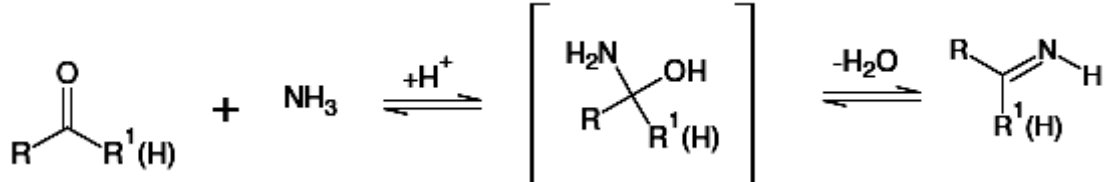


İkinci basamakta ise -OH grubu protonlararak ortamdan su olarak ayrılır ve amin elde edilir.

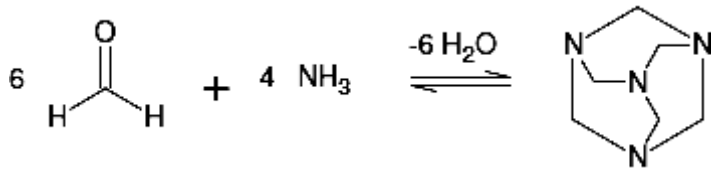
Alifatik aldehit, aromatik aldehit, alifatik keton ve aromatik ketonların aynı primer aminle verdikleri reaksiyonların hızları karşılaştırıldığında reaksiyon hız sıralaması şöyle bulunmuştur. Aromatik aldehit > alifatik aldehit > alifatik keton > aromatik keton. Ketonların primer aminlerle reaksiyonunda verimi artırmak için aldehitlere göre daha yüksek sıcaklık ve daha uzun reaksiyon süresi gerekmektedir [18].

2.6.2. Aldehit ve Ketonların Amonyak İle Reaksiyonundan

Bu reaksiyonlarla elde edilen iminler pek dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşmektedirler.



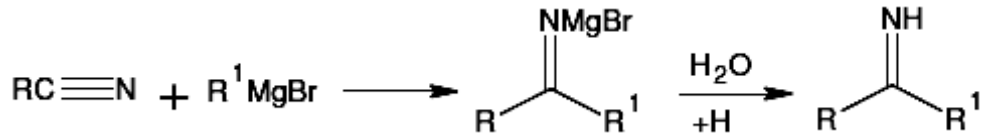
Polimerleşme; daha çok küçük molekül ağırlıklı primer aldehitlerin amonyakla reaksiyonlarında gözlenmektedir. Örneğin amonyağın formaldehit ile reaksiyonu sonucu siklik heksametilentetramin bileşiği oluşur [18].



Aromatik ketonlar amonyakla zor koşullar altında reaksiyon verirler. Mutlak amonyağın erimiş ketonla kaynatılmasıyla, reaktiflerin alkol çözeltilerinin kurşun tüplerde yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmasıyla, AlCl_3 'ün katalizör olarak kullanılmasıyla veya 300-400 °C'de NH_3 ile ketonu ThO_2 'den geçirerek iminler elde edilebilir.[29].

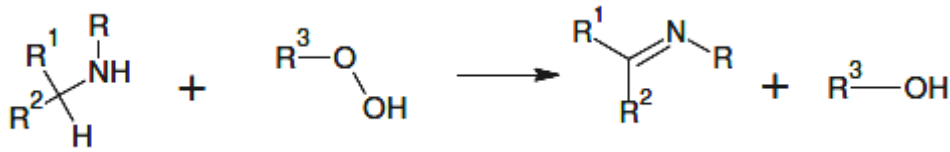
2.6.3. Organometalik Bileşiklerin Nitrille Reaksiyonundan

Grignard reaktifleri; nitrillerle ketiminleri oluşturmak için reaksiyon verebilirler. Bu reaksiyonla oluşan reaksiyon ara katılma ürünlerinin ketonlara hidrolizini engellemek için ortama susuz hidrojen klorür veya susuz amonyak katılarak ara katılma ürünlerinin izolasyonu sağlanabilir. Bu yöntemle % 50 ile % 90 arasında verim sağlanabilmektedir. Fakat oluşan ketiminin ketona hidrolizini engellemek için ketimin susuz ortamda saklanmalıdır [18].

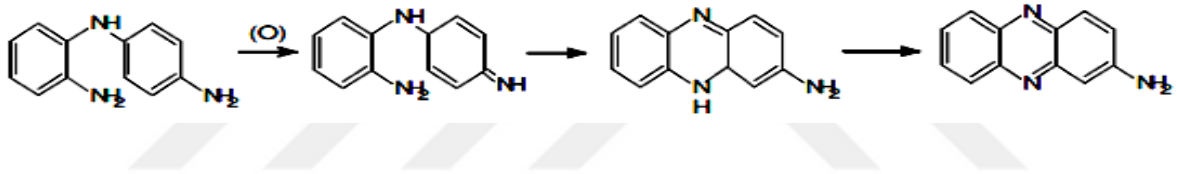


2.6.4. Aminlerin Yükseltgenmesinden

Peroksitler ve hidroperoksitler, primer ve sekonder alifatik aminleri iminlere yükseltgeyebilirler.

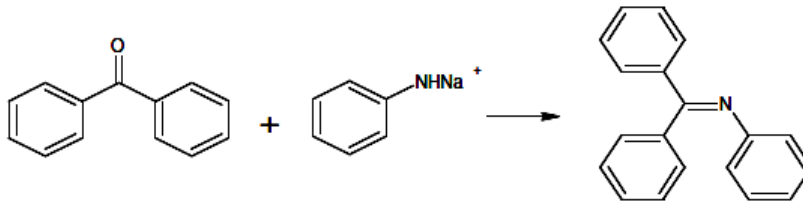


Kompleks aromatik aminlerin nitrobenzen, gümüş oksit gibi reaktifler ile siklik iminleri oluşturabildiği gözlenmiştir [18].



2.6.5. Metal Amitlerin Reaksiyonundan

Primer aminlerin kalsiyum veya alkali metal tuzlarının aromatik ketonlar ile reaksiyonundan iminler elde edilir.

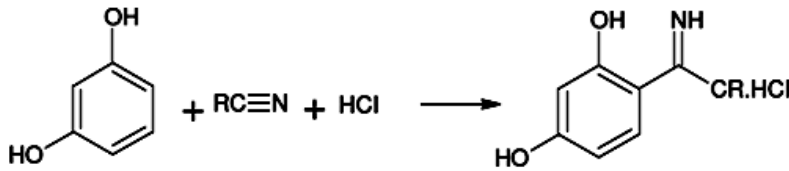


Sekonder aminlerin alkali, magnezyum, kalsiyum veya alüminyum metal amitlerinin dinitrillerle eter ortamındaki reaksiyonundan siklik yapıdaki α -siyano iminler elde edilebilir [18].

2.6.6. Fenollerin ve Fenol Eterlerin Nitrillerle Reaksionundan

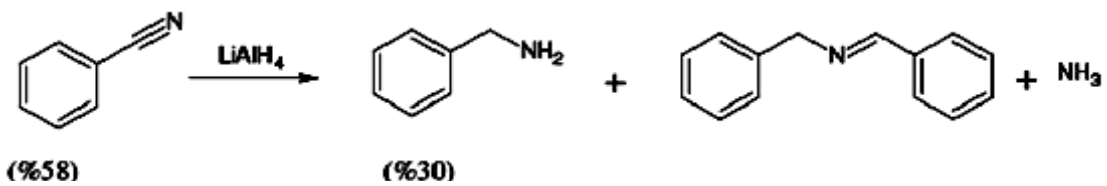
Aril veya alkil siyanürlerin, fenol ve fenol eterlerle çinko ya da hidrojen klorür katalizörlüğünde, eter ortamında reaksiyonu sonucu yüksek verimle ketiminler elde edilmektedir. Dihidroksi fenoller ile fenol monoeterlerde eğer gruplar birbirine meta pozisyonunda ise yüksek verimle ketimin elde edilebilir.

Reaksiyon fenol ve nitrili, eter içinde çözüp hidrojen klorürle doyurarak gerçekleştirilir. Daha az reaktif fenoller kullanıldığı durumlarda ise reaksiyonu katalizlemek için çinko klorür kullanılır [18].

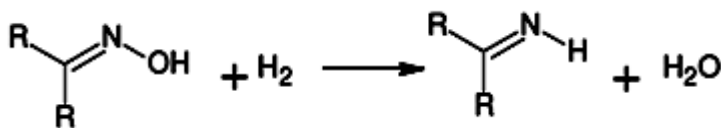


2.6.7. Karbon Azot Bileşiklerinin İndirgenmesinden

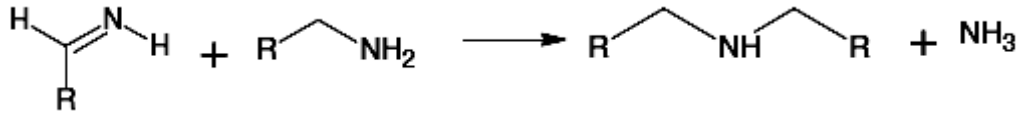
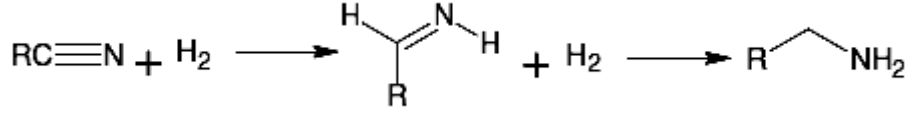
LiAlH₄'in THF içindeki çözeltisinin aromatik nitrilleri amin ve imin oluşturmak üzere indirgediği gözlenmiştir. Ayrıca bu reaksiyon sonucunda amonyak oluştuğu da tespit edilmiştir.



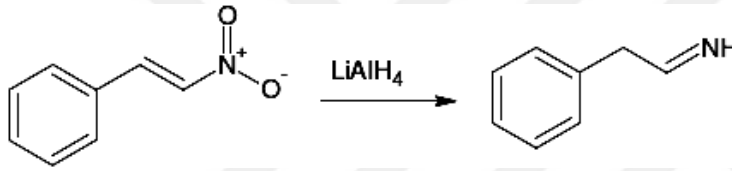
Nikel katalizörlüğünde ve basınç altında aromatik ve alifatik ketonların oksimlerinin, hidrojen tarafından indirgenerek ketiminler oluştuğu gözlenmiştir.



Platin veya nikel katalizörlüğünde nitriller, iminleri oluşturmak üzere hidrojene edilebilirler. Fakat iminlerin amine doğru indirgenmesi ve kondenzasyondan dolayı bu reaksiyonun verimi düşüktür.

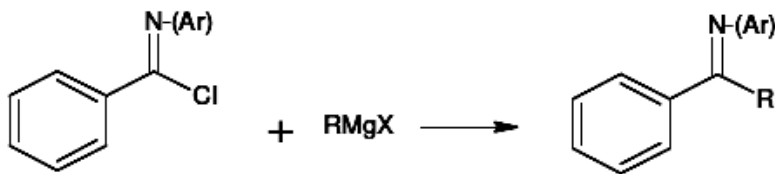


α -Nitrositirenler $LiAlH_4$ tarafından 0 °C'nin altında ve % 20'lik sodyum potasyum tartaratın çözeltisi içinde hidrolize olarak iminlere indirgenebilirler [18].

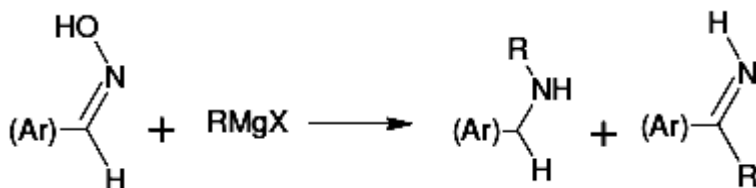


2.6.8. Organometalik Bileşikler İle C=N Bağlı Bileşiklerin Reaksiyonundan

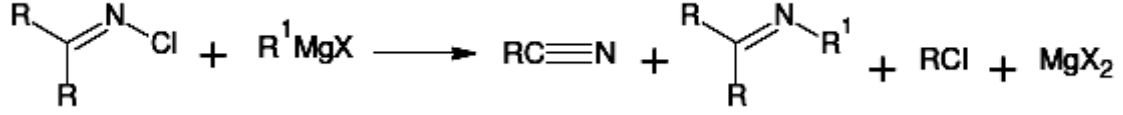
Klor-N-benziliden anilinlerdeki klor atomunun Grignard reaktifinin alkil veya aril grubuyla yer değiştirmesi sonucu yüksek verimle iminler edilmektedir.



Aromatik aldehytlerin oksimleri ile Grignard reaktiflerinin reaksiyonları sonucu ana ürün olarak benzilamin elde edilirken yan ürün olarak ketiminler elde edilebilmektedir.



Grignard reaktiflerinin eter ortamında N-kloroiminlere yavaşça eklenmesi sonucunda % 50 verimle imin ve % 20 verimle nitril elde edilmektedir [18].

