

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

**OKSİM GRUBU İÇEREN SCHIFF BAZI LİGANDININ
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEKLİSANS TEZİ
Ali ÇAPAN**

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

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet KAYA

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 18 Ocak 2010

OCAK-2010

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

**OKSİM GRUBU İÇEREN SCHIFF BAZI LİGANDININ
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEKLİSANS TEZİ
Ali ÇAPAN**

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

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Mehmet KAYA**

OCAK-2010

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

**OKSİM GRUBU İÇEREN SCHIFF BAZI LİGANDININ
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEKLİSANS TEZİ

Ali ÇAPAN

Enstitü No: 06217101

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 18 Ocak 2010

Tezin savunulduğu Tarih :05 Şubat 2010

Tez Danışmanı:	Prof. Dr. Mehmet KAYA (F.Ü)
Diğer Jüri Üyeleri:	Doç. Dr. Ayşegül YAZICI
	Doç. Dr. Erdal CANPOLAT

OCAK-2010

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 Doç. Dr. Erdal CANPOLAT'a teşekkürü bir borç biliyorum.

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (FÜBAP) tarafından 1802 nolu proje ile desteklenmiştir.

Ali ÇAPAN

OCAK-2010

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
TABLolar LİSTESİ.....	VIII
KISALTMALAR LİSTESİ.....	IX
SİMGELER LİSTESİ.....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi.....	2
1.2. Şelat Bileşikleri ve Önemi.....	3
1.3. Geçiş Metalleri.....	5
1.3.1. Geçiş Metalleri ve Renk.....	5
1.3.2. Geçiş Metalleri ve Bileşiklerinin Geometrisi.....	6
1.4. Aminler.....	6
1.5. Oksimler.....	7
1.6. Schiff Bazları (İminler).....	7
1.6.1. Schiff Bazlarının Tarihçesi.....	7
1.6.2. Schiff Bazlarının Genel Özellikleri.....	8
1.6.3. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması.....	8
1.6.4. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri.....	10
1.6.5. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi.....	11
1.6.6. Schiff Bazlarının Reaksiyon Mekanizması.....	12
1.6.7. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri.....	13
1.6.8. Schiff Bazlarının Koordine Edici Yetenekleri.....	16
1.6.9. Schiff Bazlarının Önemi.....	16
1.7. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	18
1.7.1. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri.....	18
1.7.2. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması.....	19
1.7.3. Schiff Bazı Komplekslerinin Biyolojik Aktiviteleri.....	22

1.7.4. Schiff Bazlarının Sentezinde Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri.....	23
1.7.5. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları.....	25
1.8. Literatür Araştırması.....	26
1.9. Çalışmanın Amacı ve Önemi.....	28
2. MATERYAL VE METOD.....	30
2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	30
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	30
2.3. Deneysel Kısım.....	31
2.3.1. p-Aminoasetofenon Oksim'in Sentezi.....	31
2.3.2. 3,5-diklorsalisiliden-p-aminoasetofenonoksim (LH)'in Sentezi.....	31
2.3.3. Bis(p-aminoasetofenonoksim3,5-diklorsalisilaldiminato) kobalt(II) [Co(L) ₂]'nin Sentezi.....	31
2.3.4. Bis(p-aminoasetofenonoksim3,5-diklorsalisilaldiminato) nikel(II) [Ni(L) ₂]'nin Sentezi.....	32
2.3.5. Bis(p-aminoasetofenonoksim3,5-diklorsalisilaldiminato) bakır(II) [Cu(L) ₂]'nin Sentezi.....	32
2.3.6. Bis(p-aminoasetofenonoksim3,5-diklorsalisilaldiminato) çinko(II) [Zn(L) ₂]'nin Sentezi.....	33
3. BULGULAR.....	34
3.1. 3,5-diklorsalisiliden-p-Aminoasetofenon Oksim Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	34
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	41
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	

ÖZET

Bu çalışmada, *p*-aminoasetofenonoksim bileşiği literatürde belirtildiği şekilde sentezlenmiştir. Bu bileşiğin 3,5-diklorsalisilaldehit ile reaksiyonundan 3,5-diklorsalisiliden-*p*-iminoasetofenon 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, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz ile aydınlatıldı. Bütün komplekslerde Schiff bazlarının metal iyonuna imin azotu ve fenolik oksijeninden bağlanarak iki dişli şelat olarak davrandığı ve yine bütün komplekslerde M:L oranının 1:2 olduğu görüldü. Co^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin tetrahedral ve Cu^{+2} kompleksinin ise dört koordinasyonlu yapıya sahip olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazları, geçiş metal kompleksleri.

SUMMARY

Synthesis and Characterization of Schiff Base Ligand Containing the Oxime Group and some of its Transition Metal Complexes

In this study, *p*-aminoacetophenoneoxime has been described previously. The ligand of 3,5 dichlorosalicyliden-*p*-iminoacetophenone oxime (LH) was prepared by the reaction of 3,5 dichlorosalicylaldehyde with this compound containing oxime. The complexes were prepared by the reaction of this Schiff base ligand with Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} and Zn^{+2} acetate. Schiff base obtained have been characterized by their elemental analyses, IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, magnetic susceptibility and thermogravimetric analyses (TGA). Schiff base was found to be bidentate ligand involving the imino nitrogen and phenolic oxygen atoms in the complexes. Metal to ligand ratio were found to be 1:2 for all of the complexes. Co^{+2} , Ni^{+2} and Zn^{+2} complexes have been found tetrahedral geometry and Cu^{+2} complex has been found four coordinated geometry.

Key Words: Schiff base, transition metal complexes.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Kompleks ve şelat oluşumu.....	3
Şekil 1.2.	Pridoksal (B ₆ Vitamini).....	11
Şekil 1.3.	İmin oluşum mekanizması.....	13
Şekil 1.4.	Aminofenol ve o-aminobenzoik asit'ten elde edilen Schiff bazları.....	16
Şekil 1.5.	o-Aminobenzaldehit'in Ni ⁺² ile oluşturduğu kompleksin yapısı.....	24
Şekil 1.6.	o-Hidroksiasetofenon'un bis(etilendiamin) nikel(II) kompleksi.....	24
Şekil 3.1.	Ligandın IR spektrumu.....	36
Şekil 3.2.	Ligandın ¹ H-NMR spektrumu.....	36
Şekil 3.3.	Ligandın ¹³ C-NMR spektrumu.....	36
Şekil 3.4.	Komplekslerin IR spektrumları.....	37
Şekil 3.5.	Zn(L) ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	37
Şekil 3.6.	Zn(L) ₂ kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	37
Şekil 3.7.	Komplekslerin TGA termogramları.....	39

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1. Ligand ve komplekslerin analitik ve fiziksel verileri.....	34
Tablo 3.2. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR spektrum verileri.....	34
Tablo 3.3. Ligand ve Zn^{+2} kompleksinin ^1H -NMR spektrum verileri.....	34
Tablo 3.4. Ligand ve Zn^{+2} kompleksinin ^{13}C -NMR spektrum verileri.....	35

KISALTMALAR LİSTESİ

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	: Deksiribo nükleik asit
KBr	: Potasyum Bromür

SİMGELER LİSTESİ

cm	: Santimetre
g	: Gram
µm	: Mikrometre
ppm	: (parts per million) Milyonda Bir
pH	: (power of hydrogen) Hidrojenin Gücü
mmol	: Milimol
ml	: Mililitre
mg	: Miligram
nm	: Nanometre
µ_{eff}	: Manyetik Moment
Br	: Brom
R	: Alkil
s	: Singlet
m	: Multiplet
σ	: Sigma
π	: Pi
δ	: Delta
ν	: Frekans
°C	: Derece santigrad
λ	: Dalga boyu
α	: Alfa
β	: Beta
o	: Orto
p	: Para
m	: Meta
Co	: Kobalt
Ni	: Nikel
Cu	: Bakır
Zn	: Çinko
Cd	: Kadmiyum
Cr	: Krom
Mn	: Mangan
Fe	: Demir
Zr	: Zirkonyum
U	: Uranil
Sn	: Kalay
Pd	: Palladyum

1. GİRİŞ

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

Organik ligandlarla aralarında düzen sağlayabilen altmış tane metal vardır. Geçiş metal iyonlarının organik bileşiklerin içine alınmasıyla lineer, trigonal ve tetragonal şeklinde moleküler biçim değiştiği gibi, metal koordinasyon geometrileri de dikkate değer çeşitlilik gösterirler. Dolayısıyla herhangi bir metalin ligand molekülüyle birleşmesi yeni geometrik şekillerin incelenmesini mümkün kılar. Polarize olabilen elektron yoğunluğuna sahip metal atomu, ligand molekülüne önemli etkiler yapar. *d* ve *f* bloğu elementlerinin metal iyonları genellikle çiftleşmemiş elektronlara sahiptir ve renklidirler, komplekslere önemli fiziksel özellikler verirler [1]. Dolayısıyla bu tür bileşiklerin optik, magnetik ve elektriksel özellikleri sebebiyle sentezleri çekici olmaktadır.

Schiff bazları koordinasyon kimyasında çok sık kullanılan ligandlardandır. Bu ligandlar genellikle aldehit ve ketonların primer aminlerle kondenzasyonu sonucu oluşur ve oluşan bu Schiff bazları kompleks hazırlamada oldukça önemli gruplardır. Halen bilinen ligandların sayısı oldukça fazla olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür [2]. Günümüzde alifatik ve aromatik aminlerin salisilaldehit ve türevleri ile oluşturduğu Schiff bazlarının metal kompleksleri üzerine yapılmış çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar daha çok kolay reaksiyona girmeleri nedeni ile geçiş metalleri ile altılı halka sistemlerini oluşturan alifatik ve aromatik aminler ile yapılmıştır [3].

Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek bir çok Schiff bazı bulunmuştur [4]. Özellikle son on yılda N_2O_2 dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgisi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır [5]. Bunun sebebi Schiff bazı metal şelatlarının molekül yapılarıdır. Bundan başka elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur [6]. Ayrıca bir kısım Schiff bazı kompleksleri değişik uygulama alanları bulmaktadır. Örneğin, platin

komplekslerinin anti timör aktivite göstermesi [7], kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması, taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanılması [8], Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği [9] demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir [5].

Bu çalışmada, öncelikle *p*-aminoasetofenon oksim literatürde belirtildiği şekilde sentezlenmiştir [10]. Daha sonra bu oksim bileşiğinin 3,5-diklorsalisilaldehit ile reaksiyonundan yeni bir ligand ve bu ligandın Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} metalleri ile de 4 tane kompleksi olmak üzere toplam 5 tane yeni Schiff bazı bileşiği elde edilmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz ile aydınlatılmıştır.

1.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi

Organik ve inorganik bileşiklerin kaynaşması ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri; sayılarının fazlalığı, yapıları, renkleri, magnetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle anorganik kimyada büyük önem taşımaktadır.

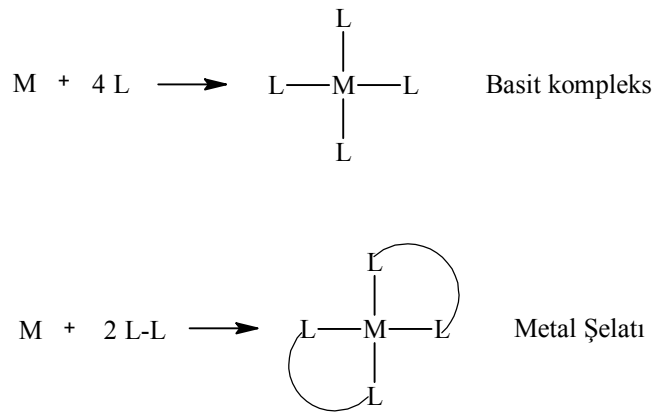
Günlük hayatımızda değişik yapı ve uygulama şekliyle karşımıza çıkmakta olan Koordinasyon bileşikleri, geniş ve çok yönlü kullanım alanlarına sahiptirler. Boyarmadde teknolojisinde, polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidant, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha bir çok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönünde ki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [11].

Koordinasyon bileşiklerinin öneminin artması, önemli biyolojik sistemlerin birer koordinasyon bileşiği olmasıyla da bağlantılıdır. Yaşamın devamı için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti de akciğerlere taşıyan kandaki hemoglobinin, hem'inin prostetik grubu demir'e bağlanarak oluşturduğu bir şelat bileşiğidir (Fe-Protoporfirin). Bitkilerin yeşil pigmenti olan ve fotosentez olayını katalizleyen klorofil de bir magnezyum pirol şelatıdır. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemleri ile meydana getirdikleri bir çok kompleksler, biyolojik sistemde katalizör görevi gören enzimleri oluştururlar. Bu katalizörler bazen canlı için çok tehlikeli olabilecek reaksiyonları başlatırlar. Bu reaksiyonlar biyolojik bünyedeki hücre büyüme hızını değiştirerek günümüzde kanser olarak adlandırılan hastalıklara neden olurlar. Bazı platin

komplekslerinin kanser tedavisinde kullanılması ile ilgili araştırmalar, bu bileşiklere olan ilgiyi daha da artırmıştır. Koordinasyon kimyası bu tür reaksiyonlara sebep olabilecek komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına ışık tutmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinin sanayideki kullanım alanları da gün geçtikçe artmakta, boyarmaddeler ve lak sanayinde büyük ölçüde kullanılmaktadır. Bir çok ligandın ve bunların metal komplekslerinin sentezi yapılarak, metal-şelat yapısındaki boyar maddeler elde edilmiştir. Azo boyar maddelerinin değişik metallerle verdikleri kompleks bileşikler çok kararlı ve kaliteli boyar maddelerdir. Günümüzde tekstil boyaları, pigment, ilaç sanayi, flotasyon aracı olarak cevher zenginleştirme, gıda, plastik, oto boyası ve daha bir çok alanda metal-şelat yapısındaki boyar maddeler kullanılmaktadır [12].

1.2. şelat Bileşikleri ve nemi

Eğer ligand elektron verici bir tane atoma sahipse, metal atomu ile meydana getirdiği koordinasyon bileşiğine basit kompleks adı verilir. Eğer ligand iki veya daha fazla sayıda elektron verici atoma sahipse, koordinasyon durumunda metal iyonu ile ligand atomları bir halka oluşturabilir. Bu tür koordinasyon bileşiklerine metal şelatı veya kısaca şelat adı verilir.



şekil 1.1. Kompleks ve şelat oluşumu

şelatlar organometalik bileşiklerden řu şekilde farklıdırılır: şelatlarda metal-ligand bağını oluşturan elektron çifti donör atom tarafından verilmiştir. Oysa organometalik bileşiklerde bu bağlar her iki bileşenin birer elektronunun eşleşmesi ile oluşmuştur. Eğer bir ligand iki metal iyonunun birbirine bağlıyorsa köprü grubu adını alır

ve oluşan komplekse köprü kompleksi adı verilir. Buna göre şelatları sahip oldukları merkez metal atomu sayısına göre tek çekirdekli (mononükleer), çift çekirdekli (binükleer) ve çok çekirdekli (polinükleer) olarak sınıflandırabiliriz. Şelatlarda merkez atomu olan katyonun elektrik yükü etrafını saran ligandlar tarafından genellikle karşılanır metalin koordinasyon sayısı doldurulur. Şelatlar anyonik, katyonik veya nötral halde olabilirler. Nötral şelatlar genellikle suda çözünmezler. Şelat kompleksleri analogları olan basit metal komplekslerinden daha sağlamdır (stabildirler). Bu durum şelatlaşmadan dolayı ortaya çıkar ve şelat halkasındaki atomların sayısına bağlı olup şelat etkisi olarak adlandırılır. Genellikle en sağlam şelat halkaları çifte bağ içermeyen beşli ve çifte bağ içeren altılı halkalardır. Yedili halkalara çok seyrek rastlanır ve bugün için daha büyük halkalar bilinmektedir [13].

Şelat bileşikler, analitik kimyada, kimya endüstrisinin çeşitli alanlarında ve özellikle hayat olaylarında önemli yer tutar. Örneğin bitkilerde fotosentez katalizörü olan klorofil bir magnezyum kompleksi, oksijen taşıyıcı görevini gören hemoglobin bir Fe^{+2} kompleksi ve canlılar dünyasının pigmentlerinden olan fitalosiyanın birer metal kompleksleridir.

