

**N,O TİPİ SCHİFF BAZI LİGANDLARININ SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE BAZI
GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

Hakan ŞAHAL

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet KAYA

TEMMUZ-2011

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

N,O TİPİ SCHİFF BAZI LİGANDLARININ SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE BAZI
GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hakan ŞAHAL

(091117101)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Haziran 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 08 Temmuz 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet KAYA (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr . Ayşegül YAZICI (F.Ü)

Doç. Dr. Erdal CANPOLAT (F.Ü)

TEMMUZ-2011

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, araştırmanın seçiminde, planlanmasında, yürütülmesinde ve hazırlanmasında ve her konuda bana yardımcı olan, çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi birikiminden, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım, bilim adamı sıfatı ve kişiliğiyle her zaman kendime örnek alacağım değerli hocam Prof. Dr. Mehmet KAYA' ya sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, deneylerin yapımı sırasında ve her konuda destek ve ilgisini benden esirgemeyen ve ağabeyim yerine saydığım Doç. Dr. Erdal CANPOLAT' a ve değerli hocam Arş. Gör. Zuhal KARAGÖZ' e teşekkürü bir borç bilirim.

Hakan ŞAHAL

ELAZIĞ, 2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	X
KISALTMALAR LİSTESİ.....	XI
SİMGELER LİSTESİ.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Schiff Bazları (İminler).....	4
2.1.1. Schiff Bazlarının Tarihçesi.....	4
2.1.2. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması	4
2.1.3. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri.....	8
2.1.4. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri.....	9
2.1.5. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi.....	11
2.1.6. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri.....	12
2.1.7. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması	18
2.1.8. Schiff Bazı Oluşumunda Kondenzasyon	19
2.1.9. Schiff Bazlarının Reaksiyonları	22
2.1.10. Schiff Bazlarının Stereokimyası	27
2.1.11. Schiff Bazlarının Koordine Edici Yetenekleri	31
2.1.12. Schiff Bazlarının Önemi	32
2.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	33
2.2.1. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri	33
2.2.2. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması	34
2.2.3. Schiff Bazı Komplekslerinin Biyolojik Aktiviteleri	43
2.2.4. Schiff Bazlarının Sentezinde Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri	44
2.3. Karakterizasyonda Kullanılan Bazı Teknikler	45

	<u>Sayfa No</u>
2.3.1. Infrared Spektroskopisi	45
2.3.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	46
2.3.3. UV-Görünür Bölge Moleküler Spektroskopisi	46
2.3.4. Termal Analiz	47
2.3.5. Elementel Analiz	48
2.3.6. Manyetik Moment	48
2.4. Literatür Araştırması.....	50
2.5. Çalışmanın Amacı ve Önemi.....	55
3. MATERYAL VE METOD	56
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	56
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	57
3.3. Deneysel Kısım.....	58
3.3.1. 2-[(E)-{[4-(4-aminophenoxy)phenyl]imino}methyl]-6-methoxyphenol (L ¹ H)' in Sentezi.....	58
3.3.2. (L ¹ H)' in Co(II) kompleksinin Sentezi	58
3.3.3. (L ¹ H)' in Cu(II) kompleksinin Sentezi.....	59
3.3.4. (L ¹ H)' in Zn(II) kompleksinin Sentezi.....	59
3.3.5. 2-[(E)-{[4-(4-aminophenoxy)phenyl]imino}methyl]-6-ethoxyphenol (L ² H)' in Sentezi.....	60
3.3.6. (L ² H)' in Co(II) kompleksinin Sentezi.....	60
3.3.7. (L ² H)' in Cu(II) kompleksinin Sentezi.....	61
3.3.8. (L ² H)' in Zn(II) kompleksinin Sentezi.....	61
3.3.9. 2-[(E)-{[4-(4-aminobenzyl)phenyl]imino}methyl]-6-ethoxyphenol (L ³ H)' in Sentezi.....	62
3.3.10. (L ³ H)' in Co(II) kompleksinin Sentezi	62
3.3.11. (L ³ H)' in Cu(II) kompleksinin Sentezi	63
3.3.12. (L ³ H)' in Zn(II) kompleksinin Sentezi	63
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	64
4.1. 2-[(E)-{[4-(4-aminophenoxy)phenyl]imino}methyl]-6-methoxyphenol (L ¹ H) Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu	64
4.2. 2-[(E)-{[4-(4-aminophenoxy)phenyl]imino}methyl]-6-ethoxyphenol (L ² H) Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	73
4.3. 22-[(E)-{[4-(4-aminobenzyl)phenyl]imino}methyl]-6-ethoxyphenol (L ³ H) Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	82

	<u>Sayfa No</u>
5. SONUÇLAR	91
KAYNAKLAR.....	92
ÖZGEÇMİŞ.....	100

ÖZET

Bu çalışmada, 3-metoksisalisilaldehit ve 3-etoksisalisilaldehit ile 4,4-diaminodifenileter'in reaksiyonundan 2-[(E)-{[4-(4-aminofenoksi)fenil]imino}metil]-6-metoksifenol (L^1H), 2-[(E)-{[4-(4-aminofenoksi)fenil]imino}metil]-6-etoksifenol (L^2H) ve 3-etoksisalisilaldehit ile 4-diaminodifenilmetan'ın reaksiyonundan da 2-[(E)-{[4-(4-aminobenzil)fenil]imino}metil]-6-etoksifenol (L^3H) olmak üzere 3 yeni Schiff bazı ligandı elde edildi. Bu yeni Schiff bazı ligandları Co^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} asetat tuzları reaksiyona sokularak 9 farklı kompleks sentezlendi.

Schiff bazları ve komplekslerinin yapıları elementel analiz, IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis , manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı. Bütün komplekslerde Schiff bazlarının, metal iyonuna imin azotu ve aromatik halkadaki karbona bağlı oksijen üzerinden bağlanarak iki dişli şelat olarak davrandığı, ayrıca oluşan bu komplekslere asetat iyonunun da oksijenleri üzerinden bağlandığı ve Co(II), Zn(II) komplekslerinin metal:ligand oranının 1:1, Cu(II) komplekslerinde ise bu oranın 2:1 olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazları, imin bileşikleri, geçiş metalleri, geçiş metal kompleksleri

SUMMARY

Synthesis and Characterization of N,O Type Schiff Base Ligands and Investigation of Their Transition Metal Complexes

In this study, three new Schiff bases 2-[(E)-{[4-(4-aminophenoxy)phenyl]imino}methyl]-6-methoxyphenol (L^1H), 2-[(E)-{[4-(4-aminophenoxy)phenyl]imino}methyl]-6-ethoxyphenol (L^2H), 2-[(E)-{[4-(4-aminobenzyl)phenyl]imino}methyl]-6-ethoxyphenol (L^3H) were synthesized by the reactions of 3-methoxysalicylaldehyde, 3-ethoxysalicylaldehyde with 4,4'-diaminodiphenylether and, 3-ethoxysalicylaldehyde with 4,4'-diaminodiphenylmethan. Using these ligands, 9 different complexes of Co(II), Cu(II) and Zn(II) in acetate forms were synthesized.

The structures of ligands and complexes obtained were identified using Elemental Analysis, FT-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis, Magnetic Susceptibility and Thermogravimetric Analysis as techniques. All of the Schiff bases were found to be bidentate ligands involving the imino nitrogen and carboxyl oxygen atoms in the complexes and metal to ligand ratio were found to be 1:1 Co(II), Zn(II) complexes and 2:1 Cu(II) complex. In addition, there are one acetate in Co(II), Zn(II) complexes and three acetate in Cu(II).

Keywords: Schiff bases, imine compounds, transition metals, transition metal complexes

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Çeşitli yapıdaki ligandlar	8
Şekil 2.2. Pridoksal (B ₆ vitamini).....	12
Şekil 2.3. Asidik ortamda elektrofilik gücün artışı, nükleofilik gücün azalışı.....	20
Şekil 2.4. Bazik ortamda elektrofilik gücün azalışı, nükleofilik gücün artışı.....	20
Şekil 2.5. Schiff bazlarının tercih edilen konformasyonu.....	27
Şekil 2.6. İki OH grubu içeren schiff bazlarında yalancı halka oluşturan molekül içi hidrojen bağı.....	28
Şekil 2.7. Bazı schiff bazlarında görülen molekül içi hidrojen bağları.....	28
Şekil 2.8. Schiff bazlarında sterik itme sonucu O...N çizgisi ile azotun ortaklanmamış elektronları arasındaki açının değişimi.....	29
Şekil 2.9. Schiff bazlarında hidrojen bağı ve tautomerik yapı.....	30
Şekil 2.10. Sentezlenen bir Schiff bazındaki H-bağı ve tautomerik yapı.....	30
Şekil 2.11. Salisilaldehit ve o-nitrofenol'de molekül içi hidrojen bağları.....	31
Şekil 2.12. Aminofenol ve o-aminobenzoik asit'ten elde edilen schiff bazları.....	31
Şekil 2.13. Dört dişli N,N'-etilenbis(salisilideniminato)salen kompleksi.....	34
Şekil 2.14. Mononükleer (a), binükleer (b) ve polimerik (c ve d) kompleks çeşitleri.	38
Şekil 2.15. Metalleri yan yana tutabilen 'comparmental' ligand çeşitleri.....	39
Şekil 2.16. Dört dişli salen katyonik kompleksi.....	39
Şekil 2.17. Dört dişli salen köprülü kompleksi.....	40
Şekil 2.18. [Co(Salen)] ₂ dimerik metal kompleksi.....	40
Şekil 2.19. Üçlü izomer yapısında binükleer kompleksler (a, b, c).....	41
Şekil 2.20. Dört dişli schiff bazlarının metal kompleksleri (a, b, c).....	42
Şekil 2.21. o-Hidroksiasetofenon'un bis(etilendiamin) nikel(II) kompleksi.....	45
Şekil 4.1. L ¹ H' in IR spektrumu.....	70
Şekil 4.2. L ¹ H' in ¹ H-NMR spektrumu.....	70
Şekil 4.3. L ¹ H' in ¹³ C-NMR spektrumu.....	70
Şekil 4.4. Komplekslerin IR spektrumları.....	71

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.5. Zn(II) komplekslerin ^1H -NMR spektrumları.....	71
Şekil 4.6. Zn(II) komplekslerin ^{13}C -NMR spektrumları.....	71
Şekil 4.7. L^1H ligandı ve komplekslerinin TGA ve DTA termogramları.....	72
Şekil 4.8. $\text{L}^2\text{H}'$ in IR spektrumu.....	79
Şekil 4.9. L^2H ^1H -NMR spektrumu.....	79
Şekil 4.10. $\text{L}^2\text{H}'$ in ^{13}C -NMR spektrumu.....	79
Şekil 4.11. Komplekslerin IR spektrumları.....	80
Şekil 4.12. Zn(II) komplekslerin ^1H -NMR spektrumları.....	80
Şekil 4.13. Zn(II) komplekslerin ^{13}C -NMR spektrumları.....	80
Şekil 4.14. L^2H ligandı ve komplekslerinin TGA ve DTA termogramları.....	81
Şekil 4.15. $\text{L}^3\text{H}'$ in IR spektrumu.....	88
Şekil 4.16. L^3H ^1H -NMR spektrumu.....	88
Şekil 4.17. L^3H ^{13}C -NMR spektrumu.....	88
Şekil 4.18. Komplekslerin IR spektrumları.....	89
Şekil 4.19. Zn(L) komplekslerin ^1H -NMR spektrumları.....	89
Şekil 4.20. Zn(L) komplekslerin ^{13}C -NMR spektrumları.....	89
Şekil 4.21 L^3H ligandı ve komplekslerinin TGA ve DTA termogramları.....	90

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Azometin grubu içeren bazı bileşiklerin pKa değerleri.....	11
Tablo 2.2. Amonyak türevlerinin aldehitlere ve ketonlara etkimeleri ile oluşan bazı schiff bazlarının adları.....	17
Tablo 4.1. L ¹ H ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri.....	65
Tablo 4.2. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR spektrum verileri.....	66
Tablo 4.3. (L ¹ H) ligandı ve Zn ⁺² kompleksinin ¹ H-NMR spektrum verileri.....	67
Tablo 4.4. (L ¹ H) ligandı ve Zn ⁺² kompleksinin ¹³ C-NMR spektrum verileri....	67
Tablo 4.5. L ² H' ın ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri.....	74
Tablo 4.6. L ² H ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri.....	75
Tablo 4.7. (L ² H) ligandı ve Zn ⁺² kompleksinin ¹ H-NMR spektrum verileri.....	76
Tablo 4.8. (L ² H) ligandı ve Zn ⁺² kompleksinin ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	77
Tablo 4.9. Ligand ve komplekslerin analitik ve fiziksel verileri.....	83
Tablo 4.10. L ³ H ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri.....	84
Tablo 4.11. (L ³ H) ligandı ve Zn ⁺² kompleksinin ¹ H-NMR spektrum verileri.....	85
Tablo 4.12. (L ³ H) ligandı ve Zn ⁺² kompleksinin ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	86

KISALTMALAR LİSTESİ

AcO	: Asetat
B.M.	: Bohr Magneton
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DMF	: Dimetil Formamid
DMSO-d ₆	: Dötero Dimetil Sülfoksit
CD ₃ COCD ₃	: Dötero Aseton
E.n.	: Erime Noktası
EtOH	: Etil Alkol
EtO	: Etoksi
IR	: Infrared Spektroskopisi
¹³ C-NMR	: Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
L	: Ligand
M	: Metal
Me	: Metil
MeO	: Metoksi
M.A.	: Molekül Ağırlığı
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
Ver.	: Verim
UV	: Ultraviole Görünür Bölge Spektroskopisi

SİMGELER LİSTESİ

A	: Absorbans
α	: Alfa
R	: Alkil
β	: Beta
σ	: Delta
$^{\circ}\text{C}$	: Derece Santigrad
μ_{eff}	: Effective Manyetik Moment
d^n	: Elektron Konfigurasyonu
ε	: Epsilon
ΔH	: Entalpi
ΔS	: Entropi
g	: Gram
$^{\circ}\text{K}$	: Kelvin
δ	: Kimyasal Kayma
L	: Litre
λ_{max}	: Maksimum Dalga Boyu
m	: Meta
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
ppm	: Milyonda Bir
o	: Orto
p	: Para
π	: Pi
cm	: Santimetre
δ	: Sigma
%	: Yüzde

1. GİRİŞ

Anorganik kimya, periyotlar çizelgesindeki yüzü aşkın elementin özellik ve davranışlarını inceleyen bir bilim dalıdır. Elementlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki çeşitlilik nedeniyle, kapsamı çok geniş bir alana yayılmıştır.

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalı koordinasyon kimyasıdır. Bunun nedeni; yeni teorilerin ortaya çıkması ve koordinasyon bileşiklerinin geniş kullanım alanlarının bulunmasıdır [1]. On sekizinci yüzyılda keşfedilen ilk koordinasyon bileşiği olan Prusya mavisi ile bu bileşikler incelenmeye başlanmıştır. Fakat bu bileşikler anlaşılana dek yaklaşık bir yüzyıl geçmiştir.

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk bilimsel çalışmalar Alfred Werner tarafından yapılmıştır [1]. Werner'in koordinasyon bileşiklerini açıklamadaki başarısı, elektrolitik ayrışma ve yapı ilkeleri kuramını uygulamasından kaynaklanmaktadır. Koordinasyon bileşikleri ile ilgili çalışmalar 1950 yılından itibaren daha da artmıştır. Özellikle koordinasyon bileşiklerinin; endüstride, tıpta, ilaç sanayisinde, polimer teknolojisinde, boya sanayisinde, biyolojik olayların açıklanmasında, suların sertliğinin giderilmesi gibi pek çok alanda kullanılması bu alana olan ilgiyi artırmıştır [1-6]. 1990-1997 yılları arasında Avrupa Bilim Kurulu tarafından "Biyolojik Sistemlerde Metal Kimyası" başlıklı bir programın başlatılması ve 'biyolojik inorganikler' çalışmalarının desteklenmesiyle bu alandaki çalışmalar özellikle kompleks bileşikler ve bunların biyolojik aktifliklerinin çalışılmasına kaymıştır [5].

Schiff bazları da 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 [7]. Günümüzde alifatik ve aromatik aminlerin salisilaldehit ve türevleri ile oluşturduğu Schiff bazlarının metal kompleksleri üzerine yapılmış çok sayıda çalışma mevcuttur.

Schiff bazlarının ve komplekslerinin pratik hayatımızdaki önemi gün geçtikçe artmaktadır. Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek birçok Schiff bazı bulunmuştur [8]. Son on yılda N_2O_2 dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgisi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır [9]. Günümüzde Schiff bazlarının, biyolojik sistemlerdeki önemi gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmalardaki etkinliğinin tespit edilmesi bu bileşikler üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. B_{12} vitamini, B_{12} koenzimi, klorofil, hemoglobin gibi çeşitli porfirin sistemlerini içeren bileşikler bu uygulamalardan bazılarıdır. 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 [10]. Ayrıca bir kısım Schiff bazı kompleksleri ise değişik uygulama alanları bulmaktadır. Örneğin, platin komplekslerinin anti-tümör aktivite göstermesi [11], kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması ve taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanılması [12], Mangan ve Rutenyum komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği [13], demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir [9].

Kaynaklar gözden geçirildiğinde sentezlenen Schiff bazlarının çoğunun Salisilaldehit ve türevlerinden yola çıkılarak hazırlandığı ve biyolojik önemlerinin büyük olduğu görülmektedir. Örneğin; N,N'-disalisilidenetilendiamin (H_2salen) gibi ligandların obezite ve hipertansiyon tedavisinde insülin artırıcı madde olarak kullanılması önerilmiştir. $V^{IV}(sal_2en)$ komplekslerinin ise diyabetik farelerde insülin gibi hiperglisemiye ayarladığı bildirilmiştir [14]. Ayrıca kiral binaftol grubu içeren Schiff-baz ligantlarının metal kompleksleri, aktif katalizör olarak bir çok reaksiyonda kullanılmıştır. Bunlara örnek olarak laktitin halka açılma polimerizasyonu, 1,2-dihidropridin Diels-Alder reaksiyonları, aril siklobütanonun Baeyer-Villiger oksidasyonunu, alken epoksidasyonu, aldehitlerin trimetilsililsiyanyasyonu, aldol reaksiyonları, stirenin hidroksilasyonu verilebilir [15].

Bu çalışmanın planlanması aşamasında Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi ile ilgili birçok çalışma bulunmuştur. Bu literatür ışığında yeni Schiff bazı ligandları ve kompleksleri sentezlenmiştir.

Bu çalışmada 3-metoksisalisilaldehit ile 4,4-diaminodifenileter'in reaksiyonundan 2-[(E)-{[4-(4-aminophenoxy)phenyl]imino}methyl]-6-methoxyphenol (L^1H), 3-etoksisalisilaldehit ile 4,4-diaminodifenileter'in reaksiyonundan 2-[(E)-{[4-(4-aminophenoxy)phenyl]imino}methyl]-6-ethoxyphenol (L^2H) ve 3-etoksisalisilaldehit ile 4-diaminodifenilmetan'ın reaksiyonundan da 2-[(E)-{[4-(4-aminobenzyl)phenyl]imino}methyl]-6-ethoxyphenol (L^3H) Schiff bazı ligandları elde edildi. Bu yeni Schiff bazı ligandları ile Co^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} asetat tuzları reaksiyona sokularak 9 farklı kompleks sentezlendi. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Schiff Bazları (İminler)

2.1.1. Schiff Bazlarının Tarihçesi

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk bilimsel çalışmalar Alfred Werner tarafından yapılmıştır. 1950’li yıllarda bu alandaki çalışmalar daha da artmıştır. Schiff bazları da ilk defa 1864 yılında Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından elde edilmiştir. Primer aminlerle (R-NH₂) aldehit ve ketonların reaksiyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff bazları (imin) (RCH=NR) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve bu ligandların kompleks oluşturma özellikleri epeyce incelenmiştir [16]. İçinde C=N grubu bulunan bileşikler olduğundan ligand olarak 1831 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmışlardır. Yine bu yıllarda çeşitli Schiff bazlarının ligandlarını sentezleyerek bu ligandların bakır komplekslerini elde etmeyi başarmışlardır [17]. Shepard ve Ticknor’un imin bileşiklerinin farmakolojik aktivitelerini incelemeleri üzerine bu alandaki çalışmalar artmıştır [18]. Daha sonraki yıllarda özellikle süstituentlerin, elektronik ve sterik faktörlerin kompleks bileşiklerin moleküler yapılarını, dipol ve manyetik momentumlarını, infrared ve elektronik spektrumlarına etkilerinin aydınlatılmasına yönelik çalışmalar artmıştır.

2.1.2. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

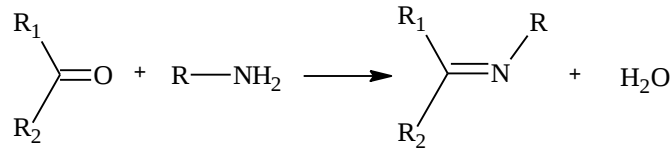
Schiff bazları, adını Hugo Schiff’ den alan ve karbon-azot çift bağı içeren fonksiyonel bir gruptur. Bu azot atomuna genelde bir alkil ya da aril grubu bağlıdır. Genel olarak Schiff bazları, R₁R₂C=NR₃ formülüyle gösterilmektedir. R₃ grubunun aril ya da alkil grubu olması Schiff bazını daha kararlı bir imin yapmaktadır [19].

Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri; salisilaldehit ve türevleri, β -diketonlar, fenonlar, pridoksal, o-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetil piridin, 4-propanoil pirazolen, diformil fenol ve piruvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, aminopirinler, alkil aminler ve amino asitlerdir [19].

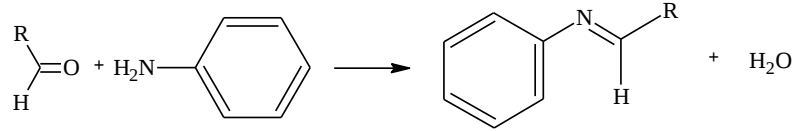
Schiff bazlarının sınıflandırılması türedikleri amin bileşiğine göre yapılabilir. Aşağıda bir kısım amin bileşiklerinden türeyen Schiff bazlarına örnekler verilmiştir.

Primer Bir Aminden Meydana Gelen İminler:

Primer aminlerin karbonil bileşikleriyle kondenzasyonu ilk olarak H. Schiff tarafından açıklanmıştır ve kondenzasyon ürünleri schiff bazları olarak adlandırılmaktadır [20].

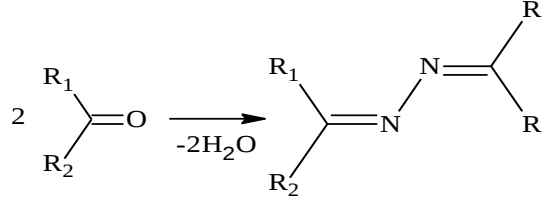
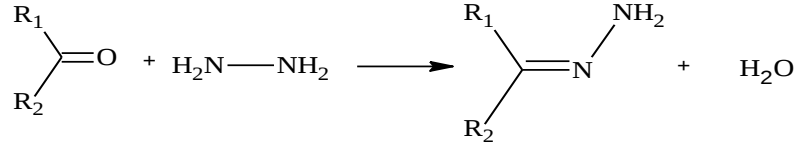


Anilinden Meydana Gelen Aniller:

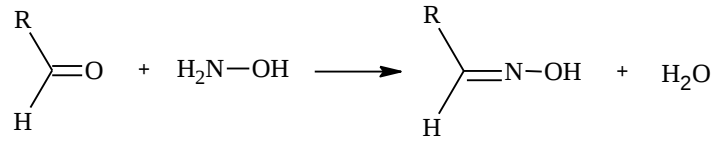


Hidrazinden Meydana Gelen Hidrazon ve Azinler:

Hidrazinle karbonil grubunun reaksiyonundan bir ya da iki uygun amino grubu sırasıyla hidrazon veya azin oluşturmak üzere kondenze olurlar. Aldehitler ve dialkil ketonlar, suda ya da alkolde çalkalanarak kolaylıkla reaksiyona girerler. Benzaldehit ya da elektron verici süstitüentlerle süstitüe olmuş benzaldehitten elde edilmiş hidrazonlar daha kararsızdır.



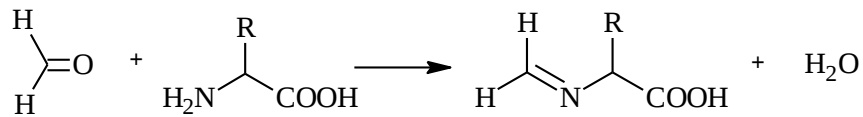
Hidroksil Aminden Meydana Gelen Oksimler (Oksi-iminler):



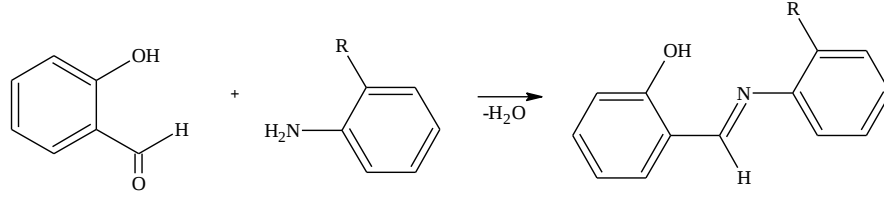
Bu oksimler aldehitden meydana gelmişlerse aldoksim, ketondan türemişler ise ketoksim adını alırlar [20].

Aminoasitlerden Meydana Gelen İminler:

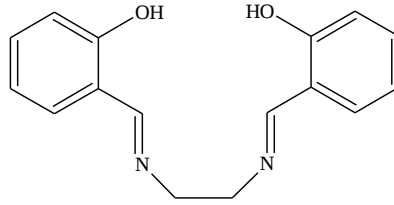
Protein ve peptidlerin yapı taşı olan aminoasitler, yapılarında amin bulundurdıklarından dolayı kolaylıkla Schiff bazı oluşturabilmektedirler.



Süstitüe Aromatik Aminlerden Türevenler:

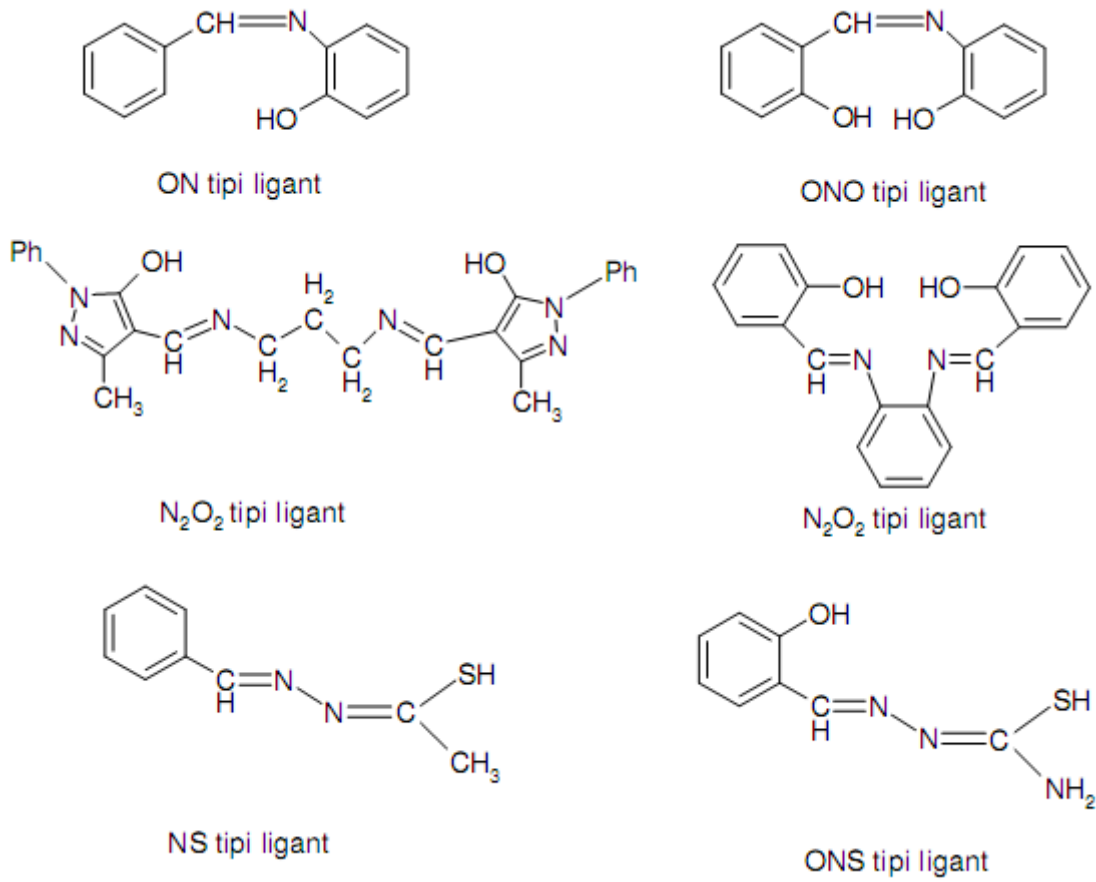


Diaminlerden Türevenler:



Buna en çok bilinen Schiff bazlarından biri olan N,N'-etilenbis-salisilidendiimin (salen) örnek olarak verilebilir [20].

Schiff bazları yapısında bulundurdıkları verici atomların türüne ve sayısına göre farklı koordinasyon özelliği sergilemektedirler. Şekil 2.1'de çeşitli yapıdaki ligantlara örnekler verilmiştir.



Şekil 2.1. Çeşitli yapıdaki ligandlar

2.1.3. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

Schiff bazları, genellikle renkli ve saydam katılardır. Kesin erime noktalarına sahiptirler ki bu özelliklerinden yararlanılarak karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadırlar [21].

Azot atomunda hidrojen atomu içermedikleri için Schiff bazları kararlı yapıdadır. Salisilaldimin bileşiğinin *o*-pozisyonundaki hidroksil grubunun protonunun ayrılması sonucu fenolik oksijen, bağlı bulunduğu benzen halkasıyla kısmi bir çift bağ özelliği göstererek rezonansa girer ve halkayı elektronca zenginleştirir. Bu durum, aromatik halka üzerinde elektron veren veya çeken sübstitüentleri de rezonans nedeniyle etkiler. Bu nedenle bir elektron çifti bulunan azot üzerinde de negatif yük birikimi oluşur [20, 22].

Karbon-azot çift bağı etrafındaki dönmenin karbon-karbon çift bağındakine göre kolay olması stereoizomerlerinin birbirine dönüşebilmesini sağlar. Bunun nedeni ise; daha elektronegatif olan azotun azometin bağında polarizasyona neden olmasıdır. Fakat Schiff

bazılarının stereoizomerlerinin aralarında çok az enerji farkı olması nedeniyle birkaç istisna dışında izole edebilmek mümkün değildir. Eğer azometin grubundaki azot atomunda elektronegatif bir grup var ise (oksimler ve hidrazonlardaki gibi) elektronegatif grubun azot atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesi, polarizasyonun azalmasına, dolayısıyla kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Azot atomunda elektronegatif bir grubun bulunması durumunda azometin bağı etrafındaki dönme kolaylığını azaltır ve böyle stereoizomerler izole edilebilirler [22].

2.1.4. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Schiff bazları, imin grubuna bağlı süstitüentlere göre değişen birçok özelliğe sahiptir. Azometin bileşiğinin kararlılığı, azot atomunda elektronegatif bir süstitüent bulunduğunda artmaktadır. Azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimler ile –NH grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonların, azot atomunda alkil ya da aril süstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize çok daha dayanıklı olmaları buna en güzel örnektir. Bunun yanı sıra Schiff bazları mutlak olarak alkalilere karşı kararlı oldukları halde özellikle düşük pH aralıklarında hidrolize olurlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine ayrılırlar. 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 [20].

Ayrıca azometin grubunun reaktivitesine etki eden faktörlerden biri de indüktif etkidir. Orto ve para süstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdırlar. Bunun nedeni fenol $\leftrightarrow$ imin, keto $\leftrightarrow$ imin tautomerizmidir [20].