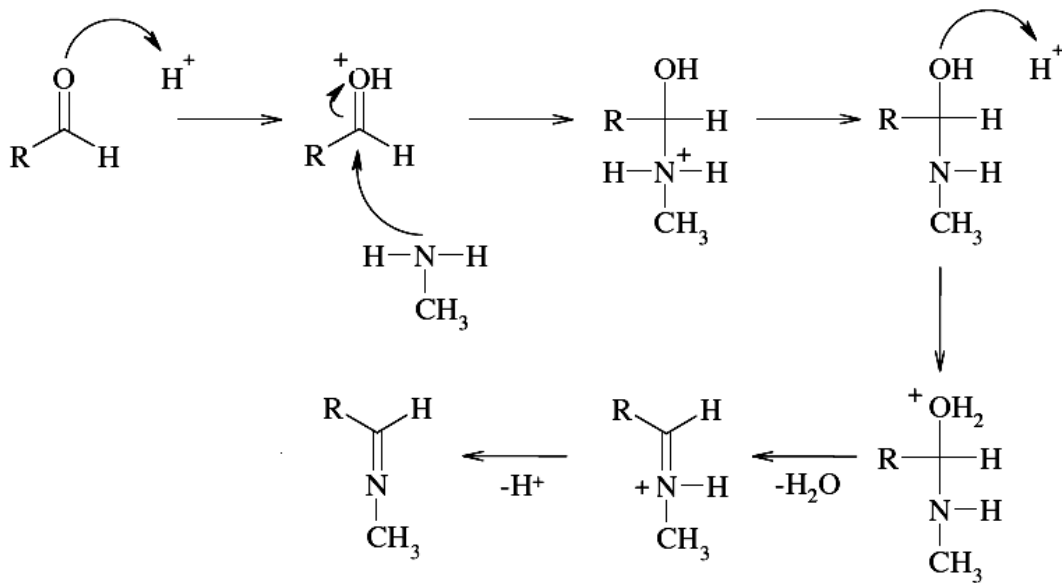


2.7. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Asit katalizörlüğünde yapılan bir reaksiyon için genel reaksiyon şeması;



şeklindedir. Böylece bir reaksiyonun iki ana kademedan oluştuğu belirlenmiştir. Birinci aşamada primer amin ile Lewis Bazı olan karbonil bileşiğinin kondenzasyonu ile bir karbonilamin ara bileşiği oluşur. İkinci aşamada ise; karbonilamin ara ürününün dehidrasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur [30]. Mekanizma aşağıdaki şekildedir.

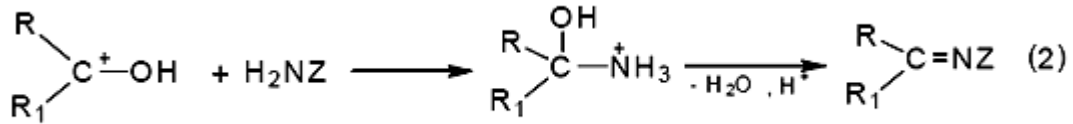
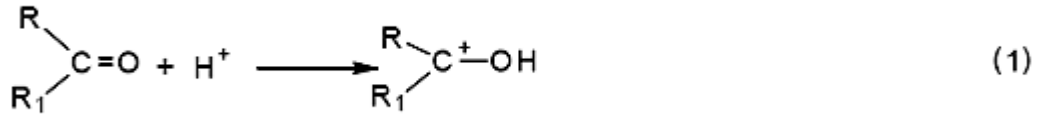


İmin oluşumu düşük ve yüksek pH' larda yavaştır. Genellikle en hızlı pH'ın 4-5 olduğu aralıkta gerçekleşir. Bu mekanizmada en önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonuna dönüştüğü basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak zayıf ayrılan bir grubu (-OH), iyi ayrılan bir gruba (H₂O) çevirir. Hidronyum iyonu derişimi yükseldikçe tepkime yavaşlar. Çünkü aminin kendisi de önemli oranda protonlanır ve böylece ilk basamakta gerekli olan nükleofil derişimi azalır. Hidronyum iyon derişimi çok az ise tepkime yine yavaşlar. Çünkü protonlanmış aminoalkol derişimi azalır [31].

2.8. Schiff Bazlarında pH'ın Etkisi

Azometin bileşiklerinin meydana gelme oranı ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir. Çünkü kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürümektedir.

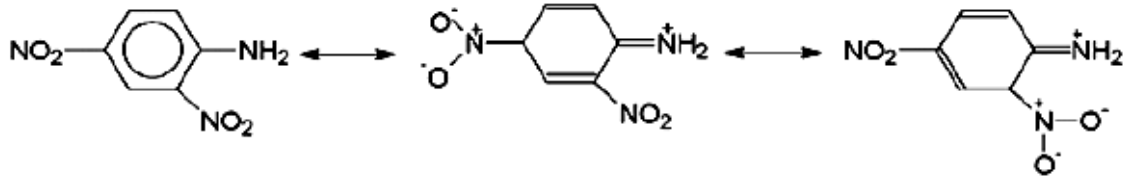
Reaksiyonun pH'a bağıllığı aşağıdaki şekildedir:



Bu reaksiyonlarda H⁺ nın çok önemli olduğu görölmektedir. Fakat 3 numaralı reaksiyondan da anlaşılacağı üzere aşırısından kaçınılmalıdır. Çünkü nükleofile proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşur. Böyle olursa azot, üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder ve böylece azot karbonil karbonuna bağlanmaz [17].

2.9. Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi

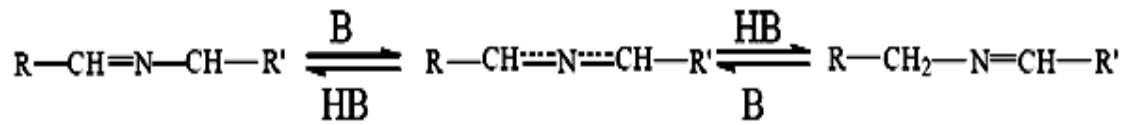
Aromatik aminlerin p- pozisyonunda elektron çekici (NO₂ gibi gruplar) gruplar taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Çünkü azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılır [32]. Aromatikliğin Schiff bazlarına etkisi şu şekildedir:



Aynı durum aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı artar. Aromatik aldehitler ve ketonlar çok kararlı azometin bağı içerebilirler [33]. Aromatik aminler halkaya elektron veren (-OH gibi) gruplar olduğundan reaksiyon hızı yükselir.

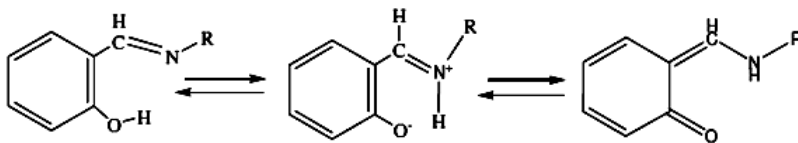
2.10. Schiff Bazlarında Tautomerizm

Atomların birbirine göre durumunun değiştiği yapılara tautomer denir. Azometin grubun azotunun nükleofil olmasından dolayı Schiff bazlarında oldukça sabit bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşmede bir karbonun protonu diğer karbona aktarılır [17].



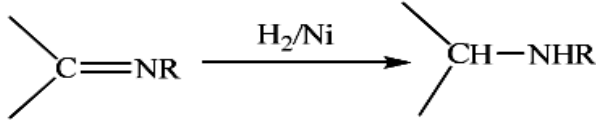
(B:Baz, HB:Asit)

Schiff bazları çözelti içerisinde genellikle enol-imin tautomerisi yaparlar. Bu moleküller, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yaparak tautomeri dengeleri gösterirler [34].

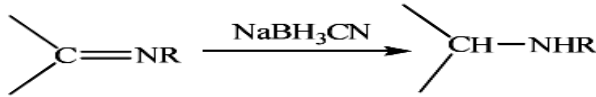


2.11. Schiff Bazların Reaksiyonları

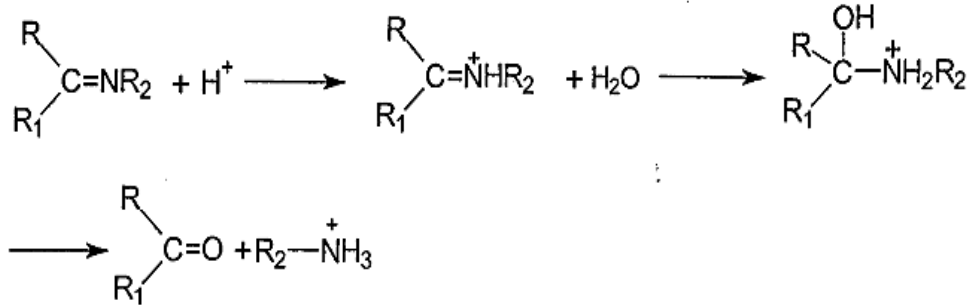
1- İmin bileşiklerine Ni katalizörlüğünde hidrojen eklenmesiyle sekonder aminler oluşur [35].



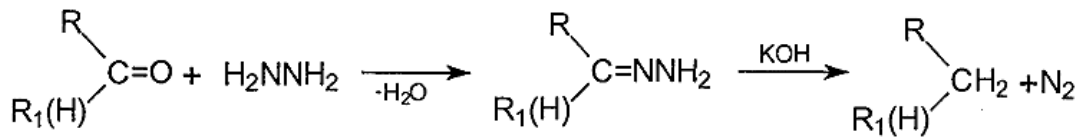
2- İmin bileşiklerine metal hidrür olan sodyum siyanoborhidrür (NaBH_3CN) katılınca imin indirgenir ve ikincil amin oluşur. İndirgenme reaktifleri olarak LiAlH_4 , NaBH_4 kullanılabilir [35].



3- Schiff bazları asidik ortamda hidroliz edildiklerinde karbonil grubu ve amonyum iyonu oluşur [36].



4- Kishner indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve bir baz ile muamele edilerek yaklaşık 200°C 'ye ısıtılır. Reaksiyon sonunda bir alkan ve azot gazı oluşur [35].



2.12. Schiff Bazlarının Önemi

Schiff bazları; eczacılıkta, tıpta, biyolojik sistemlerde, kozmetikte, tarım alanında, boyar maddelerin üretiminde, plastik sanayisinde, uçak sanayisinde, sıvı kristal

teknolojisinde, elektronik endüstrisinde ve analitik kimya gibi çeşitli dallarda günden güne artan öneme sahip bileşik gruplarıdır [37-38].

Özellikle salisil aldehit ile alkil ve aril aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-R ve N-Ar salisilidenaminler çok komplike bir sistem olan pridoksal ve B₁ vitaminlerinin yapısının anlaşılmasında kullanılan bir model olmuştur [39].

Schiff bazları genellikle renkli ve saydam katılar olduklarından dolayı boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca Schiff bazları parfüm sanayisinde de kullanılmaktadır. Bu bileşiklerin antitümör oluşturucu, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, sentetik oksijen taşıyıcı, gibi özelliklerinin yanında, bazı metal iyonlarına karşı seçici davranarak ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem arz etmektedir [40-41].

Schiff bazları; erime noktalarının kesin olmasından dolayı karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle koordinasyon bileşiği verebilme özelliklerine sahip olduklarından dolayı da metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadır. Ayrıca bazı Schiff bazları fungusit ve insektisit ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir [21].

2.13. Schiff Bazı Metal Kompleksleri

2.13.1. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri

Schiff bazı içeren metal kompleksleriyle ilgili ilk çalışmalar spektroskopik tekniklerle yapılmıştır [38]. 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 görülmüştür [37].

İmin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektronları verme eğiliminden dolayı bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır [25].

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 olarak, azot atomunun da bulunduğu bu grup hem σ donör hem de π donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının bir sebebidir. Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör ise molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen

fenolik OH grubu) bulunmasıdır. Böylece beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ve bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır [21].

Amin veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıda iseler, metal iyonu ile kararlı bileşik oluşturabilirler [42]. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir [43].

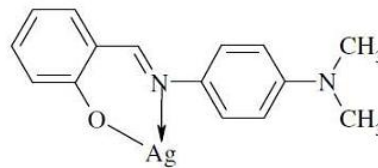
Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları düzlemsel, tetragonal, tetrahedral veya oktahedral geometrilerde olabilmektedir [43].

2.13.2. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması

Schiff bazlarının metal komplekslerinin sınıflandırılması bileşiğin sahip olduğu donör atomlar dikkate alınarak yapılır. En çok rastlanan metal kompleksleri; N-O, O-N-O, O-N-S, N-N-O, O-N-N-O, N-N-N-N donör atom sistemine sahip olanlardır.

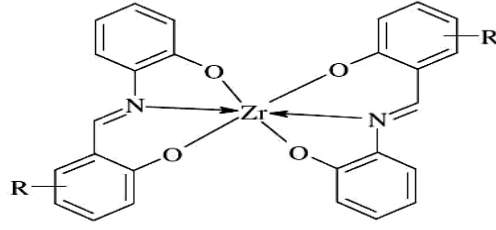
2.13.2.1. N-O Tipi Schiff Bazları

Salisilaldehit ile p-N,N'-dimetilanilin'in oluşturduğu N-O tipindeki Schiff bazı iki dişlidir ve Ag^+ iyonu ile 1:1 kompleks oluşturur. Aynı şekilde primer aminlerle salisilaldehitin oluşturduğu Schiff bazları da bidentattır [44].



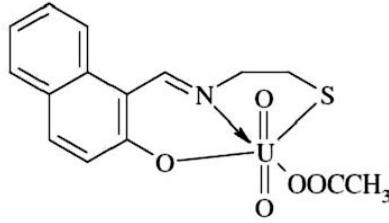
2.13.2.2. O-N-O Tipi Ligand Kompleksleri

o-Hidroksianilin ile salisilaldehitin oluşturduğu Schiff bazı üç dişli koordinasyon özelliğindedir. Zirkonyum metalini ile 2:1 oranında reaksiyon vererek kompleks oluşturur [45].



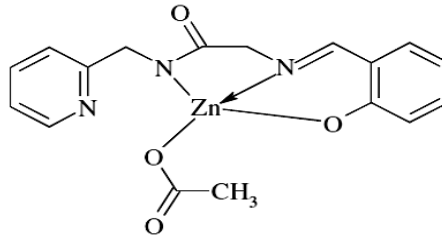
2.13.2.3. O-N-S Tipi Ligand Kompleksleri

2-Hidroksi-1-naftaldehitin, 2-aminoetantiolden oluşan tridentat ve dibazik özellik taşıyan Schiff bazı buna örnektir. Bu kondenzasyondan oluşan 1:1 Schiff bazının UO₂ (VI) kompleksinin kapalı formülü UO₂L.CH₃COO'dur [46].



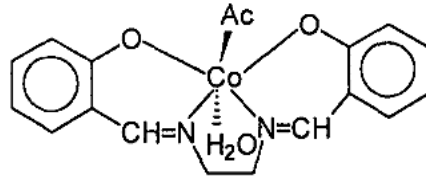
2.13.2.4. N-N-O Tipi Ligand Kompleksleri

N-(glisil)- α -picolilamin ile Slisilaldehitten oluşan ürün N-(salisilideniminoaset)- α -picolil bileşiğinin Zn⁺² tuzu ile verdiği şelat bu gruba örnek verilebilir [47].