Kalitatif ve kantitatif ayırmalarda dimetilglioksim, 8-oksikinolin, kupferron, ditizon ve aluminon gibi kompleks yapıcı maddelerden yararlanılır. Bunların en önemlilerinden biri EDTA dir. EDTA bazik çözeltilerde birçok metal iyonu ile kompleks oluşturduğundan bu iyonların volumetrik tayinlerinde geniş ölçüde kullanılır. Volumetrik analizde kullanılan birçok indikatörler metal şelatlarıdır.

Endüstride boyar maddeler ve laklar alanında çok sayıda metal şelatlarından geniş ölçüde yararlanılmaktadır. Ayrıca iyon değiştiriciler, birçok inhibitörler ve otooksidasyon katalizörlerinin bir çoğu metal şelatlıdır. K. Ziegler ve G. Nafta katalizör olarak titan ve alüminyum komplekslerini kullanmışlar ve etilenin polimerizasyonunu sağlayarak polietilenin teknik sentezini geliştirmişlerdir [13].

1.3. Geçiş Metalleri

1.3.1. Geçiş Metalleri ve Renk

Geçiş metallerinin hidratlaşmış iyonları genellikle renklidir. Ancak d^0 ve d^{10} yapısındaki iyonlar renksizdir. Renkli iyonlara örnek olarak gök mavisi $[Cr(H_2O)_6]^{+2}$,

soluk pembe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, soluk yeşil $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, pembe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, yeşil $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ verilebilir. Elektron dizilişinde çinkonun d orbitalleri tamamen dolu olduğu için $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ renksizdir.

Geçiş metallerinin sahip olabilecekleri yükseltgenme basamaklarının çok çeşitli olması, d ve f orbitallerindeki elektronları verebilmelerinden ileri gelmektedir. Geçiş metallerinin hidratlaşmış iyonları d orbitallerindeki elektronik geçişlerden dolayı genellikle renklidir. Elektronik geçişleri ile ilgili enerjinin ışık spektrumunun görünür bölgesine rastlaması halinde bileşikler renkli görülür. Renksiz görünmesi durumu ise yarı dolu orbital olmadığını gösterir [14].

Geçiş metal bileşiklerinin renkli olmalarının d orbitallerindeki elektron geçişlerinden ileri geldiği söylenebilir. Elektron geçişleri ile ilgili enerjinin, ışık spektrumunun görünür bölgesine (720-400 nm) rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görünür. Elektron geçişleri başlıca iki türdür. Bunlardan birincisinde metalin d orbitallerinin birindeki elektron, yine metalin diğer bir d orbitaline geçer. böyle geçişlere $d-d$ geçişleri denir. $d-d$ geçişlerinde, atomdan atoma elektron göçü söz konusu değildir. İkinci tür elektron geçişlerine yük transferi geçişi denir. Bu geçişler iki türdür. Birincisinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligand ağırlıklı bir orbitale ($M \rightarrow L$) elektron geçişi olur. Diğerinde ise ligand ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale ($L \rightarrow M$) elektron geçişi vardır. Atomdan atoma elektron geçişi söz konusu olduğundan, bu geçişlere yük transferi geçişleri denir. Yük transferi geçişleri izinli geçişler olduğundan olasılığı fazladır. Bu yüzden ışık soğurması çok şiddetlidir. $d-d$ geçişleri ise genelde yasaklı geçişlerdir ve ışık soğurması zayıftır. $d-d$ geçişleri soluk renklere, yük transfer geçişleri ise koyu renklere sebep olurlar [15].

1.3.2. Geçiş Metalleri ve Bileşiklerinin Geometrisi

Geçiş metallerinin oluşturdukları bileşiklerin yapısının öğrenilmesi çeşitli aşamalardan sonra olmuştur. Geçiş metali bileşiklerinin birçoğu değerlik kavramıyla kolaylıkla açıklanamayacak karmaşık yapılara sahiptir. Geçiş metal bileşiklerinin yapılarının anlaşılması yönündeki çalışmalar A. Werner ve S.M. Jorgenson ile başlamıştır.

Geçiş metal komplekslerinin geometrilerini açıklarken verilen örneklerin, X-ışını difraksiyonu yöntemi ile yapılarının belirlenmiş olması tercih edilir. Spektroskopik yöntemlerle yapı hakkında önemli bulgu ve kanıtlar elde edildiği halde, mutlak yapı X-

ışını difraksiyonu ile tayin edilir. Bileşiklerin geometrisi, merkez atomunun koordinasyon sayısı ile yakından ilgilidir [15].

1.4. Aminler

Aminler, amonyağın alkillenmiş türevleridir [16]. Pek çok aminin azot atomu, amonyaktaki gibi, yaklaşık sp^3 melezleşmesi yapmıştır. Üç alkil grubu (yada hidrojen atomları) bir düzgün dört yüzlünün üç köşesine bağlanır, dördüncü sp^3 orbitalinde ortaklanılmamış bir elektron çifti bulunur. Aminler orta polarlıkta bileşiklerdir. Kaynama noktaları benzer molekül kütleli aklanlardan yüksek, alkollerden düşüktür [17].

Aminlerin IR soğurması veren karakteristik bağları C-N ve N-H bağlarıdır. Bütün alifatik aminler, parmak izi bölgesinde C-N gerilme bandı gösterirler. Fakat, yalnız birincil ve ikincil aminler spektrumda C-H soğurmasının solunda ayırt edici NH gerilme soğurması gösterirler. Bu OH soğurmasının görüldüğü yerin aynıdır. Bununla beraber, bu iki band, OH soğurmasının genellikle NH soğurmasından daha geniş ve şiddetli olması ile farklıdır. OH bağının daha şiddetli soğurma yapması, bu grubun hidrojen bağından ve fazla polarlığından ileri gelir.

Aminler CH soğurmasının soluna doğru, $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ ($2,7-3,3\text{ }\mu\text{m}$)’de gözlenen OH yada NH gerilme soğurması gösterirler. Eğer bir amin azotunda iki hidrojen varsa ($-\text{NH}_2$), NH soğurması bir çift pik olarak görünür. Eğer N üzerinde yalnızca bir H varsa, yalnızca bir pik gözlenir. Hiç NH yoksa bu bölgede hiç soğurma yoktur. Alkoller ve aminler parmak izi bölgesinde C-O ve C-N soğurması da verirler, bu bantlar her zaman kolaylıkla tanınmaz. Çünkü spektrumun bu bölgesi sıklıkla çok sayıda pik içerir.

OH yada NH : $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ ($2,7-3,3\text{ }\mu\text{m}$)

C-O yada C-N : $900-1300\text{ cm}^{-1}$ ($8-11\text{ }\mu\text{m}$)

^1H NMR’da NH soğurma spektrumu genellikle keskin bir singlet olup, komşu protonlar tarafından yarılmaz. Bu yüzden, NH soğurması OH soğurmasına benzer. Alifatik aminler $1,0-2,8\text{ ppm}$ aralığında NH soğurması, aril aminler $2,6-4,7\text{ ppm}$ arasında soğurma yaparlar (gerçek konum kullanılan çözücüye bağlıdır). Elektronegatif azot tarafından perdeleme etkisi biraz azaltıldığı için, α -protonlarının kimyasal kayması $2,2-2,8\text{ ppm}$ aralığındadır [18].

1.5. Oksimler

Oksimler, aldehitler ve ketonların hidrosilaminle bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Ketoksim, $R-CR=N-OH$ ve aldoksim $R-CH=N-OH$ olmak üzere ikiye ayrılır. Oksimler genel olarak;

- a) Basit (mono) oksimler
- b) *Vic*-dioksimler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Basit oksimlerin geometrik izomerleri *syn*- ve *anti*- ön ekleri ile gösterilir [19].

Oksimler, genel olarak aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonlarından elde edilirler. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığında kaynama sıcaklığına kadar ve uygun pH'da gerçekleştirilir [20].

1.6. Schiff Bazları (İminler)

1.6.1. Schiff Bazlarının Tarihçesi

İlk defa 1864 yılında H. Schiff tarafından primer aminlerle ($R-NH_2$) aldehit ve ketonların reaksiyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff bazları (imin) ($RCH=NR$) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve bu ligandların kompleks oluşturma özellikleri epeyce incelenmiştir [21,22]. İmin bileşikleriyle ilgili ilk çalışma, Anselmino tarafından Berichte'de yayınlanmıştır. Anselmino bu çalışmada, Schiff bazlarının izomerisini açıklamıştır [23]. Moore ve Gale, bu bileşikler üzerine ilk çalışmalarını yayınlamışlardır [24]. Salisilaldehit'in kullanıldığı ilk çalışmalar, etil *p*-aminobenzoat ile arasındaki kondenzasyon reaksiyonlarının sonuçlarının Manchot ve Furlong tarafından Berichte'de yayınlanmasıyla başlamıştır. Bogert, Beal ve Amend Colombia Üniversitesinde ilk heterohalkalı imin bileşiklerini sentezlemişlerdir [25]. Bu bileşikler hakkındaki çalışmalar, Shepard ve Ticknor'un imin bileşiklerinin farmakolojik aktivitelerinden bahsettikleri çalışmanın yayınlanmasından [26] sonra çalışma sahaları genişleyerek ve güncelliği sürerek devam etmektedir.

1.6.2. Schiff Bazlarının Genel Özellikleri

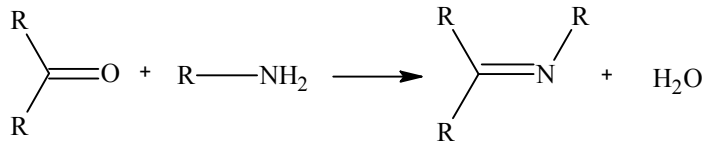
Aldehitler çok kolay bir şekilde primer aminlerle reaksiyon verip, Schiff bazlarını oluştururken, bu işlem ketonlarda o kadar kolay değildir ve çok sayıda faktöre bağlıdır. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için; katalizör seçimi, uygun pH aralığı, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım bir çözücünün seçilmesi ve uygun reaksiyon sıcaklığı gibi birçok faktörün göz önüne alınması gerekmektedir. Aromatik aminler ile aldehitlerden oluşan Schiff bazları, alifatik bileşiklerden oluşan ürünlerden daha stabildir ve hidrolize karşı dirençlidirler [27].

1.6.3. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

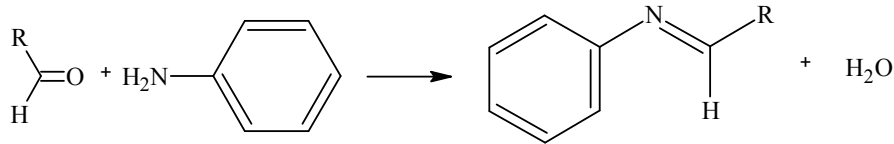
Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri; Salisilaldehit, β -diketonlar, fenonlar, pridoksal, *o*-hidroksi naftaldehid, pridin-2-aldehid, diasetil piridin, 4-propanoil pirazolen, diformil fenol ve piruvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise daiminler, aminoprinler, alkil aminler ve amino asitlerdir [28].

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

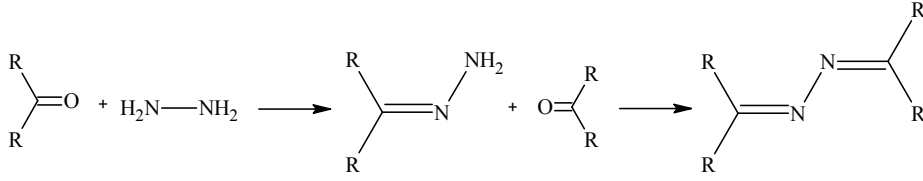
Primer Bir Aminden Meydana Gelen İminler:



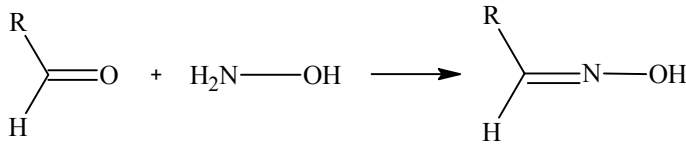
Anilinden Meydana Gelen Aniller:



Hidrazinden Meydana Gelen Hirazon ve Azinler:



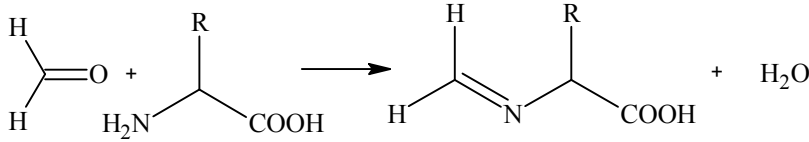
Hidroksil Aminde Meydana Gelen Oksimler (Oksi-iminler):



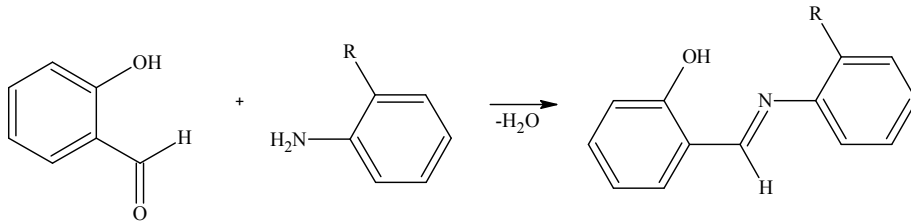
Bu oksimler, aldehitden meydana gelmişlerse aldoksim, ketondan türemişler ise ketoksim adını alırlar [29].

Aminoasitlerden Meydana Gelen İminler:

Schiff bazları, aminoasitlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucu da meydana gelirler.

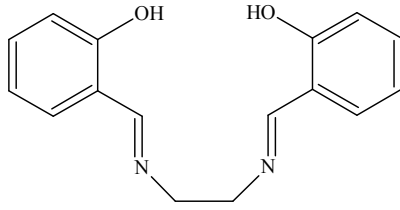


Sübstitüe Aromatik Aminlerden Türeyenler:



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

Diaminlerden Türeyenler:



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

1.6.4. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Azot atomunda elektronegatif bir süstitüent bulunduğu takdirde azometin bileşiğinin stabilitesi artmaktadır. Örnek olarak; azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimler ile $-NH$ grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil yada aril süstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize çok daha dayanıklıdır. Schiff bazları mutlak olarak alkalilere karşı stabil oldukları halde özellikle düşük pH aralıklarında hidrolize olurlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine ayrılırlar. Bu reaksiyon iki yönlüdür. Eğer azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminler kullanılırsa reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz gerçekleşmeyeceği için yüksek verimle izole edilebilirler.

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

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

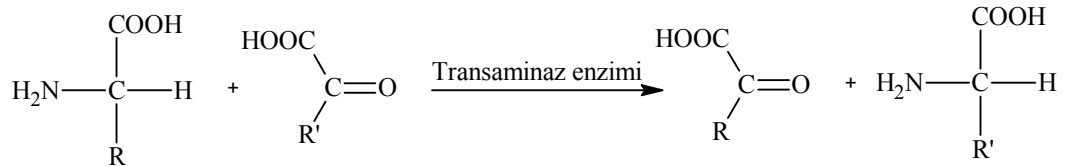
Alifatik β -diketonların monoazometinle türevleri, keto $\leftrightarrow$ imin, keto $\leftrightarrow$ enamin ve enol $\leftrightarrow$ imin olmak üzere üç tautomer formülüne sahiptirler.

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

Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça immobil bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşmede bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır. Bu şekilde tautomerizm, pridoksal ve α -aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik bir öneme sahiptir [27].

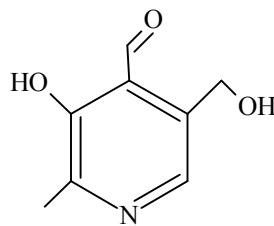
1.6.5. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi

İminler yada Schiff bazlarının en ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biri amino asit biyosentezinde oynadıkları roldür. Schiff bazları α -aminoasitlerin, $RCH(NH_2)COOH$, biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir. α -aminoasitler organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda alınması zorunlu aminoasit içermemesi halinde organizma bazı durumlarda ihtiyaç fazlası bir aminoasiti transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu aminoasite dönüştürür. Bu işlemde, ihtiyaç fazlası aminoasitin amino grubu, bir keto-aside taşınır.