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 hidroliz olmaktadır. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi mümkün değildir. Bunlar, rezonans yapabildikleri için hidrolize karşı dayanıklıdırlar.

Azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkilerin de rolü vardır. Orto pozisyonunda bir süstitüent *m*- ve *p*- pozisyonlarında bulunduğu konumlara göre yapıyı hidrolize karşı dayanıklı kılmaktadır [20].

Azometin grubunun içerdği 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 [21].

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

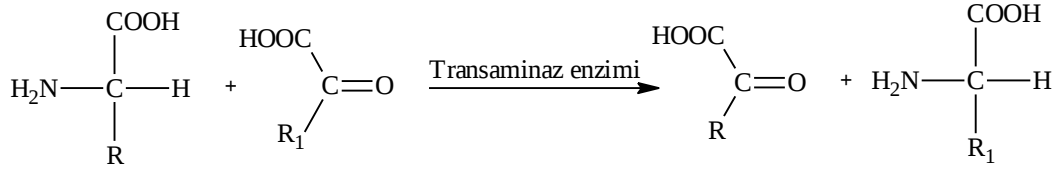
pKa değerlerinin ölçümlerinde çoğu azometin bileşiği kararsız olmasına rağmen bazı bileşiklerin yapısında bulunan azometin gruplarının bazik karakterinin kuvvetli oluşundan ötürü tayin edilebilmektedir. Bu amaçla en çok incelenen yapılar $Ph_2=NH$ gösterimiyle tanımlanan difenilketimin bileşikleri ve $PhCH=Nbut$ şeklinde ifade edilen benziliden-t-bütülin yapılarıdır. Sübstitüe difenilketimin türevlerinin pKa değerleri üzerine bir sonuca varmak daha da zordur. Difenilketimin oldukça zayıf bir bazdır. 2-hidroksi grubu bağlı olduğu zaman bazlık gücünde bir düşüş olmaktadır, gruba bir halojen bağlandığında ise elektron yoğunluğunu azalttıklarından yine bazlık gücünde bir düşüş olmaktadır. Tablo 2.1’de bazı bileşiklerin pKa değerleri verilmektedir [23-26].

Tablo 2.1. Azometin grubu içeren bazı bileşiklerin pKa değerleri

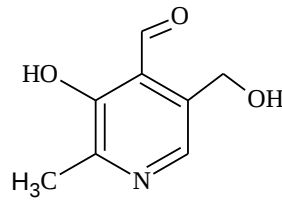
Bileşik	pKa
Difenilketimin	7.18
2,4-Dimetoksidifenilketimin	8.30
Asetoksim	0.99
2-Metoksidifenilketimin	7.29
4-Hidroksidifenilketimin	6.45
2,4-Dihidroksi-6-metildifenilketimin	6.75
2,4,6-Trihidroksidifenilketimin	5.20
2-Metildifenilketimin	6.79
2-Metoksi-4-hidroksidifenilketimin	5.99
p-Klorobenziliden-t-bütilamin	6.50
p-Klorobenzilidenanilin	2.80

2.1.5. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi

Günümüzde Schiff bazlarının biyolojik sistemlerdeki önemi gün geçtikçe artmaktadır. Schiff bazlarının en önemli biyolojik aktivitesi aminoasit biyosentezinde oynadıkları roldür. Schiff bazları α -aminoasitlerin, $RCH(NH_2)COOH$, biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir. α -Aminoasitler, organizmada proteinlerin sentezinde kullanılmaktadır. Yiyeceklerin yeterli miktarda alınması zorunlu aminoasit içermemesi halinde organizma bazı durumlarda ihtiyaç fazlası bir aminoasiti transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu aminoasite dönüştürür. İhtiyaç fazlası aminoasitin amino grubu, bir seri imin ara ürünü üzerinden bir keto-aside taşınır [27].



Ayrıca Schiff bazı verebilen N-alkil-Salisilaldehit yapısı pridoksal (Şekil 2.2) için önemli özellikleri olan temel moleküllere ışık tutmuştur.



Şekil 2.2. Pridoksal (B₆ vitamini)

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

Schiff bazları, enzimlerin karbonil ve azot gruplu substratlarla etkileşimini içeren çeşitli enzimatik reaksiyonlarda da önemli ara maddelerdir [21].

2.1.6. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

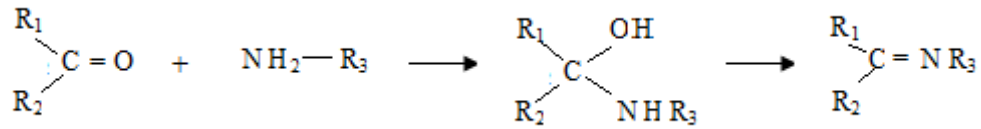
Aldehit veya ketonların aminlerle kondenzasyon reaksiyonundan H₂O'nun ayrılması ile karbon-azot çift bağı (C=N) oluşmaktadır.

Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları nedeniyle elde edilmelerinde susuz ortamda çalışılmalıdır. Reaksiyonda oluşan su, azeotrop bir karışım oluşturabileceği bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır [20].

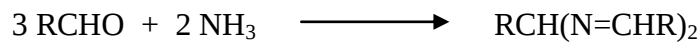
Schiff bazları, ilk olarak Schiff tarafından primer aminlerin karbonil bileşikleriyle kondenzasyonundan elde edilmişlerdir. Deney koşulları, aşağıda gösterilen dengenin yönünü belirleyen amin ve karbonil bileşiğinin doğasına bağlı olarak değişmektedir.



Aldehit ve ketonların eşdeğer miktarı kadar primer aminlerle çözücü ortamında sentezlenebilir. Genellikle ketonlar, aldehitlere göre daha yavaş tepkimeye girdiklerinden katalizör kullanılması gerekmektedir. Aldehit ile primer amin etkileştirildiğinde ilk adımda bir hidroksilamin daha sonra da suyun uzaklaştırılmasıyla Schiff bazı oluşur. Eğer Schiff bazının sentezinde amin fazla olarak kullanılırsa alkiliden-bisamin oluşur ve buda kararlı olmadığından Schiff bazına dönüşür [20].



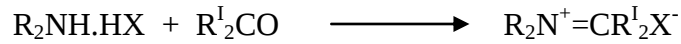
Amonyak, formaldehitte ya da primer alifatik aldehitlerle azometin oluşturmaz. Fakat aldehit-amonyak katılma bileşiği ya da polimeri oluşturur. Aromatik ve sekonder ya da tersiyer alifatik aldehitlerin 3 molü 2 mol amonyakla kondenzasyon ürünü oluşturur [29].



Aromatik ketonlar amonyakla zor koşullar altında reaksiyon verir. Mutlak amonyağın erimiş ketonla kaynatılmasıyla, reaktiflerin alkol çözeltilerinin kurşun tüplerde yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmasıyla, AlCl_3 'ün katalizör olarak kullanılmasıyla ya da

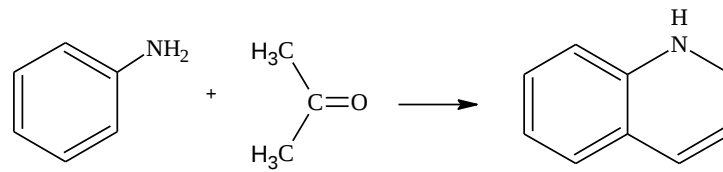
300-400°C'de NH₃ ile ketonu ThO₂'den geçirerek iminler elde edilebilir. Amonyum tuzları, reaktif ketonlarla reaksiyonlarda NH₃ kaynağı olarak davranır [30].

Sekonder aminlerin karbonil bileşikleriyle reaksiyonu, yeniden düzenlenme gerçekleşmeden azometin oluşumuna izin vermez. Fakat bir amin tuzu, bir aldehit ya da bir ketonla muamele edilirse immonium tuzu elde edilebilir.

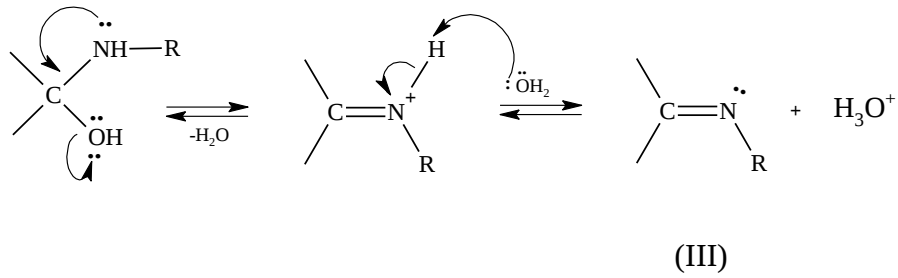
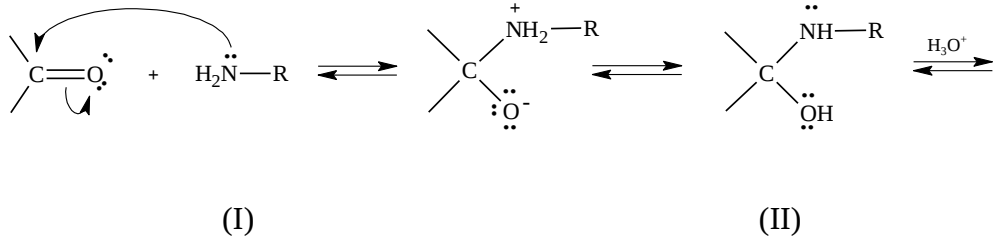


α -pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamaz. Çünkü başlangıçta oluşan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar. α -pozisyonunda dallanmış alifatik aldehitler, aminlerle yüksek bir verimle kondense olur. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonda oluşan suyun uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilir. Aromatik aminlerin *p*-pozisyonunda elektron çekici süstitüent taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Bu, aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir [20].

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Aromatik ketonlardan Schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Katalizör olarak asidik katalizörler kullanılmaktadır. Ancak bunun içinde kuvvetli asidik ortam gereklidir. Küçük moleküllü aldehitlerden oluşan Schiff bazları doymamış karakterli olduklarından polimerizasyona uğrar ve siklik trimer bileşiklerini meydana getirirler. Örnek olarak asetonun aromatik aminlerle süstitüe dihidrokinolin vermesi verilebilir.

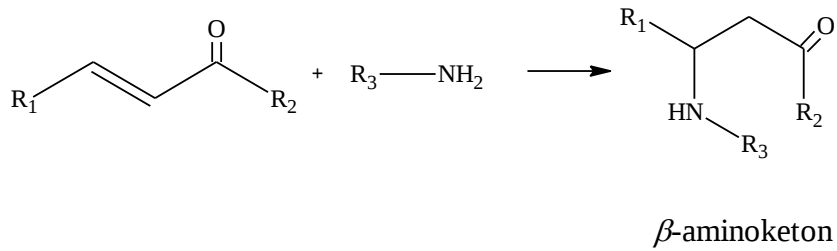


Karbonil bileşiklerinin hidrazin türevleri ile reaksiyonu çok kolay yürüyen bir reaksiyondur ve karbonil bileşiklerinin tanınması için kullanılır. Çünkü oluşan ürünler kristallenmesi kolay ve erime noktası kesin olan bileşiklerdir.

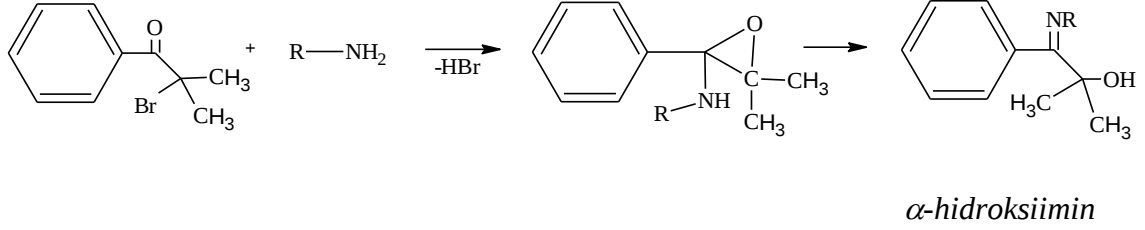


I; amonyak türevidir, karbonil grubu ile etkileşerek bir alkol (II) oluşturur ve su kaybederek Schiff bazını (III) verir. Karbonil bileşiklerinin amonyak türevleriyle kondenzasyonu asitlerle katalizlenir. Fakat güçlü asitlerle kataliz etkin değildir.

α - β doymamış ketonlar ise aminlerle veya amonyakla azometin bileşiklerini vermezler. Fakat çift bağa katılma sonucu β -aminoketonlar oluşur [20].

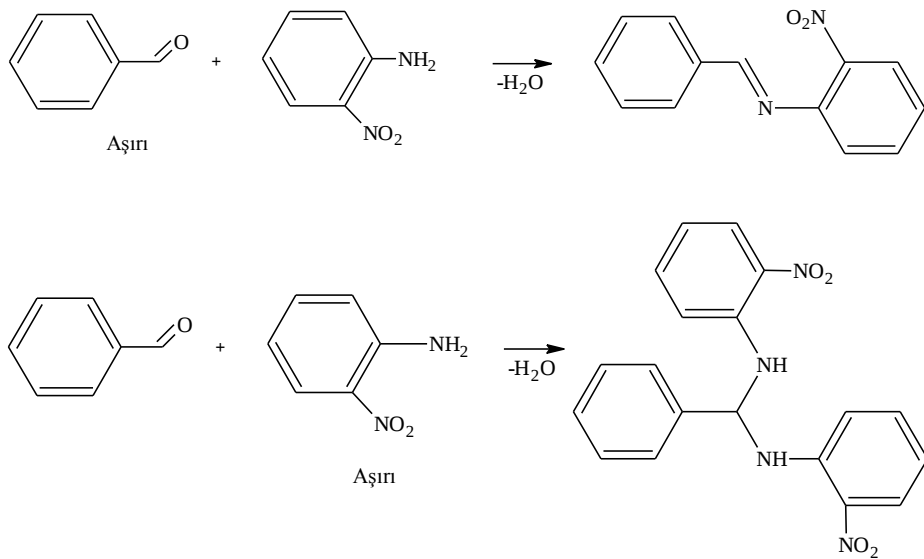


α -Bromoketonlar alkil aminlerle epoksit ara kademesi üzerinden yürüten bir reaksiyonla α -hidroksiiminleri verirler.

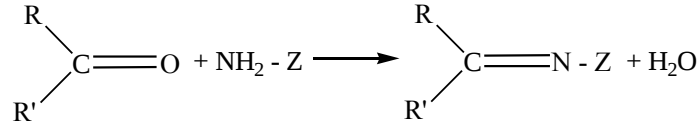


α -aminoasitlerin oluşturdıkları Schiff bazları yeteri kadar kararlı olmadıklarından izole edilemezler. Ancak α -aminoasitlerin salisilaldehit veya benzer aldehitler ile verdikleri Schiff bazları, şelat bağları nedeniyle kararlı olduklarından izole edilebilirler.

Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehit oranlarının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin; keton hidrazon hazırlamak güçtür, fakat aşırı hidrazin kullanılarak hazırlanabilmektedir. Örneğin, *o*-nitroanilin aşırı benzaldehit ile ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelmektedir. Aynı reaksiyon *o*-nitroanilinin aşırısı ile yapıldığında Schiff bazı oluşmamaktadır [21].



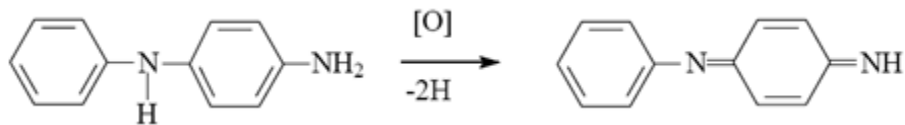
Tablo 2.2. Amonyak türevlerinin aldehitlere ve ketonlara etkimeleri ile oluşan bazı schiff bazlarının adları



<u>NH₂-Z</u>	<u>R₂C=N-Z</u>
Hidroksilamin	Ketoksim/Aldoksim
Anilin	Keton anil/Aldehit anil
Hidrazin	Keton hidrazon/aldehit hidrazon Semikarbazit
Semikarbazit	Keton semikarbazon/Aldehit semikarbazon
Fenilhidrazin	Keton fenilhidrazon/Aldehit fenil hidrazon
p-Nitrofenil hidrazin	Keton p-Nitrofenil hidrazon/Aldehit p-Nitrofenil hidrazon
2,4-Dinitrofenil hidrazin	Keton 2,4-Dinitrofenil hidrazon/Aldehit 2,4-Dinitrofenil hidrazon

Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gerekmektedir. Bu grup tercihen Hidroksil grubudur. Ayrıca 2-hidroksi grubu içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik yapı oluşur ve bu tip molekül içi, hidrojen bağı (O-H...N veya N-H...O) meydana gelir. Bu iki tautomeriyi gösteren Schiff bazları, hidroksil grubundan imin azotuna proton transferi sebebiyle termokromik ve fotokromik özellik göstermektedir [20, 21].

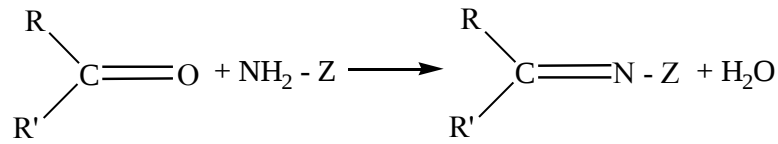
Dehidrojenasyon yöntemi ile de Schiff bazları elde edilebilir. R¹CHNHR² tipi aminlerin oksidasyonundan iki hidrojen atomunun uzaklaştırılmasıyla Schiff bazı oluşur. Oksitleyici olarak kromik asit veya permanganatın asetondaki çözeltisi kullanılır.



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

2.1.7. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

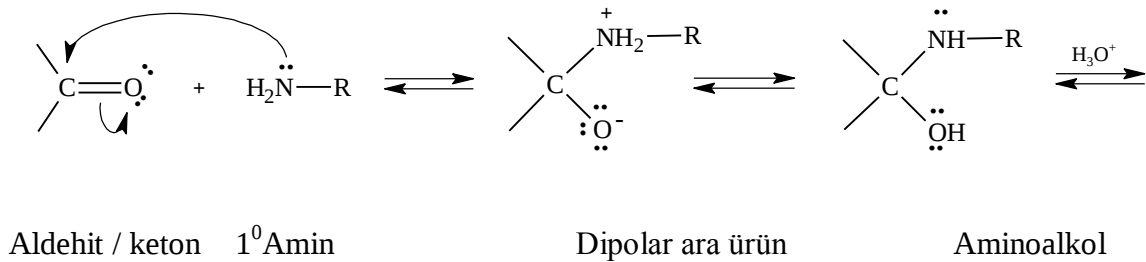
İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Asit katalizörü reaksiyonda önemli bir rol oynamaktadır [31].



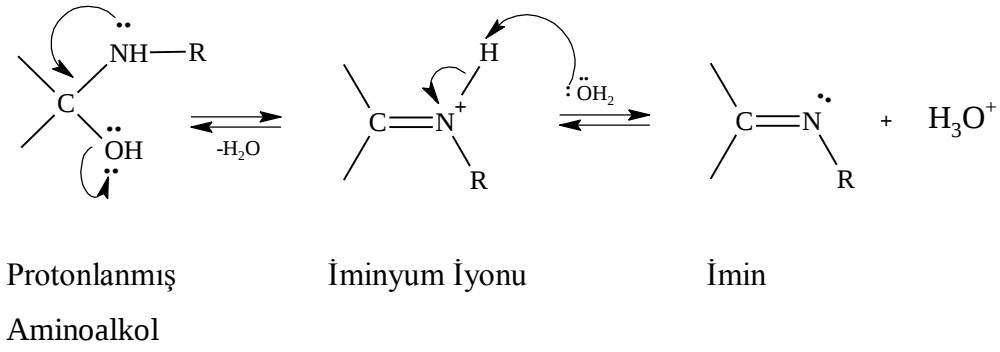
NH₂-Z; amonyak türevidir ve karbonil grubu ile etkileşerek α-karbonunda süstitüe amino grubu taşıyan bir alkol oluşturur ve su kaybederek Schiff bazını verir.

Önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf ayrılan bir grubu (-OH) iyi ayrılan bir gruba (OH₂⁺) çevirir. Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi önemli oranda protonlanır ki buda ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Hidronyum iyonu derişimi çok az ise, tepkime yavaşlar, protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. pH 4-5 arası en uygun olanıdır [31].

Katalizörün önemi aşağıdaki imin oluşumu için önerilen mekanizma incelenerek anlaşılabilir [31].



Amin, karbonil grubuna katılarak bir dipolar düzgün dörtyüzlü ara ürün oluşturur. Ara ürünün azotundan oksijene molekül içi proton aktarımı amino alkolü oluşturur.



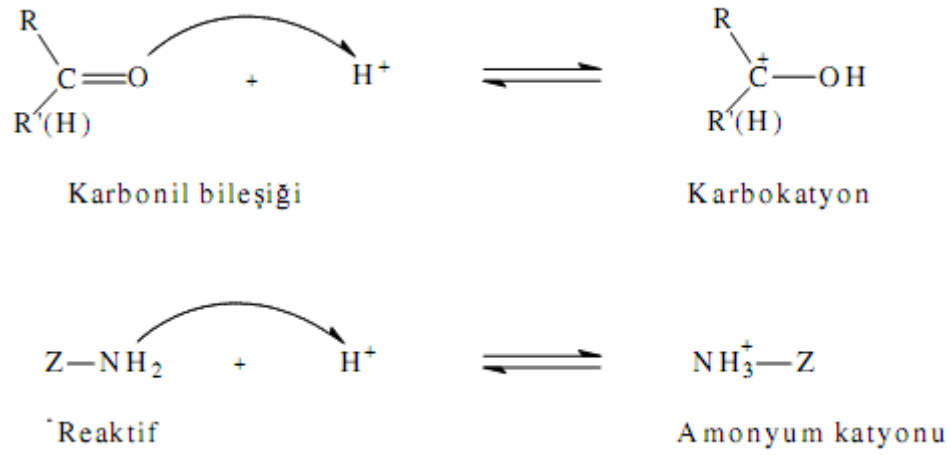
Oksijenin protonlanması için ayrılan bir grup oluşturur. Bir su molekülünün kaybıyla iminyum iyonu oluşur. Bir protonun suya aktarılması imini oluşturur.

2.1.8. Schiff Bazı Oluşumunda Kondenzasyon

Kondenzasyon iki veya daha fazla sayıda molekülün, aralarında H_2O , ROH , NH_3 , RNH_2 , H_2S , RSH , HCl v.b. gibi küçük bir molekülün ayrılmasıyla birleşmesidir. Schiff bazı oluşturan bu kondenzasyon reaksiyonlarında kullanılan karbonil grubunun reaktifleri, daima $-NH_2$ grubu içeren ve birer amonyak türevi olan primer aminler (RNH_2), hidrazin (H_2N-H_2N), fenilhidrazin ($C_6H_5-NH-NH_2$) ve semikarbazid ($H_2N-NH-CO-NH_2$) gibi amin türevleri ile hidroksilamin (H_2NOH)'dir [32].

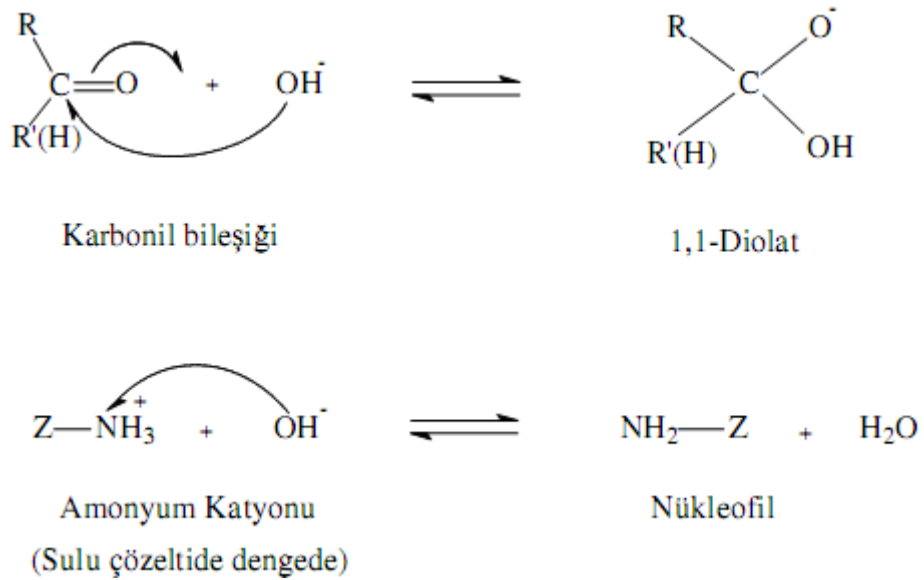
İmin oluşumu ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir. Kondenzasyon bileşiklerinde karbonil bileşiği elektrofil, reaktif ise nükleofildir. Ne kadar güçlü elektrofil ile nükleofil reaksiyona girerse reaksiyon o kadar kolay gerçekleşir.

Asidik ortamda karbonil bileşiğinin elektrofilik gücü artarken reaktifin nükleofilik gücü azalmaktadır [27, 31].



Şekil 2.3. Asidik ortamda elektrophilik gücün artışı, nükleofilik gücün azalışı

Bazık ortamda ise bazların karbonil karbonuna katılmasıyla elektrophilik gücü azalırken, reaktifin su ile etkileşmesiyle bir dengeye kadar oluşan amonyum katyonundan proton kopmasıyla reaktifin nükleofilik gücü artmaktadır [27, 31].



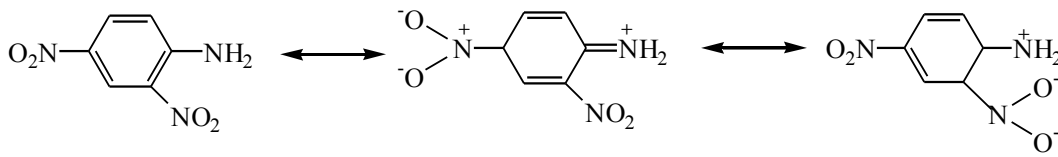
Şekil 2.4. Bazık ortamda elektrophilik gücün azalışı, nükleofilik gücün artışı

Bu yüzden ki imin bileşiklerinin oluşumunda kuvvetli asitlerden kaçınmalı, zayıf asitler kullanılmalıdır. N-R veya N-Ar süstitüe yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde hidroliz olmaya yatkındırlar. Her Schiff bazının kendini meydana getiren amin ve karbonil bileşiğinin karakterine bağlı olarak oluştuğu bir optimum pH vardır. Bu optimum değerdan uzaklaştıkça Schiff bazı hidroliz olup kendini oluşturan bileşenlere ayrışabilir [31].

Kondenzasyon reaksiyonları, suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdand uzaklaştırılabildiği çözücülerde gerçekleştirilir ve hidroliz olayının önüne geçilmiş olur.

α -pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehitler genelde başarılı kondenzasyon yapamazlar. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminler ile alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar. Tersiyer alifatik aldehitler, oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyon sırasında oluşan suyun uzaklaştırılması gerekmeksizin çok kolay kondenzasyon yapabilirler. α -pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar [31].

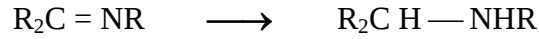
Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici süstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerde olursa reaksiyon hızı yükselir.



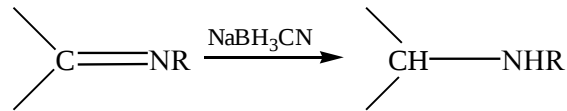
(Azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılır)

2.1.9. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

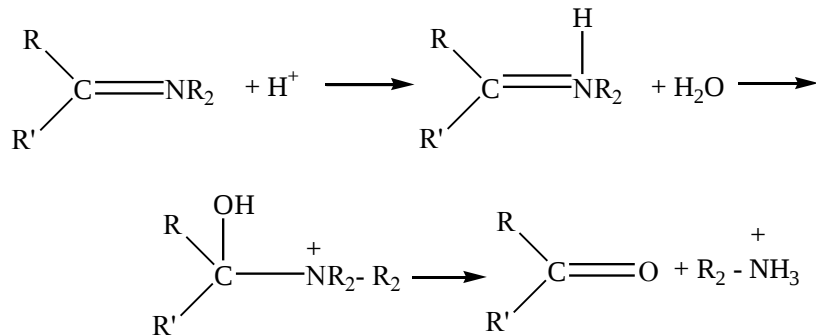
1- İmin bileşiklerine nikel katalizörlüğünde Hidrojen eklenmesi sonucu sekonder aminler oluşur [33].



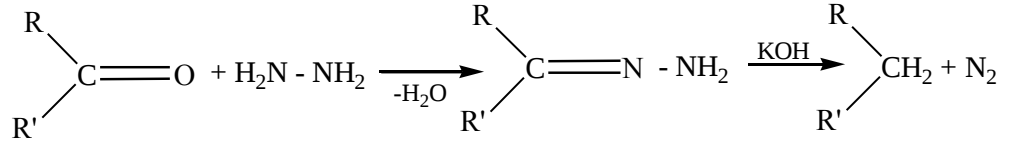
2- İmin bileşiklerine metal hidrür olan sodyum siyanoborhidrür ($NaBH_3CN$) kullanılıncı imin indirgenir ve ikincil amin oluşur. İndirgenme reaktifleri olarak $LiAlH_4$, $Na-EtOH$, $NaBH_4$ kullanılabilir [33].



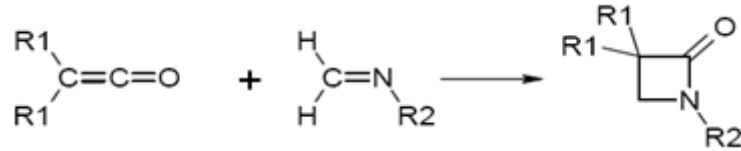
3- Schiff bazları asidik ortamda hidroliz edildiklerinde karbonil grubu ve amonyum iyonu oluşur [34].



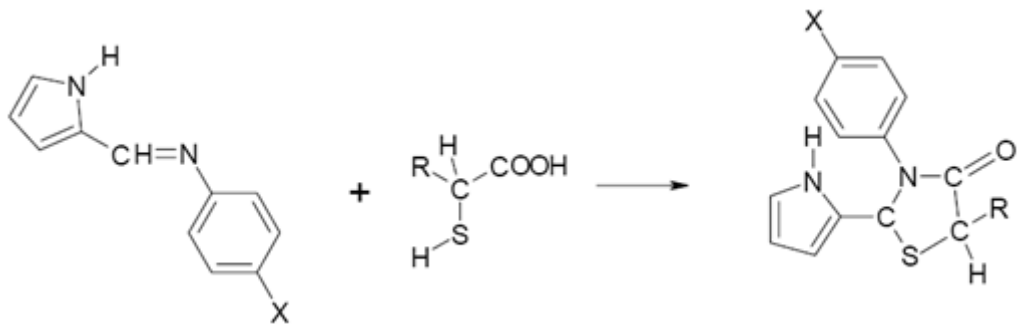
4- Kischer indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve baz ile muamele edilerek yaklaşık 200 °C'ye ısıtılır. Reaksiyon sonunda bir alkan ve azot gazı oluşur [33].



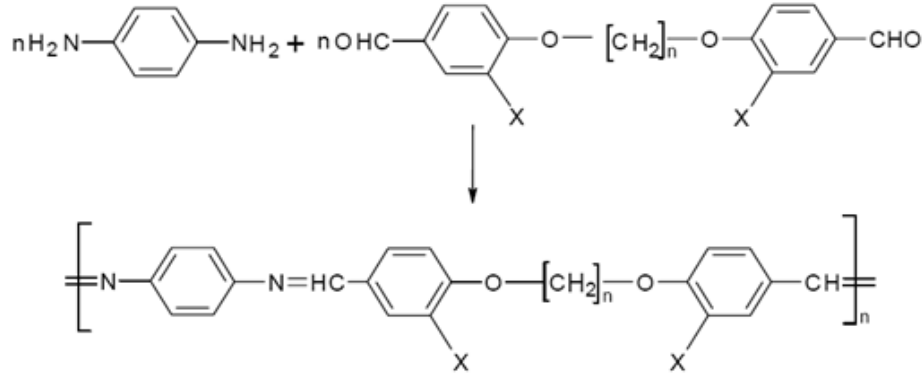
5- *Siklokatılma Reaksiyonu*; Schiff bazları keton ile siklo katılma reaksiyonu sonucunda β-laktamları meydana getirirler [33].