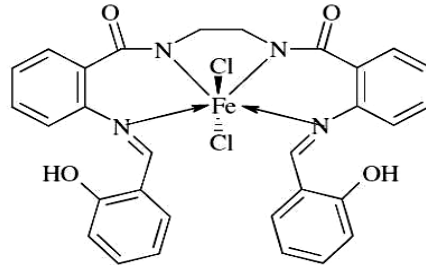
2.13.2.5. O-N-N-O Tipi Ligand Kompleksleri ;

Süstitüe salisilaldehitten oluşturulan Schiff bazları bu gruptandır. Etilendiamin ile salisilaldehitin kondenzasyon ürünü olan salen, Co^{+2} ile asetohidrato, N,N'-etilenbis(salisilideniminato) kobalt(III) kompleksini verir [48].



2.13.2.6. N-N-N-N Tipi Ligand Kompleksleri ;

N,N'-bis(2-aminobenzoyl) etilendiamin ile salisilaldehitten elde edilen N,N'-bis(2-salisilideniminobenzoyl) etilendiaminin Fe^{+2} kompleksi örnek olarak verilebilir [49].



2.14. Karakterizasyonda Kullanılan Bazı Teknikler

2.14.1. Infrared Spektroskopisi (IR)

İnfrared spektroskopisi, hem kalitatif hem de kantitatif analiz için kullanılabilmesine karşın daha çok kalitatif analizlerde kullanılmaktadır. Katı, sıvı ve gaz örnekler incelenebilmektedir. IR cihazı; ışık kaynağı, referans ve örnek hücresi ile monokromatör, dedektör ve kaydediciden oluşmaktadır [50].

İnfrared spektrumları moleküldeki atom gruplarının eğilme ve gerilme titreşim hareketlerini içerir. İnfrared ışıması elektronları uyaracak kadar güçlü değildir. Fakat

atomların ya da atom gruplarının kendi bağları etrafında daha hızlı titreşim yapmasını sağlayabilmektedir. Her bileşik, spektrumun belirli bir bölgesindeki enerjiyi absorplamaktadır. Kırmızı ötesi spektrumunda fonksiyonlu grup için belirgin soğurma bantlarının görüldüğü $4000-1500\text{ cm}^{-1}$ bölgesine fonksiyonel grup denir. Kırmızı ötesi ışıması elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur ve dalga sayısı $12500-20\text{ cm}^{-1}$ olan ışımadır. $12500-4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesine yakın kırmızı ötesi, $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesine kırmızı ötesi ve $400-20\text{ cm}^{-1}$ bölgesine uzak kırmızı ötesi denir. Yakın kırmızı ötesi ve uzak kırmızı ötesi bölgeleri organik yapı analizinde pek yararlı değildir. Infrared spektrumu alınan bir madde için muhtemel yapıdaki pikler korelasyon tablolarındaki değerlerle karşılaştırılarak yapı tahmin edilebilir [50].

2.14.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

NMR Spektroskopisi, manyetik alanda tutulan ve spini olan bir çekirdeğin uygun frekanstaki bir radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi ilkesine dayanır. NMR, bir molekül hakkında fiziksel, kimyasal ve yapısal bilgi edinmek için kullanılan başlıca tekniklerden biridir. Biyolojik moleküllerin çözelti içinde üç boyutlu yapıları hakkında bilgi veren tek yöntemdir [50].

NMR spektroskopisi daha çok saf haldeki bileşiklerin nitel analizinde kullanılmaktadır. Nicel analiz için kullanımı olmasına karşın çok azdır. Manyetik alan etkisinde olan ve spin hareketi yapan çekirdek bir elektromanyetik ışıma ile karşılaşır ışımanın frekansı Larmor hareketinin frekansına eşit olduğu zaman rezonans koşulu oluşur ve ışık absorplanır. Bir NMR spektrumunda absorpsiyon piklerinde farklılık, kimyasal kayma ve spin spin etkileşiminden kaynaklanmaktadır. 20 mg'lık örnek 0.5 ml çözücüde çözülerek 15 cm'lik bir tüpte manyetik alana yerleştirilir. Elde edilen sinyallerle tablolardaki kimyasal kayma değerleri karşılaştırılarak yapı analizi yapılabilir. Nicel analiz için duyarlılığı çok azdır [50].

2.14.3. UV-Görünür Bölge Moleküler Spektroskopisi

Lambert-Beer eşitliğine göre moleküllerin monokromatik ışınları absorplaması esasına dayanır. Cihaz; ışık kaynağı, monokromatör, dedektör ve kaydediciden oluşmaktadır. W, H₂, Xe gibi sürekli ışık kaynakları olarak kullanılmaktadır. UV-Vis

Spektrofotometresi, dalga boyu 100-1100 nm (genellikle 100-800 nm aralığı kullanılır) aralığında değişen ışınlarla tarama yapmaktadır. Işık kaynağından çıkan ışın önce monokromatörden geçer ve ikiye bölünerek referans ve örnek küvetlerine ayrı ayrı gönderilir. Küvetten çıkan ışık dedektöre gelir ve burada ışık şiddeti ölçülerek kaydedilir. Elde edilen bilgilerle absorbansa karşı dalga boyu grafiğe geçirilir ve gerekli hesaplamalar yapılır. Hem nitel hem nicel analizde kullanılan bir yöntemdir [50].

Her bir metal türünün oluşturduğu komplekslerin UV-Vis bölgede verdiği sinyaller yapıdaki geçiş ve renklenmeden kaynaklanmaktadır. Her bir metal türü farklı renklerle kompleksler oluşturabilmektedir. Örneğin; Cu(II) kompleksleri genellikle mavi ve yeşil renktedir. Bakır, 600-900 nm arasında d-d bandına sahip olduğu için mavi veya yeşil renge sahiptir. Buna aykırı olarak güçlü ultraviyole ve yük geçişi mavi ve görünür spektruma karışırsa rengin kahverengi ya da kırmızı görünmesini sağlar. Bakır, 600-900 nm arasında d-d bandına sahip olduğu için mavi veya yeşil renge sahiptir [50].

2.14.4. Termal Analiz

Bir maddenin kensisinin ya da türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özellik ve durumlarında meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısıнын ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine birden termal analiz metotları denir. Termal analiz metotları alaşımların, polimerlerin, minerallerin komplekslerinin, killerin, tuzların, tuz karışımlarının, farmasötiklerin incelenmesinde kullanılır, ayrıca kalite kontrol amaçlı kullanımları da bulunmaktadır [50].

Termal analiz metotlarından en çok kullanılanları; Termogravimetri, Diferensiyel Taramalı Kalorimetri ve Diferensiyel Termal Analiz'dir. Termogravimetri de programlı olarak artırılan ya da azaltılan sıcaklıkla birlikte analiz edilecek maddenin kütleinde oluşabilecek olan azalmalar, sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak incelenmektedir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kaybı genel olarak suyun yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasındandır. Sıcaklığa karşı kütle kaybının grafiğe geçirilmesi ile termogramlar elde edilmektedir. Termogravimetri cihazı iyi bir fırın, hassas bir terazi, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmaktadır. Kullanılan numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Terazi kolları elektromıknatısın kolları arasına yerleştirilmiş bir kola tutturulur. Elektromıknatıstan geçen akım elektrik

sinyali olarak kaydedilir. Sistemdeki fırın 25-1600 °C arasında, sıcaklığın istenilen sürelerde istenildiği kadar artırılabilir. Örneğin oksijenle teması sonucunda oluşabilecek olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmelidir [50].

Bu yöntemin kullanım alanı diğer yöntemlere göre daha sınırlıdır. Sıcaklık artışı ile kütle kaybı tespit edilebilmektedir ama sadece örnekte meydana gelebilecek buharlaşma, oksitlenme, desorpsiyon ve süblimleşme gibi reaksiyonları incelenebilmektedir. Ligand ve komplekslerdeki su oranları ve ayrışma sıcaklıkları böylece belirlenebilmektedir [50].

2.14.5. Elementel Analiz

Örnekteki element yüzdeleri tayin etme amacıyla kullanılan yöntemlerden biridir. Yüksek sıcaklıklarda yaklaşık 2 mg kadar katı veya sıvı maddeyi yakma yöntemiyle element yüzdeleri tayin edilmektedir. Anorganik ve organik maddelerin yapısında bulunan karbon, azot, hidrojen ve kükürt miktarları bu yöntemle tayin edilmektedir. Numune, kalay bir kapsüle yerleştirilip yakılmaktadır. Oluşan gaz karışımı, taşıyıcı inert gaz ile bir kromatografi kolonuna gönderilir. Bir termokondüktif dedektöre gönderilerek bir elektrik sinyali elde edilir. Bu sinyal daha sonra spektrumda elde edilen eğri alanlarıyla orantılı olarak örneğin element bileşimi yüzdesi elde edilir. Böylece ligand ve komplekslerin bileşimindeki C,H ve N oranları belirlenebilmektedir [50].

2.14.6. Manyetik Moment

Maddelerin manyetik özellikleri manyetik duyarlılık ölçümleri ile incelenebilmektedir. Manyetik duyarlılık, manyetikleşmenin uygulanan manyetik alana oranıdır. Yani manyetikleşme derecesidir. Diyamanyetik maddeler, manyetik momente sahip değildir ve dış manyetik alan tarafından zayıfça itilirler, tüm elektronlar eşleşmiştir. Paramanyetik maddeler, manyetik alan tarafından zayıfça çekilirler, eşleşmemiş elektronlara sahiptirler. Ferromanyetik maddeler, belirli bir sıcaklığın altında kalıcı manyetik özelliğe sahiptirler, atomların manyetik momentleri aynı doğrultuda yönelmiştir ve dış manyetik alan kalktığında manyetik özelliklerini korurlar. Buna Fe, Ni, Co örnek olarak gösterilebilir. Antiferromanyetik maddeler, yönelmeleri sonucu atom veya iyonların manyetik momentleri birbirini yok eder, net manyetik moment sıfırdır. Zorlanmış

ferromanyetik maddeler, spinleri bir kuvvet uygulayarak paralel hale getirilmiş maddelerdir. Uygulanan manyetik alanda bir düşüş varsa bu maddelere diyamanyetiktir denir. Uygulanan manyetik alanda artış varsa madde paramanyetiktir. Bir maddenin molar süsseptibilitesi; bileşikte bulunan atom, iyon ve moleküllerin süsseptibilitesinin cebirsel toplamıdır. Bu bileşikteki paramanyetik metal iyonun süsseptibilite /gr atomu hesaplamak için bileşiğin molar süsseptibilitesi hesaplanır ve bileşikteki diğer atom iyonlar için diyamanyetik düzeltmeler yapılır. Geçiş metal komplekslerinin elektronik yapısını incelemek için manyetik moment çok elverişli bir metottur. Bu yöntem metal komplekslerinin stereokimyası ve bağ yapısı hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır.

Manyetik duyarlılık tayininde kullanılan yöntemlerden biri de Gouy terazisidir. Gouy yönteminde, manyetik alan uygulamasıyla meydana gelen tartımlar arasındaki farklar kullanılarak manyetik moment ölçümü yapılır. Kalibrasyonda kullanılan kimyasallar, genelde kolay hazırlanabilen ve manyetik moment ölçümünde zorluklarla karşılaşmayan maddelerdir. Ölçümler oda sıcaklığında ve $[\text{Hg}(\text{Co}(\text{SCN})_4)]$ kalibrant olarak kullanılarak Gouy metodu ile gerçekleştirilmektedir. Madde havanda homojen bir şekilde toz haline getirilerek tanecik büyüklüğüne ulaşması sağlanır ve 1.5 cm boyunda cam tüpler boşluk kalmayacak şekilde numune ile doldurulup değerlerin ölçümü yapılır. Bu yöntemle aşağıdaki bağıntı esas alınarak hesaplama yapılır [50].

Gram başına manyetik süsseptibilite;

$$X_g = C_{\text{BAL}} \cdot L \cdot (R - R_0) / 10^9 \cdot m$$

Burada;

X_g ; Gram Manyetik Süsseptibilite

R_0 ; Boş Tüpün Okunan Değeri (-30)

C_{BAL} ; Kalibrasyon Sabiti (1.071)

m ; Numunenin Ağırlığı (g) [$m = m_2 - m_1$]

L ; Numune uzunluğu (cm)

m_1 ; Boş tüpün ağırlığı

R ; Numunenin Okunan Değeri

m_2 ; Tüp+Numunenin Ağırlığı (g)

Gram Süsseptibilite X_g , hesaplandıktan sonra Molar Süsseptibilite X_M ,

$X_M = X_g \cdot M$ formülü ile bulunur. Burada M , numunenin molekül ağırlığıdır.

Manyetik moment (Bohr magneton cinsinden) μ ,

$\mu = 2.84 \cdot (T \cdot X_M)^{1/2}$ bağıntısı ile hesaplanır. Burada T , Kelvin cinsinden sıcaklıktır.

Manyetik Moment değeri teorik olarak da şu bağıntı ile hesaplanabilir.

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

2.15. Literatür Araştırması

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

KISHITA, M., (1957): 5-Süstitüe 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 [51].

ZHURİN, 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 [52].

YAMADA, S., (1967): Salisilaldehit türevleri ve aminoalkolden 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 durumundan farklılık göstermektedir [53].

PASINI, A., (1972): Salisilaldehit'in etilendiamin, propilendiamin, bütandiamin ve sikloheksandiamin ile reaksiyonundan N,N'-diamin yapısındaki Schiff bazlarını sentezlemişler ve bu ligandların uranil metali ile komplekslerini hazırlamışlardır [54].

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 [55].

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 karepiramidal yapıda olduklarını önermişlerdir [56].

CANPOLAT, E., (2007): 4-Hidroksisalisiliden-p-aminoasetofenonoksim ligandını sentezledikten sonra bu bileşiğin Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} metalleri ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligand ve komplekslerin yapılarını, elementel analiz, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-Vis, manyetik süsseptibilite ve TGA ile aydınlatmışlardır. Tüm komplekslerde Schiff bazlarının metal iyonuna imin azotu ve karbonil oksijeninden bağlandığını ve bütün komplekslerde M:L oranının 1:2 olduğunu görmüşlerdir. Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin dört koordinasyonlu tetrahedral yapıya sahip olduğunu belirlemişlerdir [57].