Organizma için çok önemli olan bu transaminasyon reaksiyonun bir dizi imin ara ürünü üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir [18].

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



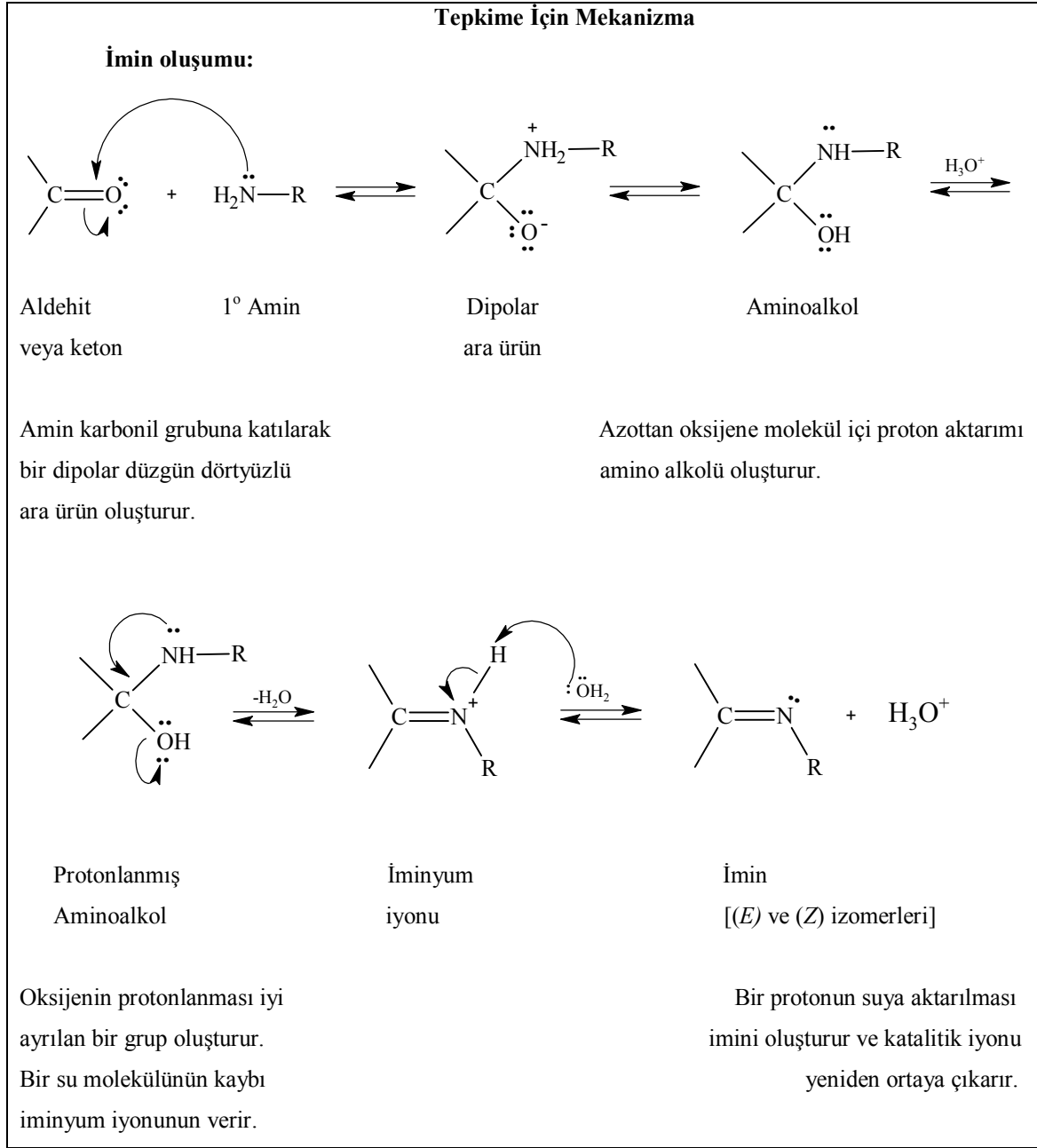
Şekil 1.2. Pridoksal (B₆ Vitamini)

Pridoksal, fosfat ile birleşerek pridoksal fosfatı oluşturur. Bu pridoksal fosfat aldehit grubu ile enzim içindeki lizin asidi Schiff bazı meydana getirir. Ayrıca fosfat grubu da enzimin başka bir yerine bağlanır. Bu şekilde bir enzim sistemine bir aminoasit etki ederek Schiff bazı bağını açar ve kendisi bağlanır. Böylece yeni bir Schiff bazı oluşur. Oluşan Schiff bazı hidroliz olarak pridoksamini oluşturur [28].

Ayrıca bazı Schiff bazlarının da antibakteriyel etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu tür etkiye sahip Schiff bazlarına da örnek olarak; 2,3- $RR_1C_6H_3OCH_2CONHN:CH(CNR)R_2$ verilebilir. Formülde; $R = Cl$; $R_1 = H$, $R = H$; $R_1 = Me$, $R_2 = Ph$, 4- $MeOC_6H_4$, 4- OHC_6H_5 , 2- OHC_6H_5 , 3- $O_2NC_6H_5$, 4- ClC_6H_5 , 3,4- $(OH)_2C_6H_3$, 3,4- $(MeO)_2C_6H_3$ olabilir [27].

1.6.6. Schiff Bazlarının Reaksiyon Mekanizması

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Eğer imin oluşumu için önerilen mekanizma dikkate alınırsa neden asit katalizörün gerekli olduğunu anlayabiliriz. Önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit alkol grubunu protonlayarak, zayıf bir ayrılan grubu (-OH) iyi bir ayrılan gruba (OH_2^+) çevirir. Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Hidronyum iyon derişimi çok az ise, tepkime yine yavaşlar, çünkü protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. pH = 4 ve pH = 5 arasındaki bir pH en uygun olanıdır [29].



Şekil 1.3. İmin oluşum mekanizması

1.6.7. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

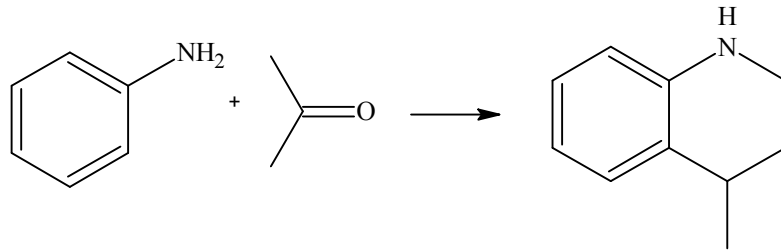
Aldehit veya ketonların aminlerle kondensasyon reaksiyonu olarak gerçekleştirilen sentezlerde H_2O ayrılması ile beraber karbon-azot çift bağı ($C=N$) oluşmaktadır.

Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları nedeniyle, elde edilmelerinde susuz ortamda çalışılmalıdır. Reaksiyonda meydana gelen su ise azeotrop bir karışım oluşturabileceği bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff

bazı elde edilirken reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli değildir. Yani; diaril ve alkil-aril ketiminler hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklıdır. Ayrıca azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkilerin de rolü vardır.

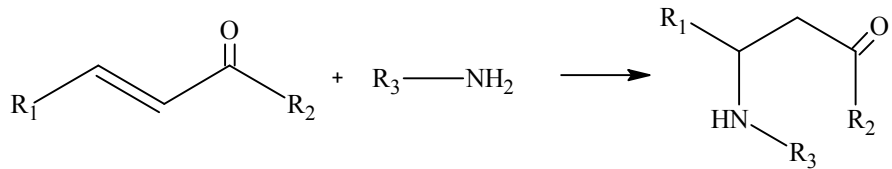
Aromatik ketonlardan Schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Ayrıca reaksiyon suyunun uzaklaştırılması ve uygun çözücü seçimi problemleri ortaya çıkar. Katalizör olarak asidik katalizör kullanılır. Ancak asidik ortamda aldolize olmayan aldehit ve ketonlar kuvvetli asidik ortamda aminlerle kondensasyon yapabilirler. Ultraviyole irradyasyonunun da aldehitlerden Schiff bazı eldeinde katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır. Bu etki; ultraviyole ışığın eser miktardaki aldehiti, karboksilli asite yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır [27].

Küçük moleküllü aldehitlerden oluşan Schiff bazları doymamış karakterli olduklarından polimerizasyona uğrar ve siklik trimer bileşiklerini meydana getirir [27]. Örnek olarak Asetonun aromatik aminlerle süstitüe dihidrokinolin vermesi gösterilebilir.



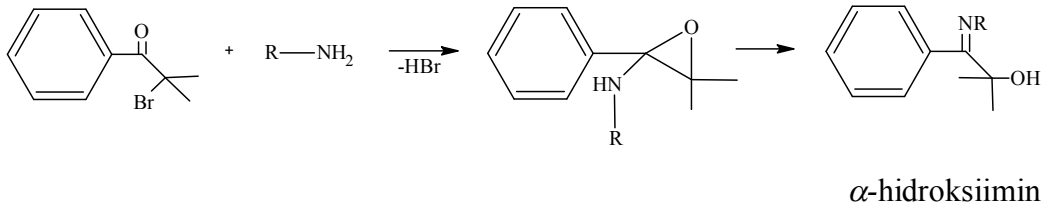
Dihidrokinolin

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



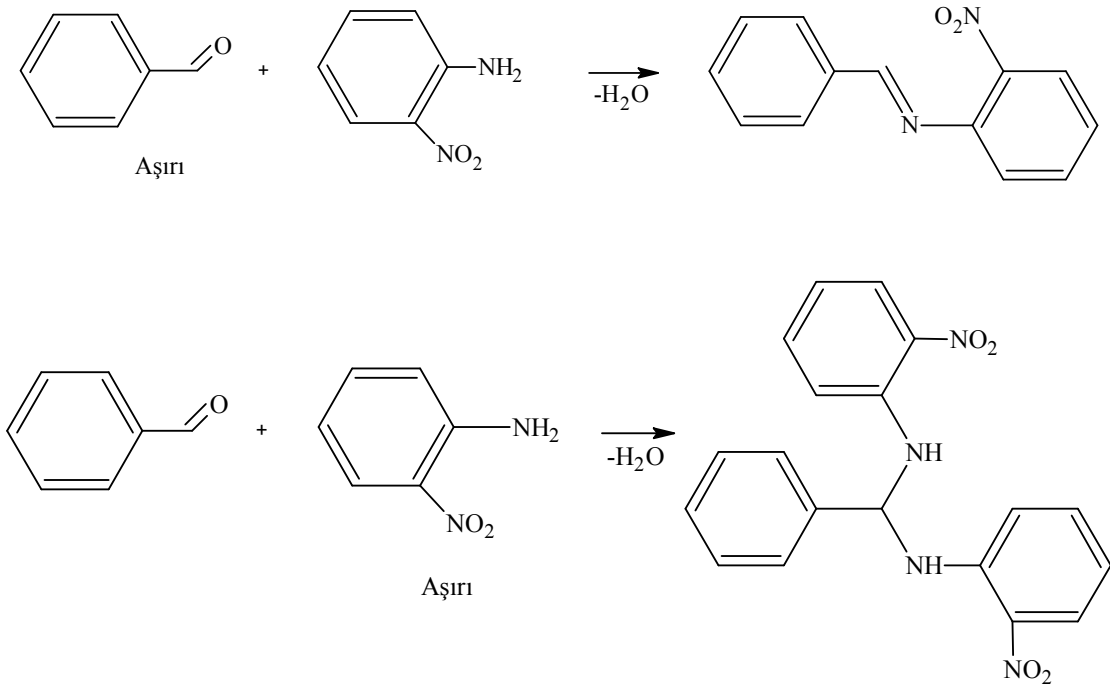
β -aminoketon

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



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

Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehit oranlarının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin; *o*-nitroanilin aşırı benzaldehidle ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelir. Aynı reaksiyon *o*-nitroanilinin aşırısı ile yapıldığında Schiff bazı oluşmaz [27].

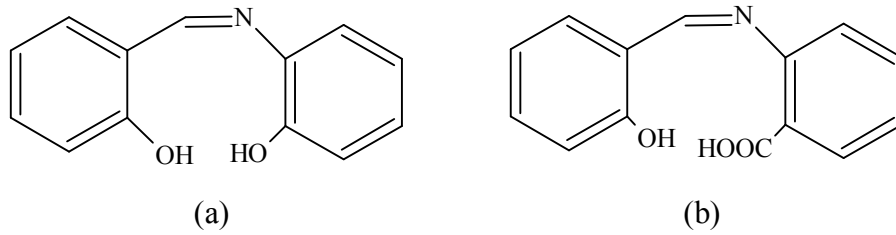


1.6.8. Schiff Bazlarının Koordine Edici Yetenekleri

Schiff bazlarının içerdeği azometin grubunun N atomunun koordine edici özelliği komplekslerin oluşumunda rol oynar. Aromatik aldehidlerin *orto* mevkiinde asidik grupların varlığı koordinasyon bileşiğini kararlı kılar. Örneğin, Salisilaldiminler ve türevlerinin kompleksleri iyi bilinen ve üzerinde çok çalışılmış olan komplekslerdir.

Aminin özelliklerine ve yapısına bağlı olarak oluşan 6 üyeli halkalı şelatların kararlılığı değişir.

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



Şekil 1.4. Aminofenol ve *o*-aminobenzoik asit'ten elde edilen Schiff bazları

Diaminlerle elde edilen Schiff bazları için genellikle etilendiamin, propilendiamin, *p*-fenilendiamin, *o*-fenilendiamin gibi aminlerden faydalanılmıştır. Ele geçen Schiff bazları genelde simetrik yapıdadır ve metalin 2 koordinasyon sayısı 2 adet imin azotu tarafından doldurulur. Salen, etilendiamin ve Salisilaldehit arasındaki kondensasyonundan oluşan bilinen bir Schiff bazıdır ve Fe, Co kompleksleri üzerinde çok çalışılmıştır [30,31].

1.6.9. Schiff Bazlarının Önemi

Schiff bazları, bazı ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetik, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerinde çok çalışılan bileşiklerdir [32-35]. Ayrıca Salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin kondenzasyonundan oluşan N- alkil ve N- arilsalisilidenaminler çok komplike bir sistem olan pridoksal ve B₁ vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı bir modeldir [36].

Kemoterapik özelliği nedeniyle ilaç sanayinde ve endüstride kullanma alanının olduğu bilinmektedir. Özellikleri arasında en çok durulanı biyolojik sistemlerdeki aktiviteleridir. Biyolojik aktivitelerinin nedeninin eser elementlerle yaptıkları şelatlardan

kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak; çok geniş farmokolojik aktiviteye sahiptirler. Kuvvetli antipiretik ve antiflematuar etkileri olan 2-Süstitüe anilinler, antralinik asit, mefanik asit, 2,4-dikloro-6-(o-kloro anilin)-triazine, N-(2,6-dikloro-m-tolil) antranilik asit, N-(2,3-ksilil) antranilik asit, N-(β-feniletil) antranilik asit başlıca örneklerdir [27,37].

Genelde renksiz, saydam katılar olmasına rağmen bazıları renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilmektedir. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılabilmektedir. Bunun yanında özellikle biyokimya ve analitik kimya açısından da gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturuu, antitümör oluşturuu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır [38,39]. Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı olarak da kullanılabilmektedir. Schiff bazları kesin erime noktalarına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olmaları nedeniyle metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadırlar. Ayrıca Schiff bazları fungisid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir [27].

Salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen daminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazları gazolin içerisinde metal deaktivatörü olarak kullanılır. Polysiloksan ve PVC'nin stabilizasyonu için disalisilidenpropilendiamin kullanılmaktadır ve aynı zamanda bu Schiff bazının nikel şelatının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu rapor edilmiştir [40].

1.7. Schiff Bazlarının Metal kompleksleri

1.7.1. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri

Ligandlar; merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. İmin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır.

Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu Azometin sistemi de π orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun *d*-metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir.

Sonuçta; azot atomunun da bulunduğu bu grup hem σ donör hem de π donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek stabilitelerinin bir nedenidir.

Azometin grubunun ligand olarak stabil kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör; molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ki, bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır [27].

Schiff bazı-metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar spektrofotometrik olarak yapılmıştır [35]. Potansiyometrik olarak incelenmesi ise Leussing ve arkadaşlarının çalışmaları ile başlamıştır. Bu çalışmalar incelendiğinde Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 ve 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu görülür [32].