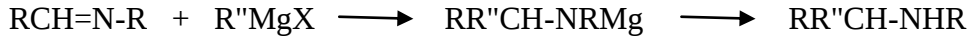
6-*Halka Kapanma Reaksiyonu*; Schiff bazları tiyoglikonik asit ve tiyolaktik asit ile halka kapanması sonucu tiyazolidinon türevlerini oluşturmaktadır [35].



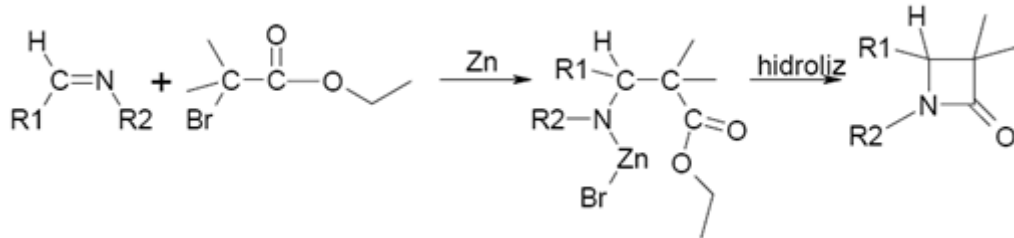
7-Polimerleşme Reaksiyonu; Diaminlerle dialdehitlerin reaksiyona girmesi sonucunda polischiff bazları elde edilmektedir [36].



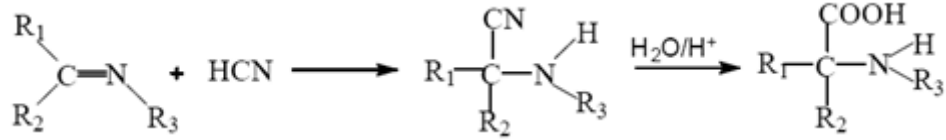
8- Organometalik Bileşiklerle Reaksiyonlar; Aldiminler, Grignard reaktifleriyle hidrolizinden sonra sekonder aminler oluşur. Ketiminler ise genellikle katılma ürünleri yerine indirgenme ürünleri verirler [33].



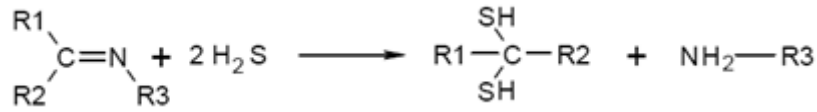
9- Schiff bazlarının Zn ve haloesterlerle oda sıcaklığında muamelesi sonucunda β -laktamlar elde edilir [33].



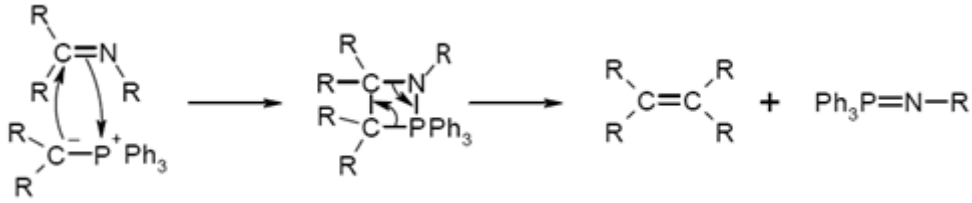
10- Schiff bazları HCN ile reaksiyona girerek nitril türevleri meydana gelir ve bunların hidroliziyle α -aminoasitleri oluşur [33].



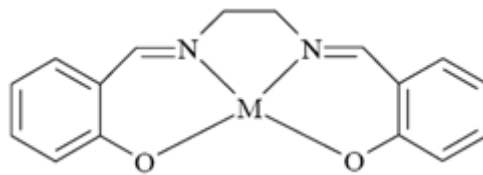
11- Schiff bazlarının H_2S ile tepkimesinden geminal ditiyoller elde edilmektedir [33].



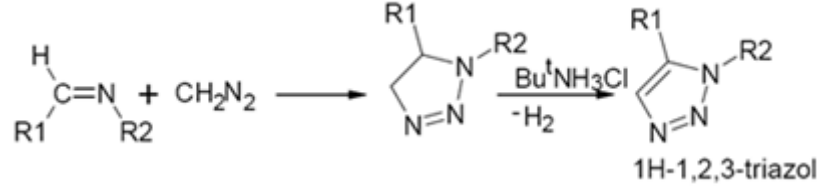
12- Schiff bazlarının fosforanlarla tepkimesinden alkenler elde edilir [33].



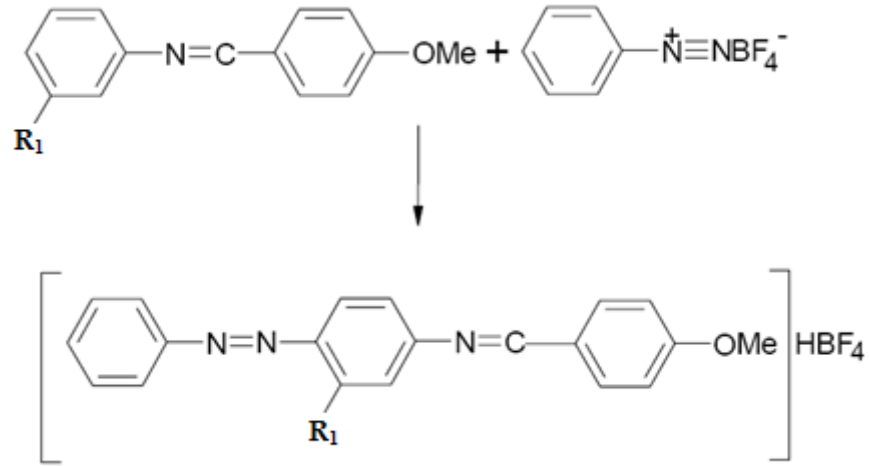
13-Kompleks Oluşum Reaksiyonları; Schiff bazlarının metal komplekslerinin hazırlanmasında üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; metal tuzu ile Schiff bazının doğrudan etkileşmesi, aldehit-amin ve metal tuzunun template olarak kondenzasyonu ve aldehito komplekslerinin aminlerle kondenzasyonudur [33-38]. Alkoldeki çözünürlüklerinden ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturdıklarından dolayı metal tuzları en uygun reaktantlardır. Schiff bazlarının metallerle oluşturdıkları kompleksler genellikle renklidir ve boyar madde olarak kullanılmaktadır. Örnek olarak dört dişli salen kompleksi verilebilir.



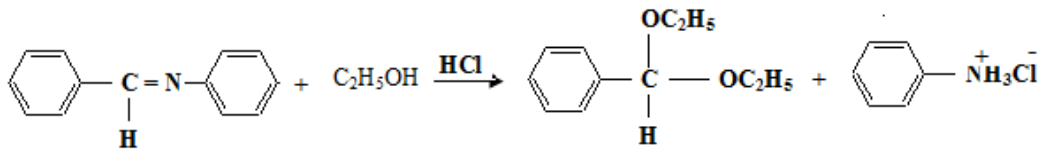
14- Diazometanla Reaksiyonlar; Schiff bazlarına dioksan-su karışımında NiO₂ katalizörlüğünde diazometan katılırsa 1,2,3-triazolinler meydana gelmektedir [39].



15-Kenetlenme Reaksiyonları; Schiff bazları diazonyumtetrafloroborat tuzlarıyla reaksiyona girerek azo-azometin bileşikleri oluşturmaktadır [40, 41].

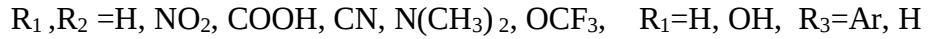
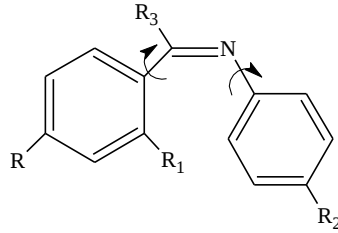


16-Alkollerle Reaksiyonları; Schiff bazları asidik ortamda kuru alkollerle etkileştirildiğinde asetal türevleri elde edilir [34].



2.1.10. Schiff Bazlarının Stereokimyası

Schiff bazlarının enerjetik olarak tercih edilen konformasyonu düzlemsel olmayan konformasyondur. N-Ar süstitüe olanlar genellikle C=N düzlemi ile φ_2 açısı ile döndürölmüş iken aldehit, aromatik halkalı azometin grubu ile aynı konumdadır ($\varphi_1=0^\circ$). (Şekil 2.5) [42].

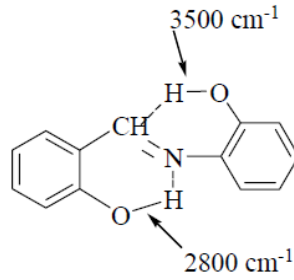


Şekil 2.5. Schiff bazlarının tercih edilen konformasyonu

Sterik ve elektronik etkilerin toplamı ile Schiff bazlarının düzlemsel olmayan yapıları hesaplanabilmektedir. Örneğin; amin tarafındaki R_2 grubu elektron çekici bir grup ise φ_2 açısı büyümekte, elektron verici ise φ_2 açısı küçölmektedir. o-hidroksi süstitüeolanlarda OH grubu molekülün konformasyonuna az bir etki etmektedir. Örneğin, N-fenilbenzaldiminde ($R=R_1=R_2=R_3=H$) φ_2 açısı 55.2° iken, N-fenilsalisilaldimin de ($R=R_2=R_3=H, R_1=OH$) açı 49° bulunmuştur. Bu açı katı halde ve çözeltide pek değişmemektedir [42]. Schiff bazlarının yapılarını tautomerik transformasyonlar ve farklı tiplerde oluşan hidrojen bağları belirlemektedir [42]. o-pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı ($O-H \cdots N$ veya $O \cdots H-N$) oluşmaktadır. Hidrojen bağı, molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağı süstitüe gruba bağı olmayıp sadece kullanılan aldehitin türüne bağıdır [43].

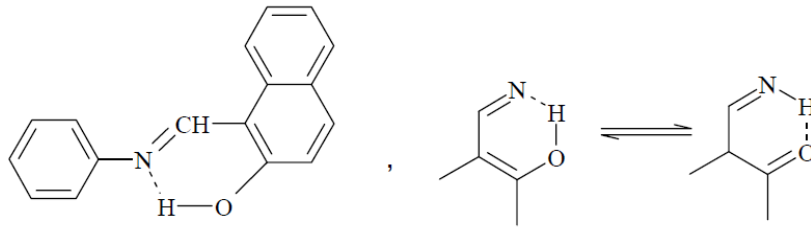
Hidrojen bağı varlığı IR, NMR, 1H -NMR, X-ışınları kristallografisi gibi yöntemlerle bulunabilir. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm^{-1} 'de görölen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde $2300\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir [44].

Yapısında OH grubu bulunduran Schiff bazlarında, molekül içi hidrojen bağı oluşmasıyla, beşli ya da altılı halkanın oluşabileceği yalancı halka oluşturabilecek yapılar gözlenmiştir. Altılı halkanın, beşli halkaya göre daha kuvvetli olduğu sonucu spektroskopik yöntemlerle bulunmuştur. Bu tür bileşiklerin IR spektrumlarında iki ayrı OH gerilme titreşimi görülür. Proton verici OH grubunun 2800 cm^{-1} 'de, proton alıcı OH'ın ise 3500 cm^{-1} 'de absorpsiyon yaptığı belirlenmiştir [44].



Şekil 2.6. İki OH grubu içeren schiff bazlarında yalancı halka oluşturan molekül içi hidrojen bağı

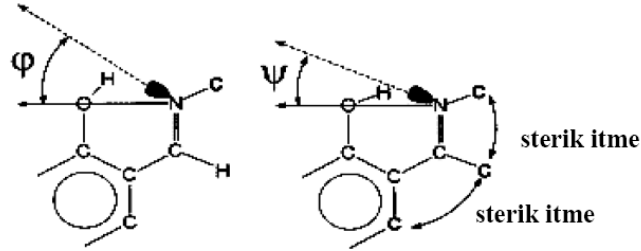
Yapılan çalışmalarda 2-hidroksi-1-naftaldimin bileşiklerinde çok kuvvetli O-H...N şeklinde bağ uzunluğunun olduğu bulunmuştur. C=O bağının uzunluğu 1.222 Å olarak tespit edilmiştir.



Şekil 2.7. Bazı schiff bazlarında görülen molekül içi hidrojen bağları

Schiff bazlarındaki O—H...N hidrojen bağının varlığı, orto süstitüe OH grubu bulunduran ve bulundurmayan bir seri Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ile baziklikleri karşılaştırılarak bulunmuştur. Orto hidroksi aromatik aldehit ve orto hidroksi aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında hidrojen bağlarının iki —OH grubu arasında O-H...O şeklinde olduğu bulunmuştur. O-H...N hidrojen bağı oluşturan tek OH

grubuna sahip Schiff bazlarında yarı nötralizasyon potansiyel değeri büyümektedir ve hiç bulundurmeyen Schiff bazlarına göre bazlık kuvvetleri azalmaktadır [45].

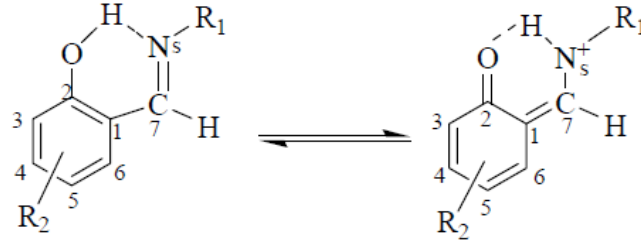


Şekil 2.8. Schiff bazlarında sterik itme sonucu O.....N çizgisi ile azotun ortaklanmamış elektronları arasındaki açının değişimi

Araştırmalara göre azometin grubu üzerinde yer alan alkil veya aril gruplarının sterik olarak birbirini itmesi moleküldeki hidrojen bağının kuvvetlenmesine neden olmaktadır. Bu durum, sterik itme sonucu moleküldeki şelat halkasının düzlemselliğinin artması ile daha uygun konumda hidrojen bağı oluşmasına imkan tanınmasının bir sonucudur [42].

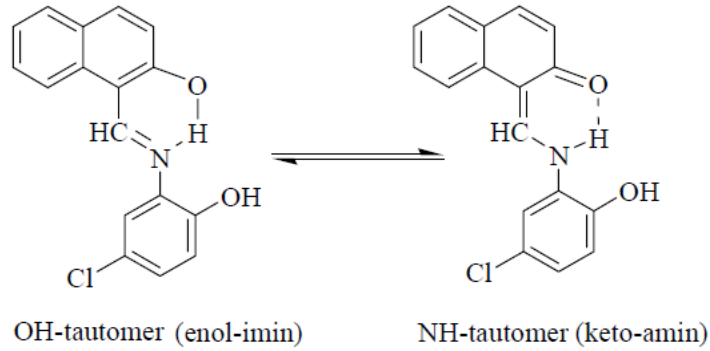
Schiff bazlarında tautomerik denge ve hidrojen bağını belirlemek amacıyla ^{13}C -NMR yöntemi de kullanılmıştır. Bu yöntemde önemli parametreler $^1J_{\text{N-H}}$, çiftleşme sabiti ve C_2 atomunun, (Ns) imin grubu azot atomunun kimyasal kayma değerleridir. ^{13}C -NMR yöntemine göre Schiff bazlarının yapıları incelendiğinde, molekül içi hidrojen bağı yapmayan bileşikler için imin azot atomu, ortaklanmamış elektron çiftine sahiptir ve kimyasal kayması 60 ppm'e yaklaşmaktadır. Bağ yaptıklarında ise, bu sinyal yaklaşık -90 ppm yukarı alana kaymaktadır. Oksijenden azot atomuna proton transferi olduğunda, hidrojen bağı oluşması ve elektron çiftinin bağ oluşumuna katıldığı için azot atomu sinyali 240 ppm yukarı alana kaymaktadır. Böylece -OH yapıdan, -NH yapıya dönüşen parametrede 180 ppm kadar azot atomunun, kimyasal kayma değerini değiştirdiği görülmektedir. İkinci diagnostik spektral parametre, C_2 atomunun kimyasal kayma değeridir ve daha az hassastır. OH yapıda bulunduğu C_2 için, δ_{C_2} yaklaşık 150 ppm'dir, proton transferi olduğunda ise, bu sinyal yaklaşık 170 ppm aşağı alana kaymaktadır. Bu durum C_2 atomunun kimyasal kayma değerinin azot kimyasal kayma değerinden birkaç kat daha düşük olduğunu göstermektedir ve sonuç olarak bu parametre yalnızca tautomerik dengenin kalitatif varlığını incelemek için kullanılabilir. Molekül içi hidrojen bağı

varlığında, bir çiftleşme sabiti söz kosudur ve NH formunun eşit katılımına rağmen saf OH form için bu çiftleşme sabiti sıfırdır ve saf NH form kararlıdır.



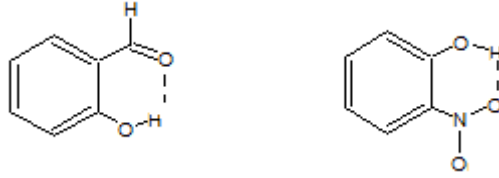
Şekil 2.9. Schiff bazlarında hidrojen bağı ve tautomerik yapı

Matijevic-Sosa ve arkadaşları, yapılarında mono- ve disubstitüe hidroksi ve kloro anilinler içeren 2-hidroksi- α -naftalidin Schiff bazlarını sentezlemişler, bu bileşiklerin katı ve çözelti halde tautomerizm ve hidrojen bağı özelliklerini çeşitli spektroskopik yöntemler kullanarak incelemişlerdir (Şekil 2.10). Sentezlenen bileşiklerin çözeltide NMR verilerine göre NH tautomer form da bulunduğunu belirlemişlerdir [46].



Şekil 2.10. Sentezlenen bir schiff bazındaki H-bağı ve tautomerik yapı

Hidrojen bağları, moleküller arası olabildiği gibi aynı molekülün atomları arasında da olabilir. Örneğin; salisilaldehit ve o-nitrofenolde molekül içi hidrojen bağları gözlenir.



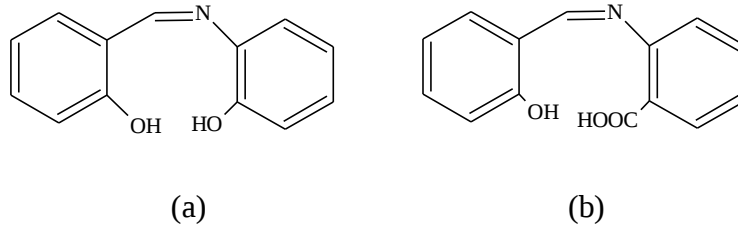
Şekil 2.11. Salisilaldehit ve o-nitrofenol’de molekül içi hidrojen bağları

Molekül içi hidrojen bağları hakkında Chearetti, polar çözücülerde molekül içi hidrojen bağı oluşmasının ve molekül içi hidrojen bağı açılmasının mümkün olduğunu açıklamıştır [42].

2.1.11. Schiff Bazlarının Koordine Edici Yetenekleri

Schiff bazlarının içerdiği azometin grubunun azot atomunun koordine edici özelliği komplekslerin oluşumunda rol oynamaktadır. Aromatik aldehytlerin orto konumunda asidik grupların varlığı koordinasyon bileşiğini kararlı kılmaktadır.

Aromatik monoaminlerde özellikle orto konumunda asidik protona sahip gruplar varsa 1:1, L:M kompleksi oluşabilir ve metalin koordinasyonu metale bağlı olarak su molekülü veya iyonlar tarafından doldurulabilir ve nötral kompleksler oluşturulabilir. Salisilaldehit ile o-aminofenol (a) veya o-aminobenzoik asit (b) ile olan komplekslerinin oluşumu buna örnektir [44]. (Şekil 2.12)



Şekil 2.12. Aminofenol ve o-aminobenzoik asit’ten elde edilen schiff bazları

2.1.12. Schiff Bazlarının Önemi

Schiff bazları, tıpta ve eczacılıkta, bazı ilaçların hazırlanmasında, biyolojik sistemlerde, boyar maddelerin üretiminde, kozmetikte, tarım alanında, polimerlerin üretiminde, plastik sanayisinde, elektronik endüstrisinde, uçak sanayisinde, 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 [47,48].

Özellikle salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-R ve N-Ar salisilidenaminler çok komplike bir sistem olan pridoksal ve B₁ vitaminlerinin yapısının anlaşılmasında kullanılan birer model olmuştur. [49].

Kemoterapik özelliği nedeniyle ilaç sanayinde kullanım alanının olduğu da bilinmektedir. Özellikleri arasında en çok önemli olanı biyolojik sistemlerdeki aktiviteleridir. Bu aktiviteleri de eser elementlerle yaptıkları şelatlerden kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak; çok geniş farmokolojik aktiviteye sahiptirler [21,50].

Schiff bazları, genellikle renkli ve saydam katılardır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca parfüm endüstrisinde de kullanm alanı bulmuştur. Bunun yanında özellikle biyokimya ve analitik kimya açısından da gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, antitümör oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır [51,52]. Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak ve 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 kullanılmaktadır. Ayrıca bazı Schiff bazları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir [21]. Salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondenzasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazları, metal deaktivatörü olarak kullanılmaktadır.

Disalisilidenpropilendiamin, PVC'nin kararlılığı için kullanılmaktadır. Ayrıca bunların nikel şelatının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanıldığı bilinmektedir.

2.2.Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

2.2.1. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri

Geçiş metallerinin ikiden fazla anyon veya molekül ile çevrili olduğu bileşiklere koordinasyon bileşikleri denilmektedir. Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve diğer gruplara bağlı olan atom veya iyon merkez atomu veya iyonu denir. Merkez atomu genellikle geçiş elementleridir. Merkez atomuna bağlı olan ve yapısında ortaklanmamış elektron çiftleri ihtiva eden nötr moleküllere veya anyonlara ligand denir. Ligandlar, merkezi atoma elektron çiftleri verebilen birer Lewis bazıdır. Merkez atomu veya iyonu ise birer Lewis asitidir. 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 [10].

Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi de π orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d -metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuç olarak, azot atomunun da bulunduğu bu grup hem σ donör hem de π donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının bir nedenidir. Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör; molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ki, bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır [21].

Schiff bazı-metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar spektrofotometrik olarak yapılmıştır [48]. Potansiyometrik olarak incelenmesi ise Leussing ve arkadaşlarının çalışmaları ile başlamıştır. Bu çalışmalar incelendiğinde Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 ve 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu görülmüştür [47].

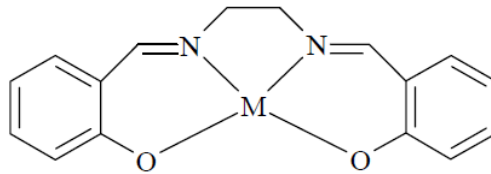
Amin veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonu ile kararlı bileşik yapabilirler [53]. Kompleks bileşiklerinin

özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir [54].

Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları düzlemsel, tetragonal, tetrahedral veya oktahedral geometrilerde olabilmektedir [54].

2.2.2. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması

Schiff bazlarının metal kompleksleri 19. yüzyılın ortalarından beri bilinmektedir. İlk olarak 1831 yılında Pfeiffer ve arkadaşları çeşitli Schiff bazı ligandları sentezleyerek bunların bakır komplekslerini hazırlamışlardır. Özellikle 1960'lı yıllarda süstituentlerin, elektronik ve sterik faktörlerin kompleks bileşiklerin moleküler yapılarına, dipol ve manyetik momentumlarını, infrared ve elektronik spektrumlarına etkilerinin aydınlatılmasına yönelik çalışmalar artmıştır. Çalışılan ilk komplekslere aşağıda gösterilmiş olan N,N'-etilen bis(salisilideniminato)salen örnek olarak verilebilir [20].

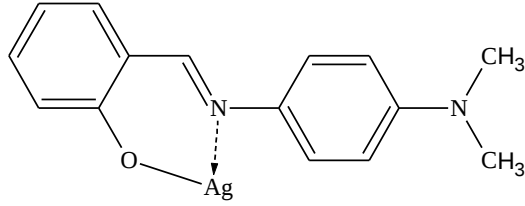


Şekil 2.13. Dört dişli N,N'-etilenbis(salisilideniminato)salen kompleksi

Schiff bazlarının metal komplekslerinin sınıflandırılması bileşiğin sahip olduğu donör atomlar dikkate alınarak yapılır. En çok rastlanan metal kompleksleri; N-O, O-N-O, O-N-S, N-N-O, O-N-N-O, N-N-N-N donör atom sistemine sahip olanlardır. Aşağıda bunlara bazı örnekler verilmiştir [54-59].

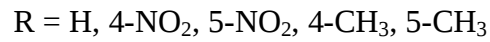
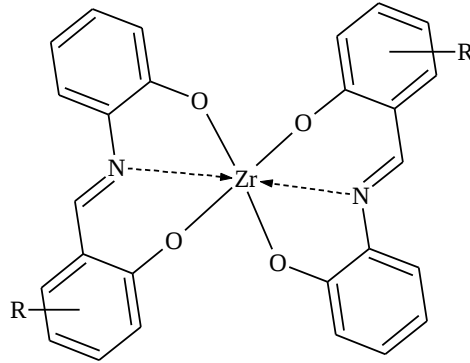
N-O Tipi Ligand Kompleksleri ;

Salisilaldehit ile *p*-N,N'-dimetilanilin'in oluşturduğu N-O tipindeki Schiff bazı bidentattır ve Ag⁺ iyonu ile 1:1 kompleks oluşturur. Aynı şekilde primer aminlerle salisilaldehit'in oluşturduğu Schiff bazları da bidentattır [55].



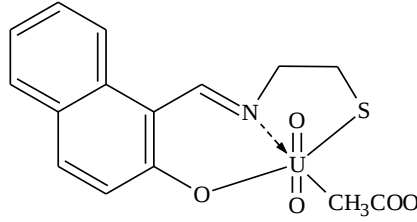
O-N-O Tipi Ligand Kompleksleri ;

o-Hidroksianilin ile salisilaldehit'in oluşturduğu Schiff bazı tridentant koordinasyon özelliğindedir. Zirkonyum metali ile 2:1 oranında reaksiyon vererek kompleks oluşturur [56].



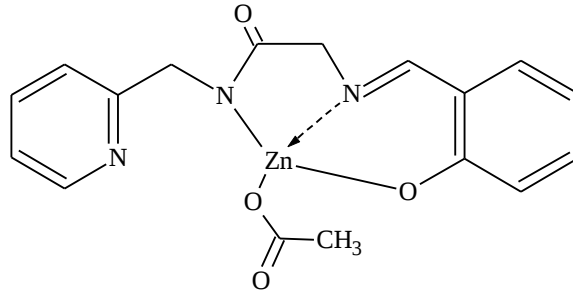
O-N-S Tipi Ligand Kompleksleri ;

2-Hidroksi-1-naftaldehit'in, 2-aminoetantiol'den oluşan tridentat ve dibazik özellik taşıyan Schiff bazı buna örnektir. Bu kondenzasyondan oluşan 1:1 Schiff bazının UO_2 (VI) kompleksinin kapalı formülü $\text{UO}_2\text{L}.\text{CH}_3\text{COO}$ 'dur [57].



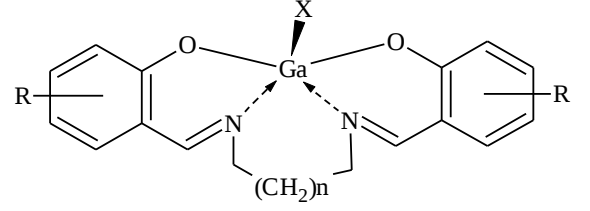
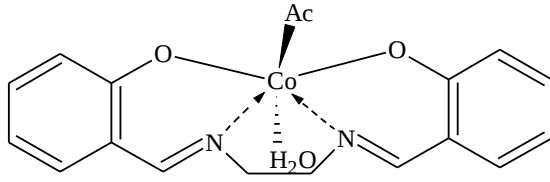
N-N-O Tipi Ligand Kompleksleri ;

N-(glisil)- α -picolilamin ile Salisilaldehitten oluşan ürün N-(salisilideniminoaset)- α -picolil bileşiğinin Zn^{+2} tuzu ile verdiği şelat bu gruba örnek olarak verilebilir [58].



O-N-N-O Tipi Ligand Kompleksleri ;

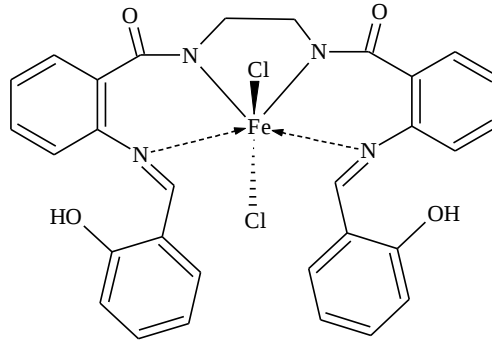
Süstitüe salisilaldehitten oluşturulan Schiff bazları bu gruptandır. Etilendiamin ile salisilaldehit'in kondenzasyon ürünü olan salen, Co^{+2} ile asetohidrato, N,N'-etilen bis(salisilideniminato) kobalt(III) kompleksini verir [59].



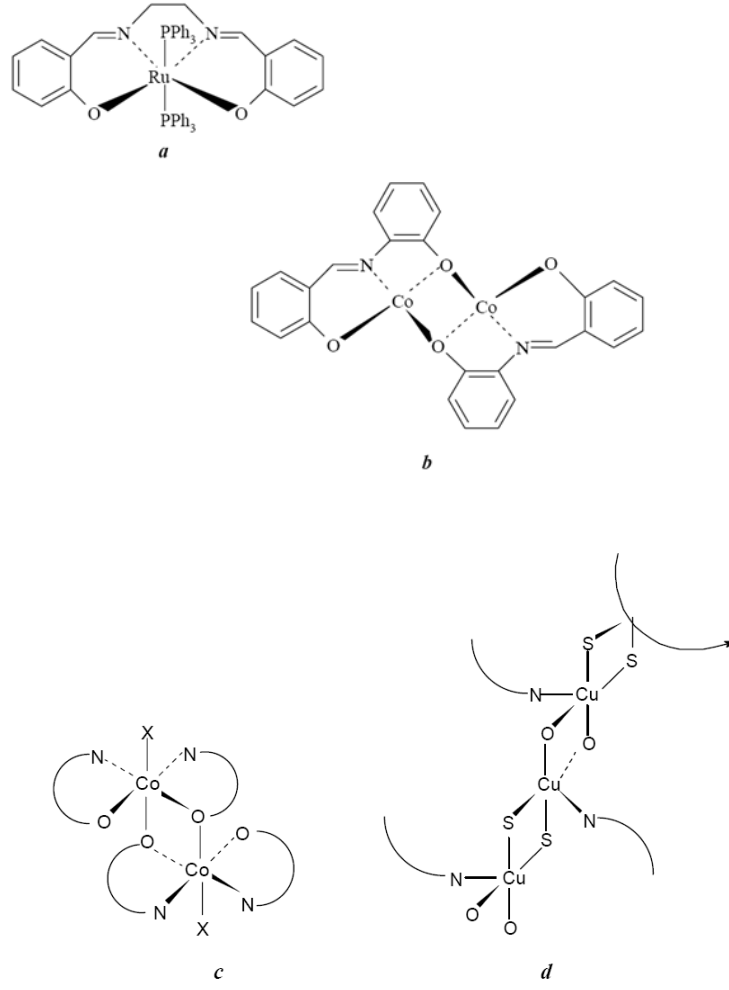
$$n = 0, 1, 2, \text{ X} = \text{Cl}^-$$

N-N-N-N Tipi Ligand Kompleksleri ;

N,N'-bis(2-aminobenzoyl) etilendiamin ile salisilaldehit'den elde edilen N,N'-bis(2-salisilideniminobenzoyl) etilendiamin'ın Fe^{+2} kompleksi örnek olarak verilebilir [60].