N. Raman ve arkadaşları, (2009): 4-aminoantipyrine'den türetilen geçiş metal komplekslerinin yapısal özelliklerini ve biyolojik çalışmalarını incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bileşiklerin farklı oranlarda biyolojik aktif olduklarını tespit etmişlerdir [58].

Tansir Ahamad ve arkadaşı, (2010): Elde ettikleri Schiff bazı metal kompleksleri ile epiklorhidrin'in kondenzasyonu sonucu bir seri metal içerikli epoksi polimerlerini elde etmişlerdir. Bu metal içerikli epoksi polimerlerinin antimikrobiyal aktivitelerini *S. aureus*, *B. subtilis*(Gram-positive bacteria) ve *E. coli*, *P. aeruginosa*(Gram-negative bacteria) mikroorganizmalarına karşı incelemişler ve bütün bakterilere karşı aktivite gösterdiklerini tespit etmişlerdir. Cu(II) kompleksinin Mn(II) kompleksinden daha fazla aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir [59].

Nahid Nishat ve arkadaşları, (2010): Formaldehit ve piperazin içeren polimerik Schiff bazı ile yeni Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) içeren koordinasyon bileşiklerini sentezlemişler ve elemental analiz, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, UV-Vis ve termogravimetrik analiz teknikleriyle karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen bütün bileşiklerin *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhi*, *Candida albicans*, *Agelastes niger* ve *Microsporum canis* bakteri ve mantar suşlarına karşı antimikrobiyal aktivitelerini incelemişler ve bütün bileşenlerin bakteri ve mantar suşlarının büyümelerine karşı yüksek inhibisyon özellik gösterdiğini tespit etmişlerdir [60].

Mahmoud A. Hussein ve arkadaşları, (2011): 1,8-Naftidrin türevi içeren bir seri poliazometin bileşiklerini poli kondenzasyon tekniği ile sentezlemişler ve bu yapıları elemental ve spektral yöntemler kullanarak aydınlatmışlardır. Elde edilen bileşiklerin

bakteri ve mantarlara karşı etkilerini ölçmüşler ve poliazometinlerin çoğunun Gram-negatif bakterilerine karşı önemli etkilerde bulunduklarını tespit etmişlerdir [61].

Dilek Nartop ve arkadaşları, (2011): Üç yeni Schiff Bazı bağlı polistiren bileşiklerini ve onların Mn(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezlemişler ve IR, UV–Vis, TG-DTA ve ¹H-NMR ile yapı aydınlatması yapmışlardır. Elde edilen bu bileşiklerin *Micrococcus luteus* mikrobuna karşı antimikrobiyal etkilerini incelemişler. Bu çalışmaya göre mevcut polimerlerin geliştirilmeleri ile birlikte potansiyel ilaç olarak kullanılabileceklerini rapor etmişlerdir [62].

Yue-Nan Chen ve arkadaşları, (2011): Yeni bir heterometalik dinükleer Schiff bazı kompleksi sentezlemişler ve element analiz, IR, termal analiz ve X-ray difraksiyonu ile karakterize etmişlerdir. Bununla birlikte lüminesans, antifungal ve antibakteriyal aktivite özelliklerini incelemişlerdir. Ligand ve onun kompleksinin farklı etki gösterdiklerini belirtmişlerdir [63].

S.M. Islam ve arkadaşları, (2011): Cu(II)-Schiff bazı kompleksinin yeni bir polimerini sentezlemişler ve FT-IR, UV–Vis, DRS, TGA ve SEM teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Bununla birlikte ligand ve komplekslerin *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* bakteri türlerinin büyümesi üzerinde test etmişler ve standart ilaç maddelerinden daha fazla aktivite gösterdiklerini bildirmişlerdir [64].

Vasudeva Rao Avupati ve arkadaşları, (2012): Bazı yeni 2,4-tiyazolidindionlar'ın bir serisini sentezlemişler ve FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve LC kütle spektroskopisi teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Sentezlenen tüm bileşiklerin sitotoksitesini, antimikrobiyal ve *in vivo* antihiperlipidemik aktivitelerini ölçmüşler ve bütün bileşiklerin farklı oranlarda aktivite gösterdiklerini belirtmişlerdir [65].

Essam Mohamed Sharshira ve arkadaşları, (2012): Süfonamid içeren bazı yeni pirazol türevlerini sentezlemişler ve bu bileşiklerin yapılarını elemental analiz ve spektroskopik tekniklerle aydınlatmışlardır. Bu bileşiklerin *Gram-pozitif*, *Gram-negatif* bakteri ve mantarlara karşı antimikrobiyal aktivitelerini test etmişler ve bileşiklerin çoğunun etkin antimikrobiyal aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir [66].

Nehal Salahuddin ve arkadaşları, (2012): Vanilin ve 5-formilamino salisilik asit mikrobisitlerini polyoxyalkylene-montmorillonite (D230–2000-MMT) nanokompozitler ile reaksiyonunu gerçekleştirmişler ve bu Schiff bazı nanokompozitlerin mikro yapılarını TEM ve XRD ile karakterize etmişlerdir. Elde edilen yapıların bakteri ve mantar suşları üzerinde önemli inhibisyon özelliğine sahip olduklarını tespit etmişlerdir [67].

Canan Selvi ve arkadaşı, (2012): Yeni polimer bağı Schiff Bazlarını ve onların Cr(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Elde edilen polimerik Schiff Bazları ve komplekslerin elemental analiz, manyetik ölçümler, IR, UV-Vis, TG-DTA ve $^1\text{H-NMR}$ ile karakterizasyonunu gerçekleştirmişler. Bu bileşiklerin *Staphylococcus aureus*, *Shigella dysenteriae type 10*, *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhi* H, *Staphylococcus epidermis*, *Brucella abortus*, *Micrococcs luteus*, *Bacillus cereus sp.*, *Pseudomonas putida sp.* bakterilerine karşı antibakteriyal, *Candida albicans* mantarına karşı antifungal özelliklerini incelemişlerdir ve yüksek aktiviteye sahip olduklarını rapor etmişlerdir [68].

Qing-Bin Li ve arkadaşları, (2013): Yeni bir heteronükleer Cu-Zn Schiff bazı kompleksini sentezlemişler ve bu bileşiklerin yapılarını enstrümental ve analitik yöntemler kullanarak aydınlatmışlardır. Ayrıca elde edilen ligand ve komplekslerin *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* ve *Candida albicans* mikroplarına karşı antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir [69].

Jian-Nan Li, (2013): Yeni bir Co ve Zn Schiff bazı koordinasyon bileşiklerini sentezlemiş ve bu bileşiklerin yapılarını enstrümental ve analitik yöntemler kullanarak aydınlatmış. Ayrıca elde edilen ligand ve komplekslerin dört gram-pozitif bakterisi olan *Stereptococcus pyogenes*, *Stereptococcus agalactiae*, *Staphylococcusaureus* ve *Bacillus anthracis'a* ve iki gram-negatif bakterisi olan *Klebsiella pneumonia* and *Pseudomonas aeruginosa'e* karşı antibakteriyal özelliklerini incelemiştir [70].

Jian-Nan Li, (2013): İki yeni Cu(II) Schiff bazı komplekslerini sentezlemiş ve bu bileşiklerin yapılarını enstrümental ve analitik yöntemler kullanarak aydınlatmış. Ayrıca elde edilen ligand ve komplekslerin dört gram-pozitif bakterisi olan *Stereptococcus pyogenes*, *Stereptococcus agalactiae*, *Staphylococcusaureus* ve *Bacillus anthracis'a* ve iki gram-negatif bakterisi olan *Klebsiella pneumonia* and *Pseudomonas aeruginosa'e* karşı antibakteriyal özelliklerini incelemiştir [71].

Saeed-ur-Rehman ve arkadaşları, (2013): Bir kinolin türevi olan N-[(E)-pyridin-3-ylmethylidene]quinolin-3-amine (PMQA) ve Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlemişler ve antibakteriyal etkilerini incelemişlerdir. Bileşiklerin yapılarını elementel analiz, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$ ve IR teknikleriyle aydınlatmışlardır. Bununla birlikte iletkenlik çalışması yapmışlardır. Elde edilen bileşiklerin *Bacillus subtilis'* e karşı yüksek antibakteriyal etki gösterdikleini tespit etmişlerdir [72].

Mahmoud M. Gamal El-Din ve arkadaşları, (2014): Süfonamid temelli 1,3,4-oxadiazol türevlerini elde etmişler ve bu bileşikleri dokuz farklı kanser tipi üzerinde test etmişlerdir. Testler sonucunda farklı kanser tiplerinde çoğalmanın önlenebildiğini rapor etmişlerdir [73].

Serkan Dayan ve arkadaşları, (2014): Bidentat pyridyl-sulfonamide destekli Pd(II) komplekslerini sentezlemişler ve bu bileşikleri elementel analiz, TG, NMR, IR ve X-ışını difraksiyonu yöntemleriyle analiz etmişlerdir. Elde edilen kompleksleri benzil alkol oksidasyonu için katalizör olarak incelemişlerdir. Tüm komplekslerin hafif şartlar altında iyi bir verimle aktif katalizör olduklarını bildirmişlerdir [74].

Mostafa M. Ghorab ve arkadaşları, (2014): Yeni pirol ve pirimidin tabanlı sülfonamid türevleri sentezemişler ve bu türevlerin insan sitoplazma formları hCAI ve hCAII ve zar tümör bağlantılı hCAIX ve hCAXII karşı Karbonik Anhidraz (CA) inhibisyon yeteneklerini değerlendirmişlerdir. Bu sülfonamidlerden bazılarının hCAXII'e karşı referans ilaç olan asetazolamid'ten daha aktif olduklarını bildirmişlerdir [75].

J.R. Anaconda ve arkadaşları, (2015): Sefalotin antibiyotigi ile sülfadiazinin kondenzasyonundan elde ettikleri Sefalotin Schiff Bazı ligandının metal(II) koordinasyon bileşiklerini sentezlemişler ve farklı karakterizasyon teknikleriyle yapılarını aydınlatmışlardır. Elde edilen maddelerin biyolojik uygulamalarını çalışmışlar ve antibakteriyel etki gösterdiklerini rapor etmişlerdir [76].

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. Bununla birlikte özellikle analitik kimya ve biyokimya açısından da gittikçe artan bir öneme sahiptir.

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.

Bu çalışmada, *p*-aminoasetofenon oksim bileşiminin, 3-brom-5-klorsalisilaldehit ile etkileştirilmesinden yeni bir Schiff bazı ligandı elde edilmesi ve bu ligandın Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} metalleri ile komplekslerinin yapılması hedeflenmiştir.

Sonuç olarak literatürde kaydına rastlanmayan yeni bir ligand ve bu ligandın 4 kompleksi izole edildi. Sentezlenen Schiff bazı ligandı ve komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında; IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV, elementel analiz, manyetik süsseptibilite, ve TGA yöntemleri kullanıldı.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. IR spektrumları Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi ile (4000-400 cm^{-1} aralığı) alındı.
2. Element analizleri LECO-932 CHNSO elementel analiz cihazı ile yapıldı.
3. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Bruker DPX-400, 400 MHz yüksek performanslı dijital FT-NMR spektrometresi ile yapıldı.
4. Magnetik süsseptibilite ölçümleri Sherwood Scientific MK1 magnetik süsseptibilite cihazı ile oda şartlarında yapıldı.
5. TGA spektrumları Shimadzu TGA-50 termal analiz cihazı ile alındı.
6. Cam malzemeler; evaporatör, etüv, elektronik terazi, manyetik karıştırıcı ve vakumlu sinterli süzgeç

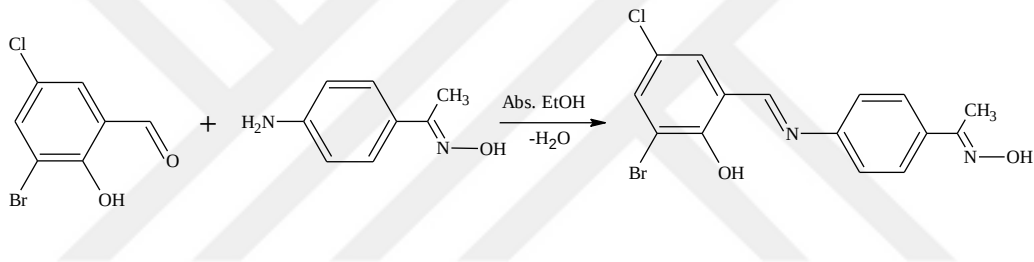
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. Hidroksilamin hidroklorür: *p*-aminoasetofenon oksimin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
2. Sodyum asetat: *p*-aminoasetofenon oksimin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
3. 3-brom-5-klorsalisilaldehit (LH): Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
4. Kobalt(II) asetat tetrahidrat $[\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, Nikel(II) asetat tetrahidrat $[\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, Bakır(II) asetat monohidrat $[\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ve Çinko(II) asetat dihidrat $[\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ Ligandın mononükleer komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
5. Etanol, dietil eter ve su; komplekslerin ve ligandın sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır.