Amin veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonu ile kararlı bileşik yapabilirler [33]. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir [41].

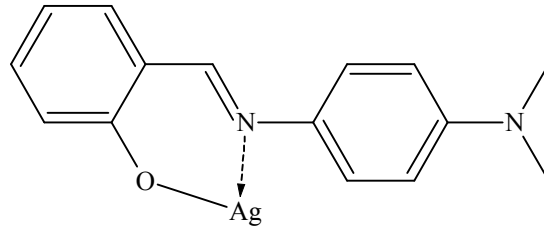
Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları tetragonal, tetrahedral veya oktahedral geometrilerde olabilmektedir.

1.7.2. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması

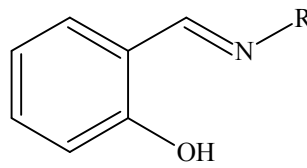
Schiff bazlarının metal komplekslerinin sınıflandırılması bileşiğin sahip olduğu donör atomlar dikkate alınarak yapılır. Buna göre en çok rastlanan metal kompleksleri; N-O, O-N-O, O-N-S, N-N-O, O-N-N-O, N-N-N-N donör atom sistemine sahip olanlardır. Bu türden Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerine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

N-O Tipi Schiff Bazları:

Salisilaldehit ile *p*-N,N'-dimetilanilin oluşturduğu N-O tipindeki Schiff bazı bidentattır ve Ag⁺ iyonu ile 1:1 kompleks oluşturur [42].



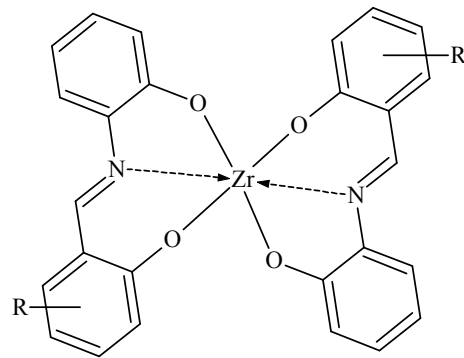
Primer aminler ile Salisilaldehitin oluşturduğu Schiff bazları da bidentat özellikte olup bu türdendir.



R = -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂

O-N-O Tipi Schiff Bazları:

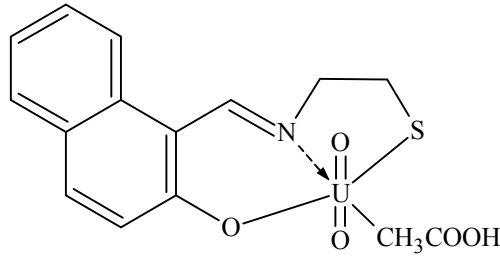
o-Hidroksianilin ile Salisilaldehitden türeyen Schiff bazı tridentat koordinasyon özelliğindedir. Zirkonyum metali ile 2:1 oranında reaksiyon vererek kompleks oluşturur. Zirkonyum kompleksinin tahmin edilen geometrisi aşağıdadır. *o*-aminobenzil alkol ile salisilaldehitten oluşan Schiff bazı da tridentattır. Cu⁺² iyonu ile [Cu(L)]₂ şeklinde kompleks oluşturur. Kompleksin yapısı Zr şelatına benzer [43].



R = H, 4-NO₂, 5-NO₂, 4-CH₃, 5-CH₃,

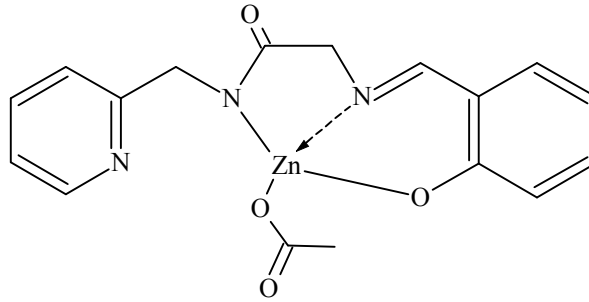
O-N-S Tipi Ligandların Kompleksleri:

2-Hidroksi-1-naftaldehid ile 2-aminoetantiolden oluşan tridentat ve dibazik özellik taşıyan Schiff bazı bu gruba örnek verilebilir. 2-aminoetantiol ile Salisilaldehitin 1:1 kondenzasyonundan oluşan Schiff bazının $\text{UO}_2^{+6}(\text{VI})$ kompleksinin kapalı formülü de $\text{UO}_2\text{L}.\text{CH}_3\text{COOH}$ gibidir [44].



N-N-O Tipi Ligandların Kompleksleri:

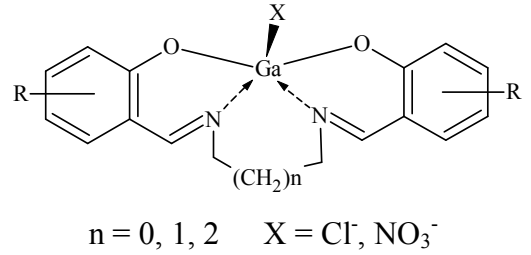
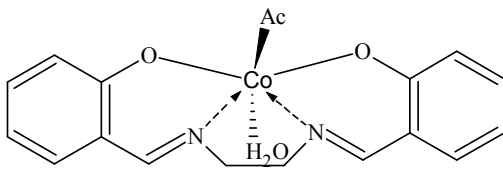
N-(glisil)- α -picolilamin ile Salisilaldehitten oluşan ürün N-(salisilideniminoaset)- α -picolil bileşiğinin bir Zn (II) tuzu ile verdiği şelat N-N-O tipi Schiff bazı komplekslerine örnektir [45].



N,N'-dialkil-substitüe daiminler ile salisilaldehit tridentat Schiff bazları oluşturur. Schiff bazın yapısı $n=2, 3$ ve $\text{R} = -\text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_5$ olmak üzere $o\text{-OHC}_6\text{H}_4\text{CH:N}(\text{CH}_2)_n\text{NR}_2$ şeklindedir. Bu bileşiğin Rh (I) kompleksi pentakoordinat özelliğindedir [46].

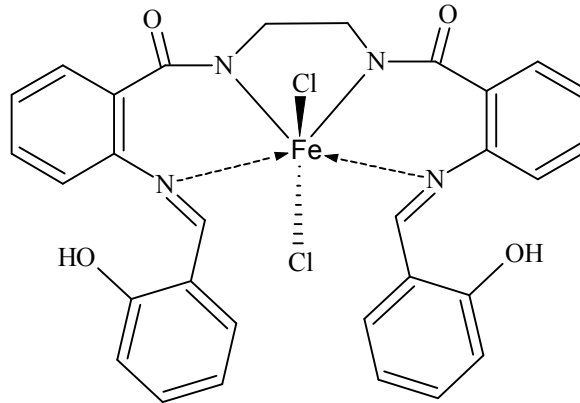
O-N-N-O Tipi Ligandların Kompleksleri:

Süstitüe Salisilaldehitten türeyen Schiff bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi salen'dir. Etilendiamin ile Salisilaldehitin kondensasyon ürünü olan salen Co^{+2} ile Asetohidrato N,N'-etilenbis-(salisilideniminato)-kobalt(III) kompleksini verir. Bu bileşiklerin hemen hepsi tetradentat özellik gösterir ve *d*-elemetleri dışındaki bazı metallerle de kompleksler oluşturabilir. Örneğin, Ga^{+3} iyonu ile 1:1 şelat verir [47].



N-N-N-N Tipi Ligand Kompleksleri:

Bu gruba N,N'-bis-(2-aminobenzoyl)-etilendiamin ile Salisilaldehitten oluşan N,N'-bis-(2-salisilideniminobenzoyl)-etilendiamin'in Fe^{+2} kompleksi örnek olarak verilibilir [48].



1.7.3. Schiff Bazı Komplekslerinin Biyolojik Aktiviteleri

Biyolojik sistemlerde önemi olan Schiff bazlarından en çok bilineni Salen'dir. Salisilideniminato kobalt(II) bileşiğinin değişik şartlarda N₂O ile verdiği reaksiyonlar incelendiğinde, monomer oksijenin katıldığı yeni bir Co-Salen kompleksi elde edilebilir. Bu kompleksler monomerik oksijen taşıyıcı rol oynarken Fe⁺² ve Fe⁺³ komplekslerinin reversibl oksijen taşıyıcısı olmadığı anlaşılmıştır.

Schiff bazları biyolojik sistemler için oldukça önemli bileşiklerdendir. Gerek organizma için önemli α -amino asitlerin elde edilmesi sırasındaki rolü, gerekse bazı Schiff bazların ve bunların bazı metal komplekslerinin sahip olduğu antitümör, ankikanser ve antimikrobiyel özellikler nedeniyle oldukça büyük bir öneme sahiptirler. Salisilaldehit ile propan, butan, pentan daiminden türeyen Schiff bazının Galyum kompleksi kanser kemoterapisinde kullanılmaktadır [49].

Salisilaldehit ile 2-süstitüe anilinlerden türeyen Schiff bazları ve Cu⁺², Ni⁺², Co⁺² iyonlarını içeren metal şelatlarının antiülser etki gösterdiği bilinmektedir [50]. Salisilaldehit ve 2,4-dihidroksibenzaldehidin glisin ve L-alaninden oluşan Schiff bazlarının Cu, Ni, Zn ve Co iyonları ile oluşturdukları ML (H₂L= Schiff bazlar) ve NiL(H₂O) kompleksinin antitümör aktiviteleri floresans spektroskopisi ile belirlendiğinde en fazla aktiviteye Ni⁺² kompleksinin sahip olduğu görülmüştür. Kompleksler için antitümör aktivite sıralaması Ni > Cu > Zn > Co şeklindedir [27].

Ayrıca Salisilaldehit'in L-alanin, L-asparagin ve L-Histidin ile oluşturduğu Schiff bazları ve bu Schiff bazlarının Cu⁺², Zn⁺², Ni⁺² ve Sn⁺⁴ komplekslerinin DNA ile etkileşmesi sonucundan potansiyel antitümör ajanları olduğu belirlenmiştir. Bu etki incelendiğinde bağlanma sabitleri ve antineoplastik oran arasında bir paralellik olduğu bulunmuştur [51].

Bir çok Schiff bazı metal kompleksinin mikro-organizmalar üzerindeki tesirleri bilinmektedir. Bunlardan; 2-klorobenzaldehid ve glisinden türeyen Cu⁺², Co⁺² ve Ni⁺² komplekslerinin antifungal aktivitelerini ölçen testlerin sonucunda bu bileşiklerin *gypseum*, *floccosum*, *canis* ve *rubrum* mantarlarına engel oldukları gösterilmiştir [52].

2-hidroksi-1-naftaldehid ile benzaldehidin aminoasitlerle oluşturduğu Schiff bazlarının organo-kalay(IV) kompleksleri laboratuvar ortamında bakterilere [*Streptococcus faecalis*, *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* ve *Penicilin resistance*] ve mantarlara [*Candida albicans*,

Cryptococcus neoformans, *Sporotrichum schenckii*, *Trichophyton mentagrophytes* ve *Aspergillus fumigatus*] karşı test edilerek aktif davrandıkları görülmüştür [53].

2-salisilhidrazonbenzotiazol Schiff bazı Germanyum metali ile 2:1 oranında birleşerek oluşturduğu kompleksin antifungal ve antibakterial özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir [54]. Ayrıca bu ligandların ve metal komplekslerinin Gram pozitif (*Staphylococcus aureus*), Gram negatif (*Escherichia coli*) bakterilerine ve *Aspergillus niger*, *Aspergillus nidulense*, *Candida albicans* türü mantarlarına karşı etkili olduğu belirlenmiştir [55].

Piridin-2-aldehid, furfuraldehid, tiyofen-2-aldehid ve indol-3-karbaldehid ile 2-mercapto anilinden türeyen benzotiazolinlerin *Helmenthosporeum gramineum* ve *Rhizopus oryzae*'ye karşı antifungal etkileri test edilmiştir [56].

N,N'-*o*-fenilen bis (Salisilaldimin)'in Mn^{+2} kompleksinin *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* bakterileri üzerinde antibakteriyel özellikleri olduğu saptanmıştır. Ayrıca *Aspergillus niger* l üzerinde 37 °C'de antifungal aktivitesinin varlığı da belirlenmiştir [57].

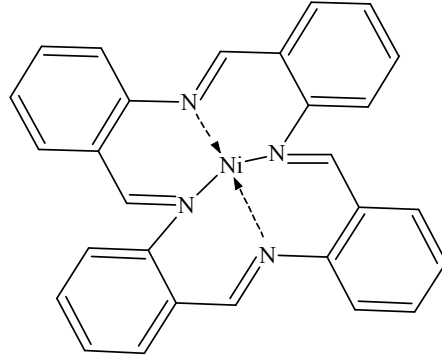
1.7.4. Schiff Bazlarının Sentezinde Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri

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

Örneğin; metilaminin metal iyonları varlığında α -diketonlarla kondensasyonu Schiff bazı verecek şekilde olurken, metal iyonları bulunmadığı takdirde α -diiminler polimerik kondensasyon ürünlerine dönüşürler.

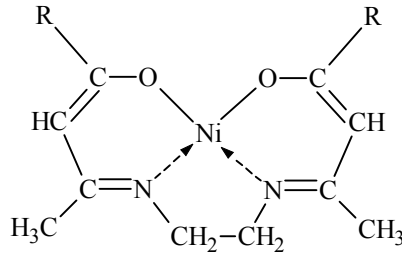
Burada metal iyonları, reaksiyon yönlendirici ve stereokimyasal seçici rol oynamaktadır. Metal iyonları ligandları kompleks oluşturacak şekilde biraraya getirip, reaksiyonu o yönde yönlendirmektedir. Bu tür reaksiyonlar kimyada kinetik template reaksiyonları olarak bilinir ve organik kimyada büyük halkalı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

Örnek olarak; *o*-aminobenzaldehit'in kendi kendine kondensasyonu bir trimer verdiği halde, metal iyonları varlığında dört dişli (tetradentat) makrosiklik bir bileşik meydana getirir. Ancak Ni^{+2} iyonları kullanıldığında, ikinci bir ürün olarak üç dişli bir ürünün pseudo-oktahedral yapıda bir nikel kompleksi elde edilir.



Şekil 5. *o*-Aminobenzaldehit'in Ni^{+2} ile oluşturduğu kompleksin yapısı

Benzer metal iyonu yönlendirmesi, β -diketonların, Salisilaldehit tipi bileşiklerin ve *o*-hidroksiasetofenonun bis(etilendiamin)nikel(II) klorür kompleksi ile yapılan reaksiyonlarında da ortaya çıkar [27].



Şekil 6. *o*-Hidroksiasetofenon'un bis(etilendiamin) nikel(II) kompleksi

1.7.5. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları

Sübstitue *o*-hidroksi anilinin salisilaldehit ile elde edilen Schiff bazı ligandının Zr kompleksinin tekstil materyal boyayabilme özelliği incelenmiştir. Kompleksin termal kararlılığının iyi derecede olduğu görülmüştür. Polistiren reçinelerin boyanmasında sarı yada turuncu renk elde edilmiştir. Boyanmış reçine üzerindeki boyanın ısı ve ışığa karşı dayanıklılığının iyi olduğu belirlenmiştir. Salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazlarının nikel şelatlarının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu rapor edilmiştir [40].

Schiff bazın silisyum kompleksinin termal kararlılığının zirkonyuma göre çok daha iyi derecede olduğu görülmüştür [27].

2-hidroksi-1-naftaldehid ile 2-amino-5-nitrofenolün glikol yada glikoleter içerisindeki reaksiyonundan oluşan Schiff bazın Cr^{+3} kompleksi boya sanayinde çok kullanılmaktadır [58]. N-2-hidroksi-1-naftilmetiliden-2-hidroksi-5-R-sübstitüe anilinin silisyum ve titan kompleksleri (ML_2) tekstil materyalin boyanmasında kullanılır. Silisyum kompleksinin termal kararlılığı Titanyumdan çok daha iyi seviyededir [27].

Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu taktirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [59,60]. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında [61], bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak [62] kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında [63], polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak [64] ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak yapımında, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde [27] ve daha birçok sanayii dalında kullanılırlar.