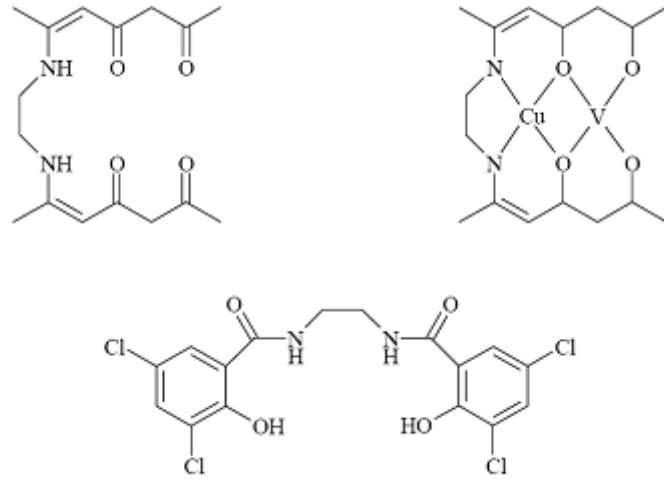


Aşağıda mononükleer, binükleer ve polimerik kompleks çeşitlerine bazı örnekler verilmiştir.



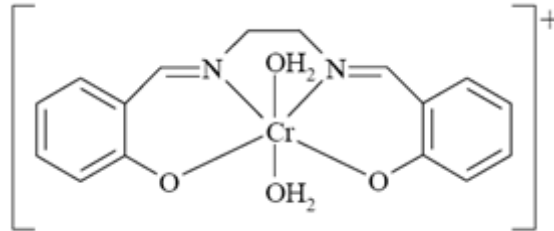
Şekil 2.14. Mononükleer (a), binükleer (b) ve polimerik (c ve d) kompleks çeşitleri

Bazı kompleks çeşitlerinde ise, Schiff bazı ligandları Mn(II)-Mn(II) yada Mn(II)-Mn(III) metalleri gibi iki metali bir arada tutabilirler. Metalleri yan yana tutabilen ligand çeşitleri ‘comparmental’ olarak adlandırılır. Bu tip ligandlar 1,3,5-triketonların α,ω -etilendiaminlerle kondenzasyonundan elde edilirler [61].



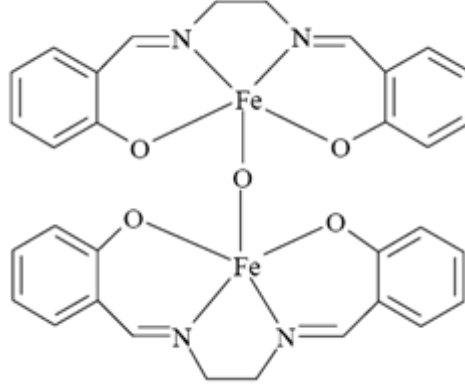
Şekil 2.15. Metalleri yan yana tutabilen ‘compartmental’ ligand çeşitleri

Schiff bazlarının katyonik komplekslerine de $[\text{Cr}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kompleksi örnek olarak verilebilir [62].



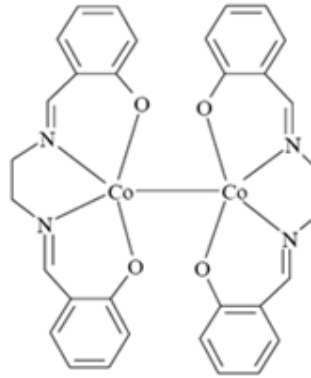
Şekil 2.16. Dört dişli salen katyonik kompleksi

Schiff bazlarının köprülü komplekslerine ise $[\{Fe(salen)\}_2O]$ örnek olarak verilebilir [62].



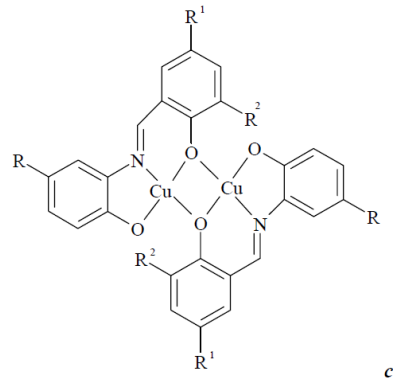
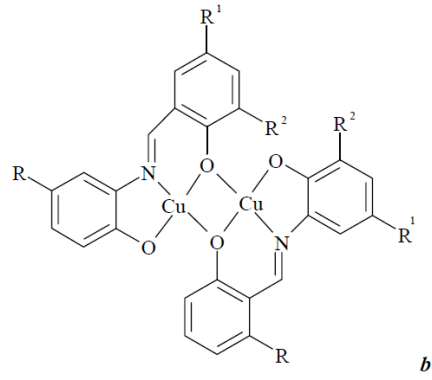
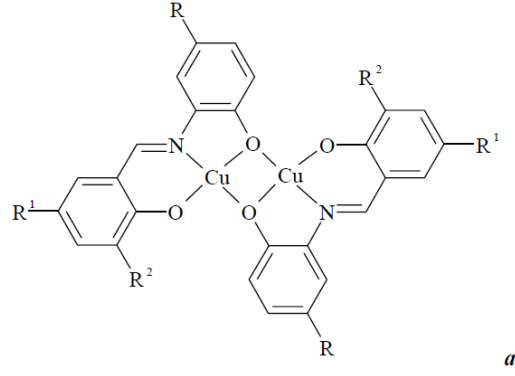
Şekil 2.17. Dört dişli salen köprülü kompleksi

Aşağıdaki kobalt kompleksi ise dimerik komplekslere örnek olarak verilebilir [63].



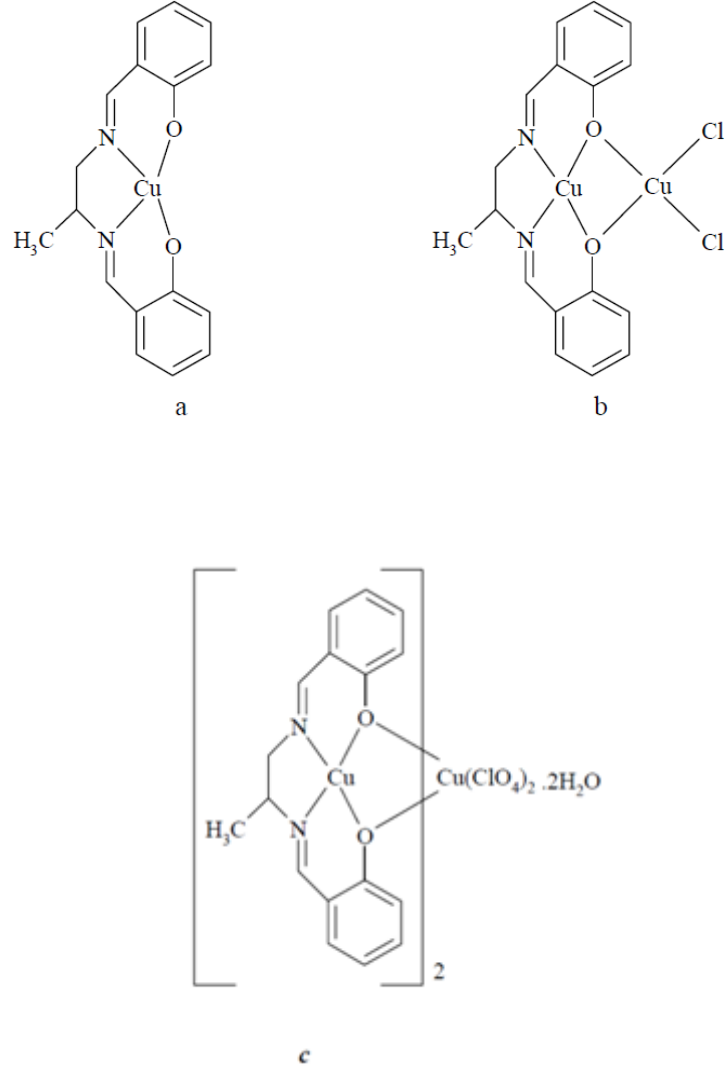
Şekil 2.18. $[Co(Salen)]_2$ dimerik metal kompleksi

Binükleer kompleksler geçiş metalleri ile üç izomer yapısında oluşur, buna aşağıda bir örnek verilmiştir [63].



Şekil 2.19. Üçlü izomer yapısında binükleer kompleksler (a, b, c)

Ligand gibi davranan bazı Schiff bazı metal kompleksleri de mevcuttur. Salisildiaminler gibi dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri, iki ve üç çekirdekli metal kompleks formları için oksijen atomları ile iki dişli şelat olarak rol oynayabilirler. [64].



Şekil 2.20. Dört dişli schiff bazlarının metal kompleksleri (a, b, c)

2.2.3. Schiff Bazı Komplekslerinin Biyolojik Aktiviteleri

Schiff bazları biyolojik sistemler için oldukça önemli bileşiklerdendir. Gerek organizma için önemli α -amino asitlerin elde edilmesi sırasındaki rolü, gerekse bazı Schiff bazlarının ve bunların bazı metal komplekslerinin sahip olduğu antitümör, antikanser ve antimikrobiyal özellikleri nedeniyle oldukça büyük bir öneme sahiptirler. Metal şelatlarının kansere karşı gösterdikleri iyileştirici etkileri 1963 yılında Furst tarafından belirlendiğinden bu yana, bu bileşikler kanser tedavisinde önemli bir rol oynamaktadır. Günümüzde halen kanser ilacı olarak kullanılan platin bileşiklerinin 1969 yılında Rosenberg tarafından antitümör aktivite gösterdiklerinin belirlenmesiyle metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri üzerine çalışmalar büyük hız ve önem kazanmıştır. 1990-1997 yılları arasında Avrupa Bilim Kurulu tarafından ‘Biyolojik Sistemlerde Metal Kimyası’ başlıklı bir programın başlatılması ve ‘biyolojik inorganikler’ çalışmalarının desteklenmesiyle bu alandaki çalışmalar özellikle kompleks bileşikler ve bunların biyolojik aktifliklerinin çalışılmasına kaymıştır [5].

Biyolojik sistemlerde önemi olan Schiff bazlarından en çok bilineni Salen’dir. Salisilideniminato kobalt(II) bileşiğinin değişik şartlarda N_2O ile verdiği reaksiyonlar incelendiğinde, monomer oksijenin katıldığı yeni bir Co-Salen kompleksi elde edilebilir. Bu kompleksler monomerik oksijen taşıyıcı rol oynarken Fe^{+2} ve Fe^{+3} komplekslerinin dönüşümlü oksijen taşıyıcısı olmadığı anlaşılmıştır.

Salisilaldehit ile propan, butan, pentan diaminden türeyen Schiff bazının Galyum kompleksi kanser kemoterapisinde kullanılmaktadır [61].

Salisilaldehit ile 2-sübstitüe anilinlerden türeyen Schiff bazları ve Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} iyonlarını içeren metal şelatlarının antiülser ve antitümör etki gösterdiği bilinmektedir [65]. Salisilaldehit ve 2,4-dihidroksibenzaldehit’in glisin ve L-alaninden oluşan Schiff bazlarının Cu, Ni, Co, Zn iyonları ile oluşturdukları ML komplekslerinin 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 [21]. 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 [66].

Birçok Schiff bazı metal kompleksinin mikroorganizmalar üzerindeki tesirleri bilinmektedir. Bunlardan; 2-klorobenzaldehit ve glisinden türeyen Cu^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} komplekslerinin antifungal aktivitelerini ölçen testlerin sonucunda bu bileşiklerin *gypseum*, *floccosum*, *canis* ve *rubrum* mantarlarına engel oldukları gösterilmiştir [58].

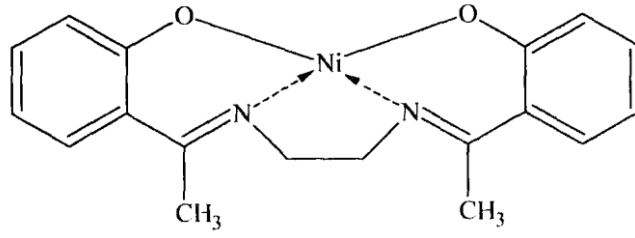
2-Salisilhidrazonbenzotiazol Schiff bazı Germanyum metali ile 2:1 oranında birleşerek oluşturduğu kompleksin antifungal ve antibakteriyel özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir [67]. Ayrıca bu ligandların ve metal komplekslerinin Gram pozitif (*Staphylococcus aureus*), Gram negatif (*Escherichia coli*) bakterilerine ve *Aspergillus niger*, *Aspergillus nidulense*, *Candida albicans* türü mantarlarına karşı etkili olduğu belirlenmiştir [62].

2.2.4. Schiff Bazlarının Sentezinde Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin kondenzasyon reaksiyonu metal iyonları varlığından etkilenir. Metal iyonları, reaksiyon sonunda oluşan Schiff bazı ile kompleks verebileceği gibi, kondenzasyon reaksiyonundaki bir ara ürünü yakalayarak reaksiyon ürününün farklı olmasına yol açabilmektedir [31].

Örneğin; metilaminin metal iyonları varlığında α -diketonlarla kondenzasyonu Schiff bazı verecek şekilde olurken, metal iyonları bulunmadığı takdirde α -diiminler polimerik kondenzasyon ürünlerine dönüşürler. Burada metal iyonları, reaksiyon yönlendirici ve stereokimyasal seçici rol oynamaktadır. Metal iyonları ligandları kompleks oluşturacak şekilde biraraya getirip, reaksiyonu o yönde yönlendirmektedir (Kinetik Template Reaksiyonları) [31].

Metal iyonlarının yönlendirmesine örnek olarak, β -diketonların, Salisilaldehit tipi bileşiklerin ve *o*-hidroksiasetofenonun bis(etilendiamin) nikel(II) klorür kompleksi ile yapılan reaksiyonları verilebilir [20].



Şekil 2.21. o-hidroksiasetofenon'un bis(etilendiamin) nikel(II) kompleksi

2.3. Karakterizasyonda Kullanılan Bazı Teknikler

2.3.1. Infrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi; hem kalitatif analiz hem de kantatif analiz için kullanılabilmesine karşın daha çok kalitatif analizde kullanılmaktadır. Gaz, sıvı ve katı örnekler incelenebilmektedir. Cihaz; ışık kaynağı, referans ve örnek hücresi ile monokromatör, dedektör ve kaydediciden oluşmaktadır [68].

İnfrared spektrumları moleküldeki atom gruplarının eğilme ve gerilme titreşim hareketlerini içerir. İnfrared ışıması elektronları uyaracak kadar güçlü değildir. Fakat atomların veya atom gruplarının kendi bağları etrafında daha hızlı titreşim yapmasını sağlayabilmektedir. Her bileşik, spektrumun belirli bir bölgesindeki enerjiyi absorplamaktadır. Kırmızı ötesi spektrumunda fonksiyonlu grup için belirgin soğurma bantlarının görüldüğü $4000-1500\text{ cm}^{-1}$ bölgesine fonksiyonel grup bölgesi denir. Kırmızı ötesi ışıması elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur ve dalga sayısı $12500-20\text{ cm}^{-1}$ olan ışımadır. $12500-4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesine yakın kırmızı ötesi, $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesine kırmızı ötesi ve $400-20\text{ cm}^{-1}$ bölgesine uzak kırmızı ötesi denir. Yakın kırmızı ötesi ve uzak kırmızı ötesi bölgeleri organik yapı analizinde pek yararlı değildir. İnfrared spektrumu alınan bir madde için muhtemel yapıdaki pikler korelasyon tablolarındaki değerlerle karşılaştırılarak yapı tahmin edilebilir [68].

2.3.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, manyetik alanda tutulan ve spini olan bir çekirdeğin uygun frekansdaki bir radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi ilkesine dayanır. NMR, bir molekül hakkında fiziksel, kimyasal ve yapısal bilgi edinmek için kullanılan başlıca tekniklerden biridir. Biyolojik moleküllerin çözelti içinde üç boyutlu yapıları hakkında bilgi veren tek yöntemdir. NMR spektroskopisi daha çok saf haldeki bileşiklerin nitel analizinde kullanılmaktadır, nicel analiz için kullanımı da olmasına karşın çok azdır. Manyetik alan etkisinde olan ve spin hareketi yapan çekirdek bir elektromanyetik ışıma ile karşılaşır ise ışımının frekansı Lamor hareketinin frekansına eşit olduğu zaman rezonans koşulu oluşur ve ışık absorplanır. Bir NMR spektrumunda absorpsiyon piklerinde farklılık kimyasal kayma ve spin-spin etkileşiminden kaynaklanmaktadır. 20-50 mg'lık örnek 0.5 ml çözücünde çözülerek 15 cm'lik bir tüpte manyetik alana yerleştirilir. Elde edilen sinyallerle tablolarda ki kimyasal kayma değerleri ile karşılaştırılarak yapı analizi yapılabilir. Nicel analiz için duyarlılığı çok azdır [68].

2.3.3. UV-Görünür Bölge Moleküler Spektroskopisi

Lambert-Beer eşitliğine göre moleküllerin monokromatik ışıkları absorplaması esasına dayanır. Cihaz; ışık kaynağı, monokromatör, dedektör ve kaydediciden oluşmaktadır. W, H₂, Xe gibi sürekli ışık kaynakları olarak kullanılmaktadır. UV-Vis Spektrofotometresi, dalga boyu 100-1100 nm (genellikle 100-800 nm aralığı kullanılır) aralığında değişen ışınlarla tarama yapmaktadır. Işık kaynağından çıkan ışık önce monokromatörden geçer ve ikiye bölünerek referans ve örnek küvetlerine ayrı ayrı gönderilir. Küvetten çıkan ışık dedektöre gelir ve burada ışık şiddeti ölçülerek kaydedilir. Elde edilen datalarla absorbansa karşı dalga boyu grafiğe geçirilir ve gerekli değerlerin hesaplamaları yapılır. Hem nitel hemde nicel analizde kullanılabilen bir yöntemdir [68].

Her bir metal türünün oluşturduğu komplekslerin UV-Vis bölgede verdiği sinyaller yapıdaki geçiş ve renklenmeden kaynaklanmaktadır. Her bir metal türü farklı renklerle kompleksler oluşturabilmektedir. Örneğin, Cu(II) kompleksleri genellikle mavi ve yeşil renktedir. Buna aykırı olarak güçlü ultraviyole ve yük geçişi mavi ve görünür spektruma karışır ise rengin kahverengi ya da kırmızı görünmesini sağlar. Bakır, 600-900 nm arasında d-d bandına sahip olduğu için mavi veya yeşil renge sahiptir [68].

2.3.4. Termal Analiz

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişiklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısıнын ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine termal analiz metotları (TA) denir. Termal analiz metotları polimerlerin, alaşımların, killerin, minerallerin komplekslerinin, tuzların, tuz karışımlarının, farmasötiklerin incelenmesinde kullanılır, ayrıca kalite kontrol amaçlı kullanımları da bulunmaktadır [68].

Termal analiz metotlarından en çok kullanılanları; Termogravimetri, Diferensiyel Taramalı Kalorimetri ve Diferensiyel Termal Analiz'dir. Termogravimetri de programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak incelenmektedir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kaybı genel olarak suyun yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasındandır. Sıcaklığa karşı kütle kaybının grafiğe geçirilmesi ile termogramlar elde edilmektedir. Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmaktadır. Kullanılan numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Terazi kolları elektromıknatısın kolları arasına yerleştirilmiş bir kola tutturulur. Elektromıknatıstan geçen akım elektrik sinyali olarak kaydedilir. Sistemdeki fırın 25-1600 °C arasında, sıcaklığın istenilen sürelerde istenildiği kadar arttırılabilecek şekilde programlanabilir. Örneğin oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmelidir [68].

Bu yöntemin kullanım alanı diğer yöntemlere göre daha sınırlıdır. Sıcaklık artışı ile kütle kaybı tespit edilebilmektedir ama sadece örnekte meydana gelebilecek oksitlenme, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi reaksiyonları incelenebilmektedir. Ligand ve komplekslerdeki su oranları ve ayrışma sıcaklıkları böylece belirlenebilmektedir [68].

2.3.5. Elementel Analiz

Örnekteki element yüzdelerini tayin etme amacıyla kullanılan tekniklerden biridir. Yüksek sıcaklıklarda yaklaşık 2 mg kadar katı veya sıvı maddeyi yakma yöntemiyle element yüzdeleri tayin edilmektedir. Anorganik ve organik maddelerin yapısında bulunan karbon, hidrojen, azot ve kükürt miktarı bu yöntemle tayin edilmektedir. Numune, kalay bir kapsüle yerleştirilip yakılmaktadır. Oluşan gaz karışımı, taşıyıcı inert gaz ile bir kromatografi kolonuna gönderilir. Bir termokondüktif dedektöre gönderilerek bir elektrik sinyali elde edilir. Bu sinyal daha sonra spektrumda elde edilen eğri alanlarıyla orantılı olarak örneğin element bileşimi yüzdesi elde edilir. Böylece ligand ve komplekslerin bileşimindeki C, H ve N oranları belirlenebilmektedir [68].

2.3.6. Manyetik Moment

Bütün maddeler manyetik özelliklere sahiptir ve maddelerin manyetik özelliklerini inceleyen bilim dalına manyetokimya denir. Maddelerin manyetik özellikleri manyetik duyarlılık ölçümleri ile incelenmektedir. Manyetik duyarlılık, manyetikleşmenin uygulanan manyetik alana oranıdır, yani manyetikleşme derecesidir. Diyamanyetik maddeler, manyetik momente sahip değildir ve dış manyetik alan tarafından zayıfça itilirler, tüm elektronlar eşleşmiştir. Paramanyetik maddeler, manyetik alan tarafından zayıfça çekilirler, eşleşmemiş elektronlara sahiptirler. Ferromanyetik maddeler, belirli bir sıcaklığın altında kalıcı manyetik özelliğe sahiptirler, atomların manyetik momentleri aynı doğrultuda yönelmiştir, dış manyetik alan kalktığında manyetik özelliklerini korurlar. Buna Fe, Ni, Co örnek olarak verilebilir. Antiferromanyetik maddeler, yönelmeleri sonucu atom veya iyonların manyetik momentleri birbirini yok eder, net manyetik moment sıfırdır. Zorlanmış ferromanyetik maddeler, spinleri bir kuvvet uygulayarak paralel hale getirilmiş maddelerdir. Uygulanan manyetik alanda bir düşüş varsa bu maddelere diyamanyetik denir. Uygulanan manyetik alanda artış varsa madde paramanyetikdir. Bir maddenin molar süsseptibilitesi; bileşikte bulunan atom, iyon ve moleküllerin süsseptibilitesinin cebirsel toplamıdır. Bu bileşikteki paramanyetik metal iyonun süsseptibilite/gr atom'u hesaplamak için bileşiğin molar süsseptibilitesi hesaplanır ve bileşikteki diğer atom iyonlar için diyamanyetik düzeltmeler yapılır. Geçiş metal komplekslerinin elektronik yapısını

incelemek için manyetik moment çok elverişli bir metoddur. Bu yöntem metal komplekslerinin stereokimyası ve bağ yapısı hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır.

Manyetik duyarlılık tayininde kullanılan yöntemlerden biri, Gouy terazisidir. Gouy yönteminde, manyetik alan uygulamasıyla meydana gelen tartımlar arasındaki farklar kullanılarak manyetik moment ölçümü yapılır. Kalibrasyonda kullanılan kimyasallar, genelde kolay hazırlanabilen ve manyetik moment ölçümünde zorluklarla karşılaşmayan maddelerdir. Ölçümler oda sıcaklığında ve $[\text{Hg}(\text{Co}(\text{SCN})_4)]$ kalibrant olarak kullanılarak Gouy metodu ile gerçekleştirilmektedir. Madde havanda toz haline getirilerek tanecik büyüklüğünde homojenlik sağlanır ve 1.5 cm boyunda cam tüpler boşluk kalmayacak şekilde numune ile doldurulup değerlerin ölçümü yapılır. Bu yöntemde aşağıdaki bağıntı esas alınarak hesaplama yapılır [68].

Gram başına manyetik süsseptibilite;

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

Burada;

X_g ; Gram Manyetik Süsseptibilite

L; Örneğin Uzunluğu (cm)

C_{BAL} ; Kalibrasyon Sabiti (1.071)

R; Numunenin Okunan Değeri

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

R_o ; Boş Tüpün Okunan Değeri (-30)

m_1 ; Tüpün Ağırlığı (g)

m_2 ; Tüp+Numunenin Ağırlığı (g)

Gram Süsseptibilite X_g , hesaplandıktan sonra Molar Süsseptibilite X_M ,

$X_M = X_g \cdot M$ bağıntısı ile bulunur. Burada M, maddenin molekül ağırlığıdır.

Bohr magneton cinsinden manyetik moment μ ,

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

Manyetik Moment değeri teorik olarak da şu bağlantı ile hesaplanabilir.

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

2.4. Literatür Araştırması

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

KISHITA, M., (1957): 5-Süstitüe salisilaldehit ve *o*-aminofenol'den oluşan Schiff bazlarının geçiş metal iyonlarıyla etkileşmesinden elde edilen kompleksler incelenmiştir. Bakır komplekslerinin ölçülen magnetik moment değerleri, dimerleşmenin meydana geldiğini ve bakır-bakır etkileşmesinin olduğunu göstermektedir [69].

ZHURIN, R.B., (1963): N,N'-Dietil-*p*-fenildiamin türevleri ile Salisilaldehitin kondenzasyonu sonucu oluşan Schiff bazlarını sentezlemişler ve bunların deri yüzeyini tahriş edici özellikleri ile fotoğraf alanında kullanabilirliğini incelemişlerdir [70].

YAMADA, S., (1967): Salisilaldehit türevleri ve aminoalkol'den sentezlenen binükleer Cu⁺² Schiff bazı komplekslerinin yapılarını ve spektroskopik özelliklerini incelemişlerdir. Bu komplekslerin kararlılığının köprüyü oluşturan gruplara bağlı olarak değiştiğini ifade etmişlerdir. İki Cu⁺² iyonu arasında fenolik oksijenin köprü olduğu zamanki kararlılık durumdan farklılık göstermektedir [71].

PASINI, A., (1972): Salisilaldehit'in etilendiamin, propilendiamin, bütandiamin ve sikloheksandiamin ile reaksiyonundan N,N'-diamin yapısındaki Schiff bazlarını sentezlemişler ve bu ligandların uranil metali ile komplekslerini hazırlamışlardır [72].

KUDER, J.E., (1975): Salisilaldehit ile anilin halkasında çeşitli süstitüentler taşıyan Salisilaldehit anilleri sentezlemişlerdir. Bu imin bileşiklerinin polografi ve siklik voltametre ile asetonitrilde elektrokimyasal çalışmalarını yapmışlardır [73].

SYAMAL, A., (1977): 5-Klorsalisilaldehit ve 5-bromsalisilaldehit ile anilinden türemiş çift dişli monobazik N ve O donör atomu içeren Schiff bazlarının VO(IV) komplekslerinin manyetik ve spektral özelliklerini incelemişlerdir. Komplekslerin kare-piramidal yapıda olduklarını önermişlerdir [74].

HASTY, F., (1978): Poliaminlerin salisilaldehitlerle kondenzasyonundan yeni Schiff bazlarını ve binükleer Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Co^{+2} komplekslerini sentezleyerek, Cu^{+2} kompleksinin kristal yapısının kare düzlem ile tetrahedral arasında bir yapıya sahip olduğunu göstermişlerdir [75].

OVCHINNIKOV, I.V., (1984): Sübstitüe aromatik aldehit ile sübstitüe aromatik primer aminden meydana gelen imin bileşiklerini sentezleyerek, bunların Cu^{+2} komplekslerini hazırlamışlardır [76].

SYAMAL, A., (1985): Salisilaldehit türevleri ve 2-hidroksi-1-naftaldehitin o-aminofenol ile kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazlarının Zr^{+4} iyonu ile metal şelatlarını sentezlemişlerdir. Bu komplekslerde Schiff bazları üç dişli ligandlar gibi davranarak koordinasyonun O-N-O donör sistemiyle gerçekleşmiştir. Kompleksler değişik reaksiyon ortamlarında 1:1 ve 1:2 metal:ligand oranında sentezlenmiş ve sentezlenen komplekslerin monomer yapıda ve diamagnetik olduğunu tespit etmişlerdir [77].

THAKER, B.T., (1986): Katekol ve 2,3-dihidroksi naftalin'in Cu^{+2} ve Ni^{+2} metalleriyle etilendiamin veya propilendiamin ile reaksiyonundan template etki ile sentezleri yapılmış, daha sonra bu bileşikler 2-hidroksi-1-naftaldehit ile reaksiyona sokularak Schiff bazı kompleksleri sentezlenmiştir. 2-Hidroksi-1-naftaldehit'in etilendiamin veya propilendiamin ile koordinasyonu sonucunda bidentat bir ligand gibi davrandığı tespit edilmiştir. Bunun yanında 2-hidroksi-1-naftaldehit üzerindeki hidroksil gruplarının koordinasyona katılmadığı belirlenmiştir [78].

CARFAGNA, C., (1987): Salisilaldehit'in 4-konumundaki hidroksi grubuna alifatik veya aromatik alkil gruplarını bağlayarak aldehit ve keton türevlerini sentezlemişler. Bunları sübstitüe alifatik ve aromatik uzun zincirli primer aminler ile etkileştirerek imin

bileşiklerini elde etmişler, bunların polimerik Cu^{+2} komplekslerini hazırlamışlar ve bakır tayinini kantitatif analiz ile belirlemişlerdir [79].

EMREGÜL, K.C., (2003): Salisilaldehit ile o-toluidin, 2-metoksianilin ve 2-nitroanilin kullanılarak elde ettikleri Schiff bazlarının, elektrokimyasal teknikleri kullanarak korozyonu önleyici özelliklerini incelemişlerdir. N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin, N-(2-metilfenil)salisilaldimin, N-(2-metoksifenil)salisilaldimin ligandlarının çok iyi anodik inhibitör olarak kullanılabileceklerini gözlemlemişlerdir. N-(2-nitrofenil)salisilaldiminhidroklorür hariç diğerlerinin N-(2-metoksifenil)salisilaldimin > N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin > N-(2-metilfenil)salisilaldimin sırasına göre korozyon önleyici etki gösterdiklerini söylemişlerdir [80].

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 koşulları incelenmiş ve oligo-2-[4 (florofenil) imino metilen] fenol sentezlenmiştir. Ürün $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, UV Vis, Boyut Eleme Kromatografisi (SEC) ve elemental analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. 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 [81].

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. $[\text{CuL}^2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinin yapısı aydınlatılmıştır [82].

ÖZBÜLBÜL, A., (2006): Salisilaldehit ve etilendiamin ile sentezlenen Schiff bazı monomerinin 75-95°C arasında NaOCl oksitlendiricinin etkisi ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunu gerçekleştirmişler. Monomer ve polimer IR, UV Vis, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve elemental analiz ile karakterize edilmiştir [83].

GOLUBEV, N.S., (2007): 3-karboksi-5-metil-salisilidenanilin bileşiminin ne tür molekül içi hidrojen bağı (O-H...N), (O-...H-N+) yaptığını ve dötero-kloroformda hangi tautomerik formun baskın olduğunu belirlemek için ^1H ve ^{15}N -NMR tekniklerini kullanmışlardır [84].

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 [85].

OSOWOLE, A.A., (2008): Etilendiamin, 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 [86].

SÖNMEZ, M., (2009): {1-[(2-hidroksi-naftalen-1-ylmetilene)-amino]-4-fenil-2-thioxo-1,2-dihidro-pirimidin-5-yl}-fenil-metanone, bileşiğini sentezlemişler ve bu ligandın Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , ve Cd(II) asetat tuzları ile komplekslerini hazırlamışlar. Ligand ve komplekslerin yapılarını, elementel analiz, IR, ^1H -NMR, ^{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 [87].