3.3. Deneysel Kısım

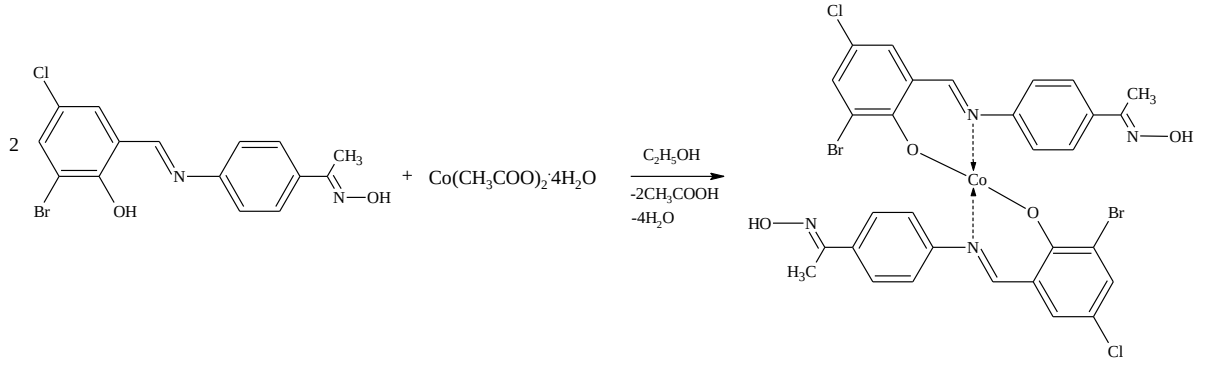
3.3.1. Ligand (LH)'ın Sentezi

p-Aminoasetofenonoksim (1.50 g, 10.00 mmol) 15 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 3-brom-5-klorsalisilaldehit (2.35 g, 10.00 mmol) ve (0.01 mg) *p*-toluen sülfonik asit'in 50 ml mutlak etanoldeki çözeltisi eklenerek karıştırıldı. Karıştırma işlemi geri soğutucu altında 65 °C de 5 saat sürdürüldü. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Oluşan ürün bir gece dinlendirildikten sonra süzüldü. Elde edilen turuncu renkli ürün soğuk etil alkol ve dietil eter ile yıkandı ve vakum uygulanarak 70 °C'de kurutuldu. C₁₅H₁₂N₂O₂BrCl (M.A.= 367.62 g/mol), verim = % 65 (2.39 g).



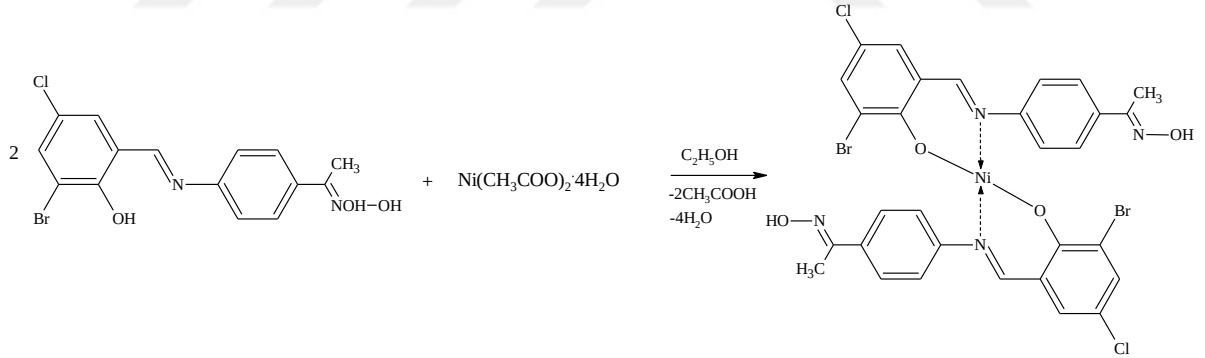
3.3.2. Co(L)₂'nin Sentezi

3-brom-5-klorsalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.73 g, 2.00 mmol) bir reaksiyon balonun içerisinde 15 ml etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye (0.25 g, 1.00 mmol) kobalt(II)asetattetrahidrat'ın 15 ml sıcak etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi ve karıştırıldı. Geri soğutucu altında 55 °C de 15 saat karıştırma işlemine devam edildi. Oluşan kiremit renkli ürün bir gece dinlendirildikten sonra süzüldü. Saf su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı ve kurutuldu. C₃₀H₂₂N₄O₄Br₂Cl₂Co (M.A.= 792.17 g/mol), verim = % 60 (0.48 g).



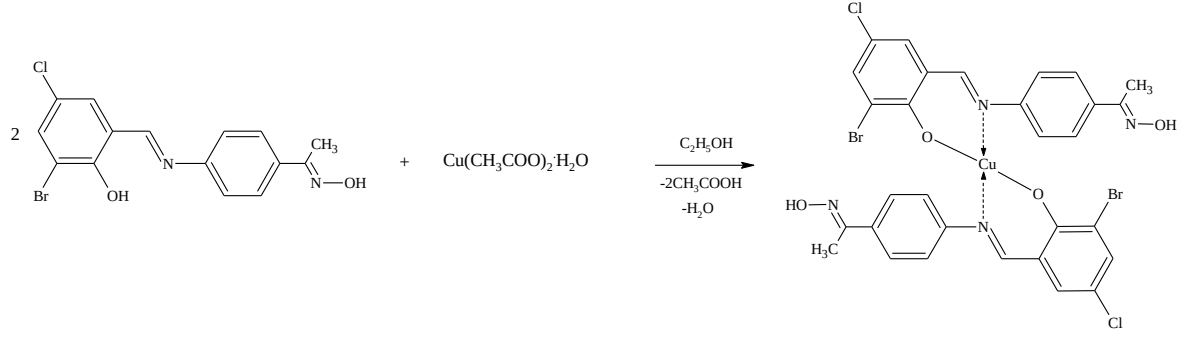
3.3.3. Ni(L)₂'nin Sentezi

3-brom-5-klorsalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.73 g, 2.00 mmol) bir reaksiyon balonun içerisinde 15 ml etil alkolde ısıtılarak çözöldü. Bu çözeltiye (0.25 g, 1.00 mmol) nikel(II)asetattetrahidrat'ın 15 ml sıcak etanoldeki çözöltisi damla damla ilave edildi ve karıştırdı. Geri soğutucu altında 55 °C de 15 saat karıştırma işlemine devam edildi. Oluşan yeşil renkli ürün bir gece dinlendirildikten sonra süzöldü. Saf su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı ve kurutuldu. $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{Ni}$ (M.A.= 791.92 g/mol), verim = % 70 (0.55 g).



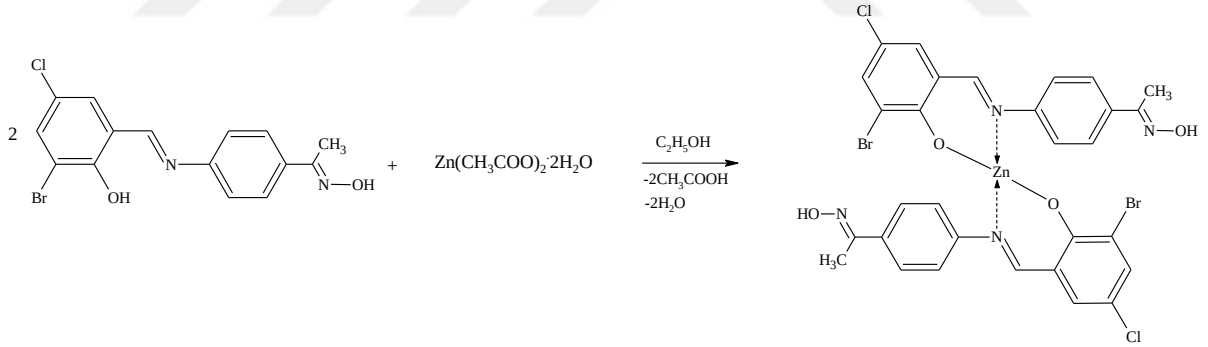
3.3.4. Cu(L)₂'nin Sentezi

3-brom-5-klorsalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.73 g, 2.00 mmol) bir reaksiyon balonun içerisinde 15 ml etil alkolde ısıtılarak çözöldü. Bu çözeltiye (0.20 g, 1.00 mmol) bakır(II)asetatmonohidrat'ın 15 ml sıcak etanoldeki çözöltisi damla damla ilave edildi ve karıştırdı. Geri soğutucu altında 60 °C de 15 saat karıştırma işlemine devam edildi. Oluşan kahve renkli ürün bir gece dinlendirildikten sonra süzöldü. Saf su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı ve kurutuldu. $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{Cu}$ (M.A.= 796.77 g/mol), verim = % 60 (0.48 g).



3.3.5. $\text{Zn}(\text{L})_2$ 'nin Sentezi

3-brom-5-klorsalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.73 g, 2.00 mmol) bir reaksiyon balonun içerisinde 15 ml etil alkolde ısıtılarak çözöldü. Bu çözeltiye (0.22 g, 1.00 mmol) çinko(II)asetatdihidrat'ın 20 ml sıcak etanoldeki çözöltisi damla damla ilave edildi ve karıştırdı. Geri soğutucu altında 50 °C de 10 saat karıştırma işlemine devam edildi. Oluşan açık sarı renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzöldü. Saf su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı ve kurutuldu. $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{Zn}$ (M.A.= 798.62 g/mol), verim = % 65 (0.52 g).

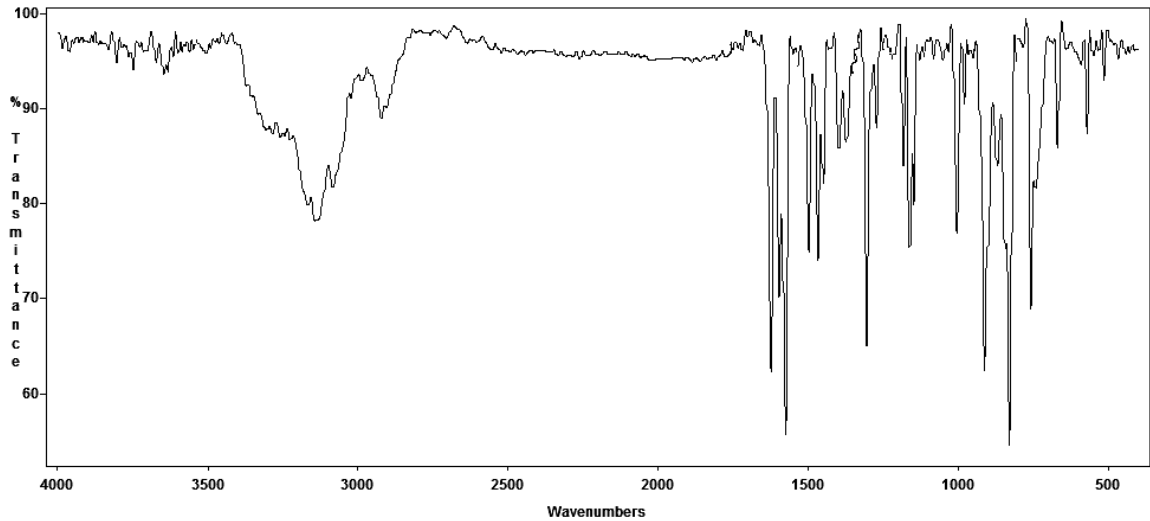


4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. 3-brom-5-klorsalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksım Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu

Bu çalışmada ilk olarak *p*-aminoasetofenonoksım'ın 3-brom-5-klorsalisilaldehit ile reaksiyonundan yeni bir Schiff bazı ligandı [(3-brom-5-klorsalisiliden-*p*-iminoasetofenonoksım) (LH)] sentezlendi. Daha sonra bu Schiff bazı ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) asetat tuzları ile kompleksleri elde edildi. Sentezlenen maddelerin verileri tablolar halinde ve spektrumları da şekiller halinde verilmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerinin yapıları elementel analiz, IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz ile aydınlatıldı.

Tüm kompleksler için çözünürlük testleri yapıldı. Kompleksler polaritesi fazla DMSO ve DMF' de yüksek çözünürlüğe sahip iken, polaritesi zayıf Et₂O, Et₂AcO, MeOH, THF ve CHCl₃'da kısmi çözünürlük gösterdi. Kompleksler apolar organik çözücülerde (n-hekzan, benzen) ve H₂O'da çözünmedi.



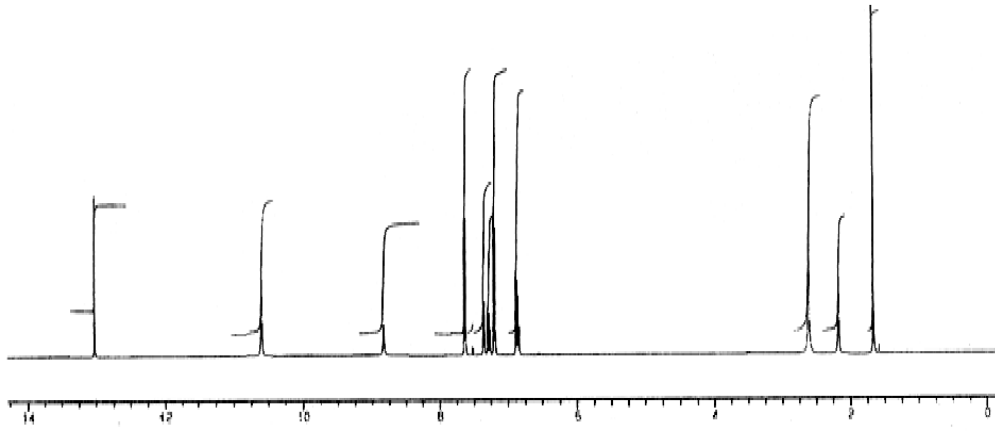
Şekil 4.1. LH ligandının IR spektrumu

Ligandın IR spektrumunda fenolik $\nu(\text{O-H})$ grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3235 cm^{-1} 'de, azometin grubuna ait $\nu(\text{C=N})$ gerilme titreşimi 1625 cm^{-1} 'de keskin bir pik halinde görülmektedir [77-79]. Ligandın fenolik $\nu(\text{C-O})$ gerilme titreşim frekansı 1270 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu titreşim bandları Schiff bazı (imin) oluşum reaksiyonunun

tamamlandığını desteklemektedir [80]. Schiff bazı ligandının IR spektrumunda azometin grubuna nazaran daha düşük frekans (1597 cm^{-1})’da ortaya çıkan zayıf pik oksim grubunun $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşimini, 3320 cm^{-1} ’de gözlenen geniş absorpsiyon bandı oksim grubuna ait karakteristik $\nu(\text{O}-\text{H})$ gerilme titreşimini ve 1001 cm^{-1} ’de ki $\nu(\text{N}-\text{O})$ grubuna ait pik de oksim varlığını desteklemektedir [81-88].