1.8. Literatür Araştırması

İlk kez 1864'te H. Schiff tarafından primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff bazları (iminler) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin sentezleri ve yapılarının aydınlatılması ile ilgili çalışmalar 1940'lı yıllarda başlanmıştır. Burada sadece son yıllarda yapılan çalışmalara yer verilmiştir.

PARR, J., (2000): 2-(Difenilfosfin)anilin ile aldehit [5-klorosalisilaldehit, 5-nitrosalisilaldehit, 5-bromsalisilaldehit, 5-metoksisalisilaldehit ve 3-metoksisalisilaldehit] kullanarak elde ettikleri Schiff bazı ligandlarının Ni^{+2} ve Pd^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin karakterizasyonu için spektroskopik, mikroanalitik ve kristalografik metodları kullanmışlardır. Kristalografik çalışmalar sonucunda metal iyonlarının salisilaldehitin O ve N atomlarından ve difenilfosfinin P atomu üzerinden (tridentat PNO tipi) kompleks oluşturduğunu söylemişlerdir [65].

CHOHAN, Z.H., (2001): 2-Furankarboksialdehit, 2-tiyofenkarboksialdehit ile benzoyilhidrazin, nikotinoyilhidrazin ve salisiloyilhidrazin den türetilen ONO ve SNO tipi

Schiff bazlarının Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} metalleri ile komplekslerini sentezlemiş ve bileşiklerin yapılarını UV, IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile aydınlatmıştır. Ayrıca ligand ve komplekslerin *Escherichia coli*, *Staphylococcus* ve *Pseudomonas aeruginosa* bakterilerine karşı biyolojik aktivite özelliklerini incelemiştir [66].

KASUMOV, V.T., (2002): 3,5-di-*t*-bütil-1,2-benzokuinon-1-monoksim ligandını sentezledikten sonra bu ligandın Cu^{+2} metali ile Bis(3,5-di-*t*-bütil-1,2-benzokuinon-1-oksimato)bakır(II) kompleksini sentezlemişlerdir. Bu kompleks ile çeşitli N ve O donör grupları içeren ikinci tip ligandların [8-hidroksikuinolinato (L^1), N-fenilsalisilaldimin (L^2), N-fenil-3,5-di-*t*-bütil salisilaldiminato (L^3) ve N-(2-hidroksifenil)-3,5-di-*t*-bütil salisilaldiminato (L^4)] reaksiyonundan karışık ligandlı Cu^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir. Komplekslerin yapısını, analitik ve spektroskopik (IR, UV-Vis, ESR) teknikler kulunarak ve manyetik süsseptibilite ile aydınlatmışlardır [67].

EMREGÜL, K.C., (2003): Salisilaldehit ile 2-aminofenol, *o*-toluidin, 2-metoksianilin ve 2-nitroanilin kullanılarak elde ettikleri Schiff bazlarının, elektro kimyasal teknikleri kullanarak korozyonu önleyici özelliklerini incelemişlerdir. Sonuçta, N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin, N-(2-metilfenil)salisilaldimin, N-(2-metoksifenil)salisilaldimin, ligandlarının çok iyi anodik inhibitör olarak kullanılabileceklerini gözlemlemişlerdir. N-(2-nitrofenil)salisilaldimin.HCl hariç diğerlerinin N-(2-metoksifenil)salisilaldimin > N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin > N-(2-metoksifenil)salisilaldimin sırasına göre korozyon önleyici etki gösterdiklerini söylemişlerdir [68].

GÜL, M., (2004): 2-[4 (florofenil) imino metilen] fenolün (FPIMP), NaOCl ve hava oksijeni ile bazik ortamda 60-90 °C arasında gerçekleşen oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun kosullan incelenmiş ve oligo-2-[4 (florofenil) imino metilen] fenol sentezlenmiştir. Ürün ^1H -NMR, FT-IR, UV Vis, Boyut Eleme Kromatografisi (SEC) ve elemental analiz yöntemleri ile karakterize edilmistir. OFPIMP 'ün uygun reaksiyon şartlarında hava oksijeni ile %62, NaOCl ile % 97.7 verimde sentezlendiği belirtilmiştir. TG ve TG-DTA analizleri ile OFPIMP ve oligomer metal komplekslerinin monomerden, termooksidatif bozunmaya karşı daha dirençli oldukları saptanmıştır [69].

BOCA, M., (2005): Bakır (II) kompleksini Schiff bazları kullanarak sentezlemiş ve yapısını X-Işınları, elektron spektroskopisi, IR ve elektron paramanyetik spektroskopisi kullanarak aydınlatmıştır. Schiff baz ligandını, 2-pridinkarboksaldehid N-oksit ile

dipropilentrüamin (L^1) ve trietilentetramin (L^3) reaktiflerinin reaksiyonuyla elde etmiştir. $[CuL^2](ClO_4)_2$ kompleksinin yapısı aydınlatılmıştır [70].

ÖZBÜLBÜL, A., (2006): Salisilaldehit ve etilendüamin ile sentezlenen Schiff bazı monomerinin 75-95°C arasında NaOCl oksitlendiricinin etkisi ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonunu gerçekleştirmişler. Monomer ve polimer IR, UV Vis, 1H NMR, ^{13}C NMR ve elemental analiz ile karakterize edilmistir [71].

GOLUBEV, N.S., (2007): 3-karboksi-5-metil-salisilidenanilin bileşiminin ne tür molekül içi hidrojen bağı (O-H...N), (O...H-N+) yaptığını ve dötoro-kloroformda hangi tautomerik formun baskın olduğunu belirlemek için 1H ve ^{15}N -NMR tekniklerini kullanmışlardır [72].

CANPOLAT, E., (2007): 4-Hidroksisalisiliden-p-aminoasetofenonoksim ligandını sentezledikten sonra bu ligandın Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} metalleri ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligand ve Komplekslerin yapılarını, elementel analiz, IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Bütün komplekslerde Schiff bazlarının metal iyonuna imin azotu ve karbonil oksijeninden bağlanarak iki dişli şelat olarak davrandığını ve yine bütün komplekslerde M:L oranının 1:2 olduğunu görmüşlerdir. Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin dört koordinasyonlu tetrahedral yapıya sahip olduğunu belirlemişlerdir [73].

OSOWOLE, A.A., (2008): Etilendüamin, 2-hidroksinaftaldehit ve 2,4-pentadion karışımından elde ettikleri Schiff bazı ligandları ile Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} asetat tuzlarını kullanarak kompleks oluşturmuşlar, daha sonra bu kompleksleri alkol ortamında çözerek yine alkolde çözdükleri 2,2-bipiridin ve 1,10-fenantrolin bileşiklerini ayrı ayrı karıştırıp yeni kompleksler elde etmişlerdir. Ligand ve komplekslerin yapılarını IR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite ve kondüktometri yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Ayrıca bileşiklerin antimikrobiyal aktivitelerine bakmışlardır. Komplekslerinin dört koordinasyonlu karedüzlem yapıya sahip olduğunu belirlemişlerdir [74].

SÖNMEZ, M., (2009): $\{1-[(2\text{-hidroksi-naftalen-1-ylmetilene})\text{-amino}]\text{-4-fenil-2-thioxo-1,2-dihidro-pirimidin-5-yl}\}$ -fenil-metanone, bileşimini sentezlemişler ve bu ligandın $Cu(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$, ve $Cd(II)$ asetat tuzları ile komplekslerini hazırlamışlar. Ligand ve Komplekslerin yapılarını, elementel analiz, IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile aydınlatmışlardır.

Elementel analiz ve manyetik süsseptibilite ölçümleri sonucunda metal komplekslerinin oktahedral ve karedüzlem yapıda olduklarını bulmuşlardır [75].

1.9. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Schiff bazları ve kompleksleri, tarım alanında, ilaç sanayinde, boya sanayinde, plastik sanayinde, sıvı kristal teknolojisinde, polimer teknolojisinde. antitümör, antibakteriyel, biyolojik ve endüstriyel uygulamalar gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Bunun yanında özellikle biyokimya ve analitik kimya açısından da gittikçe artan öneme sahiptir [35].

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 [64].

Bu çalışmada, *p*-aminoasetofenon oksim bileşiğinin, 3,5-diklorsalisilaldehit ile reaksiyonundan yeni Schiff bazı ligandı elde edilmesi ve bu ligandların Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} metalleri ile kompleksleri amaçlanmıştır.

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

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

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

2.2. 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. 3,5-diklorsalisilaldehit (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.

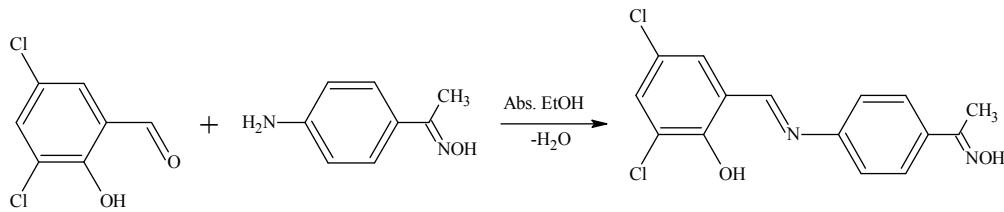
2.3. Deneysel Kısım

2.3.1 *p*-Aminoasetofenon Oksim'in Sentezi

Literatürde belirtilen yöntemle göre sentezlenmiştir [10].

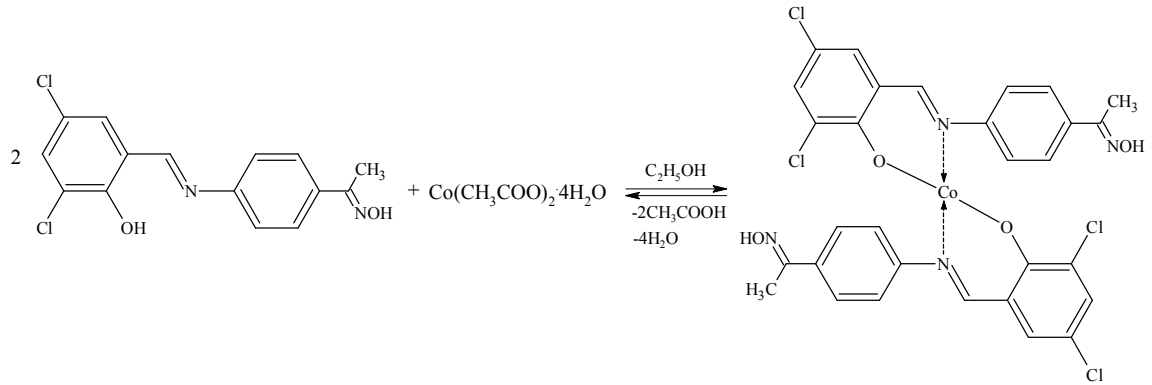
2.3.2 3,5-diklorsalisilaldehit-*p*-aminoasetofenonoksim (LH)'in Sentezi

p-Aminoasetofenonoksim (1.50 g, 10 mmol) 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 3,5-diklorsalisilaldehit (1.91 g, 10 mmol) ve (0.01 mg) *p*-toluen sülfonik asit'in 40 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de 2 saat devam edildi. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Oluşan ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen sarı renkli ürün soğuk etil alkol ve dietil eter ile yıkandı ve vakum uygulanarak 60 °C'de kurutuldu. C₁₅H₁₂Cl₂N₂O₂ (M.A.= 323.17 g/mol), verim = % 74 (2.39 g).



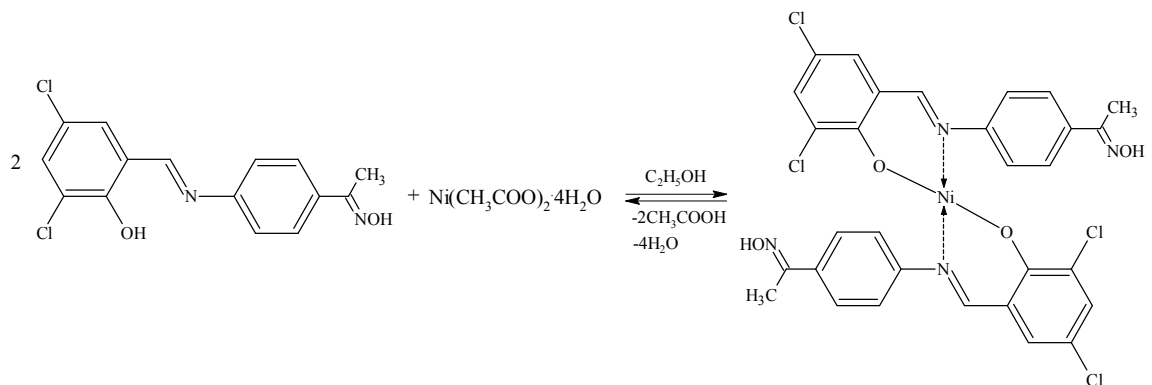
2.3.3. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim 3,5-diklorsalisilaldiminato) kobalt(II) [Co(L)₂]'nin Sentezi

3,5-diklorsalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.32 g, 1.00 mmol) 20 ml etil alkolde ısıtılarak çözüldü ve bir reaksiyon balonuna bırakıldı. Bu çözeltiye (0.13 g, 0.50 mmol) kobalt(II)asetattetrahidrat'ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 13 saat devam edildi. Oluşan açık kırmızı renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı ve kurutuldu. CoC₃₀H₂₂Cl₄N₄O₄ (M.A.= 703.27 g/mol), verim = % 65 (0.23 g).



2.3.4. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim 3,5-diklorsalisilaldiminato) nikel(II) [Ni(L)₂]'nin Sentezi

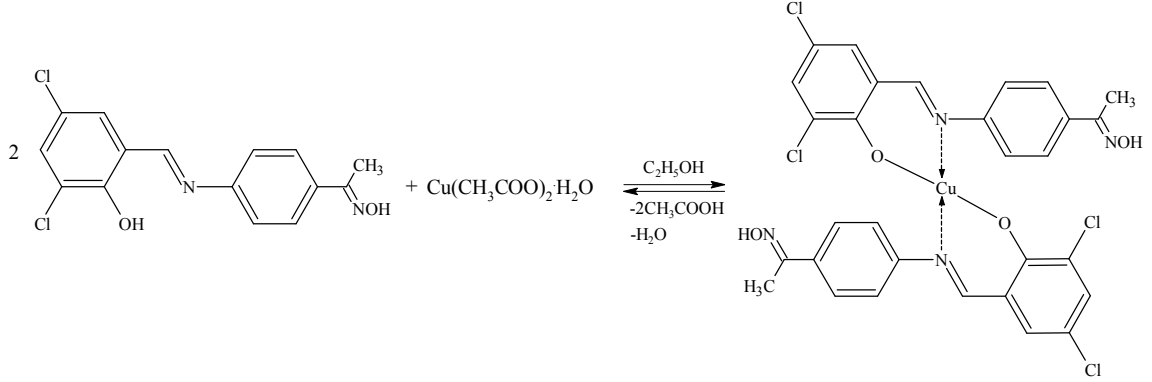
3,5-diklorsalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.32 g, 1.00 mmol) 20 ml etil alkolde ısıtılarak çözüldü ve bir reaksiyon balonuna bırakıldı. Bu çözeltiye (0.12 g, 0.50 mmol) kobalt(II)asetattetrahidrat'ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 10 saat devam edildi. Oluşan açık yeşil renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı ve kurutuldu. NiC₃₀H₂₂Cl₄N₄O₄ (M.A.= 703.03 g/mol), verim = % 61 (0.21 g).