PRAKASHA, A., (2010): N,N'-bis (4-nitro benzaldehyde) ethylenediamine ve N,N'-bis (acetophenone) ethylenediamine, bileşiklerini sentezlemişler ve bu ligandların Zn(II), ve Cd(II) komplekslerini hazırlamışlar. Ligandların ve komplekslerin yapılarını, elementel analiz, IR, ¹H-NMR, UV-Vis, Floresans spektrometresi, MS, X-ray, ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Ayrıca bileşiklerin biyolojik aktivitelerine bakmışlardır.

Bu çalışmalar sonucunda metal komplekslerinin tetrahedral yapıda olduklarını bulmuşlardır [88].

GEETA, B., (2010): Glycyl-glycine ve o-phthalaldehyde, bileşiklerinin kondenzasyonu ile oktaedrat N₄O₄ tipi yeni bir Schiff bazı ligandı sentezlemişler ve bu liganın Co(II), Ni(II), Cu(II)ve Pd(II) komplekslerini hazırlamışlar. Ligand ve komplekslerin yapılarını, elementel analiz, kondüktometri ölçümleri, manyetik moment, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ESR, elektron spektroskopisi ve TGA ölçümleri yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Ayrıca bileşiklerin antibakteriyel aktivitelerine bakmışlardır [89].

ARJMAND, F., (2011): 2-amino-3-formylchromone ile (R)-2-amino-2-phenylethanol, bileşiklerinin kondenzasyonu ile yeni bir Schiff bazı ligandı sentezlemişler ve bu liganın Cu(II)ve Zn(II) komplekslerini hazırlamışlar. Ligand ve komplekslerin yapılarını, elementel analiz, kondüktometri ölçümleri, manyetik moment, IR, elektron spektroskopisi ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ³¹P-NMR ve EPR, ölçümleri yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Ayrıca bileşiklerin DNA bağlanma çalışmalarını yapmışlardır [90].

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

2.5. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Schiff bazları ve kompleksleri, tıpta ve eczacılıkta, tarım alanında, boya ve plastik sanayisinde, polimer teknolojisinde, sıvı kristal teknolojisinde ve birçok endüstri dalında kullanılmaktadır. Özellikle biyokimya ve analitik kimya açısından gittikçe artan bir öneme sahiptir. Yeni uygulama alanlarının açılmasıyla bu alandaki çalışmalar giderek artmıştır. Özellikle son yıllarda kanser tedavisinde uygulama alanı bulmasıyla önemi daha da artmıştır.

Bu çalışmada 3-metoksisalisilaldehit ile 4,4-diaminodifenileter'in reaksiyonundan 2-[(E)-{4-(4-aminophenoxy)phenyl}imino}methyl]-6-methoxyphenol (L^1H), 3-etoksisalisilaldehit ile 4,4-diaminodifenileter'in reaksiyonundan 2-[(E)-{4-(4-aminophenoxy)phenyl}imino}methyl]-6-ethoxyphenol (L^2H) ve 3-etoksisalisilaldehit ile 4-diaminodifenilmetan'ın reaksiyonundan da 2-[(E)-{4-(4-aminobenzyl)phenyl}imino}methyl]-6-ethoxyphenol (L^3H) Schiff bazı ligandları elde edildi. Bu yeni Schiff bazı ligandları ile Co^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} asetat tuzları reaksiyona sokularak 9 farklı kompleks sentezlendi. Sentezlenen ligandlar ve komplekslerin yapıları elementel analiz, IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. IR spektrumları bölümümüzdeki Perkin Elmer FT-IR spektrofotometresi ile KBr kullanılarak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında alındı.
2. Element analizleri LECO-932 CHNSO model element analizi cihazı ile yapıldı.
3. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Bruker-400 MHz, 400 MHz yüksek performanslı dijital FT-NMR spektrometresi ile CD_3COCD_3 ve DMSO-d_6 kullanılarak yapıldı.
4. UV Spektrumları, Shimadzu UV-1700 cihazı ile 10^{-6} - 10^{-2} M'lık konsantrasyonlarda DMF kullanılarak alındı.
5. Termogravimetrik analizleri Shimadzu model TA-60 WS cihazı ile platin kaplar kullanılarak yapıldı.
6. Magnetik süsseptibilite ölçümleri Sherwood Scientific MKI model magnetik süsseptibilite cihazı ile oda şartlarında yapıldı.
7. Cam malzemeler (çeşitli ebatlarda balonlar, soğutucular, damlatma hunileri, huniler, erlenmayerler, beherler, kılcal borular, desikatörler), elektronik terazi, evaporatör, magnetik ve mekanik karıştırıcılar, soğutucular, etüv, süzgeç kâğıdı kullanıldı.

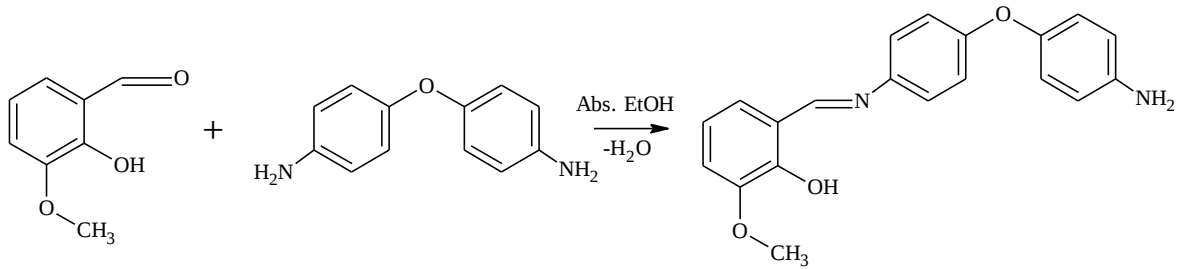
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. 3-Metoksisalisilaldehit: L^1H ligandlarının sentezinde kullanılmıştır.
2. 3-Etoksisalisilaldehit: L^2H ve L^3H ligandının sentezinde kullanılmıştır
3. 4,4-diaminodifenileter: L^1H ve L^2H ligandının sentezinde kullanılmıştır.
4. 4-diaminodifenilmetan: L^3H ligandının sentezinde kullanılmıştır.
5. Kobalt (II) asetattetrahidrat $Co(AcO)_2 \cdot 4H_2O$: Ligandların komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır.
6. Bakır (II) asetatmonohidrat $Cu(AcO)_2 \cdot H_2O$: Ligandların komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır.
7. Çinko (II) asetatdihidrat $Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O$: Ligandların komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır.
8. Etil alkol, su: Ligandların ve komplekslerin sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır.
9. Dötero dimetilsülfoksit ($DMSO-d_6$): 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarının alınmasında kullanılmıştır.
10. Dötero aseton (CD_3COCD_3): 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarının alınmasında kullanılmıştır.
11. Dimetilformamit (DMF): UV-Vis spektrumlarının alınmasında kullanılmıştır.
12. KBr: Ligand ve komplekslerin IR spektrumlarının alınmasında kullanılmıştır.

3.3. Deneysel Kısım

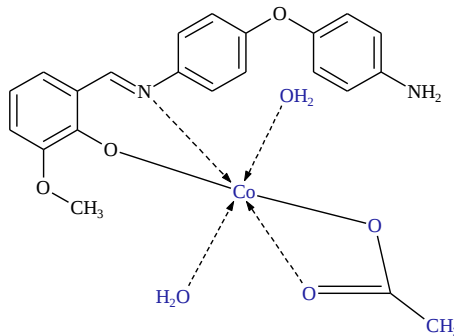
3.3.1.2-[(E)-{[4-(4-aminophenoxy)phenyl]imino}methyl]-6-methoxyphenol (L^1H)'ın Sentezi

3-metoksisisilaldehyt (1.52 g, 10 mmol) 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 4,4'-diaminodifenileter' in (2.00 g, 10 mmol) 30 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 78 °C de 24 saat devam edildi. IR ile aldehyt'in karbonil piki takip edildi. Oluşan ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzöldü. Elde edilen turuncu renkli ürün sıcak etil alkol ile yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu. $C_{20}H_{18}N_2O_3$ (M.A.= 334.36 g/mol), verim = % 66 (2.20 g).



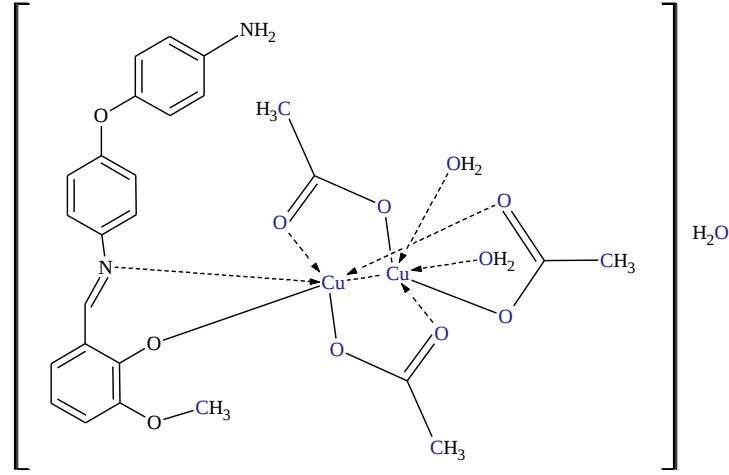
3.3.2. (L^1H)'ın Co(II) kompleksinin Sentezi

L^1H ligandı (0.33 g, 1.00 mmol) 20 ml etil alkolde ısıtılarak çözüldü ve bir reaksiyon balonuna bırakıldı. Bu çözeltiye (0.26 g, 1.00 mmol) kobalt(II)asetattetrahidrat'ın 20 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de 15 saat devam edildi. Oluşan kırmızı renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi süzöldü. Su, soğuk etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. $CoC_{22}H_{24}N_2O_7$ (M.A.= 487.37 g/mol), verim = % 62 (0.30 g).



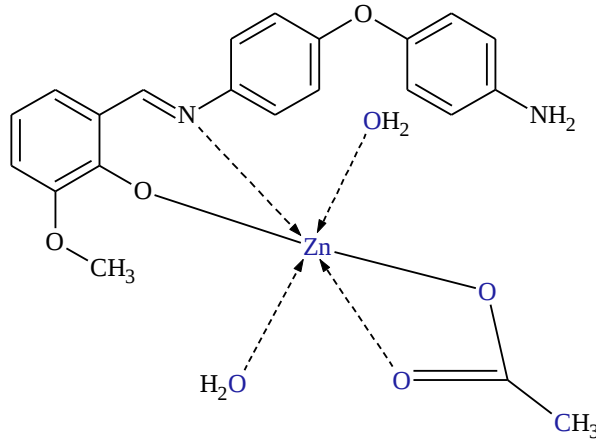
3.3.3. (L¹H)'ın Cu(II) kompleksinin Sentezi

L¹H ligandı (0.33 g, 1.00 mmol) 20 ml etil alkolde ısıtılarak çözüldü ve bir reaksiyon balonuna bırakıldı. Bu çözeltiye (0.40 g, 2.00 mmol) bakır(II)asetatmonohidrat'ın 20 ml sıcak metil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de 5 saat devam edildi. Oluşan açık kahve renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi süzülde. Su, soğuk etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. Cu₂C₂₆H₃₂N₂O₁₂ (M.A.= 691.63 g/mol), verim = % 57 (0.39 g).



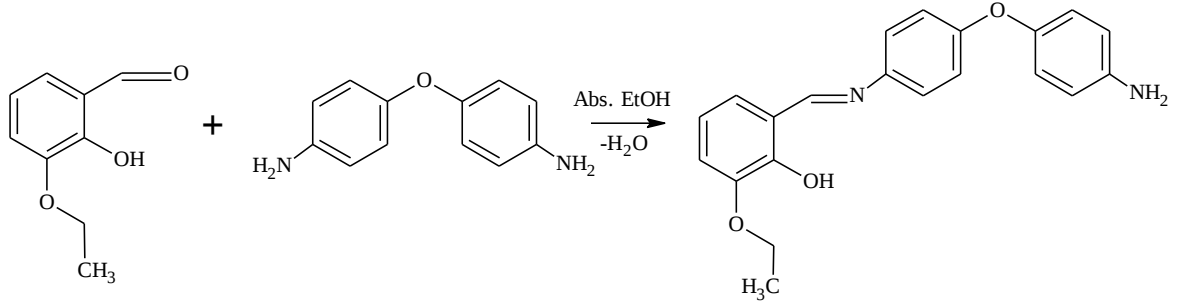
3.3.4. (L¹H)'ın Zn(II) kompleksinin Sentezi

L¹H ligandı (0.33 g, 1.00 mmol) 20 ml etil alkolde ısıtılarak çözüldü ve bir reaksiyon balonuna bırakıldı. Bu çözeltiye (0.26 g, 1.00 mmol) çinko(II)asetatdihidrat'ın 20 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 55 °C de 15 saat devam edildi. Oluşan sarı renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi süzülde. Su, soğuk etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. ZnC₂₂H₂₄N₂O₇ (M.A.= 493.84 g/mol), verim = % 77 (0.38 g).



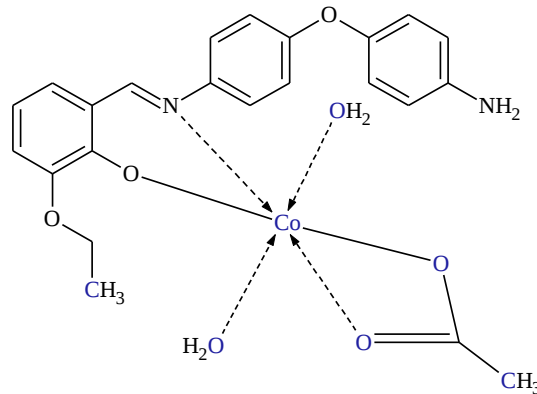
3.3.5. 2-[(*E*)-{[4-(4-aminophenoxy)phenyl]imino}methyl]-6-ethoxyphenol (L^2H)'ın Sentezi

3-etoksisalisilaldehit (1.66 g, 10 mmol) 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 4,4'-diaminodifenileter' in (2.00 g, 10 mmol) 30 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 78 °C de 20 saat devam edildi. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Oluşan ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzöldü. Elde edilen turuncu renkli ürün sıcak etil alkol ile yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu. $C_{21}H_{20}N_2O_3$ (M.A.= 348.39 g/mol), verim = % 95 (3.30 g).



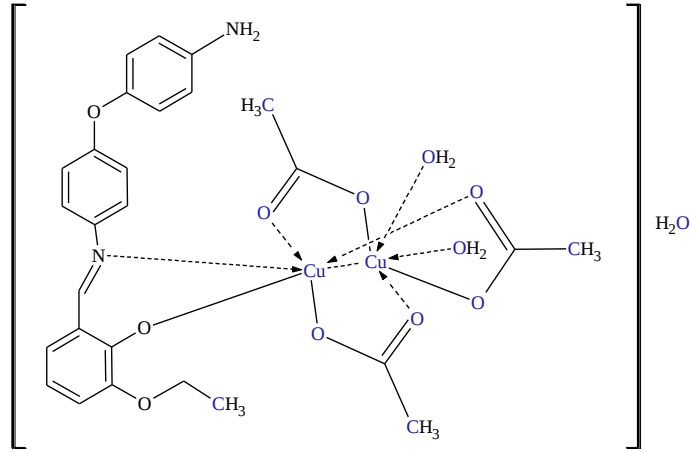
3.3.6. (L^2H)'ın Co(II) kompleksinin Sentezi

L^2H ligandı (0.35 g, 1.00 mmol) 20 ml etil alkolde ısıtılarak çözüldü ve bir reaksiyon balonuna bırakıldı. Bu çözeltiye (0.26 g, 1.00 mmol) kobalt(II)asetattetrahidrat'ın 20 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de 15 saat devam edildi. Oluşan kırmızı renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi süzöldü. Su ve soğuk etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. $CoC_{23}H_{26}N_2O_7$. (M.A.= 501,39 g/mol), verim = % 64 (0,32 gr)



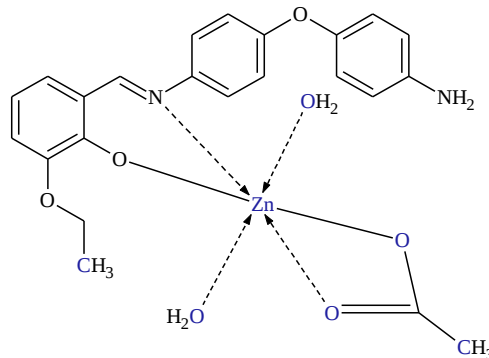
3.3.7. (L²H)'ın Cu(II) kompleksinin Sentezi

L²H ligandı (0.35 g, 1.00 mmol) 20 ml etil alkolde ısıtılarak çözöldü ve bir reaksiyon balonuna bırakıldı. Bu çözeltiye (0.40 g, 2 mmol) bakır(II)asetatmonohidrat'ın 10 ml sıcak metil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de 5 saat devam edildi. Oluşan açık kahve renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi süzöldü. Su ve soğuk etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. Cu₂C₂₇H₃₄N₂O₁₂ (M.A.= 705.66 g/mol), verim = % 65 (0.46 g).



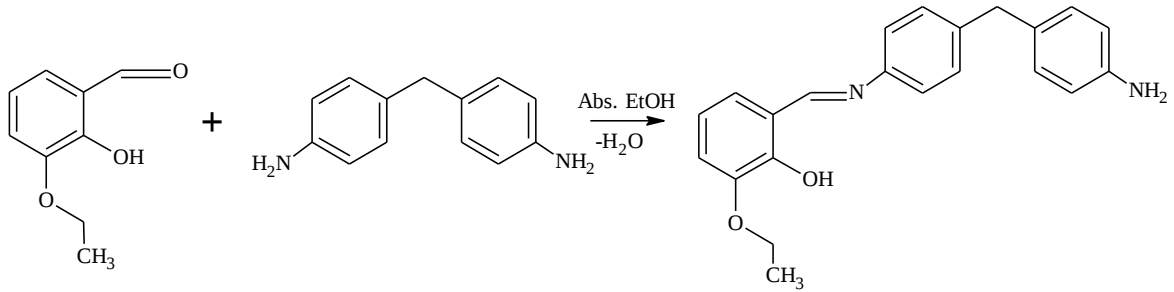
3.3.8. (L²H)'ın Zn(II) kompleksinin Sentezi

L²H ligandı (0.35 g, 1.00 mmol) 20 ml etil alkolde ısıtılarak çözöldü ve bir reaksiyon balonuna bırakıldı. Bu çözeltiye (0.26 g, 1.00 mmol) Çinko(II)asetatdihidrat'ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 55 °C de 15 saat devam edildi. Oluşan sarı renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi süzöldü. Su ve soğuk etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. ZnC₂₃H₂₆N₂O₇ (M.A.= 507.87 g/mol), verim = % 57 (0.29 g).



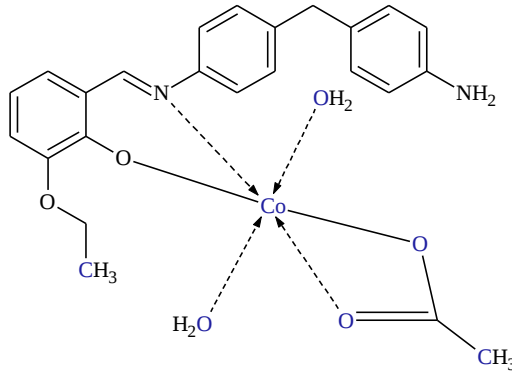
3.3.9. 2-[(*E*)-{[4-(4-aminobenzyl)phenyl]imino}methyl]-6-ethoxyphenol (L^3H)'ın Sentezi

3-etoksisalisilaldehit (1.66 g, 10 mmol) 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 4,4'-diaminodifenilmetan' ın (1.98 g, 10 mmol) 30 ml mutlak etil alkoldeki çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 78 °C de 24 saat devam edildi. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Oluşan ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzöldü. Elde edilen turuncu renkli ürün sıcak etil alkol ile yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu. $C_{22}H_{22}N_2O_2$ (M.A.= 346.42 g/mol), verim = % 92 (3.18 g).



3.3.10. (L^3H)'ın Co(II) kompleksinin Sentezi

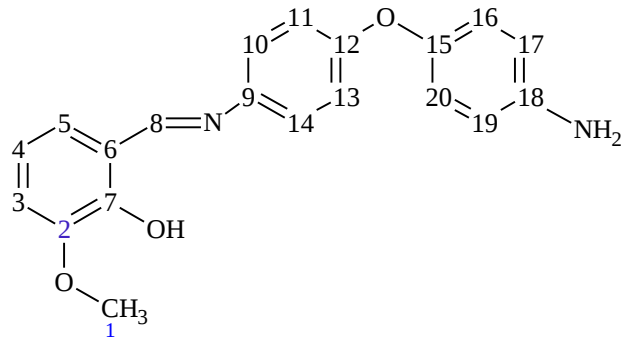
L^3H ligandı(0.35 g, 1.00 mmol) 20 ml etil alkolde ısıtılarak çözüldü ve bir reaksiyon balonuna bırakıldı. Bu çözeltiye (0.26 g, 1.00 mmol) kobalt(II)asetattetrahidrat'ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de 15 saat devam edildi. Oluşan kırmızı renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi süzöldü. Su ve soğuk etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. $CoC_{24}H_{28}N_2O_6$ (M.A.= 499.42 g/mol), verim = % 64 (0.32 g)



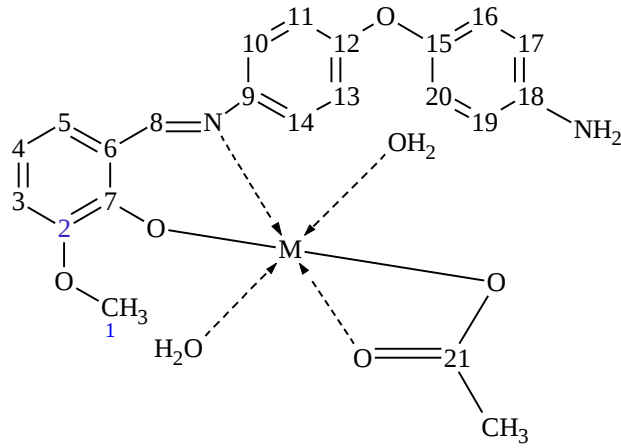
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. 2-[(*E*)-{[4-(4-aminophenoxy)phenyl]imino}methyl]-6-methoxyphenol (L^1H)

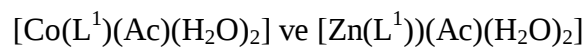
Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu

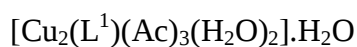
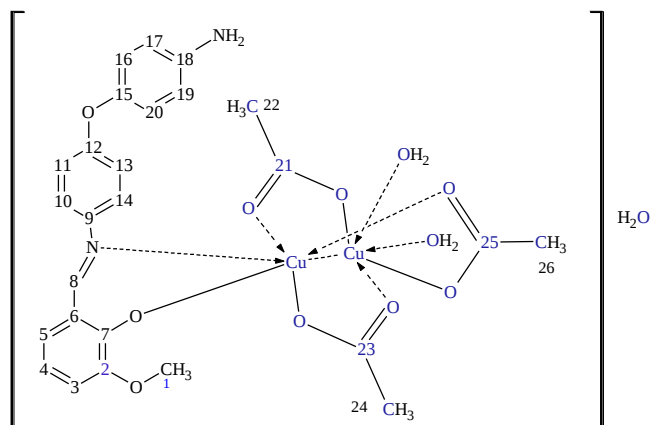


L^1H



$M = Co^{+2}$ ve Zn^{+2}





L^1H ligandının ve komplekslerinin analitik ve fiziksel özellikleri Tablo 4.1’ de verilmiştir.

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

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	μ_{eff} (B.M)	Ver. (%)	Element Analizi, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
L^1H	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$	334.36	Turuncu	—	66	71.84 (72.22)	5.43 (5.72)	8.38 (8.13)
$[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\text{CoC}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7$	487.37	Kırmızı	4.04	63	54.22 (54.17)	4.96 (4.61)	5.75 (5.86)
$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)(\text{Ac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{12}$	691.63	Açık kahve	Dia	57	45.15 (45.53)	4.66 (4.23)	4.05 (4.29)
$[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\text{ZnC}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7$	493.84	Sarı	Dia	77	53.51 (53.15)	4.90 (4.72)	5.67 (5.27)

L^1H ’ in KBr’de alınan karakteristik IR pikleri, C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğer pikler ise C=C ve C=O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimleridir. L^1H ligandının IR spektrumunda fenolik –OH grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3435 cm^{-1} ’ de yayvan, azometin grubuna ait C=N gerilme titreşim piki 1614 cm^{-1} ’ de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi zayıf pik halinde 3059 cm^{-1} ’ de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2993 cm^{-1} ’ de, C=C gerilme titreşimi 1577 cm^{-1} ’ de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1273 cm^{-1} ’ de görülmektedir. Ayrıca $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde -OH bandının yayvan çıkmasından dolayı –NH₂’ ye ait gerilme titreşimi net olarak gözlenememiştir [Tablo 4.2.]. Bu bandlar L^1H ligandının

oluşum reaksiyonun tamamlandığını desteklemektedir [91]. Bu sonuçlar literatürde verilen değerlerle uyum içerisinde [92].

Tablo 4.2. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR spektrum verileri

Bileşik	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{AcO})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$
L ¹ H	3435	—	—	1614	1273
[Co(L ¹)(Ac)(H ₂ O) ₂]	—	3300-3500	1541	1606	1319
[Cu ₂ (L ¹)(Ac) ₃ (H ₂ O) ₂]. H ₂ O	—	3300-3500	1545	1609	1332
[Zn(L ¹)(Ac)(H ₂ O) ₂]	—	3300-3500	1542	1609	1311

L¹H ligandının Co⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin KBr’ de alınan IR spektrumlarında dikkate değer en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N gerilme titreşiminde ve fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Liganda imin varlığını gösteren ve 1614 cm⁻¹’ de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu sırasında 1606-1609 cm⁻¹ düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir [93]. Buna ilave olarak ligandda 1273 cm⁻¹’ de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda zayıflayarak yada omuz şeklinde başka bir pik içine kayarak 10-50 cm⁻¹ kadar yüksek frekans bölgesine kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [94]. Ayrıca 1541-1545 cm⁻¹ aralığındaki yeni pik metale koordine olmuş asetatın varlığına ve 3300-3500 cm⁻¹ aralığındaki pike ek olarak 1635-1655 cm⁻¹’de çıkan yeni pik komplekslerde metale koordine olmuş suyun varlığına işaret etmektedir [95].

L¹H ligandının CD₃COCD₃ ve DMSO-d₆ karışımında alınan ¹H-NMR spektrumunda 13.37 ppm’ de gözlenen bir protonluk singlet H₇ protonuna aittir. Ayrıca 8.96 ppm’ de de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıda bulunan azometin (H₈) protonuna aittir [96]. H₁ protonuna ait tekli pik 3.87 ppm’ de ve aromatik halkaya ait protonlar ise multipler olarak 7.12-7.54 ppm’ de gözlenmiştir [97]. Ayrıca spektrumda 6.42 ppm’ deki iki protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıda bulunan para konumundaki amin (-NH₂) protonuna aittir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ile uyum halindedir.

L^1H çinko kompleksinin DMSO- d_6 da alınan 1H -NMR spektrumuna bakıldığında, orto konumundaki $-OH$ ’ a ait singletin kaybolduğu ve liganda 8.96 ppm’ de gözlenen H_8 ’ e ait singlet, çinko kompleksinde 8.54 ppm’ de tek protonluk singlet olarak gözlenmiştir. Bunlar metale bağlanmanın azometin azotu ve fenol oksijeni üzerinden olduğunu göstermektedir [98]. Aromatik protonlar ve H_1 protonlarının kimyasal kayma değerleri hemen hemen ligandinkine benzer bölgede ortaya çıkmıştır [Tablo 4.3.].

Tablo 4.3. (L^1H) ligandı ve Zn^{+2} kompleksinin 1H -NMR spektrum verileri

Bileşik	$\delta(-OH)$	$\delta(NH_2)$	$\delta(AcO)$	$\delta(\underline{CH=N})$	$\delta(Arom-H)$	$\delta(OCH_3)$
L^1H	13.37 (s, 1H)	6.42 (s, 2H)	—	8.96 (s, 1H)	7.54-7.12 (m, 11H)	3.87 (s, 3H)
$[Zn(L^1)(Ac)(H_2O)_2]$	—	6.24 (s, 2H)	3.42 (s, 6H)	8.54 (s, 1H)	7.25-6.55 (m, 11H)	3.82 (s, 3H)

L^1H ligandının CD_3COCD_3 -DMSO- d_6 karışımında alınan ^{13}C -NMR spektrum değerleri ligandın yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda C_7 ve C_9 karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 148.29 ve 149.71 ppm’ de gözlenmiştir. 163.06 ppm’ de gözlenen rezonans azometin grubu (C_8) karbonuna aittir [99]. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 115.42-156.03 ppm’ de gözlenmiştir.

L^1H ligandının çinko kompleksinin DMSO- d_6 ’ da alınan ^{13}C -NMR spektrumunda azometin karbonu (C_8) 169.40 ppm’ de ve p - konumundaki azot atomunun bağlı olduğu karbon (C_9) 144.29 ppm’ de gözlenmiştir. Bu karbonun yaklaşık 1-2 ppm yüksek alana kayması, çinkonun azometin grubunun azot atomu ile şelat oluşturmamasından kaynaklanır. Ayrıca fenolik $-OH$ ’ ın bağlı bulunduğu karbon (C_7) ligandda 148.29 ppm’ de gözlenirken çinko kompleksinde bu karbon daha düşük alanda (156.36 ppm) gözlenmiştir. Buda kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin çinko iyonu ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [100]. Diğer gruplara ait karbonların kimyasal kayma değerleri hemen hemen ligandın ki ile aynı bölgede gözlenmiştir. [Tablo 4.4.]

Tablo 4.4. (L^1H) ligandı ve Zn^{+2} kompleksinin ^{13}C -NMR spektrum verileri

Bileşik	$\delta(\underline{C-OH})$	$\delta(\underline{CH=N})$	$\delta(Arom-C)$	$\delta(O-\underline{CH}_3)$	$\delta(C=O)_{AcO}$	$\delta(-CH_3)_{AcO}$
L^1H	148.29	163.06	115.42-156.03	55.56	—	—
$[Zn(L^1)(Ac)(H_2O)_2]$	156.36	169.40	113.65-156.36	55.62	161.44	18.82

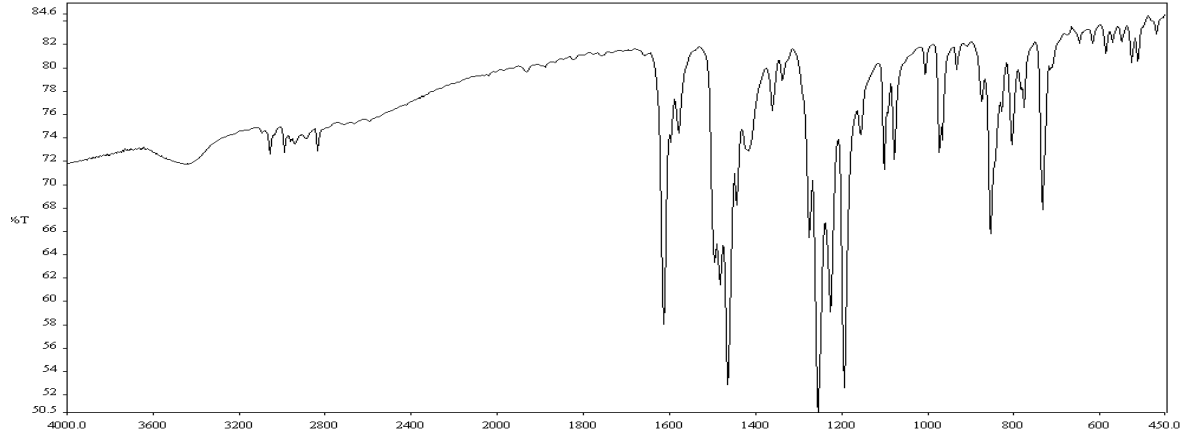
L¹H ligandının DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon (UV- Vis) spektrumu incelendiğinde 300-400 nm aralığında bir kısım bandlar gözlenmiştir. Bu bandlar aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. 335 nm’ de gözlenen band azometin (CH=N) grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçiştir [101].