Tablo 4.1. LH ligandının karakteristik IR spektrum verileri

Titreşim türü	$\nu(\text{O}-\text{H})_{\text{oksim}}$	$\nu(\text{O}-\text{H})_{\text{fenolik}}$	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imin}}$	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{oksim}}$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{N}-\text{O})$
Dalga sayısı (cm^{-1})	3320	3235	1625	1597	1270	1001

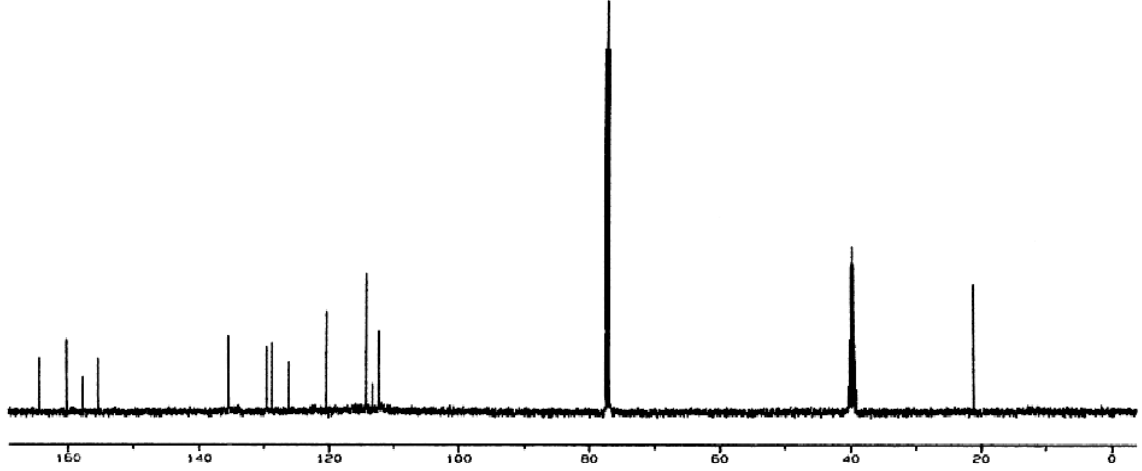


Şekil 4.2. LH ligandının ^1H -NMR spektrumu

Schiff bazı ligandının CDCl_3 ve $\text{DMSO}-d_6$ karışımında alınan ^1H -NMR spektrumunda 13.05 ppm’de bir protonluk singlet gözlenmiştir. Bu literatürde belirtilen fenolik $\delta(\text{-OH})$ grubu protonuna aittir [89]. ^1H -NMR spektrumlarında 8.60 ppm’de bir protonluk singlet olarak gözlenen pik yapıda bulunan $\delta(\text{CH}=\text{N})$ protonuna aittir. [90]. $\delta(\text{CH}_3)$ protonuna ait tekli pik 1.93 ppm’de ve aromatik halka $\delta(\text{Arom-H})$ protonları ise multiplet olarak 7.60-6.80 ppm’de gözlenmiştir [84,85]. Spektrumdaki integral yükseklikleri yapıdaki proton sayıları ile uyum içindedir. Ligandın ^1H -NMR spektrumunda oksim grubu $\delta(\text{N-OH})$ protonuna ait kimyasal kayma 10.72 ppm’de singlet olarak gözlenmiştir [82-87].

Tablo 4.2. LH ligandının ^1H -NMR spektrum verileri

Sinyal Türü	$\delta(-\text{OH})_{\text{fenolik}}$	$\delta(\text{N}-\text{OH})_{\text{oksim}}$	$\delta(\text{CH}=\text{N})_{\text{imin}}$	$\delta(\text{Arom}-\text{H})$	$\delta(\text{CH}_3)$
Kimyasal Kayma (ppm)	13.05 (s, 1H)	10.72 (s, 1H)	8.60 (s, 1H)	7.60-6.80 (m, 6H)	1.93(s, 3H)

**Şekil 4.3.** LH ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

Schiff bazı ligandının CDCl_3 ve $\text{DMSO}-d_6$ karışımında alınan ^{13}C -NMR spektrum verileri ligandın yapısı hakkında daha aydınlatıcı bilgiler vermektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda 163.50 ppm ve 159.98 ppm'de gözlenen rezonans sırasıyla azometin $\delta(\text{CH}=\text{N})$ ve fenolik $\delta(\text{C}-\text{OH})$ grubu karbonuna aittir [91]. $\delta(\text{CH}_3)$, ve $\delta(\text{C}=\text{NOH})$ karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 21.77 ve 164.65 ppm'de ortaya çıkmıştır [92,93].

Tablo 4.3. LH ligandının ^{13}C -NMR spektrum verileri

Sinyal Türü	$\delta(\text{C}=\text{NOH})_{\text{oksim}}$	$\delta(\text{C}-\text{OH})_{\text{fenolik}}$	$\delta(\text{CH}=\text{N})_{\text{imin}}$	$\delta(\text{Arom}-\text{C})$	$\delta(\text{CH}_3)$
Kimyasal Kayma (ppm)	164.65	159.98	163.50	112.50-155.49	21.77

Schiff bazı ligandının elementel analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir. LH ligandının elementel analiz değerleri Tablo 4.4. de detaylı olarak verilmiştir.

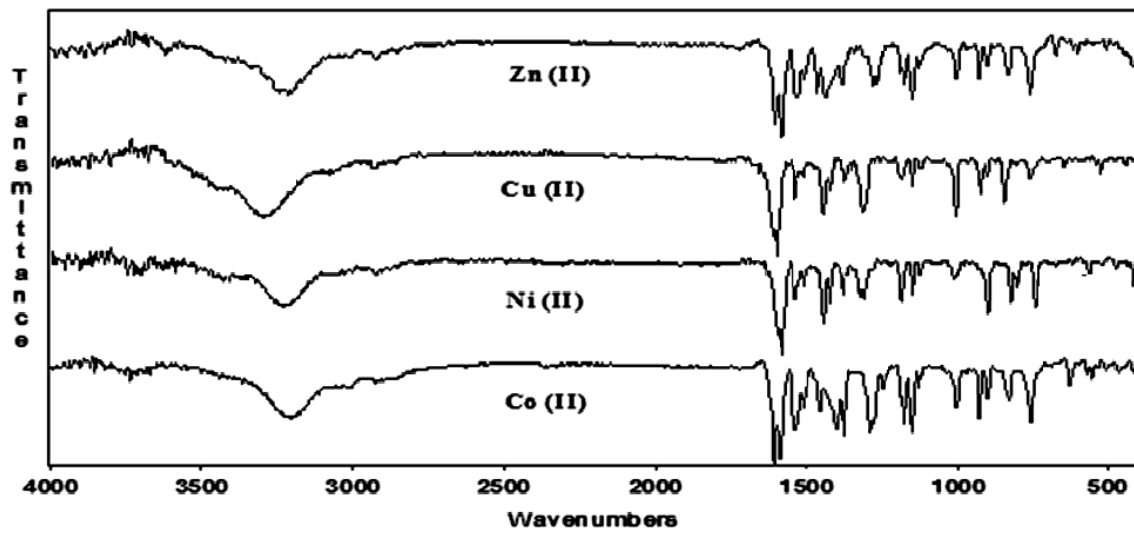
Tablo 4.4. LH ligandının elementel analiz verileri

Atom	C	H	N
Hesaplanan (%)	49.01	3.29	7.62
Bulunan (%)	48.65	2.94	8.00

LH ligandında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band 260 nm’de, oksim grubunun varlığını gösteren $n \rightarrow \pi^*$ geçişi 335 nm de ve imin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi 390 nm de gözlenmiştir.

Tablo 4.5. LH ligandının elektronik absorpsiyon verileri

Elektronik Geçiş	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$ oksim	$n \rightarrow \pi^*$ imin
Dalga Boyu (nm)	260	335	390



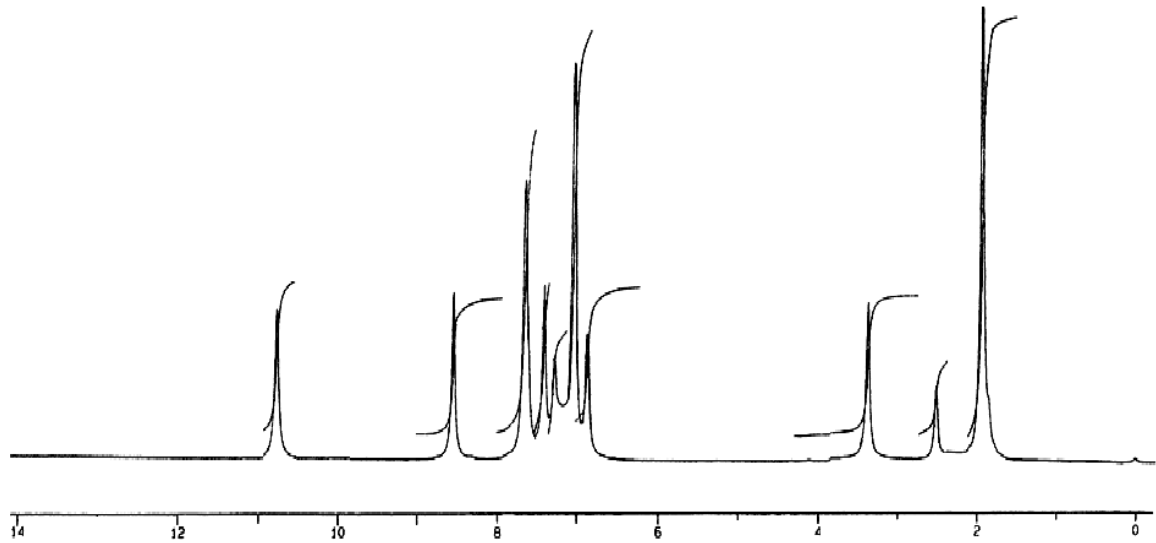
Şekil 4.4. Komplekslerin IR spektrumları

Komplekslerin KBr’de alınan IR spektrumlarındaki en önemli farklılıklar imin $\nu(\text{C}=\text{N})$ grubuna ait gerilme ve fenolik $\nu(\text{O}-\text{H})$ grubuna ait eğilme frekanslarında gözlenmiştir. Ligandda imin varlığının ispatı olan ve 1625 cm^{-1} ’de gözlenen $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşim frekansı, metal komplekslerinin oluşumu sırasında $1610\text{-}1615 \text{ cm}^{-1}$ düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kayma $\nu(\text{C}=\text{N})$ grubundaki azot atomunun metal-azot (M-N) bağıni oluşturmada görev aldığını göstermiştir [94] Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronları metal iyonuna aktararak metal ile koordinasyonu sağlamıştır [95]. Ayrıca Ligandda fenolik $\nu(\text{O}-\text{H})$ gerilme titreşimi için karakteristik olan bu bandın kompleks yapılarda kaybolması fenolik $\nu(\text{O}-\text{H})$ ’ın protonunu atarak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir [96]. Buna ilaveten ligandda 1270 cm^{-1} ’de gözlenen fenolik $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşimine ait olan band, kompleks yapılarda $25\text{-}55 \text{ cm}^{-1}$ kadar yüksek frekans bölgesine kayma göstermiş ve daha zayıf yada omuz şeklinde

gözlenmiştir. Bu kayma kompleks oluşumu esnasında protonunun atan fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [97,98]. Kompleks bileşiklerin IR spektrumlarında oksim grubuna ait $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C=N})$ ve $\nu(\text{N-O})$ gerilme titreşimleri ile ilgili karakteristik maksimum absorpsiyonları ligandınkiyle hemen hemen aynı yerlerde gözlenmiştir [82,88]. 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.

Tablo 4.6. Komplekslerin karakteristik IR spektrum verileri

Titreşim türü		$\nu(\text{O-H})_{\text{oksim}}$	$\nu(\text{O-H})_{\text{fenolik}}$	$\nu(\text{C=N})_{\text{imin}}$	$\nu(\text{C=N})_{\text{oksim}}$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{N-O})$
Co(L)_2	Dalga sayısı (cm^{-1})	3315	—	1610	1595	1295	1005
Ni(L)_2		3325	—	1615	1600	1325	1005
Cu(L)_2		3325	—	1615	1600	1315	1005
Zn(L)_2		3315	—	1610	1600	1300	1005



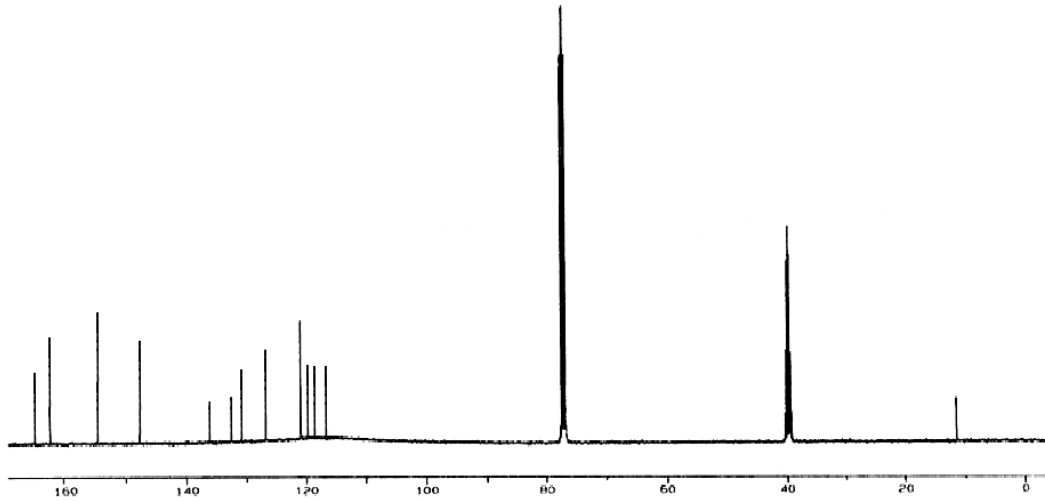
Şekil 4.5. Zn(L)_2 kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Çinko kompleksinin CDCl_3 ve DMSO-d_6 karışımında alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında, orto konumundaki $\delta(\text{-OH})$ 'a ait singletin kaybolduğu ve imin grubuna $\delta(\text{CH=N})$ ait singlet de ise azda olsa yüksek alana doğru bir kaymanın olduğu görülmektedir. Ligandda 8.60 ppm'de gözlenen bu singlet Zn(L)_2 kompleksinde 8.50 ppm'de 2 protonluk singlet olarak gözlenmiştir. Bunlar koordinasyon merkezlerinin azometin azotu ve fenol oksijeni üzerinden olduğunu göstermektedir [99,100]. $\delta(\text{Arom-H})$,

$\delta(\underline{\text{CH}}_3)$ ve $\delta(\text{N-OH})$ 'ye ait protonların kimyasal kayma değerleri hemen hemen ligandinkine benzer bölgelerde ortaya çıkmıştır. Ayrıca piklerin integrasyonlarına bakıldığında proton sayısının ligandın proton sayısının iki katı olduğu görülmektedir. Bu da komplekslerin oluştuğunu göstermektedir.