2.3.5. Bis(*p*-aminoasetofenonoksim 3,5-diklorsalisilaldiminato) bakır(II) [Cu(L)₂]'nin Sentezi

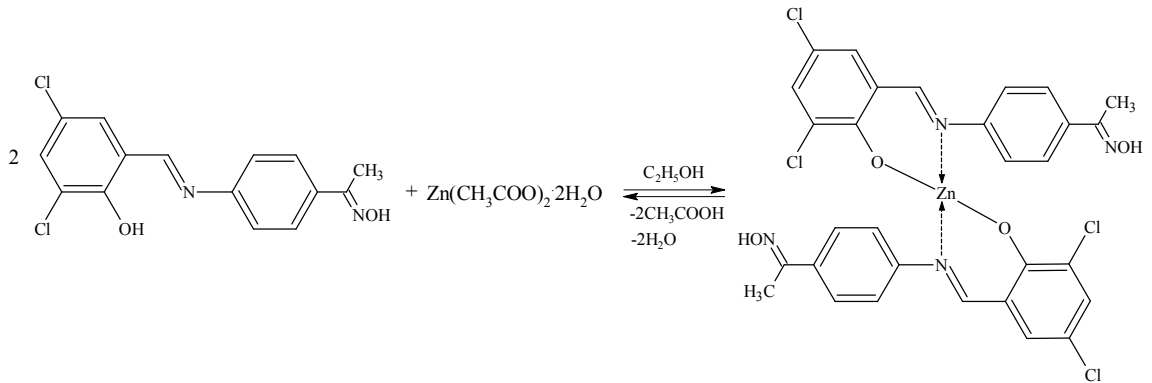
3,5-diklorsalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim (0.32 g, 1.00 mmol) 20 ml etil alkolde ısıtılarak çözüldü ve bir reaksiyon balonuna bırakıldı. Bu çözeltiye (0.13 g, 0.50 mmol) kobalt(II)asetattetrahidrat'ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave

edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 12 saat devam edildi. Oluşan açık kahve renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı ve kurutuldu. $\text{CuC}_{30}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4$ (M.A.= 707.88 g/mol), verim = % 59 (0.21 g).



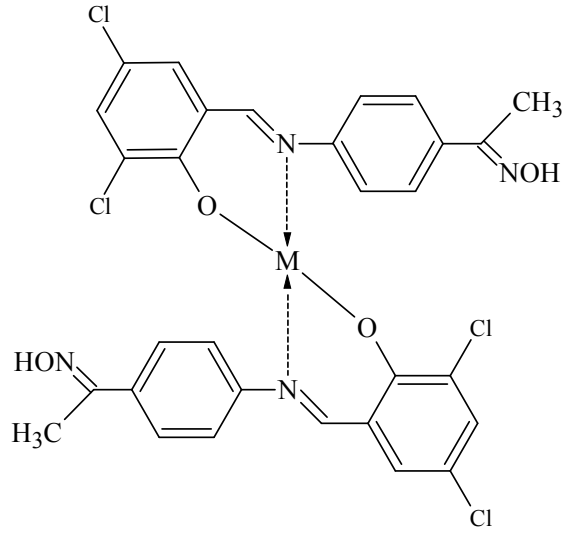
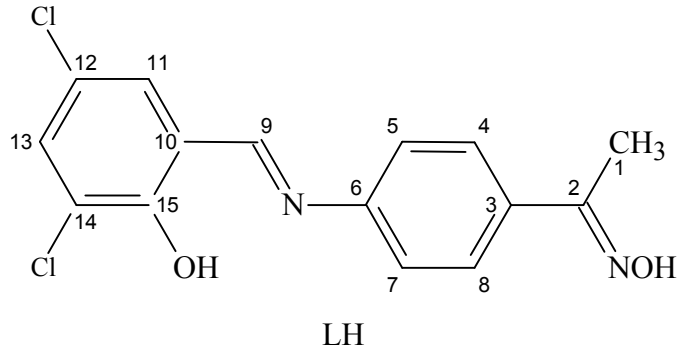
2.3.6. Bis(*p*-aminoasetofenonoksım 3,5-diklorsalisilaldiminato) çinko(II) $[\text{Zn}(\text{L})_2]$ 'nin Sentezi

3,5-diklorsalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksım (0.32 g, 1.00 mmol) 20 ml etil alkolde ısıtılarak çözüldü ve bir reaksiyon balonuna bırakıldı. Bu çözeltiye (0.13 g, 0.50 mmol) kobalt(II)asetattetrahidrat'ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 9 saat devam edildi. Oluşan açık sarı renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve sinterli süzgeç ile süzüldü. Su, soğuk etil alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı ve kurutuldu. $\text{ZnC}_{30}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4$ (M.A.= 709.74 g/mol), verim = % 67 (0.24 g).



3. BULGULAR

3.1. 3,5-diklorsalisiliden-*p*-Aminoasetofenon Oksim Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu



Tablo 1.1. Ligand ve komplekslerin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	μ_{eff} (B.M.)	Verim (%)	Element Analizi, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
LH	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$	323.17	Sarı	—	74	55.75 (56.11)	3.74 (4.09)	8.67 (9.06)
Co(L)_2	$\text{CoC}_{30}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4$	703.27	Açık kiremit	4.04	65	51.24 (50.88)	3.15 (2.79)	7.97 (8.37)
Ni(L)_2	$\text{NiC}_{30}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4$	703.03	Açık yeşil	2.88	61	51.25 (50.90)	3.15 (2.76)	8.35 (7.96)
Cu(L)_2	$\text{CuC}_{30}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4$	707.88	Açık kahve	1.80	59	50.90 (51.12)	3.13 (2.73)	7.91 (8.30)
Zn(L)_2	$\text{ZnC}_{30}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4$	709.74	Açık sarı	Dia	67	50.77 (51.15)	3.12 (2.72)	7.89 (8.27)

Tablo 1.2. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR spektrum verileri

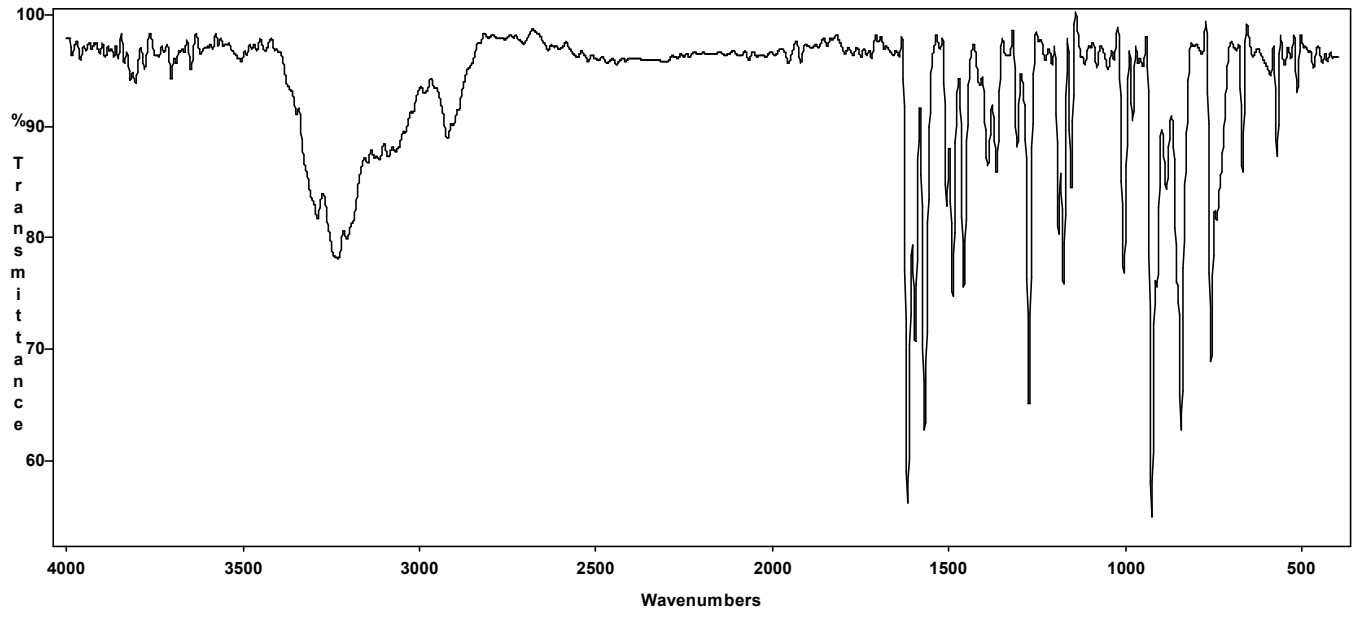
Bileşik	$\nu(\text{O-H})_{\text{oksim}}$	$\nu(\text{O-H})_{\text{fenolik}}$	$\nu(\text{C=N})_{\text{imin}}$	$\nu(\text{C=N})_{\text{oksim}}$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{N-O})$
LH	3394	3238	1623	1597	1273	1004
Co(L)_2	3315	—	1609	1595	1295	1007
Ni(L)_2	3335	—	1613	1600	1324	1007
Cu(L)_2	3327	—	1612	1599	1310	1007
Zn(L)_2	3308	—	1608	1597	1296	1007

Tablo 1.3. (LH) ligandı ve Zn^{+2} kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri

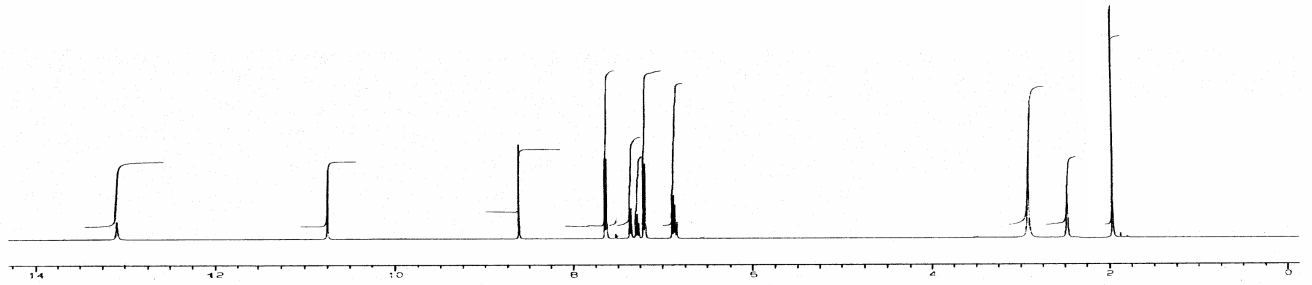
Bileşik	$\delta(\text{-OH})_{\text{fenolik}}$	$\delta(\text{N-OH})_{\text{oksim}}$	$\delta(\text{CH=N})_{\text{imin}}$	$\delta(\text{Arom-H})$	$\delta(\text{CH}_3)$
LH	13.09 (s, 1H)	10.75 (s, 1H)	8.62 (s, 1H)	7.64-6.85 (m, 6H)	1.95 (s, 3H)
Zn(L)_2	—	10.77 (s, 2H)	8.56 (s, 2H)	7.71-6.86 (m, 12H)	1.96 (s, 6H)

Tablo 1.4. (LH) ligandı ve Zn^{+2} kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum verileri

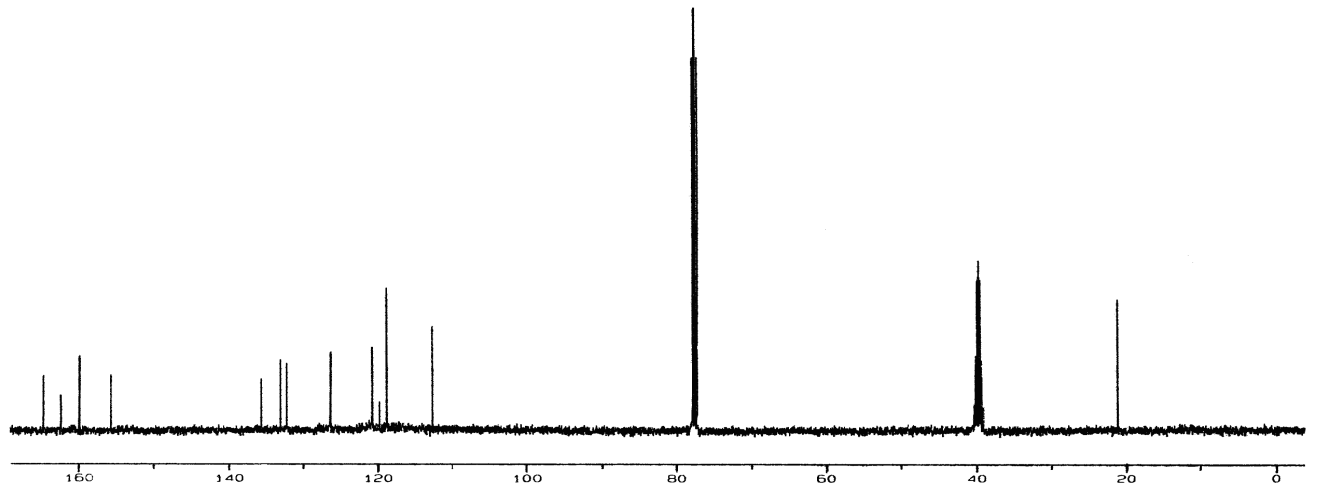
Bileşik	$\delta(\text{C=NOH})_{\text{oksim}}$	$\delta(\text{C-OH})_{\text{fenolik}}$	$\delta(\text{CH=N})_{\text{imin}}$	$\delta(\text{Arom-C})$	$\delta(\text{CH}_3)$
LH	164.70	160.10	163.60	112.54-155.51	21.80
Zn(L)_2	164.70	163.85	165.95	112.56-156.10	21.82



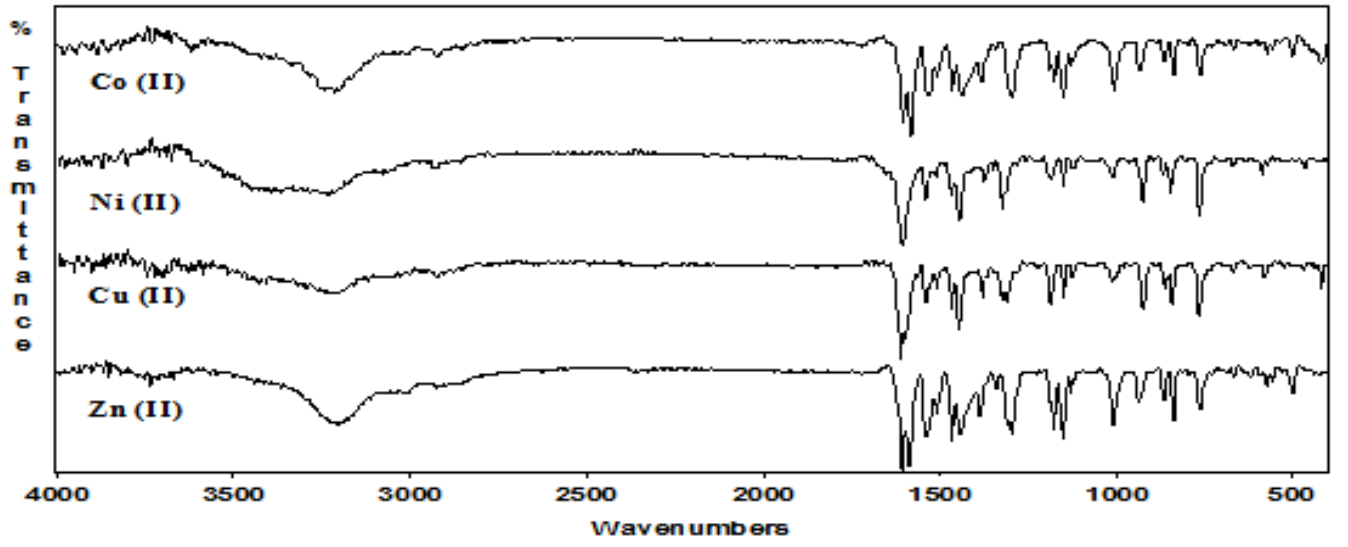
Şekil 3.1. Ligandın IR spektrumu



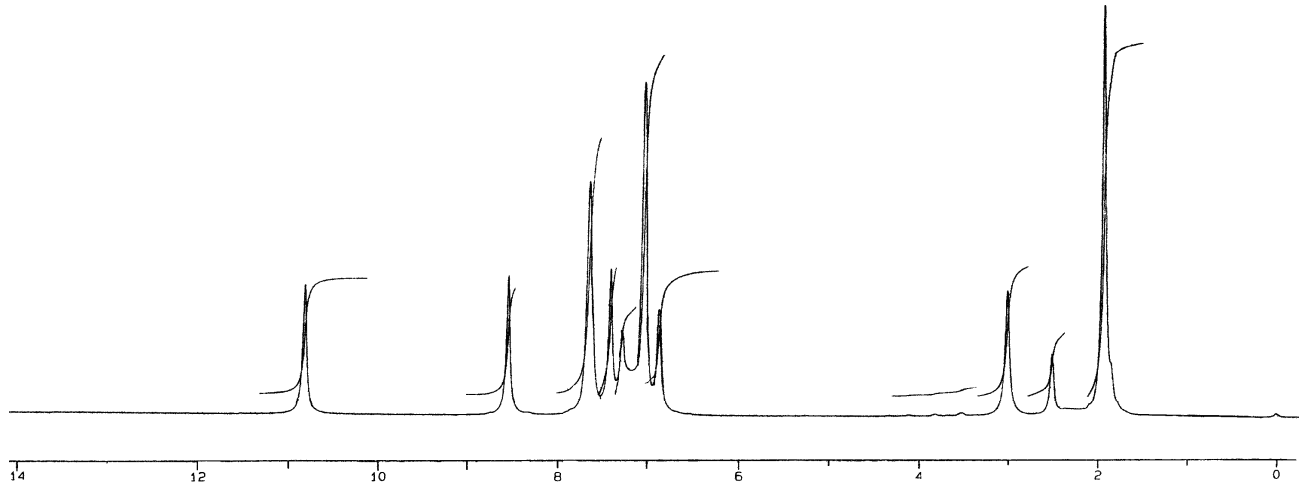
Şekil 3.2. Ligandın ¹H-NMR spektrumu



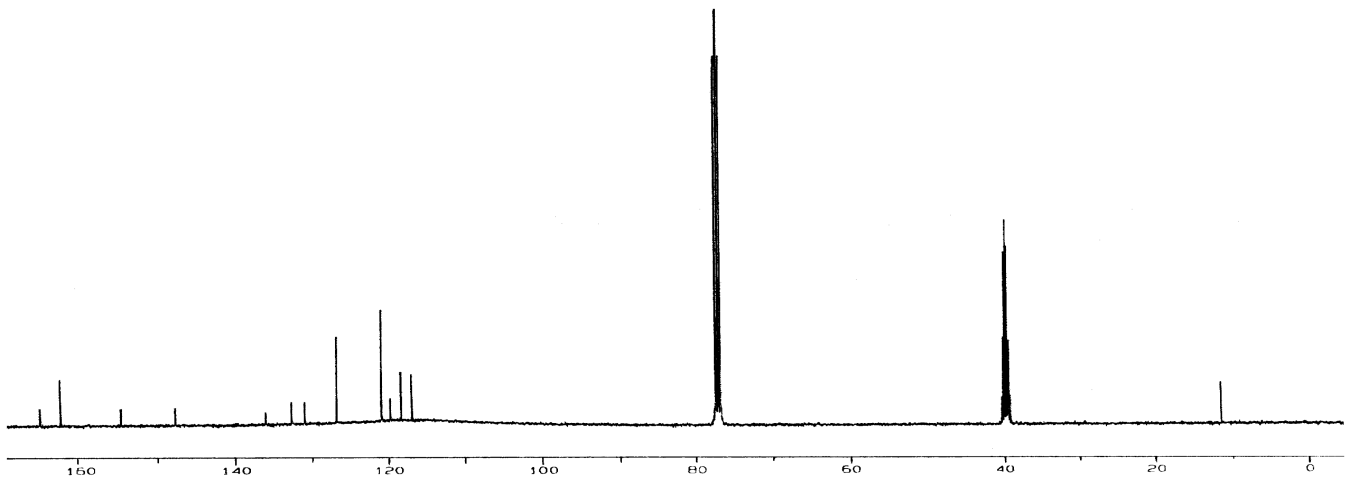
Şekil 3.3. Ligandının ¹³C-NMR spektrumu



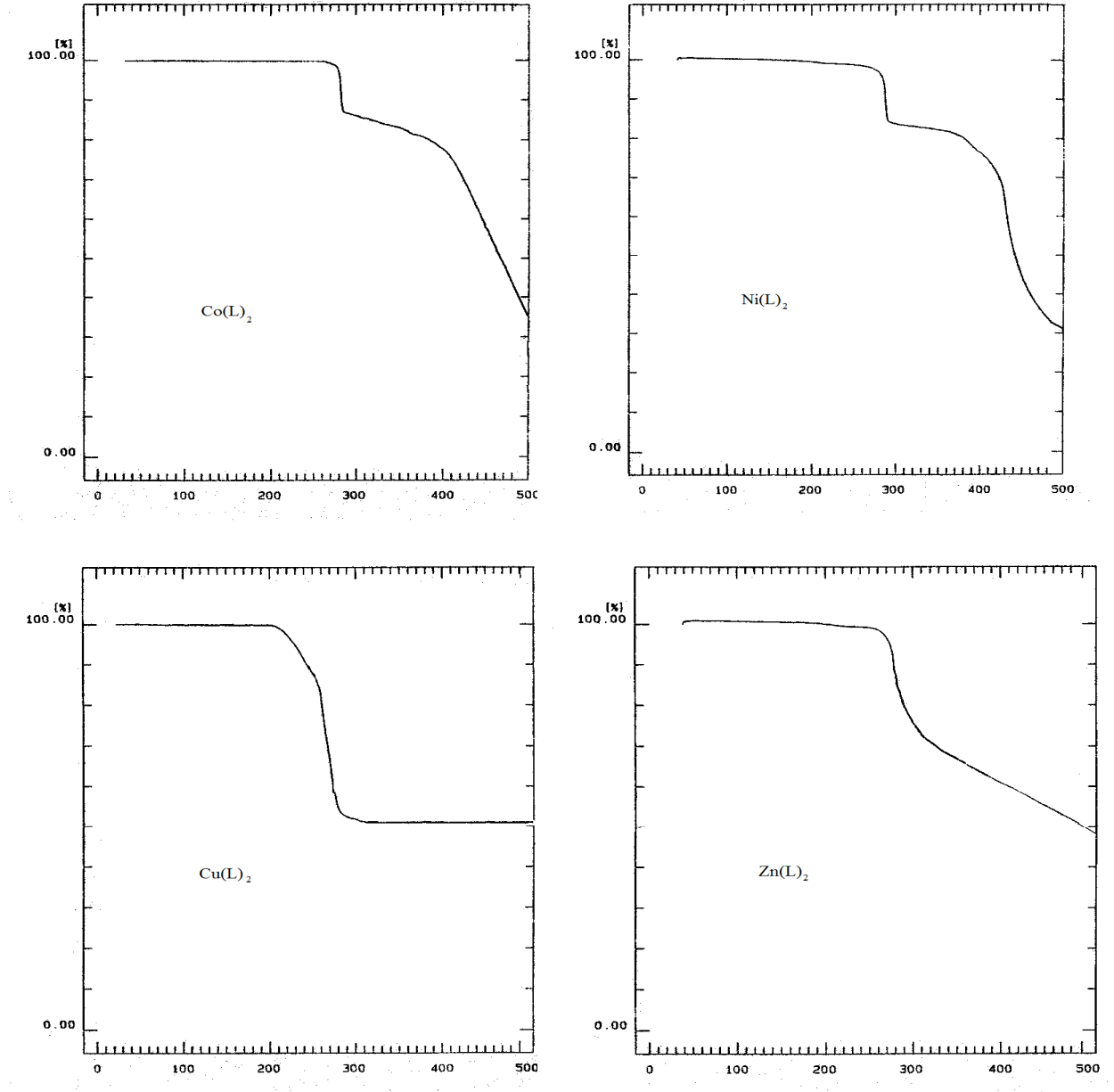
Şekil 3.4. Komplekslerin IR spektrumları



Şekil 3.5. Zn(L)₂ kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.6. Zn(L)₂ kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 3.7. Komplekslerin TGA termogramları

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmamızın birinci bölümünde *p*-aminoasetofenon oksim'in 3,5-diklorsalisilaldehit ile reaksiyonundan yeni bir Schiff bazı ligandı [(3,5-diklorsalisiliden-*p*-iminoasetofenon oksim) (LH)] sentezlenmiş, İkinci kısımda ise bu Schiff bazı ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} asetat tuzları ile kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen maddelerin analitik ve fiziksel değerleri ile IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri tablolar halinde ve spektrumları da şekiller halinde verilmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz ile aydınlatılmıştır.

Sentezlenen Schiff bazı ligandının KBr'de alınan karakteristik IR pikleri, $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve $\nu(\text{O}-\text{H})$ gerilme titreşimlerine ait piklerdir [76,77]. Ligandın IR spektrumlarında fenolik $\nu(\text{O}-\text{H})$ grubuna ait gerilme titreşimi 3238 cm^{-1} 'de, azometin grubuna ait $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşim piki 1623 cm^{-1} 'de keskin bir pik halinde görülmektedir [78]. Ligandın fenolik $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşimi 1273 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu bandlar Schiff bazı (imin) oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir [79]. 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, 3394 cm^{-1} 'de gözlenen geniş absorpsiyon bandı oksim grubuna ait karakteristik $\nu(\text{O}-\text{H})$ gerilme titreşimini ve 1004 cm^{-1} 'de ki $\nu(\text{N}-\text{O})$ grubuna ait pik de oksim varlığını desteklemektedir [80-87].

Schiff bazı ligandının CDCl_3 ve $\text{DMSO}-d_6$ karışımında alınan ^1H -NMR spektrumunda 13.09 ppm 'de bir protonluk singlet gözlenmiştir. Bu literatürde de belirtilen fenolik $\delta(\text{-OH})$ grubu protonuna aittir [88]. ^1H -NMR spektrumlarında 8.62 ppm 'de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıda bulunan azometin $\delta(\text{CH}=\text{N})$ protonuna aittir. [89]. $\delta(\text{CH}_3)$ protonuna ait tekli pik 1.95 ppm 'de ve aromatik halkaya ait $\delta(\text{Arom-H})$ protonlar ise multipler olarak $7.64\text{-}6.85\text{ ppm}$ 'de gözlenmiştir [83,84]. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ile uyum halindedir. Ligandın ^1H -NMR spektrumunda oksim grubu $\delta(\text{N-OH})$ protonuna ait kimyasal kayma 10.75 ppm 'de singlet olarak gözlenmiştir [81-86].

Schiff bazı ligandının CDCl_3 ve $\text{DMSO}-d_6$ karışımında alınan ^{13}C -NMR spektrum değerleri ligandın yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda

163.60 ppm ve 160.10 ppm’de gözlenen rezonans sırasıyla azometin $\delta(\underline{\text{CH}}=\text{N})$ ve fenolik $\delta(\underline{\text{C}}-\text{OH})$ grubu karbonuna aittir [90]. $\delta(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$, $\delta(\underline{\text{C}}=\text{NOH})$ ve $\delta(\underline{\text{C}}=\text{NOH})$ karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 21.80 ve 164.70 ppm’de ortaya çıkmıştır [91,92].

Bütün kompleksler için çözünürlük testleri yapılmıştır. Kompleksler polaritesi fazla DMSO ve DMF’ de yüksek çözünürlüğe sahip iken, polaritesi zayıf Et₂O, Et₂AcO, MeOH, THF ve CHCl₃’da kısmi çözünürlük göstermişlerdir. Kompleksler apolar organik çözücülerde (n-hekzan, benzen) ve H₂O’da çözünmemektedir.

Komplekslerin elementel analiz sonuçları Schiff bazı ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir.

Komplekslerinin KBr’de alınan IR spektrumlarında dikkate değer en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşiminde ve fenolik $\nu(\text{O}-\text{H})$ grubuna ait eğilme titreşiminde gözlenmiştir. Ligandda imin varlığını gösteren ve 1623 cm⁻¹’de gözlenen karakteristik $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu sırasında 1613-1608 cm⁻¹ düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir [93] Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir [94]. 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 [95]. Buna ilave olarak ligandda 1273 cm⁻¹’de gözlenen ve fenolik $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda zayıflayarak yada omuz şeklinde başka bir pik içine kayarak 22-52 cm⁻¹ kadar yüksek frekans bölgesine kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonununu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [96,97]. Kompleks bileşiklerin IR spektrumlarında oksim grubuna ait $\nu(\text{O}-\text{H})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve $\nu(\text{N}-\text{O})$ gerilme titreşimleri ile ilgili karakteristik maksimum absorpsiyonları ligandinkiyle hemen hemen aynı yerlerde gözlenmiştir [81-87]. 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.

Çinko kompleksinin CDCl₃ ve DMSO-d₆ karışımında alınan ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında, orto konumundaki $\delta(-\text{OH})$ ’a ait singletin kaybolduğu ve imin grubuna $\delta(\underline{\text{CH}}=\text{N})$ ait singlet de ise azda olsa yüksek alana doğru bir kaymanın olduğu

görülmektedir. Ligandda 8.62 ppm'de gözlenen bu singlet Zn(L)_2 kompleksinde 8.56 ppm'de 2 protonluk singlet olarak gözlenmiştir. Bunlar koordinasyon merkezlerinin azometin azotu ve fenol oksijeni üzerinden olduğunu göstermektedir [98,99]. $\delta(\text{Arom-H})$, $\delta(\text{CH}_3)$ 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.

Çinko kompleksinin CDCl_3 ve DMSO-d_6 karışımında alınan ^{13}C -NMR spektrumunda azometin karbonu $\delta(\text{CH=N})$ 165.95 ppm'de gözlenmiştir. Bu karbon atomunun ligandan yaklaşık 2.35 ppm daha aşağı alanda çıkması, çinko atomunun azometin grubunun azot atomu ile şelat oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca $\delta(\text{C-OH})$ karbonu ligandda 160.10 ppm'de gözlenirken çinko kompleksinde (163.85 ppm) daha aşağı alanda gözlenmiştir. Bu da kompleks oluşumu sırasında protonunun atması fenolik oksijenin çinko iyonu ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [100,101]. Diğer gruplara ait karbonların kimyasal kayma değerleri ligandinkiyile hemen hemen aynı yerlerde gözlenmiştir.

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^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} komplekslerinin paramagnetik ve Zn^{+2} kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.04 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^7 konfigürasyonuna sahip olan Co^{+2} iyonunun tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [102]. Ni^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.88 B.M. olup 2 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer beklenildiği gibi d^8 konfigürasyonuna sahip Ni^{+2} iyonunun tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [99]. Cu^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri ise 1.80 B.M. olup 1 elektrona tekabül etmektedir. Bu değerden d^9 konfigürasyonuna sahip Cu^{+2} iyonunun karedüzlem mi yoksa tetrahedral mi geometride olduğunu tespit etmek mümkün değildir. Ancak Cu^{+2} iyonunun dört koordinasyonlu olduğunu söyleyebiliriz [103,104]. Çalışmada sentezlenen Zn^{+2} kompleksi d^{10} konfigürasyonuna sahip ve diamagnetik olduğu için Zn^{+2} iyonu da tetrahedral geometridedir [101].

Komplekslerin termogramlarında 230°C'ye kadar herhangi bir kütle kaybı olmaması, komplekslerde koordinasyon/kristal suyun olmadığını göstermektedir [105].

Çalışmamızda gerçekleştirilen 3,5-diklorsalisilaldehit ile *p*-aminoasetofenon oksim'den türetilen Schiff bazının kapsamlı araştırmasında ulaşılan somut veriler uygulama şansı olan daha geniş ve uzun süreli araştırmalara temel teşkil edecek niteliktedir.

Bu nedenle; çalışmanın kazanılan bilgi birikimi ile amacına ve öngörülen hedeflerine ulaştığı düşüncesindeyiz.

KAYNAKLAR

- [1] **Akkuş, Ö.N.**, 1999. Substitüe/Non-substitüe İmin Bileşiklerinin ve Onların Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [2] **Black, D.S.C. and Hartshorn, A.J.**, 1973. Ligand Design and Synthesis, *Coord. Chem. Rev.*, **9**, 219-274.
- [3] **Manassen, J.**, 1970. Structure of Cobalt(II) Complexes with Quadridentate Schiff bases in Solution and the Solid State, *Inorg. Chem.*, **9**, 966-968.
- [4] **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**, 3625-3638.
- [5] **Gaber, M., Issa R.M., Aly, F.A. and Ayad, M.I.**, 1989. Studies of Ti(IV) and Zr(IV) Chelates with N₂O₂ Schiff-Bases of 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde with Aromatic Diamines, *Thermochim. Acta*, **155**, 309-316.
- [6] **Reddy, K.H. and Lingappa, Y.**, 1994. Synthesis and Characterization of Copper(II) Complexes of Physiologically Active Tridentate Schiff-Bases, *Indian J. Chem. Section A*, **33**, 919-923.
- [7] **Kudukjaworska, J.**, 1994. New Platinum(II) Complexes with Schiff-Base Ligands, *Trans. Metal Chem.*, **19**, 296-298.
- [8] **Chen, D., Martell, A.E. and Sun, Y.Z.**, 1989. New Synthetic Cobalt Schiff-Base Complexes as Oxygen Carriers, *Inorg. Chem.*, **28**, 2647-2652.
- [9] **Al-Quadawi, S. and Salman, S.R.**, 2002. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange as a Model Compound, *J. Photoch. Photobio, A*, **148**, 161-168.
- [10] **Canpolat, E.**, 2003. İmin ve Oksim İçeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [11] **Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y. and Changhai, H.**, 1987. *15th International Conference on Coordination Chemistry*, Book of Abstracts, 663 (in Russian).
- [12] **Bekaroğlu, Ö.**, 1972. Koordinasyon Kimyası, Kurtuluş Matbaası, İstanbul.
- [13] **Yalçın, B.**, 1999. N,N'-Bis-(2-Hidroksibenzil) Etilendiaminlerin Bazı Geçiş Metal Katyonları ile Verdikleri Komplekslerin Moleküler Oksijenle Etkileşimi, *Doktora Tezi*, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] **Leibermeister, K.**, 1950. *Z. Naturforsch.*, **5**, 59.