L¹H ligandının Co⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. Ligand da 335 nm’ de gözlenen imin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında küçük dalga boyuna (305- 325 nm) kaymıştır. Bu kaymalar CH=N grubu ile metal iyonları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Yani imin grubunun azot atomu, metal iyonları ile koordinasyonda yer almıştır. Komplekslerde 401-418 nm’ de ortaya çıkan yeni bandlar, yük transfer geçişlerini göstermektedir [102]. 10^{-5} - 10^{-4} M gibi düşük konsantrasyonlarda 500-1000 nm aralığında gözlenmesi beklenen *d-d* geçişleri belirlenememiştir. Daha yüksek konsantrasyonda (10^{-2} M) alınan spektrumlarda ise bu geçişler zayıf olarak gözlenmiştir. Co⁺² kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 669 nm’ de gözlenmiştir. Cu⁺² kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 514 nm’ de gözlenmiştir. Zn⁺² kompleksinin d¹⁰ yapısında olmasının yanı sıra elektronik absorpsiyon spektrumunda 409 nm’ de gözlenen band yük transfer geçişlerine yorumlanmıştır ve daha büyük dalga boyunda çinko kompleksi için absorpsiyon bandlarına rastlanmamıştır [103].

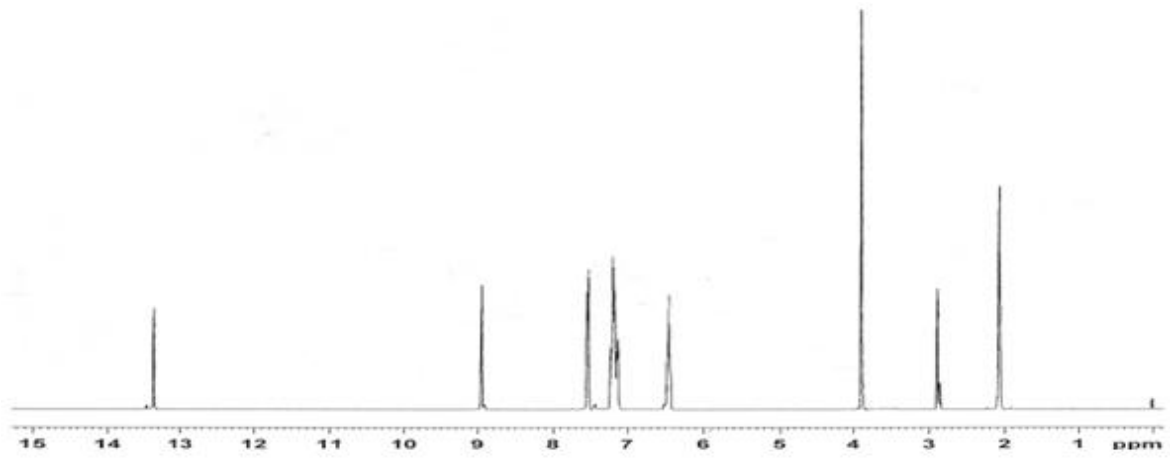
L¹H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları L¹H ligandının Co⁺² ve Zn⁺² tuzları ile metal:ligand oranı 1:1 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca yapıda 2 mol koordinasyon suyu ve 1 mol asetat iyonunun da olduğu görülmektedir. Cu⁺² tuzu için ise metal:ligand oranı 2:1 olacak şekilde ürün oluşturduğunu göstermekte ve ayrıca yapıda 2 mol koordinasyon suyu, 1 mol kristal suyu ve 3 mol de asetat iyonunun olduğu görülmektedir [95,105].

L¹H ligandının komplekslerinin ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri Co⁺² için 4.02 B.M. olup 3 elektrona eşdeğer paramagnetik, Zn⁺² ve Cu⁺² komplekslerinin ise diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin altı koordineli olduğu belirlenmiştir. Cu(II) kompleksinin ölçülen magnetik moment değeri ($\mu_{eff} = 0$ B.M) dimerleşmenin meydana geldiğini ve bakır-bakır etkileşmesinin olduğunu göstermektedir [69].

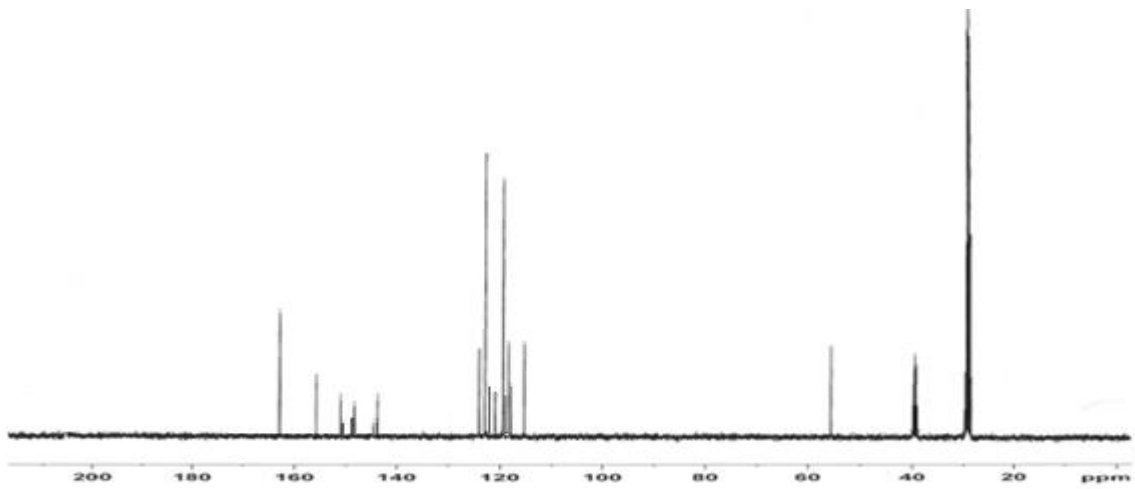
Komplekslerin yapılan termogravimetrik çalışmaları sonucunda $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinde 2 mol koordinasyon suyu, $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)(\text{Ac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. H_2O kompleksinde ise 2 mol koordinasyon suyu ve 1 mol de kristal su molekülünün olduğu bulunmuştur. $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinde 25- 315°C arasında % 4.65'lik kayıp 2 mol koordinasyon suyu molekülüne karşılık gelmektedir. $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinde 25- 345°C arasında % 5.00'lik kayıp 2 mol koordinasyon suyu molekülüne karşılık gelmektedir. $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)(\text{Ac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. H_2O kompleksinde 25- 115°C arasında % 2.75'lik kayıp 1 mol kristal suyu ve 115- 340°C arasında % 5.85'lik kayıp ise 2 mol koordinasyon suyu molekülüne karşılık gelmektedir [104].



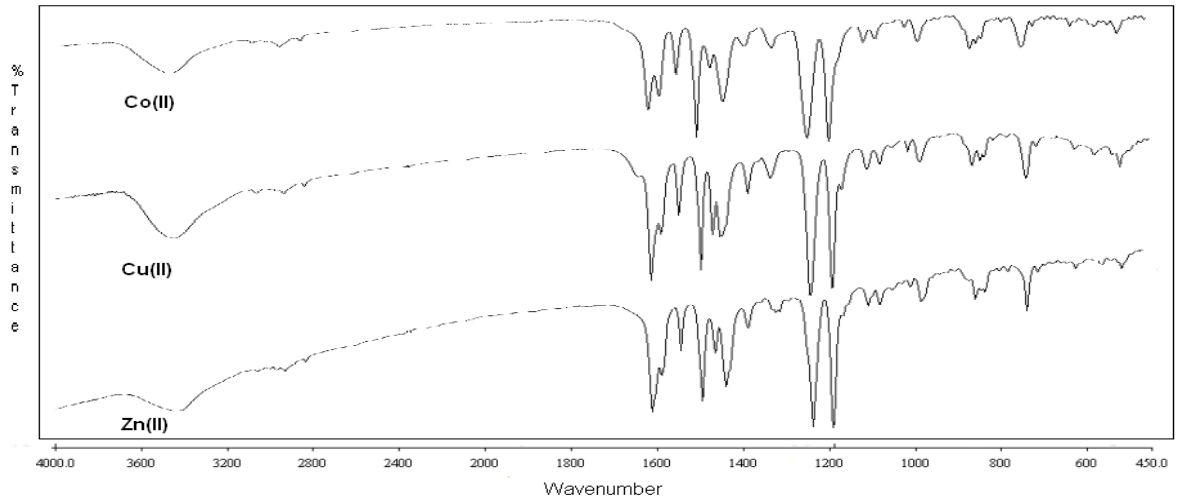
Şekil 4.1. L¹H' in IR spektrumu



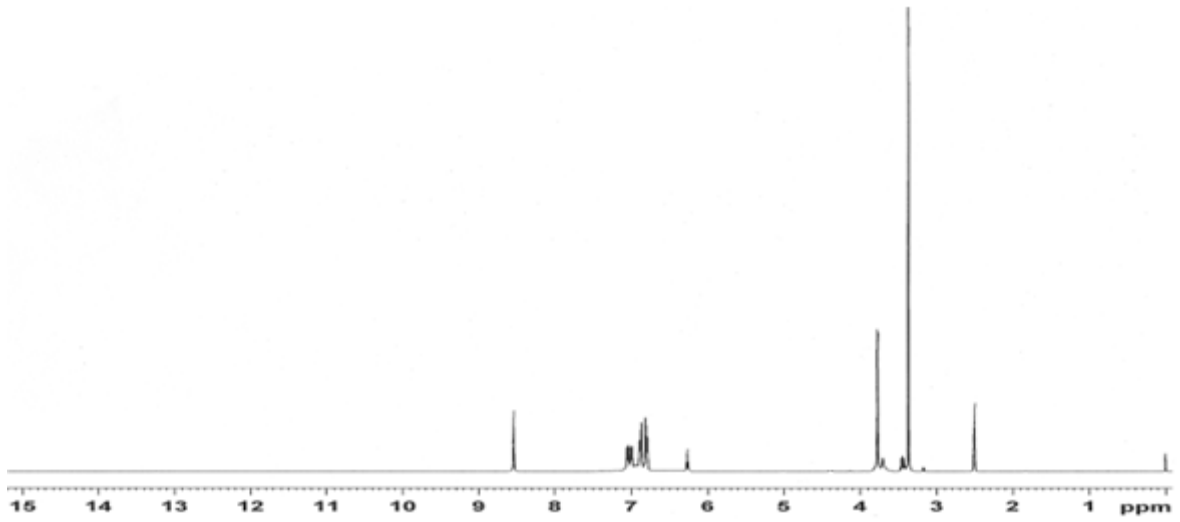
Şekil 4.2. L¹H' in ¹H-NMR spektrumu



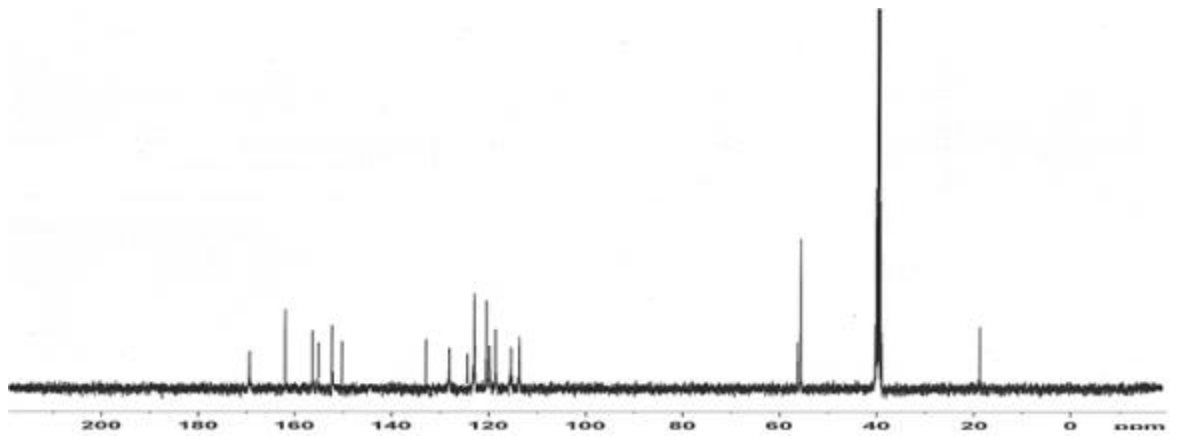
Şekil 4.3. L¹H' in ¹³C-NMR spektrumu



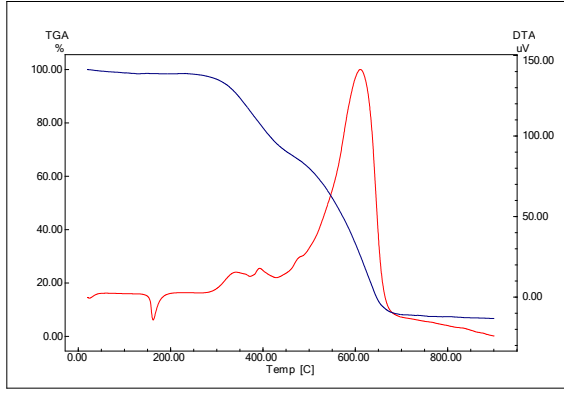
Şekil 4.4. Komplekslerin IR spektrumları



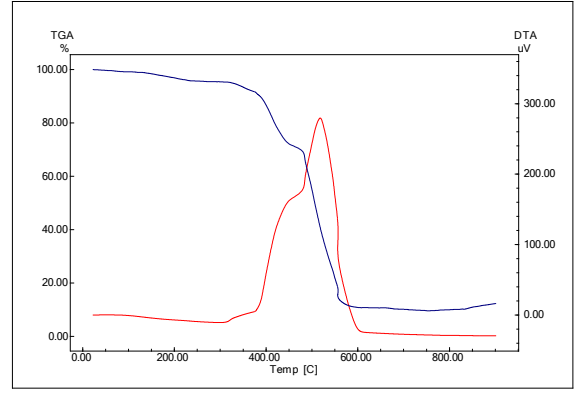
Şekil 4.5. Zn(II) komplekslerin ¹H-NMR spektrumları



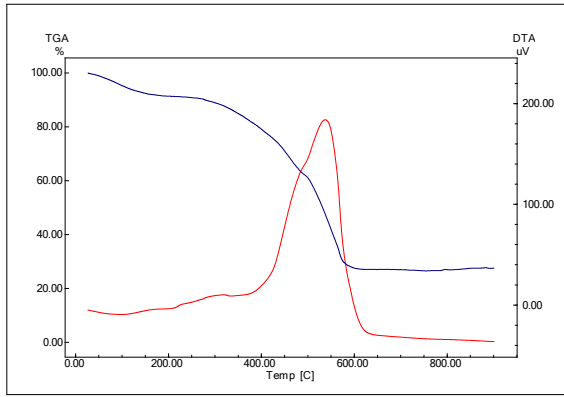
Şekil 4.6. Zn(II) komplekslerin ¹³C-NMR spektrumları



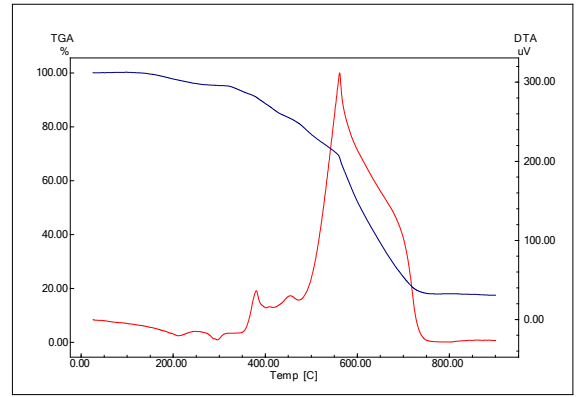
L^1H



CoL^1



CuL^1

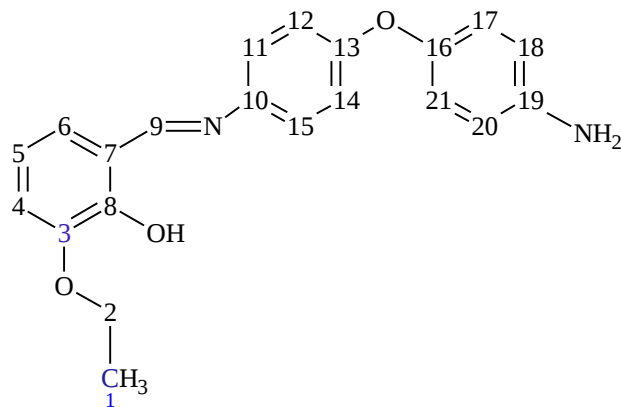


ZnL^1

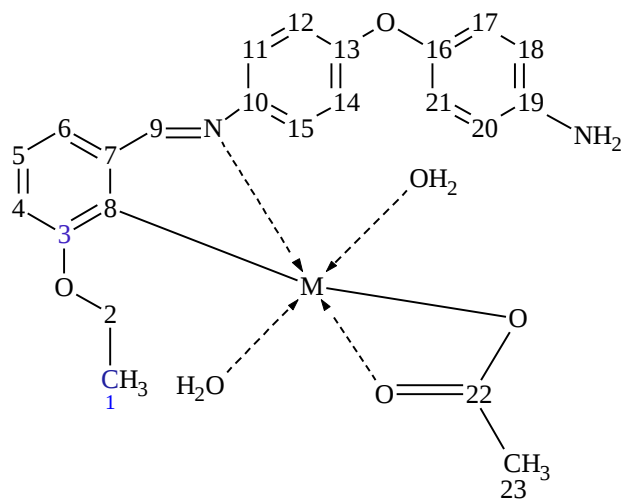
Şekil 4.7. L^1H ligandı ve komplekslerinin TGA ve DTA termogramları

4.2. 2-[(*E*)-{[4-(4-aminophenoxy)phenyl]imino}methyl]-6-ethoxyphenol (L^2H)

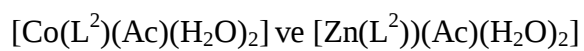
Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu

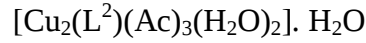
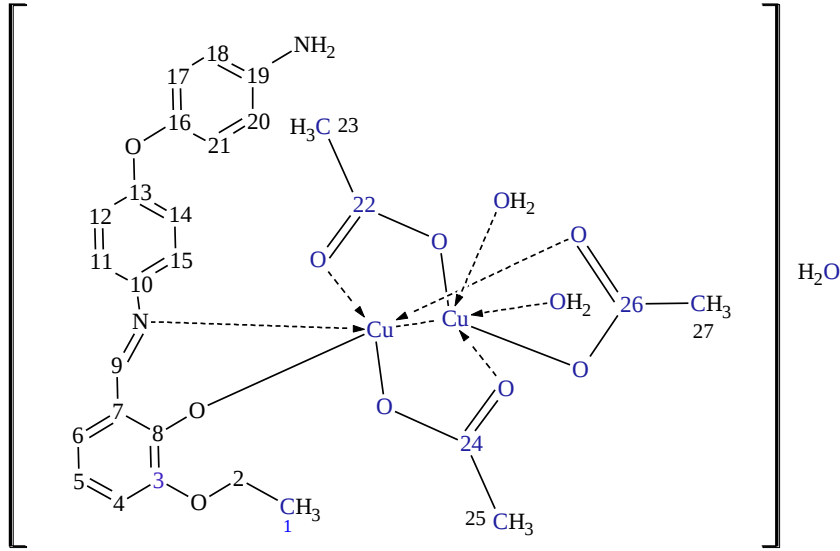


L^2H



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





L^2H ligandının ve komplekslerinin analitik ve fiziksel özellikleri Tablo 4.5’ de verilmiştir.

Tablo 4.5. L^2H ’ ın ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	μ_{eff} (B.M.)	Ver. (%)	Element Analizi, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
L^2H	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$	348.39	Turuncu	—	95	72,40 (72,54)	5,79 (5,22)	8,04 (8,30)
$[\text{Co}(\text{L}^2)(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$	501.39	Kırmızı	4.13	65	55,10 (55.73)	5,23 (5.68)	5,59 (5.86)
$[\text{Cu}_2(\text{L}^2)(\text{Ac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{12}$	705.66	Açık kahve	Dia	68	45.96 (45.69)	4.86 (4.90)	3.97 (3.75)
$[\text{Zn}(\text{L}^2)(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\text{ZnC}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$	507.87	Sarı	Dia	57	54.39 (54.63)	5.16 (4.56)	5.52 (5.80)

L^2H ’ ın KBr’de alınan karakteristik IR pikleri, C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğer pikler ise C=C ve C=O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimleridir. L^2H ligandının IR spektrumunda fenolik –OH grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3436 cm^{-1} ’ de yayvan, azometin grubuna ait C=N gerilme titreşim piki 1614 cm^{-1} ’ de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi zayıf pik halinde 3060 cm^{-1} ’ de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2976 cm^{-1} ’ de, C=C gerilme titreşimi 1571 cm^{-1} ’ de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1278 cm^{-1} ’ de görülmektedir.

Ayrıca 3300- 3500 cm^{-1} bölgesinde -OH bandının yayvan çıkmasından dolayı $-\text{NH}_2$ ' ye ait gerilme titreşimi net olarak gözlenememiştir [Tablo 4.6.]. Bu bandlar L^2H ligandının oluşum reaksiyonun tamamlandığını desteklemektedir [91]. Bu sonuçlar literatürde verilen değerlerle uyum içerisinde [92].

Tablo 4.6. L^2H ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri

Bileşik	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{AcO})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$
L^2H	3436	—	—	1614	1278
$[\text{Co}(\text{L}^2)(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$	—	3300-3500	1541	1604	1321
$[\text{Cu}_2(\text{L}^2)(\text{Ac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	3300-3500	1543	1606	1320
$[\text{Zn}(\text{L}^2)(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$	—	3300-3500	1542	1607	1324

L^2H ligandının Co^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin KBr ' de alınan IR spektrumlarında dikkate değer en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N gerilme titreşiminde ve fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Liganda imin varlığını gösteren ve 1614 cm^{-1} ' de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu sırasında $1604\text{-}1607 \text{ cm}^{-1}$ düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir [93]. Buna ilave olarak ligandda 1278 cm^{-1} ' de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda zayıflayarak yada omuz şeklinde başka bir pik içine kayarak $10\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$ kadar yüksek frekans bölgesine kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [94]. Ayrıca $1541\text{-}1543 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki yeni pik metale koordine olmuş asetatın varlığına ve $3300\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pike ek olarak $1635\text{-}1655 \text{ cm}^{-1}$ 'de çıkan yeni pik komplekslerde metale koordine olmuş suyun varlığına işaret etmektedir [95].

L^2H ligandının DMSO-d_6 ' da alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 13.45 ppm ' de gözlenen bir protonluk singlet H_8 protonuna aittir. Ayrıca 8.87 ppm ' de de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıda bulunan azometin (H_9) protonuna aittir [96]. H_1 ($-\text{CH}_3$) protonuna ait pik 1.33 ppm ' de, H_2 ($-\text{O-CH}_2$) protonuna ait pik 4.05 ppm ' de ve aromatik halkaya ait protonlar ise multipler olarak $6.73\text{-}7.47 \text{ ppm}$ ' de gözlenmiştir [97]. Ayrıca spektrumda 6.36 ppm ' deki iki protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma

yapıda bulunan para konumundaki amin (-NH₂) protonuna aittir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ile uyum halindedir.

L²H çinko kompleksinin DMSO-d₆ da alınan ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında, orto konumundaki -OH' a ait singletin kaybolduğu ve liganda da 8.87 ppm' de gözlenen H₉' a ait singlet çinko kompleksinde 8.50 ppm' de tek protonluk singlet olarak gözlenmiştir. Bunlar koordinasyon merkezlerinin azometin azotu ve fenol oksijeni üzerinden olduğunu göstermektedir [98]. Aromatik protonların kimyasal kayma değerleri hemen hemen ligandinkine benzer bölgede ortaya çıkmıştır [Tablo 4.7.].

Tablo 4.7. (L²H) ligandı ve Zn⁺² kompleksinin ¹H-NMR spektrum verileri

Bileşik	$\delta(-\text{OH})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{AcO})$	$\delta(\text{CH}=\text{N})$	$\delta(\text{Arom-H})$
L ² H	13.45 (s, 1H)	6.36(s, 2H)	—	8.87 (s, 1H)	7.47-6.73 (m, 11H)
[Zn(L ²)(Ac)(H ₂ O) ₂]	—	6.23(s, 2H)	3.42 (s, 6H)	8.50 (s, 1H)	6.98-6.76 (m, 11H)

L²H ligandının DMSO-d₆' da alınan ¹³C-NMR spektrum değerleri ligandın yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. ¹³C-NMR spektrumunda C₈ ve C₁₀ karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 144.34 ve 145.94 ppm' de gözlenmiştir. 162.26 ppm' de gözlenen rezonans azometin grubu (C₉) karbonuna aittir [99]. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 115.10-158.46 ppm' de gözlenmiştir.

L²H ligandının çinko kompleksinin DMSO-d₆' da alınan ¹³C-NMR spektrumunda azometin karbonu (C₉) 169.46 ppm' de ve *p*- konumundaki azot atomunun bağlı olduğu karbon (C₁₀) 144.19 ppm' de gözlenmiştir. Bu karbonun yaklaşık 1-2 ppm yüksek alana kayması, çinkonun azometin grubunun azot atomu ile şelat oluşturmasından kaynaklanır. Ayrıca fenolik -OH' ın bağlı bulunduğu karbon (C₈) liganda 144.34 ppm' de gözlenirken çinko kompleksinde bu karbon daha düşük alanda (156.42 ppm) gözlenmiştir. Buda kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin çinko iyonu ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [100]. Diğer gruplara ait karbonların kimyasal kayma değerleri hemen hemen ligandıkı ile aynı bölgede gözlenmiştir [Tablo 4.8.].

Tablo 4.8. (L^2H) ligandı ve Zn^{+2} kompleksinin ^{13}C -NMR spektrum verileri

Bileşik	$\delta(\underline{C}-OH)$	$\delta(\underline{CH}=N)$	$\delta(Arom-\underline{C})$	$\delta(O-\underline{CH}_2)$	$\delta(C=O)_{AcO}$	$\delta(-CH_3)_{AcO}$
L^2H	144.34	162.26	115.10-158.46	64.34	—	—
$[Zn(L^2)(Ac)(H_2O)_2]$	156.42	169.46	113.74-162.05	63.68	162.05	15.20

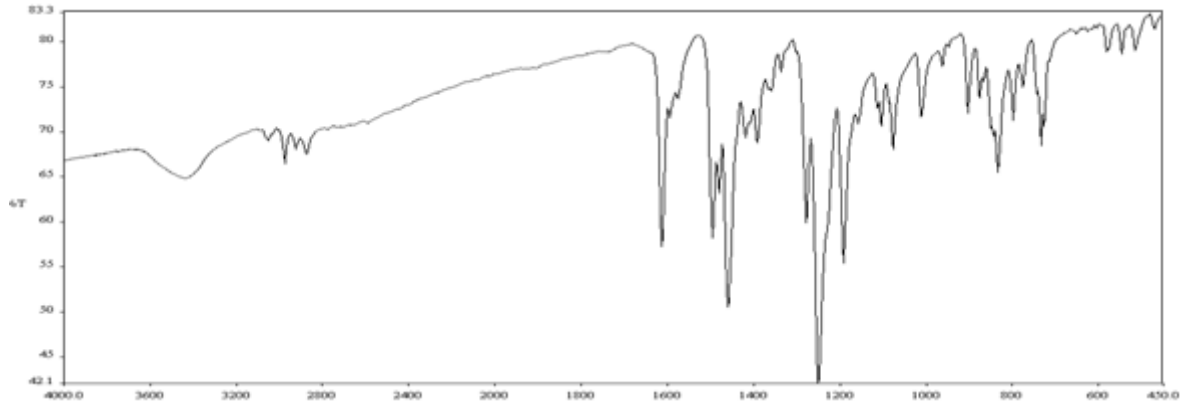
L^2H ligandının DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon (UV- Vis) spektrumu incelendiğinde 300-400 nm aralığında bir kısım bandlar gözlenmiştir. Bu bandlar aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. 335 nm’ de gözlenen band azometin ($CH=N$) grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçiştir [101].

L^2H ligandının Co^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. Ligand da 332 nm’ de gözlenen imin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında küçük dalga boyuna (306- 326 nm) kaymıştır. Bu kaymalar $CH=N$ grubu ile metal iyonları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Yani imin grubunun azot atomu, metal iyonları ile koordinasyonda yer almıştır. Komplekslerde 402-412 nm’ de ortaya çıkan yeni bandlar, yük transfer geçişlerini göstermektedir [102]. 10^{-5} - 10^{-4} M gibi düşük konsantrasyonlarda 500-1000 nm aralığında gözlenmesi beklenen $d-d$ geçişleri belirlenememiştir. Daha yüksek konsantrasyonda (10^{-2} M) alınan spektrumlarda ise bu geçişler zayıf olarak gözlenmiştir. Co^{+2} kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 663 nm’ de gözlenmiştir. Cu^{+2} kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 537 nm’ de gözlenmiştir. Zn^{+2} kompleksinin d^{10} yapısında olmasının yanı sıra elektronik absorpsiyon spektrumunda 412 nm’ de gözlenen band yük transfer geçişlerine yorumlanmıştır ve daha büyük dalga boyunda çinko kompleksi için absorpsiyon bandlarına rastlanmamıştır [103].

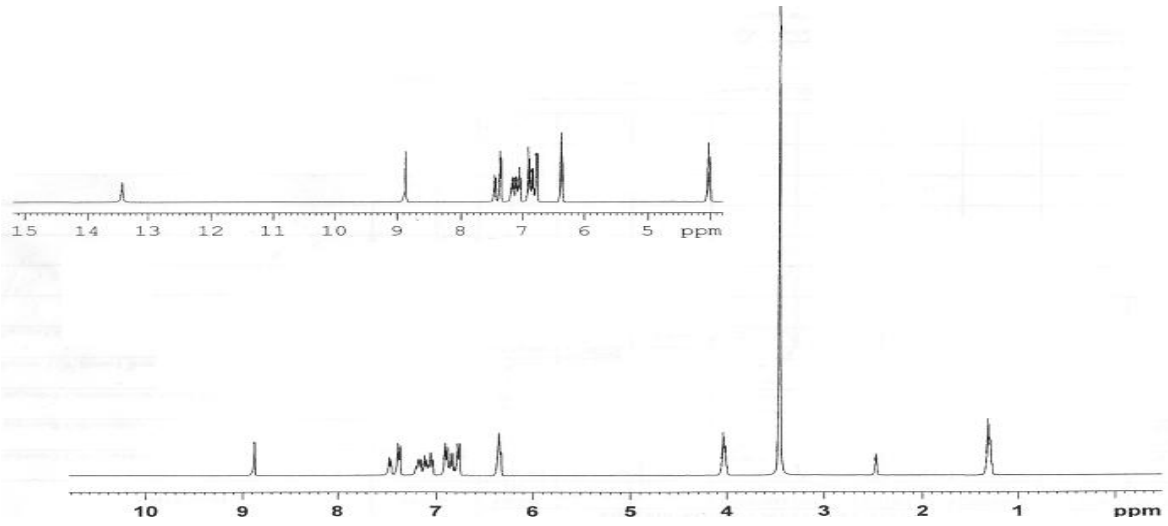
L^2H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları L^1H ligandının Co^{+2} ve Zn^{+2} tuzları ile metal:ligand oranı 1:1 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca yapıda 2 mol koordinasyon suyu ve 1 mol asetat iyonunun da olduğu görülmektedir. Cu^{+2} tuzu için ise metal:ligand oranı 2:1 olacak şekilde ürün oluşturduğunu göstermekte ve ayrıca yapıda 2 mol koordinasyon suyu, 1 mol kristal suyu ve 3 mol de asetat iyonunun olduğu görülmektedir [95,105]

L^2H ligandının komplekslerinin ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri Co^{+2} için 4.13 B.M. olup 3 elektrona eşdeğer paramagnetik, Zn^{+2} ve Cu^{+2} komplekslerinin ise diamagnetik olduğunu göstermektedir. $Co(II)$ ve $Zn(II)$ komplekslerinin altı koordineli olduğu belirlenmiştir. $Cu(II)$ kompleksinin ölçülen magnetik moment değeri ($\mu_{eff} = 0$ B.M) dimerleşmenin meydana geldiğini ve bakır-bakır etkileşmesinin olduğunu göstermektedir[69].