Tablo 4.7. $\text{Zn}(\text{L})_2$ kompleksinin ^1H -NMR spektrum verileri

Sinyal Türü	$\delta(\text{-OH})_{\text{fenolik}}$	$\delta(\text{N-OH})_{\text{oksim}}$	$\delta(\underline{\text{CH}}=\text{N})_{\text{imin}}$	$\delta(\text{Arom-H})$	$\delta(\underline{\text{CH}}_3)$
Kimyasal Kayma (ppm)	—	10.73 (s, 2H)	8.50 (s, 2H)	7.64-6.85 (m, 12H)	1.92 (s, 6H)



Şekil 4.6. $\text{Zn}(\text{L})_2$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

Çinko kompleksinin CDCl_3 ve DMSO-d_6 karışımında alınan ^{13}C -NMR spektrumunda azometin karbonu $\delta(\underline{\text{CH}}=\text{N})$ 166.01 ppm'de gözlenmiştir. Bu karbon atomunun ligandan yaklaşık 2.51 ppm daha aşağı alanda çıkması, çinko atomunun azometin grubunun azot atomu ile şelat oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca $\delta(\underline{\text{C}}-\text{OH})$ karbonu liganda 159.98 ppm'de gözlenirken çinko kompleksinde (163.88 ppm) daha aşağı alanda gözlenmiştir. Bu da kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin çinko iyonu ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [101,102]. Diğer gruplara ait karbonların kimyasal kayma değerleri ligandinkiyile hemen hemen aynı yerlerde gözlenmiştir.

Tablo 4.8. $\text{Zn}(\text{L})_2$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrum verileri

Sinyal Türü	$\delta(\underline{\text{C}}=\text{NOH})_{\text{oksim}}$	$\delta(\underline{\text{C}}-\text{OH})_{\text{fenolik}}$	$\delta(\underline{\text{CH}}=\text{N})_{\text{imin}}$	$\delta(\text{Arom-C})$	$\delta(\underline{\text{CH}}_3)$
Kimyasal	164.66	163.88	166.01	112.56-155.60	21.79

Kayma (ppm)					
-------------	--	--	--	--	--

Co(L)₂, Ni(L)₂, Cu(L)₂ ve Zn(L)₂ komplekslerin elementel analiz sonuçları Schiff bazı ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir.

Tablo 4.9. Komplekslerin elementel analiz verileri

Atom		C	H	N
Co(L) ₂	Hesaplanan (%)	45.49	2.80	7.07
	Bulunan (%)	45.18	2.49	6.69
Ni(L) ₂	Hesaplanan (%)	45.50	2.80	7.07
	Bulunan (%)	45.11	2.44	6.72
Cu(L) ₂	Hesaplanan (%)	45.22	2.78	7.03
	Bulunan (%)	44.86	2.42	6.71
Zn(L) ₂	Hesaplanan (%)	45.12	2.78	7.02
	Bulunan (%)	44.76	2.39	6.66

LH ligandının mononükleer komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan UV spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. Ligandda 260 nm’de gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band komplekslerde de yaklaşık aynı yerde (258-261 nm) gözlenmiştir. Yine ligandda 335 nm’de gözlenen ve oksim grubunun varlığını gösteren $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerde aynı bölgede (332-335 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 (375-385 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 415-435 nm’de ortaya çıkan yeni absorpsiyon bandları, yük transfer geçişlerini göstermektedir [103]. d-d geçişleri ise zayıf olarak gözlenmiştir. Co(L)₂, Ni(L)₂ ve Cu(L)₂ komplekslerinin elektronik absorpsiyon bandları sırasıyla 660, 630 ve 590 nm’de gözlenmiştir [104-107]. Zn(L)₂ kompleksinin diamagnetik özellikle olmasının yanı sıra elektronik absorpsiyon spektrununda 415 nm’de gözlenen band yük transfer geçişlerine yorumlanmıştır ve daha büyük dalga boyunda Zn(L)₂ kompleksi için absorpsiyon bandlarına rastlanmamıştır [108].

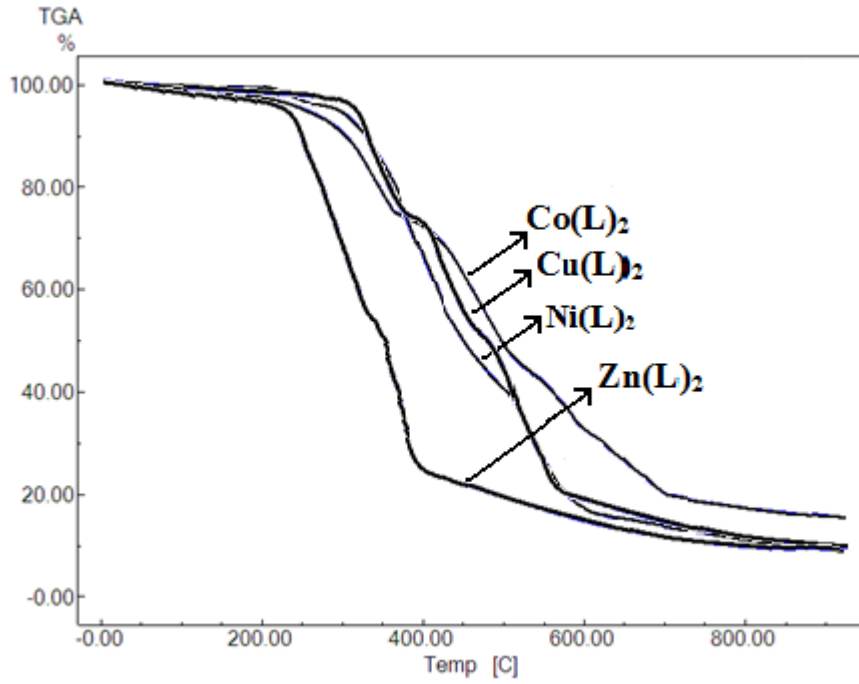
Tablo 4.10. Komplekslerin elektronik absorpsiyon verileri

Elektronik Geçiş		$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$ oksim	$n \rightarrow \pi^*$ imin	Yük-Transfer	d-d
Co(L) ₂	Dalga Boyu (nm)	259	335	385	435	660
Ni(L) ₂		258	333	380	420	630
Cu(L) ₂		261	332	385	425	590
Zn(L) ₂		260	334	375	415	-

Komplekslerin 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(L)₂, Ni(L)₂, Cu(L)₂ komplekslerinin paramagnetik ve Zn(L)₂ kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co(L)₂ kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.99 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d⁷ konfigürasyonuna sahip olan Co(II) iyonunun tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [109]. Ni(L)₂ kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.94 B.M. olup 2 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer beklenildiği gibi d⁸ konfigürasyonuna sahip Ni(II) iyonunun tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [110]. Cu(L)₂ kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri ise 1.79 B.M. olup 1 elektrona tekabül etmektedir. Bu değerden d⁹ konfigürasyonuna sahip Cu(II) iyonunun da tetrahedral geometride olduğunu söyleyebiliriz. [111,112]. Çalışmada sentezlenen Zn(L)₂ kompleksi d¹⁰ konfigürasyonuna sahip ve diamagnetik olduğu için Zn(II) iyonu da tetrahedral geometridir [102].

Tablo 4.11. Komplekslerin manyetik süsseptibilite değerleri

Kompleks	μ_{eff} (B.M)
Co(L) ₂	3.99
Ni(L) ₂	2.94
Cu(L) ₂	1.79
Zn(L) ₂	dia



Şekil 4.7. Komplekslerin TGA termogramları

Komplekslerin termogramlarında 230°C'ye kadar herhangi bir kütle kaybı olmaması komplekslerde koordinasyon/kristal suyun olmadığını göstermektedir [94]. Co(L)₂, Ni(L)₂, Cu(L)₂ ve Zn(L)₂ kompleksleri için 750-800 °C aralığında sırasıyla % 10.84, % 10.75, % 11.56 ve % 11.97 lik kısım bozunmadan artık olarak kalmıştır. Bunlar sırasıyla CoO, NiO, CuO ve ZnO dir [114-117].

Tablo 4.12. Komplekslerin TGA verileri

Bileşikler	Bozunma basamakları (°C)	Toplam kütle kaybı teorik (deneysel)	Artık % teorik (deneysel)
Co(L) ₂	230-700	90.54 (89.16)	9.46 (10.84)
Ni(L) ₂	270-590	90.57 (89.25)	9.43 (10.75)
Cu(L) ₂	265-475	90.02 (88.44)	9.98 (11.56)

Zn(L)₂	250-400	89.81 (88.03)	10.19 (11.97)
--------------------------	---------	---------------	---------------



KAYNAKLAR

- [1]. Bekaroğlu, Ö., 1972, **Koordinasyon Kimyası**, İ.Ü. Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul
- [2]. Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y., and Chaghai, H., 1987, XXV. *International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Book of Abstract*, 663 p., Slovakia.
- [3]. Metzler and Snell, 1952, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 979
- [4]. Pesavento, M. and Soldi, T., 1983, *Analys.*, 108, 1128-1134
- [5]. Serindağ, O., 2009, *Metaller ve Tıbbi Anorganik Kimya, II. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Ç-3, Elazığ.
- [6]. Black, D.S.C. and Hartson, A.J., 1973, *Ligand Design and Synthesis, Coord. Chem. Rev.*, 9 (3).
- [7]. 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.
- [8]. Manessen, J., 1970, Structure of Cobalt (II) Complexes with Quadridentate Schiff Bases in Solution and the Solid State, *Inorg. Chem.*, 9 (4), 966-968.
- [9]. Tuna, S., 2009, Eterik Dioksim ve Aromatik Diamin İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [10]. Kudukjaworska, J., 1994, New Platinum(II) Complexes with Schiff Base Ligands, *Trans. Metal Chem.*, 19 (3), 296-298.
- [11]. Chen, D., Martell, A.E. and Sun, Y.Z., 1989, New Synthesis Cobalt Schiff Base plexes as Oxygen Carriers, *Inorg. Chem.*, 28 (13), 2647-2652.
- [12]. 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-Naphtaldehyde with Aromatic Diamines, *Thermochim. Acta*, 155, 309-316.
- [13]. Muhsir, S., 2012, Yeni Bir Schiff Bazı ve Cu(II), Ni(II), Co(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [14]. Pfeiffer P., Breith E., Lubbe E. ve Tsumaki T., 1933. Tricyclische Orthokondensierte Nebenvolenzringe. *Annalen Der Chemie*, 503:84-127
- [15]. Park, S., Mathur, V. K. ve Planalp, Roy P., 1998. *Polyhedron*, 17, 2-3, 325-330, Elsevier Ltd.
- [16]. Hacıoğlu, C., 2011, 2-Amino-5-Merkapto-1,3,4-Tiyadiazol'un Çeşitli Aldehitlerle Kondenzasyonu İle Yeni Schiff Bazlarının Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [17]. Özelcanat, Ç., 2008. Yeni Tip Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentez ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Ç.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [18]. Duman, H., 2007. 1,10-Fenantrolin Türevi Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Spektroskopik ve Termal Analizi, *Yüksek Lisans Tezi*, Y.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [19]. Solomons, T.W.G, Fryhle, C.B., 2002, *Organic Chemistry*, 7th edition, Mart Matbaacılık, İstanbul.

- [20]. İkizler, A., ikizler, A., Yüksek, H., Serdar, M., 1997. Syn. And antitümer activities of some 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, *Acta Pol Pharm.*, 54, 363-70.
- [21]. Yazıcı, A. ve Karabağ, E.T., 1988, Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Araştırılması. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi.
- [22]. Akkuş, Ö.N., 1999, Süstitüe/Non-Süstitüe İmin Bileşiklerinin ve Onların Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi .ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [23]. Smith, P.A.S., 1965. The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, V., I W.A. *Benjamin*, Inc., New York.
- [24]. 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, Elazığ.
- [25]. Şahal, H., 2011, N,O Tipi Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi Karakterizasyonu Ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [26]. Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1992, **Organik Kimya** Güneş Kitabevi (Çeviri Editörü: Uyar, T.), Dördüncü Baskı, Ankara.
- [27]. Tekman, Ş. ve Öner, N., 1994, **Genel Biyokimya Dersleri** .İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [28]. Gürol İ., 2004, Schiff Bazı Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [29]. Kabas, G., 1967, A Novel Condensation Reaction Of Alpha-Hydroxy Ketones with Ammonia, *J. Org. Cham.*, 28(4), 1032.
- [30]. Nimitz, J., S., 1991, Experiment İn Organic Chemistry, *from microscale to macroscale*, Prentice Hall.
- [31]. Solomons T.W.G ve Fryhle C.B., 2002, **Organik Kimya**, Literatür Yayıncılık Dağıtım:1350, İstanbul.
- [32]. Klonberg, F., Muetterties, E.L. ve Guggenberger, L.J., 1968, **İnorganic Chemistry**, 7, 2273.
- [33]. Greenwod, N.N. ve Earnshaw, A., 1985, **Chemistry of The Elements**, Pergamon Press Oxford, 15, 9, 1542
- [34]. Costamagna, J., Vargas, J., Latorre, R., Alvarado, A. ve Mena, G., 1992. Coordination Compounds of Copper, Nickel and Iron with Schiff Bases Derived from Hydroxynaphthaldehydes and Salicylaldehydes, *Coordination Chemistry Rewiews*, 119, 67-88.
- [35]. March, J., 1972, **Advanced Organic Chemistry**, Wiley.
- [36]. Kirk, R.E., 1954, **Othmer**, D.F. Encyclopedia Of Chemical Technology, Vol. 12, ABD.
- [37]. Helmut, S., 1976, **Metal Ions in Biological Systems**, Marcel dekker Inc., New York, 5, 2-50 p.
- [38]. Metzler, C.M., Cahil, A. and Metzler, D.E., 1980, *J. Am. Chem. Soc.*, 102(19), 6075-6082.
- [39]. Murthy, A.S.N. and Reddy, A.R., 1981, *Proc. Indian Acad. Chem. Sci.*, 90, 519
- [40]. Burger, K., 1973, **Organic Reagents in Metal Analysis**. Pergamon Pres, New York
- [41]. Orthmer, K., 1968, **Encyclopedia of Chemical Technology**, 2nd Edn., 16, 795-804.

- [42]. Bush, D. H., 1967, *Helv. Chem. Acta*, 171
- [43]. 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.
- [44]. 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.
- [45]. 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. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 25(9), 1529-1547.
- [46]. 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.
- [47]. Yüksel, M. And Bekaroğlu, Ö., 1982, Some Transition-Metal Complexes of N-(Glycyl)- α -picoylamine and its Schiff Base, *Synthesis and Reactivity in Inorg. and Metal Organic Chemistry*, 12(7), 911-922.
- [48]. Valderrama, M., Scotti, M. And Prati, E., 1985, *Bol. Soc. Quim.*, 30(4), 167-177.
- [49]. Fontaine, B., Danielle, F. And Christen, G., 1994, **USA**, 5, 281-(CI.514-6; A 61 K 37/14).
- [50]. Gündüz, T., 2004, **Kantitatif Analiz**, Gazi Kitabevi, 8.Baskı, Ankara.
- [51]. Gündüz, T., 1994, **Koordinasyon Kimyası**, A.Ü. Fen Fakültesi, Ankara.
- [52]. Zhurin, R.B., Rodicheva, D.I. and Chartoriiski, B.A., 1963, Schiff Bases Derivates of N,N'-Diethyl-p-phenylenediamine, *Zh. Obshch. Khim.* 33(10), 3360-3364.
- [53]. Yamada, S., Kuge, Y. And Yamanouchi, K., 1967, *Inorg. Chim. Acta*, 1, 139.
- [54]. Pasini, A., Gullotti, m. And Cesarotti, E., 1972, Schiff Base Complexes of Oxocations-I Uranyl Complexes with Tetradentate Optically active Schiff Bases of Salicylaldehyde, *Inorg. And Nucl. Chem.*, 34(12), 3821-3833.
- [55]. Kuder, J.E., Gibson, H.W. and Wychick, D., 1975, Electrochemical Characterization of Salicylaldehyde anils, 40(7),875-879.
- [56]. 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
- [57]. Canpolat, E., Yazıcı A. and Kaya, M., 2007, Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff-base Ligands (Part10): 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.
- [58]. Raman, N., Johnson Raja, S.; Sakthivel, A., 2009. Transition metal complexes with Schiff-base ligands: 4-aminoantipyrine based derivatives - a review, *J. Coord. Chem.*, 62, 691-709.
- [59]. Ahamad, T., Alshehri, S. M., 2010. New Thermal and Microbial Resistant Metal-Containing Epoxy Polymers, *Bioinorg. Chem. Appl.*, doi:10.1155/2010/976901.
- [60]. Nishat, N., Khan, S. A, Parveen, S., Rasool, R., 2010. Antimicrobial agents: synthesis, spectral, thermal, and biological aspects of a polymeric Schiff base and its polymer metal(II) complexes, *J. Coord. Chem.*,63, 3944-3955.
- [61]. Hussein, M. A.; Abdel-Rahman, M.A. and Geies, A. A., 2011, New heteroaromatic polyazomethines containing naphthyridine moieties: Synthesis, characterization, and biological screening, *J. App. Poly. Sci.*, 126, 2-12.

- [62]. Nartop, D., Sari, N., 2012. Novel Poly(Styrene) Attached Schiff Bases for Uptake Mn(II) and Ni(II) Ions and as Antimicrobial Agent against *Micrococcus luteus*, *J. Inorg. Organomet. P.*, 22, 772-779.
- [63]. Chen, Y., Ge, Y., Zhou, W., Ye, L., Gu, Z., Ma, G., Li, W., Li, H., Cai Y., 2011. The first Mn-Zn heterometallic dinuclear compound based on Schiff base ligand N, N'-bis(salicylidene)-1,3-diaminopropane, *Inorg. Chem. Commun.*, 14, 1228-1232.
- [64]. Islama, S.M., Roya, A. S., Mondala, P., Mubaraka, M., Mondala, S., Hossaina, D., Banerjeeb, S., Santrab, S.C., 2011. Synthesis, catalytic oxidation and antimicrobial activity of copper(II) Schiff base complex, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 336, 106-114.
- [65]. Avupatia, V. R., Yejellaa, R. P., Akulab, A., Guntukuc, G. S., Doddia, B. R., Vutlaa, V. R., Anagania, S. R., Adimulama, L. S., Vyricharlaa A. K., 2012, Synthesis, characterization and biological evaluation of some novel 2,4-thiazolidinediones as potential cytotoxic, antimicrobial and antihyperglycemic agents, *Bio. Med. Chem. Lett.*, 22, 6442-6450.
- [66]. Sharshira, E. M., Hamada, N. M. M., 2012. Synthesis and Antimicrobial Evaluation of Some Pyrazole Derivatives, *Molecules*, 17, 4962-4971.
- [67]. Salahuddin, N., Badr, B., Abdeen, R., 2012. Synthesis and antimicrobial activity of the Schiff base from polyoxyalkylene-montmorillonite nanocomposites and aldehydes, *Polym. Composite*, 33, 643-654.
- [68]. Selvi, C., Nartop, D., 2012. Novel polymer anchored Cr(III) Schiff base complexes: Synthesis, characterization and antimicrobial properties, *Spectrochim. Acta A.*, 95, 165-171.
- [69]. Li, Q., Xuea, L., Yanga W., Zhaoa, G., 2013. A New Cu-Zn Heteronuclear Schiff Base Complex: Synthesis, Structure, and Antimicrobial Activity, *Syn. React. Inorg. Met.*, 43, 822-825.
- [70]. Li, J., 2013., Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Cobalt(II) and Zinc(II) Complexes with Schiff Bases, *Synth. React. Inorg. M.*, 43, 826-831.
- [71]. Li, J., 2013., Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of [Cu-2(L-1)(3)(NCS)]center dot CH₃CN and [Cu₂Br₂(L-2)(2)(mu(1),(1)-N-3)(2)], *Syn. React. Inorg. Met.*, 43, 832-837.
- [72]. Saeed-ur-Rehman, Faiza, A., Nawaza R., Ali N., 2013. Antibacterial and Thermal Study of Selected Transition Metal Complexes of N-[(E)-pyridin-3-ylmethylidene]quinolin-3-amine (PMQA), *Syn. React. Inorg. Met.*, 43, 761-767.
- [73]. El-Din, M. M. G., El-Gamald, M. I., Abdel-Maksoud, M. S., Yoee, K. H., Oh, C. H., 2014, Synthesis and in vitro antiproliferative activity of new 1,3,4-oxadiazole derivatives possessing sulfonamide moiety, *Europ. J. Med. Chem.*, 90, 45-52.
- [74]. Dayan, S., Kalaycioglu Ozpozan, N, Ozdemir, N., Dayan O., 2014. Synthesis of some ruthenium(II) Schiff base complexes bearing sulfonamide fragment: New catalysts for transfer hydrogenation of ketones, *J. Organomet. Chem.*, 770, 21-28.
- [75]. Ghorab, M. M., Alsaid, M. S., Ceruso, M., Nissan, Y. M., Supuran, C. T., 2014. Carbonic anhydrase inhibitors: Synthesis, molecular docking, cytotoxic and inhibition of the human carbonic anhydrase isoforms I, II, IX, XII with novel benzenesulfonamides incorporating pyrrole, pyrrolopyrimidine and fused pyrrolopyrimidine moieties, *Bioorgan. Med. Chem.*, 22, 3684-3695.

- [76]. Anacona, J. R.; Ortega, G., 2015. Metal-Based Antibacterial Agents: Synthesis, Characterization, and Biological Evaluation of Ternary Mn(II) and Co(II) Complexes Containing Sulfamethoxazole and Cephalosporins, *Synth. React. Inorg. M.*, 45, 363-369.
- [77]. Kolawole, G.A. and Patel, K.S., 1981. The Stereochemistry of Oxovanadium(IV) Complexes Derived from Salicylaldehyde and Polymethylenediamines, *J. Chem. Soc. Dalton*, 6, 1241-1245.
- [78]. 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, 2635-2640.
- [79]. Brown, J.F., 1955. The Infrared Spectra of Nitro and Other Oxidized Nitrogen Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6341-6351.
- [80]. Saxena, A. and Tandon, J.P., 1984. Structural Features of Some Organotin(IV) Complexes of Semi-and Thio-Semicarbazones. *Polyhedron* 3, 681-688.
- [81]. Khera, B., Sharma A.K. and Kaushik, N.K., 1983. Bis(indenyl)titanium(IV) and Zirconium(IV) Complexes of Monofunctional Bidentate Salicylidimines. *Polyhedron* 2, 1177-1180.
- [82]. Canpolat, E. and Kaya, M., 2005. Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff Bases Ligands: Synthesis and Characterization of a New 5-Methoxysalicyliden-*p*-aminoacetophenoneoxime and Its Complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 31, 790-794.
- [83]. Canpolat, E., and Kaya, M., 2005. Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff Bases Ligands (Part 4): Synthesis and Characterization of a New 5-Hydroxysalicyliden-*p*-aminoacetophenoneoxime and Its Complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), *Turkish Journal of Chemistry*, 29, 409-415.
- [84]. Canpolat, E., and Kaya, M., 2005. Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff Bases Ligands (Part 7): Synthesis and Characterization of a New Naphthyliden-*p*-aminoacetophenoneoxime and Its Complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), *Journal of Coordination Chemistry*, 58 , 1063-1069.
- [85]. Güngör, O., Canpolat, E. and Kaya, M., 2003. A New Substituted Bis(*vic*-Dioxime) of its Mono and Dinuclear Complexes, *Polish J. Chem.*, 77, 403-410.
- [86]. Canpolat, E. and Kaya, M., 2002. Synthesis and Characterization of Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) Complexes of a New *vic*-Dioxime Ligand, *J. Coord. Chem.*, 55, 1419
- [87]. Canpolat, E. and Kaya, M., 2005. Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff Bases Ligands (Part 3): Synthesis and Characterization of a New 5-Nitrosalicyliden-*p*-aminoacetophenoneoxime and Its Complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 31, 415-419.
- [88]. Canpolat, E., 2005. Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff Bases Ligands (Part 8): Synthesis and Characterization of a New 5-Chlorosalicyliden-*p*-aminoacetophenoneoxime and Its Complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), *Polish Journal of Chemistry*, 79, 619-625.
- [89]. Biradar, N.S. and Kulkarni, V. H., 1971. A Spectroscopic Study of Tin(IV) Complexes with Bidentate Schiff Bases, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 2451-2457.

- [90]. 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.
- [91]. 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, 87-103.
- [92]. Levy, G.C. and Nelson G.L., 1972. **Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists**, Wiley-Interscience, New York.
- [93]. Kirschenbaum, L.J., Panda, R.K. Borish, E.T. and Mentasti, E., 1989. *Inorg. Chem.*, 28, 3623-3628.
- [94]. 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.
- [95]. 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, 65-73.
- [96]. 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, 477-479.
- [97]. Saxena, A. and Tandon, J.P., 1984. Structural Features of Some Organotin(IV) Complexes of Semi-Semicarbazone and Thio-Semicarbazones, *Polyhedron*, 3, 681-688.
- [98]. Soliman, A.A. and Linert, W., 1999. Preparation, Characterization and Thermal Study of New Cerium(IV) Complexes with the Salicylidene-2-Aminothiophenol Schiff Base, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 29, 1133-1151.
- [99]. 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, ML_2 (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, 1611-1624.
- [100]. 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, 817-836.
- [101]. Lindoy, L.F., Lip, H.C., Rea, J.H., Smith, R.J., Henrick, K., Mcpartlin, M. and Tasker, P.A., 1980. Metal-Ion Recognition-Interaction of O_2N_2 -Donor Macrocycles with Cobalt(II), Zinc(II), and Cadmium(II) and Structure of the Zinc Complex of one Such 15-Membered Macrocycle, *Inorg. Chem.*, 19, 3360-3365.
- [102]. 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, 1839-1854.

- [103]. 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.
- [104]. 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.
- [105]. Lever, A.B.P., 1997, **Inorganic Electronic Spectroscopy**, 2nd Elsevier, Amsterdam.
- [106]. 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.
- [107]. 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.
- [108]. 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.
- [109]. West, B., 1952. Studies on Bond Type in Certain Cobalt Complexes 2. Constitution of Cobalt Complexes with Salicylaldehyde Anils, *J. Chem. Soc.*, 3123-3129.
- [110]. Panda, P.K., Mishra, S.B. and Mohapatra, B.K., 1980. Complexes of Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II) with Dicyanodiamide. *J Inorg Nucl Chem.*, 42, 497-499.
- [111]. 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.
- [112]. Tuncel, M. and Serin, S., 2003. Synthesis and Characterization of Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II) Chelates with Tridentate Schiff Base Ligands Derived from 4-amino-5-hydroxynaphtalene-2,7-disulfonic Acid. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 33, 985-998.
- [113]. Brzyska, W. and Krol, A., 1993. Properties and Thermal Decomposition in Air Atmosphere of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Benzene-1,2-Dioxyacetates. *Therm Acta.* 223, 241-249.
- [114]. 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.
- [115]. 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-Isothermal TG and DTG Curves, *Thermochim. Acta*, 275 (2), 215-224.
- [116]. Donia, A.M., 1993, Thermochim Phase-Transitions in Manganese(II) and Cobalt(II) Schiff-Base Complexes, *Thermochim. Acta*, 217, 225-230.
- [117]. 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.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi : 30.09.1984

Doğum yeri : Elazığ

İlkokul : Atatürk İlkokulu

Ortaokul : Mustafa Kemal İlköğretim

Lise : Mehmet Akif Ersoy Lisesi (Y.D.A.)

Lisans : 2005-2009 Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : 2011- Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı,
Anorganik Kimya Programı