- [15] **Tunalı, N.K. ve Özkar, S.**, 1999. Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi, Dördüncü Baskı, Ankara.
- [16] **Tüzün, C.**, 1996. Organik Kimya, Palme Yayın Dağıtım, Yedinci Baskı, Ankara.
- [17] **Graham Solomons, T.W. and Fryhle, C.B.**, 2002. Organik Kimya, Literatür Yayıncılık Dağıtım (Çeviri Editörleri: Okay, G. ve Yıldırım, Y.), Birinci Baskı, İstanbul.
- [18] **Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S.**, 1992. Organik Kimya, Güneş Kitabevi (Çeviri Editörü: Uyar, T.), Dördüncü Baskı, Ankara.
- [19] **Smith, P.A.**, 1966. The Chemistry of Open-chain Organic Nitrogen Compounds, pp 29-68, New York.
- [20] **Yıldırım, N.**, 2002. Tiyazol ve Oksim İçeren Ligandlar ile Bunların Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [21] **Schiff, H.**, 1869. Untersuchungen Über Salicinderivate, *Ann. Chem.*, **150**, 193-200.
- [22] **Morley, J.**, 1977. *Proc. R. Soc. Med.*, **7**, 32.
- [23] **Anselmino, O.**, 1908. Isomerism of Schiff Bases, *Ber.*, **40**, 3465-3474.
- [24] **Moore, F.J. and Gale, R.D.**, 1908. The Colored Salts of Schiff's Bases. A Contribution to Our Knowledge of Color as Related to Chemical Constitution, *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 394-404.
- [25] **Bogert, M.T., Beal, G.D. and Amend, C.G.**, 1910. Researches on Quinazolines (Twenty-Sixth Paper). the Synthesis of Some Stilbazoles, Hydrazones and Schiff Bases in the 4-Quinazolone Group, *J. Am. Chem. Soc.*, **32**, 1654-1664.
- [26] **Shepard, N.A. and Ticknor, A.A.**, 1916. Researches on Amines. the Formation of Schiff Bases from β -Phenylethylamine and their Reduction to Alkyl Derivatives of this Amine, *Fifth Paper*, **38**, 381-387.
- [27] **Öztürk, N.S.**, 1998. Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, *Doktora Tezi*, İ.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [28] **Tekman, Ş. ve Öner, N.**, 1994. Genel Biyokimya Dersleri, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [29] **Graham Solomons, T.W. and Fryhle, C.B.**, 2002. Organik Kimya, Literatür Yayıncılık Dağıtım (Çeviri Editörleri: Okay, G. ve Yıldırım, Y.), Birinci Baskı, İstanbul.

- [30] **Aydın, A. and Baykut, F.**, 1974. *Chim. Acta Turc.*, **2**, 101.
- [31] **Taşcıoğlu, S. and Ismailov, R.**, 1996. Preparation and Characterization of Cu(II)-N-Salicylideneanthranilic Acids, their Reduction Products and Hydrolysis of the Schiff base, *J. Inclus. Phenom. Mol.*, **26**, 73-82.
- [32] **Helmut, S.**, 1976. Metal Ions in Biological Systems, Marcel Dekker Inc., pp 2-50, New York.
- [33] **Bush, D.H.**, 1967. *Helv. Chem. Acta*, 171.
- [34] **Patai, S.**, 1970. Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, pp 238-247, New York.
- [35] **Metzler, C.M., Cahil, A. and Metzler, D.E.**, 1980. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6075-6082.
- [36] **Murthy, A.S.N. and Reddy, A.R.**, 1981. *Proc. Indian Acad. Chem. Sci.*, **90**, 519.
- [37] **Ansell, B.A.**, 1982. Drug treatment of the Rheumatic Diseases, 2nd Edn., ADIS Health Science Pres, pp 186, Sydney.
- [38] **Burger, K.**, 1973. Organic Reagents in Metal Analysis, Pergamon Pres, New York.
- [39] **Erturan, S., Yalçın, M., Cankurtaran, H ve Kunt G.**, 1997. *XI. Kimya Kongresi*, YYÜ, Van 16-20 Haziran, s. 494.
- [40] **Orthmer, K.**, 1968. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 2nd Edn., 16, 795-804.
- [41] **Çelik, C.**, 1999. 2-Amino Pridin Esaslı Schiff bazları ile Onların Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, K.S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- [42] **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.
- [43] **Nath, M. and Yadav, R.**, 1995. Synthesis, Spectral and Thermal Studies of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes of Schiff-Bases Derived from *o*-Aminobenzyl Alcohol, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **25**, 1529-1547.
- [44] **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**, 2821-2825.

- [45] **Yüksel, M. and Bekaroğlu, Ö.**, 1982. Some Transition-Metal Complexes of N-(Glycyl)-O-Picoylamine and its Schiff-Base, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **12**, 911-922.
- [46] **Valderrama, M., Scotti, M. and Prati, E.**, 1985. *Bol. Soc. Chil. Quim.*, **30**, 167-177.
- [47] **Fontaine, B., Danielle, F. and Christen G.**, 1994. *U.S.A.*, **5**, 281.
- [48] **Okur, A.İ. and Bekaroğlu, Ö.**, 1981. *Bull. Tech. Univ. Istanbul*, **34**, 34.
- [49] **Grabaric, Z., Lazarevic, Z. and Koprivanac, N.**, 1993. Simultaneous 1st-Derivative Spectrophotometric Determination of Nickel and Manganese Complexes with 2-(2-Pyridylmethyleamino)Phenol, *Anal. Lett.*, **26**, 2455-2471.
- [50] **Parashar, R.K., Sharma, R.C. and Mohan, G.**, 1990. Biological-Activity of Some Schiff-Bases and their Metal-Complexes, *Biol. Trace Elem. Res.*, **23**, 145-150.
- [51] **Li, Z.L., Chen, J.H., Zhang, K.C., Li, M.L. and Yu, R.G.**, 1993. Preliminary Screening of Nonplatinum Complexes of Schiff-Bases as Antitumor Agents Using Fluorometry, *Science in China Series B-Chemistry*, **36**, 214-224.
- [52] **Wang, Z., Wu, Z.S., Yen, Z.H., Le, Z.F., Zhu, X.D and Huang, Q.H.**, 1994. Synthesis, Characterization and Antifungal Activity of Copper(II), Zinc(II), Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes Derived from 2-Chlorobenzaldehyde and Glycine, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **24**, 1453-1460.
- [53] **Nath, M. and Yadav, R.**, 1997. Spectral Studies and in Vitro Antimicrobial Activity of New Organotin(IV) Complexes of Schiff Bases Derived from Amino Acids, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 1331-1337.
- [54] **Tiwari, G.D., Tripathi, A., Kumari, O. and Reddy, M.V.B.**, 1994. Studies on 2-Salicylhydrazonobenzothiazole Metal-Chelates as Potent Antifungal and Antibacterial Drugs, *J. Indian Chem. Soc.*, **71**, 755-756.
- [55] **Bosnich, B.**, 1968. An Interpretation of the Circular Dichroism and Electronic Spectra of Salicylaldimine Complexes of Square-Coplanar Diamagnetic Nickel(II), *J. Am. Chem. Soc.*, 627-632.
- [56] **Sigh, K., Singh, R.V. and Tandon, J.P.**, 1988. Coordination Behavior of Biologically-Active Benzothiazolines towards Silicon(IV), *Inorg. Chim. A-Bioinor.*, **151**, 179-182.
- [57] **Ghose, B.N.**, 1986. Schiff-Base Complexes of Boron-Reaction of Boron Acetate with Dibasic Quadridentate Schiff-Bases, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **16**, 1383-1393.

- [58] **Sharma, P.K., Handa, R.N. and Dubey, S.N.**, 1996. Synthesis and Characterization of Some Transition Metal Complexes of N-(2-Hydroxy-1-Naphthylidene) Amino Acids, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **26**, 1219-1230.
- [59] **Scovill, J.P., Klayman, D.L. and Franchino, C.F.**, 1982. 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 3. Complexes with Transition-Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents, *J. Med. Chem.*, **25**, 1261-1264.
- [60] **West, D.X. and Pannell, L.K.**, 1989. Transition-Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetylpyridine N-Oxide 2. the N-4-Dimethyl Derivative, *Trans. Metal Chem.*, **14**, 457-462.
- [61] **Singh, D.P. and Rana, V.B.**, 1986. Dinuclear Trivalent Chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridged by Aromatic Diamines, *Trans. Metal Chem.*, **11**, 23-26.
- [62] **Tarafder, M.T.H. and Miah, M.A.L.**, 1986. Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands, *Inorg. Chem.*, **25**, 2265-2268.
- [63] **Smith, K., Hammond, M.E.W., James, D.M., Ellison, I.J. and Hutchings, M.G.**, 1990. Regiospecific Synthesis of 1-Substituted 1,2,4-Triazoles by Reaction of 1,2,4-Triazole with Aldehydes, *Chem. Lett.*, **3**, 351-354.
- [64] **Allan, J.R., Gardner, A.R., McCloy, B. and Smith, W.E.**, 1992. Structural and Thermal Studies of the Chlorocomplexes of Cobalt, Nickel and Copper with 2,6-Diaminopyridine and an Assessment of their Suitability as Antistatic Additives for Polyethylene, *Thermoch. Acta*, **208**, 125-131.
- [65] **Parr, J. and Slawin, A.M.Z.**, 2000. The Complexation of Nickel(II) and Palladium(II) by Heterotridentate Ligands with [PNO] Donor Sets, *Inorg. Chim. Acta*, **303**, 116-120.
- [66] **Chohan, Z.H.**, 2001. Synthesis, Characterization, and Biological Properties of Bivalent Transition Metal Complexes of Co(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) with Some Acylhydrazine Derived Furanyl and Thienyl ONO and SNO Donor Schiff Base Ligands, *Synth. React. Inorg. Met.Org. Chem.*, **31**, 1-16.
- [67] **Kasumov, V.T., Taş, E., Yakar, Y., Koksall, F. and Köseoğlu, R.**, 2002. Spectroscopic Studies on Bis(3,5-Di-T-Butyl-1,2-Benzoquinone 1-Oximato)Copper(II) and its Mixed-Ligand Complexes. Copper(II)-Radical Ferromagnetic Coupling, *Zeitsch. Fur Naturfors. Sec. B-A J. Chem. Sci.*, **57**, 495-502.
- [68] **Emregül, K.C. and Atakol, O.**, 2003. Corrosion Inhibition of Mild Steel with Schiff Base Compounds in 1 M HCl, *Mater. Chem. and Physics*, **82**, 188-193.

- [69] **Gül, M., Kaya, İ.**, 2004. Synthesis, Characterization and Thermal Degradation of Oligo-2-[(4-Fluorophenyl)imino methylene] Phenol and Some of Its Oligomermetal Complexes, *European Polymer Journal*, **40**, 2025-2032.
- [70] **Boča, M., Izakovič, M., Kickelbick, G., Valko, M., Renz, F., Fuess, H. and Matuzsná, K.**, 2005. Structure of the Copper (II) Perchlorate Complex with Schiff Base Ligand Containing Pyridine N-oxide Fragments and Propylene Bridges: Solvatochromic Effect, *Polyhedron*, **24**, 1913-1921.
- [71] **Özbülbül, A., Mart, H., Tuncel, M. and Serin, S.**, 2006. A New Soluble Schiff Base Polymer with a Double Azomethine Group Synthesized by Oxidative Polycondensation, *Designed Monomers and Polymers*, **9**, 169-179.
- [72] **Golubev, N. S., Smirnov, S. N., Tolstoy, P. M., Sharif, S., Toney, M. D., Denisov, G. S. and Limbach, H. H.**, 2007. Observation by NMR of The Tautomerism of an Intramolecular OHOHN-Charge relay Chain in a Model Schiff Base, *Journal of Molecular Structure*, **844**, 319-327.
- [73] **Canpolat, E., Yazıcı A. and Kaya, M.**, 2007. Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff-base Ligands (Part 10): Synthesis and Characterization of a New 4-Hydroxysalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime and Its Complexes with Co(II) Ni(II), Cu(II) and Zn(II), *Journal of Coordination Chemistry*, **60**, 473-480.
- [74] **Osowole, A.A., Kolawole, G.A. and Fagade, O.E.**, 2008. Synthesis, Characterization and Biological Studies on Unsymmetrical Schiff Base Complexes of Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II) and Adducts with 2,20-dipyridine and 1,10-phenanthroline, *Journal of Coordination Chemistry*, **61**, 1046-1055.
- [75] **Sönmez, M., Bayra, M.R. and Çeleb, M.**, 2009. Synthesis and Characterization of Heterocyclic Schiff Base and Its Complexes, *Journal of Coordination Chemistry*, **62**, 2728-2735.
- [76] **Felicio, R.C., Silva. G.A., Ceridorio, L.F. and Dockal, E.R.**, 1999. Tetradentate Schiff base Copper(II) Complexes, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **29**, 171-192.
- [77] **Nakamoto, K.**, 1986. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd Edn., John Wiley & Sons, pp 197-301, New York.
- [78] **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.
- [79] **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.

- [80] **Brown, J.F.**, 1955. The Infrared Spectra of Nitro and Other Oxidized Nitrogen Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6341–6351.
- [81] **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.
- [82] **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.
- [83] **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.
- [84] **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.
- [85] **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
- [86] **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.
- [87] **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.
- [88] **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.
- [89] **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.

- [90] **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.
- [91] **Levy, G.C. and Nelson G.L.**, 1972. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Wiley-Interscience, New York.
- [92] **Kirschenbaum, L.J., Panda, R.K. Borish, E.T. and Mentasti, E.**, 1989. *Inorg. Chem.*, **28**, 3623-3628.
- [93] **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.
- [94] **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.
- [95] **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.
- [96] **Saxena, A. and Tandon, J.P.**, 1984. Structural Features of Some Organotin(IV) Complexes of Semi-Semicarbazone and Thio-Semicarbazones, *Polyhedron*, **3**, 681-688.
- [97] **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.
- [98] **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.
- [99] **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.
- [100] **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.

- [101] **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.
- [102] **West, B.**, 1952. Studies on Bond Type in Certain Cobalt Complexes 2. Constitution of Cobalt Complexes with Salicylaldehyde Anils, *J. Chem. Soc.*, 3123-3129.
- [103] **Aboaly, M.M. and Khalil, M.M.H.**, 2001. Synthesis and Spectroscopic Study of Cu(II), Ni(II), and Co(II) Complexes of the Ligand Salicylidene-2-Amino Thiophenol, *Spectros. Lett.*, **34**, 495-504.
- [104] **Canpolat, E., Kaya, M. and Öztürk, Ö. F.**, 2007. Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff-base Ligands (part 6): Synthesis and Characterization of a New 3-Ethoxysalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime and Its Complexes with Co(II) Ni(II), Cu(II) and Zn(II), *Journal of Coordination Chemistry*, **60**, 2621-2627.
- [105] **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**, 215-224.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi : 03. 05. 1981

Doğumyeri : Nizip

İlkokul : Namık Kemal

Ortaokul : Bilal Saide Maruf

Lise : Hüseyin Yalçın Çapan

Lisans : 2002-2007 Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : 2007- Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya
Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı

Ali ÇAPAN