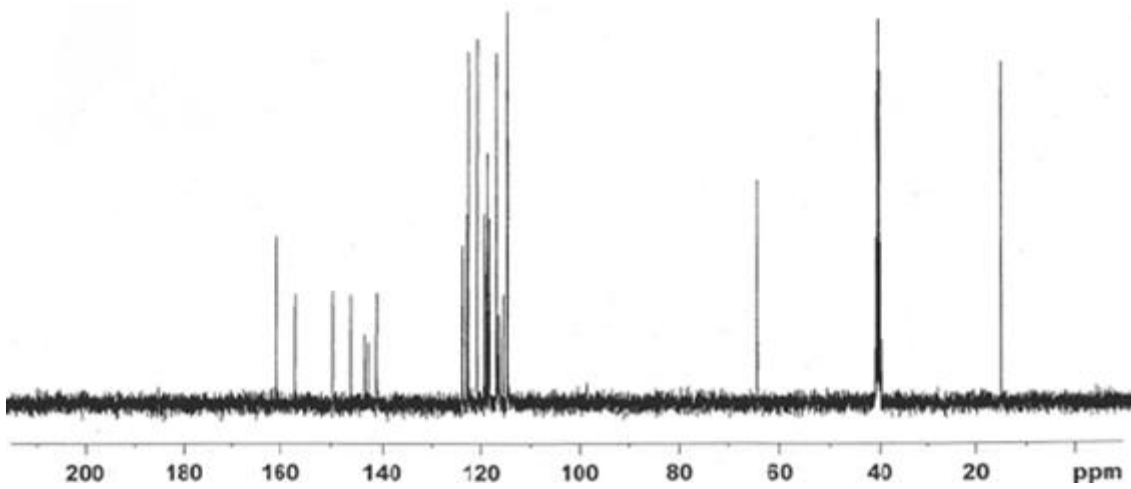
Komplekslerin yapılan termogravimetrik çalışmaları sonucunda $[Co(L^2)(Ac)(H_2O)_2]$ ve $[Zn(L^2)(Ac)(H_2O)_2]$ kompleksinde 2 mol koordinasyon suyu, $[Cu_2(L^2)(Ac)_3(H_2O)_2].H_2O$ kompleksinde ise 2 mol koordinasyon suyu ve 1 mol de kristal su molekülünün olduğu bulunmuştur. $[Co(L^2)(Ac)(H_2O)_2]$ kompleksinde 25-340°C arasında % 4.50'lik kayıp 2 mol koordinasyon suyu molekülüne karşılık gelmektedir. $[Zn(L^2)(Ac)(H_2O)_2]$ kompleksinde 25- 335°C arasında % 5.10'lik kayıp 2 mol koordinasyon suyu molekülüne karşılık gelmektedir. $[Cu_2(L^2)(Ac)_3(H_2O)_2].H_2O$ kompleksinde 25- 110°C arasında % 2.65'lik kayıp 1 mol kristal suyu ve 110- 340°C arasında % 5.35'lik kayıp ise 2 mol koordinasyon suyu molekülüne karşılık gelmektedir [104].



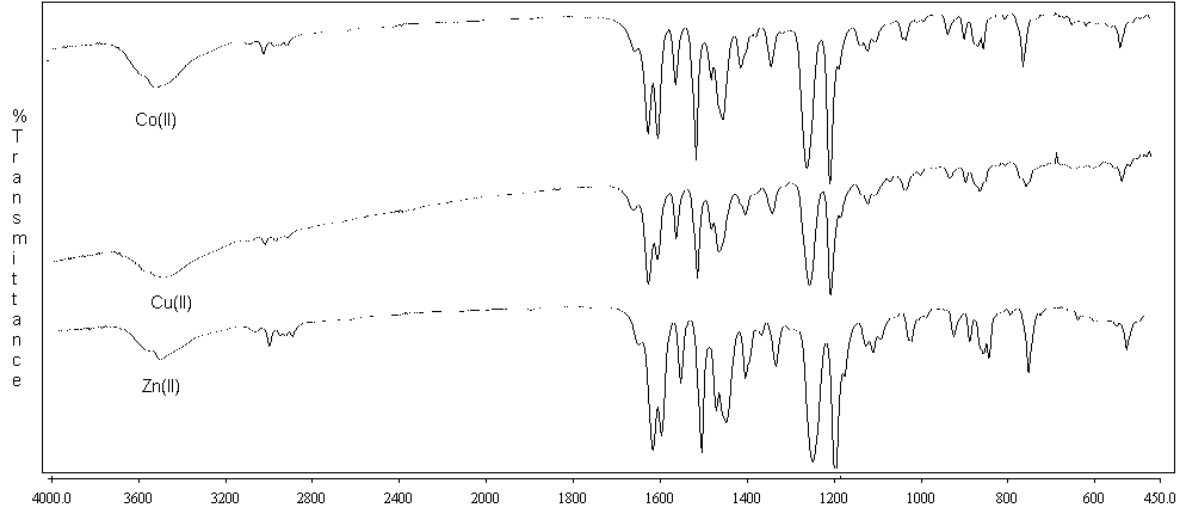
Şekil 4.8. L²H' in IR spektrumu



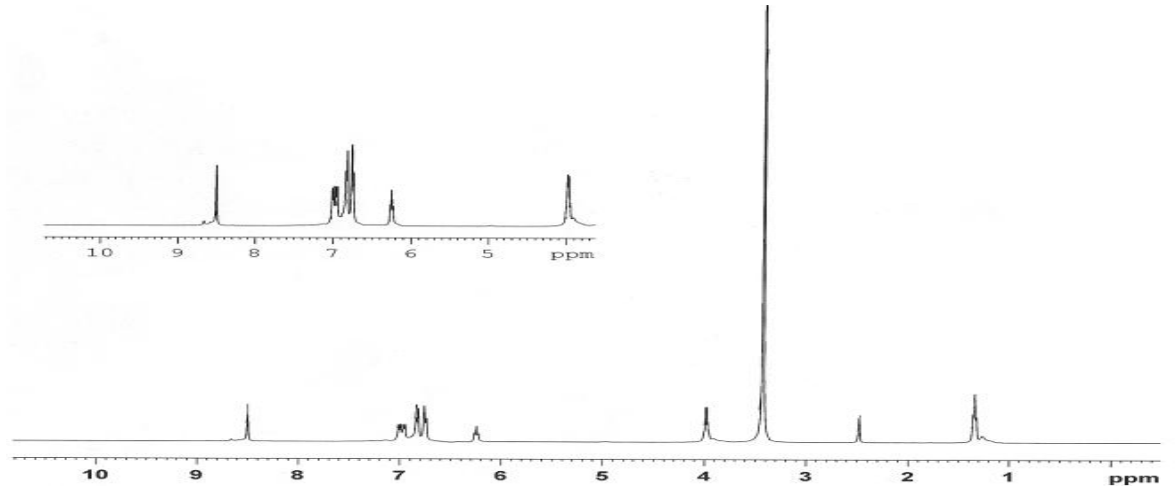
Şekil 4.9. L²H'ın ¹H-NMR spektrumu



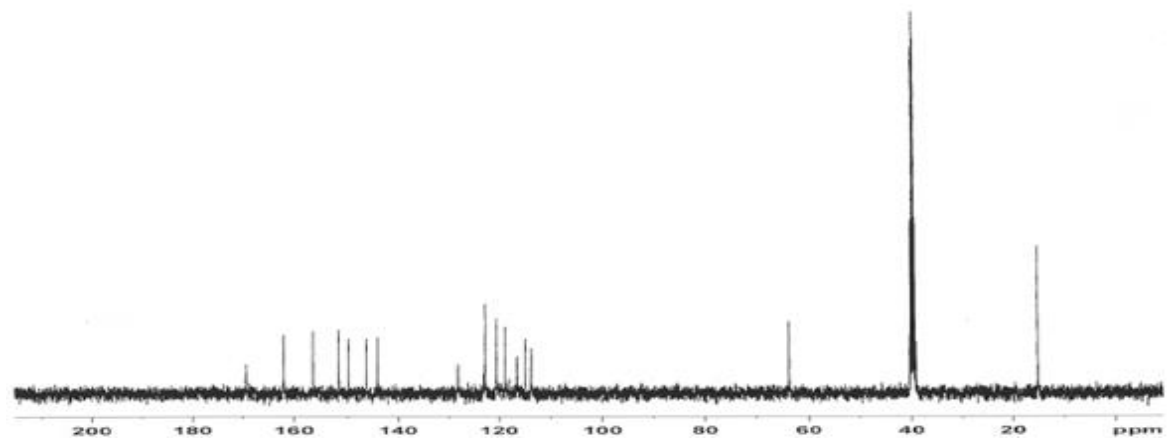
Şekil 4.10. L²H' in ¹³C-NMR spektrumu



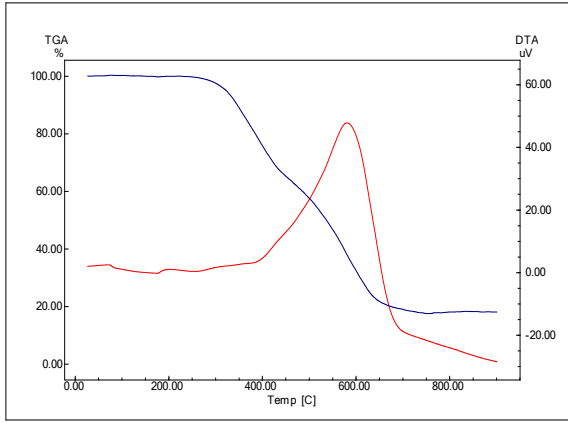
Şekil 4.11. Komplekslerin IR spektrumları



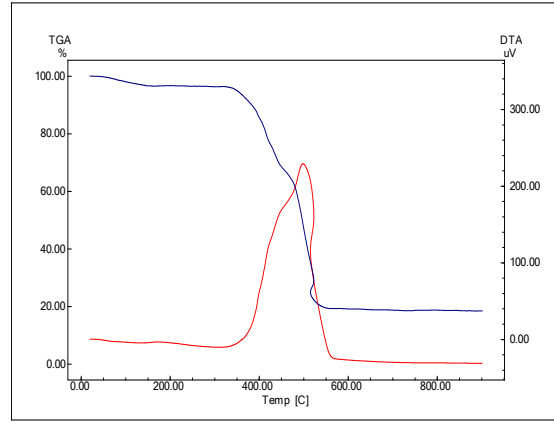
Şekil 4.12. Zn(II) komplekslerin ¹H-NMR spektrumları



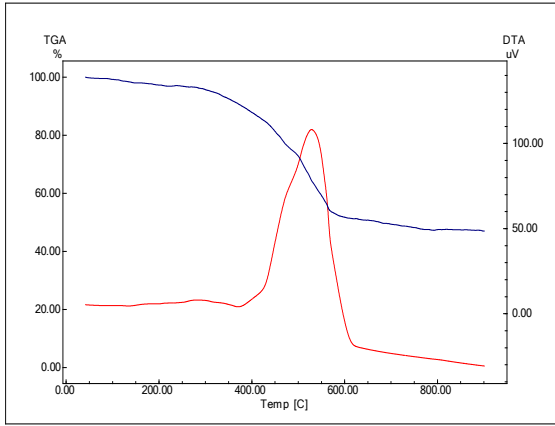
Şekil 4.13. Zn(II) komplekslerin ¹³C-NMR spektrumları



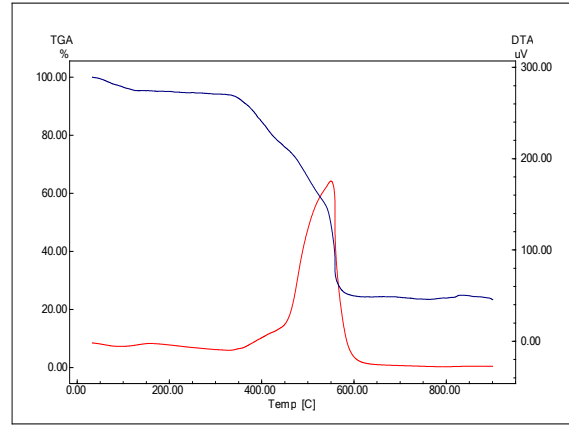
L^2H



CoL^2



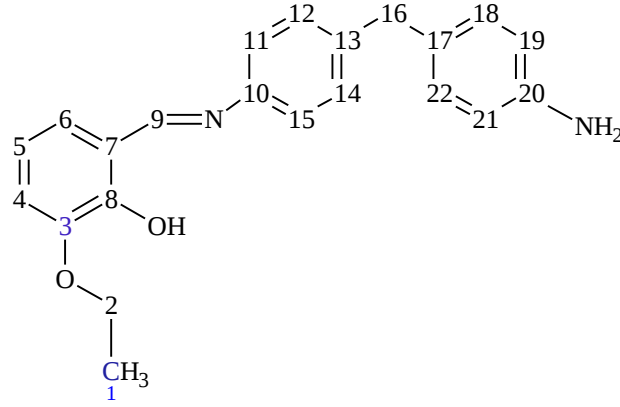
CuL^2



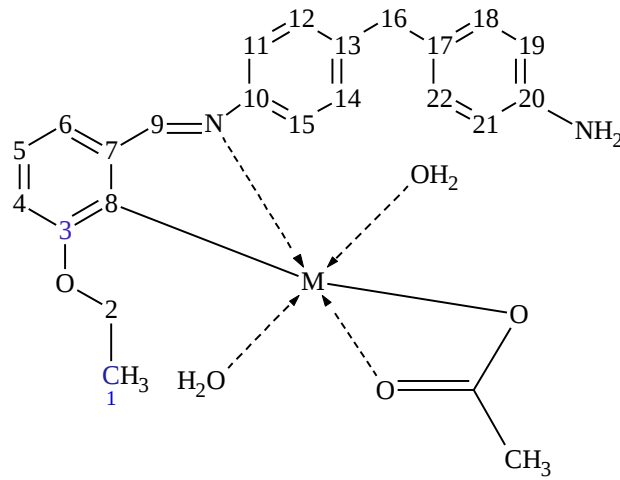
ZnL^2

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

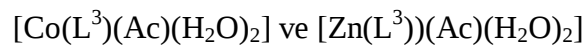
4.3. 2-[(*E*)-{4-(4-aminobenzyl)phenyl}imino}methyl]-6-ethoxyphenol (L³H) Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu

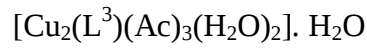
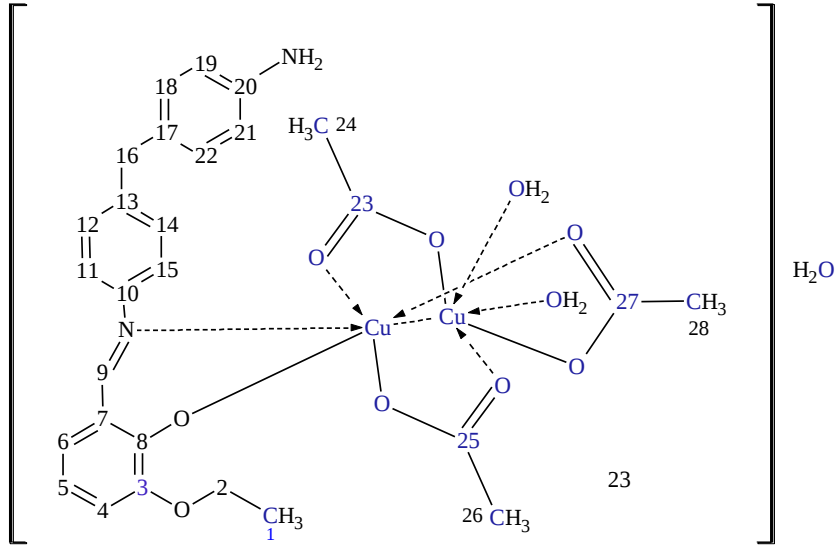


L³H



M = Co⁺² ve Zn⁺²





L^3H ligandının ve komplekslerinin analitik ve fiziksel özellikleri Tablo 4.9’ da verilmiştir.

Tablo 4.9. Ligand ve komplekslerin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	μ_{eff} (B.M.)	Ver. (%)	Element Analizi, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
L^3H	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	346.42	Turuncu	—	92	76,28 (76,24)	6,40 (6,02)	8.09 (8,30)
$[\text{Co}(\text{L}^3)(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\text{CoC}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$	499.42	Kırmızı	3.97	64	57.72 (57.48)	5,65 (5.48)	5,61 (5.74)
$[\text{Cu}_2(\text{L}^3)(\text{Ac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{11}$	703.68	Açık kahve	Dia	65	47.79 (47.42)	5.16 (5.65)	3.98 (3.68)
$[\text{Zn}(\text{L}^3)(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\text{ZnC}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$	505.90	Sarı	Dia	57	56.98 (57.32)	5.58 (5.78)	5.54 (5.95)

L^3H ’ ın KBr’de alınan karakteristik IR pikleri, C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğer pikler ise C=C ve C=O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimleridir. L^3H ligandının IR spektrumunda fenolik –OH grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3435 cm^{-1} ‘ de yayvan, azometin grubuna ait C=N gerilme titreşim piki 1615 cm^{-1} ‘ de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi zayıf pik halinde 3059 cm^{-1} ‘ de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2977 cm^{-1} ‘ de, C=C gerilme titreşimi 1571 cm^{-1} ‘ de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1273 cm^{-1} ‘ de görülmektedir.

Ayrıca 3300- 3500 cm^{-1} bölgesinde -OH bandının yayvan çıkmasından dolayı $-\text{NH}_2$ ' ye ait gerilme titreşimi net olarak gözlenememiştir [Tablo 4.10.]. Bu bandlar L^3H ligandının oluşum reaksiyonun tamamlandığını desteklemektedir [91]. Bu sonuçlar literatürde verilen değerlerle uyum içerisinde [92].

Tablo 4.10. L^3H ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri

Bileşik	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{AcO})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$
L^3H	3435	—	—	1615	1273
$[\text{Co}(\text{L}^3)(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$	—	3300-3500	1541	1607	1319
$[\text{Cu}_2(\text{L}^3)(\text{Ac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	3300-3500	1543	1611	1383
$[\text{Zn}(\text{L}^3)(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$	—	3300-3500	1542	1613	1326

L^3H ligandının Co^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin KBr ' de alınan IR spektrumlarında dikkate değer en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N gerilme titreşiminde ve fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Liganda imin varlığını gösteren ve 1615 cm^{-1} ' de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu sırasında $1607\text{-}1613 \text{ cm}^{-1}$ düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir [93]. Buna ilave olarak ligandda 1273 cm^{-1} ' de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda zayıflayarak yada omuz şeklinde başka bir pik içine kayarak $10\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$ kadar yüksek frekans bölgesine kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [94]. Ayrıca $1541\text{-}1543 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki yeni pik metale koordine olmuş asetatın varlığına ve $3300\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pike ek olarak $1635\text{-}1655 \text{ cm}^{-1}$ 'de çıkan yeni pik komplekslerde metale koordine olmuş suyun varlığına işaret etmektedir [95].

L^3H ligandının DMSO-d_6 ' da alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 13.38 ppm ' de gözlenen bir protonluk singlet H_8 protonuna aittir. Ayrıca $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8.90 ppm ' de de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıda bulunan azometin (H_9) protonuna aittir [96]. H_1 ($-\text{CH}_3$) protonuna ait tekli pik 1.31 ppm ' de, H_2 ($-\text{CH}_2$) protonuna ait tekli pik 4.04 ppm ' de ve aromatik halkaya ait protonlar ise multipler olarak $7.08\text{-}7.32 \text{ ppm}$ ' de gözlenmiştir [97]. Ayrıca spektrumda 6.48 ppm ' deki iki protonluk singlet olarak

gözlenen kimyasal kayma yapıda bulunan para konumundaki amin (-NH₂) protonuna aittir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ile uyum halindedir.

L³H çinko kompleksinin DMSO-d₆ da alınan ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında, orto konumundaki -OH' a ait singletin kaybolduğu ve liganda da 8.90 ppm' de gözlenen H₉' a ait singlet çinko kompleksinde 8.64 ppm' de tek protonluk singlet olarak gözlenmiştir. Bunlar koordinasyon merkezlerinin azometin azotu ve fenol oksijeni üzerinden olduğunu göstermektedir [98]. Aromatik protonların kimyasal kayma değerleri hemen hemen ligandinkine benzer bölgede ortaya çıkmıştır [Tablo 4.11.].

Tablo 4.11. (L³H) ligandı ve Zn⁺² kompleksinin ¹H-NMR spektrum verileri

Bileşik	$\delta(-\text{OH})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{AcO})$	$\delta(\text{CH}=\text{N})$	$\delta(\text{Arom-H})$
L ³ H	13.38 (s, 1H)	6.48(s, 2H)	—	8.90 (s, 1H)	7.32-7.08 (m, 11H)
[Zn(L ³)(Ac)(H ₂ O) ₂]	—	6.30(s, 2H)	3.42 (s, 6H)	8.64 (s, 1H)	7.08-6.76 (m, 11H)

L³H ligandının DMSO-d₆' da alınan ¹³C-NMR spektrum değerleri ligandın yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. ¹³C-NMR spektrumunda C₈ ve C₁₀ karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 151.12 ve 147.27 ppm' de gözlenmiştir. 163.40 ppm' de gözlenen rezonans azometin grubu (C₉) karbonuna aittir [99]. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 114.33-151.12 ppm' de gözlenmiştir.

L³H ligandının çinko kompleksinin DMSO-d₆' da alınan ¹³C-NMR spektrumunda azometin karbonu (C₉) 169.26 ppm' de ve *p*- konumundaki azot atomunun bağlı olduğu karbon (C₁₀) 146.08 ppm' de gözlenmiştir. Bu karbonun yaklaşık 1-2 ppm yüksek alana kayması, çinkonun azometin grubunun azot atomu ile şelat oluşturmamasından kaynaklanır. Ayrıca fenolik -OH' ın bağlı bulunduğu karbon (C₈) ligandda 151.12 ppm' de gözlenirken çinko kompleksinde bu karbon daha düşük alanda (162.06 ppm) gözlenmiştir. Buda kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin çinko iyonu ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [100]. Diğer gruplara ait karbonların kimyasal kayma değerleri hemen hemen ligandınki ile aynı bölgede gözlenmiştir.

Tablo 4.12. (L^3H) ligandı ve Zn^{+2} kompleksinin ^{13}C -NMR spektrum verileri

Bileşik	$\delta(\underline{C}-OH)$	$\delta(\underline{CH}=N)$	$\delta(Arom-\underline{C})$	$\delta(O-\underline{CH}_2)$	$\delta(C=O)_{AcO}$	$\delta(-CH_3)_{AcO}$
L^3H	151.12	163.40	114.33-151.12	64.36	—	—
$[Zn(L^3)(Ac)(H_2O)_2]$	162.06	169.26	113.89-162.06	63.67	162.06	15.15

L^3H ligandının DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon (UV- Vis) spektrumu incelendiğinde 300-400 nm aralığında bir kısım bandlar gözlenmiştir. Bu bandlar aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. 322 nm’ de gözlenen band azometin ($CH=N$) grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçiştir [101].

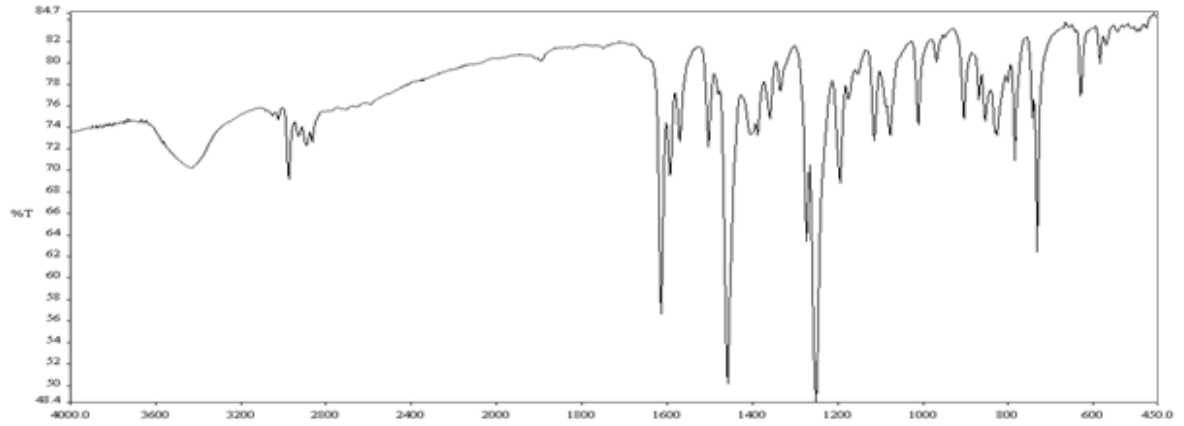
L^3H ligandının Co^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. Ligand da 322 nm’ de gözlenen imin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında küçük dalga boyuna (308- 326 nm) kaymıştır. Bu kaymalar $CH=N$ grubu ile metal iyonları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Yani imin grubunun azot atomu, metal iyonları ile koordinasyonda yer almıştır. Komplekslerde 405-415 nm’ de ortaya çıkan yeni bandlar, yük transfer geçişlerini göstermektedir [102]. 10^{-5} - 10^{-4} M gibi düşük konsantrasyonlarda 500-1000 nm aralığında gözlenmesi beklenen $d-d$ geçişleri belirlenememiştir. Daha yüksek konsantrasyonda (10^{-2} M) alınan spektrumlarda ise bu geçişler zayıf olarak gözlenmiştir. Co^{+2} kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 674 nm’ de gözlenmiştir. Cu^{+2} kompleksinin elektronik absorpsiyon bandı 537 nm’ de gözlenmiştir. Zn^{+2} kompleksinin d^{10} yapısında olmasının yanı sıra elektronik absorpsiyon spektrumunda 415 nm’ de gözlenen band yük transfer geçişlerine yorumlanmıştır ve daha büyük dalga boyunda çinko kompleksi için absorpsiyon bandlarına rastlanmamıştır [103].

L^3H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları L^3H ligandının Co^{+2} ve Zn^{+2} tuzları ile metal:ligand oranı 1:1 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca yapıda 2 mol koordinasyon suyu ve 1 mol asetat iyonunun da olduğu görülmektedir. Cu^{+2} tuzu için ise metal:ligand oranı 2:1 olacak şekilde ürün oluşturduğunu göstermekte ve ayrıca yapıda 2 mol koordinasyon suyu, 1 mol kristal suyu ve 3 mol de asetat iyonunun olduğu görülmektedir [95,105]

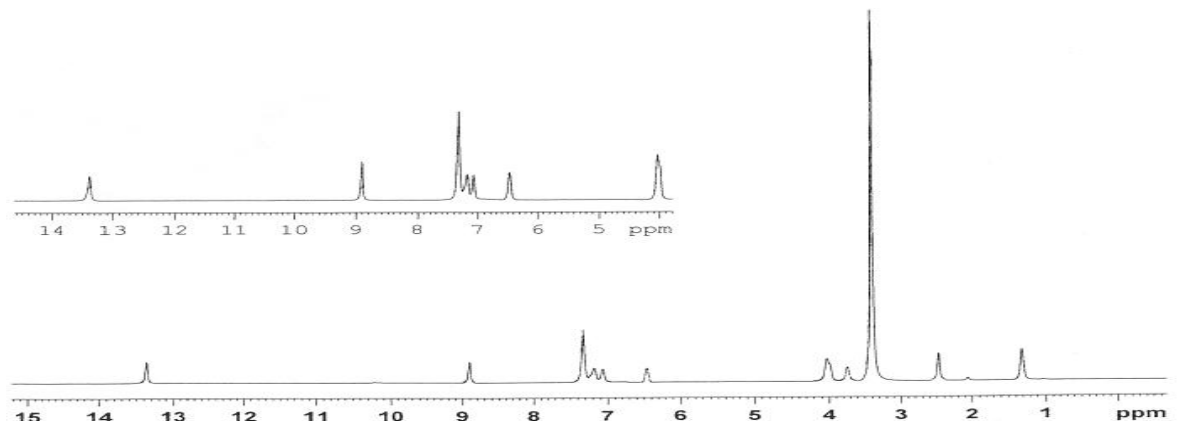
L^3H ligandının komplekslerinin ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri Co^{+2} için 4.02 B.M. olup 3 elektrona eşdeğer paramagnetik, Zn^{+2} ve Cu^{+2} komplekslerinin ise

diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin altı koordineli olduğu belirlenmiştir. Cu(II) kompleksinin ölçülen magnetik moment değeri ($\mu_{\text{eff}} = 0 \text{ B.M}$) dimerleşmenin meydana geldiğini ve bakır-bakır etkileşmesinin olduğunu göstermektedir[69].

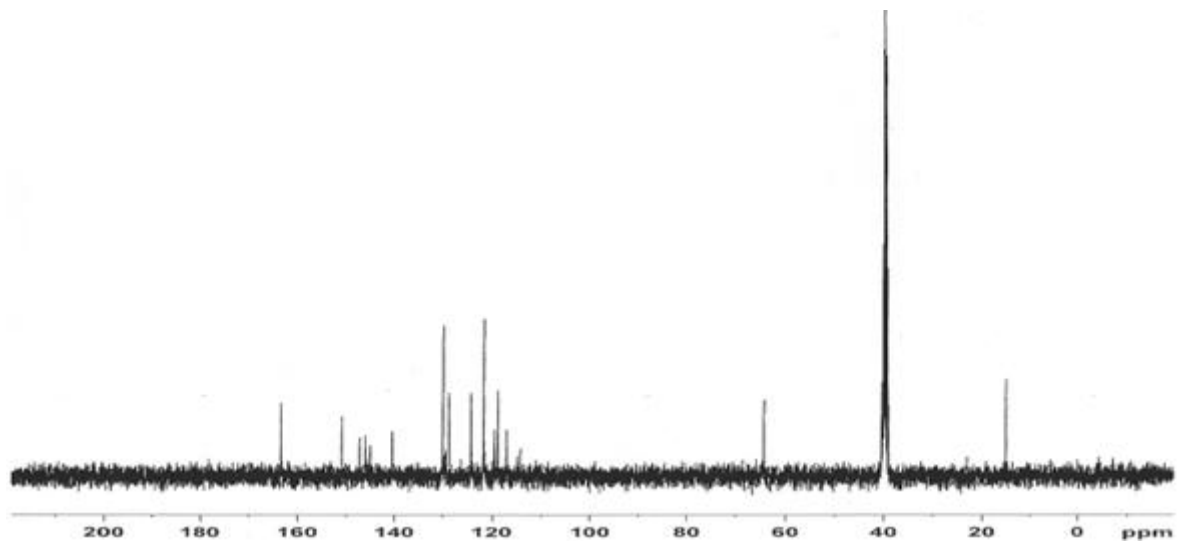
Komplekslerin yapılan termogravimetrik çalışmaları sonucunda $[\text{Co}(\text{L}^3)(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Zn}(\text{L}^3)(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinde 2 mol koordinasyon suyu, $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)(\text{Ac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinde ise 2 mol koordinasyon suyu ve 1 mol de hidrate su molekülünün olduğu bulunmuştur. $[\text{Co}(\text{L}^3)(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinde 25- 360 °C arasında % 4.35’lik kayıp 2 mol koordinasyon suyu molekülüne karşılık gelmektedir. $[\text{Zn}(\text{L}^3)(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinde 25-360 °C arasında % 5.20’lik kayıp 2 mol koordinasyon suyu molekülüne karşılık gelmektedir. $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)(\text{Ac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 25- 115 °C arasında % 2.55’lik kayıp 1 mol kristal suyu ve 115- 375 °C arasında % 5.65’lik kayıp ise 2 mol koordinasyon suyu molekülüne karşılık gelmektedir [104].



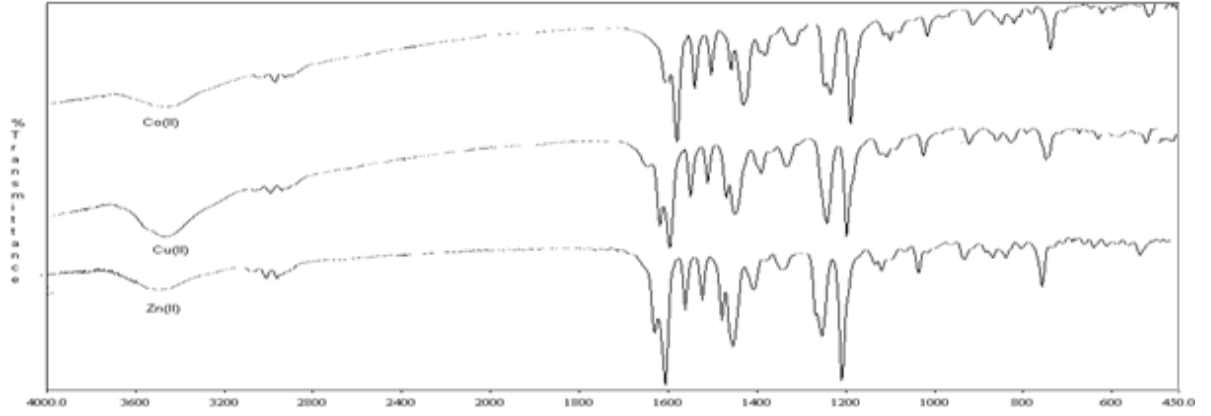
Şekil 4.15. L^3H^+ in IR spektrumu



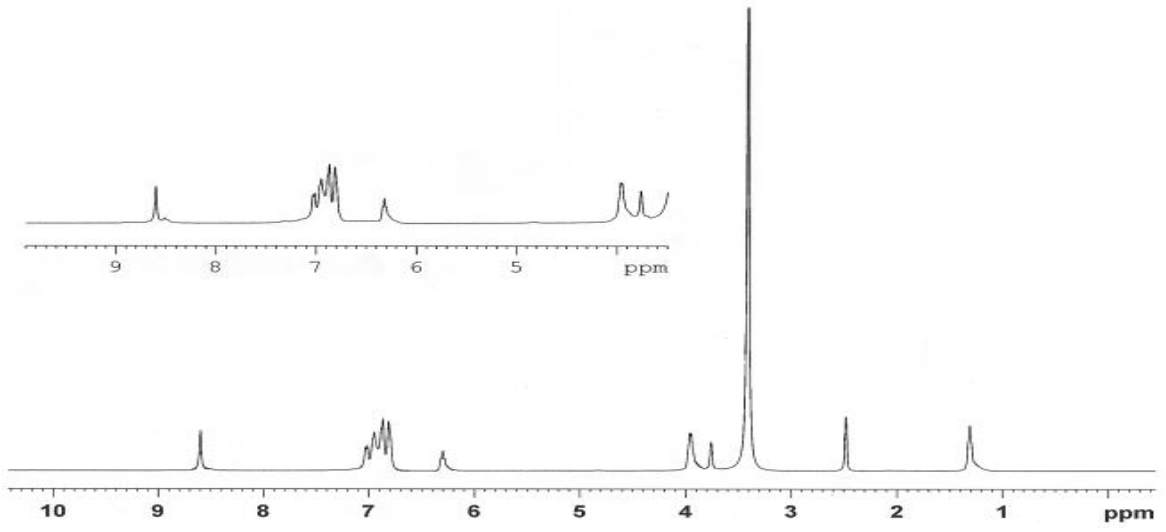
Şekil 4.16. L^3H^+ 1H -NMR spektrumu



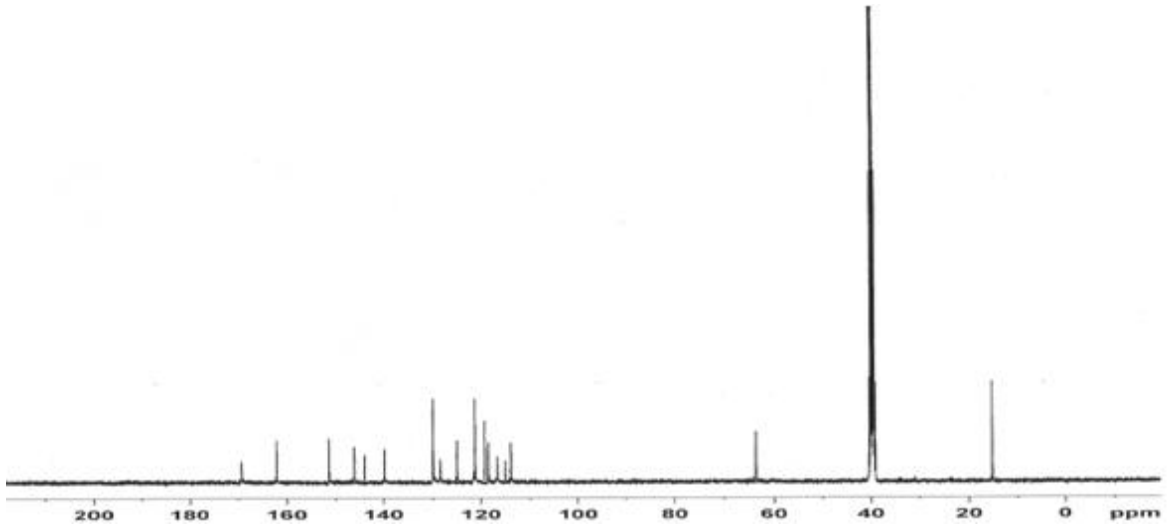
Şekil 4.17. L^3H^+ ^{13}C -NMR spektrumu



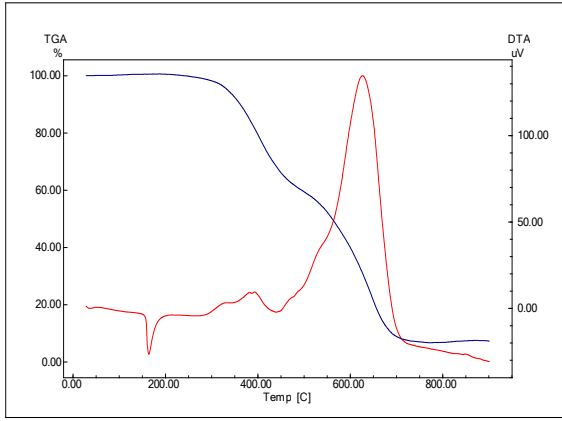
Şekil 4.18. Komplekslerin IR spektrumları



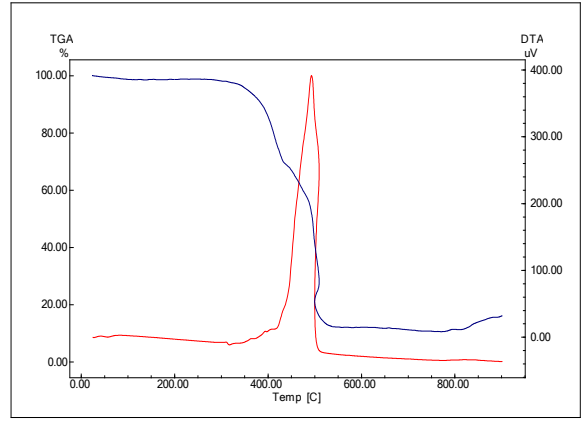
Şekil 4.19. Zn(L) komplekslerin ¹H-NMR spektrumları



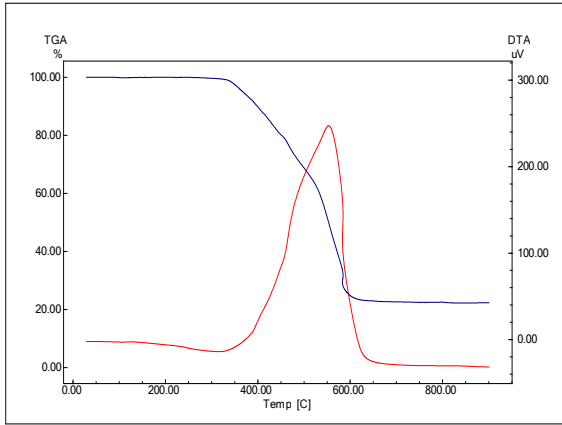
Şekil 4.20. Zn(L) komplekslerin ¹³C-NMR spektrumları



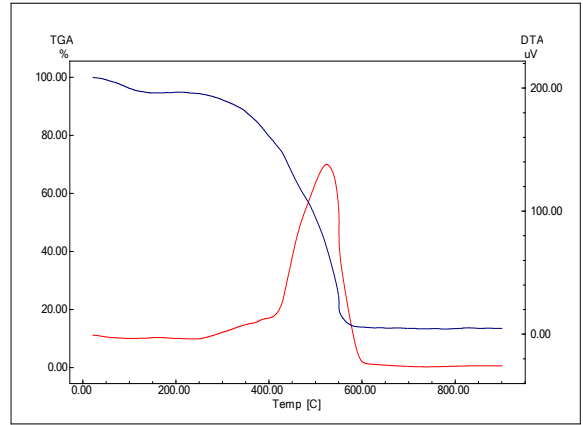
L^3H



CoL^3



CuL^3



ZnL^3

Şekil 4.21. L^3H ligandı ve komplekslerinin TGA ve DTA termogramları

5. SONUÇLAR

Sonuç olarak, bu çalışmada 3-metoksisalisilaldehit ile 4,4-diaminodifenileter'in reaksiyonundan 2-[(*E*)-{[4-(4-aminophenoxy)phenyl]imino}methyl]-6-methoxyphenol (L^1H), 3-etoksisalisilaldehit ile 4,4-diaminodifenileter'in reaksiyonundan 2-[(*E*)-{[4-(4-aminophenoxy)phenyl]imino}methyl]-6-ethoxyphenol (L^2H) ve 3-etoksisalisilaldehit ile 4-diaminodifenilmetan'ın reaksiyonundan da 2-[(*E*)-{[4-(4-aminobenzyl)phenyl]imino}methyl]-6-ethoxyphenol (L^3H) Schiff bazı ligandları elde edildi. Bu Schiff bazı ligandları ile Co^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} asetatları reaksiyona sokularak 9 farklı kompleks sentezlenmiştir. Elde edilen Schiff bazları ve komplekslerinin yapıları elementel analiz, IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis, manyetik duyarlılık ve termogravimetrik analiz teknikeleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen verilerden $Co(II)$ ve $Zn(II)$ komplekslerinin oktahedral yapıda olduğu, $Cu(II)$ komplekslerinin ise dimerik yapıda ve altı koordineli olduğu görülmüştür. Metal/Ligand oranının $Co(II)$ ve $Zn(II)$ komplekslerinde 1:1 olduğu, $Cu(II)$ kompleksinde ise 2:1 olduğu ve bütün Schiff bazlarının imin yapısındaki azot ve karbonil grubundaki oksijen atomları ile metal atomuna bağlandığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Bekaroğlu, Ö.**, 1972, Koordinasyon Kimyası, İ.Ü. Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul
- [2] **Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y., and Chaghai, H.**, 1987, XXV. International Conference on Coordination Chemistry, Book of Abstract, 663 p
- [3] **Metzler and Snell**, 1952, J. Am. Chem. Soc., 74, 979
- [4] **Pesavento, M. and Soldi, T.**, 1983, *Analys.*, 108, 1128-1134
- [5] **Serindağ, O., Metaller ve Tıbbi Anorganik Kimya**, 2009, II. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Ç-3.
- [6] **Black, D.S.C. and Hartson, A.J.**, 1973, Ligand Design and Synthesis, *Coord. Chem. Rev.*, 9 (3).
- [7] **Li, C.H. and Chang, T.C.**, 1990, Studies on the Thermotropic Liquid-Crystalline Polymer 1. Synthesis and Properties of Polyamide-Azomethine-Ether, *J. Polymer Science Part A-Polymer Chem.*, 28 (13), 3625-3638.
- [8] **Manassen, J.**, 1970, Structure of Cobalt (II) Complexes with Quadridentate Schiff Bases in Solution and the Solid State, *Inorg. Chem.*, 9 (4), 966-968.
- [9] **Gaber, M., Issa, R.M., Aly, F.A. and Ayad, M.I.**, 1989, Studies of Ti(IV) and Zr(IV) Chelates with N₂O₂ Schiff Bases of 2-Hydroxy-1-Naphtaldehyde with Aromatic Diamines, *Thermochim. Acta*, 155, 309-316.
- [10] **Tuna, S.**, 2009, Eterik Dioksim ve Aromatik Diamin İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [11] **Kudukjaworska, J.**, 1994, New Platinum(II) Complexes with Schiff Base Ligands, *Trans. Metal Chem.*, 19 (3), 296-298.
- [12] **Chen, D., Martell, A.E. and Sun, Y.Z.**, 1989, New Synthesis Cobalt Schiff Base plexes as Oxygen Carriers, *Inorg. Chem.*, 28 (13), 2647-2652.
- [13] **Al-Quadawi, S. And Salman, S.R.**, 2002, Photocatalytic Degradation of Methyl Orange as a Model Compound. *J. Photoch. Photobio, A* 148 (1-3), 161-168.
- [14] **Correia, I., Pessoa, J.C., Duarte, M.T., da Piedade, M.F.M., Jackush, T., Kiss, T. Castro, M. M. C. A., Geraldes, C. F. G. C., Avecilla, F.**, 2005, Vanadium (IV and V) Complexes of Schiff Bases and Reduced Schiff Bases Derived From The Reaction of Aromatic o-Hydroxyaldehydes and Diamines: Synthesis, Characterization and Solution Studies, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 732-744.
- [15] **Uluçam, G.**, 2005, Yeni Schiff Bazı Ligantlarının ve Çeşitli Metal Komplekslerinin Sentezleri, Doktora Tezi Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

- [16] **Morley, J.**, 1977, Proc. R. Soc. Med., 7, 32.
- [17] **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.
- [18] **Shepard, N.A. and Ticknor, A.A.**, 1916, Researches on Amines the Formation of Schiff Bases from β -Phenylethylamine and their Reduction to Alkyl Derivates of this Amine [Fifth Paper], 38, 381-387.
- [19] **Forman, S.E.**, 1964, Synthesis of Oximes, J. Org. Chem., 29 (11), 3323-3327
- [20] **Öztürk, N.S.**, 1998, Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [21] **Yazıcı, A. ve Karabağ, E.T.**, 1988, Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Araştırılması. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi.
- [22] **Akkuş, Ö.N.**, 1999, Substitüe/Non-substitüe İmin Bileşiklerinin ve Onların Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [23] **Culbertson, J.B.**, 1951, Factors Affecting The Rate of Hydolysis of Ketimines, J. Am. Chem. Soc. 73(10), 4818-4123.
- [24] **Wood, J.K.**, 1903, Hydrolysis, J.Chem. Soc., 83, 568.
- [25] **Cordes, E.H. and Jencks, W.P.**, 1962, Mechanism of Hydrolysis of Schiff Bases Derived from Aliphatic Amines, J. Am. Chem. Soc., 85, 2843.
- [26] **Cordes, E.H. and Jencks, W.P.**, 1962, On Mechanism of Schiff Base Formation and Hydrolysis, J. Am. Chem. Soc., 84(5), 832.
- [27] **Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S.**, 1992, Organik Kimya Güneş Kitabevi (Çeviri Editörü: Uyar,T.), Dördüncü Baskı, Ankara.
- [28] **Tekman, Ş. ve Öner, N.**, 1994, Genel Biyokimya Dersleri.İstanbul Üniversitesi Yayınları,İstanbul.
- [29] **Clark, J.W. and Wilson, A.L.**, 1943, U.S. Pat., 2, 319, 848.
- [30] **Kabas, G.**, 1967, A Novel Condensation Reaction of Alpha-Hydroxy Ketones with Ammonia, J. Org. Cham., 28(4), 1032.
- [31] **Graham Solomons, T.W. and Fryhle, C.B.**, 2002, Organik Kimya, Literatür Yayıncılık Dağıtım, Birinci Baskı, İstanbul.
- [32] **Yalçın,B.**, 1999, N,N'-Bis-(2-Hidroksibenzil)Etilendiaminlerin Bazı Geçiş Metal Katyonları ile Verdikleri Komplekslerin Moleküler Oksijenle Etkileşimi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi.

- [33] **March, J.**, 1972, Advanced Organic Chemistry, Wiley.
- [34] **Kirk, R.E.**, 1954, Othmer, D.F. Encyclopedia Of Chemical Technolog, Vol. 12, ABD.
- [35] **Aydoğan, F., Öcal, N., Turgut, Z., Yolacan, C.**, 2001, Transformations of Aldimines Derived From Pyrrole-2-carbaldehyde. Synthesis of Thiazolidino-fused Compounds, Bull. Korean Chem. Soc. 22,5, 476-480
- [36] **Catanescu, O., Grigoras, M., Colotin, G., Dobreanu, A., Hurduc, N., Simionescu, C. I.**, 2001, Synthesis and characterization of Some Alifatik-aromatic Poly-Schiff bases, Eurpan Polymer Journal 37, 2213-2216.
- [37] **Fernández-G, J.M., del Rio-Portillo, F., Quiroz-García, B., Toscano, R.A., Salcedo, R.**, 2001, The structures of some orto-hydroxy Schiff base ligands, Journal of Molecular structure 561, 197-207.
- [38] **Krygowski, T.M., Woźniak, K., Anulewicz, R., Pawlak, D., Kolodziejcki, W., Grech, E., Szady, A.**, 1997, Through-Resonance Ionic Hydrogen Bonding in 5-Nitro-N-salicylideneethylamine, Journal Physical chemistry A 101, 9399-9404.
- [39] **Harold H. Freedman**, 1961, Intramolecular H-Bonds. I. A Spectroscopic Study of the Hydrogen Bond between Hydroxyl and Nitrogen, J. Am. Chem. Soc.; 83 (13); 2900-2905.
- [40] **Fishwick, B., Griffiths, J., Hill, J.**, 1991, Coupling of Diazonium Ions to Schiff Bases, Journal of Chemical Researh(s) 24-25.
- [41] **Karaer H.**, 1997, Schiff Bazlarına Diazonyum Tuzlarının Kenetlenmesi ile Oluşan Bazı Azo-azometin Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Tekniklerle İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi.
- [42] **Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L. and Minkin, V.I.**, 1993, Ligand Environment and the Structure of Schiff Base Adducts and Tetracoordinated Metal-Chelates, Coord. Chem. Rev., 126 (1-2), 1-69.
- [43] **Gavranic, M., Kaitner, B. And Mestrovic, E.**, 1996, Intramolecular N-H---O Hydrogen Bonding, Quinoid Effect and Partial π -Electron Delocalization in N-Arly Schiff Bases of 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde: the Crystal Structures of Planar N-(Alpha-Naphthyl) and N-(Beta-Naphthyl)-2-Oxy-1-Naphthalimine, J. Chem. Crystallogr., 26(1), 23-28
- [44] **Freedman, H.H.**, 1961, Intramolecular H-Bonds I. A Spectroscopic Study of the Hydrogen Bond Between Hydroxyl and Nitrogen, J. Am. Chem. Soc., 2900-2905
- [45] **Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Atakol, O. And Köseoğlu, F.**, 1991, Potentiometric Investigations of Intramolecular 9-Membered and 10-Membered Ring Hydrogen Bonds Observed in Schiff Bases, Anal. Chim. Acta., 249(2), 427-431

- [46] **Matijevic-Sosa, J., Vinkovic, M. ve Vikić-Topić, D.**, 2006, *Croatica Chemica Acta*, 79, 489-495.
- [47] **Helmut, S.**, 1976, *Metal Ions in Biological Systems*, Marcel Dekker Inc., New York, 5, 2-50 p.
- [48] **Metzler, C.M., Cahil, A. and Metzler, D.E.**, 1980, *J. Am. Chem. Soc.*, 102(19), 6075-6082.
- [49] **Murthy, A.S.N. and Reddy, A.R.**, 1981, *Proc. Indian Acad. Chem. Sci.*, 90, 519
- [50] **Ansell, B.A.**, 1982, *Drug treatment of the Rheumatic Diseases*. 2nd Edn., ADIS Health Science, Sydney, 186 p
- [51] **Burger, K.**, 1973, *Organic Reagents in Metal Analysis*. Pergamon Press, New York
- [52] **Orthmer, K.**, 1968, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd Edn., 16, 795-804.
- [53] **Bush, D. H.**, 1967, *Helv. Chem. Acta*, 171
- [54] **Çelik, C.**, 1999, 2-Amino Pridin Esaslı Schiff Bazları ile Onların Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- [55] **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.
- [56] **Nath, M. And Yadav, R.**, 1995, Synthesis, Spectral and Thermal Studies of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes of Schiff Bases Derived from o-Aminobenzyl Alcohol, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 25(9), 1529-1547.
- [57] **Syamal, A. And Singhal, O.P.**, 1981, Synthesis and Characterization of New Dioxouranium(VI) Complexes with Tridentate Sulfur Donor Ligands, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43(11), 2821-2825.
- [58] **Yüksel, M. And Bekaroğlu, Ö.**, 1982, Some Transition-Metal Complexes of N-(Glycyl)-o-picoylamine and Its Schiff Base, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 12(7), 911-922.
- [59] **Valderrama, M., Scotti, M. And Prati, E.**, 1985, *Bol. Soc. Quim.*, 30(4), 167-177.
- [60] **Fontaine, B., Danielle, F. And Christen, G.**, 1994, *USA*, 5, 281-(CI.514-6; A 61 K 37/14).
- [61] **Gabaric, Z., Lazarevic, Z. And Koprivanac, N.**, 1993, Simultaneous 1st-Derivate Spectrophotometric Determination of Nickel and Manganese Complexes with 2-(2-Pyridylmethyleneamino) Phenol, *Anal. Lett.*, 26(11), 2455-2471.
- [62] **Bosnich, B.**, 1968, An Interpretation of the Circular Dichroism and Electronic Spectra of Salicylaldehyde Complexes of Square-Coplanar Diamagnetic Nickel(II), *J. Am. Chem. Soc.*, 627-632.

- [63] **Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L. and Minkin V.I.**, 1993, Ligand Environment and The Structure of Schiff Base Adducts and tetracoordinated Metal Chelates, *Coordination Chemistry Reviews*, 126, 1-69.
- [64] **Knoch R., Wilk A., Wannowius K.J., Reinen D. and Elias H.**, 1990, Spectroscopic and Kinetic Investigation of Bis(N-alkylsalicylaldiminato) copper(II) complexes; A study on the existence of planar=terahedral configuration equilibria, *Inorganic Chemistry*, 29, 3799-3805.
- [65] **Parashar, R.K., Sharma, R.C. and Mohan, G.**, 1990, Biological-Activity of Some Schiff-bases and their Metal-Complexes, *Biol. Trace Elen. Res.*, 23, 145-150.
- [66] **Li, Z.L., Chen, J.H., Zhang, K.C., Li, M.L. and Yu, R.G.**, 1993, Preliminary Screening of Nonplatinum Complexes of Schiff-Bases as Antitumor Agents Using Fluorometry, *Science in China Series B-Chemistry*, 36 (2), 214-224.
- [67] **Tiwari, G.D., Tripathi, A., Kumari, O. And Reddy, M.V.B.**, 1994, Studies on 2-Salicylhydrazonobenzothiazole Metal-Chelates as Potent Antifungal and Antibacterial Drugs, *J. Indian Chem. Soc.*, 71(12), 755-756.
- [68] **Gündüz, T.**, 2004, Kantitatif Analiz, Gazi Kitabevi, 8. Baskı.
- [69] **Gündüz, T.**, 1994, Koordinasyon Kimyası, A.Ü. Fen Fakültesi, Ankara.
- [70] **Zhurin, R.B., Rodicheva, D.I. and Chartoriiski, B.A.**, 1963, Schiff Bases Derivates of N,N'-Diethyl-p-phenylenediamine, *Zh. Obshch. Khim.* 33(10), 3360-3364.
- [71] **Yamada, S., Kuge, Y. And Yamanouchi, K.**, 1967, *Inorg. Chim. Acta*, 1, 139.
- [72] **Pasini, A., Gullotti, m. And Cesarotti, E.**, 1972, Schiff Base Complexes of Oxocations-I Uranyl Complexes with Tetradentate Optically active Schiff Bases of Salicylaldehyde, *Inorg. And Nucl. Chem.*, 34(12), 3821-3833.
- [73] **Kuder, J.E., Gibson, H.W. and Wychick, D.**, 1975, Electrochemical Characterization of Salicylaldehyde anils, 40(7), 875-879.
- [74] **Syamal, A. And Kale, K.S.**, 1977, Magnetic and Spectral Properties of Oxovanadium(IV) Complexes of Schiff Bases Derived from Halo-Substituted Salicylaldehyde and Aniline, *J. Molec. Struct.* 38, 195-202.
- [75] **Hasty, E.F., Wilson, L.J. and Hendrickson, D.N.**, 1978, Magnetic Exchange Interactions in Transition-Metal Dimers 14. Binuclear Copper (II), Schiff Base Compounds of Salicylaldehyde with Aromatic Polyamines, *Inorg. Chem.* 17, 1834-1841.
- [76] **Ovchinnikov, I.V., Galiametdinov, I.G., Ivanova, G.I. and Iagfarova, L.M.**, 1984, Liquid-Crystal Complexes of Schiff bases with Copper, *Doklady Akademii Nauk Sssi.*, 276(1), 126-128.

- [77] **Syamal, A. And Kumar, D.**, 1985, Syntheses of New Zirconium(IV) of Complexes with The Tridentate Schiff Bases Derived from o-Aminophenol and salicylaldehydes or 2-Hydroxy-1-Naphtaldehyde, *Indian J. Chem.*, 24(1), 62-64.
- [78] **Thaker, B.T. and Thaker, P.B.**, 1986, Synthesis and Characterization of Mixed-Ligand Schiff Base Complexes Formed by Template Method, *Rev. Roum. Chim.*, 31(5), 529-532.
- [79] **Carfagna, C., Caruso, U., Roviello, A. And Sirigu, A.**, 1987, Metal Containing Liquid Crystal Polymers, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 8(7), 345-351.
- [80] **Emregül, K.C. and atakol, O.**, 2003, Corrosion Inhibition of Mild Steel with Schiff Base Compounds in 1 M HCl, *Mater. Chem. And Physics*, 82(1), 188-193.
- [81] **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
- [82] **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.
- [83] **Özbülül, A., Mart, H., Tuncel, M. and Serin, S.**, 2006. A New Soluble Schiff Base Polymer with a Double Azomethine Group Synthesized by Oxidative Polycondensation, *Designed Monomers and Polymers*, 9, 169-179.
- [84] **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 OHON-Charge relay Chain in a Model Schiff Base, *Journal of Molecular Structure*, 844, 319-327.
- [85] **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.
- [86] **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.
- [87] **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.

- [88] **Prakasha, A., Singha B. K., Bhojakb N., Adhikari D.** 2010. Synthesis and characterization of bioactive zinc(II) and cadmium(II) complexes with new Schiff bases derived from 4-nitrobenzaldehyde and acetophenone with ethylenediamine, *Spectrochimica Acta*, 76, 356-362.
- [89] **Geetaa, B., Shrivankumara, K., Muralidhar Reddyb, P., Ravikrishnaa, E., Sarangapania, M., Krishna Reddy, K., Ravindera, V.,** 2010 Binuclear cobalt(II), nickel(II), copper(II) and palladium(II) complexes of a new Schiff-base as ligand: Synthesis, structural characterization, and antibacterial activity, *Spectrochimica Acta*, 77, 911-915.
- [90] **Arjmand, F., Sayeed, F., Muddassir M.,** 2011, Synthesis of new chiral heterocyclic Schiff base modulated Cu(II)/Zn(II) complexes: Their comparative binding studies with CT-DNA, mononucleotides and cleavage activity, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 103, 166-179.
- [91] **Amer, S.A., Gaber, M. And Issa, R.M.,** 1988, Synthesis and Properties of the Binuclear Vanadium(III) and Oxovanadium(IV) Chelates with Tetradentate Schiff Bases, *Polyhedron*, 7 (24), 2635-2640.
- [92] **Brown, J.F.,** 1955, The Infrared Spectra of Nitro and Other Oxidized Nitrogen Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6341- 6351
- [93] **Hundekar, A.M. and Sen, D.N.,** 1984, Preparation and Characterization of Metal-Complexes of N-Acetyl-N-Aroylferrocenyle Hydrazides, *Indian J. Chem. A.*, 23(6), 477- 479.
- [94] **Saxena, A. And Tandon, J.P.,** 1984, Structural Features of Some Organotin(IV) Complexes of Semi- Semicarbazone and Thio-Semicarbazones, *Polyhedron* 3 (6), 681-688.
- [95] **G.J. Kubas.,** Dihydrogen - A Better Ligand Than Water - Ir And X-Ray Evidence For Aquo Coordination In $W(Co)_3(Pr_3)_2(H_2O)$, Thermodynamics of H_2O Versus $Eta(2)-H_2$ Binding, and H_2O/D_2 Isotopic Exchange - Implications On The Biological Activation of Hydrogen (1992). *Organometallics*, 11 (10), 3396
- [96] **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. Reaction of 2,6-Diacetylpyridine and Dicarbonyl-Compounds with 3,6-Dioxaoctane-1,8-Diamine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (8), 1669-1677.
- [97] **Canpolat, E. And Kaya, M.** 2003, The Synthesis and Characterization of A Novel (E-E)-Dioxime and its Mononuclear Complexes Containing 1,3-Dioxolane Moieties, *Polish J. Chem.*, 77, 961-968.
- [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 ($M = Cu(II), Zn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)$; $L = 3\text{- or }4\text{- Methylsalicylaldehyde D-Glucoseimine}$), *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 32 (9), 1611- 1624.

- [99] **Emara, A.A.A.**, 1999, Novel Asymmetric Tetradentate Schiff Base Ligands Derived from 6-Methyl-3-Formyl-4-Hydroxy-2-(1H)-Quinolone and their Metal Complexes, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 29 (1), 87-103.
- [100] **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.
- [101] **Rasmussen, J.C. Toftlund, H., Nivorzhkin, A.N., Bourasse, J. and Ford, P.C.**, 1996, Luminescent Tetranuclear Copper(I) Clusters Containing Tetradentate NS Schiff Base Ligands. X-Ray Crystal Structure of Cu_4L_2 ($\text{L}=\text{N},\text{N}'$ -(2,2'-Diphenyl)-Bis(1,3-Diphenyl-4-Iminomethyl-5-Thiopyrazole)), *Inorg. Chem. Acta.*, 251 (1-2), 291-298.
- [102] **Tümer, M., Köksal, H., Sener, M.K. and Serin, S.**, 1999, Antimicrobial Activity Studies of the Binuclear Metal Complexes Derived from Tridentate Schiff Base Ligands, *Trans. Metal Chem.*, 24(4), 414-420.
- [103] **Sharma, P.K., Sen, A.K., Singh, K. And Dubey, S.N.**, 1997, Divalent Cobalt, Copper and Zinc Complexes of N-Salicylideneamino Acids, *J. Indian Chem. Soc.*, 74(6), 446-447.
- [104] **Shanmuga Bharathi, K., Sreedarana, S., Hema Priyaa, P., Kalilur Rahimana, A., Rajesha, K., Jagadishb, L., Kaviyaranb, V., Narayanan, V.**, 2009, Synthesis of new unsymmetrical "end-off" phenoxo bridged copper(II), nickel(II) and zinc(II) complexes: spectral, magnetic, electrochemical, catalytic, and antimicrobial studies, *Journal of Coordination Chemistry*, 62 (8), 1356- 1372.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi : 01. 10.1987

Doğum yeri : Kırıkkale

İlköğretim : Atatürk İlköğretim

Lise : Kırıkkale Lisesi

Lisans : 2005-2009 Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : 2009- Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya
Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı