

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

**AROMATİK AMİN İÇEREN SCHIFF BAZI LİGANDLARININ SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN
İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Yük. Kim. Sümeyra TUNA**

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

OCAK-2010

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

**AROMATİK AMİN İÇEREN SCHIFF BAZI LİGANDLARININ SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Yük. Kim. Sümeyra TUNA
(04217202)**

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Anorganik Kimya

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet KAYA

Eş Danışman : Doç. Dr. Erdal CANPOLAT

OCAK-2010

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

**AROMATİK AMİN İÇEREN SCHIFF BAZI LİGANDLARININ SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Yük. Kim. Sümeyra TUNA

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 28.12.2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 14.01.2010

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

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Eşref TAŞ (S.İ.Ü)

Prof. Dr. Sinan SAYDAM (F.Ü.)

Doç. Dr. Ayşegül YAZICI (F.Ü.)

Yrd. Doç. Dr. Nazmi GÜR(F.Ü.)

OCAK-2010

ÖNSÖZ

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

Ayrıca, deneylerin yapımı sırasında destek ve ilgisini benden esirgemeyen Doç.Dr. Erdal CANPOLAT'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım sırasında benden ilgi ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Erzincan Üniversitesi Rektörü Prof. Dr. Erdoğan BÜYÜKKASAP, Erzincan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı Prof. Dr. Sedat YÖRÜK ve Erzincan Üniversitesi Genel Sekreteri Doç. Dr. Ercan EKİNCİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Benden manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Erzincan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinin akademik ve idari personeline de teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde her türlü maddi ve manevi desteklerini gördüğüm, çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan sevgili annem Güllü TUNA, sevgili babam Yücel TUNA ve kardeşim Rana TUNA'ya ve TANYILDIZI ailesine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sümeyra TUNA

ELAZIĞ, 2010

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	VI
ABSTRACT	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	XIII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Schiff Bazları (İminler).....	3
2.1.1. Schiff Bazlarının Tarihçesi	3
2.1.2. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması.....	3
2.1.3. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri	6
2.1.4. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri	7
2.1.5. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi.....	9
2.1.6. Schiff Bazlarında Tautomerizm	10
2.1.7. Schiff Bazlarının Fotokromik ve Termokromik Özellikleri.....	14
2.1.8. Schiff Bazlarının Polimerizasyonu.....	16
2.1.9. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri.....	19
2.1.10. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması.....	23
2.1.11. Schiff Bazı Oluşumunda Kondenzasyon	24
2.1.12. Schiff Bazlarının Reaksiyonları	26
2.1.13. Schiff Bazlarının Stereokimyası.....	30
2.1.14. Schiff Bazlarının Koordine Edici Yetenekleri	34
2.1.15. Schiff Bazlarının Önemi	35
2.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	36
2.2.1. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri	36
2.2.2. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması.....	37
2.2.3. Schiff Bazı Komplekslerinin Biyolojik Aktiviteleri	43
2.2.4. Schiff Bazlarının Sentezinde Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri.....	45

2.2.5.	Schiff Bazlarında Metal-Şelat Komplekslerinin Sentezi.....	46
2.2.6.	Schiff Bazlarının Bazı Metal Kompleksleri.....	46
2.2.7.	Schiff Bazları ve Komplekslerinin Kullanım Alanları.....	49
2.3.	Schiff Bazları ve Komplekslerinin Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Teknikler	51
2.3.1.	Infrared Spektroskopisi.....	51
2.3.2.	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi.....	52
2.3.3.	UV-Görünür Bölge Moleküler Spektroskopisi	52
2.3.4.	Termal Analiz.....	53
2.3.5.	Elementel Analiz	54
2.3.6.	Manyetik Moment	54
3.	MATERYAL VE METOD.....	67
3.1.	Kullanılan Materyaller.....	67
3.1.1.	Kullanılan Araç ve Gereçler	67
3.1.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	67
3.1.3.	Schiff Bazı Ligandlarının Sentezinde Kullanılan Kimyasal Maddelerinin Bazı Özellikleri	69
3.1.3.1.	2-Aminofenol	69
3.1.3.2.	Salisilaldehit.....	72
3.1.3.3.	3-Etoksisalisilaldehit	75
3.1.3.4.	4-Bromsalisilaldehit	78
3.1.3.5.	4-Metilsalisilaldehit.....	81
3.1.3.6.	4-Metoksisalisilaldehit.....	84
3.1.4.	Kullanılan Çözücülerin Saflaştırılması.....	87
3.1.4.1.	Etil Alkol.....	87
3.1.4.2.	Aseton.....	87
3.1.4.3.	Tetrahidrofuran.....	87
3.1.4.4.	Dietil Eter.....	87
3.2.	Deneyisel Kısım	88
3.2.1.	N-Salisiliden- <i>o</i> -aminofenol (L ¹ H) Ligandının Sentezi.....	88

3.2.2.	N-Salisiliden- <i>o</i> -aminofenol Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi	88
3.2.3.	N-Salisiliden- <i>o</i> -aminofenol Nikel (II) Kompleksinin Sentezi	89
3.2.4.	N-Salisiliden- <i>o</i> -aminofenol Bakır (II) Kompleksinin Sentezi	90
3.2.5.	N-Salisiliden- <i>o</i> -aminofenol Çinko (II) Kompleksinin Sentezi	90
3.2.6.	3-Etoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol (L^2H) Ligandının Sentezi	91
3.2.7.	3-Etoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi.....	92
3.2.8.	3-Etoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Nikel (II) Kompleksinin Sentezi.....	92
3.2.9.	3-Etoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Bakır (II) Kompleksinin Sentezi.....	93
3.2.10.	3-Etoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Çinko (II) Kompleksinin Sentezi.....	94
3.2.11.	4-Bromsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol (L^3H) Ligandının Sentezi	94
3.2.12.	4-Bromsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi.....	95
3.2.13.	4-Bromsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Nikel (II) Kompleksinin Sentezi.....	95
3.2.14.	4-Bromsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Bakır (II) Kompleksinin Sentezi.....	96
3.2.15.	4-Bromsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Çinko (II) Kompleksinin Sentezi.....	97
3.2.16.	4-Metilsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol (L^4H) Ligandının Sentezi.....	98
3.2.17.	4-Metilsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi	98
3.2.18.	4-Metilsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Nikel (II) Kompleksinin Sentezi	99
3.2.19.	4-Metilsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Bakır (II) Kompleksinin Sentezi	100
3.2.20.	4-Metilsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Çinko (II) Kompleksinin Sentezi	100
3.2.21.	4-Metoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol (L^5H) Ligandının Sentezi	101
3.2.22.	4-Metoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi.....	102
3.2.23.	4-Metoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Nikel (II) Kompleksinin Sentezi.....	102
3.2.24.	4-Metoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Bakır (II) Kompleksinin Sentezi.....	103
3.2.25.	4-Metoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Çinko (II) Kompleksinin Sentezi.....	104
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	105
4.1.	N-Salisiliden- <i>o</i> -aminofenol Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	105
4.2.	3-Etoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	115
4.3.	4-Bromsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	124

4.4.	4-Metilsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	133
4.5.	4-Metoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	142
5.	SONUÇLAR	151
	KAYNAKLAR.....	152
	ÖZGEÇMİŞ.....	163

ÖZET

Bu çalışmada, aromatik aldehitler (salisilaldehit, 3-etoksisalisilaldehit, 4-bromsalisilaldehit, 4-metilsalisilaldehit, 4-metoksisalisilaldehit) ile 2-aminofenol'ün reaksiyonundan 5 adet yeni Schiff bazı ligandı [N-salisiliden-*o*-aminofenol (L^1H), 3-etoksisalisiliden-*o*-aminofenol (L^2H), 4-bromsalisiliden-*o*-aminofenol (L^3H), 4-metilsalisiliden-*o*-aminofenol (L^4H), 4-metoksisalisiliden-*o*-aminofenol (L^5H)] sentezlendi. Bu Schiff bazı ligandları ile Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} asetatları reaksiyona sokularak 20 farklı kompleksi mutlak EtOH'de 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 fenolik oksijenden bağlanarak iki dişli şelat olarak davrandığı ve bütün kompleksler için M:L oranının 1:2 olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Schiff Bazları, İmin Bileşikleri, Aminler, Geçiş Metalleri, Geçiş Metal Kompleksleri

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of Schiff Base Ligands Containing Aromatic Amine and Investigation of Their Transition Metal Complexes

In this study, five new Schiff bases [N-salicylidene-*o*-aminophenol (L^1H), 3-ethoxysalicylidene-*o*-aminophenol (L^2H), 4-bromosalicylidene-*o*-aminophenol (L^3H), 4-ethylsalicylidene-*o*-aminophenol (L^4H), 4-methoxysalicylidene-*o*-aminophenol (L^5H)] were synthesized by the reactions of aromatic aldehydes (salicylaldehyde, 3-ethoxysalicylaldehyde, 4-bromosalicylaldehyde, 4-ethylsalicylaldehyde, 4-methoxysalicylaldehyde) with 2-aminophenol. Using these ligands, 20 different complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) in acetate forms were synthesized in pure EtOH.

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 phenolic oxygen atom in the complexes and metal to ligand ratio were found to be 1:2 for all the complexes.

Keywords: Schiff Bases, Imine Compounds, Amines, Transition Metals, Transition Metal Complexes

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Çeşitli Yapıdaki Ligantlar	6
Şekil 2.2. Pridoksal (B ₆ Vitamini)	10
Şekil 2.3. Schiff Bazlarının Tautomerisi.....	11
Şekil 2.4. Fenol-imin ve Keto-amin Tautomerisi.....	11
Şekil 2.5. Schiff Bazlarında Oluşan Rezonans Yapılar	11
Şekil 2.6. Salisilaldiminlerle Enol-Keto Tautomerizmasının Oluşumu	12
Şekil 2.7. Değişik Naftaldiminlerde Enolimin-Ketoamin Tautomerizmasının oluşumu	13
Şekil 2.8. Asimetrik Tetraimin Schiff Bazlarında Tautomerlik Dengesi.....	14
Şekil 2.9. Fotokromik Bir Bileşiğin UV-Vis Absorpsiyon Bandlarının Genel Gösterimi	15
Şekil 2.10. Anilinden Türeyen Bir Bileşiğin Fotokromizm ve Termokromizmde Üç Özel Yapısı..	15
Şekil 2.11. Salisilaldehitten Türeyen Schiff Bazlarının Kristal Formları.....	16
Şekil 2.12. Sentezlenen Bir Polimer Yapı.....	17
Şekil 2.13. Donör-akseptör Monomerlerin ve Polimerlerin Yapısı.....	18
Şekil 2.14. Sentezlenmiş Polimerlerin Yapısal Diyagramları.....	18
Şekil 2.15. Asidik Ortamda Elektrofilik Gücün Artışı, Nükleofilik Gücün Azalışı.....	25
Şekil 2.16. Bazik Ortamda Elektrofilik Gücün Azalışı, Nükleofilik Gücün Artışı.....	25
Şekil 2.17. Schiff Bazlarının Tercih Edilen Konformasyonu	30
Şekil 2.18. İki OH Grubu İçeren Schiff Bazlarında Pseudo Halka Oluşturan Molekül İçi Hidrojen Bağı.....	31
Şekil 2.19. Bazı Schiff Bazlarında Görülen Molekül İçi Hidrojen Bağları	32
Şekil 2.20. Schiff Bazlarında Sterik İtme Sonucu O....N Çizgisi İle Azotun Ortaklanmamış Elektronları Arasındaki Açının Değişimi.....	32
Şekil 2.21. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı ve Tautomerik Yapı.....	33
Şekil 2.22. Sentezlenen Bir Schiff Bazındaki H-Bağı ve Tautomerik Yapı.....	34
Şekil 2.23. Salisilaldehit ve o-Nitrofenol'de Molekül İçi Hidrojen Bağları.....	34
Şekil 2.24. Aminofenol ve o-Aminobenzoik Asit'den Elde Edilen Schiff Bazları.....	35

Şekil 2.25. Dört dişli N,N'-etilenbis(salisilideniminato)salen Kompleksi	37
Şekil 2.26. Mononükleer, Binükleer ve Polimerik Kompleks Çeşitleri	40
Şekil 2.27. Metalleri Yan Yana Tutabilen 'Compartmental' Ligand Çeşitleri	40
Şekil 2.28. Dört Dişli Salen Katyonik Kompleksi	41
Şekil 2.29. Dört Dişli Salen Köprülü Kompleksi	41
Şekil 2.30. [Co(salen)] ₂ Dimerik Metal Kompleksi	41
Şekil 2.31. Üçlü İzomer Yapısında Binükleer Kompleksler (a, b, c)	42
Şekil 2.32. Dört Dişli Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri (a, b, c)	43
Şekil 2.33. <i>o</i> -Hidroksiasetofenon'un bis(etilendiamin)nikel (II) Kompleksi	45
Şekil 2.34. [N-(3-metoksisalisiliden)glisin] Ligandı	58
Şekil 2.35. [VO(<i>o</i> -van-gly)(phen)].2H ₂ O Kompleksinin Kristal Yapısı	59
Şekil 2.36. Bis(<i>o</i> -vanilin)- <i>o</i> -fenilendiamin Ligandının Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Yapısı	59
Şekil 2.37. [N,N'-etilenbis(3-metoksisalisilaldimin] Ligandının Ni(II) Kompleksinin Yapısı	60
Şekil 2.38. [N,N'-etilenbis-(3-metoksisalisilaldimin] Ligandının Zn(II) Kompleksinin Yapısı	60
Şekil 2.39. [N,N'-etilenbis-(3-metoksisalisilaldimin] Ligandının Cu(II) Kompleksinin Yapısı	60
Şekil 2.40. [N,N'-etilenbis-(3-metoksisalisilaldimin] Ligandının Co(II) Kompleksinin Yapısı	61
Şekil 2.41. <i>o</i> -vanilin-1,3-propandiamin Ligandı	61
Şekil 2.42. <i>o</i> -vanilin-1,3-propandiamin Ligandının Ni(II) Kompleksinin Kristal Yapısı	61
Şekil 2.43. 2-[(2-hidroksietilamino)metil]-6-metoksifenol Ligandının Kompleksleri	62
Şekil 2.44. 5-Klorsalisiliden- <i>p</i> -aminoasetofenonoksim Ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Yapısı	62
Şekil 2.45. 4-(Naftalen-1-iliminometil)-fenol ve 4-(Naftalen-2-iliminometil)-fenol	63
Şekil 2.46. Sentezlenen Schiff Bazı Ligandından Komplekslerinin Sentezi	63
Şekil 2.47. 5-Klorsalisilaldehitten Sentezlenen Schiff Bazları	63

Şekil 2.48. Sentezlenmiş Schiff Bazlarının Yapıları	64
Şekil 2.49. N-(4-dimetilaminofenil)-3,5- <i>t</i> -butil salisilaldimin (DBS) Boyasının Yapısı	64
Şekil 2.50. Schiff Bazı (HPED) ve Polimer Destekli Schiff Bazı (P-HPED-M) Kompleksinin Yapısı	65
Şekil 3.1. 2-Aminofenol'ün IR Spektrumu	70
Şekil 3.2. 2-Aminofenol'ün ¹ H- ve ¹³ C-NMR Spektrumları	71
Şekil 3.3. Salisilaldehit'in IR Spektrumu.....	73
Şekil 3.4. Salisilaldehit'in ¹ H- ve ¹³ C-NMR Spektrumları	74
Şekil 3.5. 3-Etoksisalisilaldehit'in IR Spektrumu	76
Şekil 3.6. 3-Etoksisalisilaldehit'in ¹ H- ve ¹³ C-NMR Spektrumları.....	77
Şekil 3.7. 4-Bromsalisilaldehit'in IR Spektrumu	79
Şekil 3.8. 4-Bromsalisilaldehit'in ¹ H- ve ¹³ C-NMR Spektrumları.....	80
Şekil 3.9. 4-Metilsalisilaldehit'in IR Spektrumu.....	82
Şekil 3.10. 4-Metilsalisilaldehit'in ¹ H-NMR Spektrumu	83
Şekil 3.11. 4-Metoksisalisilaldehit'in IR Spektrumu	85
Şekil 3.12. 4-Metoksisalisilaldehit'in ¹ H- ve ¹³ C-NMR Spektrumları.....	86
Şekil 3.13. N-Salisiliden- <i>o</i> -aminofenol (L ¹ H)	88
Şekil 3.14. L ¹ H Ligandının Co(II) Kompleksi.....	89
Şekil 3.15. L ¹ H Ligandının Ni(II) Kompleksi.....	89
Şekil 3.16. L ¹ H Ligandının Cu(II) Kompleksi.....	90
Şekil 3.17. L ¹ H Ligandının Zn(II) Kompleksi	91
Şekil 3.18. 3-Etoksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol (L ² H)	91
Şekil 3.19. L ² H Ligandının Co(II) Kompleksi.....	92
Şekil 3.20. L ² H Ligandının Ni(II) Kompleksi.....	93
Şekil 3.21. L ² H Ligandının Cu(II) Kompleksi.....	93
Şekil 3.22. L ² H Ligandının Zn(II) Kompleksi	94
Şekil 3.23. 4-Bromsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol (L ³ H)	95
Şekil 3.24. L ³ H Ligandının Co(II) Kompleksi.....	95
Şekil 3.25. L ³ H Ligandının Ni(II) Kompleksi.....	96
Şekil 3.26. L ³ H Ligandının Cu(II) Kompleksi.....	97

Şekil 3.27. L^3H Ligandının $Zn(II)$ Kompleksi	97
Şekil 3.28. 4-Metilsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol (L^4H).....	98
Şekil 3.29. L^4H Ligandının $Co(II)$ Kompleksi.....	99
Şekil 3.30. L^4H Ligandının $Ni(II)$ Kompleksi.....	99
Şekil 3.31. L^4H Ligandının $Cu(II)$ Kompleksi.....	100
Şekil 3.32. L^4H Ligandının $Zn(II)$ Kompleksi	101
Şekil 3.33. 4-Metoksisisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol (L^5H)	101
Şekil 3.34. L^5H Ligandının $Co(II)$ Kompleksi.....	102
Şekil 3.35. L^5H Ligandının $Ni(II)$ Kompleksi.....	103
Şekil 3.36. L^5H Ligandının $Cu(II)$ Kompleksi.....	103
Şekil 3.37. L^5H Ligandının $Zn(II)$ Kompleksi	104
Şekil 4.1. [L^1H] Ligandının IR Spektrumu	106
Şekil 4.2. [$Co(L^1)_2$] Kompleksinin IR Spektrumu.....	107
Şekil 4.3. [$Ni(L^1)_2$] Kompleksinin IR Spektrumu	108
Şekil 4.4. [$Cu(L^1)_2$] Kompleksinin IR Spektrumu.....	108
Şekil 4.5. [$Zn(L^1)_2$] Kompleksinin IR Spektrumu	109
Şekil 4.6. [L^1H] Ligandının 1H -NMR Spektrumu.....	110
Şekil 4.7. [L^1H] Ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu.....	111
Şekil 4.8. [L^1H] Ligandının ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumları	112
Şekil 4.9. [L^1H] Ligandının Komplekslerinin TGA Termogramları.....	114
Şekil 4.10. [L^2H] Ligandının IR Spektrumu	116
Şekil 4.11. [$Co(L^2)_2$] Kompleksinin IR Spektrumu.....	117
Şekil 4.12. [$Ni(L^2)_2$] Kompleksinin IR Spektrumu	118
Şekil 4.13. [$Cu(L^2)_2$] Kompleksinin IR Spektrumu.....	118
Şekil 4.14. [$Zn(L^2)_2$] Kompleksinin IR Spektrumu	119
Şekil 4.15. [L^2H] Ligandının 1H -NMR Spektrumu.....	120
Şekil 4.16. [L^2H] Ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu.....	121
Şekil 4.17. [L^1H] Ligandının ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumları	122
Şekil 4.18. [L^1H] Ligandının Komplekslerinin TGA Termogramları.....	123
Şekil 4.19. [L^3H] Ligandının IR Spektrumu	125
Şekil 4.20. [$Co(L^3)_2$] Kompleksinin IR Spektrumu.....	126

Şekil 4.21. $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2]$ Kompleksinin IR Spektrumu	127
Şekil 4.22. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2]$ Kompleksinin IR Spektrumu.....	127
Şekil 4.23. $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2]$ Kompleksinin IR Spektrumu	128
Şekil 4.24. $[\text{L}^3\text{H}]$ Ligandının ^1H -NMR Spektrumu	129
Şekil 4.25. $[\text{L}^3\text{H}]$ Ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu.....	130
Şekil 4.26. $[\text{L}^3\text{H}]$ Ligandının ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumları	131
Şekil 4.27. $[\text{L}^3\text{H}]$ Ligandının Komplekslerinin TGA Termogramları.....	132
Şekil 4.28. $[\text{L}^4\text{H}]$ Ligandının IR Spektrumu	134
Şekil 4.29. $[\text{Co}(\text{L}^4)_2]$ Kompleksinin IR Spektrumu.....	135
Şekil 4.30. $[\text{Ni}(\text{L}^4)_2]$ Kompleksinin IR Spektrumu	136
Şekil 4.31. $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2]$ Kompleksinin IR Spektrumu.....	136
Şekil 4.32. $[\text{Zn}(\text{L}^4)_2]$ Kompleksinin IR Spektrumu	137
Şekil 4.33. $[\text{L}^4\text{H}]$ Ligandının ^1H -NMR Spektrumu	138
Şekil 4.34. $[\text{L}^4\text{H}]$ Ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu.....	139
Şekil 4.35. $[\text{L}^4\text{H}]$ Ligandının ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumları	140
Şekil 4.36. $[\text{L}^4\text{H}]$ Ligandının Komplekslerinin TGA Termogramları.....	141
Şekil 4.37. $[\text{L}^5\text{H}]$ Ligandının IR Spektrumu	143
Şekil 4.38. $[\text{Co}(\text{L}^5)_2]$ Kompleksinin IR Spektrumu.....	144
Şekil 4.39. $[\text{Ni}(\text{L}^5)_2]$ Kompleksinin IR Spektrumu	145
Şekil 4.40. $[\text{Cu}(\text{L}^5)_2]$ Kompleksinin IR Spektrumu.....	145
Şekil 4.41. $[\text{Zn}(\text{L}^5)_2]$ Kompleksinin IR Spektrumu	146
Şekil 4.42. $[\text{L}^5\text{H}]$ Ligandının ^1H -NMR Spektrumu	147
Şekil 4.43. $[\text{L}^5\text{H}]$ Ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu.....	148
Şekil 4.44. $[\text{L}^5\text{H}]$ Ligandının ve Komplekslerinin UV-Vis Spektrumları	149
Şekil 4.45. $[\text{L}^5\text{H}]$ Ligandının Komplekslerinin TGA Termogramları.....	150

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Azometin Grubu İçeren Bazı Bileşiklerin pKa Değerleri.....	9
Tablo 2.2. Amonyak Türevlerinin Aldehitlere ve Ketonlara Etkimleri İle Oluşan Bazı Schiff Bazlarının Adları.....	22
Tablo 2.3. Bazı Schiff Bazlarının Bakteriler Üzerine Etkili Olan Dozları.....	65
Tablo 4.1. [L ¹ H] Ligandı ve Komplekslerinin Analitik ve Fiziksel Verileri.....	105
Tablo 4.2. [L ¹ H] Ligandı ve Komplekslerinin IR Spektrum Verileri.....	107
Tablo 4.3. [L ¹ H] Ligandının ¹ H-NMR Spektrum Verileri	110
Tablo 4.4. [L ¹ H] Ligandının ¹³ C-NMR Spektrum Verileri	111
Tablo 4.5. [L ² H] Ligandı ve Komplekslerinin Analitik ve Fiziksel Verileri.....	115
Tablo 4.6. [L ² H] Ligandı ve Komplekslerinin IR Spektrum Verileri.....	117
Tablo 4.7. [L ² H] Ligandının ¹ H-NMR Spektrum Verileri	120
Tablo 4.8. [L ² H] Ligandının ¹³ C-NMR Spektrum Verileri	121
Tablo 4.9. [L ³ H] Ligandı ve Komplekslerinin Analitik ve Fiziksel Verileri.....	124
Tablo 4.10. [L ³ H] Ligandı ve Komplekslerinin IR Spektrum Verileri.....	126
Tablo 4.11. [L ³ H] Ligandının ¹ H-NMR Spektrum Verileri	128
Tablo 4.12. [L ³ H] Ligandının ¹³ C-NMR Spektrum Verileri	129
Tablo 4.13. [L ⁴ H] Ligandı ve Komplekslerinin Analitik ve Fiziksel Verileri.....	133
Tablo 4.14. [L ⁴ H] Ligandı ve Komplekslerinin IR Spektrum Verileri.....	135
Tablo 4.15. [L ⁴ H] Ligandının ¹ H-NMR Spektrum Verileri	137
Tablo 4.16. [L ⁴ H] Ligandının ¹³ C-NMR Spektrum Verileri	138
Tablo 4.17. [L ⁵ H] Ligandı ve Komplekslerinin Analitik ve Fiziksel Verileri.....	142
Tablo 4.18. [L ⁵ H] Ligandı ve Komplekslerinin IR Spektrum Verileri.....	144
Tablo 4.19. [L ⁵ H] Ligandının ¹ H-NMR Spektrum Verileri	146
Tablo 4.20. [L ⁵ H] Ligandının ¹³ C-NMR Spektrum Verileri	147

SİMGELER LİSTESİ

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

KISALTMALAR LİSTESİ

AcO	: Asetat
Ar	: Aril
Arom.	: Aromatik
B.M.	: Bohr Magneton
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DMF	: Dimetil Formamid
DMGO	: Dimetil Glioksim
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DMSO-d₆	: Dötero Dimetil Sülfoksit
CDCl₃	: Dötero Kloroform
D₂O	: Döteryum Oksit
E.n.	: Erime Noktası
EtOH	: Etil Alkol
EtO	: Etoksi
EDTA	: Etilendiamin Tetra Asetik Asit
IR	: Infrared Spektroskopisi
¹³C-NMR	: Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
L	: Ligand
M	: Metal
Me	: Metil
MeO	: Metoksi
M.A.	: Molekül Ağırlığı
Salen	: N,N'-etilenbis-salisiledendiimin
¹H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
UV	: Ultraviole Görünür Bölge Spektroskopisi

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 ki anorganik kimyanın sınırlarını belirlemek güçtür. Özellikle Birinci Dünya Savaşı esnasında anorganik maddelere duyulan ihtiyaç, araştırmaların bu alana yönelmesine neden olmuştur. Son yıllarda bilim ve teknolojiadaki gelişmelerde anorganik kimyaya farklı değişimler ve yenilikler katmaktadır.

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].

Organizmada karbon, hidrojen, oksijen ve azot gibi temel elementlerin yanı sıra birçok metal atomu da görev yapmaktadır. Bu metal atomları vücutta bulunan ve ligand özelliği gösteren çeşitli maddelerle kompleks oluşturmaktadır. Hayat için temel olan porfirin bunlardan biridir. Demirli metal iyonu içeren porfirin sistemleri kana kırmızı rengini veren hemoglobin, kasa kırmızı rengini veren miyogloblin, sitokrom, katalaz, peroksidaz gibi maddeler bu gruba örnek olarak verilebilmektedir. Bunlar, canlı sistemlerinde hayati öneme sahip olan maddelerdir. Örneğin; önemli bir protein olan miyogloblin, kandaki oksijen basıncının düştüğü durumlarda depoladığı oksijeni serbest bırakarak gerekli ihtiyacı

karşılarmaktadır. Bunun yapısı incelendiğinde depoladığı oksijen molekülü merkezdeki demir atomuna koordine olmuş durumdadır. Başka bir örnek ise klorofildir. Klorofil, çeşitli dalga boylarındaki ışıkları emerek bitkide fotosentez olayının meydana gelmesine sebep olan yeşil renkli bir pigmenttir. Bu yüzden çoğu biyokimyasal olayın açıklanmasında N, S veya O içeren ligantların çeşitli metallerle verdikleri kompleksler model olarak kullanılmaktadır [7].

Schiff bazları da koordinasyon kimyasında çok sık kullanılan ligandlardır. Bu ligandlar genellikle aldehit ve ketonların primer aminlerle kondenzasyonu sonucu oluşur ve oluşan bu Schiff bazları kompleks hazırlamada oldukça önemli gruplardır. Halen bilinen ligandların sayısı oldukça fazla olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür [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. $V^{IV}O(salen)$ komplekslerinin ise diyabetik farelerde insülin gibi hiperglisemiye ayarladığı bildirilmiştir [14].

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 aromatik aldehitler (salisilaldehit, 3-etoksisalisilaldehit, 4-bromsalisilaldehit, 4-metilsalisilaldehit, 4-metoksisalisilaldehit) ile 2-aminofenol bileşiğinin tepkimesinden 5 tane ligand ve bu ligandların Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} metalleri ile de 20 tane yeni Schiff bazı kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile 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 H. 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 [15, 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 incelemelerinden bu alandaki çalışmalar artmıştır [18]. Sonraki yıllarda özellikle süstituentlerin, elektronik ve sterik faktörlerin kompleks bileşiklerin moleküler yapılarını, dipol ve manyetik momentumlarını, infrared spektrumlarına etkilerinin aydınlatılmasına yönelik çalışmalar artmıştır.

2.1.2. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

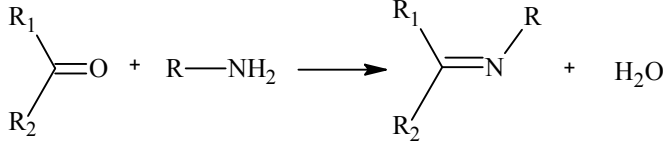
Schiff bazları, adını Hugo Schiff'den de alan ve karbon-azot çift bağı içeren fonksiyonel bir gruptur. Bu azot atomuna genelde bir alkil ya da aril grubu bağlıdır. Genel olarak Schiff bazları, R₁R₂C=NR₃ formülüyle gösterilmektedir. R₃ grubunun aril ya da alkil grubu olması Schiff bazını daha kararlı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

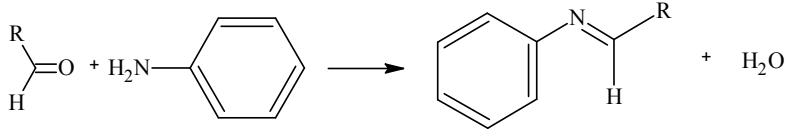
Schiff bazlarının sınıflandırılması turedikleri amin bileşiğine göre yapılabilir. Aşağıda bir kısım amin bileşiklerinden türeyen Schiff bazlarına örnekler verilmiştir.

Primer Bir Aminden Meydana Gelen İminler:

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

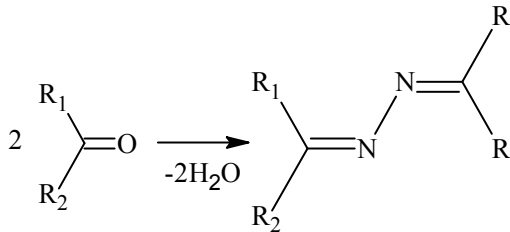
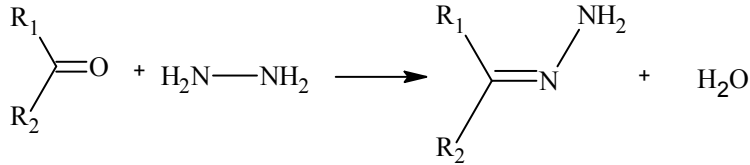


Anilinden Meydana Gelen Aniller:

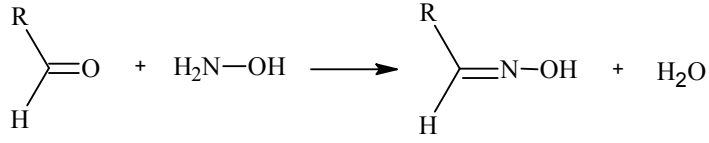


Hidrazinden Meydana Gelen Hidrazon ve Azinler:

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 sübstitüentlerle sübstitüe olmuş benzaldehitten elde edilmiş hidrazonlar daha kararsızdır.



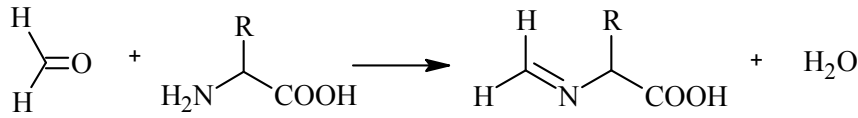
Hidroksil Aminden Meydana Gelen Oksimler (Oksi-iminler):



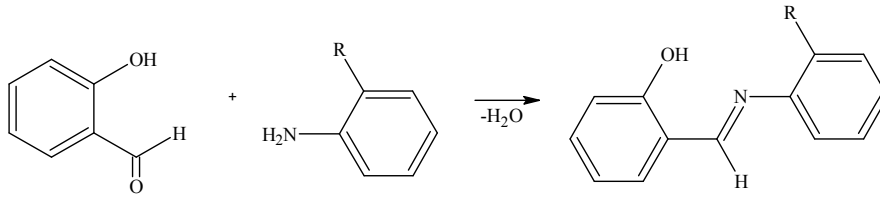
Bu oksimler aldehitden meydana gelmişlerse aldoksim, ketondan türemişler ise ketoksim adını alırlar [20].

Aminoasitlerden Meydana Gelen İminler:

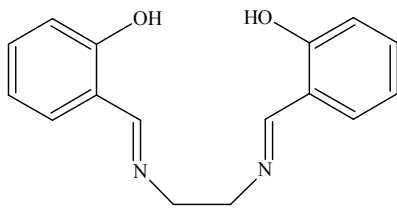
Protein ve peptidlerin yapı taşını oluşturan aminoasitler, yapılarında amin bulundurdıklarından dolayı kolaylıkla Schiff bazı oluşturabilmektedirler.



Süstitüe Aromatik Aminlerden Türeyenler:

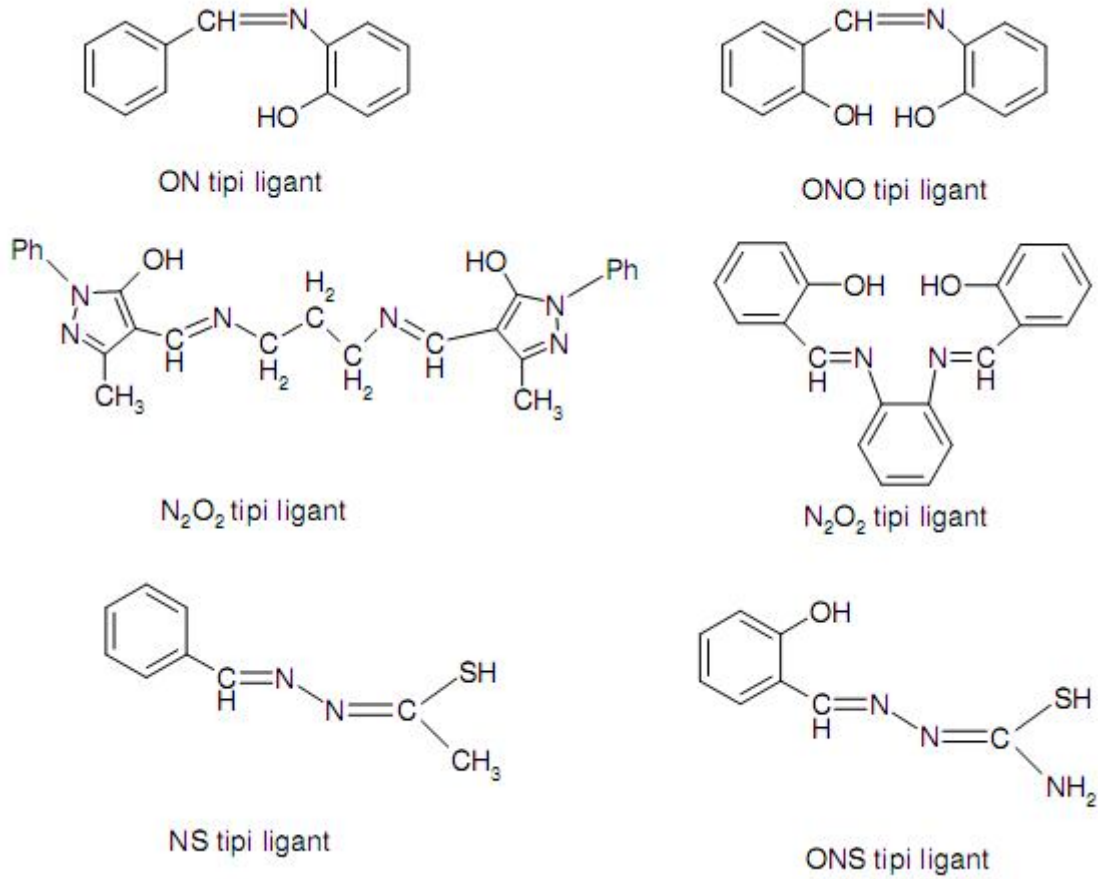


Diaminlerden Türeyenler:



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 [7].



Şekil 2.1. Çeşitli yapıdaki ligandlar

2.1.3. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

Schiff bazları, genellikle renkli ve saydam katılardır. Kesin erime noktalarına sahiptirlerki 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 hidrojen üzerindeki negatif yük anyonik bir uç meydana getirir. Bu fenolik oksijen, bağlı bulunduğu benzen halkasıyla kısmi bir çift bağ özelliği göstererek rezonansa girer ve halkayı elektronca zenginleştirir. Bu durum, aromatik halka üzerinde elektron veren veya çeken sübstitüentleri de rezonans nedeniyle etkiler. Bu nedenle bir elektron çifti bulunan azot üzerinde de negatif yük birikimi oluşur [20, 22].

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

2.1.4. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Schiff bazları, imin grubuna bağlı sübstitüentlere göre değişen birçok özelliğe sahiptir. Azometin bileşiğinin kararlılığı, azot atomunda elektronegatif bir sübstitüent bulunduğunda artmaktadır. Azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimler ile –NH grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil ya da aril sübstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize çok daha dayanıklı olması buna en güzel örnektir. Bunun yanı sıra Schiff bazları mutlak olarak alkalilere karşı kararlı oldukları halde özellikle düşük pH aralıklarında hidroliz 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 sübstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdırlar. Bunun nedeni fenol $\leftrightarrow$ imin, keto $\leftrightarrow$ imin tautomerizmidir [20].

Keto-amin halindeki *o*- ve *p*- sübstitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Orto ve para metoksi

sübstitüentli diaril ketiminlerde oldukça yavaş hidroliz olmaktadır. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi mümkün değildir. Bunlar rezonans yapabildikleri için hidrolize karşı dayanıklıdır.

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

Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça immobil bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşmede bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır. Bu şekilde tautomerizm, pridoksal ve α -aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik bir öneme sahiptir [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 gruplar için 10-11 arasında değişirken aril aminler için bu değer 4-5 arasındadır. Amonyakın ise 9.2 civarındadır [10].

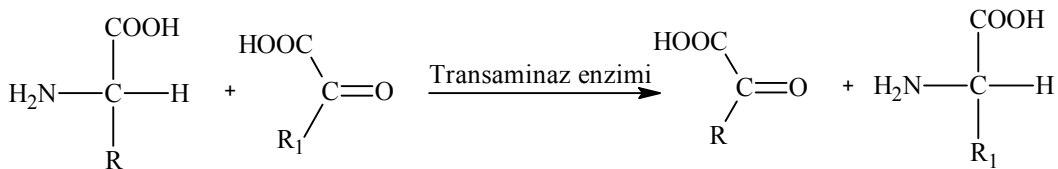
pKa değerlerinin ölçümlerinde çoğu azometin bileşiği kararsız olmasına rağmen bazı bileşiklerin yapısında bulunan azometin gruplarının bazik karakterinin kuvvetli oluşundan ötürü tayin edilebilmektedir. Bu amaçla en çok incelenen yapılar $Ph_2=NH$ gösterimiyle tanımlanan difenilketimin bileşikleri ve $PhCH=Nbut$ 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 [86-89].

Tablo 2.1. Azometin grubu içeren bazı bileşiklerin pKa değerleri

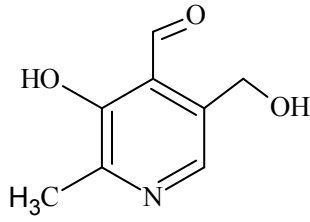
Bileşik	pKa
Difenilketimin	7.18
2,4-Dimetoksidifenilketimin	8.30
Asetoksim	0.99
2-Metoksidifenilketimin	7.29
4-Hidroksidifenilketimin	6.45
2,4-Dihidroksi-6-metildifenilketimin	6.75
2,4,6-Trihidroksidifenilketimin	5.20
2-Metildifenilketimin	6.79
2-Metoksi-4-hidroksidifenilketimin	5.99
4-Hidroksidifenilketimin	6.45
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 [23].



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



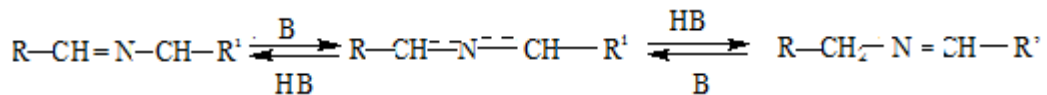
Şekil 2.2. Pridoksal (B₆ vitamini)

Pridoksal, fosfat ile birleşerek pridoksal fosfatı oluşturur ki bu yapıdan da 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 [24].

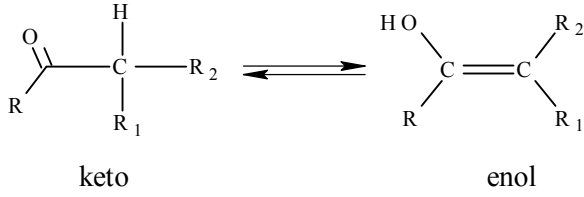
Schiff bazları, enzimlerin karbonil ve azot gruplu substratlarla etkileşimini içeren çeşitli enzimatik reaksiyonlarda da önemli ara maddelerdir [21].

2.1.6. Schiff Bazlarında Tautomerizm

Atomların birbirine göre durumunun değiştiği yapılara tautomer denir. Yani, özel bir yapı izomeridir. Tautomerizm, atomların farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına karşın birbirine hızlı bir şekilde dönüşebilen ve izomerlerin dengede olması durumuna denir. İki yapının birbirine göre farkı, çift bağın ve α -hidrojeninin yerinden kaynaklanmaktadır. Basit bir ketonun iki tautomeri vardır; *enol* ve *keto* tautomerlerdir. Karbonil bileşiğinin bilinen yapısı, aynı zamanda onun *keto* tautomeridir. Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça sabit bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşme de bir karbondaki proton diğer protona aktarılır. (HB: Asit, B: Baz) [23].

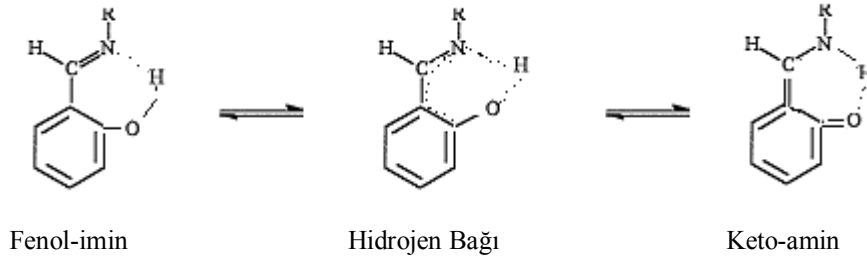


Bu şekilde tautomerizm, pridoksal ve α -aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik öneme sahiptir. Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki türlü tautomerik form vardır. Bu iki tautomerik formun varlığı ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis ve X-ışınları kristalografisi yöntemleri ile belirlenebilir [20].



Şekil 2.3. Schiff bazlarının tautomerisi

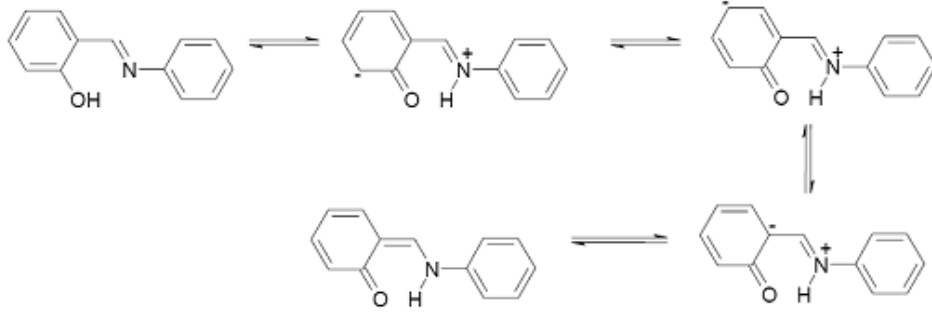
Saf bir sıvı içinde *enol*'e göre *keto* şeklinin bağlı çokluğu, IR ya da NMR spektroskopisi yardımıyla ölçülebilir. Basit aldehit ve ketonların çoğu öncelikle keto şeklinde bulunmaktadır.



Şekil 2.4. Fenol-imin ve keto-amin tautomerisi

o-Hidroksi Schiff bazlarının fenol halkasındaki süstitüentler hidrojen bağının kuvvetini etkilediği gibi tautomerik dengenin de değişmesine neden olmaktadır. OH grubuna göre *o*- ve *p*- pozisyonunda elektron çekici grupların varlığı asitliğin artmasını sağladığından keto yapısı rezonans ve indüktif etkiyle kararlı halde tutabildiği için hidrojenin azot atomuna göçmesine neden olur [23].

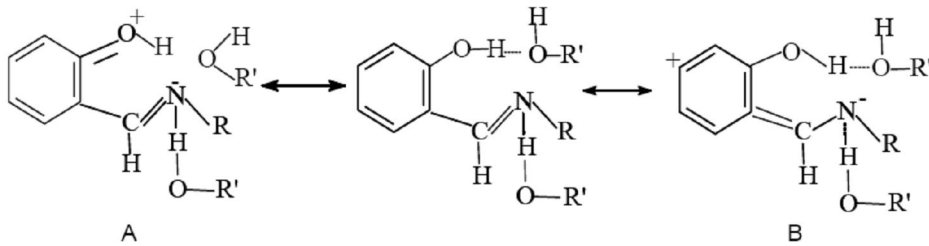
Aşağıda schiff bazlarında oluşan bir rezonans yapı örnek olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Schiff bazlarında oluşan rezonans yapılar

Enol-imin yapısı genellikle apolar çözücülerde daha karardır ve bu yapıda hidroksil grubu ile azot atomu arasında kuvvetli molekül içi hidrojen bağı oluşur. Keto-amin yapısında ise daha zayıf molekül içi hidrojen bağı oluşur. Elektronik spektrumda enol-imin tautomerde 250-280 nm ve 320-360 nm aralıklarında sırasıyla $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerinden kaynaklanan bantlar gözükür. Keto-amin tautomerin elektronik spektrumlarında 400-480 nm bölgesinde omuz şeklinde absorpsiyon gözlenir.

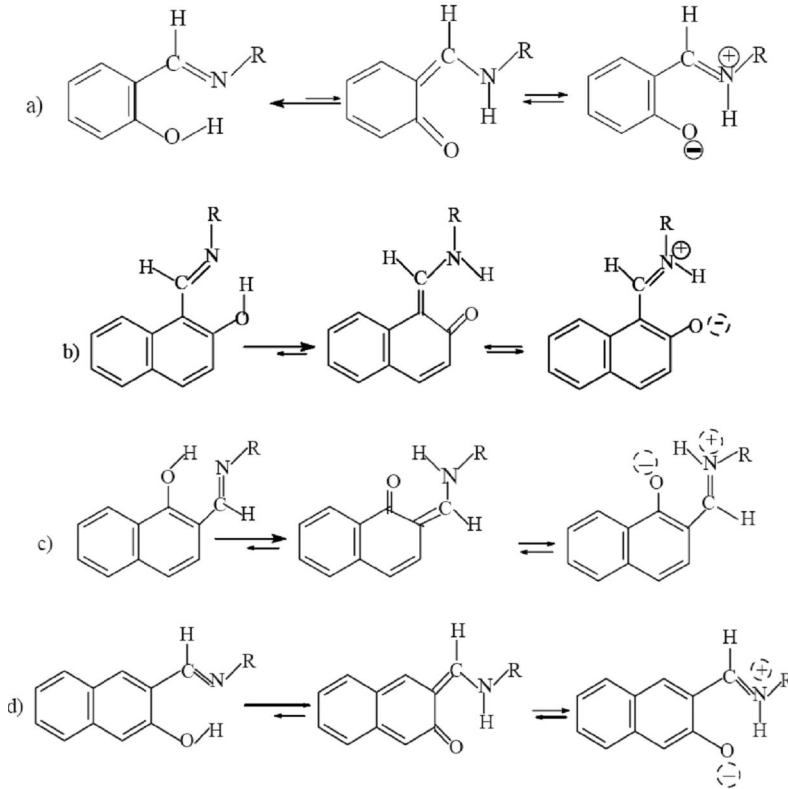
Salisilaldehit ve türevlerinin primer aminlerle kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan Schiff bazlarında farklı tautomerik dengeler meydana gelmektedir. Spektrofotometrik olarak yapılan bu çalışmalarda, ketoenamin ve enolimin türlerinin yüzdesinin çözücü polaritesine bağılı olarak değiştiği ve düşük polaritedeki çözücülerde, polar enolamin tautomerisinin daha fazla bulunduğu ispatlanmıştır [22].



Şekil 2.6. Salisilaldiminlerle enol-keto tautomerizmasının oluşumu

Bu bileşiklerdeki tautomerleşme ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1961 yılında 1-hidroksinaftaldimin bileşiklerinde ifade edilmiştir [90, 91]. Daha sonra 2-hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında yapılan çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın formunun kloroform gibi polar çözücülerde *keto*, apolar çözücülerde ise *fenol* formunun olduğu UV ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik yöntemleri

ile bulunmuştur. *Keto* formunun polar çözücünde baskın form olduğu, polar çözücünde alınan UV spektrumunda 400 nm'den büyük dalga boylarında yeni bir absorpsiyon bandının oluşması ile de gözlenmiştir [92, 93]. Tautomerleşme sonucu, naftalin halkasından birisinin aromatikliğini kaybetmesi, rezonans enerjisini 80-90 kJ/mol kadar azaltmaktadır [94].

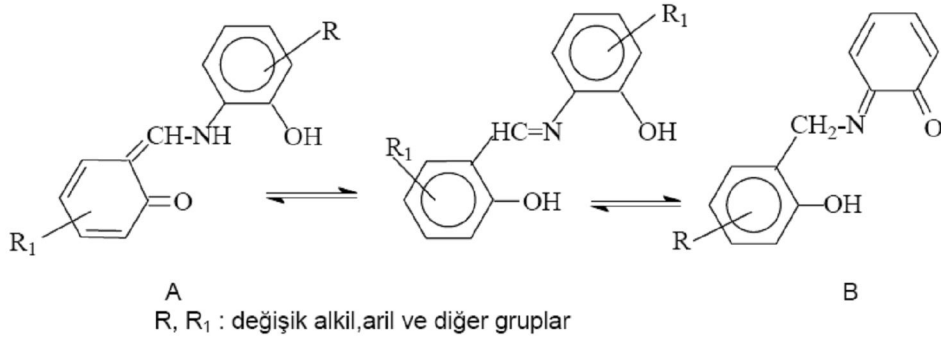


Şekil 2.7. Değişik naftaldiminlerde enol imin - ketoamin tautomerizmasının oluşumu

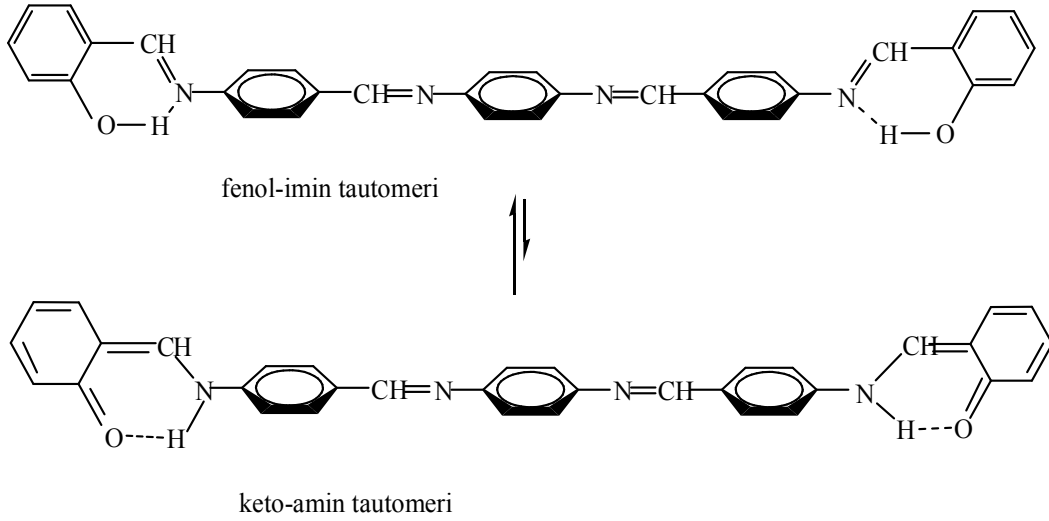
Keto amin ve enol imin yapılarının aynı çözücünde aynı zamanda var olması onların IR ve bazen de ^1H -NMR spektrumlarından ayırt edilebilir [22-24].

Konjugasyonun azometin bağının termodinamik kararlılığını artırması nedeniyle aril ketiminler, alifatik ketiminlerden diaril ketiminlerde alkil-aril ketiminlerden daha kararlıdır.

Üç dişli Schiff bazlarında oluşan tautomer yapıların üçü de metal iyonu ve tepkime koşullarına bağlı olarak kompleks oluşturabilmektedir.



Aşağıda bir tetraimin bileşiğinin tautomerlik dengesine örnek verilmiştir.

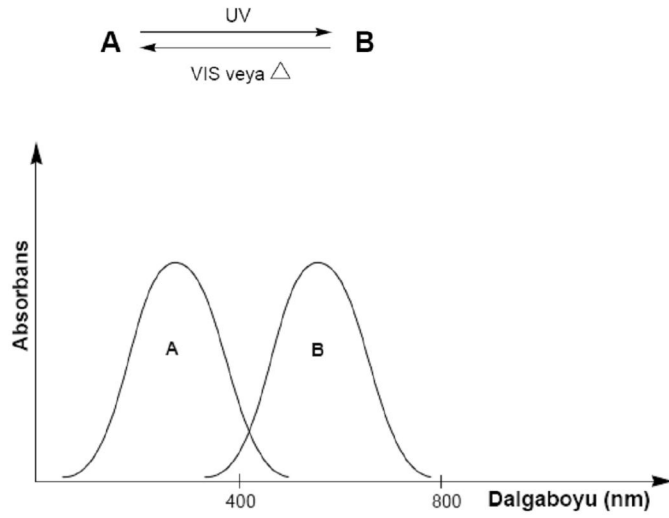


Şekil 2.8. Asimetrik tetraimin schiff bazlarında tautomerlik dengesi

2.1.7. Schiff Bazlarının Fotokromik ve Termokromik Özellikleri

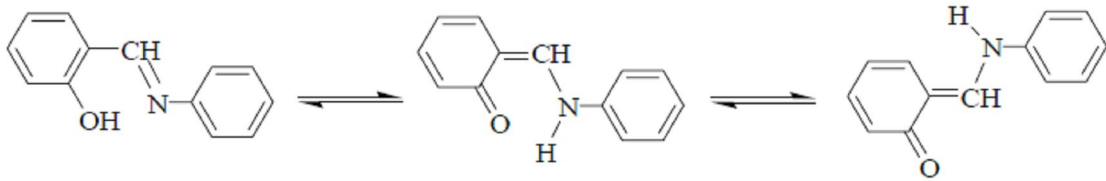
Maddelerin ultraviyole ışınların etkisine bağlı olarak renk değiştirmesine fotokromizm, sıcaklığa bağlı olarak renk değiştirmesine termokromizm denir. Fotokromizm, bir tek kimyasal maddenin iki hali arasında A ve B ayırt edilebilir, absorpsiyon spektrumu verecek şekilde, bir yönde veya her iki yönde de elektromanyetik radyasyon ile tersinir dönüşüm vermesi şeklinde açıklanabilir.

Fotokromizm, genel gösterimi aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.9. Fotokromik bir bileşiğin UV-Vis absorpsiyon bandlarının genel gösterimi

Termokromik bileşiklerde renk değişimi $-\text{CH}=\text{N}-$ bağına bağlı cis ya da trans olabilen keto-amin ve enol-imin tautomer yapıda molekül içi proton transferi ile oluşan OH ve NH formları arasında tautomerik bir dengenin olmasından dolayıdır.



Şekil 2.10. Anilinden türeyen bir bileşiğin fotokromizm ve termokromizmde üç özel yapısı

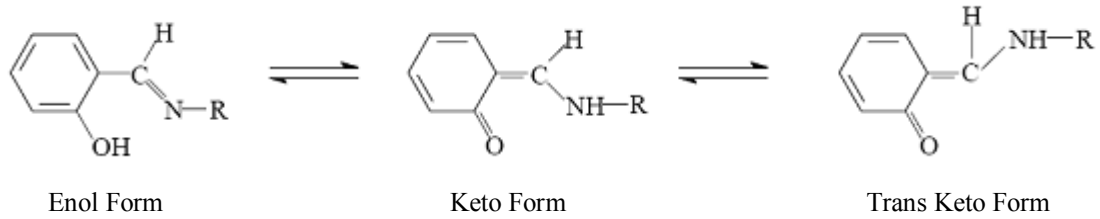
Bu tür maddeler günümüzde cam sanayisinde ve tekstil sanayisinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca fotokromizm özelliğine sahip Schiff bazları, radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçmesinin yanı sıra sıvı kristal ekranlarda da kullanılmaktadır.

Katı hal çalışmalarında Schiff bazlarının aldehit tarafında orto konumunda hidroksil grubunun varlığı hem termokromik hemde fotokromik etkilerin temel şartı olarak kabul edilmektedir. Schiff bazlarının fotokromizm ve termokromizm özellik göstermesinin tek nedeni proton transferi değildir. Kristal ve moleküler yapının bu özelliklere etkisi büyüktür. Termokromizm etki gösteren Schiff bazları düzlemsel bir yapıya sahiptir ve sıkı

bir biçimde istiflenirken, fotokromizm etki gösteren bileşikler düzlemsel olmayıp daha gevşek bir biçimde istiflenmişlerdir [20-22].

Termokromik türler, cis-keto form ile meydana gelirken fotokromik türler trans-keto formla oluşmaktadır. Bir Schiff bazının fotokromizm gösterebilmesi için iki molekül arasındaki uzaklığın en az 3.5 Å olması gerekmektedir. Bu uzaklık moleküler dönmeyi sağlamaktadır [25].

Kristal formda aşağıda önerilen model, düzlemsel moleküllerde sıcaklığa duyarlı bir denge olarak termokromizmi sergilemektedir. I; Enol formu-düşük sıcaklıklarda kararlı, II; keto formu-yüksek sıcaklıklarda kararlı, III; trans-keto formu-düzlemsel olmayan yapı, yüksek enerjiye dayalı proton transferi oluşturan yapı.



Şekil 2.11. Salisilaldehitten türeyen schiff bazlarının kristal formları

2.1.8. Schiff Bazlarının Polimerizasyonu

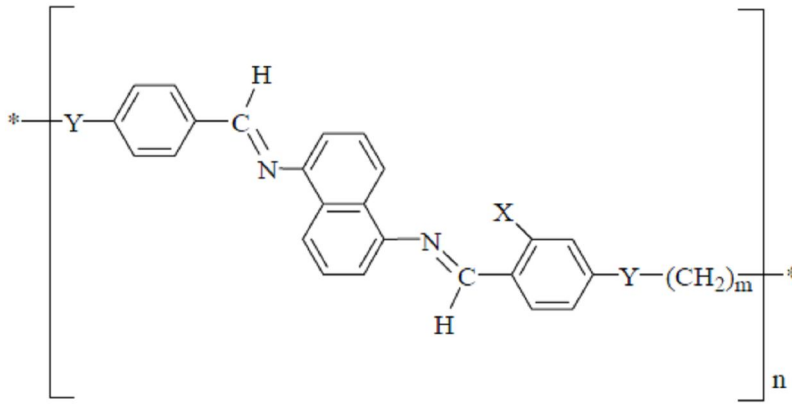
Schiff bazı polimerleri, çeşitli dikarbonil bileşikler ile diaminlerin kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenmektedir. Schiff bazı polimerleri, temel zincirde konjuge CH=N- ve -C=C- bağlarına sahip olduklarından dolayı önemli maddeler olarak araştırmacıların dikkatini çekmiştir [105]. Tüm aromatik poli-Schiff bazlarında çok sayıda aromatik halkanın bulunması yüksek termal kararlılığına, yüksek iletkenlik özellikleri ile polimerleri oluşturan başlangıç moleküllerinde elektronik konjugasyonun büyüklüğüne neden olmaktadır. Bundan dolayı, organik çözücülerde zayıf çözünürlüğünden dolayı çeşitli alanlarda pratiksel uygulamaları sınırlıdır. Bu tür polimerlerin çözünürlüğünü artırmak ve sıcaklık geçişini düşürmek için birkaç yöntem kullanılmıştır. Bunlar;

- 1) Aromatik halkanın orto-pozisyonunda alkoksi ya da alkil grupların bulunması,
- 2) Temel zincir aromatik halkalar arasında alifatik bükülebilir alanların katılması,
- 3) Polikondenzasyon reaksiyonunda çözücü karışımlarının kullanılmasıdır.

Bu önerilen yöntemler uygulanarak çözünürlüğü yüksek poliazometinler sentezlenmiş ve mekaniksel, elektrik iletkenlikleri, yapıları ve fiziksel özellikleri incelenmiştir [106].

Aromatik poliazometinler ya da schiff bazı polimerler, özellikle fotonik ve optoelektronik uygulamalar ile geleceği parlak maddeler olarak iplik oluşum, sıvı kristal, nonlinear optik, çevresel direnç, mekaniksel güç ve mükemmel termal kararlılığından dolayı bilinen konjuge polimerler arasındadır [107].

Literatürde çok sayıda yeni Schiff bazı polimerleri sentezlenmiş ve spektroskopik teknikler ile karakterize edilmiştir [107]. Bu tür bileşikler poliamidlere benzer termal kararlılığa sahiptir ve gaz kromatografisi için katı sabit faz olarak kullanılmaktadır. Koordinasyon polimerik Schiff bazları, yaygın bir şekilde çalışılan katenasyon (atomların zincir yapıları) ligand olarak kullanışlı olduğu bildirilmiştir [108, 109]. Şekil 2.12’de gösterildiği gibi mezomerik çekirdekler olarak Schiff bazları ile yaribükülebilir sıvı kristalin polimerleri sentezlenmiştir. Azometin grup içeren polimerlerin mezomerik ve termal özellikleri bükülebilir ara halkada ve bükülmez çekirdek arasında bağlayıcı grup ve mezomerik çekirdekte *orto*-hidroksil grupların etkilerini analiz etmişlerdir [110].



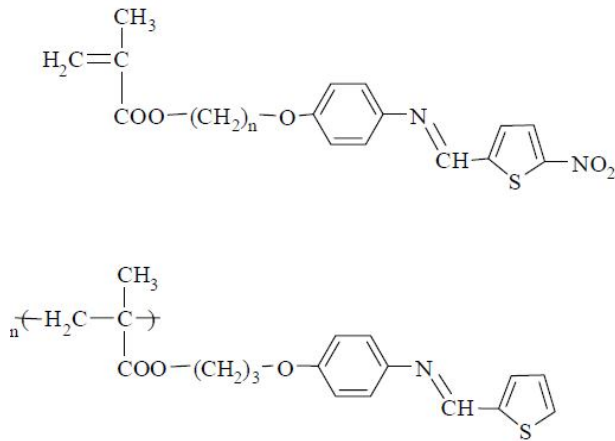
X	Ph-Y	m	poliazometinler
-H	-O-	2,6,10	H-ET-n
-OH	-O-	2,6,10	OH-ET-n
-H	-OOC-	4,8	H-ES-n
-OH	-OOC-	4,8	OH-ES-n

Şekil 2.12. Sentezlenen bir polimer yapı

Schiff bazı yapısına sahip olan vinil monomerler daha sonradan sentezlemiştir ve bu moleküllerin farklı fazlar içinde termal ve fotopolimerizasyonlarını araştırmıştır.

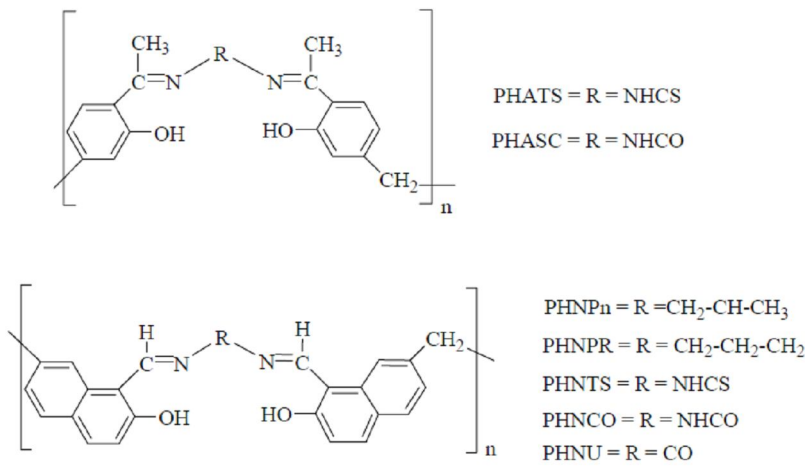
Fotopolimerizasyonla polimer sentezinin termal polimerizasyonla polimer sentezinden daha üstün olduğu bildirilmiştir [111].

Elektron donör ve akseptör gruplar içeren sıvı kristalin polimerler nonlinear optikler ve bilgi saklama gibi çeşitli alanlarda büyük bir potansiyele sahiptirler [112]. Bagheri ve Entezami, nonlinear optikler için yan zincirde donör-akseptör Schiff bazı içeren polimerler sentezlemişlerdir (Şekil 2.13). Bu bileşikler hem oksofenil grup (donör) hem de akseptör içermektedir [113].



Şekil 2.13. Donör-akseptör monomerlerinin ve polimerlerinin yapısı

Bunun yanında farklı diaminler ile MHN dialdehit ve diketonik bileşikler MHA'nın reaksiyonu ile farklı yeni Schiff bazı polimerler sentezlenmiştir. Bu çalışmada, elde edilen polimerlerin seyreltik çözeltilerinin yapışkan akışkanlığını belirlemişlerdir [114].



Şekil 2.14. Sentezlenmiş polimerlerin yapısal diyagramları

Optikçe aktif amino alkoller ve salisilaldehitlerden kiral Schiff bazı destekli polimerler sentezlenmiştir. Bu, heterojen ligandlar VO(acac)₂ ile kompleksleşerek çevreye uygun oksidant olarak hidrojen peroksit ile sülfoksitleri veren sülfidlerin enantiyoseçici oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır [115].

2.1.9. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

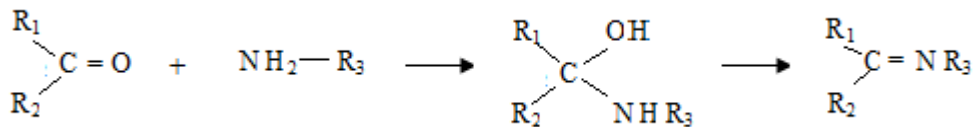
Aldehit veya ketonların, aminlerle kondenzasyon reaksiyonundan H₂O'nun ayrılması ile karbon-azot çift bağı (C=N) oluşmaktadır.

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

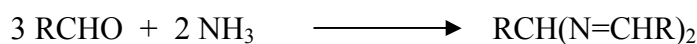
Schiff bazları, ilk olarak Schiff tarafından primer aminlerin karbonil bileşikleriyle kondenzasyonundan elde edilmişlerdir. Deney koşulları, aşağıda gösterilen dengenin yönünü belirleyen amin ve karbonil bileşiğinin doğasına bağlı olarak değişmektedir.



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].

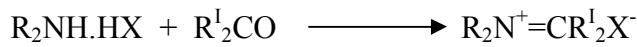


Amonyak, formaldehitte ya da primer alifatik aldehitlerle azometin oluşturmaz. Fakat aldehit-amonyak katılma bileşiği ya da polimeri oluşturur. Aromatik ve sekonder ya da tersiyer alifatik aldehitlerin 3 molü 2 mol amonyakla kondenzasyon ürünü oluşturur [84].



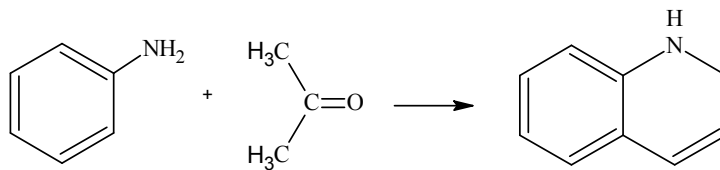
Aromatik ketonlar amonyakla zor koşullar altında reaksiyon verir. Mutlak amonyanın erimiş ketonla kaynatılmasıyla, reaktiflerin alkol çözeltilerinin kurşun tüplerde yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmasıyla, AlCl_3 'ün katalizör olarak kullanılmasıyla ya da 300-400°C'de NH_3 ile ketonu ThO_2 'den geçirerek iminler elde edilebilir. Amonyum tuzları, reaktif ketonlarla reaksiyonlarda NH_3 kaynağı olarak davranır [85].

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.

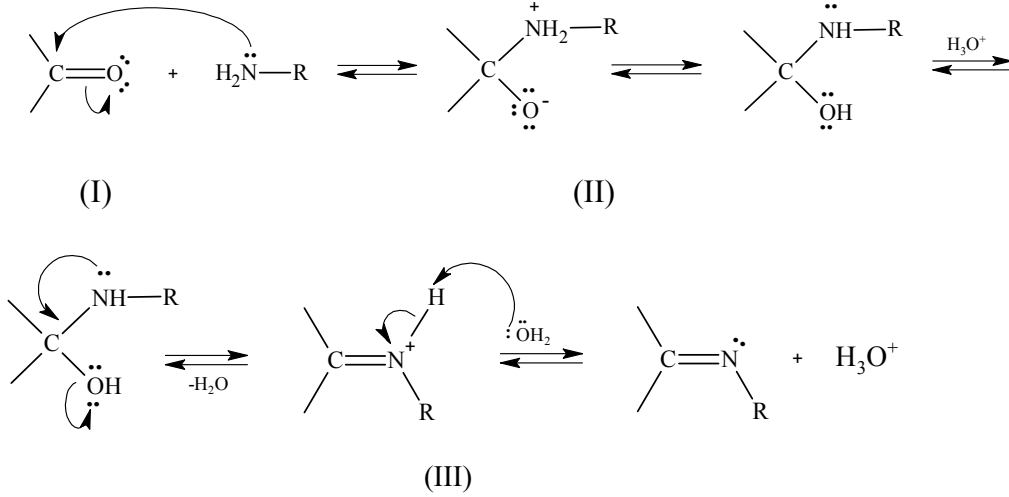


α -pozisyonunda bir sübstitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamaz. Çünkü başlangıçta oluşan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar. α -pozisyonunda 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 sübstitüent 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 sübstitüe dihidrokinolin vermesi verilebilir.

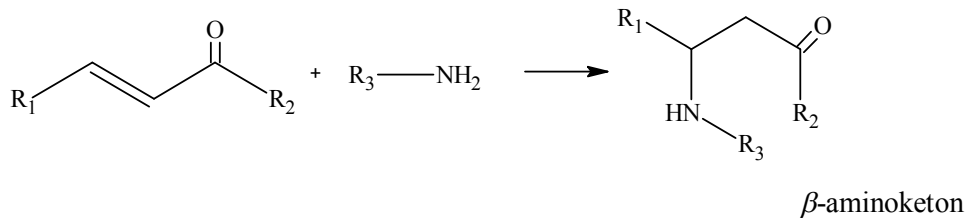


Karbonil bileşiklerinin hidrazin türevleri ile reaksiyonu çok kolay yürüyen bir reaksiyondur ve karbonil bileşiklerinin tanınması için kullanılır. Çünkü oluşan ürünler, kristallenmesi kolay ve erime noktası kesin olan bileşiklerdir.

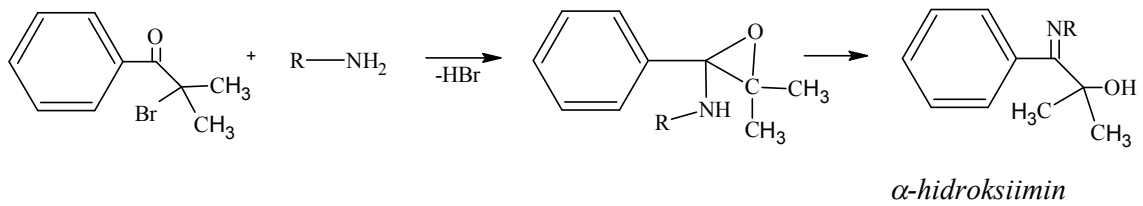


I; amonyak türevidir, karbonil grubu ile etkileşerek bir alkol (II) oluşturur ve su kaybederek Schiff bazını (III) verir. Karbonil bileşiklerinin amonyak türevleriyle kondenzasyonu asitlerle katalizlenir. Fakat güçlü asitlerle kataliz etkin değildir.

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

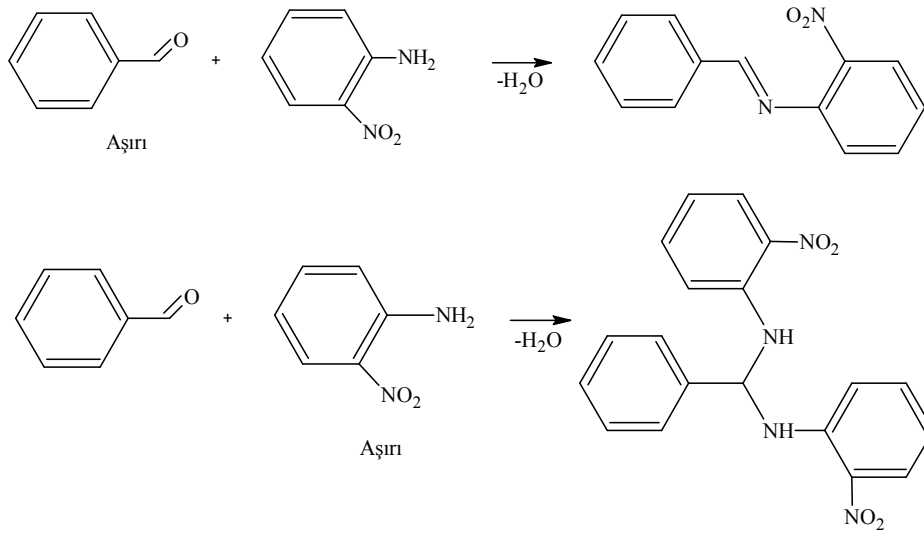


α -Bromoketonlar alkil aminlerle epoksit ara kademesi üzerinden yürüyen bir reaksiyonla α -hidroksiiminleri verirler.



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

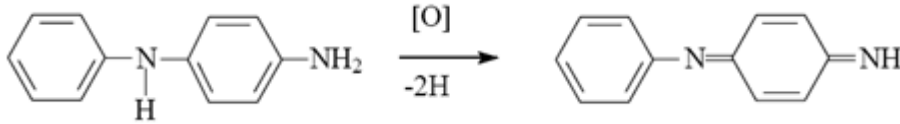


Tablo 2.2. Amonyak türevlerinin aldehitlere ve ketonlara etkimeleri ile oluşan bazı schiff bazlarının adları

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} + \text{NH}_2 - \text{Z} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N} - \text{Z} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	
NH₂-Z	R₂C=N-Z
Hidroksilamin	Ketoksim/Aldoksim
Anilin	Keton anil/Aldehit anil
Hidrazin	Keton hidrazon/aldehit hidrazon
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 aldehytlerden 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].

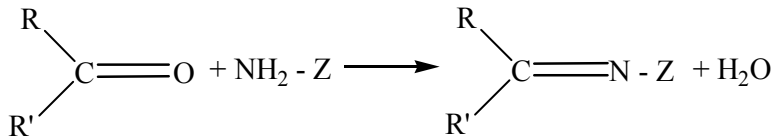
Dehidrojenasyon yöntemi ile de Schiff bazları elde edilebilir. R^1CHNHR^2 tipi aminlerin oksidasyonundan iki hidrojen atomunun uzaklaştırılmasıyla Schiff bazı oluşur. Oksitleyici olarak kromik asit veya permanganatın asetonadaki çözeltisi kullanılır.



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

2.1.10. 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 [25].

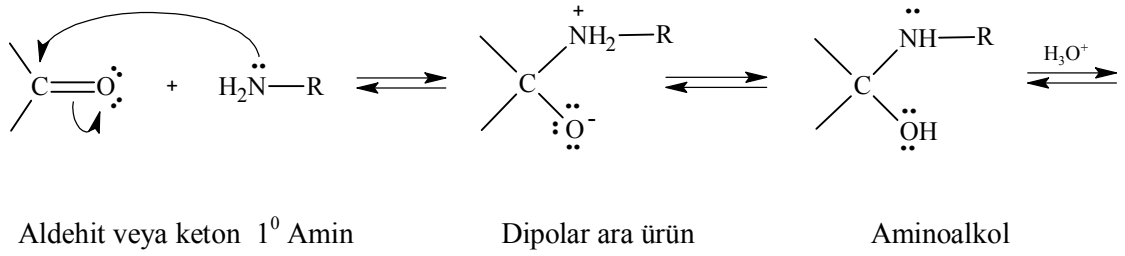


$\text{NH}_2\text{-Z}$; amonyak türevidir ve karbonil grubu ile etkileşerek α -karbonunda süstitüe amino grubu taşıyan bir alkol oluşturur ve su kaybederek Schiff bazını verir.

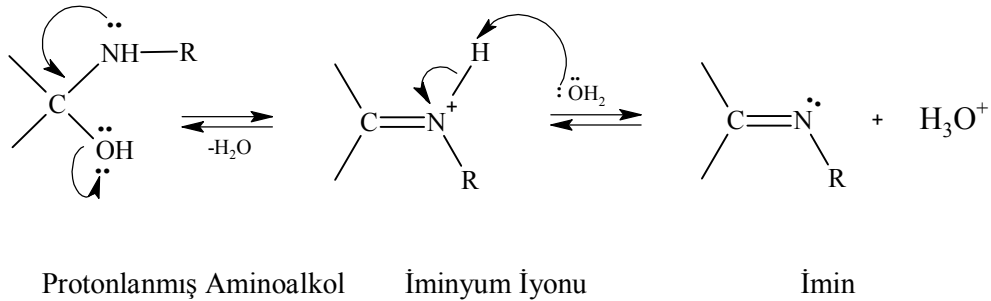
Önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf ayrılan bir grubu ($-\text{OH}$) iyi ayrılan bir gruba (OH_2^+) çevirir. Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi önemli oranda protonlanır ki buda ilk basamakta gerekli

nükleofil derişimini azaltacak bir etkindir. Hidronyum iyonu derişimi çok az ise, tepkime yavaşlar, protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. pH 4-5 arası en uygun olanıdır [25].

Katalizörün önemi aşağıdaki imin oluşumu için önerilen mekanizma incelenerek anlaşılabilir [25].



Amin, karbonil grubuna katılarak bir dipolar düzgün dörtyüzlü ara ürün oluşturur. Ara ürünün azotundan oksijene molekül içi proton aktarımı amino alkolü oluşturur. Daha sonra oksijenin protonlanması için ayrılan bir grup oluşturur. Bir su molekülünün kaybıyla iminyum iyonu oluşur ve de bir protonun suya aktarılması imini oluşturur.

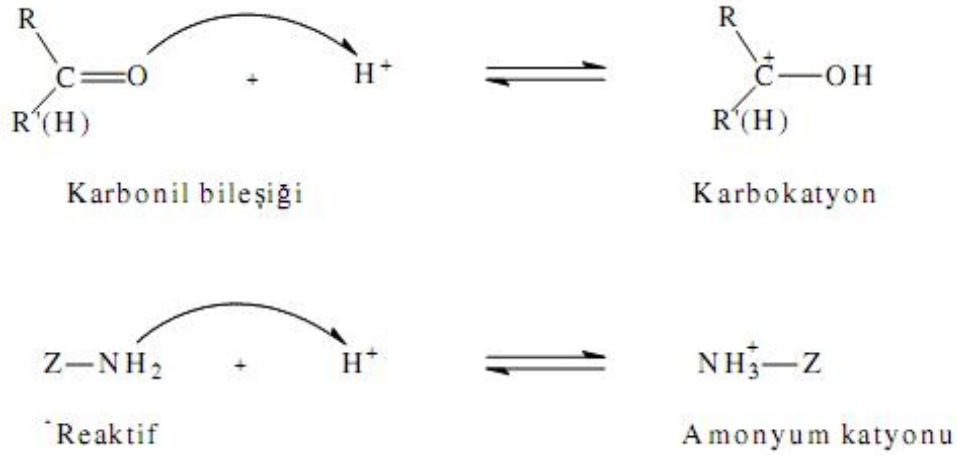


2.1.11. Schiff Bazı Oluşumunda Kondenzasyon

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 $-\text{NH}_2$ grubu içeren ve birer amonyak türevi olan primer aminler (RNH_2), hidrazin ($\text{H}_2\text{N}-\text{H}_2\text{N}$), fenilhidrazin ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}_2$) ve semikarbazid ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$) gibi amin türevleri ile hidroksilamin (H_2NOH)'dir [26].

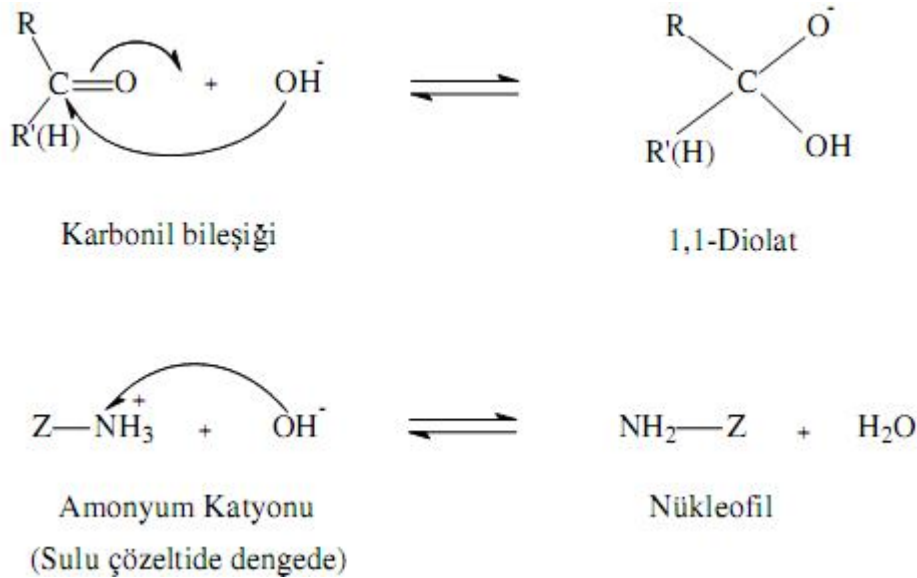
İmin oluşumu ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir. Kondenzasyon bileşiklerinde karbonil bileşiği elektrofil, reaktif ise nükleofildir. Ne kadar güçlü elektrofil ile nükleofil reaksiyona girerse reaksiyon o kadar kolay gerçekleşir.

Asidik ortamda karbonil bileşiğinin elektrofilik gücü artarken reaktifin nükleofilik gücü azalmaktadır [23, 25].



Şekil 2.15. Asidik ortamda elektrofilik gücün artışı, nükleofilik gücün azalışı

Bazik ortamda ise bazların karbonil karbonuna katılmasıyla elektrofilik gücü azalırken, reaktifin su ile etkileşmesiyle bir dengeye kadar oluşan amonyum katyonundan proton kopmasıyla reaktifin nükleofilik gücü artmaktadır [23, 25].



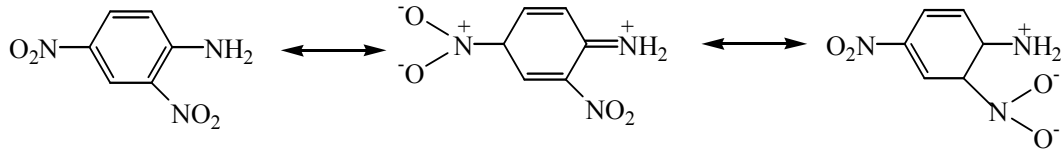
Şekil 2.16. Bazik ortamda elektrofilik gücün azalışı, nükleofilik gücün artışı

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 değerden uzaklaştıkça Schiff bazı hidroliz olup kendini oluşturan bileşenlere ayrışabilir [25].

Kondenzasyon reaksiyonları, suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan 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 gerekmezsin çok kolay kondenzasyon yapabilirler. α -pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar [25].

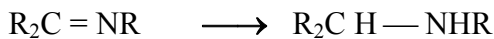
Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici süstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerde olursa reaksiyon hızı yükselir.



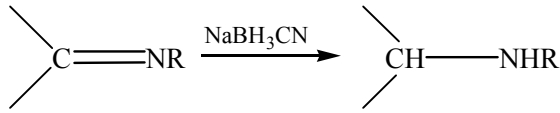
(Azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılır)

2.1.12. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

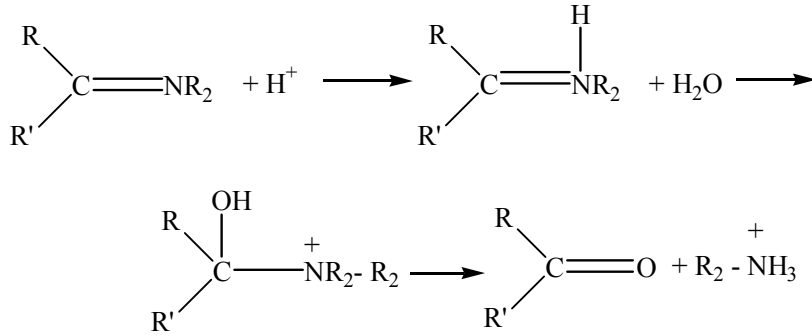
1- İmin bileşiklerine nikel katalizörlüğünde Hidrojen eklenmesi sonucu sekonder aminler oluşur [95].



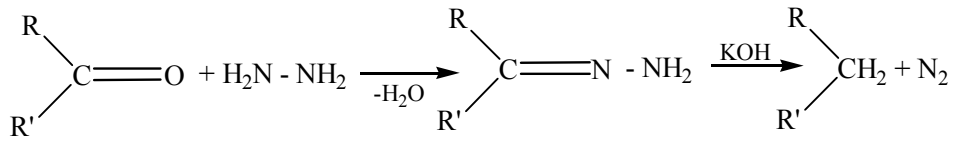
2- İmin bileşiklerine metal hidrür olan sodyum siyanoborhidrür ($NaBH_3CN$) kullanılıncı imin indirgenir ve ikincil amin oluşur. İndirgenme reaktifleri olarak $LiAlH_4$, $Na-EtOH$, $NaBH_4$ kullanılabilir [95].



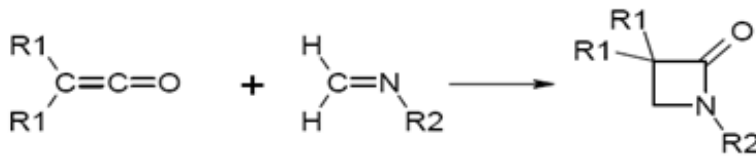
3- Schiff bazları asidik ortamda hidroliz edildiklerinde karbonil grubu ve amonyum iyonu oluşur [96].



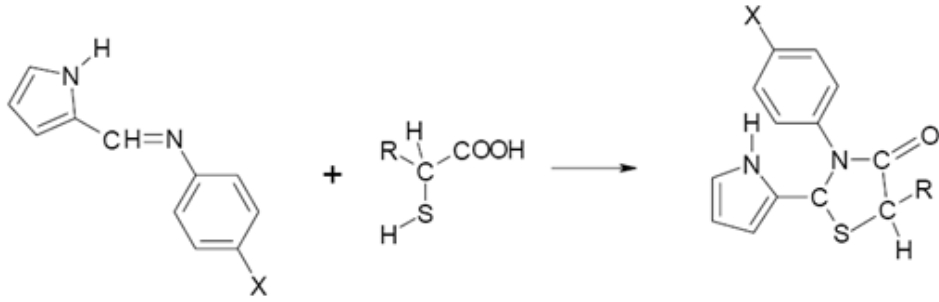
4- Kischer indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve baz ile muamele edilerek yaklaşık 200 °C'ye ısıtılır. Reaksiyon sonunda bir alkan ve azot gazı oluşur [95].



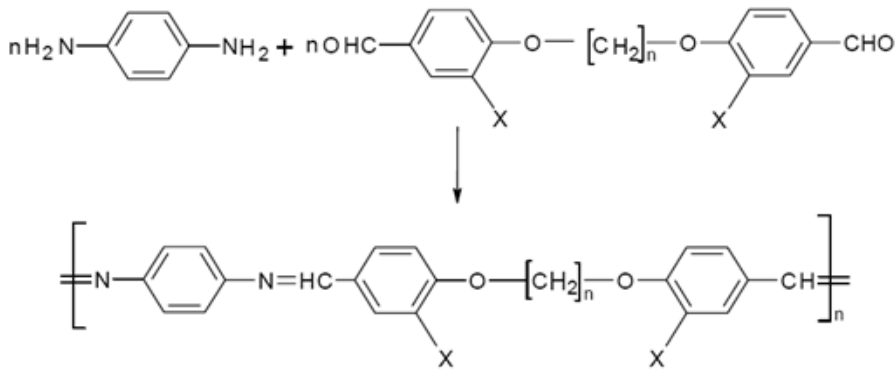
5- Siklokatılma Reaksiyonu; Schiff bazları keton ile siklo katılma reaksiyonu sonucunda β-laktamları meydana getirirler [95].



6- Halka Kapanma Reaksiyonu; Schiff bazları tiyoglikonik asit ve tiyolaktik asit ile halka kapanması sonucu tiyazolidinon türevlerini oluşturmaktadır [97].



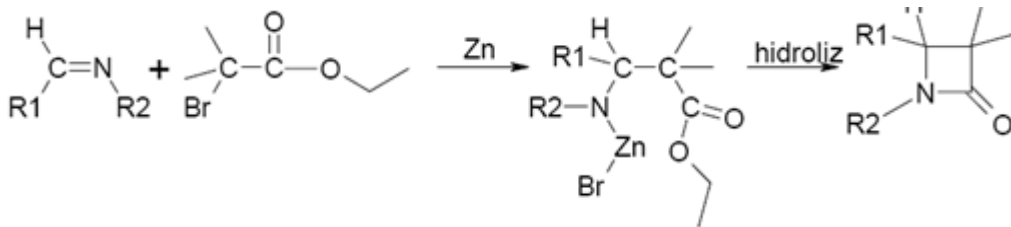
7- *Polimerleşme Reaksiyonu*; Diaminlerle dialdehitlerin reaksiyona girmesi sonucunda polischiff bazları elde edilmektedir [98].



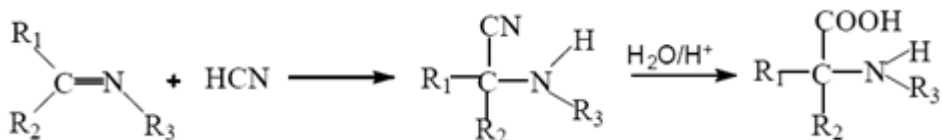
8- *Organometalik Bileşiklerle Reaksiyonlar*; Aldiminler, Grignard reaktifleriyle hidrolizinden sonra sekonder aminler oluşur. Ketiminler ise genellikle katılma ürünleri yerine indirgenme ürünleri verirler [95].



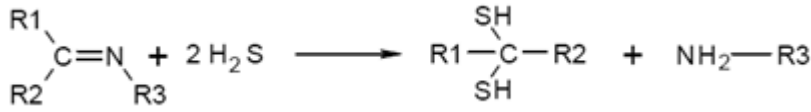
9- Schiff bazlarının Zn ve haloesterlerle oda sıcaklığında muamelesi sonucunda β -laktamlar elde edilir [95].



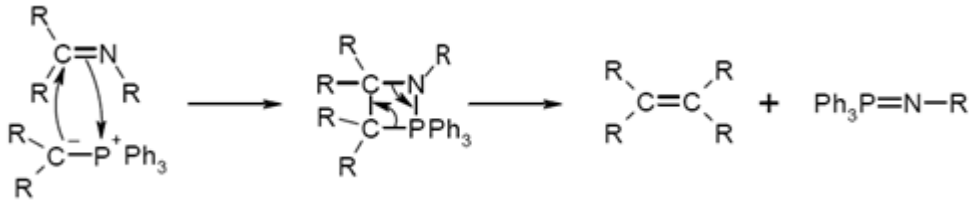
10- Schiff bazları HCN ile reaksiyona girerek nitril türevleri meydana gelir ve bunların hidroliziyle α -aminoasitleri oluşur [95].



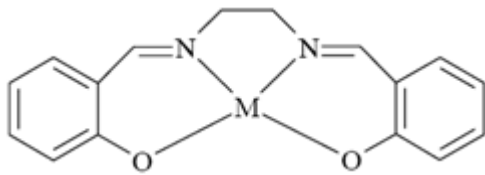
11- Schiff bazlarının H₂S ile tepkimesinden geminal ditiyoller elde edilmektedir [95].



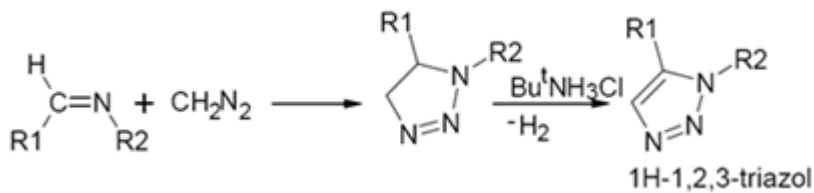
12- Schiff bazlarının fosforanlarla tepkimesinden alkenler elde edilir [95].



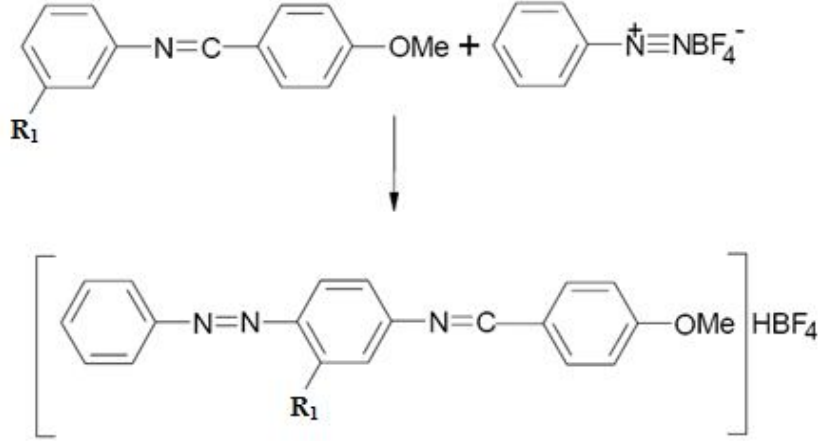
13- Kompleks Oluşum Reaksiyonları; Schiff bazlarının metal komplekslerinin hazırlanmasında üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; metal tuzu ile Schiff bazının doğrudan etkileşmesi, aldehit-amin ve metal tuzunun template olarak kondenzasyonu ve aldehito komplekslerinin aminlerle kondenzasyonudur [95-100]. Alkoldeki çözünürlüklerinden ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturduklarından dolayı metal tuzları en uygun reaktantlardır. Schiff bazlarının metallerle oluşturdukları kompleksler genellikle renklidir ve boyar madde olarak kullanılmaktadır. Örnek olarak, dört dişli salen kompleksi verilebilir.



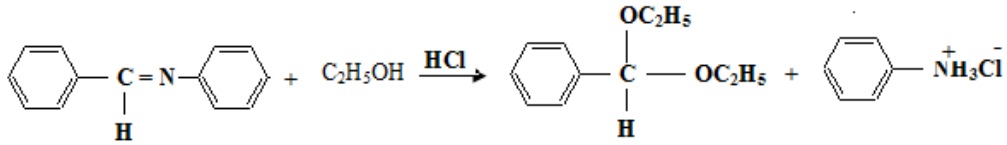
14- Diazometanla Reaksiyonlar; Schiff bazlarına dioksan-su karışımında NiO₂ katalizörlüğünde diazometan katılırsa 1,2,3-triazolinler meydana gelmektedir [101].



15- Kenetlenme Reaksiyonları; Schiff bazları diazonyumtetrafloroborat tuzlarıyla reaksiyona girerek azo-azometin bileşikleri oluşturmaktadır [102, 103].

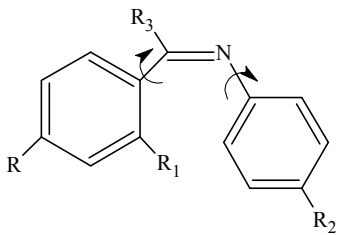


16- Alkollerle Reaksiyonları; Schiff bazları asidik ortamda kuru alkollerle etkileştirildiğinde asetal türevleri elde edilir [96].



2.1.13. 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 döndürülmüş iken aldehit, aromatik halkalı azometin grubu ile aynı konumdadır ($\varphi_1=0^\circ$). (Şekil 2.17) [27].



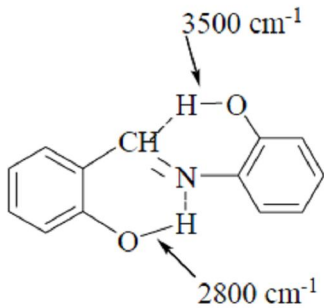
$R_1, R_2 = H, NO_2, CN, N(CH_3)_2, OCF_3$, $R_1 = H, OH$, $R_3 = Ar, H$

Şekil 2.17. 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 küçülmektedir. *o*-hidroksi süstitüe olanlarda OH grubu molekülün konformasyonuna az bir etki etmektedir. Örneğin; N-fenilbenzaldiminde ($R=R_1=R_2=R_3=H$) φ_2 açısı 55.2° iken, N-fenilsalisilaldimin de ($R=R_2=R_3=H$, $R_1=OH$) açı 49° bulunmuştur. Bu açı katı halde ve çözeltide pek değişmemektedir [27]. Schiff bazlarının yapılarını tautomerik transformasyonlar ve farklı tiplerde oluşan hidrojen bağları belirlemektedir [27]. *o*-pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehytlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı ($O-H\cdots N$ veya $O\cdots H-N$) oluşmaktadır. Hidrojen bağı, molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı süstitüe gruba bağlı olmayıp sadece kullanılan aldehytin türüne bağlıdır [28].

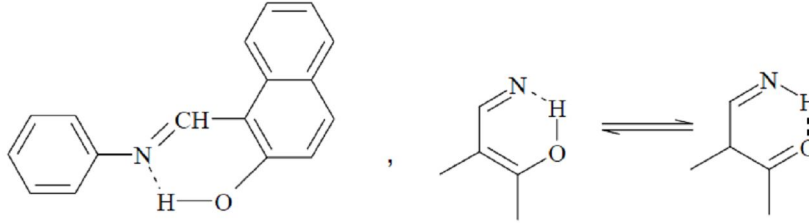
Hidrojen bağının varlığı IR, NMR, 1H -NMR, X-ışınları kristallografisi gibi yöntemlerle bulunabilir. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm^{-1} 'de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde $2300\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir [29].

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 grubu 2800 cm^{-1} 'de, proton alıcı OH ise 3500 cm^{-1} 'de absorpsiyon yaptığı belirlenmiştir [29].



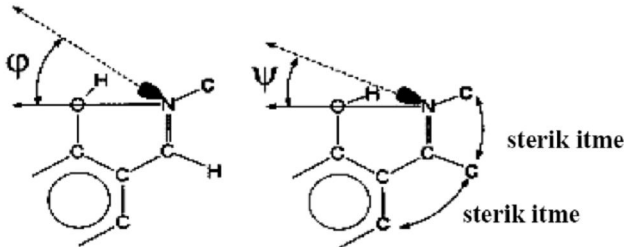
Şekil 2.18. İki -OH grubu içeren schiff bazlarında pseudo halka oluşturan molekül içi hidrojen bağı

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 2.19. 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 bulundurmayan Schiff bazlarına göre bazlık kuvvetleri azalmaktadır [30].

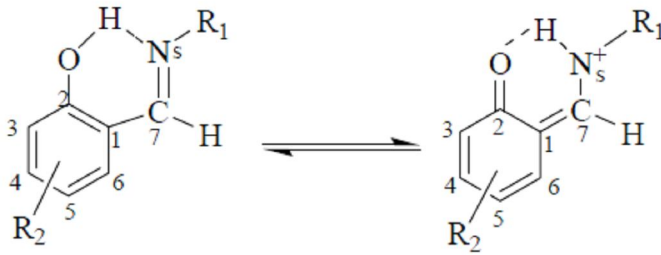


Şekil 2.20. Schiff bazlarında sterik itme sonucu O....N çizgisi ile azotun ortaklanmamış elektronları arasındaki açının değişimi

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 [27].

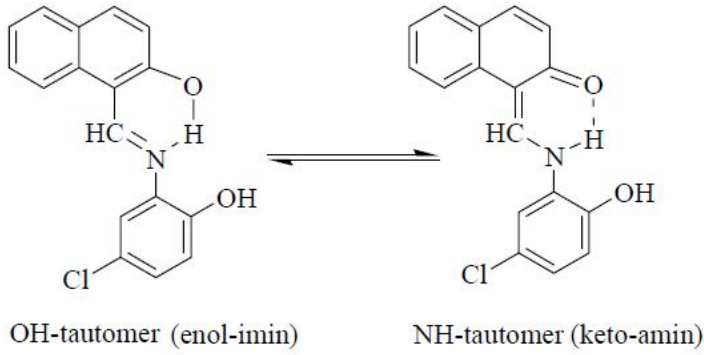
Schiff bazlarında tautomerik denge ve hidrojen bağını belirlemek amacıyla ^{13}C -NMR yöntemi de kullanılmıştır. Bu yöntemde önemli parametreler $^1J_{\text{N-H}}$, çiftleşme sabiti ve C_2 atomunun, (Ns) imin grubu azot atomunun kimyasal kayma değerleridir. ^{13}C -NMR yöntemine göre Schiff bazlarının 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, C₂ atomunun kimyasal kayma değeridir ve daha az hassastır. OH yapıda bulunduğu C₂ için, δ_{C_2} yaklaşık 150 ppm'dir, proton transferi olduğunda ise, bu sinyal yaklaşık 170 ppm aşağı alana kaymaktadır. Bu durum C₂ atomunun kimyasal kayma değerinin azot kimyasal kayma değerinden birkaç kat daha düşük olduğunu göstermektedir ve sonuç olarak bu parametre yalnızca tautomerik denge kalitatif varlığını incelemek için kullanılabilir. Molekül içi hidrojen bağı varlığında, bir çiftleşme sabiti söz konusudur ve NH formunun eşit katılımına rağmen saf OH form için bu çiftleşme sabiti sıfırdır ve saf NH form kararlıdır.



Şekil 2.21. 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 2.22). Sentezlenen bileşiklerin çözeltide NMR verilerine göre NH tautomer form da bulunduğunu belirlemişlerdir [104].



Şekil 2.22. 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.



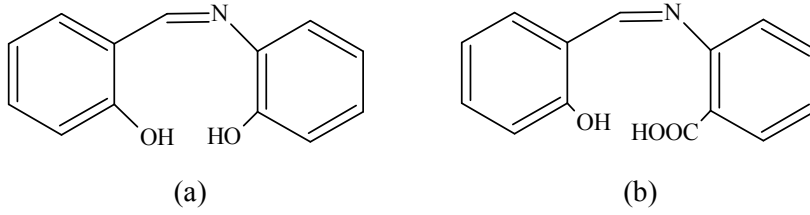
Şekil 2.23. Salisilaldehit ve *o*-nitrofenol’de molekül içi hidrojen bağları

Molekül içi hidrojen bağları hakkında Chearetti, polar çözücülerde molekül içi hidrojen bağı oluşmasının ve molekül içi hidrojen bağı açılmasının mümkün olduğunu açıklamıştır. Naftalin ve fenantrolin türevlerinin özellikle sıcaklık ve çözücü değişiminde NH-OH tautomerik dengesinde önemli oranda çevrenin etkisi olduğu belirtilmiştir [27].

2.1.14. Schiff Bazlarının Koordine Edici Yetenekleri

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

Aromatik monoaminlerde özellikle orto konumunda asidik protona sahip gruplar varsa L:M oranı 1:1 olan 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 [29]. (Şekil 2.24)



Şekil 2.24. Aminofenol ve *o*-aminobenzoik asit'ten elde edilen schiff bazları

2.1.15. 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 [31, 34].

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. [35].

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 şelatlardan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak; çok geniş farmokolojik aktiviteye sahiptir [21, 36].

Schiff bazları, genellikle renkli ve saydam katılardır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca parfüm endüstrisinde de kullanım 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 [37, 39]. Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı olarak da kullanılabilir. [38].

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 fungisid 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 bileşikler 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 [15].

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].

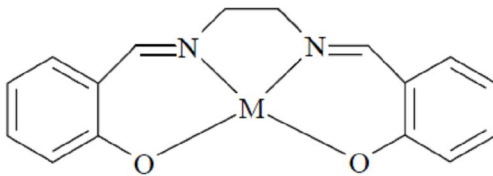
Schiff bazı-metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar spektrofotometrik olarak yapılmıştır [34]. Potansiyometrik olarak incelenmesi ise Leussing ve arkadaşlarının çalışmaları ile başlamıştır. Bu çalışmalar incelendiğinde Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 ve 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu görülmüştür [31].

Amin veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonu ile kararlı bileşik yapabilirler [32]. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir [40].

Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları düzlemsel, tetragonal, tetrahedral veya oktahedral geometrilere olabilmektedir [40].

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. 1960'lı yıllarda özellikle süstituentlerin, elektronik ve sterik faktörlerin kompleks bileşiklerin moleküler yapılarını, dipol ve manyetik momentumlarını, infrared ve elektronik spektrumlarına etkilerinin aydınlatılmasına yönelik çalışmalar artmıştır. Çalışılan ilk komplekslere aşağıda gösterilmiş olan N,N'-etilenbis(salisilideniminato)salen örnek olarak verilebilir [20].

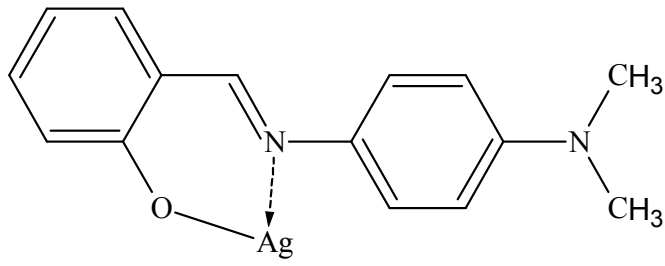


Şekil 2.25. Dört dişli N,N'-etilenbis(salisilideniminato)salen kompleksi

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 [40-46].

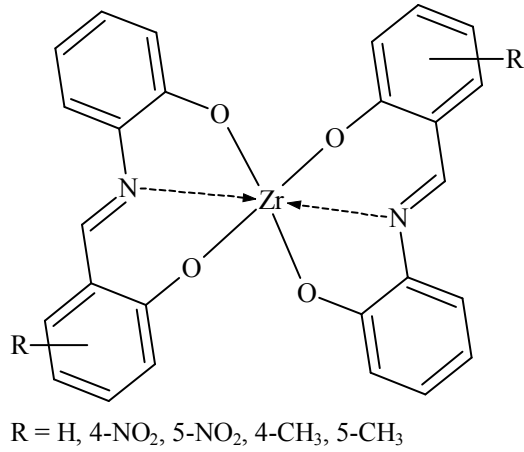
N-O Tipi Ligand Kompleksleri;

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 [41].



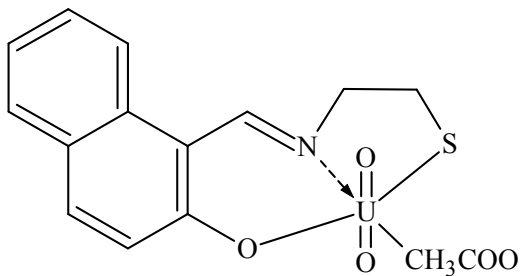
O-N-O Tipi Ligand Kompleksleri;

o-Hidroksianilin ile salisilaldehit'in oluşturduğu Schiff bazı tridentant koordinasyon özelliğindedir. Zirkonyum metali ile 2:1 oranında reaksiyon vererek kompleks oluşturur [42].



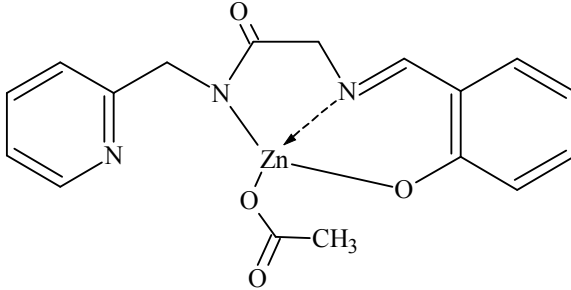
O-N-S Tipi Ligand Kompleksleri ;

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 UO₂ (VI) kompleksinin kapalı formülü UO₂L.CH₃COO'dur [43].



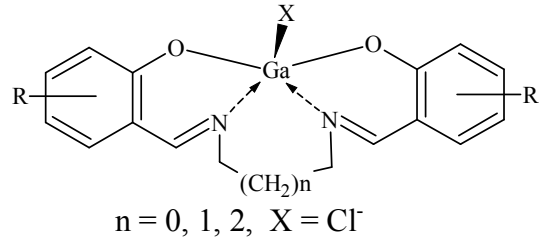
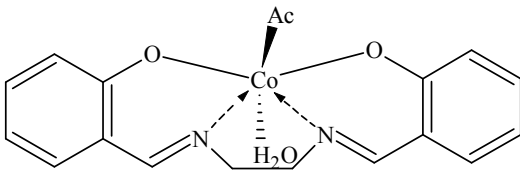
N-N-O Tipi Ligand Kompleksleri;

N-(glisil)- α -picolilamin ile Salisilaldehitten oluşan ürün N-(salisilideniminoaset)- α -picolil bileşiğinin Zn^{+2} tuzu ile verdiği şelat bu gruba örnek olarak verilebilir [44].



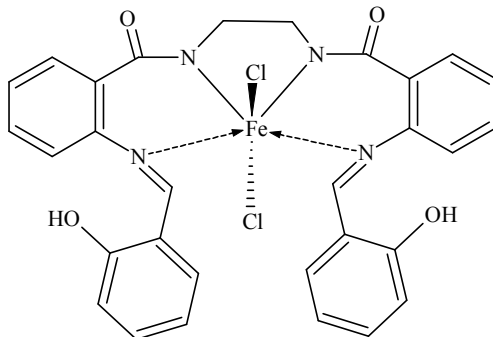
O-N-N-O Tipi Ligand Kompleksleri;

Süstitüe salisilaldehitten oluşturulan Schiff bazları bu gruptandır. Etilendiamin ile salisilaldehit'in kondenzasyon ürünü olan salen, Co^{+2} ile asetohidrato, N,N'-etilenbis(salisilideniminato) kobalt(III) kompleksini verir [45].

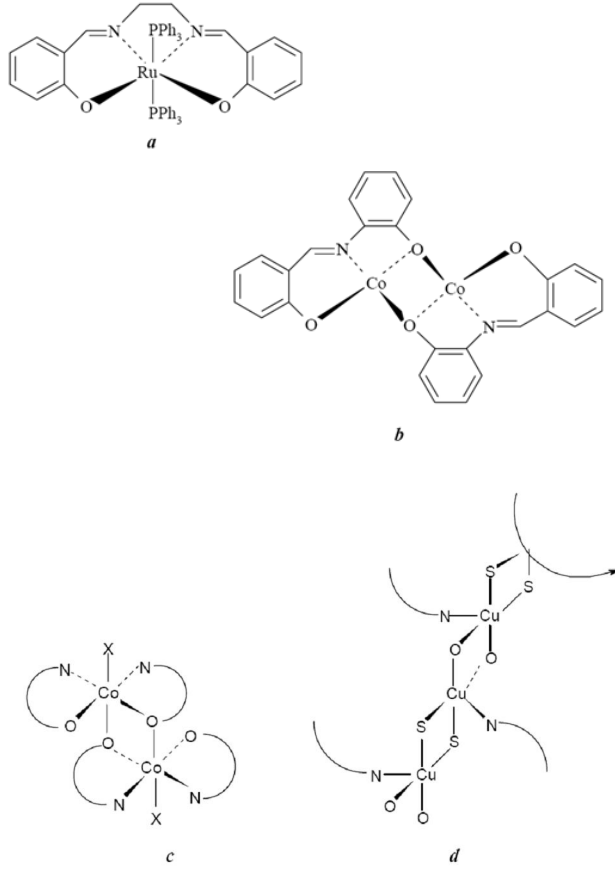


N-N-N-N Tipi Ligand Kompleksleri;

N,N'-bis(2-aminobenzoyl)etilendiamin ile salisilaldehit'den elde edilen N,N'-bis(2-salisilideniminobenzoyl) etilendiamin'ın Fe^{+2} kompleksi örnek olarak verilebilir [46].

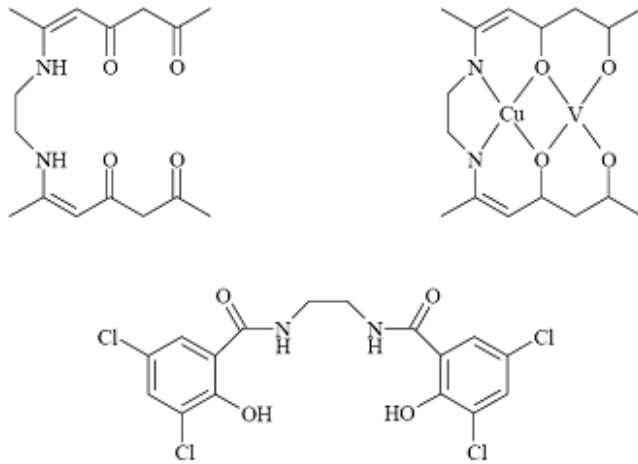


Aşağıda mononükleer, binükleer ve polimerik kompleks çeşitlerine bazı örnekler verilmiştir.



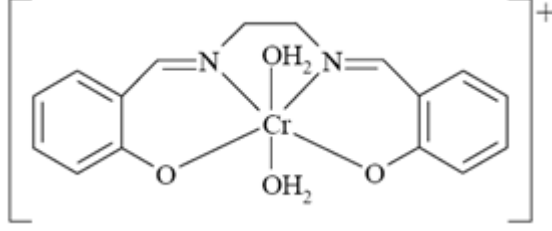
Şekil 2.26. Mononükleer, binükleer ve polimerik kompleks çeşitleri

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 [47].



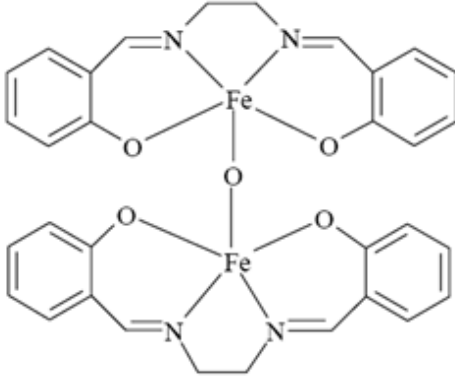
Şekil 2.27. Metalleri yan yana tutabilen ‘comparmental’ ligand çeşitleri

Schiff bazlarının katyonik komplekslerine de $[\text{Cr}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kompleksi örnek olarak verilebilir [52].



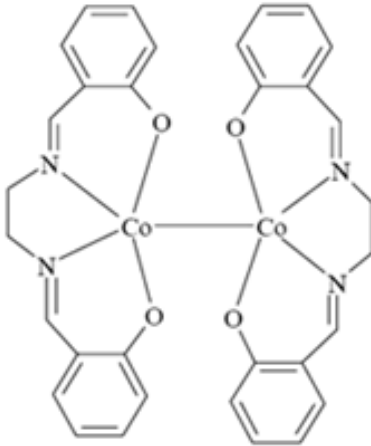
Şekil 2.28. Dört dişli salen katyonik kompleksi

Schiff bazlarının köprülü komplekslerine ise $[\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\text{O}]$ örnek olarak verilebilir [52].



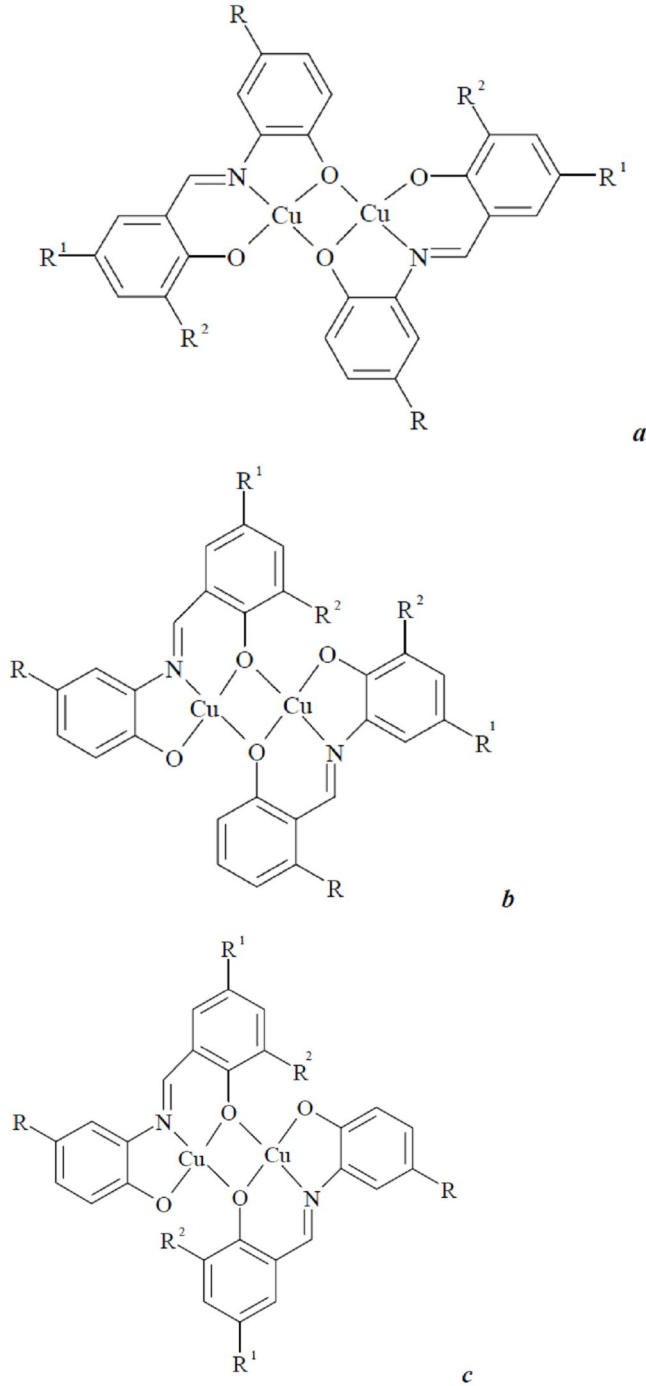
Şekil 2.29. Dört dişli salen köprülü kompleksi

Aşağıdaki kobalt kompleksi ise dimerik komplekslere örnek olarak verilebilir [54].



Şekil 2.30. $[\text{Co}(\text{Salen})]_2$ dimerik metal kompleksi

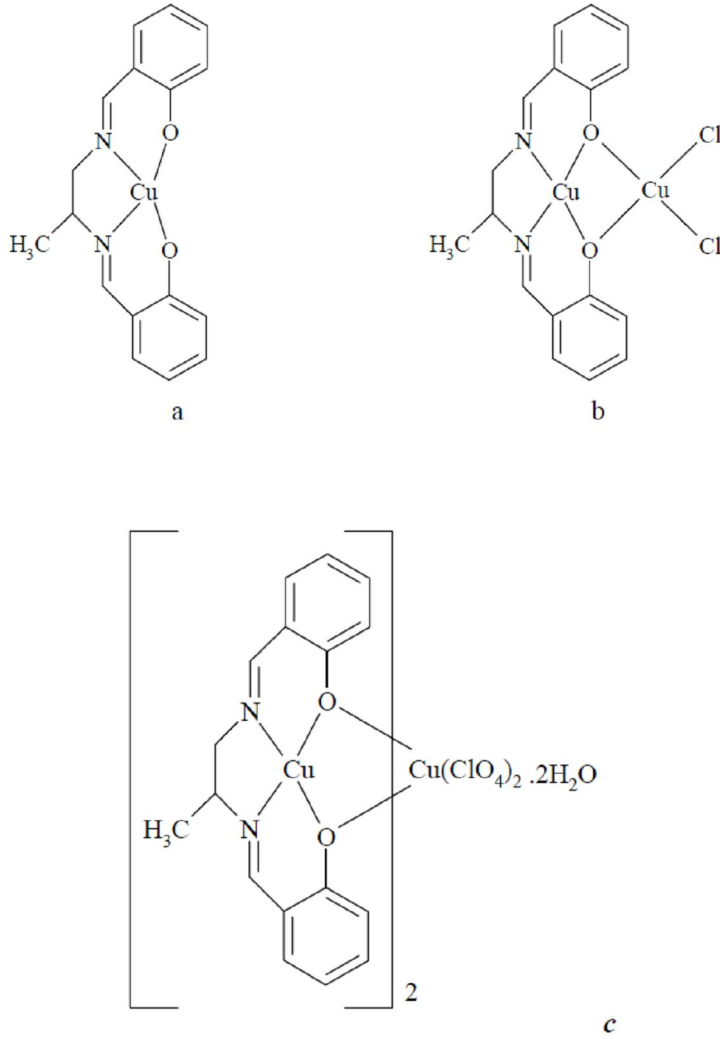
Binükleer kompleksleri geçiş metalleri ile üç izomer yapısında oluşur, buna aşağıda bir örnek verilmiştir [54].



Şekil 2.31. 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. (a) bileşiğinin bakır klorür ile reaksiyonundan (b)'deki binükleer kompleks elde edilebilir [55].



Şekil 2.32. 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 [47].

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 [48]. 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 [49].

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 [44]. Özellikle o-vanilinin çeşitli alkil ve aromatik aminlerle oluşturduğu Schiff bazlarının ve Rutenyum komplekslerinin, K. Natarajan ve arkadaşları tarafından *Aspergillus Flavus*, *Rhizoctonia Solani* gibi mantarlara karşı antifungal aktiviteleri incelenmiş ve çalışmalar sonucunda hem ligandın hem de komplekslerin bu tür mantarların büyümesini ve üremesini engelleyici yönde aktivite gösterdiği bulunmuştur. 2-Hidroksi-1-naftaldehit ile benzaldehit’in

aminoasitlerle oluşturduğu Schiff bazlarının organo-kalay (IV) kompleksleri laboratuvar ortamında bakterilere (*Streptococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* gibi) ve mantarlara (*Candida albicans*, *Aspergillus fumigatus* gibi) karşı test edilmiş ve aktif davrandıkları görülmüştür.

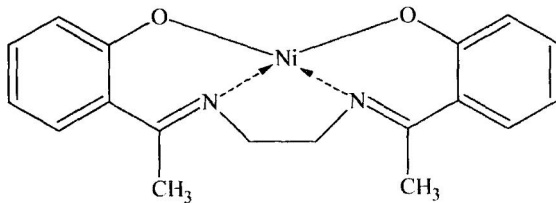
2-Salisilhidrazonbenzotiazol Schiff bazı Germanyum metali ile 2:1 oranında birleşerek oluşturduğu kompleksin antifungal ve antibakteriyel özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir [51]. Ayrıca bu ligandların ve metal komplekslerinin Gram pozitif (*Staphylococcus aureus*), Gram negatif (*Escherichia coli*) bakterilerine ve *Aspergillus niger*, *Aspergillus nidulense*, *Candida albicans* türü mantarlarına karşı etkili olduğu belirlenmiştir [52].

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 [25].

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) [25].

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

2.2.5. Schiff Bazlarında Metal-Şelat Komplekslerinin Sentezi

MN_2O_2 veya MN_4 koordinasyon küresini içeren metal-şelat komplekslerinin sentezinde üç yöntem kullanılabilmektedir. Bunlar;

1. Metal tuzu ile Schiff bazının direkt etkileşmesi
2. Aldehit, amin ve metal tuzunun template kondenzasyonu
3. Aldehitato komplekslerinin aminlerle reaksiyonu şeklinde ifade edilebilir.

Dörtlü koordine metal şelatları düzlemsel veya tetrahedral yapı oluştururlar. Schiff bazlarının tetrahedral yapı oluşturma dereceleri, aynı sterik çevreye sahip ligandlarda $Be > Cd > Zn > Fe > Co > Ni = Cu > Cr > Pd$ şeklindedir.

Ayrıca, metallerin susuz ortamda anodik yükseltgenme temeline dayanan elektrokimyasal yöntemle de kompleksler sentezlenebilmektedir. Bu yöntemle birçok salisilaldiminato bis-şelat kompleksleri hazırlanmıştır. Metal asetatlar, alkoldeki çözünürlüklerinden ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturduklarından dolayı en uygun reaktantlardır. Metal nitrat ve klorürlerinin kullanımı, ligand çözeltisi önce NaOH veya KOH ile muamele edildikten sonra mümkün olmaktadır [26, 27].

2.2.6. Schiff Bazlarının Bazı Metal Kompleksleri

$C=N$ bağı içeren ve bazik özellik gösteren bileşiklerin en karakteristik özelliği metallerle farklı kompleksler oluşturmalarıdır. Ca, Mg, K, Na gibi bazı metaller yaşam için elzem olan, yaşam metalleri olarak da adlandırılan metallerdir. Geçiş metalleri arasında da Co, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu eser ve ultra eser miktarda bulunmakta ve canlılar için moleküler seviyede hayati rol oynamaktadır. Kompleks oluşturma amacıyla en çok kullanılan geçiş metalleri kobalt, nikel, bakır ve çinko'dur.

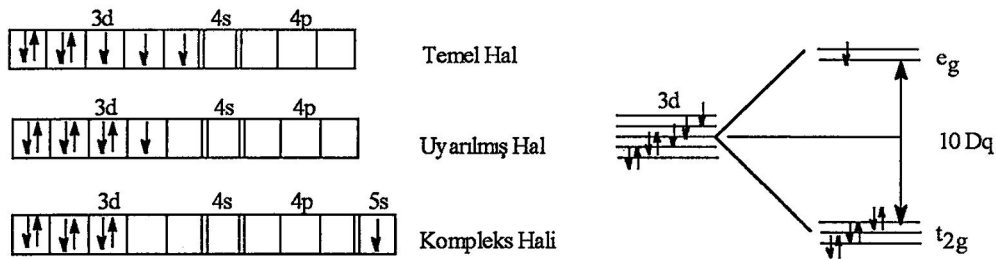
Kobalt elementi periyodik tablonun VIII B grubunda yer alan bir geçiş metalidir. Elektron konfigürasyonu $[Ar] 3d^7 4s^2$ şeklindedir. Bu sebepten dolayı Co(II)'nin kare düzlem dsp^2 komplekslerinde bir adet eşleşmemiş elektron bulunur. Buna karşın tetrahedral olan sp^3 komplekslerinde 3 tane ortaklanmamış elektronu bulunur. Buna rağmen oktahedral Co(III) d^2sp^3 komplekslerinde hiç eşleşmemiş elektron çifti bulunmaz

ve bu yapılar diyamanyetiktir. Nikel elementi de periyodik tablodaki diğer bir geçiş metalidir. Elektron konfigürasyonu $[Ar] 3d^8 4s^2$ şeklindedir ve bu metalle ilgili stereokimyada karmaşık bir düzen vardır. Bakır ise I B grubu elementlerindendir. Bakır 0, 1 ve 2 olmak üzere 3 oksidasyon basamağında da yer alır, ancak Bakır metali reaksiyona girmez, bu özelliğinden dolayı su borularında kullanılır. Bakırın en yaygın oksidasyon basamağı bakır(II)'dir ve d^9 iyonu için kompleksleri sıklıkla bozulmuş geometridir. Çinko elementide II B grubunda yer almaktadır ve d^{10} iyonu için genellikle tetrahedral ya da oktahedral yapı tercih edilmektedir.

Schiff Bazlarının Co (II) Kompleksleri;

1933 yılında Pfeiffer hazırlamış olduğu bazı Schiff bazı Co (II) komplekslerinin açık havada bekletilmesi ile renginin kırmızıdan siyaha kaydığını gözlemlemiştir. 1938 yılında Pfeiffer ile çalışan Tsumaki, bu bileşiklerin renk değiştirmesinin maddenin Oksijen absorptlamasına bağlı olduğunu açıklamıştır. Bu tarihten itibaren schiff bazlarının Co (II) kompleksleri en çok çalışılan potansiyel ayırıcı ve taşıyıcı maddeler olmuştur [53].

Kristal alan teorisine göre kobalt (II)'nin çiftleşmemiş üç elektronu uyarılarak iki tanesi çiftleşerek t_{2g} orbitaline, diğer çiftleşmemiş elektron ise e_g orbitaline yerleşir. Bu elektron yüksek enerjili olduğu için kolayca verilebilir [15].

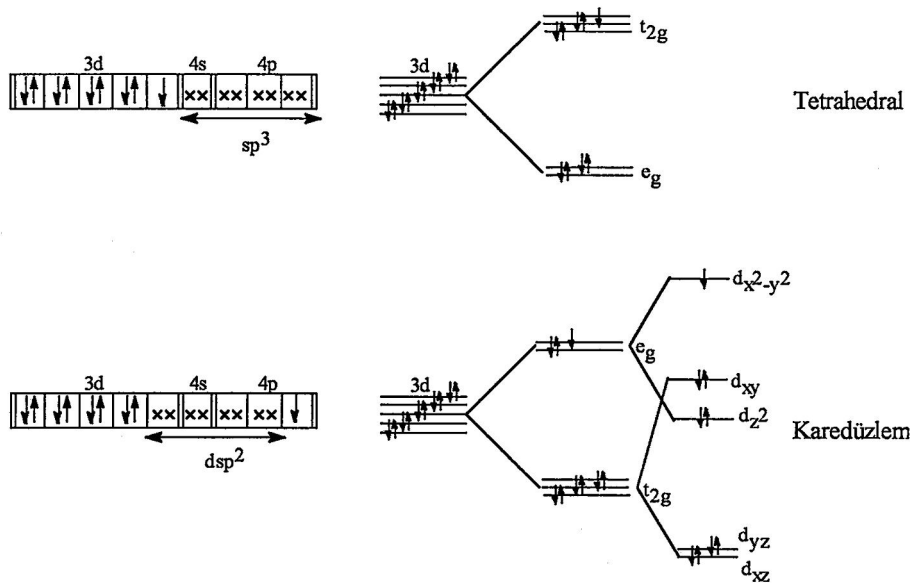


Dört koordinasyonlu kobalt kompleksleri çözeltide, tetrahedral ve düzlemsel yapı arasındaki enerji farkı az olduğundan iki yapı arasında denge halindedir. Katı halde ise bozuk düzlemsel yapı (disorted planar) veya yalancı tetrahedral (Pseudo tetrahedral) yapıdadır [54].

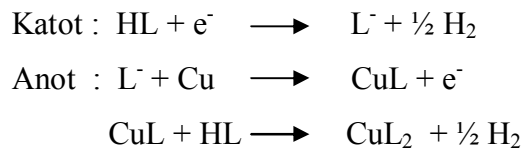
Schiff Bazlarının Cu (II) Kompleksleri;

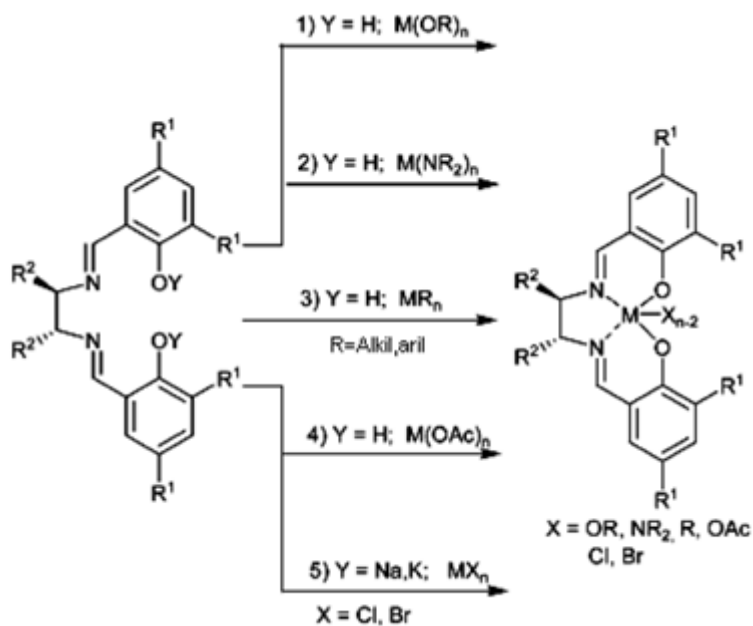
Schiff bazlarının Cu (II) kompleksleri ile ilgili çalışmalar 1930'lu yıllarda başlamıştır. Bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiğinin anlaşılmasından sonra bu alandaki çalışmalar giderek artmıştır.

Bu kompleksler, kare düzlem veya tetrahedral yapıda olabilir. Koordinasyon sayısı dört olan komplekslerde yapının kare düzlem veya tetrahedral olup olmadığı magnetik süsseptibilite ölçümlerinden anlaşılabilir. Fakat bakır (II) d^9 sisteminde olduğundan kompleks her iki halde de paramagnetiktir. Bu yüzden de bu ölçümler yarar sağlamamaktadır. Literatürdeki Cu (II) komplekslerinin genellikle kare düzlem yapıda, trans N_2O_2 tipinde ve çözeltide de yalancı tetrahedral kompleksler olduğu görülmektedir. Tetrahedral geometri ise, Cu (II)'nin büyük hacimli ligandlarla yaptığı katı haldeki komplekslerde görülmektedir [55].



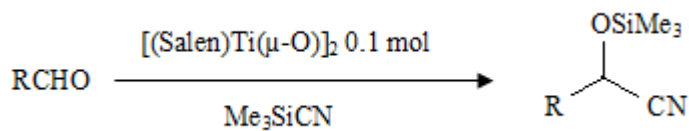
Cu (II) kompleksleri, bilinen diğer yöntemlerden farklı olarak elektrokimyasal yolla da sentezlenebilmektedir. Bunun avantajı, ML_2 tipi komplekslerde hazırlanabilmektedir [56]. Bu, şu şekilde gösterilebilir;



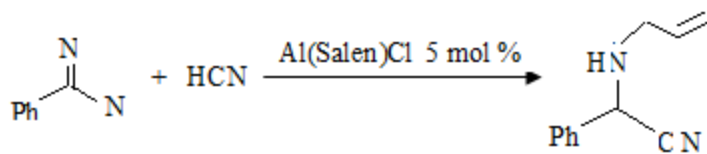


Salen tipi komplekslerin kullanıldığı bazı reaksiyonlar şunlardır;

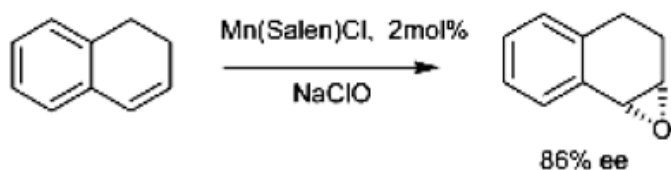
1- Ti-salen kompleksi, aldehitlere $SiMe_3$ katılma reaksiyonunda kullanılmaktadır.



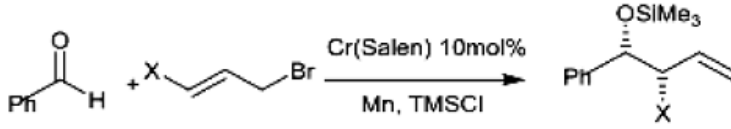
2- Al-salen kompleksi, iminlere HCN katılma reaksiyonlarında kullanılmaktadır.



3- Mn-salen kompleksi, epoksit oluşum reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır.



4- Cr-salen kompleksi, katalizör olarak redoks reaksiyonlarında kullanılmaktadır.



Bunun yanı sıra süstitue *o*-hidroksi anilinin salisilaldehit ile elde edilen Schiff bazı ligandının Zr kompleksinin tekstil materyali boyayabilme özelliği incelenmiştir. Polistiren reçinelerin boyanmasında sarı ya da turuncu renk elde edilmiştir. Bunun yanında salisilaldehit'in etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondenzasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazlarının nikel şelatlarının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanıldığı belirlenmiştir [48].

2-Hidroksi-1-naftaldehit ile 2-amino-5-nitrofenolün glikol yada glikoleter içerisindeki reaksiyonundan oluşan Schiff bazının Cr⁺³ kompleksi boya sanayinde çok kullanılmaktadır [58]. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu taktirde bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstilde boyar madde olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite gösterdiğinden tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [59,60]. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında [61], kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak [62] kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında [63], polimer teknolojisinde polimerler için antistatik madde olarak [64] ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden uçak sanayisinde ve dijital saatlerin göstergelerinde kullanılmaktadırlar [21].

2.3. Schiff Bazları ve Komplekslerinin Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Teknikler

2.3.1. Infrared Spektroskopisi

Moleküllerin 0.78-1000 µm dalga boylu ışınları absorplamasını esas alan bir yöntemdir. 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 [65].

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 [65].

2.3.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

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 ışımanın 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 [65].

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 [65].

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 karışırsa rengin kahverengi ya da kırmızı görünmesini sağlar. Bakır, 600-900 nm arasında d-d bandına sahip olduğu için mavi veya yeşil renge sahiptir [65].

2.3.4. Termal Analiz

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısınin 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 [65].

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 kütleinde 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, sıcaklığı istenilen sürelerde istenildiği kadar arttırılabilecek şekilde programlanabilir. Örneğin, oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmelidir [65].

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 [65].

2.3.5. Elementel Analiz

Örnekteki element yüzdeleri 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 [65].

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 diyamanyetiktir denir. Uygulanan manyetik alanda artış varsa madde paramanyetiktir. Bir maddenin molar süsseptibilitesi; bileşikte bulunan atom, iyon ve moleküllerin süsseptibilitesinin cebirsel toplamıdır. Bu bileşikteki paramanyetik metal iyonun süsseptibilite/gr 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 sterokimyası ve bağ yapısı hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır [15].

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 [65].

Gram başına manyetik süsseptibilite;

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

Burada;

X_g ; Gram Manyetik Süsseptibilite

l ; Örneğin Uzunluğu (cm)

C_{BAL} ; Kalibrasyon Sabiti (1.071)

R ; Numunenin Okunan Değeri

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

R_0 ; 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 ,

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

Manyetik Moment değeri teorik olarak da şu bağlantı ile hesaplanabilir.

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

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 [66].

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 [67].

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 [68].

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 [69].

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 [70].

SYAMAL, A., (1977): 5-Klorsalisilaldehit ve 5-bromsalisilaldehit ile anilinden türemiş çift dişli monobazık N ve O donör atomu içeren Schiff bazlarının VO(IV) komplekslerinin manyetik ve spektral özelliklerini incelemişlerdir. Komplekslerin kare-piramidal yapıda olduklarını önermişlerdir [71].

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 [72].

OVCHINNIKOV, I.V., (1984): Süstitüe aromatik aldehit ile süstitüe aromatik primer aminden meydana gelen imin bileşiklerini sentezleyerek, bunların Cu^{+2} komplekslerini hazırlamışlardır [73].

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 [74].

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 [75].

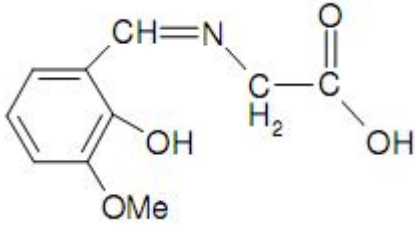
CARFAGNA, C., (1987): Salisilaldehit'in 4-konumundaki hidroksi grubuna alifatik veya aromatik alkil gruplarını bağlayarak aldehit ve keton türevlerini sentezlemişler. Bunları süstitüe alifatik ve aromatik uzun zincirli primer aminler ile etkileştirerek imin bileşiklerini elde etmişler, bunların polimerik Cu^{+2} komplekslerini hazırlamışlar ve bakır tayinini kantitatif analiz ile belirlemişlerdir [76].

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) salisilaldimin hidroklorür hariç diğerlerinin N-(2-metoksifenil)salisilaldimin > N-(2-hidroksifenil) salisilaldimin > N-(2-metilfenil)salisilaldimin sırasına göre korozyon önleyici etki gösterdiklerini söylemişlerdir [77].

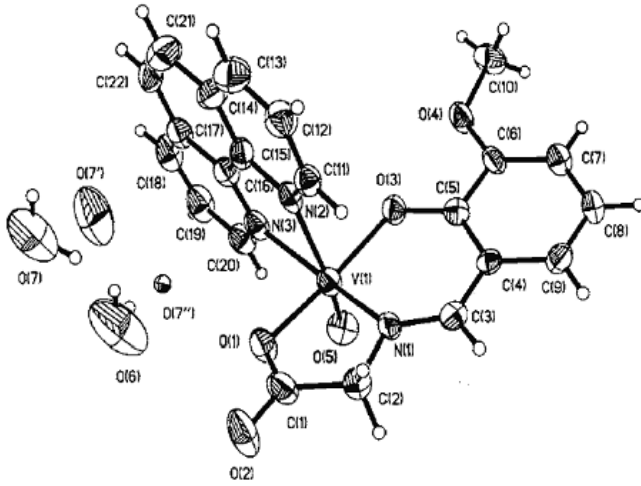
Aşağıda yapılan bazı çalışmalara yer verilmiştir.

* Glisin ve o-vanilinin mutlak alkol ortamında 1:1 oranında reaksiyonundan [N-(3-metoksisalisiliden)glisin] ligandı sentezlenmiştir [78].



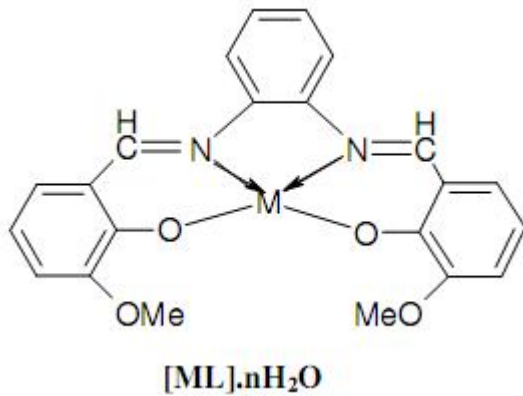
Şekil 2.34. [N-(3-metoksisalisiliden)glisin] ligandı

Bu ligandın $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve fenantrolin ile etkileştirilmesiyle karışık ligandlı oksovanadyum (IV) kompleksi elde edilmiş ve yapısı X-ışınları tek kristal yöntemiyle aydınlatılmıştır. Komplekte [N-(3-metoksisalisiliden)glisin] ligandı V(IV) iyonuna imin N atomu, fenolat O atomu ve karboksil O atomu üzerinden bağlanarak üç dişli ligant davranışı gösterirken, fenantrolin ligandı ise iki N atomu üzerinden bağlanarak iki dişli ligant davranışı göstermektedir. Yapı oktahedral olarak belirlenirken kompleks yapısında 2 mol kristal su bulunmaktadır.



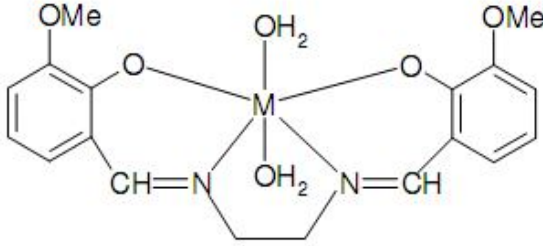
Şekil 2.35. [VO(*o*-van-gly)(phen)].2H₂O kompleksinin kristal yapısı

* *o*-Fenilendiamin ve *o*-vanilinin 1:2 oranında reaksiyonundan elde edilen bis(*o*-vanilin)-*o*-fenilendiamin ligandının Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Termogravimetrik çalışmalar sonucunda Co kompleksinin 2 mol, Ni kompleksinin 1 mol, Cu kompleksinin 3 mol ve Zn kompleksinin 1 mol su içerdiği belirlenmiştir. Komplekslerde metallerle imin gruplarının N atomları ve hidroksil gruplarının O atomları üzerinden koordineli olarak dört dişli ligand davranışı gösterdiği, yapının kare düzlem olduğu belirlenmiştir [79].



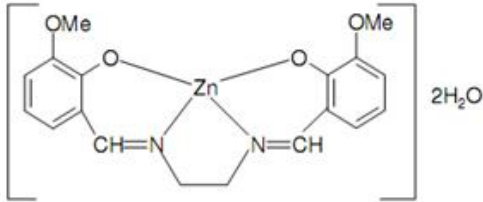
Şekil 2.36. Bis(*o*-vanilin)-*o*-fenilendiamin ligandının Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapısı

* Etilendiamin ve *o*-vanilinin 1:2 oranında reaksiyonundan [N,N'-etilenbis-(3-metoksisalisilaldimin)] ligandı sentezlenmiş ve yapısı kristallografik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Ligandın Cu(II), Ni(II), Zn(II), Sm(III), Th(IV) ve UO₂(VI) kompleksleri sentezlenmiştir. Ni(II) kompleksi için 2 akua ligandının da metale koordine olmasıyla [ML(H₂O)₂] tipinde oktahedral geometrili yapı önerilmiştir [80].



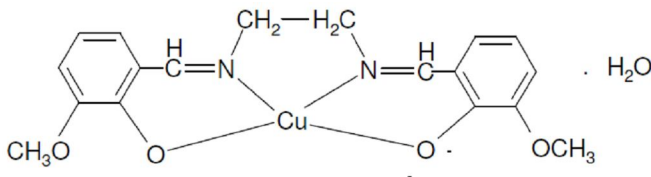
Şekil 2.37. [N,N'-etilenbis-(3-metoksisalisilaldimin)] ligandının Ni(II) kompleksinin yapısı

Bu ligandın Zn(II) kompleksinin, [ZnL].2H₂O kapalı formülüne sahip olduğu ve yapısında 2 mol kristal suyu olduğu belirlenmiştir.

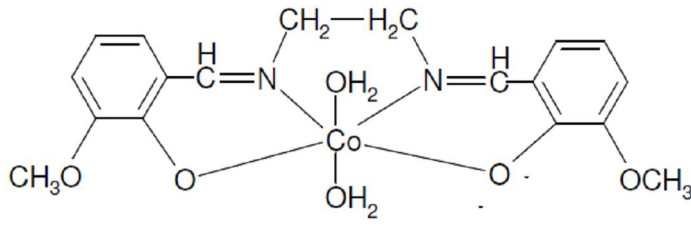


Şekil 2.38. [N,N'-etilenbis-(3-metoksisalisilaldimin)] ligandının Zn(II) kompleksinin yapısı

Ligandın Cu(II) kompleksinin kristal yapısı incelendiğinde, Cu(II) iyonuna 2 imin azot atomu ve iki hidroksil oksijen atomu üzerinden bağlandığı görülmüştür. Kompleks, kare düzlem yapıdadır ve 1 molde kristal suyu içermektedir. Aynı şekilde ligandın diğer kompleksleride karakterize edilmiştir.

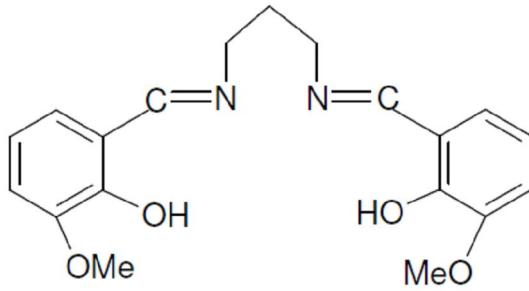


Şekil 2.39. [N,N'-etilenbis-(3-metoksisalisilaldimin)] ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı

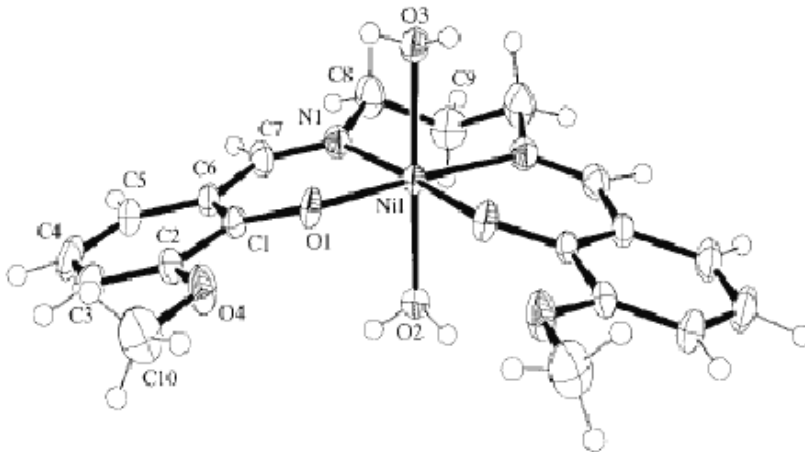


Şekil 2.40. [N,N'-etilenbis-(3-metoksibenzaldehidin)] ligandının Co(II) kompleksinin yapısı

* *o*-vanilin ve 1,3-diiminopropan'dan elde edilen *o*-vanilin-1,3-propandiamin ligandı sentezlenmiş ve bunun Ni(II) kompleksi sentezlenip X-ışınları yöntemiyle aydınlatılmıştır. Aksiyel düzlemde iki akua ligandının da Ni(II) iyonuna bağlanmasıyla bozulmuş oktahedral geometrili kompleks oluşmuştur [81].

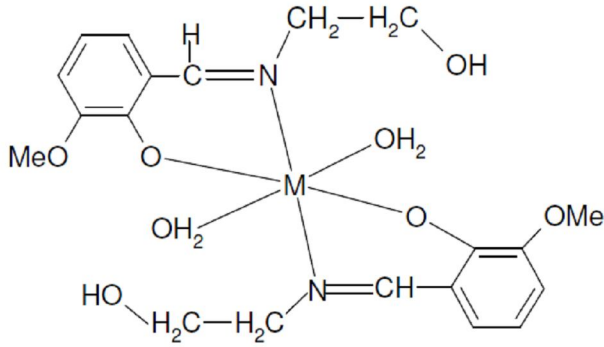


Şekil 2.41. *o*-vanilin-1,3-propandiamin ligandı



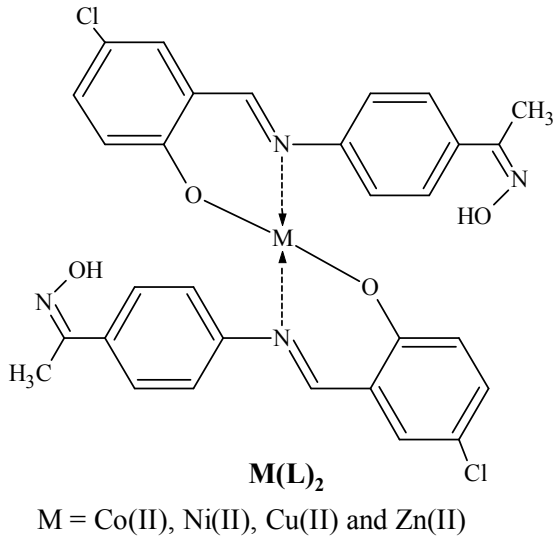
Şekil 2.42. *o*-vanilin-1,3-propandiamin ligandının Ni(II) kompleksinin kristal yapısı

* 2-[(2-hidroksietilamino)-metil]-6-metoksifenol ligandı sentezlendikten sonra Co(II), Ni(II) ve Mn(II) iyonlarıyla kompleksleri hazırlanmıştır. Komplekslerin yapılarının $[ML_2(H_2O)_2]$ şeklinde oldukları karakterizasyonla belirlenmiştir.



Şekil 2.43. 2-[(2-hidroksietilamino)-metil]-6-metoksifenol ligandının kompleksleri [M; Co(II), Ni(II) ve Mn(II)]

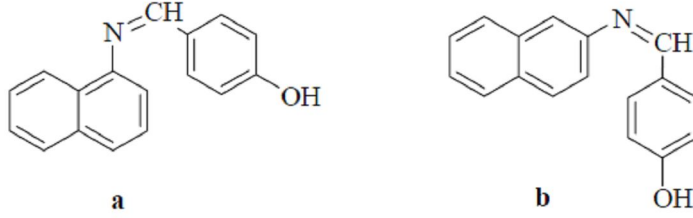
* *p*-aminoasetofenonoksim ve 5-klorsalisilaldehitten elde edilen 5-klorsalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim ligandı ve bunun Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiş ve bunların yapıları karakterize edilmiştir [82].



Şekil 2.44. 5-Klorsalisiliden-*p*-aminoasetofenonoksim ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapısı

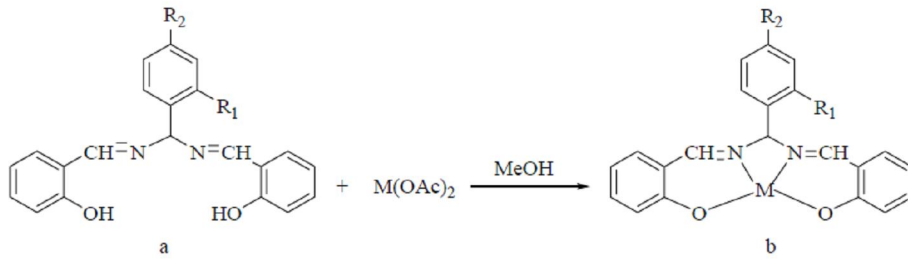
* Son zamanlarda yapılan çalışmalardan bir diğeri ise 4-(naftalen-1-iliminometil)-fenol (a) ve 4-(naftalen-2-iliminometil)-fenol (b) ile demir (III) komplekslerinin

sentezlenmesidir. Bu polimerik komplekslerin, H_2O_2 ile fenolün oksidasyonunda katalitik etkileri incelenmiştir ve verimli, yüksek derecede seçicilik gösterdiği belirlenmiştir [116].



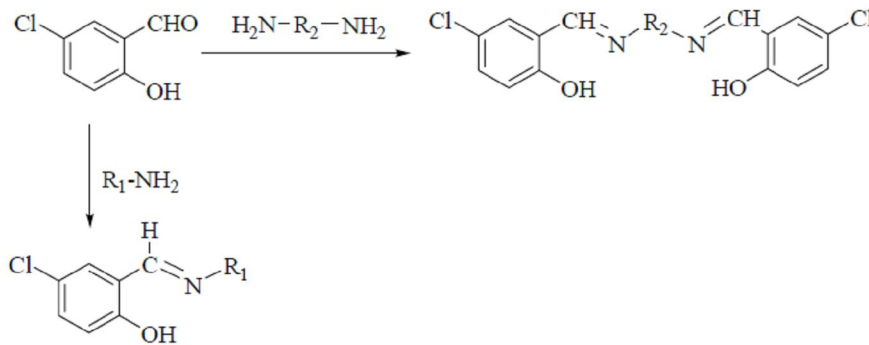
Şekil 2.45. 4-(naftalen-1-iliminometil)-fenol ve 4-(naftalen-2-iliminometil)-fenol

* Salisilaldehit ve çeşitli aromatik aminler ile bazı yeni Schiff bazı ligandları sentezlemiş ve bu ligandlar ile oda sıcaklığında reflax yapmadan UO_2^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} gibi geçiş metal iyonlarının Schiff bazı geçiş metal komplekslerini verimli ve kolay yöntemlerle sentezleri gerçekleştirilmiştir [117].



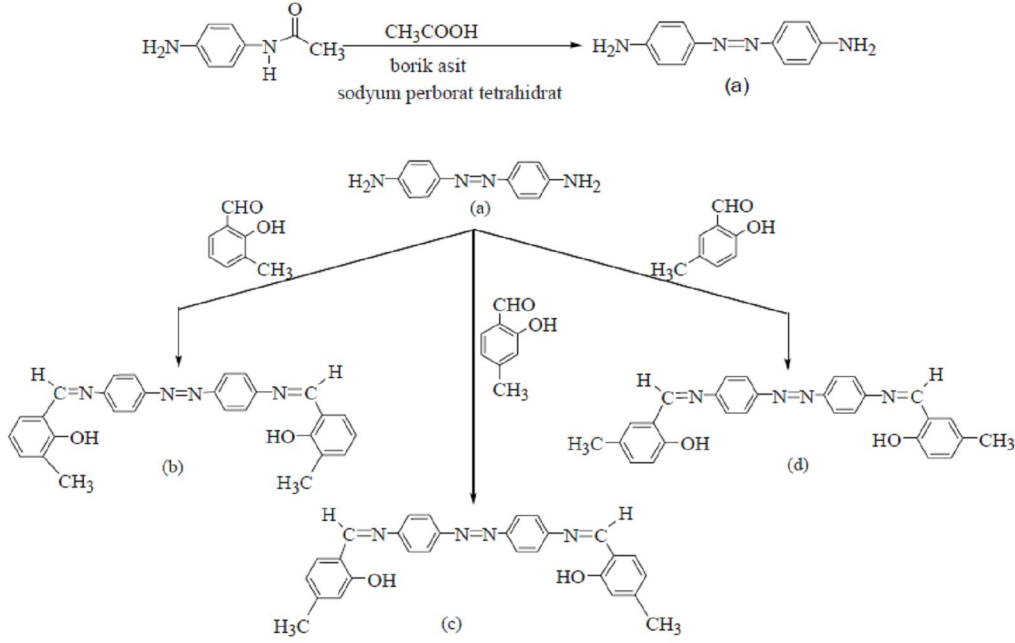
Şekil 2.46. Sentezlenen Schiff bazı ligandı ve kompleksleri

* Salisilaldehit türevlerinden sentezlenen bileşiklerde, aromatik halkada bir veya daha fazla halojen atomu bulunduğunda, schiff bazlarının antifungal ve antibakteriyel aktiflik gibi çeşitli biyolojik aktivite gösterdikleri belirlenmiştir. Özellikle 5-klorsalisilaldehitten bir seri schiff bazı sentezlenmiş ve bunların antimikrobiyal özellikleri belirlenmiştir [118].



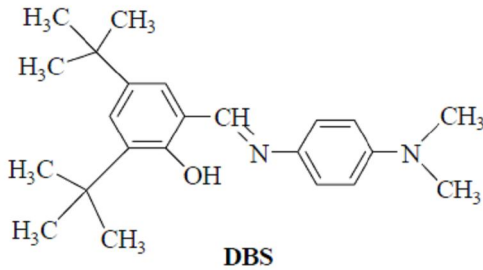
Şekil 2.47. 5-Klorsalisilaldehitten sentezlenen Schiff bazları

* 2006 yılında 4,4'-diaminoazobenzen ile 3-metil (b), 4-metil (c) ve 5-metil (d)-salisilaldehit'in kondenzasyonundan yeni Schiff bazı ligandları sentezlenmiştir ve bunların karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda bu bileşikler boyar madde kimyasında kullanılmaktadır [119].



Şekil 2.48. Sentezlenmiş Schiff bazlarının yapıları

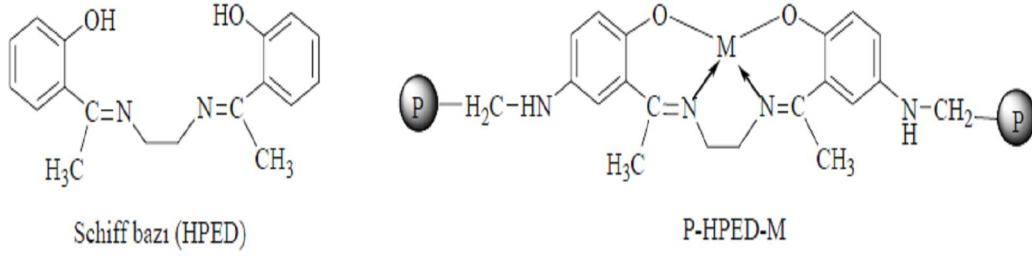
* Yapılan başka bir çalışmada ise polivinil klorür ve farklı çözücülerde yeni sentezlenmiş floresen N-(4-dimetilaminofenil)-3,5-*t*-butil salisilaldimin (DBS) boyası karakterize edilmiş ve sensör hazırlamak için kullanılmıştır. Tipik olarak sensör karakteristikleri ve Fe⁺³'ün optik algılamadaki kullanımı incelenmiştir [120].



Şekil 2.49. N-(4-dimetilaminofenil)-3,5-*t*-butilsalisilaldimin (DBS) boyasının yapısı

* 2007 yılında yapılan başka bir çalışmada ise, fenolün seçici oksidasyonu için katalizör olarak Fe⁺², Co⁺² ve Ni⁺² iyonları ile *N,N'*-bis(*o*-hidroksiasetofenon)etilendiamin (HPED) polimer destekli Schiff bazı kompleksi (P-HPED-M) sentezlenmiş, destekli ve desteksiz

HPED Schiff bazı ve metal kompleksleri farklı deneysel şartlarda karşılaştırılarak fenolün oksidasyonun da katalitik etkinliklerini incelemişlerdir [121].



Şekil 2.50. Schiff bazı (HPED) ve polimer destekli Schiff bazı (P-HPED-M) kompleksinin yapısı

* Özellikle sterik hidrokarbonlu fenoller, 2,6-ditertbutil fenol türevleri ve bunların kompleksleri antioksidant olarak, oksidasyon proseslerini engelleyen koruyucular olarak kullanıldığı 1993 yılında Klayman ve arkadaşları tarafından bulunmuştur. 1982 yılında Datta, Schiff bazı oxo-vanadium(IV) ve oxo-vanadium(V) kompleksleri ile yaptıkları çalışmada kullandıkları 23 bileşikten 8 tanesinin özellikle bitki patojenleri *Agrobacterium tumefaciens* ve *Helminthosporium oryzae* üzerinde etkili olduğunu bulmuştur. Tablo 2.3’de ise bazı Schiff bazlarının bakteriler üzerine etkileri verilmiştir [83].

Tablo 2.3. Bazı schiff bazlarının bakteriler üzerine etkili olan dozları

S. No	Schiff Bazı	Test Bakterileri					
		S.aureus	E.Faecalis	E.gallinarum	E.coli	B.subtilis	P.aeruginosa
1	SB1	≥ 2	-	-	≥ 3	≥ 2	≥ 3
2	SB2	≥ 1	-	≥ 0.25	≥ 0.25	≥ 5	≥ 5
3	SB3	≥ 0.125	-	-	≥ 5	-	-
4	SB4	≥ 1	-	≥ 0.5	≥ 1	≥ 5	≥ 3
5	SB5	≥ 1	≥ 5	≥ 5	-	≥ 3	-
6	SB6	≥ 5	≥ 3	≥ 3	-	-	-

SB1 : 1-[(2-mercaptophenyl)imino]methyl}-2-naphthol

SB2 : 2-[(2-mercaptophenyl)imino]methyl}phenol

SB3 : 2-[(E)-(4,5-dihydro-1,3-thiazol-2-ylimino)methyl] phenol

SB4 : 2-[(1,3-benzothiazol-2-ylimino)methyl] phenol

SB5 : 4-chloro-2-[(1,3-thiazol-2-ylimino)methyl] phenol

SB6 : 2-[(1,3-benzothiazol-2-ylimino)methyl]-4-chlorophenyl

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

2.5. 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 aromatik aldehit (salisilaldehit, 3-etoksisalisilaldehit, 4-bromsalisilaldehit, 4-metilsalisilaldehit, 4-metoksisalisilaldehit) ile 2-aminofenol ile tepkimesinden 5 tane yeni Schiff bazı ligandı ve bu ligandların Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} metalleri ile de 20 farklı kompleks sentezlenmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, IR, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Materyaller

3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. IR spektrumları bölümümüzdeki Mattson 1000 FT-IR spektrofotometresi ile KBr kullanılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında alındı.
2. Element analizleri LECO-932 CHNSO model element analizi cihazı ile Atatürk Üniversitesi'nde yapıldı.
3. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Bruker DPX-400, 400 MHz yüksek performanslı dijital FT-NMR spektrometresi ile CDCl_3 ve DMSO kullanılarak Atatürk Üniversitesi Test ve Analiz Laboratuvarında yapıldı.
4. UV Spektrumları, Shimadzu 1240 model kullanılarak UV-Vis cihazı ile 10^{-4} - 10^{-2} M'lık konsantrasyonlarda DMF ve etil alkol kullanılarak Atatürk Üniversitesi Fizik Bölümü Laboratuvarında alındı.
5. Termogravimetrik analizleri Atatürk Üniversitesi'nde Shimadzu model TGA-50 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 kağıdı kullanıldı.

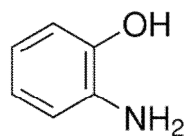
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. 2-Aminofenol: L^1H - L^5H ligandlarının sentezinde kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
2. Salisilaldehit: L^1H ligandının sentezinde kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
3. 3-Etoksisalisilaldehit: L^2H ligandının sentezinde kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
4. 4-Bromsalisilaldehit: L^3H ligandının sentezinde kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

5. 4-Metilsalisilaldehit: L^4H ligandının sentezinde kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
6. 4-Metoksisalisilaldehit: L^5H ligandının sentezinde kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
7. p-Toluensülfonik asit monohidrat: Ligandların sentezinde katalizör olarak kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
8. Kobalt (II) asetat tetrahidrat $[Co(AcO)_2 \cdot 4H_2O]$: Ligandların komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
9. Nikel (II) asetat tetrahidrat $[Ni(AcO)_2 \cdot 4H_2O]$: Ligandların komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
10. Bakır (II) asetat monohidrat $[Cu(AcO)_2 \cdot H_2O]$: Ligandların komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
11. Çinko (II) asetat dihidrat $[Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O]$: Ligandların komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
12. Etil alkol, aseton ve su: Ligandların ve komplekslerin sentezinde ve kristallendirilmesinde çözücü olarak kullanılmıştır.
13. Dimetilsülfoksit (DMSO) : 1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları ile UV-Vis spektrumlarının alınmasında kullanılmıştır.
14. KBr : Ligand ve komplekslerin IR spektrumlarının alınmasında kullanılmıştır.
15. Aseton, benzen, dietil eter, dimetil sülfoksit, dimetil formamid, etil alkol, etil asetat, n-hekzan, kloroform, metanol, tetrahidrofuran, su: Çözücü testlerinde kullanılmıştır. Sigma ve Merck firmalarından temin edilmiştir.

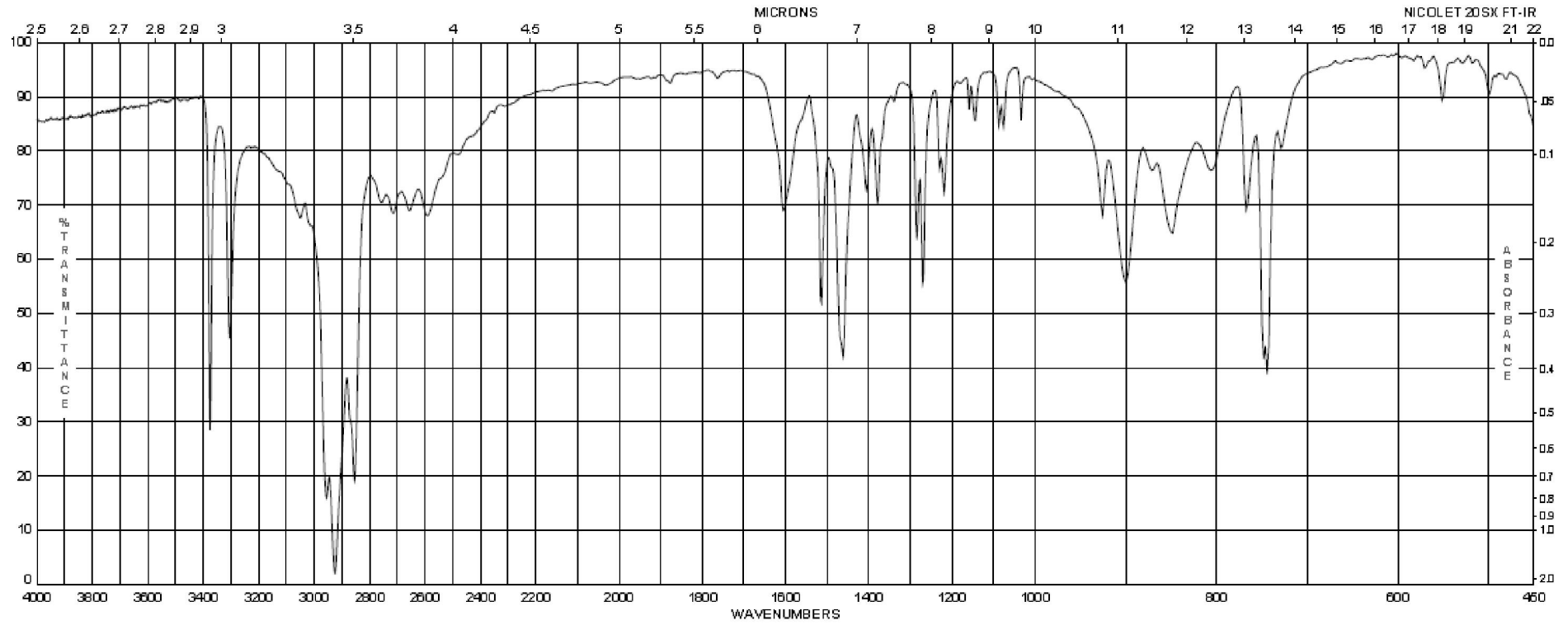
3.1.3. Schiff Bazı Ligandlarının Sentezinde Kullanılan Kimyasal Maddelerinin Bazı Özellikleri

3.1.3.1. 2-Aminofenol

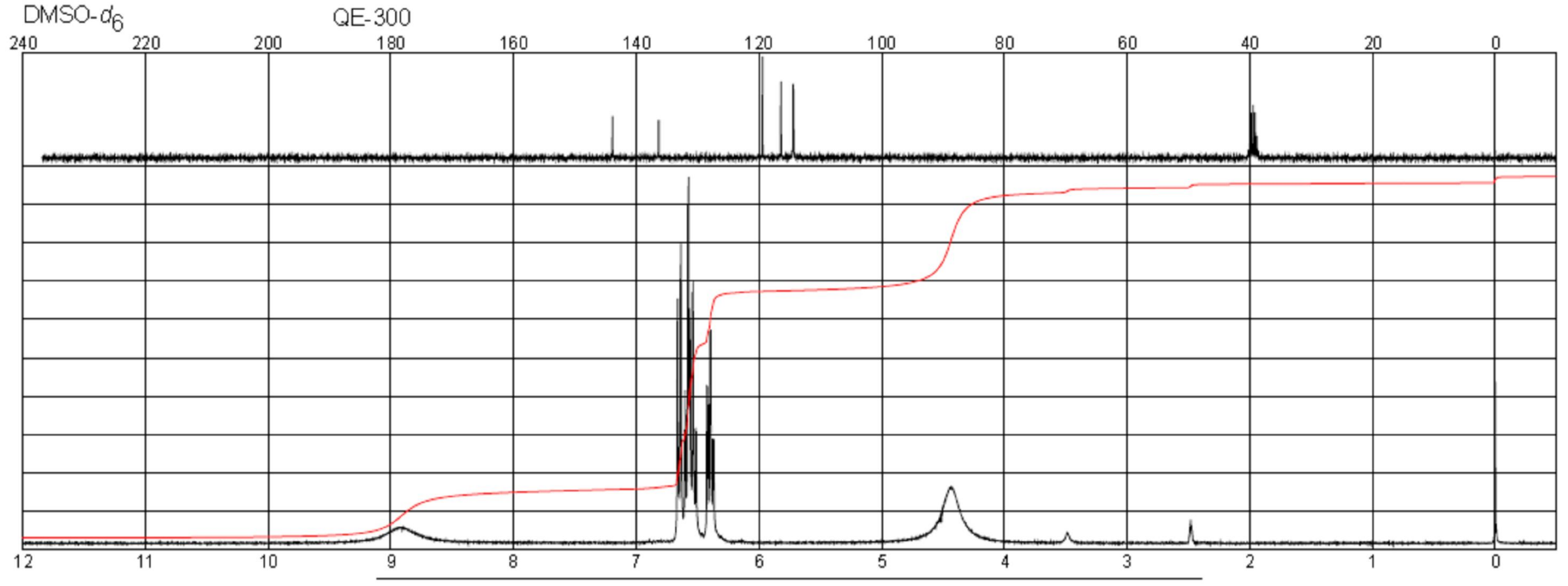


2-Aminofenol'ün Özellikleri;

- Molekül Formülü, C_6H_7NO
- Yapısı; $H_2NC_6H_4OH$
- Molekül Ağırlığı, 109.13 g/mol
- Adlandırma; 2-Aminophenol, o-Aminophenol, 2-Hydroxyaniline, 2-Amino-1-hydroxybenzene
- Görünüşü; Beyaz ortorombik piramidal yapı
- Erime Noktası; 170-175 °C
- Yoğunluğu; 1.328 g/cm³
- Buharlaşma Basıncı; Önemsiz
- Bağlı Buharlaşma Basıncı; 3.77
- Sudaki çözünürlüğü düşük (20 °C'de 1.7), alkolde ise sıcak da çözünür.
- xLogP; 1.2
- H-Bağı Donörü; 2, H-Bağı Akseptörü; 2
- Tautomer Sayısı; 7
- Ağır Atom Sayısı; 8
- Kompleksititesi; 74.9 ve Topolojik Polar Yüzey Alanı; 46.3

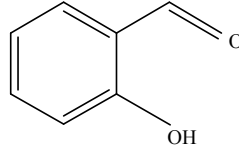


Şekil 3.1. 2-Aminofenol'ün IR spektrumu



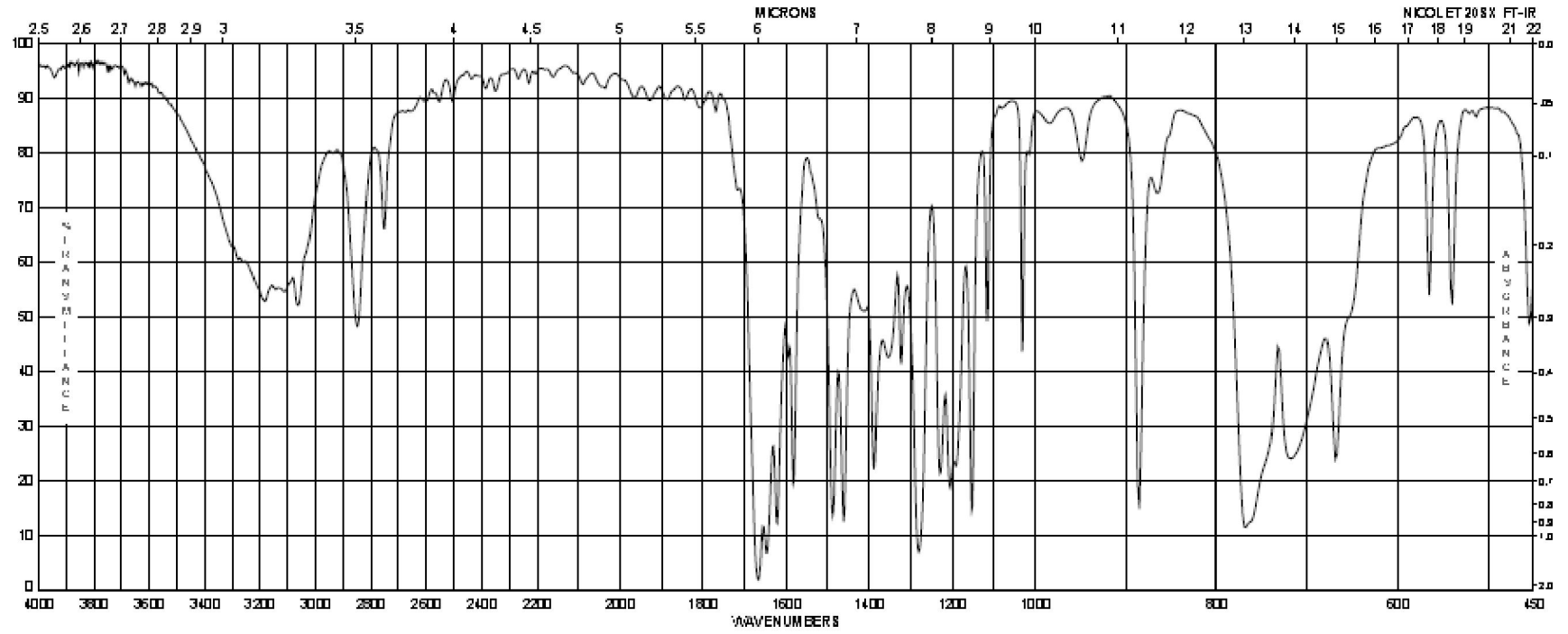
Şekil 3.2. 2-Aminofenol'ün ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

3.1.3.2. Salisilaldehit

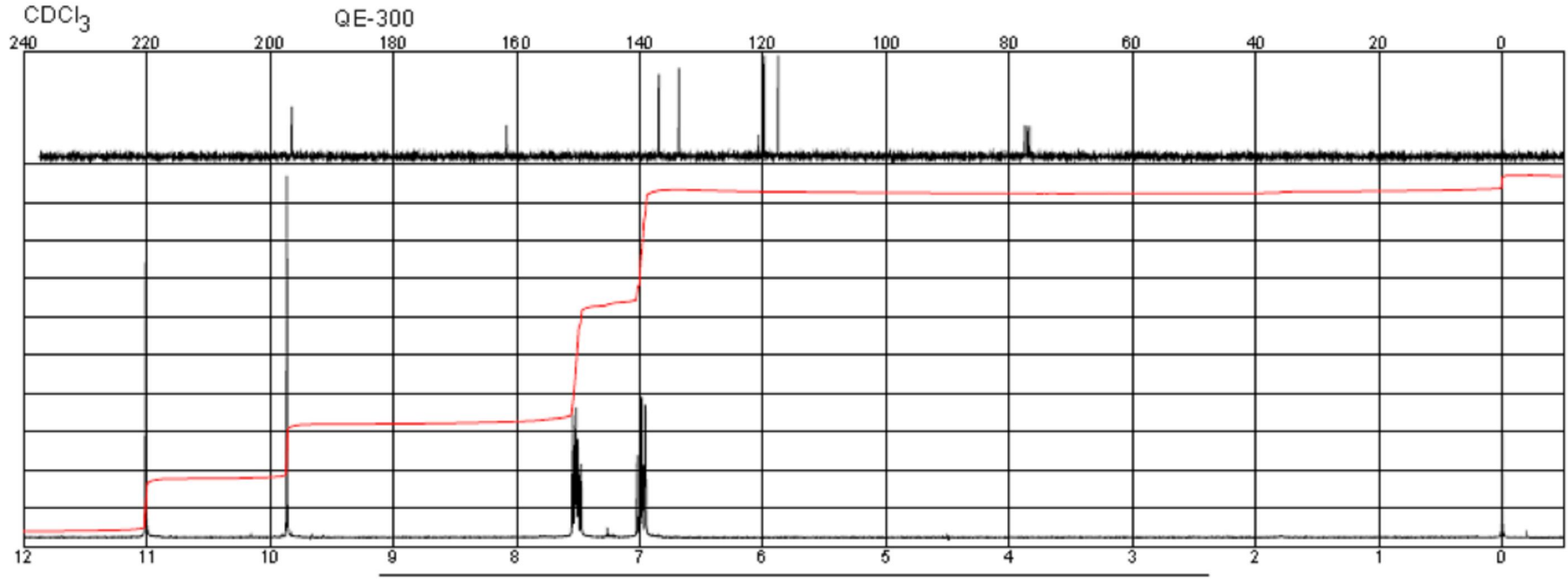


Salisilaldehit'in Bazı Özellikleri;

- Molekül Formülü, $C_7H_6O_2$
- Yapısı; $C_6H_4CHO-2OH$
- Molekül Ağırlığı, 122.12 g/mol
- Adlandırma; 2-Hidroksibenzaldehit, Salisilaldehit
- Görünüşü; Renkiz yağımsı sıvı
- Erime Noktası; 1-2 °C
- Kaynama Noktası; 196-197 °C
- Parlama Noktası; 78 °C
- Yoğunluğu; 1.146 g/cm³
- n_D^{20} ; 1.5740
- Buharlaştırma Yoğunluğu; 4.2
- Buharlaşma Basıncı; 1 mm-Hg (33 °C)
- Çözünürlük; Sudaki çözünürlüğü düşük (20 °C'de 2), EtOH 5, chl 4, ace 4'dür.
- Gözlere, solunum sistemine ve cilt üzerine zararlı etkileri olduğundan solunmamalı, cilde temas ettirilmemelidir. Kaşıntı, sinirlilik, irkilme, dalgınlık gibi durumlara sebep olmaktadır. Fazla solunduğunda ciğerlere zarar vermektedir. Çok fazla solunduğu takdirde kanserojen etkiye neden olmaktadır.

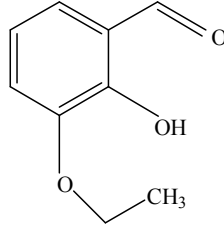


Şekil 3.3. Salisilaldehit'in IR spektrumu



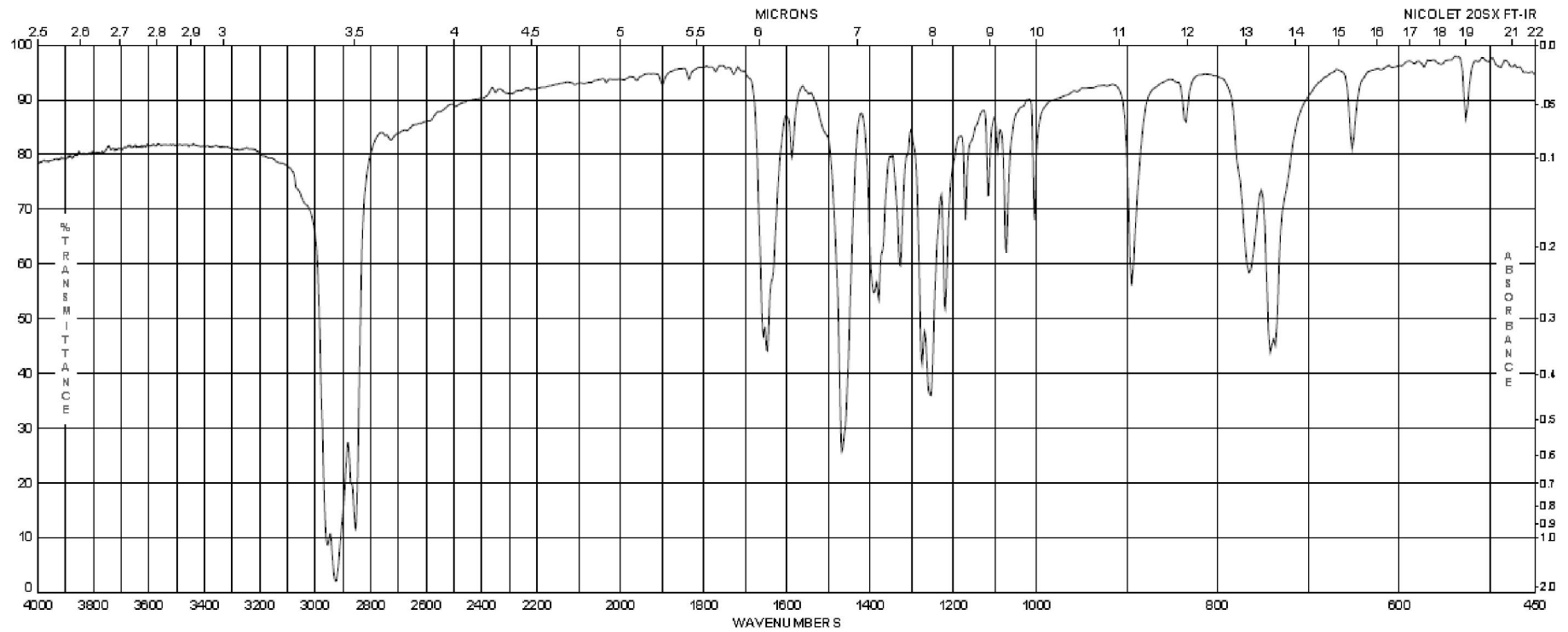
Şekil 3.4. Salisilaldehit'in ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları

3.1.3.3. 3-Etoksisalisilaldehit

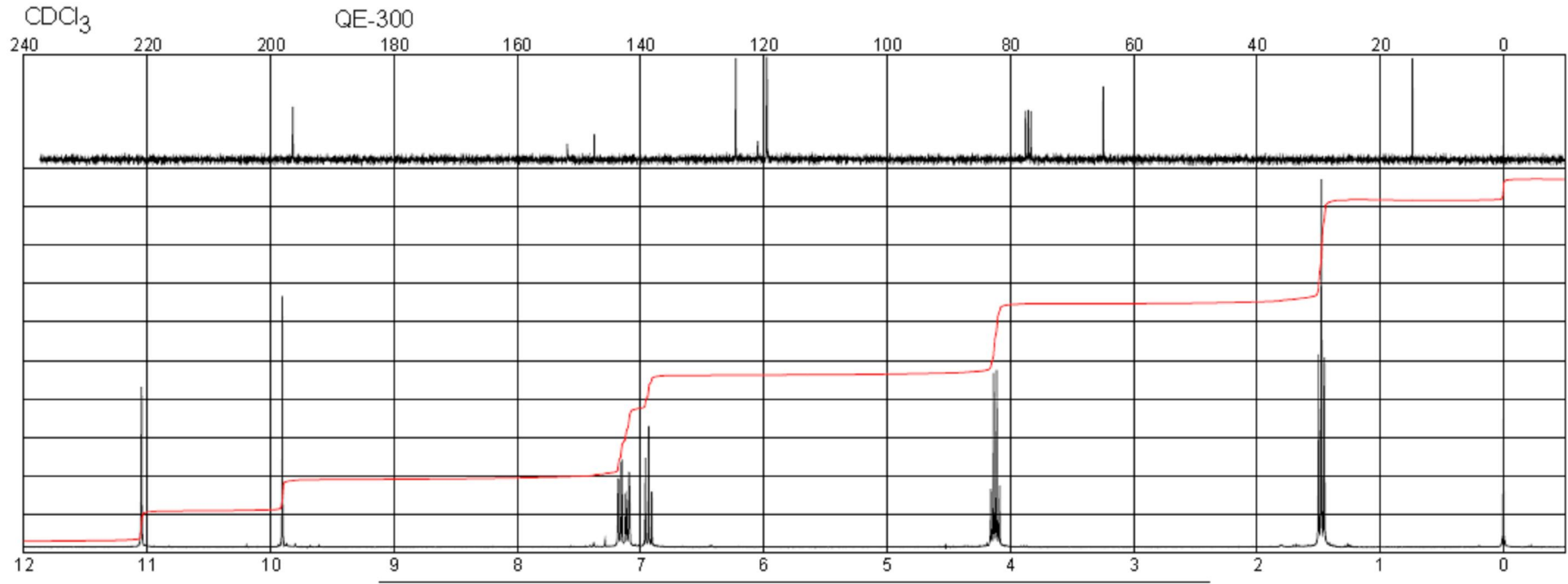


3-Etoksisalisilaldehit'in Bazı Özellikleri;

- Molekül Formülü, $C_9H_{10}O_3$
- Yapısı; $C_2H_5OC_6H_3(OH)CHO$
- Molekül Ağırlığı, 166,18 g/mol
- Adlandırma; 3-Etoksi-2-hidroksibenzaldehit, 3-Etoksisalisilaldehit
- Görünüşü; Sarı kristal
- Erime Noktası; 66-68 °C
- Kaynama Noktası; 263-264 °C
- Parlama Noktası; Tatbik edilebilir değildir
- Tutuşma sıcaklığı ve bozunma sıcaklığı tayin edilememiştir.
- Çözünürlük; Sudaki çözünürlüğü düşük, EtOH 4, eth 4, chl 4'dür.
- Gözlere, solunum sistemine ve cilt üzerine zararlı etkileri olduğundan solunmamalı, cilde temas ettirilmemelidir.

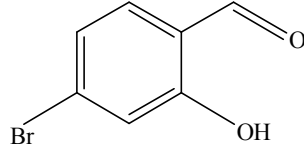


Şekil 3.5. 3-Etoksisalisilaldehit'in IR spektrumu



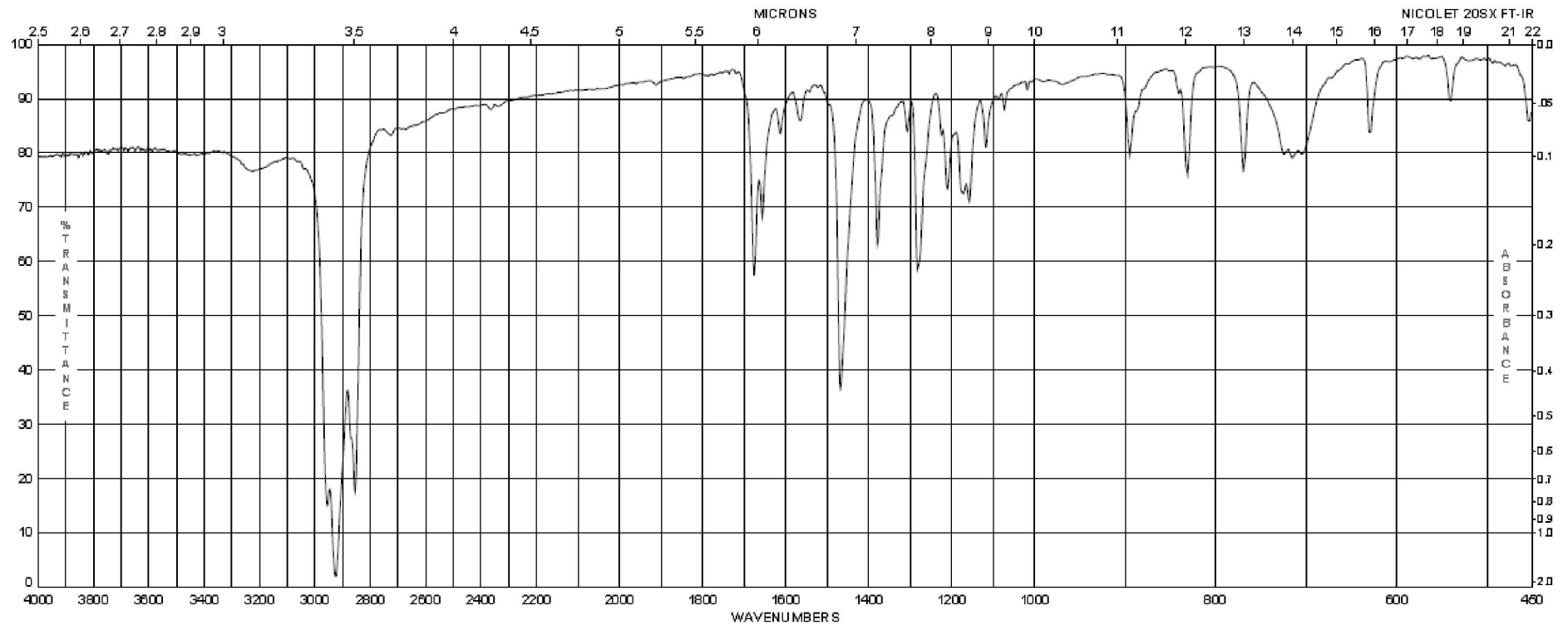
Şekil 3.6. 3-Etoksisalisilaldehit'in ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

3.1.3.4. 4-Bromsalisilaldehit

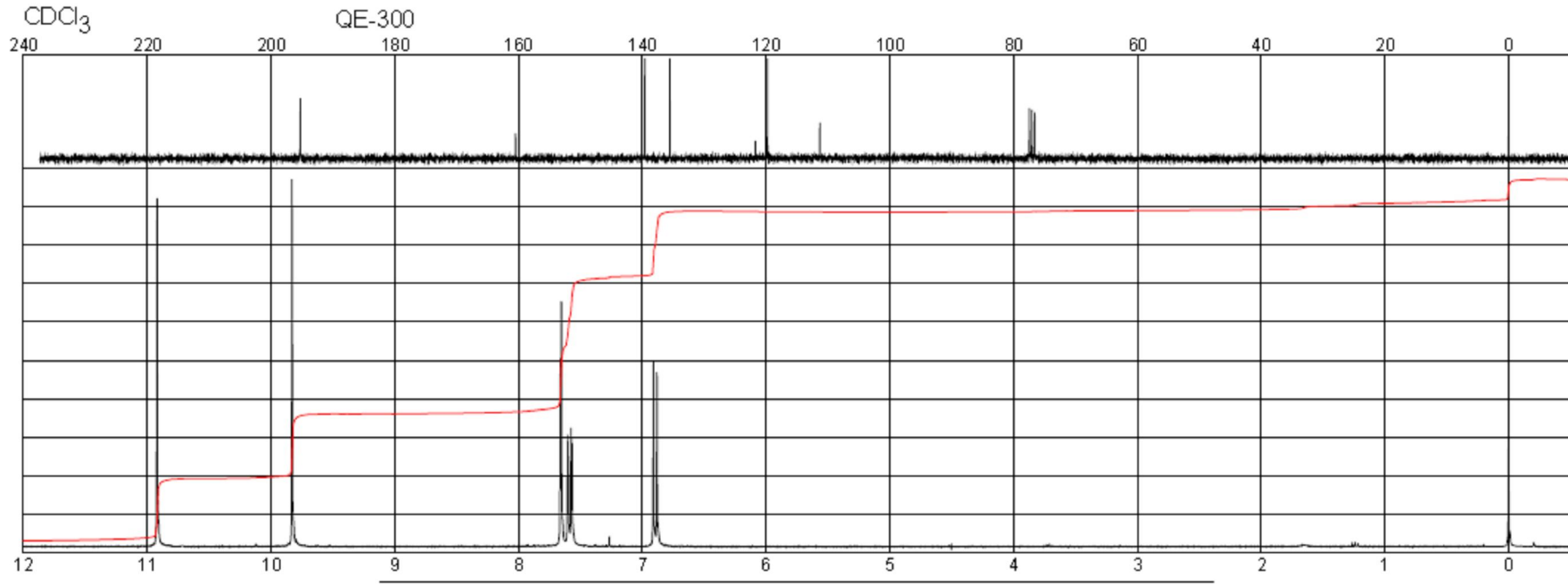


4-Bromsalisilaldehit'in Bazı Özellikleri;

- Molekül Formülü, $C_7H_5BrO_2$
- Yapısı; $BrC_6H_3-2(OH)CHO$
- Molekül Ağırlığı, 201.03 g/mol
- Adlandırma; 4-Brom-2-hidroksibenzaldehit, 4-Bromsalisilaldehit
- Görünüşü; Açık sarı, bej
- Erime Noktası; 87-90 °C
- Tutuşma sıcaklığı ve bozunma sıcaklığı tayin edilememiştir.
- Çözünürlük; Suda çözünmez. EtOH 4, ace 4, bz 4, chl 4'dür.
- Gözlere, solunum sistemine ve cilt üzerine zararlı etkileri olduğundan solunmamalı, cilde temas ettirilmemelidir. Gözlerle temas halinde kaşıntı ve kızarıklıklara neden olmaktadır.

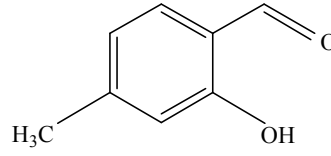


Şekil 3.7. 4-Bromsalisilaldehit'in IR spektrumu



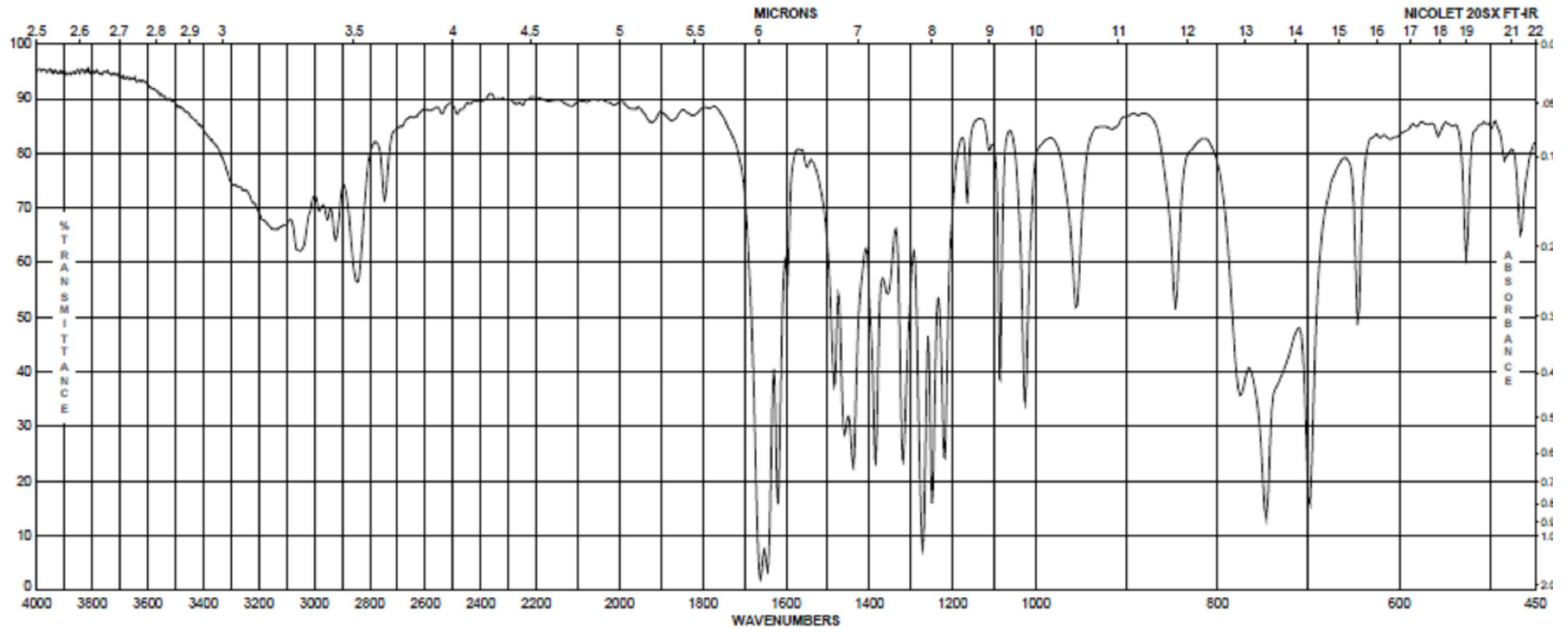
Şekil 3.8. 4-Bromsalisilaldehit'in ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

3.1.3.5. 4-Metilsalisilaldehit

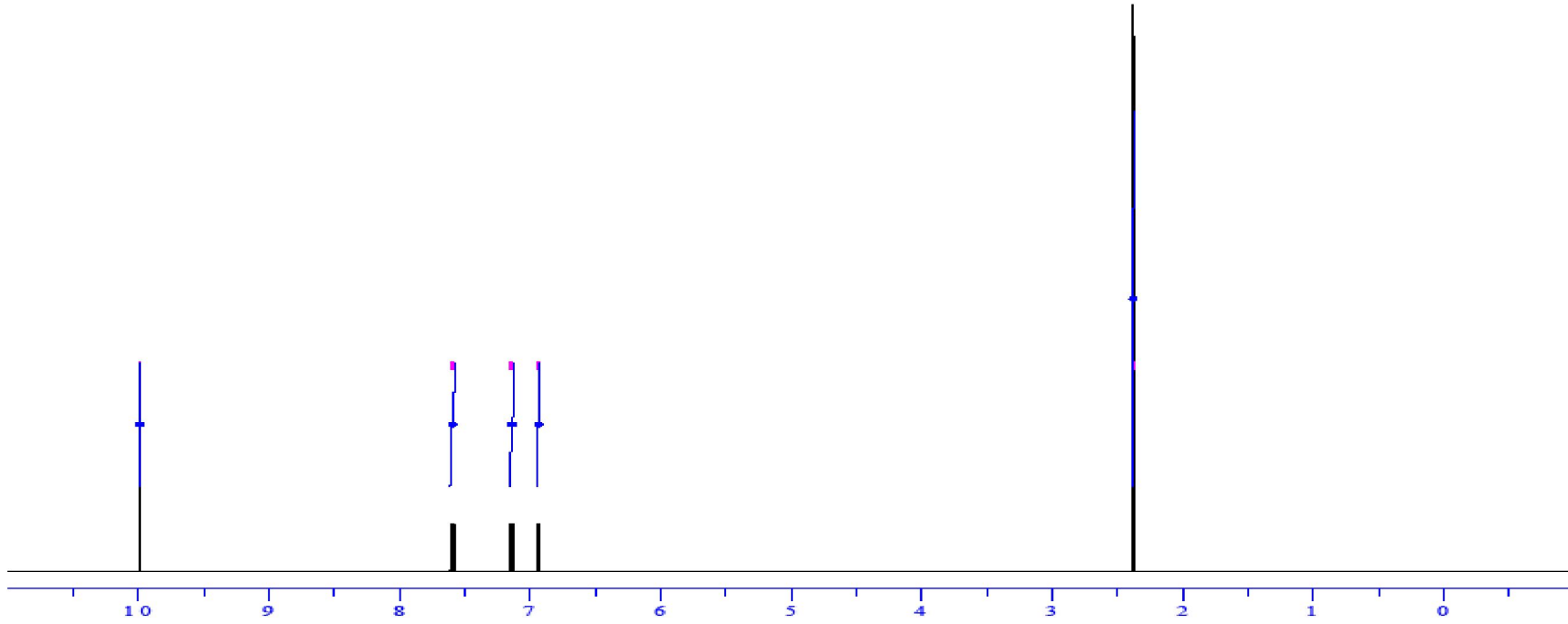


4-Metilsalisilaldehit'in Bazı Özellikleri;

- Molekül Formülü, $C_8H_8O_2$
- Yapısı; C_8H_7O-OH
- Molekül Ağırlığı, 136.1512 g/mol
- Adlandırma; 2-Hidroksi-4-metilbenzaldehit, 4-metilsalisilaldehit, 2,4-Cresotaldehyde
- Görünüşü; Açık sarı kristal
- Erime Noktası; 60.5 °C (58-61°C)
- Kaynama Noktası; 223 °C
- xLog P; 2.2
- H Bağı Donörü; 1
- H Bağı Akseptörü; 2
- Çözünürlük; Suda çözünmez. Organik çözücülerde ve yağlarda çözünür. Alkoldeki çözünürlüğü sıcakta yüksektir. EtOH 4, eth 4, ace 3, chl 4'dür.
- Cilt üzerinde zararlı etkileri olup kaşıntılara sebep olmaktadır.

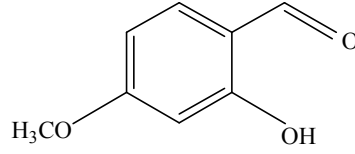


Şekil 3.9. 4-Metilsalisilaldehit'in IR spektrumu



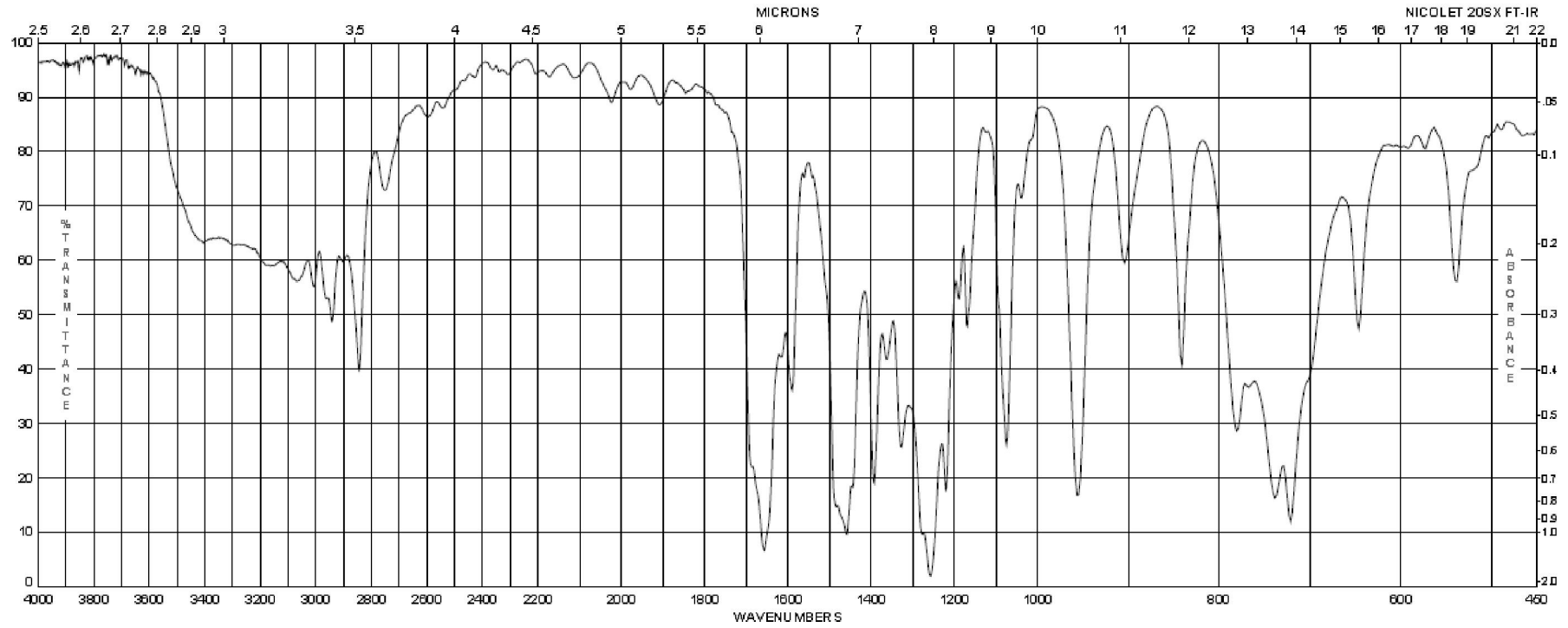
Şekil 3.10. 4-Metilsalisilaldehit'in ^1H -NMR spektrumu

3.1.3.6. 4-Metoksisalisilaldehit

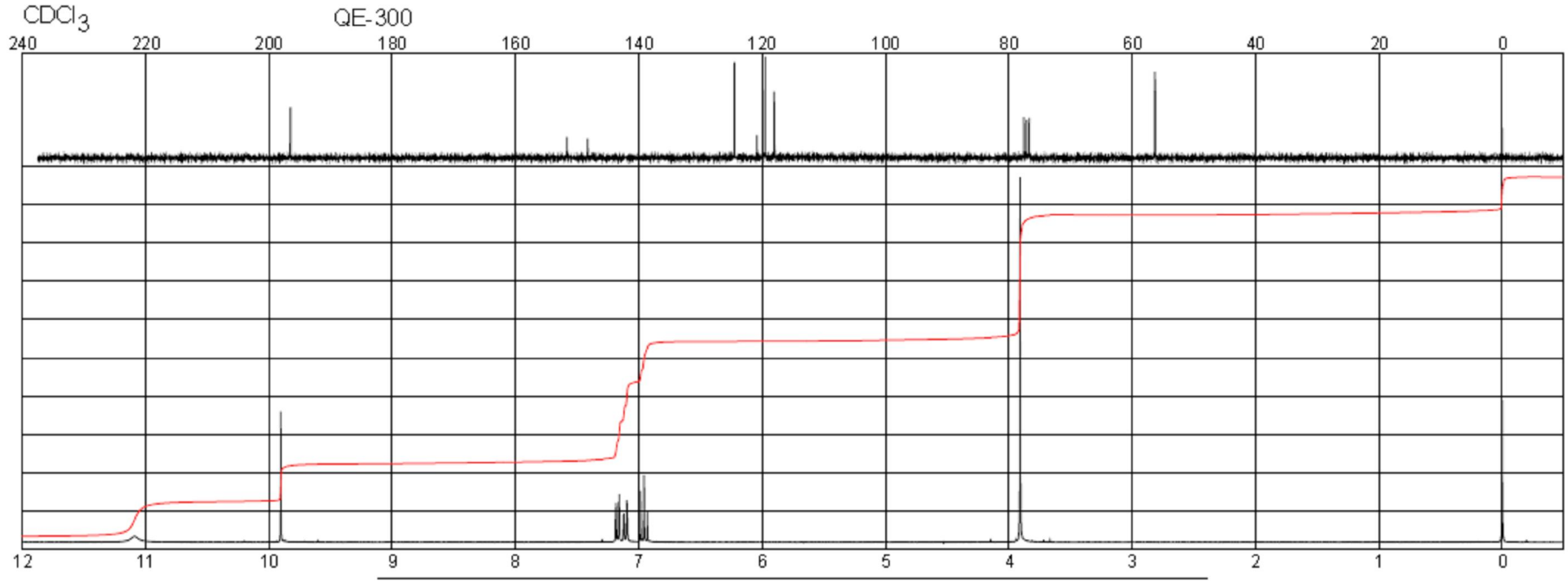


4-Metoksisalisilaldehit'in Bazı Özellikleri;

- Molekül Formülü, $C_8H_8O_3$
- Yapısı; $CH_3OC_6H_3-2-(OH)CHO$
- Molekül Ağırlığı, 152.15 g/mol
- Adlandırma; 2-Hidroksi-4-metoksibenzaldehit, *o*-vanilin, 2-Hydroxy-m-anisaldehyde
- Görünüşü; Sarı kristal
- Erime Noktası; 44.5 °C (42-45 °C)
- Kaynama Noktası; 265.5 °C
- Parlama Noktası; Tatbik edilebilir değildir
- Çözünürlük; Sudaki çözünürlüğü düşük (H_2O 2) , EtOH 4, eth 4, etc 4'dür.
- Gözlere, solunum sistemine ve cilt üzerine zararlı etkileri olduğundan solunmamalı, cilde temas ettirilmemelidir.



Şekil 3.11. 4-Metoksisalisilaldehit'in IR spektrumu



Şekil 3.12. 4-Metoksisalisilaldehit'in ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları

3.1.4. Kullanılan Çözücülerin Saflaştırılması

3.1.4.1. Etil Alkol

Deneysel çalışmalarda yüksek saflıktaki etil alkole ihtiyaç duyulmaktadır. Etil alkol safsızlık olarak su içerir. Ticari alkolden mutlak alkol hazırlamak için saf CaO bir elektrik fırınında 6 saat 900 oC’de ısıtılır. 1000 ml ticari alkole 250 gr CaO ilave edilir. Geri soğutucu altında 6 saat kaynatılarak bir gece dinlenmeye bırakılır ve damıtılır. İlk damıtılan 10-15 ml’lik kısım alınmaz ve atılır. Daha sonraki kısım bir şişede toplanır.

3.1.4.2. Aseton

Aseton, birkaç kere az miktarda potasyum permanganat üzerinde geri soğutucu altında devamlı mor renk kalana kadar kaynatılır. Susuz potasyum karbonat üzerinden kurutulur, kurutucu üzerinden süzülür ve ayrışsal damıtılır. Damıtılan kısım şişelenir. İkinci bir yöntem olarak 700 ml’lik asetona 3 g gümüş nitratin sudaki çözeltisi ve 20 ml sodyum hidroksit çözeltisi katılır ve karışım 10 dk çalkalanır. Daha sonra süzülerek susuz kalsiyum sülfat ile kurutulur ve damıtılır.

3.1.4.3. Tetrahidrofuran

Dibi yuvarlak bir cama tetrahidrofuran konulur. Balona küçük parçalar halinde Na ve az miktarda benzofenon katılır. Geri soğutucu altında mavi renk oluşuncaya kadar kaynatılır ve destile edilir. Destile edilen kısım şişelenir.

3.1.4.4. Dietil Eter

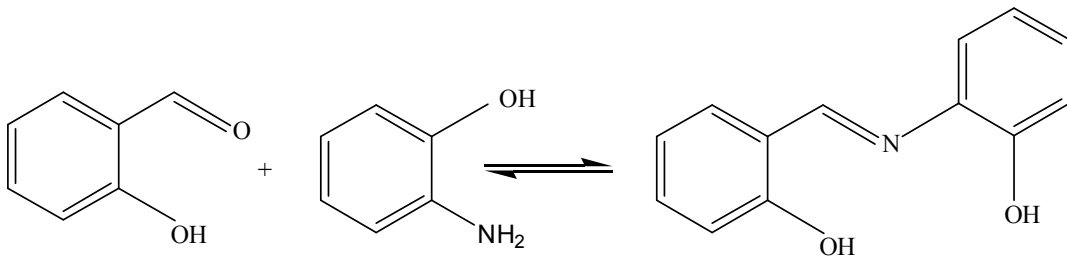
Eter içinde safsızlık olarak başlıca su, etil alkol ve peroksitleri içermektedir. Mutlak olarak eter hazırlamak için öncelikle 100 ml’lik Fe (II) çözeltisiyle kuvvetlice çalkalanır. Sonra 150-250 g susuz kalsiyum klorürle 24 saat kadar bekletilir. Böylece su ve alkol uzaklaştırılmış olur. Eter süzgeç kağıdı ile bir şişeye süzülür. Sodyum presi ile yaklaşık 7 g sodyum teli çekilir. Şişe sıkıca kapatılarak karanlık bir yerde saklanır.

3.2. Deneysel Kısım

3.2.1. N-Salisiliden-*o*-aminofenol (L^1H) Ligandının Sentezi

Salisilaldehit (1.22 g, 10 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde $\text{çöz} \ddot{u} \ddot{u} \ddot{d} \ddot{u}$ ve 100 ml'lik iki ağızlı bir balona konuldu. Bir beherde 2-aminofenol (1.09 g, 10 mmol) ve (0.01 g) *p*-toluen sülfonik asit, 10 ml etil alkolde $\text{çöz} \ddot{u} \ddot{u} \ddot{d} \ddot{u}$ ve bir damlatma hunisiyle yavaş yavaş salisilaldehit'in üzerine damlatılarak geri soğutucu altında 60 °C'de 2 saat karıştırıldı. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen kiremit rengindeki ürün bir gece boyunca bekletildikten sonra süzöldü. Ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter ile birkaç defa yıkandı. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

$C_{13}H_{11}O_2N$ (M.A: 213,23 g/mol), verim : % 81.50, kiremit rengi

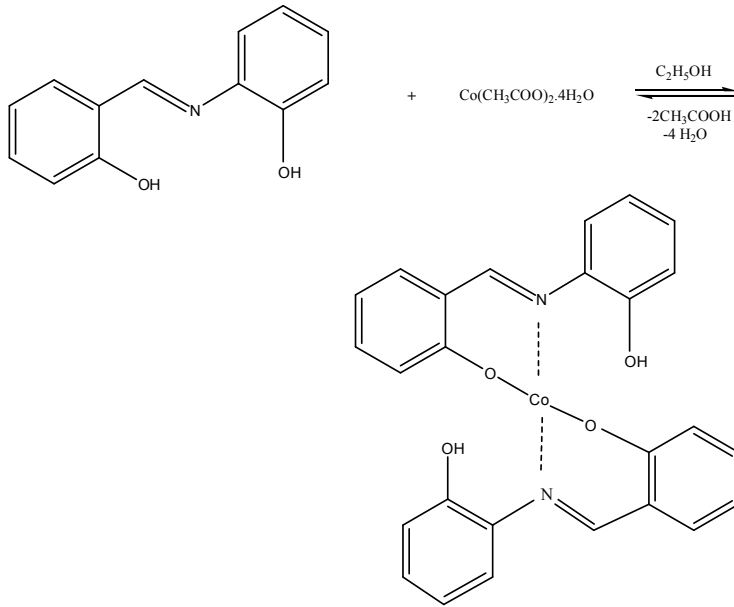


Şekil 3.13. N-Salisiliden-*o*-aminofenol (L^1H)

3.2.2. N-Salisiliden-*o*-aminofenol Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi

L^1H (0.21 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde $\text{çöz} \ddot{u} \ddot{u} \ddot{d} \ddot{u}$. Bu $\text{çöz} \ddot{e} \ddot{l} \ddot{t} \ddot{i} \ddot{y} \ddot{e}$ 10 ml mutlak etil alkolde $\text{çöz} \ddot{u} \ddot{len}$ kobalt (II) asetattetrahidrat (0.125 g, 0.50 mmol), L^1H ligandı üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C'de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzöldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

$CoC_{26}H_{20}O_4N_2$ (M.A: 483,39 g/mol), verim : % 48.80, açık toprak rengi

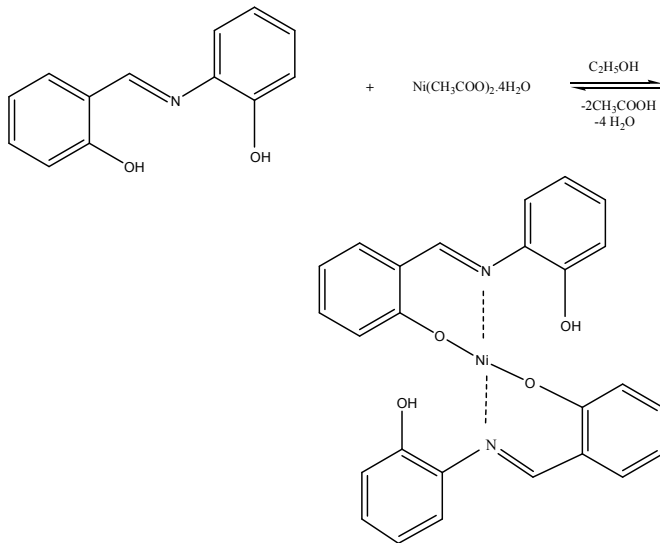


Şekil 3.14. L¹H ligandının Co(II) kompleksi

3.2.3. N-Salisiliden-*o*-aminofenol Nikel (II) Kompleksinin Sentezi

L¹H (0.21 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen nikel (II) asetat tetrahidrat (0.124 g, 0.50 mmol), L¹H ligandı üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C’de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

NiC₂₆H₂₀O₄N₂ (M.A: 483.15 g/mol), verim : % 46.00, açık yeşil

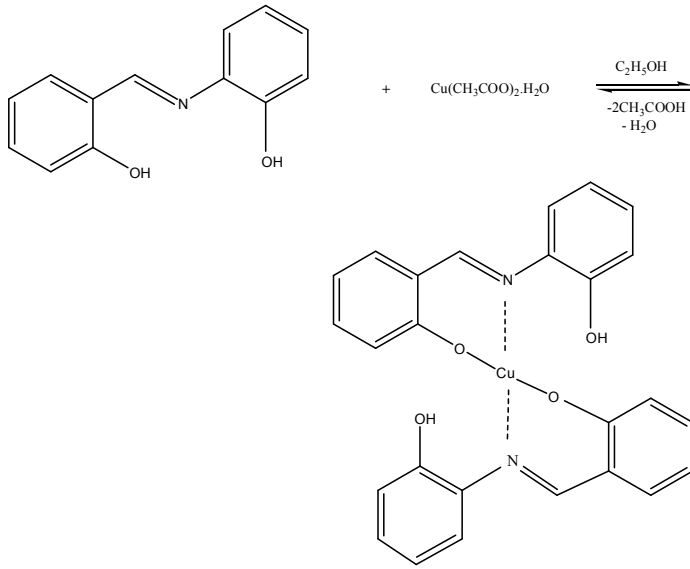


Şekil 3.15. L¹H ligandının Ni(II) kompleksi

3.2.4. N-Salisiliden-*o*-aminofenol Bakır (II) Kompleksinin Sentezi

L¹H (0.21 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen bakır (II) asetatmonohidrat (0.10 g, 0.50 mmol), L¹H ligandı üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C’de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

CuC₂₆H₂₀O₄N₂ (M.A: 488.00 g/mol), verim : % 52.00, koyu yeşil

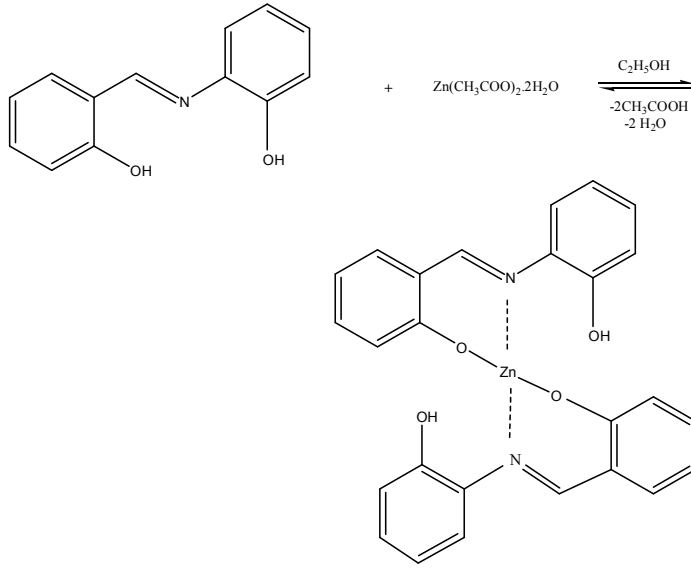


Şekil 3.16. L¹H ligandının Cu(II) kompleksi

3.2.5. N-Salisiliden-*o*-aminofenol Çinko (II) Kompleksinin Sentezi

L¹H (0.21 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen çinko (II) asetatdihidrat (0.110 g, 0.50 mmol), L¹H ligandı üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C’de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

ZnC₂₆H₂₀O₄N₂ (M.A: 489.84 g/mol), verim : % 49.00, açık sarı

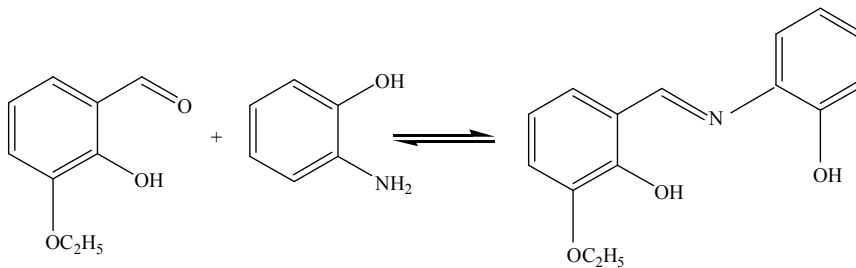


Şekil 3.17. L¹H ligandının Zn(II) kompleksi

3.2.6. 3-Etoksisalisiliden-*o*-aminofenol (L²H) Ligandının Sentezi

3-Etoksisalisilaldehit (1.66 g, 10 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve 100 ml'lik iki ağızlı bir balona konuldu. Bir beherde 2-aminofenol (1.09 g, 10 mmol) ve (0.01 g) *p*-toluen sülfonik asit, 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve bir damlatma hunisiyle 3-etoksisalisilaldehit'in üzerine yavaş yavaş damlatılarak geri soğutucu altında 60 °C'de 2 saat karıştırıldı. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen turuncu rengindeki ürün bir gece boyunca bekletildikten sonra süzüldü. Ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter ile birkaç defa yıkandı. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

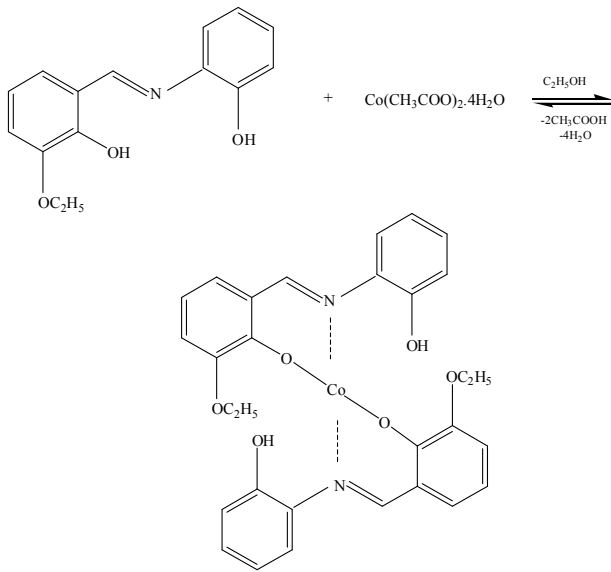
C₁₅H₁₅O₃N (M.A: 257.29 g/mol), verim: % 77.60, turuncu



Şekil 3.18. 3-Etoksisalisiliden-*o*-aminofenol (L²H)

3.2.7. 3-Etoksisalisiliden-*o*-aminofenol Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi

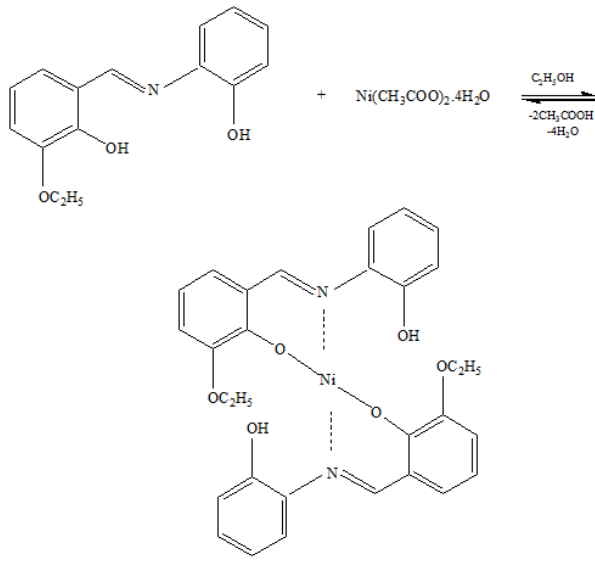
L^2H (0.26 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde $\text{CoC}_30\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_2$ (M.A: 571.49 g/mol), verim : % 39.00, koyu kahverengi



Şekil 3.19. L^2H ligandının Co(II) kompleksi

3.2.8. 3-Etoksisalisiliden-*o*-aminofenol Nikel (II) Kompleksinin Sentezi

L^2H (0.26 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde $\text{NiC}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_2$ (M.A: 571.25 g/mol), verim : % 47.00, açık yeşil

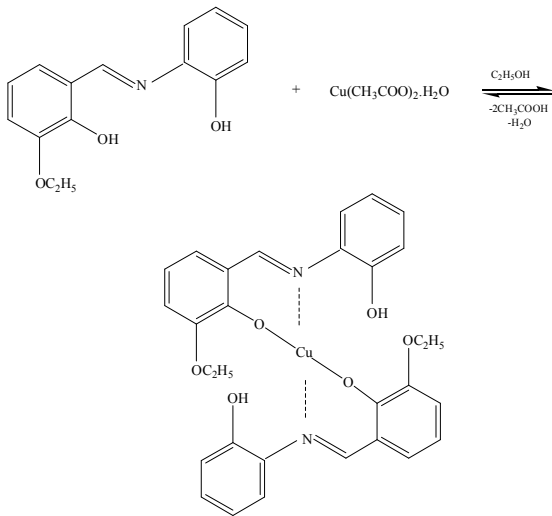


Şekil 3.20. L²H ligandının Ni(II) kompleksi

3.2.9. 3-Etoksisalisiliden-*o*-aminofenol Bakır (II) Kompleksinin Sentezi

L²H (0.26 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen bakır (II) asetatmonohidrat (0.10 g, 0.50 mmol), L²H ligandı üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C’de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

CuC₃₀H₂₈O₆N₂ (M.A: 576.11 g/mol), verim : % 46.00, koyu yeşil

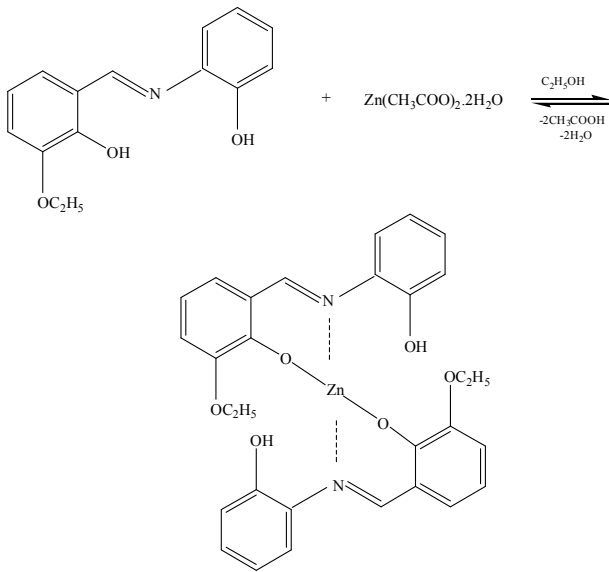


Şekil 3.21. L²H ligandının Cu(II) kompleksi

3.2.10. 3-Etoksisalisiliden-o-aminofenol Çinko (II) Kompleksinin Sentezi

L^2H (0.26 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen çinko (II) asetatdihidrat (0.110 g, 0.50 mmol), L^2H ligandı üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C’de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

$ZnC_{30}H_{28}O_6N_2$ (M.A: 577.95 g/mol), verim : % 52.00, açık sarı

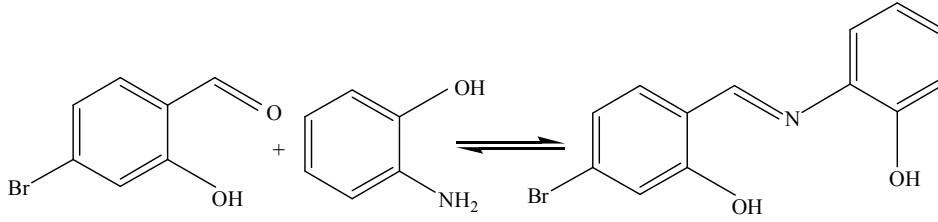


Şekil 3.22. L^2H ligandının Zn(II) kompleksi

3.2.11. 4-Bromsalisiliden-o-aminofenol (L^3H) Ligandının Sentezi

4-Bromsalisilaldehit (2.01 g, 10 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve 100 ml’lik iki ağızlı bir balona bırakıldı. Bir beherde 2-aminofenol (1.0913 g, 10 mmol) ve (0.01 g) *p*-toluen sülfonik asit, 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve bir damlatma hunisiyle 4-bromsalisilaldehit’in üzerine yavaş yavaş damlatılarak geri soğutucu altında 60 °C’de 2 saat karıştırıldı. IR ile aldehit’in karbonil piki takip edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen koyu sarı rengindeki ürün bir gece boyunca bekletildikten sonra süzüldü. Ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter ile birkaç defa yıkandı. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

$C_{13}H_{10}NO_2Br$ (M.A: 292.13 g/mol), verim: % 79.00, koyu sarı

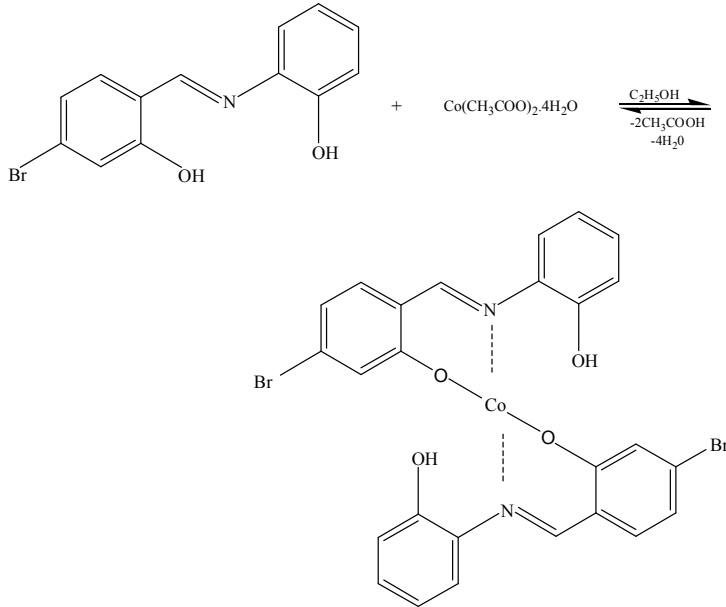


Şekil 3.23. 4-Bromsalisiliden-*o*-aminofenol (L^3H)

3.2.12. 4-Bromsalisiliden-*o*-aminofenol Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi

L^3H (0.29 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen kobalt (II) asetat tetrahidrat (0.125 g, 0.50 mmol), L^3H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C'de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

$CoC_{26}H_{18}O_4N_2Br_2$ (M.A: 641.18 g/mol), verim : % 53.00, koyu kahverengi



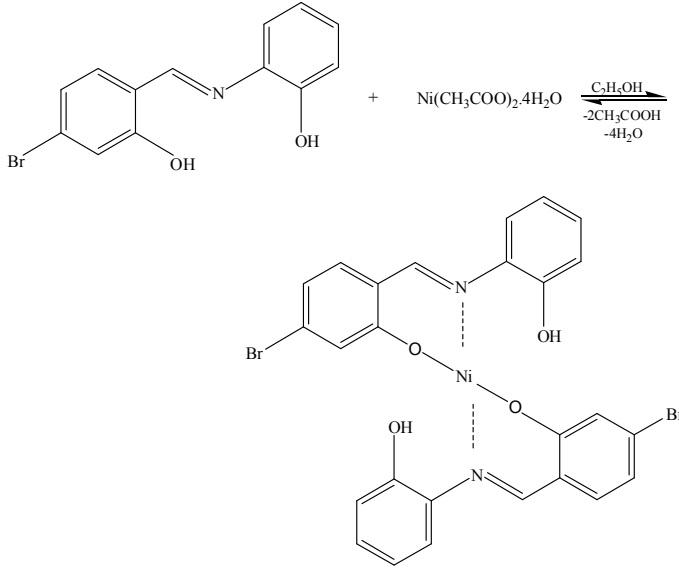
Şekil 3.24. L^3H ligandının $Co(II)$ kompleksi

3.2.13. 4-Bromsalisiliden-*o*-aminofenol Nikel (II) Kompleksinin Sentezi

L^3H (0.29 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen nikel (II) asetat tetrahidrat (0.124 g, 0.50 mmol), L^3H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında

60 °C'de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

NiC₂₆H₁₈O₄N₂Br₂ (M.A: 640.94 g/mol), verim : % 49.00, açık yeşil

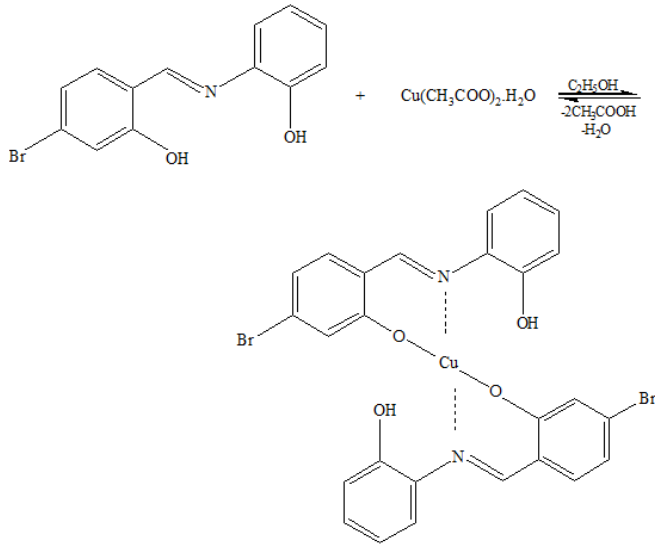


Şekil 3.25. L³H ligandının Ni(II) kompleksi

3.2.14. 4-Bromsalisiliden-*o*-aminofenol Bakır (II) Kompleksinin Sentezi

L³H (0.29 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen bakır (II) asetatmonohidrat (0.10 g, 0.50 mmol), L³H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C'de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

CuC₂₆H₁₈O₄N₂Br₂ (M.A: 645.79 g/mol), verim : % 51.00, koyu yeşil

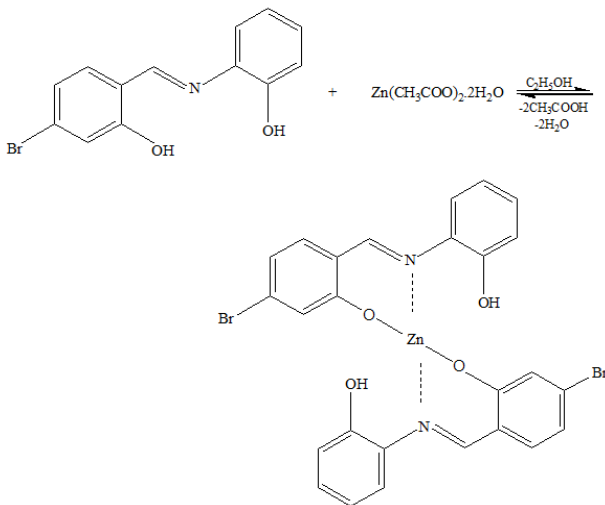


Şekil 3.26. L³H ligandının Cu(II) kompleksi

3.2.15. 4-Bromsalisiliden-*o*-aminofenol Çinko (II) Kompleksinin Sentezi

L³H (0.29 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen çinko (II) asetatdihidrat (0.11 g, 0.50 mmol), L³H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C’de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

ZnC₂₆H₁₈O₄N₂Br₂ (M.A: 647.64 g/mol), verim : % 46.00, açık sarı

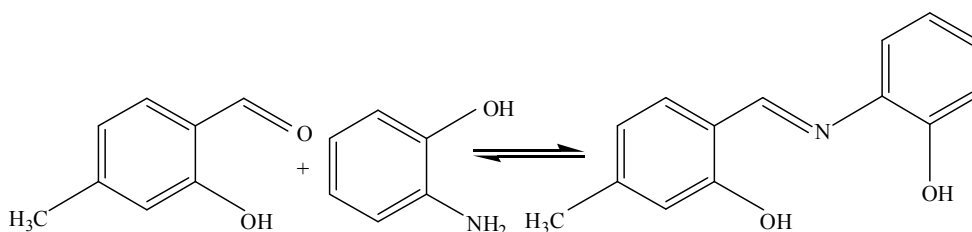


Şekil 3.27. L³H ligandının Zn (II) kompleksi

3.2.16. 4-Metilsalisiliden-*o*-aminofenol (L⁴H) Ligandının Sentezi

4-Metilsalisilaldehit (1.36 g, 10 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve 100 ml'lik iki ağızlı bir balona konuldu. Bir beherde 2-aminofenol (1.09 g, 10 mmol) ve (0.01 g) *p*-toluen sülfonik asit, 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve bir damlatma hunisiyle 4-metilsalisilaldehit'in üzerine yavaş yavaş damlatılarak geri soğutucu altında 60 °C'de 2 saat karıştırıldı. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen açık turuncu rengindeki ürün bir gece boyunca bekletildikten sonra süzüldü. Ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter ile birkaç defa yıkandı. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

C₁₄H₁₃O₂N (M.A: 227.26 g/mol), verim: % 68.00, açık portakal

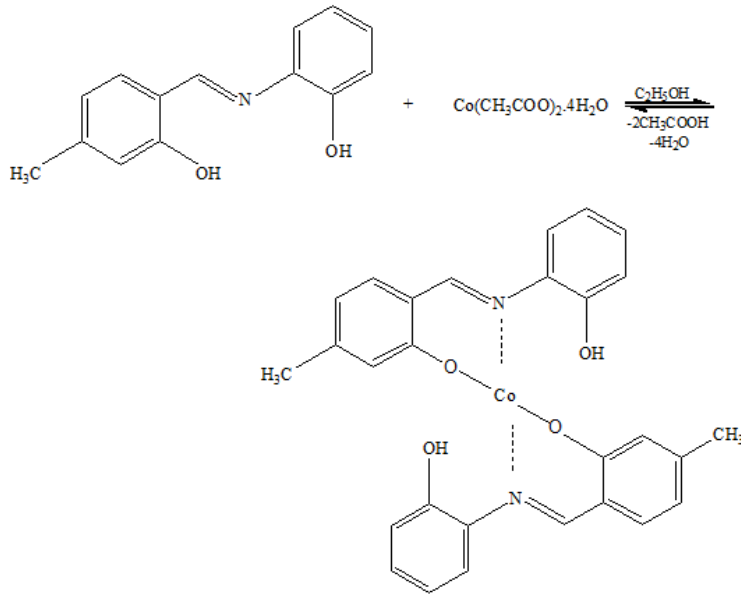


Şekil 3.28. 4-Metilsalisiliden-*o*-aminofenol (L⁴H)

3.2.17. 4-Metilsalisiliden-*o*-aminofenol Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi

L⁴H (0.23 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen kobalt (II) asetat tetrahidrat (0.125 g, 0.50 mmol), L⁴H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C'de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

CoC₂₈H₂₄O₄N₂ (M.A: 511.44 g/mol), verim : % 43.00, koyu toprak rengi

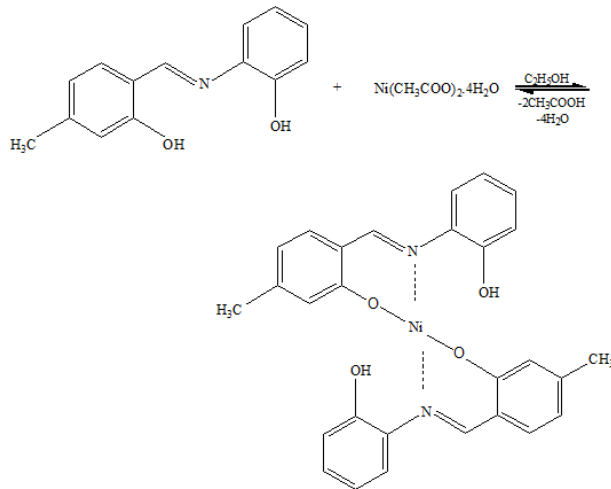


Şekil 3.29. L⁴H ligandının Co (II) kompleksi

3.2.18. 4-Metilsalisiliden-*o*-aminofenol Nikel (II) Kompleksinin Sentezi

L⁴H (0.23 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen nikel (II) asetat tetrahidrat (0.124 g, 0.50 mmol), L⁴H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C’de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

NiC₂₈H₂₄O₄N₂ (M.A: 511.20 g/mol), verim : % 41.00, açık kahverengi

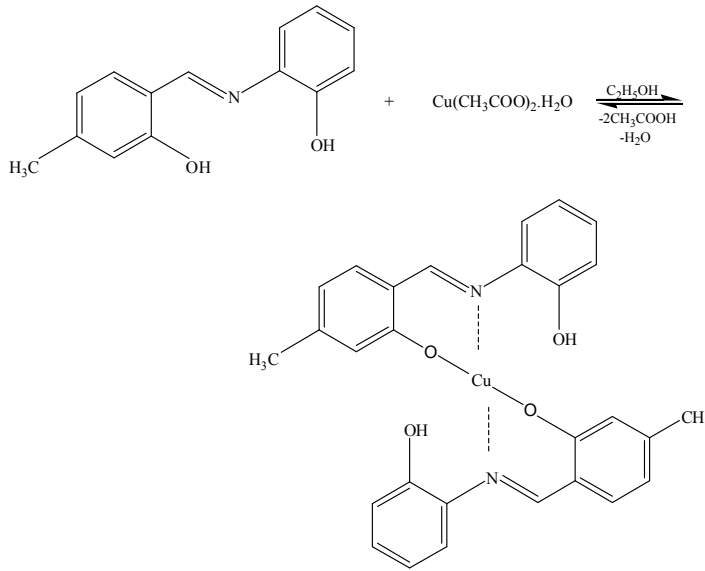


Şekil 3.30. L⁴H ligandının Ni (II) kompleksi

3.2.19. 4-Metilsalisiliden-*o*-aminofenol Bakır (II) Kompleksinin Sentezi

L⁴H (0.23 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen bakır (II) asetatmonohidrat (0.10 g, 0.50 mmol), L⁴H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C’de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

CuC₂₈H₂₄O₄N₂ (M.A: 516.05 g/mol), verim : % 52.00, koyu yeşil

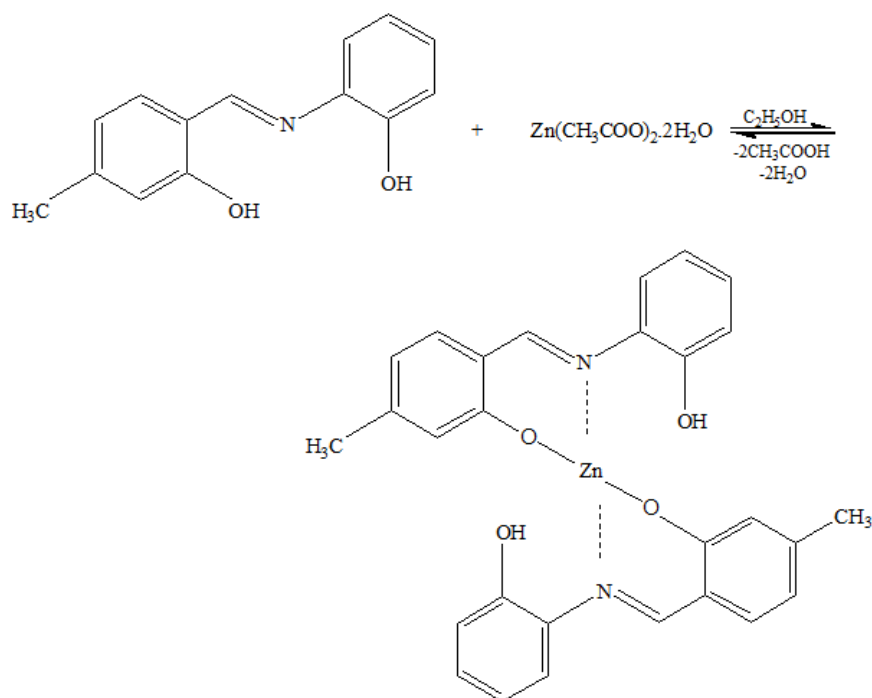


Şekil 3.31. L⁴H ligandının Cu (II) kompleksi

3.2.20. 4-Metilsalisiliden-*o*-aminofenol Çinko (II) Kompleksinin Sentezi

L⁴H (0.23 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen çinko (II) asetatdihidrat (0.11 g, 0.50 mmol), L⁴H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C’de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

ZnC₂₈H₂₄O₄N₂ (M.A: 517.90 g/mol), verim : % 45.00, açık sarı

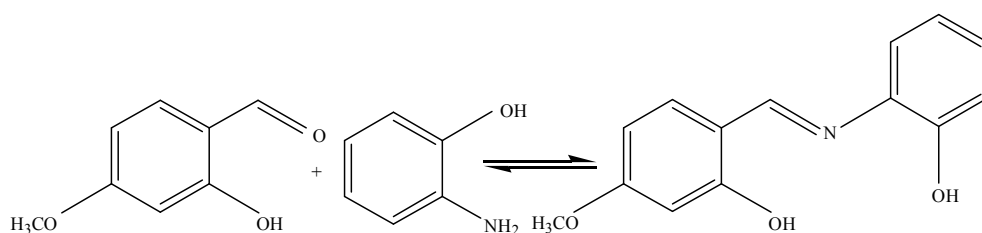


Şekil 3.32. L⁴H ligandının Zn (II) kompleksi

3.2.21. 4-Metoksisalisiliden-*o*-aminofenol (L⁵H) Ligandının Sentezi

4-metoksisalisilaldehit (1.52 g, 10 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve 100 ml'lik iki ağızlı bir balona konuldu. Bir beherde 2-aminofenol (1.09 g, 10 mmol) ve (0.01 g) *p*-toluen sülfonik asit, 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve bir damlatma hunisiyle 4-metoksisalisilaldehit'in üzerine yavaş yavaş damlatılarak geri soğutucu altında 60 °C'de 2 saat karıştırıldı. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen koyu turuncu rengindeki ürün bir gece boyunca bekletildikten sonra süzüldü. Ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter ile birkaç defa yıkandı. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

C₁₄H₁₃O₃N (M.A: 243.26 g/mol), verim: % 61.00, koyu turuncu

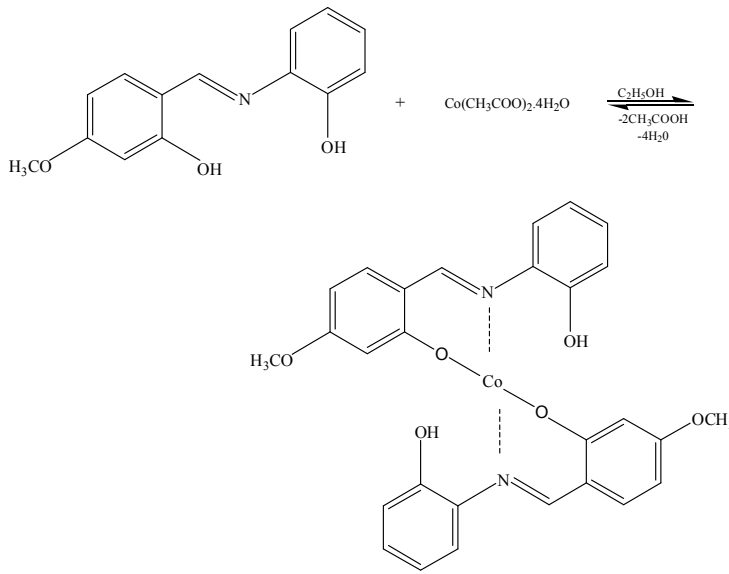


Şekil 3.33. 4-Metoksisalisiliden-*o*-aminofenol (L⁵H)

3.2.22. 4-Metoksisalisiliden-*o*-aminofenol Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi

L⁵H (0.24 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen kobalt (II) asetattetrahidrat (0.125 g, 0.50 mmol), L⁵H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C'de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

CoC₂₈H₂₄N₂O₆ (M.A: 543.44 g/mol), verim : % 41.00, koyu kahverengi

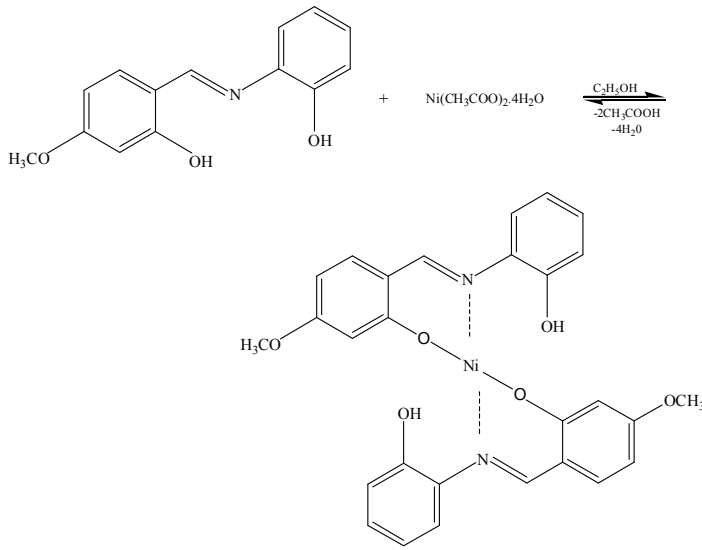


Şekil 3.34. L⁵H ligandının Co (II) kompleksi

3.2.23. 4-Metoksisalisiliden-*o*-aminofenol Nikel (II) Kompleksinin Sentezi

L⁵H (0.24 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen nikel (II) asetattetrahidrat (0.124 g, 0.50 mmol), L⁵H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C'de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

NiC₂₈H₂₄N₂O₆ (M.A: 543.20 g/mol), verim : % 46.00, koyu kahverengi

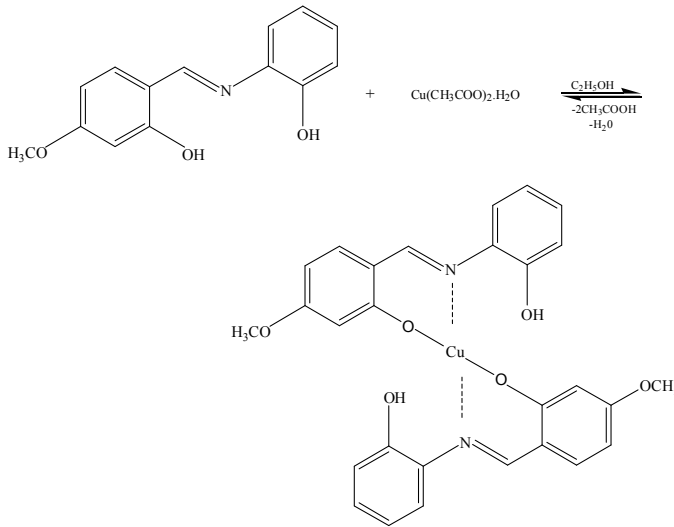


Şekil 3.35. L⁵H ligandının Ni (II) kompleksi

3.2.24. 4-Metoksisalisiliden-*o*-aminofenol Bakır (II) Kompleksinin Sentezi

L⁵H (0.24 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen bakır (II) asetatmonohidrat (0.10 g, 0.50 mmol), L⁵H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C'de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

CuC₂₈H₂₄N₂O₆ (M.A: 548.05 g/mol), verim : % 44.00, koyu yeşil

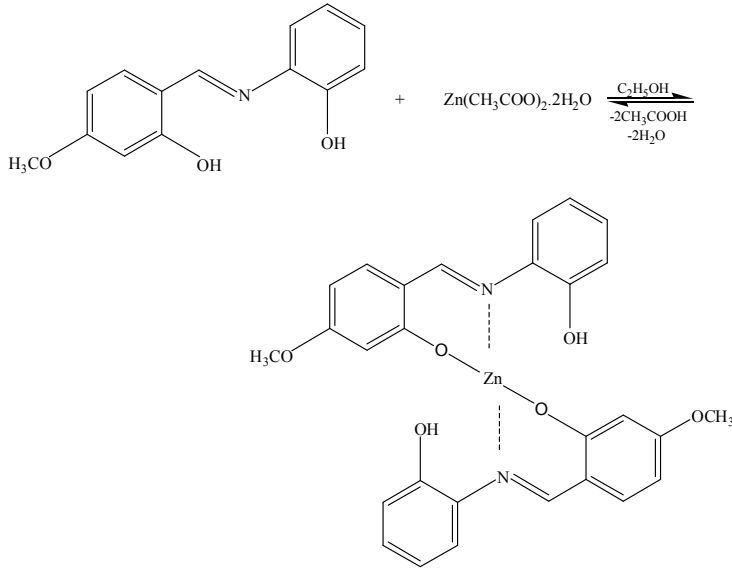


Şekil 3.36. L⁵H ligandının Cu (II) kompleksi

3.2.25. 4-Metoksisalisiliden-*o*-aminofenol Çinko (II) Kompleksinin Sentezi

L⁵H (0.24 g, 1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen çinko (II) asetatdihidrat (0.110 g, 0.50 mmol), L⁵H ligandının üzerine damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C’de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

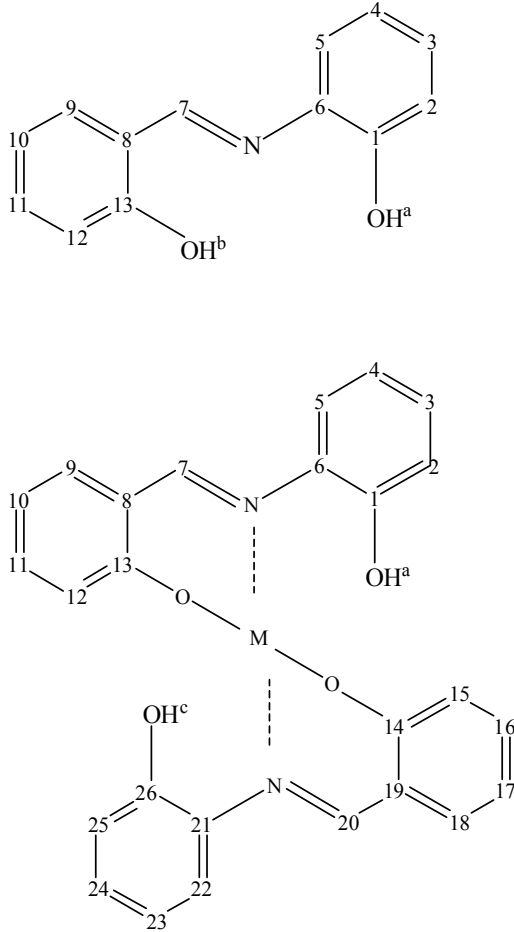
ZnC₂₈H₂₄N₂O₆ (M.A: 549.90 g/mol), verim : % 44.00, açık sarı



Şekil 3.37. L⁵H ligandının Zn (II) kompleksi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

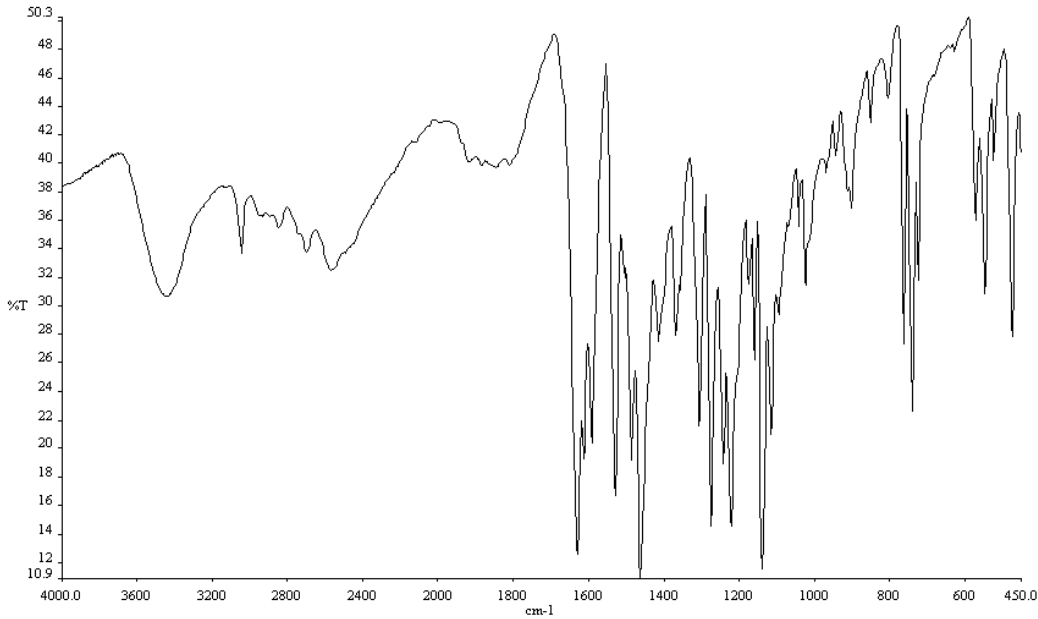
4.1. N-Salisiliden-*o*-aminofenol Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu



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

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	μ_{eff}	Verim (%)	Elementel Analiz, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
L^1H	$C_{13}H_{11}NO_2$	213.23	Kiremit	-	81.50	73.23 (73.14)	5.20 (4.96)	6.57 (6.24)
$[Co(L^1)_2]$	$CoC_{26}H_{20}N_2O_4$	483.39	Açık toprak rengi	4.02	48.80	64.60 (63.82)	4.17 (3.68)	5.79 (5.34)
$[Ni(L^1)_2]$	$NiC_{26}H_{20}N_2O_4$	483.15	Açık yeşil	2.78	46.00	64.64 (63.19)	4.17 (3.97)	5.80 (4.93)
$[Cu(L^1)_2]$	$CuC_{26}H_{20}N_2O_4$	488.00	Koyu yeşil	1.79	52.00	63.99 (62.95)	4.13 (3.86)	5.74 (5.28)
$[Zn(L^1)_2]$	$ZnC_{26}H_{20}N_2O_4$	489.84	Açık sarı	Dia.	49.00	63.75 (63.67)	4.11 (3.96)	5.72 (5.46)

L^1H ligandının KBr’de alınan IR spektrumu incelendiğinde karakteristik IR piklerinin C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait olduğu görülmektedir. Diğer pikler ise C=C ve C-O gerilme titreşimleri, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimleridir. Spektrum incelendiğinde 1632 cm^{-1} ’de keskin bir pik gözlenmektedir ki bu, yapıdaki $-CH=N$ (imin) grubunun varlığına işaret etmektedir. L^1H ligandının IR spektrumunda, 3046 cm^{-1} ’de gözlenen pik aromatik C-H gerilme titreşimine, 2924 cm^{-1} ’deki pik alifatik C-H gerilme titreşimine, 1534 cm^{-1} ’deki pik C=C gerilme titreşimine ve 1276 cm^{-1} ’deki pik de fenolik C-O gerilme titreşimine aittir. Ayrıca O-H grubuna ait gerilme titreşimi 3440 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Bu değerler L^1H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir. Bunlara ek olarak, çıkış maddesi olan salisilaldehit’in IR spektrumunda 1640 cm^{-1} ’de gözlenen ve $-C=O$ gerilme titreşimine ait olan pikin kaybolması ve bu pikin yerine $-C=N$ gerilme titreşimine ait olan pikin oluşumunda reaksiyonun tamamlandığını desteklemektedir. Bu sonuçlar, literatürde verilen değerlerle uyum içerisindedir [122].



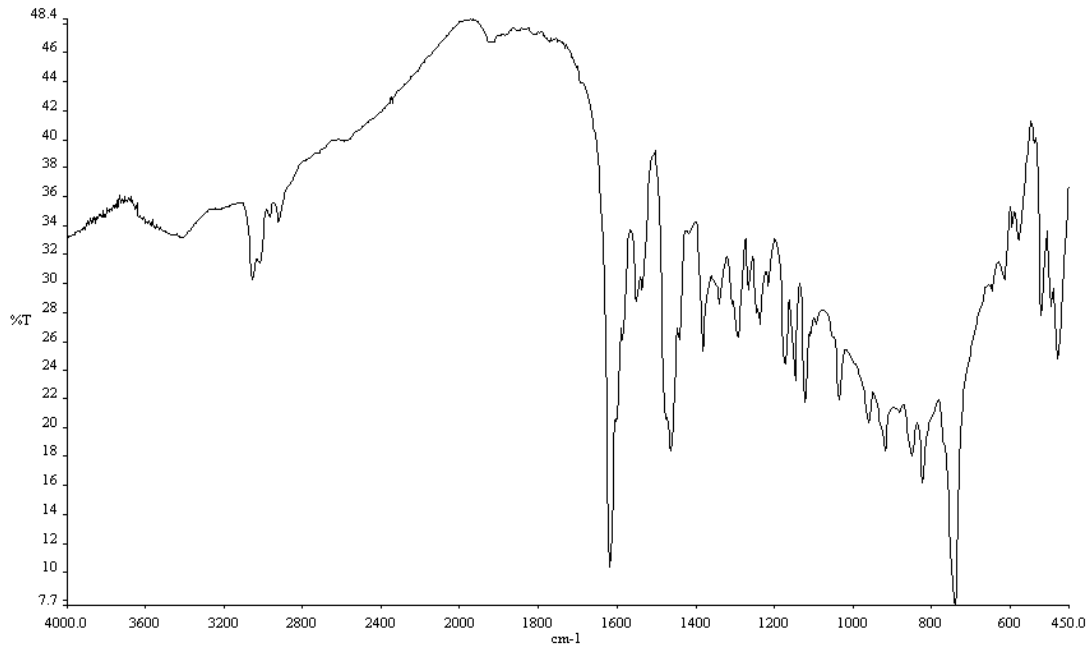
Şekil 4.1. [L^1H] ligandının IR spektrumu

L^1H ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin KBr’de alınan IR spektrumları incelendiğinde, $-C=N$ grubuna ait gerilme titreşiminde ve fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşimlerinde değişim gözlenmiştir. Liganda imin varlığını gösteren ve 1632 cm^{-1} ’de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi $1610\text{--}1618\text{ cm}^{-1}$ düşük frekans bölgesine kaymıştır. Gözlenen bu kayma yapıda bulunan azometin grubundaki azot atomunun kompleks oluşumu esnasında metal ile koordinasyona girmesi ile açıklanabilir.

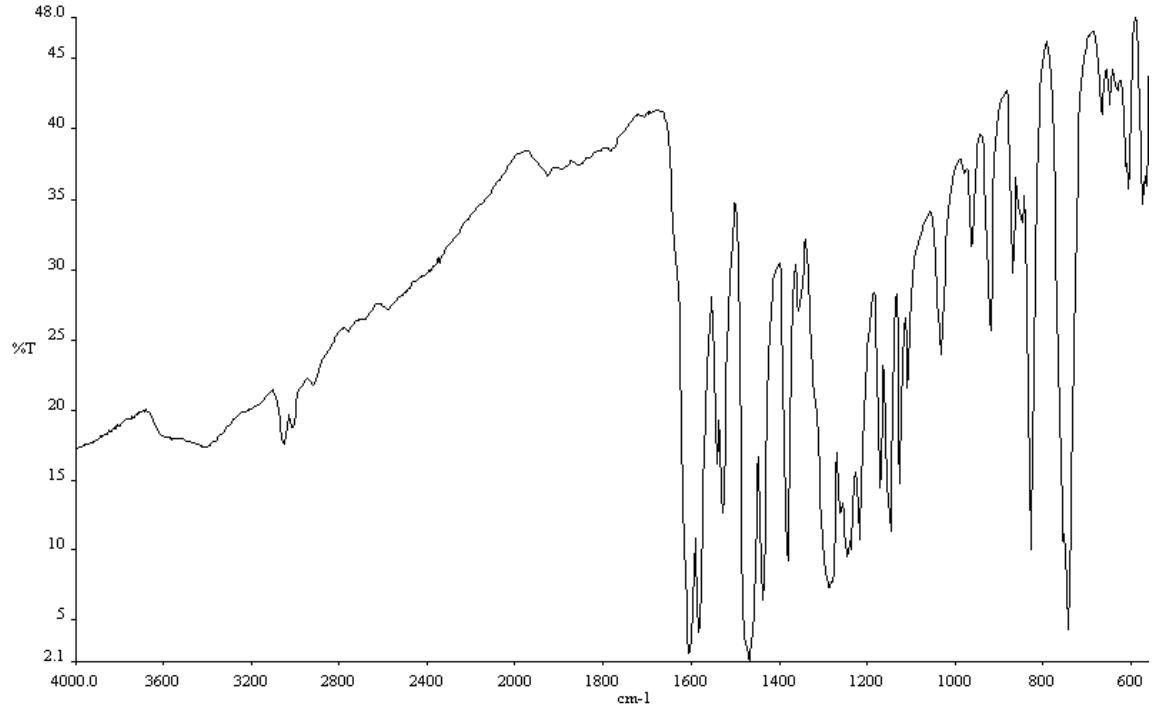
Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek koordinasyona girmiştir. Ayrıca ligandaki O-H pikiindeki kaymada fenolik O-H'n protonunu atarak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir [123]. Bunun yanında 1276 cm^{-1} 'de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda kayma göstermiştir. Bu kayma, kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [124]. Liganddaki gibi komplekslerde de O-H gerilme titreşimi $3400\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde yayvan bir pik halindedir. L^1H ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. [L^1H] ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri

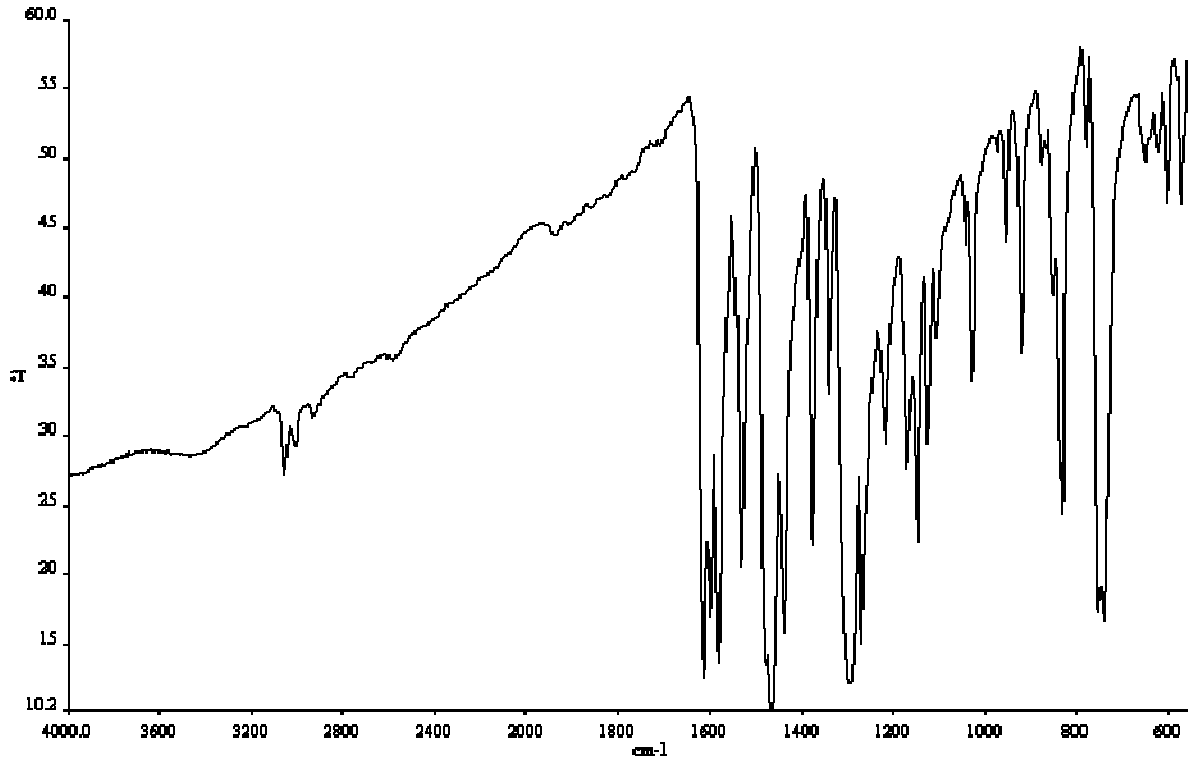
Bileşik	$\nu(\text{O-H})^{\text{a-c}}$	$\nu(\text{O-H})^{\text{b}}$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$
L^1H	3400-3500	3440	1632	1276
$[\text{Co}(L^1)_2]$	3400-3500	-	1618	1266
$[\text{Ni}(L^1)_2]$	3400-3500	-	1615	1259
$[\text{Cu}(L^1)_2]$	3400-3500	-	1611	1270
$[\text{Zn}(L^1)_2]$	3400-3500	-	1614	1264



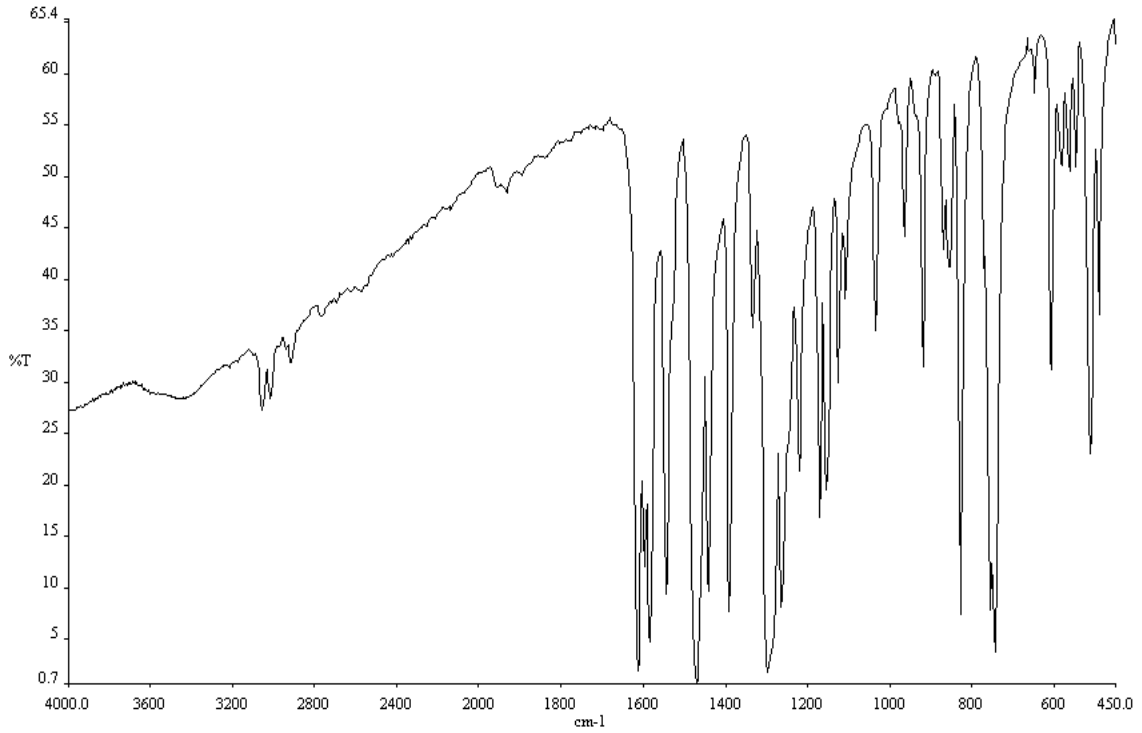
Şekil 4.2. $[\text{Co}(L^1)_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.3. [Ni(L¹)₂] kompleksinin IR spektrumu

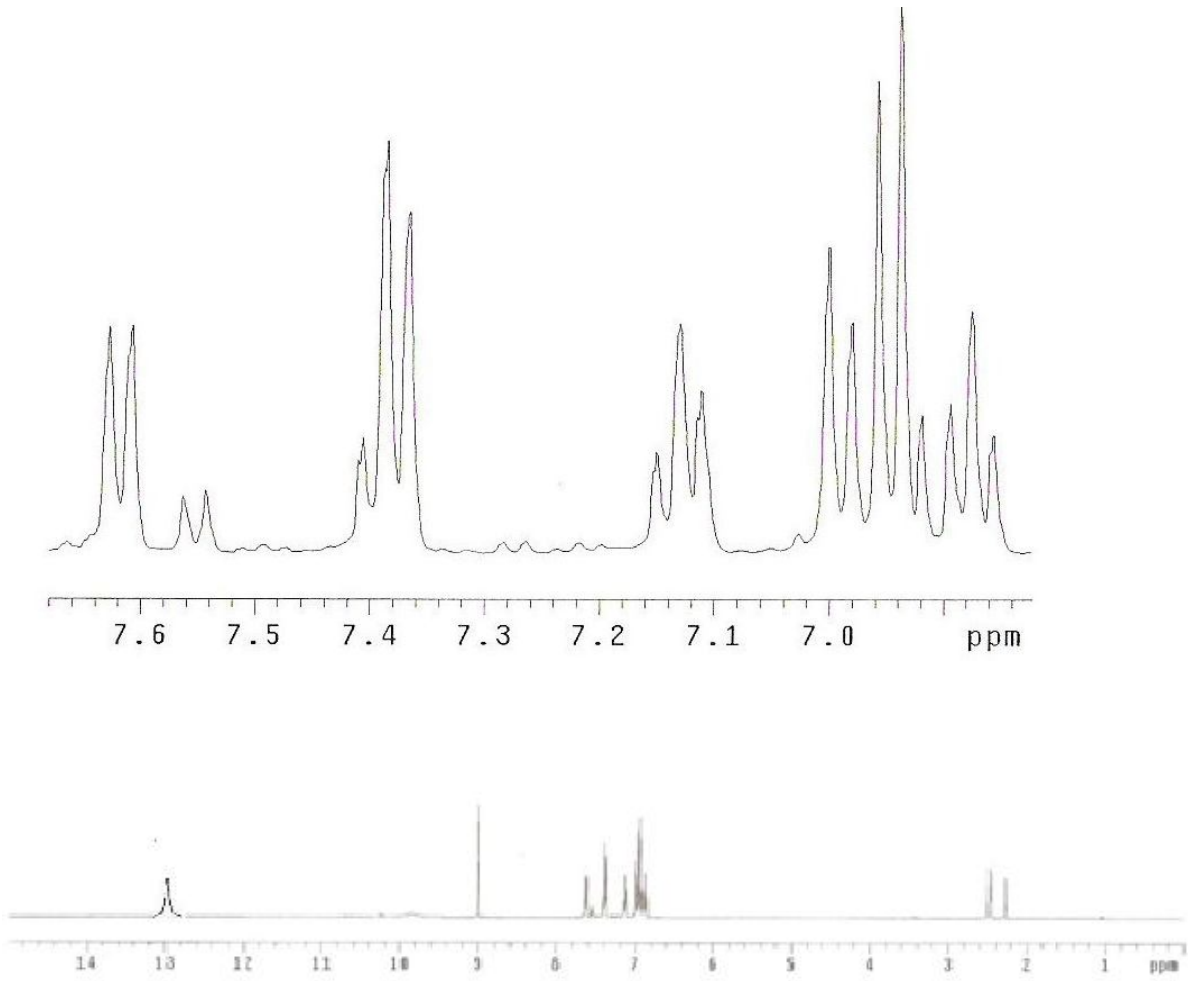


Şekil 4.4. [Cu(L¹)₂] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.5. $[Zn(L^1)_2]$ kompleksinin IR spektrumu

L^1H ligandının $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan 1H -NMR spektrumunda 13.00 ppm’de bir protonluk singlet gözlenmiştir. Bu singlet D_2O ilavesiyle kaybolmakta olup literatürde de belirtilen fenolik OH grubu (H^b) protonuna aittir [125]. Spektrumda 8.99 ppm’de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıdaki $-CH=N$ grubunun H_7 protonuna aittir. Aromatik halkaya ait protonlar ise multipleret olarak 6.85-7.62 ppm aralığında gözlenmiştir [126]. İntegral oranları dikkate alındığında proton sayıları öngörülen yapıyla uyum halindedir. Ayrıca OH grubu (H^a) protonuna ait kimyasal kayma ise 9.07 ppm’de gözlenmiştir.

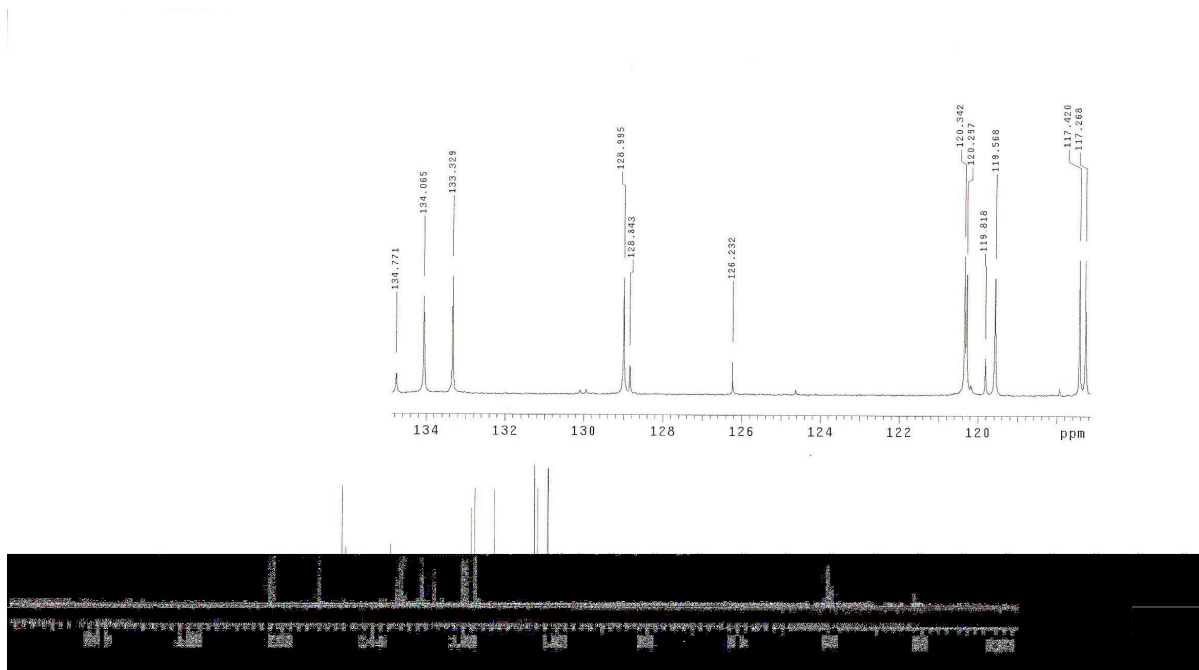


Şekil 4.6. [L¹H] ligandının ¹H-NMR spektrumu

L¹H ligandının çinko kompleksinin CDCl₃ ve DMSO-d₆'da iyi çözünmemesi nedeniyle ¹H-NMR spektrumu alınamamıştır.

Tablo 4.3. [L¹H] ligandının ¹H-NMR spektrum verileri

Bileşik	H ^b	H ^a	H ₇	Arom.-H
L ¹ H	13.00 (s, 1H)	9.07 (s, 1H)	8.99 (s, 1H)	6.85-7.62 (m, 8H)



s:singlet, m: multiplet

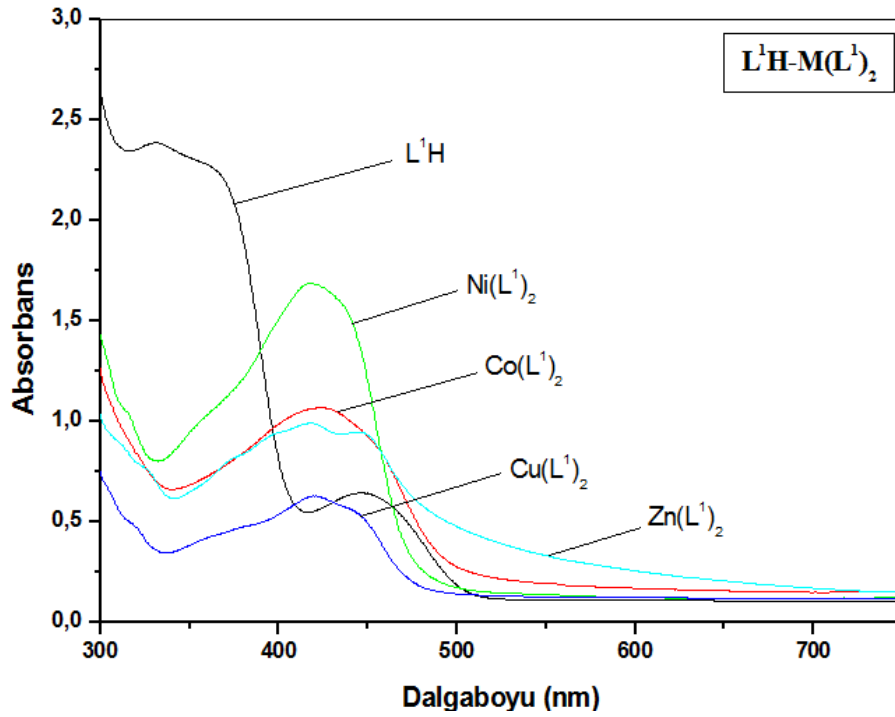
Şekil 4.7. [L¹H] ligandının ¹³C-NMR spektrumu

L¹H ligandının CDCl₃ ve DMSO-d₆ karışımında alınan ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde ligandın yapısı hakkında daha fazla bilgi edinilmektedir. Spektrumda C₁₃ karbonuna ait kimyasal kayma 161.55 ppm'de gözlenirken C₁ karbonuna ait kimyasal kayma ise 151.69 ppm'de gözlenmiştir. 162.35 ppm'de gözlenen kimyasal kayma azometin grubu (C₇) karbonuna aittir. C₆ karbonuna ait kimyasal kayma 134.77 ppm, C₈ karbonuna ait kimyasal kayma 120.34 ppm'de gözlenmiştir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 117.26-134.06 ppm aralığında gözlenmiştir, yani C₉, C₁₀, C₁₁ ve C₁₂ karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 133.33, 119.57, 134.06 ve 117.26 ppm iken C₅, C₄, C₃ ve C₂ karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri 128.99, 126.23, 128.84 ve 117.42 ppm'dir [127, 128].

Tablo 4.4. [L¹H] ligandının ¹³C-NMR spektrum verileri

Bileşik	C ₇	C ₁₃	C ₁	C ₆	C ₈	Arom.-C
L ¹ H	162.35	161.55	151.69	134.77	120.34	117.26-134.06

L¹H ligandının çinko kompleksinin CDCl₃ ve DMSO-d₆'de iyi çözünmemesi nedeniyle ¹³C-NMR spektrumları alınamamıştır.



Şekil 4.8. [L¹H] ligandının ve komplekslerinin UV-Vis spektrumları

L¹H ligandı ve Co(II), Ni(II) ve Cu (II) komplekslerinin UV-Vis spektrumları DMSO çözeltisinde alınmıştır. Zn(II) kompleksi ise DMSO'da çözünmediğinden dolayı UV-Vis spektrumu alkolde alınmıştır. L¹H ligandının UV-Vis spektrumu incelendiğinde yaklaşık 270 nm'de bir band gözlenmiştir. Bu band $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinden kaynaklanmaktadır. İmin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi 395 nm'de yayvan bir pik olarak gözlenmiştir. Bu iki band $-\text{CH}=\text{N}$ grubu için karakteristik olan bandlardır [129].

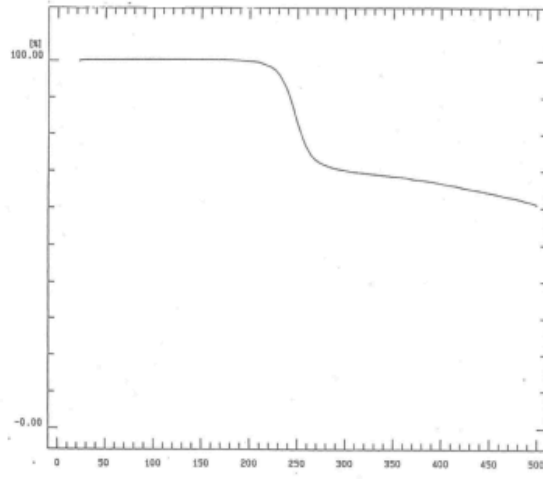
L¹H ligandının komplekslerinin UV-Vis spektrumları incelendiğinde, ligandda 270 nm'de gözlenen ve $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait olan bu band yaklaşık aynı yerde gözlenmiştir. Pik şiddetleri dikkate alındığında komplekslerin pik şiddetlerinde ligandinkine göre bir azalma görülmüştür. Bunun yanında ligandda 395 nm'de gözlenen ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band komplekslerde 390-420 nm dalga boyuna kaymıştır. Co(L¹)₂ kompleksinde 402-410 nm dalga boyuna, Ni(L¹)₂ kompleksinde 415-420 nm dalga boyuna, Cu(L¹)₂ kompleksinde 420-425 nm dalga boyuna ve Zn(L¹)₂ kompleksinde 425-428 nm dalga boyuna kaymıştır. Bu durum, imin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında dalga boyunda kaymaya neden olmuştur. Bu kayma $-\text{CH}=\text{N}$ grubu ile metal iyonları arasındaki etkileşimi

göstermektedir. Ligandın spektrumunda 499 nm'de gözlenen pik, $\text{Co}(\text{L}^1)_2$ ve $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$ komplekslerinde kaybolmuştur. $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ ve $\text{Zn}(\text{L}^1)_2$ kompleksinde zayıf omuz şeklinde de olsa görülmektedir. Komplekslerde 410-440 nm'de ortaya çıkan absorpsiyon bandları, yük transfer geçişlerini göstermektedir. $\text{Co}(\text{L}^1)_2$ kompleksinde 495 nm'deki pik $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (F), 535 nm'deki pik ise $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (P) geçişine işaret etmektedir. 454 nm'deki pik ise $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ kompleksinin $^3\text{T}_1 \rightarrow ^3\text{A}_2$ (F) geçişine işaret etmektedir. $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$ kompleksinde 610 nm civarındaki yayvan pik $\text{E} \rightarrow \text{T}_2$ geçişine işaret etmektedir [130-134].

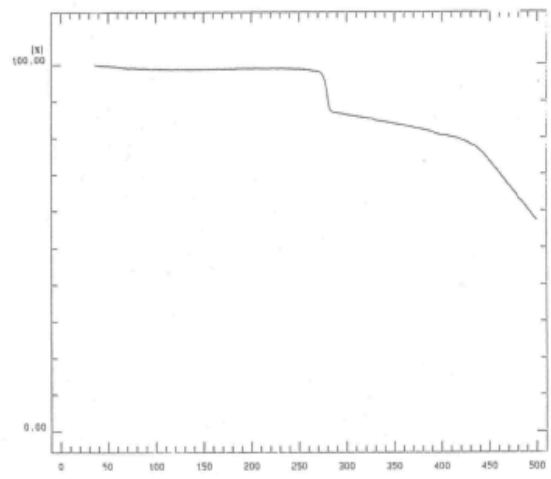
L^1H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonucundan, L^1H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğu anlaşılmaktadır.

L^1H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümlerinden komplekslerin geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri Co^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} komplekslerinin paramagnetik, Zn^{+2} kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.02 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^7 konfirurasyonuna sahip olan $\text{Co}(\text{II})$ kompleksinin tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [135]. Ni^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.78 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Bu değer bize $\text{Ni}(\text{II})$ kompleksinin de tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [136]. Cu^{+2} kompleksi için ise μ_{eff} değeri 1.79 B.M. olup 1 elektrona tekabül etmektedir. Ancak $\text{Cu}(\text{II})$ kompleksinin tetrahedral yapıda mı yoksa kare düzlem yapıda mı olduğunu tespit etmek mümkün değildir [137]. Yalnız $\text{Cu}(\text{II})$ kompleksinin de dört koordinasyonlu olduğunu söyleyebiliriz. Diamagnetik olan $\text{Zn}(\text{II})$ kompleksi d^{10} konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral yapıyı tercih etmektedir [138].

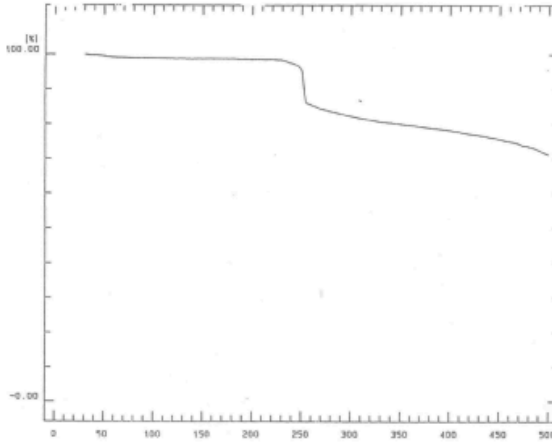
L^1H ligandının komplekslerinin termogramlarında 25-260 °C aralığında herhangi bir kütle kaybı olmamıştır. Bu da komplekslerde koordinasyon ve kristal suyunun olmadığını göstermektedir [139]. Termogramdan elde edilen veriler elementel analiz sonuçları ile tam uyum içerisinde.



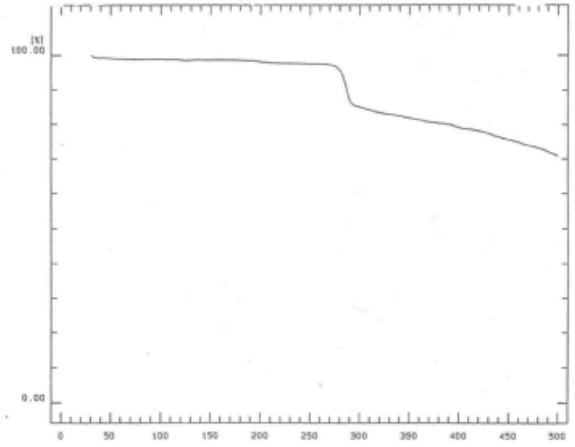
$\text{Co}(\text{L}^1)_2$



$\text{Ni}(\text{L}^1)_2$



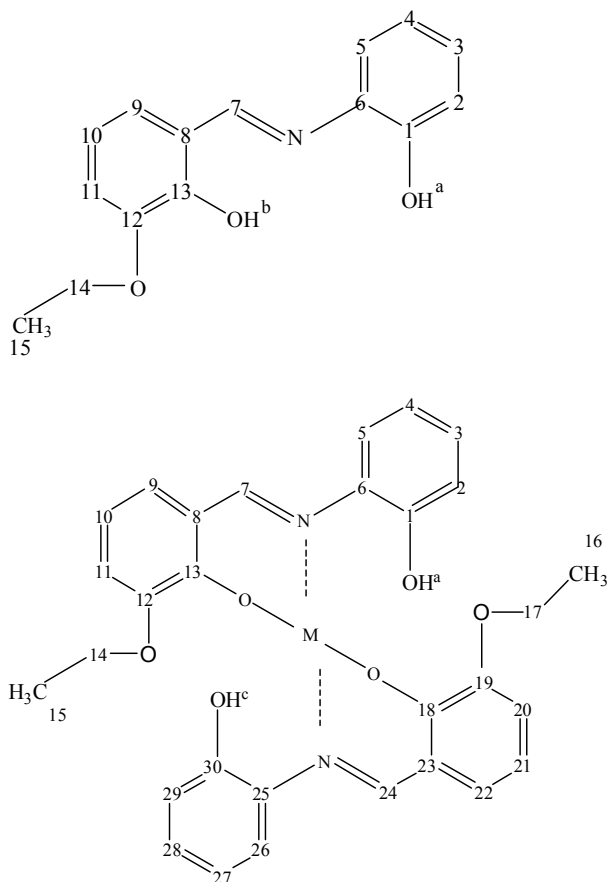
$\text{Cu}(\text{L}^1)_2$



$\text{Zn}(\text{L}^1)_2$

Şekil 4.9. $[\text{L}^1\text{H}]$ ligandının komplekslerinin TGA termogramları

4.2. 3-Etoksisalisiliden-*o*-aminofenol Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu

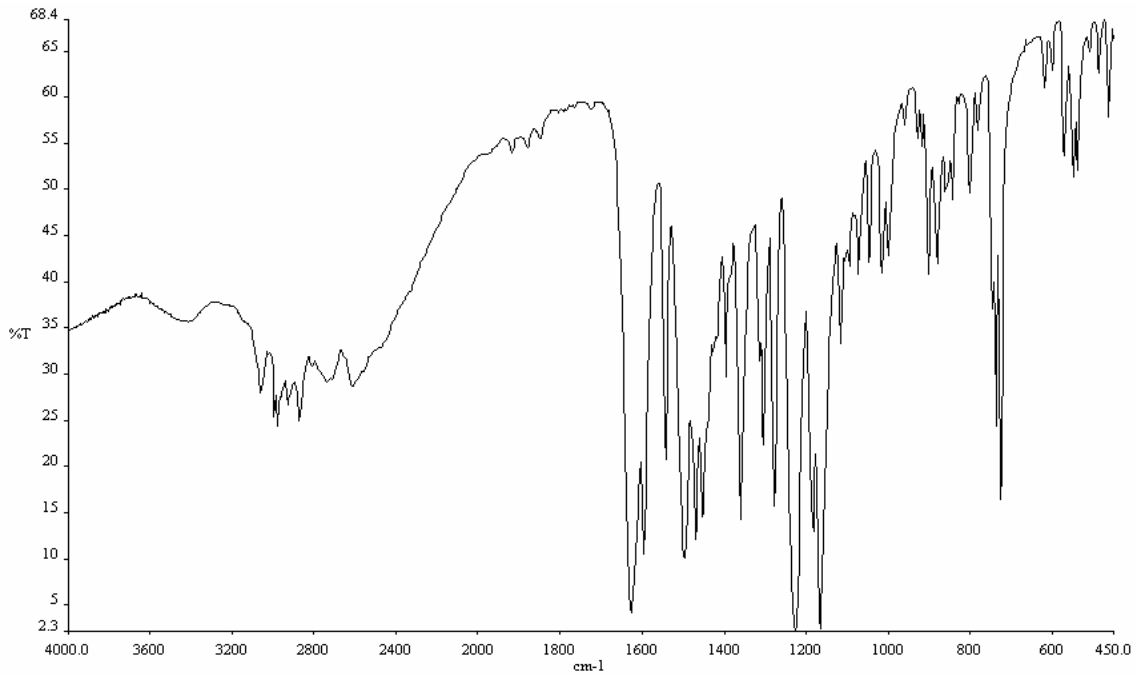


Tablo 4.5. [L²H] Ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	μ_{eff}	Verim (%)	Elementel Analiz, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
L ² H	C ₁₅ H ₁₅ NO ₃	257.29	Turuncu	-	77.60	70.02 (70.21)	5.87 (5.86)	5.44 (5.55)
[Co(L ²) ₂]	CoC ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₆	571.49	Koyu kahverengi	4.06	39.00	63.05 (62.72)	4.94 (4.07)	4.90 (4.63)
[Ni(L ²) ₂]	NiC ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₆	571.25	Açık yeşil	2.82	47.00	63.08 (62.96)	4.94 (4.08)	4.90 (4.45)
[Cu(L ²) ₂]	CuC ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₆	576.11	Koyu yeşil	1.73	46.00	62.55 (61.26)	4.89 (4.27)	4.86 (4.53)
[Zn(L ²) ₂]	ZnC ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₆	577.95	Açık sarı	Dia.	52.00	62.35 (61.87)	4.88 (4.26)	4.85 (4.17)

L²H ligandının KBr’de alınan IR spektrumu incelendiğinde karakteristik IR piklerinin C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait olduğu görülmektedir. Diğer pikler ise, C=C, C-O gerilme titreşimleri, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimleridir. Spektrum incelendiğinde 1628 cm⁻¹’de keskin bir pik gözlenmektedir ki bu, yapıdaki –CH=N (imin)

grubunun varlığına işaret etmektedir. L^2H ligandının IR spektrumunda, 3061 cm^{-1} 'de gözlenen pik aromatik C-H gerilme titreşimine, 2932 cm^{-1} 'deki pik alifatik C-H gerilme titreşimine, 1542 cm^{-1} 'deki pik C=C gerilme titreşimine ve 1279 cm^{-1} 'deki pik de fenolik C-O gerilme titreşimine aittir. Ayrıca O-H grubuna ait gerilme titreşimi 3416 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu değerler, L^2H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir. Bunlara ek olarak, çıkış maddesi olan 3-etoksisalisilaldehit'in IR spektrumunda 1654 cm^{-1} 'de gözlenen ve $-C=O$ gerilme titreşimine ait olan pikin kaybolması ve bu pikin yerine $-C=N$ gerilme titreşimine ait olan pikin oluşumunda reaksiyonun tamamlandığını desteklemektedir. Bu sonuçlar, literatürde verilen değerlerle uyum içerisindedir [122].



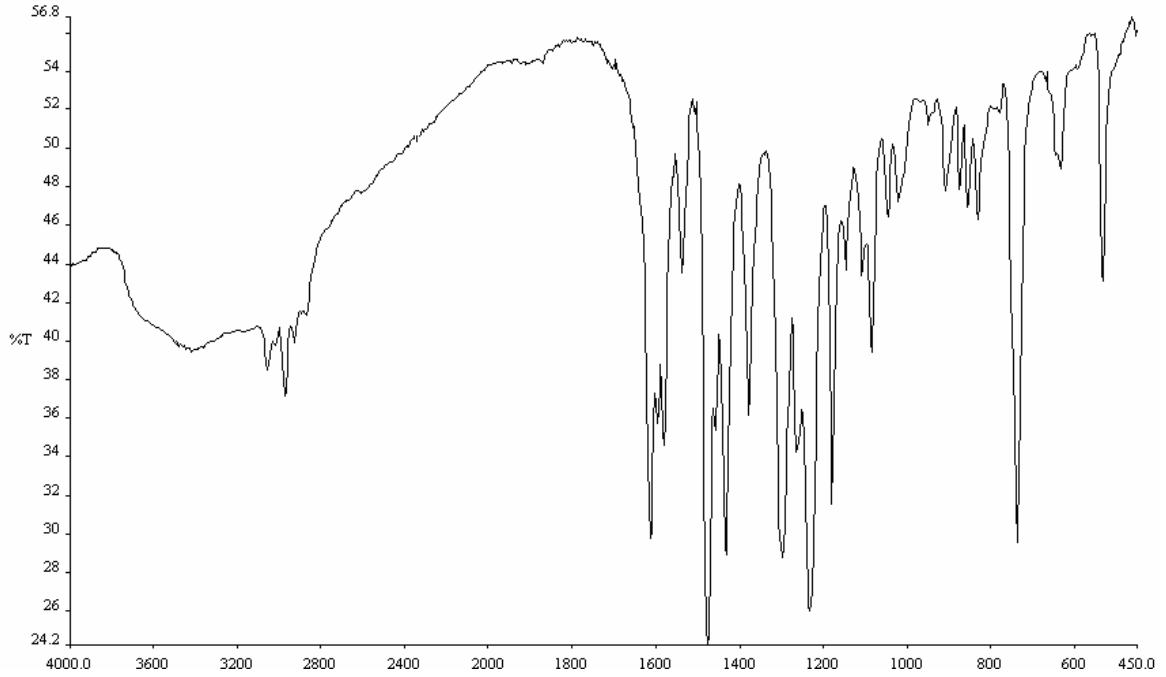
Şekil 4.10. $[L^2H]$ ligandının IR spektrumu

L^2H ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin KBr'de alınan IR spektrumları incelendiğinde, $-C=N$ grubuna ait gerilme titreşiminde ve fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşimlerinde değişim gözlenmiştir. Liganda imin varlığını gösteren ve 1628 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi $1607\text{--}1618\text{ cm}^{-1}$ düşük frekans bölgesine kaymıştır. Gözlenen bu kayma yapıda bulunan azometin grubundaki azot atomunun kompleks oluşumu esnasında metal ile koordinasyona girmesi ile açıklanabilir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek

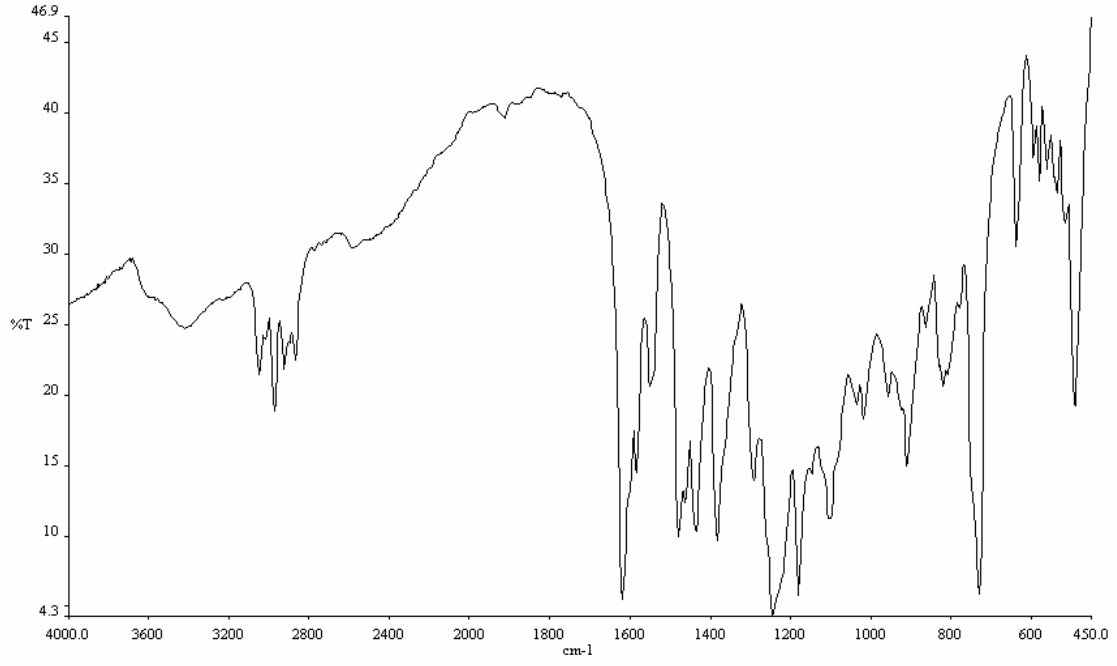
koordinasyona girmiştir. Ayrıca ligandaki O-H pikindeki kaymada fenolik O-H'ın protonunu atarak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir [123]. Bunun yanında 1279 cm^{-1} 'de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik band olan, kompleks yapılarda kayma göstermiştir. Bu kayma, kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [124]. Liganddaki gibi komplekslerde de O-H gerilme titreşimi $3400\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde yayvan bir pik halindedir. Bu veriler literatür ile uyum halindedir. L^2H ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri Tablo 4.6'de gösterilmiştir.

Tablo 4.6. $[\text{L}^2\text{H}]$ ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri

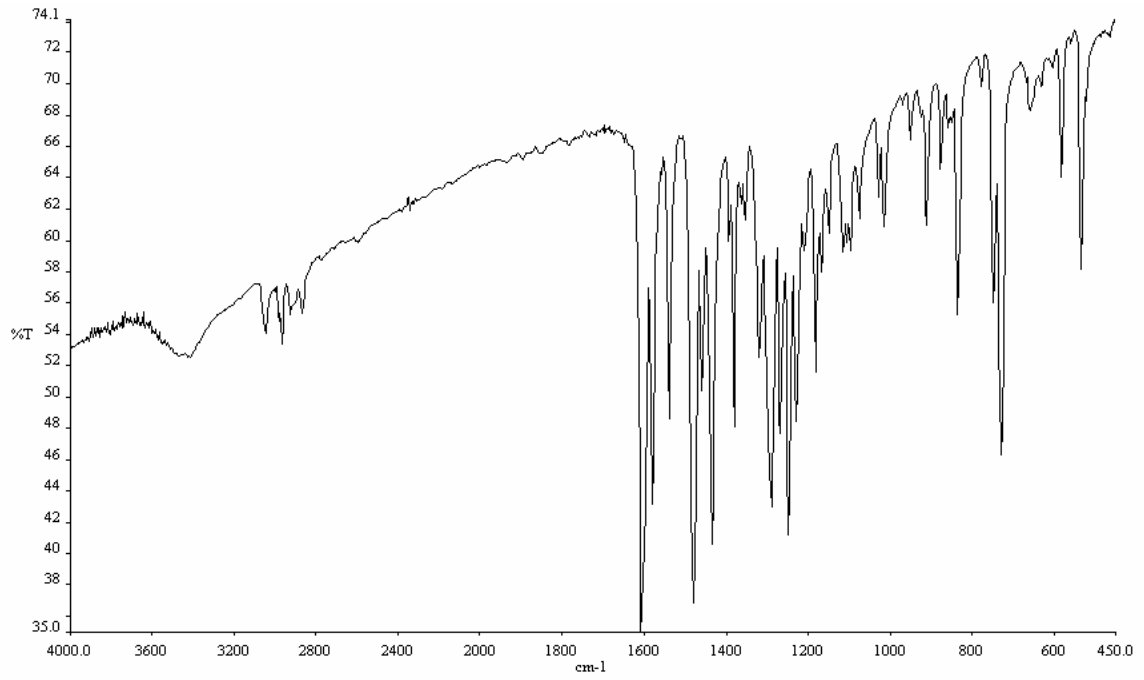
Bileşik	$\nu(\text{O-H})^{\text{a-c}}$	$\nu(\text{O-H})^{\text{b}}$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$
L^2H	3400-3500	3416	1628	1279
$[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$	3400-3500	-	1612	1264
$[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$	3400-3500	-	1619	1270
$[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$	3400-3500	-	1608	1268
$[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$	3400-3500	-	1611	1264



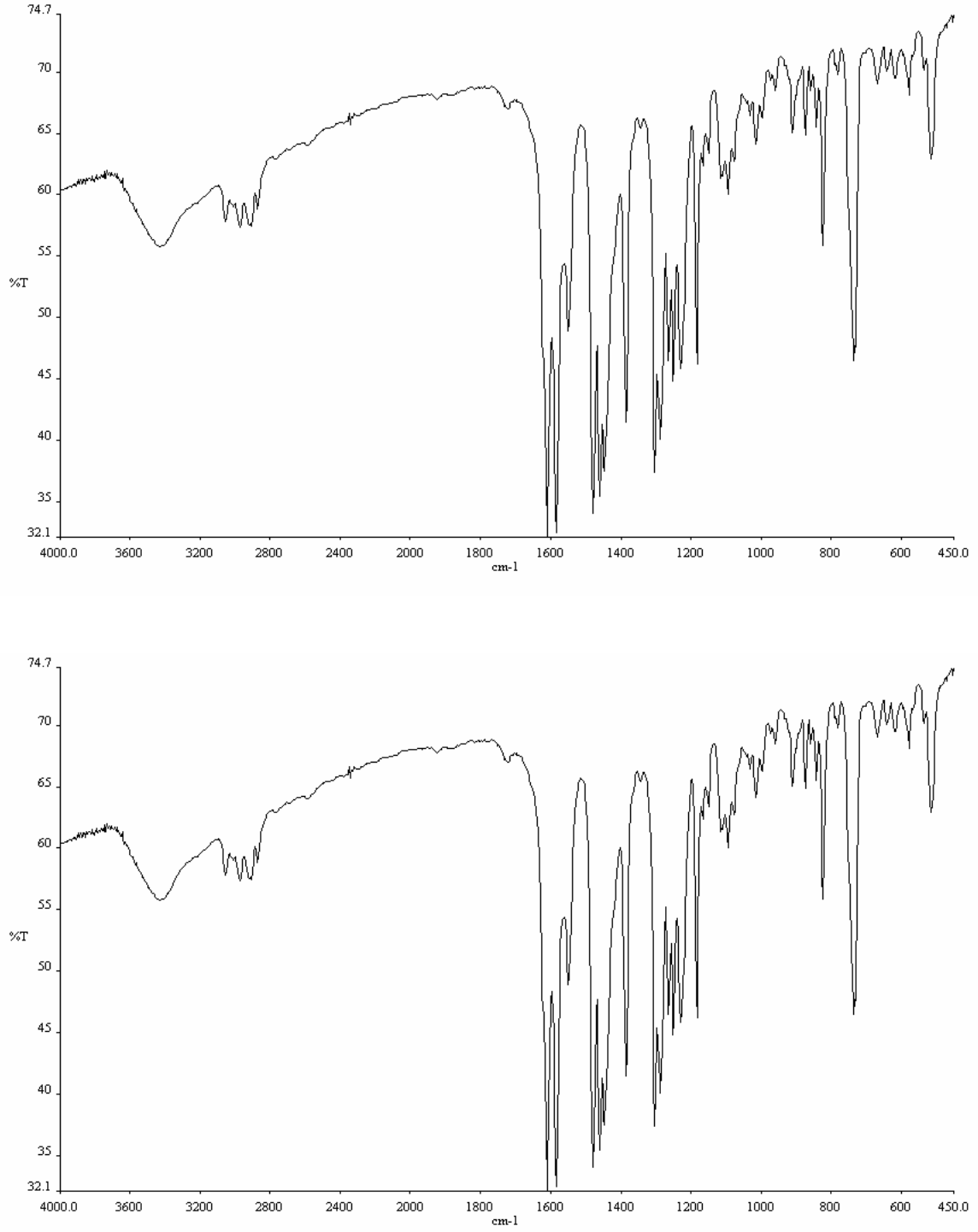
Şekil 4.11. $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.12. $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.13. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.14. $[Zn(L^2)_2]$ kompleksinin IR spektrumu

L^2H ligandının $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan 1H -NMR spektrumunda 14.10 ppm'de bir protonluk singlet gözlenmiştir. Bu singlet D_2O ilavesiyle kaybolmakta olup literatürde de belirtilen fenolik OH grubu (H^b) protonuna aittir [125]. Spektrumda 8.94

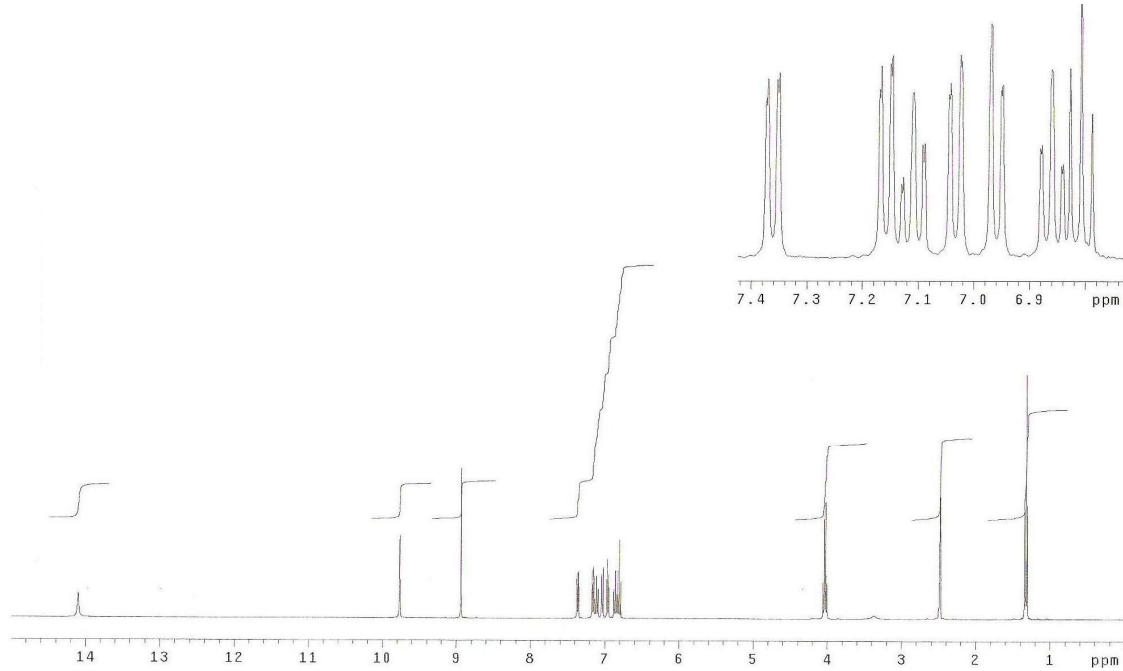
ppm'de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıdaki $-\text{CH}=\text{N}$ grubunun H_7 protonuna aittir. H_{15} protonuna ait tekli pik 1.34 ppm'de gözlenirken aromatik halkaya ait protonlar ise multiplet olarak 6.79-7.37 ppm aralığında gözlenmiştir [126]. İntegral oranları dikkate alındığında proton sayıları öngörülen yapıyla uyum halindedir. Ayrıca OH grubu (H^a) protonuna ait kimyasal kayma ise 9.77 ppm'de gözlenmiştir.

L^2H ligandının çinko kompleksinin CDCl_3 ve $\text{DMSO}-d_6$ 'da iyi çözünmemesi nedeniyle ^1H -NMR spektrumu alınamamıştır.

Tablo 4.7. [L^2H] ligandının ^1H -NMR spektrum verileri

Bileşik	H^b	H^a	H_7	Arom.-H
L^2H	14.10 (s, 1H)	9.77 (s, 1H)	8.94 (s, 1H)	6.79-7.37 (m, 7H)

s: singlet, m: multiplet



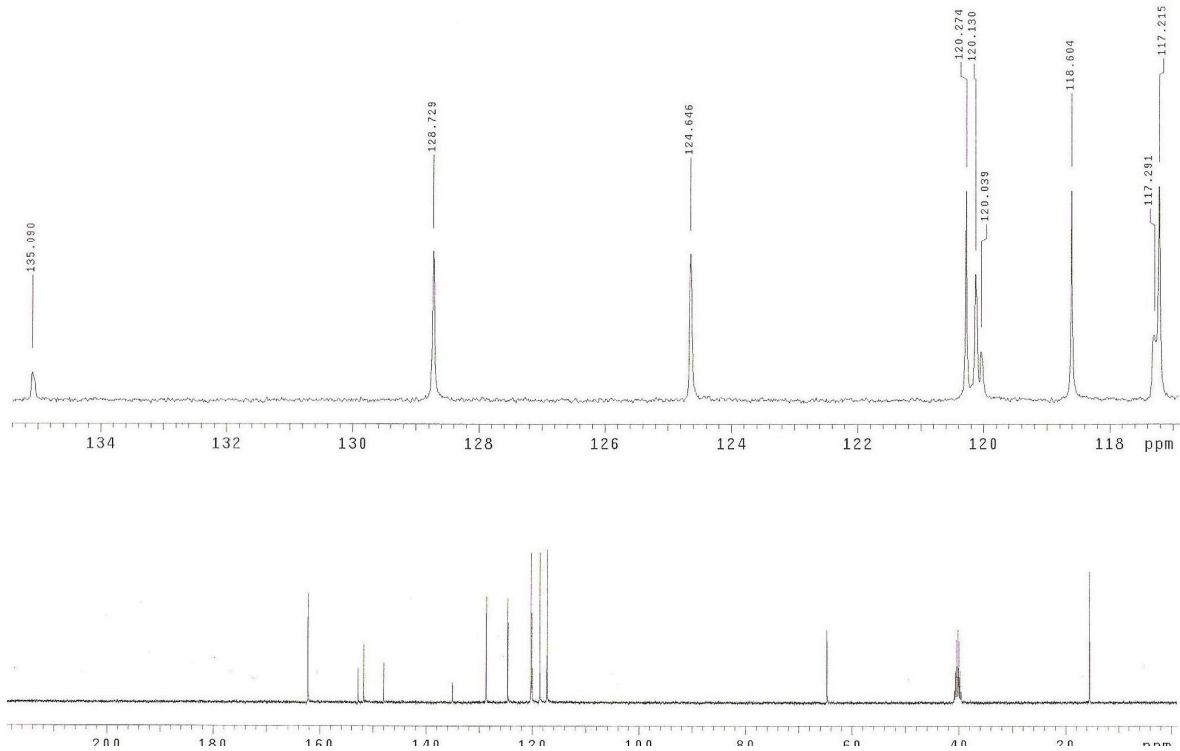
Şekil 4.15. [L^2H] ligandının ^1H -NMR spektrumu

L^2H ligandının CDCl_3 ve $\text{DMSO}-d_6$ karışımında alınan ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde ligandın yapısı hakkında daha fazla bilgi edinilmektedir. Spektrumda C_{13} karbonuna ait kimyasal kayma 152.79 ppm'de gözlenirken C_1 karbonuna ait kimyasal kayma ise 151.74 ppm'de gözlenmiştir. 162.22 ppm'de gözlenen kimyasal kayma azometin grubu (C_7) karbonuna aittir. C_6 karbonuna ait kimyasal kayma 135.09 ppm, C_8 karbonuna ait kimyasal kayma 117.29 ppm'de gözlenmiştir. C_{15} karbonuna ait kimyasal

kayma 15.49 ppm'de gözlenirken C₁₄ karbonuna ait kimyasal kayma 64.74 ppm'de gözlenmiştir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 117.29-128.73 ppm aralığında gözlenmiştir, yani C₁₂, C₁₁, C₁₀ ve C₉ karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri ise sırasıyla 147.96, 118.60, 120.04 ve 128.73 ppm iken C₅, C₄, C₃ ve C₂ karbonlarına ait kimyasal kaymalar 124.65, 120.13, 120.27 ve 117.21 ppm'dir [127, 128]. Veriler literatür ile uyum halindedir.

Tablo 4.8. [L²H] ligandının ¹³C-NMR spektrum verileri

Bileşik	C ₇	C ₁₃	C ₁	C ₆	C ₈	Arom.-C
L ¹ H	162.22	152.79	151.74	135.09	117.29	117.29-128.73



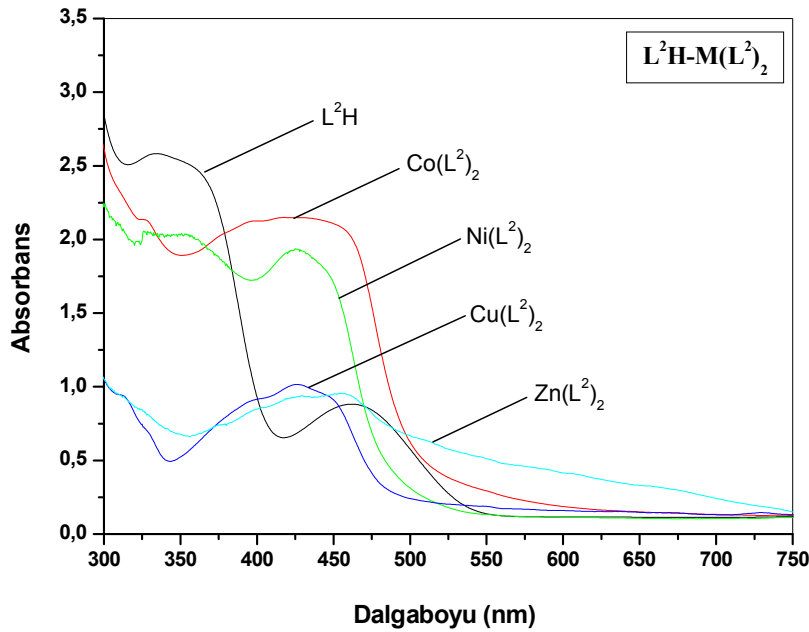
L²H ligandının çinko kompleksinin CDCl₃ ve DMSO-d₆'de iyi çözünmemesi nedeniyle ¹³C-NMR spektrumları alınamamıştır.

Şekil 4.16. [L²H] ligandının ¹³C-NMR spektrumu

L²H ligandı ve Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin UV-Vis spektrumları DMSO çözeltisinde alınmıştır. Zn(II) kompleksi ise DMSO'da çözünmediğinden dolayı UV-Vis spektrumu alkolde alınmıştır. L²H ligandının UV-Vis spektrumu incelendiğinde yaklaşık 282 nm'de bir band gözlenmiştir. Bu band $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinden kaynaklanmaktadır.

İmin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi 398 nm'de yayvan bir pik olarak gözlenmiştir. Bu iki band $-\text{CH}=\text{N}$ grubu için karakteristik olan bandlardır [129].

L^2H ligandının komplekslerinin UV-Vis spektrumları incelendiğinde, liganda 282 nm'de gözlenen ve $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait olan bu band yaklaşık aynı yerde gözlenmiştir. Pik şiddetleri dikkate alındığında komplekslerin pik şiddetlerinde Co(II) ve Ni(II) kompleksleri dışındakilerde ligandinkine göre bir azalma görülmüştür. Bunun yanında ligandda 398 nm'de gözlenen ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band komplekslerde 390-440 nm dalga boyuna kaymıştır. Bu durum kompleks oluşumu sırasında imin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında dalga boyunda kayma olmuştur. Bu kayma $-\text{CH}=\text{N}$ grubu ile metal iyonları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Komplekslerde 410-440 nm'de ortaya çıkan absorpsiyon bandları, yük transfer geçişlerini göstermektedir. $\text{Co(L}^2\text{)}_2$ kompleksinde 490 nm'deki pik $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (F), 533 nm'deki pik ise $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (P) geçişine işaret etmektedir. 486 nm'deki pik ise $\text{Ni(L}^2\text{)}_2$ kompleksinin $^3\text{T}_1 \rightarrow ^3\text{A}_2$ geçişine işaret etmektedir [130-134].

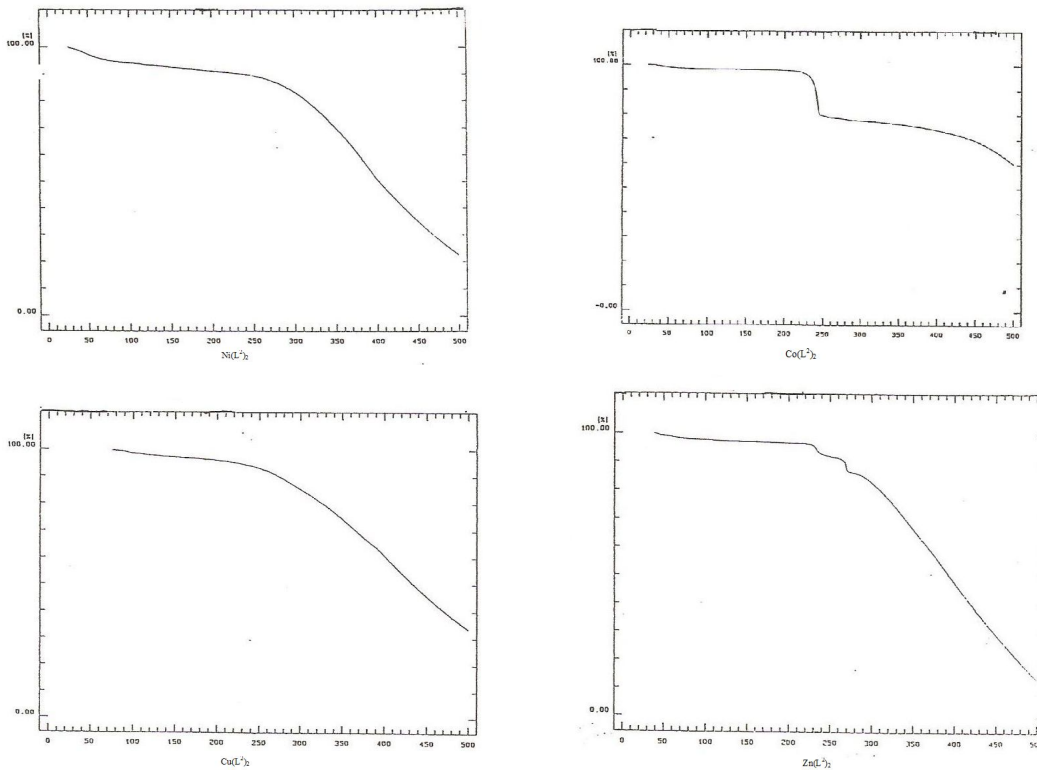


Şekil 4.17. $[\text{L}^2\text{H}]$ ligandının ve komplekslerinin UV-Vis spektrumları

L^2H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonucundan, L^2H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğu anlaşılmaktadır.

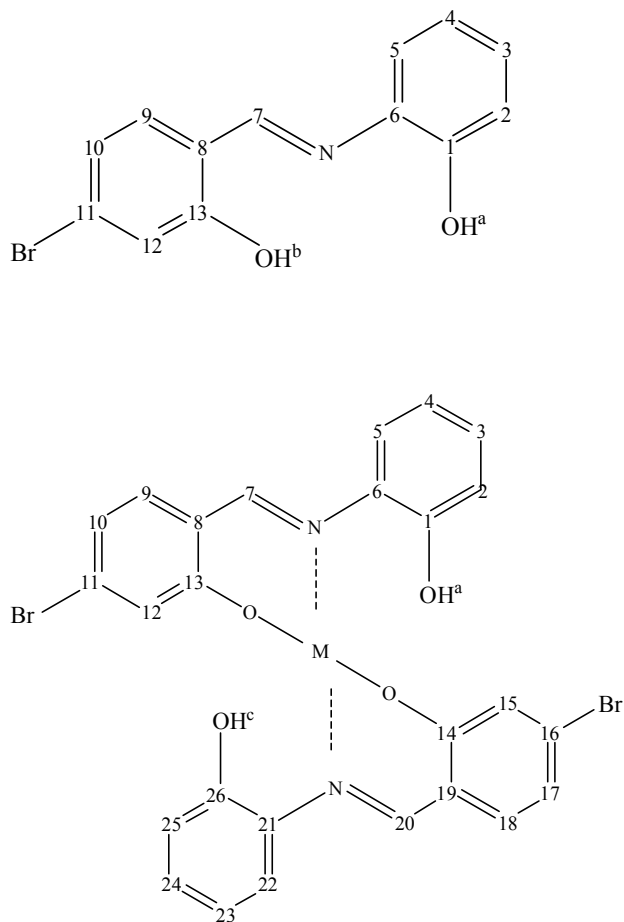
L^2H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümlerinden komplekslerin geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri Co^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} komplekslerinin paramagnetik, Zn^{+2} kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.06 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^7 konfirurasyonuna sahip olan $Co(II)$ kompleksinin tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [135]. Ni^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.82 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Bu değer bize $Ni(II)$ kompleksinin de tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [136]. Cu^{+2} kompleksi için ise μ_{eff} değeri 1.73 B.M. olup 1 elektrona tekabül etmektedir. Ancak $Cu(II)$ kompleksinin tetrahedral yapıda mı yoksa kare düzlem yapıda mı olduğunu tespit etmek mümkün değildir [137]. Diamagnetik olan $Zn(II)$ kompleksi d^{10} konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral yapıyı tercih etmektedir [138].

L^2H ligandının komplekslerinin termogramlarında 25-280 °C aralığında herhangi bir kütle kaybı olmamıştır. Bu da komplekslerde koordinasyon ve kristal suyun olmadığını göstermektedir. Termogramdan elde edilen verilerde elementel analiz sonuçlarını desteklemektedir [139].



Şekil 4.18. $[L^2H]$ ligandının komplekslerinin TGA termogramları

4.3. 4-Bromsalisiliden-*o*-aminofenol Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu

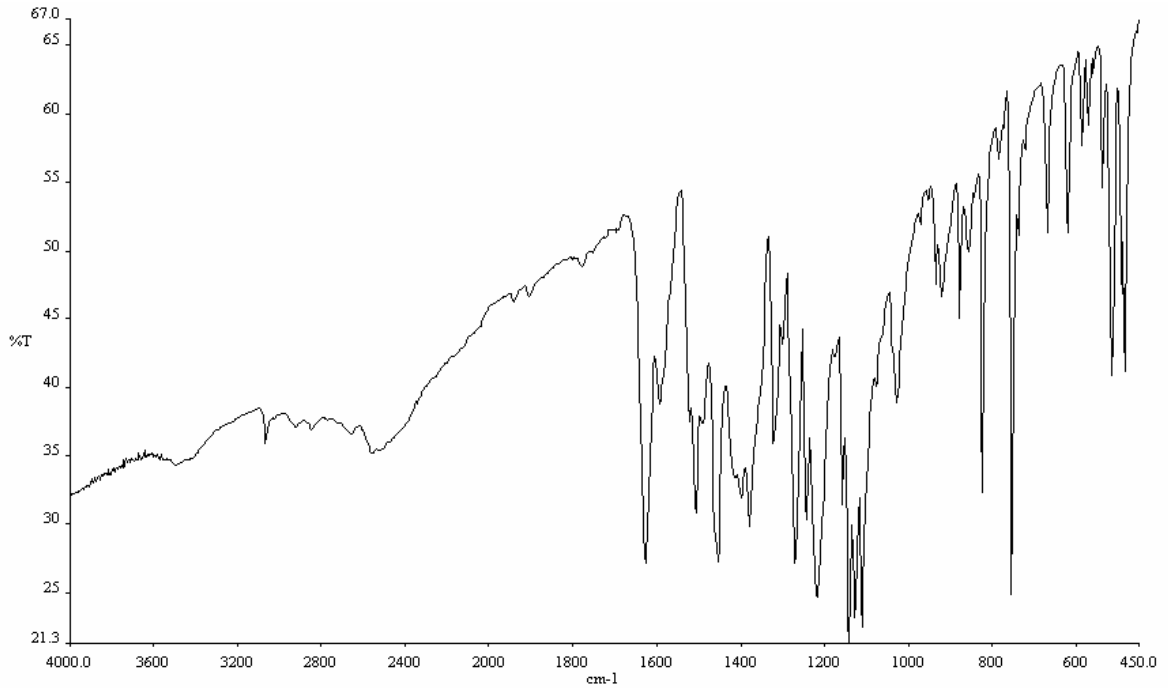


Tablo 4.9. [L^3H] Ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	μ_{eff}	Verim (%)	Elementel Analiz, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
L^3H	$C_{13}H_{10}NO_2Br$	292.13	Koyu sarı	-	79.00	53.45 (54.64)	3.45 (3.62)	4.79 (5.01)
$[Co(L^3)_2]$	$CoC_{26}H_{18}N_2O_4Br_2$	641.18	Koyu kahverengi	4.01	53.00	48.70 (48.26)	2.82 (2.61)	4.37 (4.09)
$[Ni(L^3)_2]$	$NiC_{26}H_{18}N_2O_4Br_2$	640.94	Açık yeşil	2.82	49.00	48.72 (48.06)	2.83 (2.79)	4.37 (3.98)
$[Cu(L^3)_2]$	$CuC_{26}H_{18}N_2O_4Br_2$	645.79	Koyu yeşil	1.76	51.00	48.35 (47.95)	2.81 (2.03)	4.34 (4.56)
$[Zn(L^3)_2]$	$ZnC_{26}H_{18}N_2O_4Br_2$	647.64	Açık sarı	Dia.	46.00	48.22 (47.65)	2.80 (2.27)	4.33 (4.01)

L^3H ligandının KBr'de alınan IR spektrumu incelendiğinde karakteristik IR piklerinin C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait olduğu görülmektedir. Diğer pikler ise, C=C, C-O gerilme titreşimleri, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimleridir. Spektrum

incelendiğinde 1628 cm^{-1} 'de keskin bir pik gözlenmektedir ki bu, yapıdaki $-\text{CH}=\text{N}$ (imin) grubunun varlığına işaret etmektedir. L^3H ligandının IR spektrumunda, 3065 cm^{-1} 'de gözlenen pik aromatik C-H gerilme titreşimine, 2917 cm^{-1} 'deki pik alifatik C-H gerilme titreşimine, 1589 cm^{-1} 'deki pik C=C gerilme titreşimine ve 1270 cm^{-1} 'deki pik de fenolik C-O gerilme titreşimine aittir. Ayrıca O-H grubuna ait gerilme titreşimi 3415 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu değerler L^3H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir. Bunlara ek olarak, çıkış maddesi olan 4-bromsalisilaldehit'in IR spektrumunda 1653 cm^{-1} 'de gözlenen ve $-\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimine ait olan pikin kaybolması ve bu pikin yerine $-\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimine ait olan pikin oluşumunda reaksiyonun tamamlandığını desteklemektedir. Bu sonuçlar, literatürde verilen değerlerle uyum içerisindedir [122].



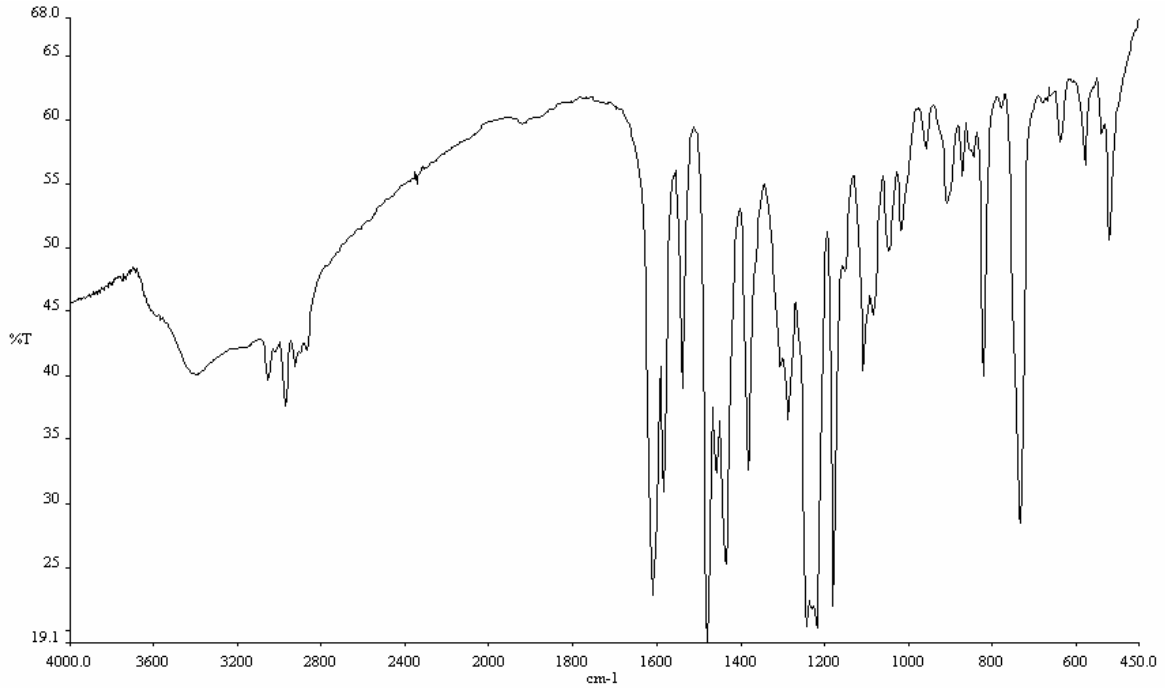
Şekil 4.19. $[\text{L}^3\text{H}]$ ligandının IR spektrumu

L^3H ligandının Co(II) , Ni(II) , Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin KBr 'de alınan IR spektrumları incelendiğinde, $-\text{C}=\text{N}$ grubuna ait gerilme titreşiminde ve fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşimlerinde değişim gözlenmiştir. Liganda imin varlığını gösteren ve 1628 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi $1610\text{--}1618\text{ cm}^{-1}$ düşük frekans bölgesine kaymıştır. Gözlenen bu kayma yapıda bulunan azometin grubundaki azot atomunun kompleks oluşumu esnasında metal ile koordinasyona girmesi ile açıklanabilir.

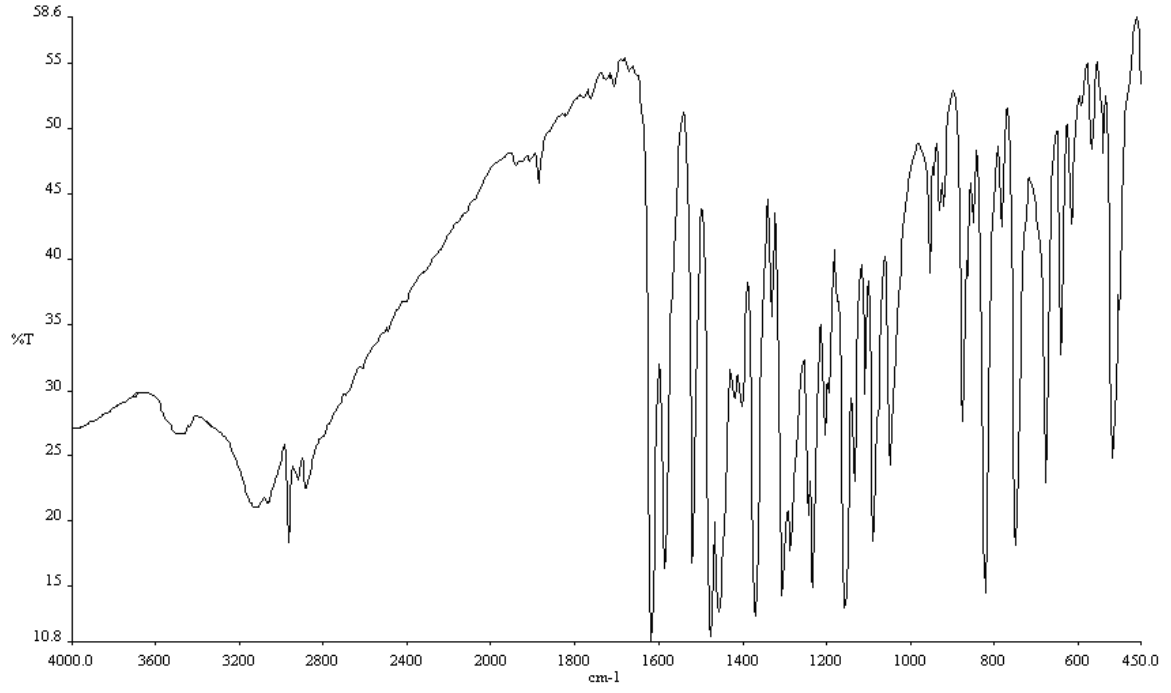
Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek koordinasyona girmiştir. Ayrıca ligandaki O-H pikiindeki kaymada fenolik O-H'n protonunu atarak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir [123]. Bunun yanında 1270 cm^{-1} 'de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik band olan, kompleks yapılarda kayma göstermiştir. Bu kayma, kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [124]. Liganddaki gibi komplekslerde de O-H gerilme titreşimi $3400\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde yayvan bir pik halindedir. L^3H ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri Tablo 4.10'da gösterilmiştir.

Tablo 4.10. $[\text{L}^3\text{H}]$ ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri

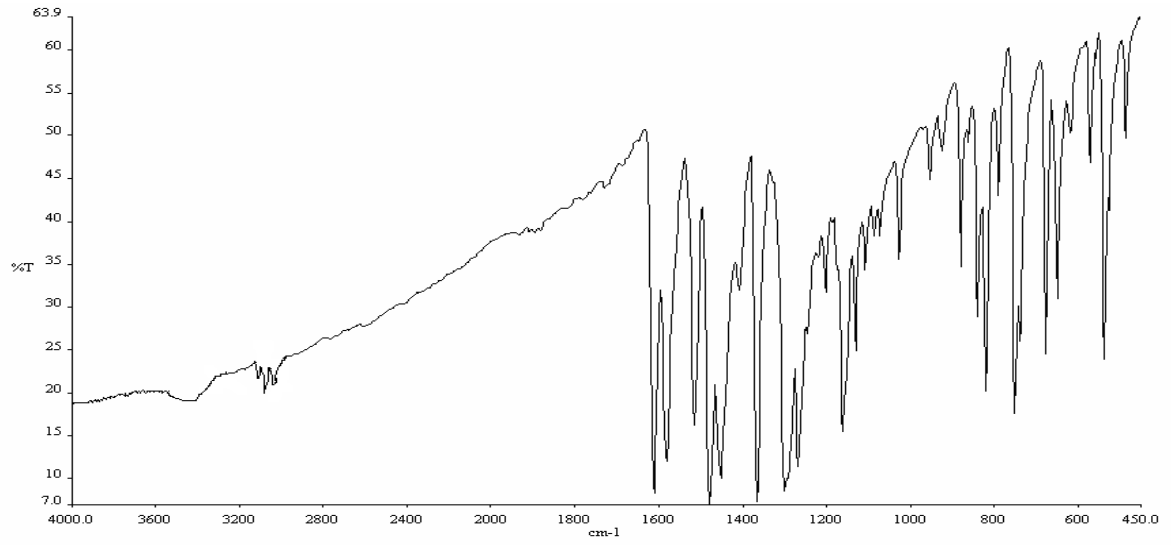
Bileşik	$\nu(\text{O-H})^{\text{a-c}}$	$\nu(\text{O-H})^{\text{b}}$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$
L^3H	3400-3500	3415	1628	1270
$[\text{Co}(\text{L}^3)_2]$	3400-3500	-	1610	1261
$[\text{Ni}(\text{L}^3)_2]$	3400-3500	-	1618	1263
$[\text{Cu}(\text{L}^3)_2]$	3400-3500	-	1613	1267
$[\text{Zn}(\text{L}^3)_2]$	3400-3500	-	1614	1262



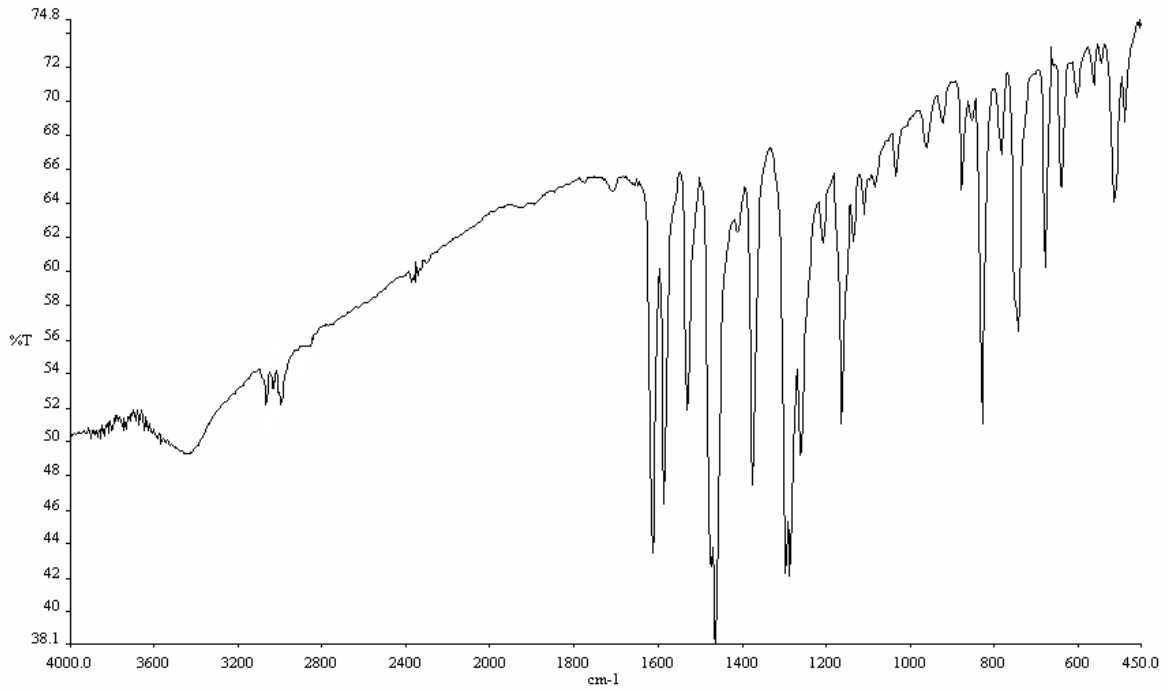
Şekil 4.20. $[\text{Co}(\text{L}^3)_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.21. [Ni(L³)₂] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.22. [Cu(L³)₂] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.23. $[Zn(L^3)_2]$ kompleksinin IR spektrumu

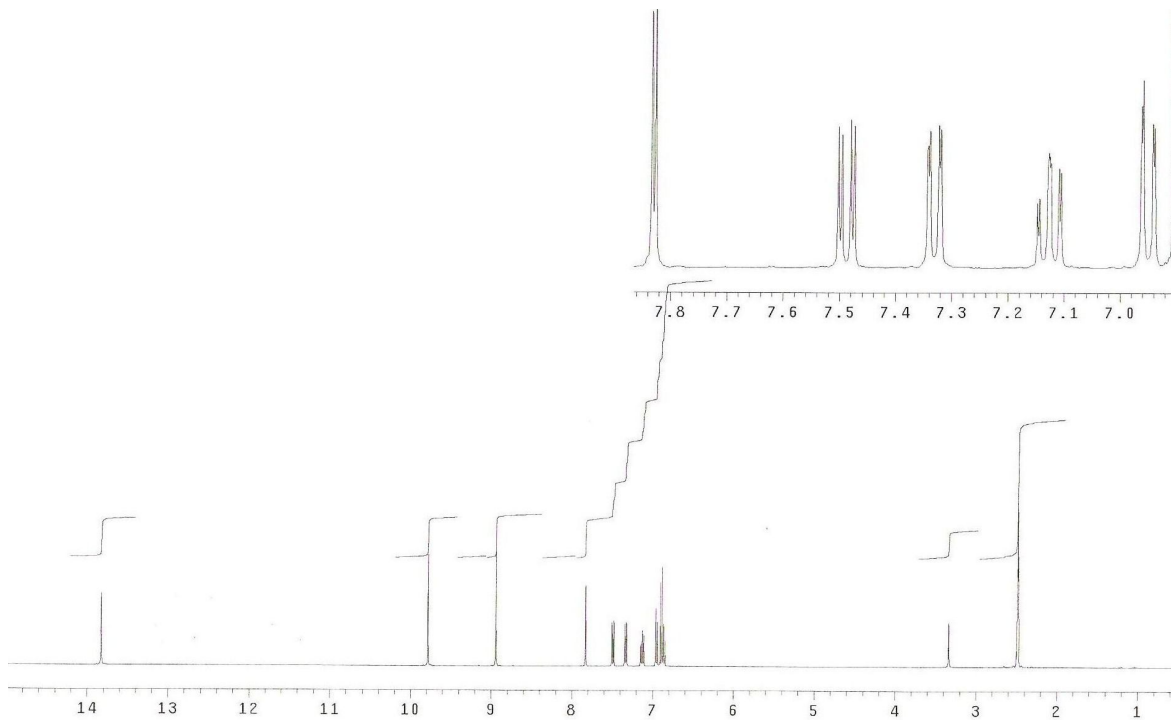
L^3H ligandının $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan 1H -NMR spektrumunda 13.83 ppm'de bir protonluk singlet gözlenmiştir. Bu singlet D_2O ilavesiyle kaybolmakta olup literatürde de belirtilen fenolik OH grubu (H^b) protonuna aittir [125]. Spektrumda 8.94 ppm'de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıdaki $-CH=N$ grubunun H_7 protonuna aittir. Aromatik halkaya ait protonlar ise multipler olarak 6.85-7.83 ppm aralığında gözlenmiştir. İntegral oranları dikkate alındığında proton sayıları öngörülen yapıyla uyum halindedir. Ayrıca OH grubu (H^a) protonuna ait kimyasal kayma ise 9.78 ppm'de gözlenmiştir [126].

L^3H ligandının çinko kompleksinin $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ 'da iyi çözünmemesi nedeniyle 1H -NMR spektrumu alınamamıştır.

Tablo 4.11. $[L^3H]$ ligandının 1H -NMR spektrum verileri

Bileşik	H^b	H^a	H_7	Arom.-H
L^3H	13.83 (s, 1H)	9.78 (s, 1H)	8.94 (s, 1H)	6.85-7.83 (m, 7H)

s:singlet, m: multiplet



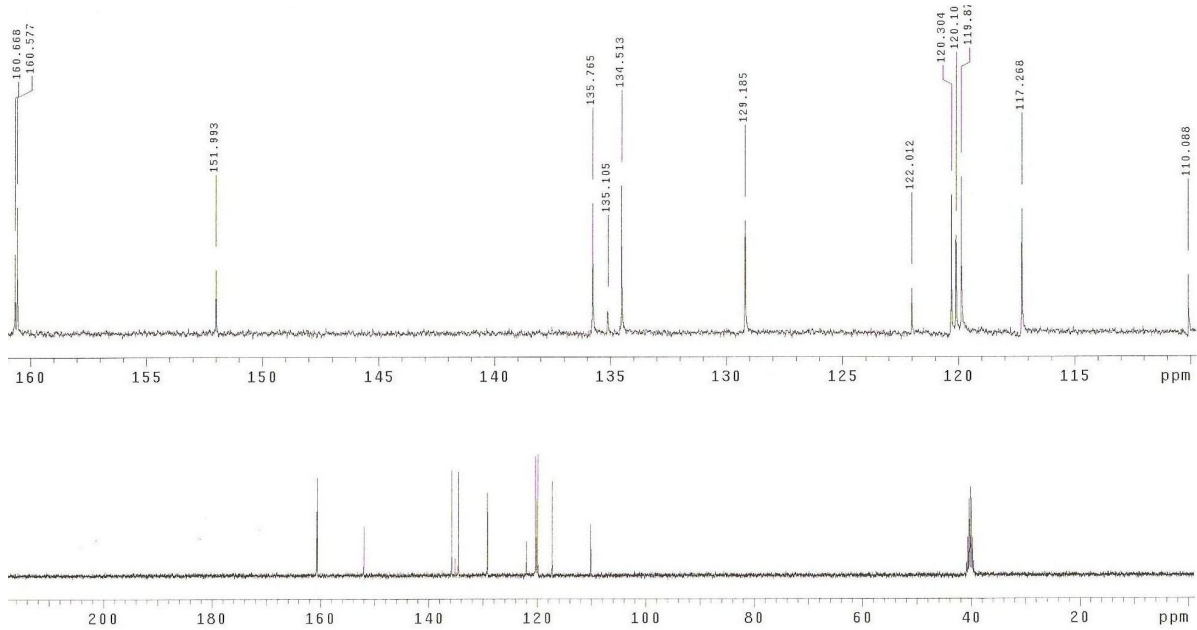
Şekil 4.24. $[L^3H]$ ligandının 1H -NMR spektrumu

L^3H ligandının $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde ligandın yapısı hakkında daha fazla bilgi edinilmektedir. Spektrumda C_{13} karbonuna ait kimyasal kayma 160.67 ppm'de gözlenirken C_1 karbonuna ait kimyasal kayma ise 151.99 ppm'de gözlenmiştir. 160.58 ppm'de gözlenen kimyasal kayma azometin grubu (C_7) karbonuna aittir. C_6 karbonuna ait kimyasal kayma 135.76 ppm, C_8 karbonuna ait kimyasal kayma 119.87 ppm'de gözlenmiştir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 110.08-134.51 ppm aralığında gözlenmiştir, yani C_2 , C_3 , C_4 ve C_5 karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 117.27, 129.18, 120.01 ve 134.51 ppm iken C_9 , C_{10} , C_{12} ve C_{13} karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri 135.13, 120.31, 120.11 ve 119.88 ppm'dir. Ayrıca C_{11} karbonuna ait kimyasal kayma değeri ise 110.09 ppm'dir [127, 128].

Tablo 4.12. $[L^3H]$ ligandının ^{13}C -NMR spektrum verileri

Bileşik	C_{13}	C_7	C_1	C_8	C_{11}	Arom.-C
L^3H	160.67	160.58	151.99	119.87	110.09	110.08-134.51

L^3H ligandının çinko kompleksinin $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ 'de iyi çözünmemesi nedeniyle ^{13}C -NMR spektrumu alınamamıştır.

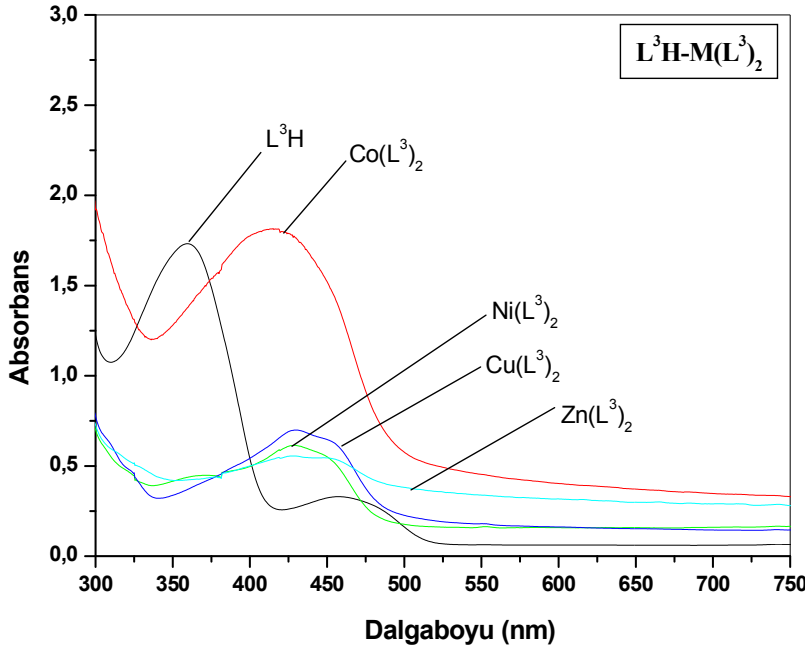


Şekil 4.25. $[L^3H]$ ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

L^3H ligandı ve $Co(II)$, $Ni(II)$ ve $Cu(II)$ komplekslerinin UV-Vis spektrumları $DMSO$ çözeltisinde alınmıştır. $Zn(II)$ kompleksi ise $DMSO$ 'da çözünmediğinden dolayı UV-Vis spektrumu alkolde alınmıştır. L^3H ligandının UV-Vis spektrumu incelendiğinde yaklaşık 283 nm'de bir band gözlenmiştir. Bu band $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinden kaynaklanmaktadır. İmin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi 389 nm'de yayvan bir pik olarak gözlenmiştir. Bu iki band $-CH=N$ grubu için karakteristik olan bandlardır [129].

L^3H ligandının komplekslerinin UV-Vis spektrumları incelendiğinde, ligandda 283 nm'de gözlenen ve $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait olan bu band yaklaşık aynı yerde gözlenmiştir. Pik şiddetleri dikkate alındığında komplekslerin pik şiddetlerinde $Co(II)$ kompleksi haricindekilerde ligandınkine göre bir azalma görülmüştür. Bunun yanında ligandda 389 nm'de gözlenen ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band komplekslerde 390-420 nm dalga boyuna kaymıştır. Bu durum, imin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında dalga boyunda kaymaya neden olmuştur. Bu kayma $-CH=N$ grubu ile metal iyonları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Komplekslerde 455-530 nm'de ortaya çıkan absorpsiyon bandları, yük

transfer geçişlerini göstermektedir. $\text{Co}(\text{L}^3)_2$ kompleksinde 475 nm'deki pik ise $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (F), 525 nm'deki pik ise $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (P) geçişine işaret etmektedir. 485 nm'deki pik ise $\text{Ni}(\text{L}^3)_2$ kompleksinin $^3\text{T}_1 \rightarrow ^3\text{A}_2$ (F) geçişine işaret etmektedir. $\text{Cu}(\text{L}^3)_2$ kompleksinde 610 nm civarındaki yayvan pik ise $\text{E} \rightarrow \text{T}_2$ geçişine işaret etmektedir [130-134].



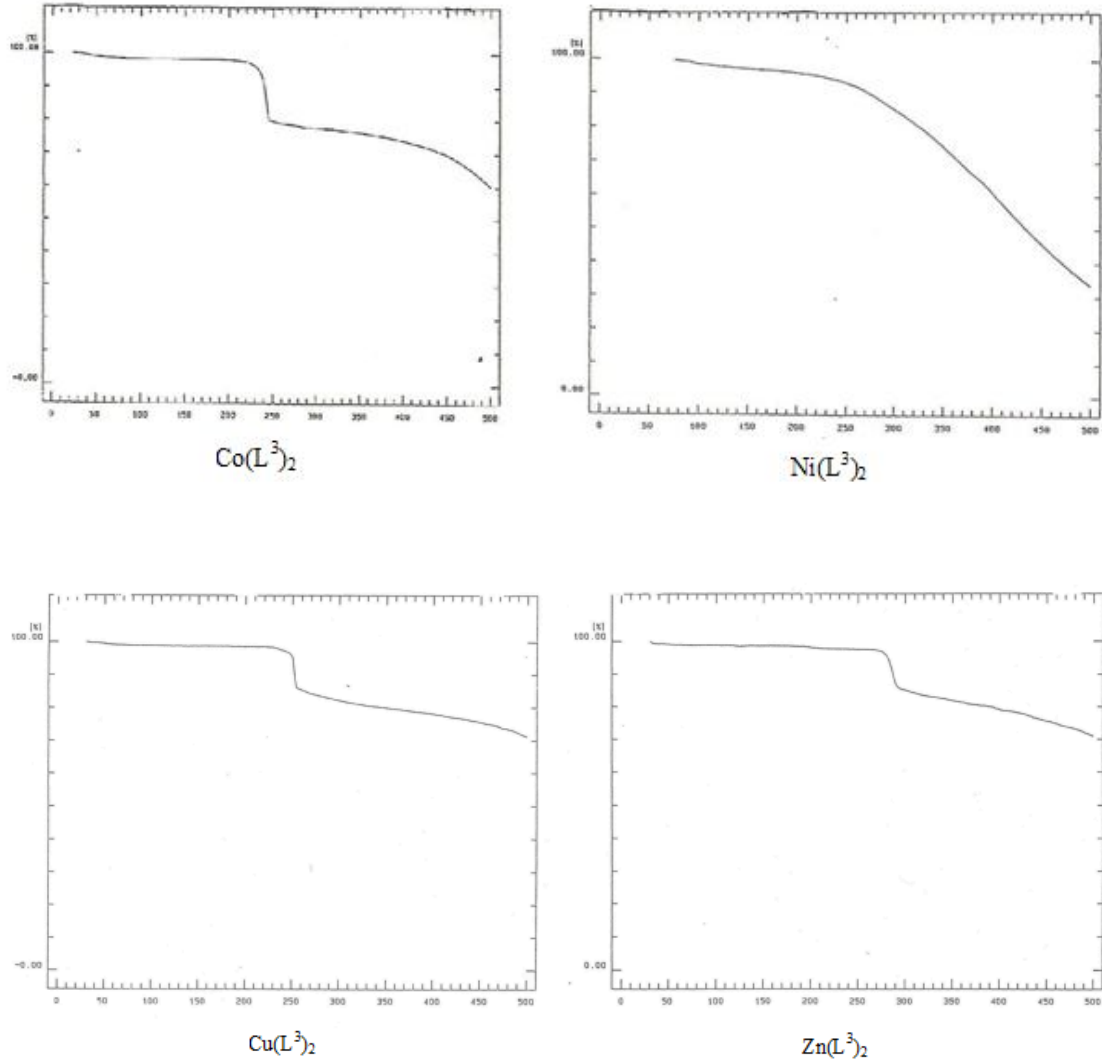
Şekil 4.26. $[\text{L}^3\text{H}]$ ligandının ve komplekslerinin UV-Vis spektrumları

L^3H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonucundan, L^3H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğu anlaşılmaktadır.

L^3H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümlerinden komplekslerin geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri Co^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} komplekslerinin paramagnetik, Zn^{+2} kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.01 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^7 konfigürasyonuna sahip olan $\text{Co}(\text{II})$ kompleksinin tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [135]. Ni^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.82 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Bu değer bize $\text{Ni}(\text{II})$ kompleksinin de tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [136]. Cu^{+2} kompleksi için ise μ_{eff} değeri 1.76 B.M. olup 1 elektrona tekabül etmektedir. Ancak $\text{Cu}(\text{II})$ kompleksinin tetrahedral yapıda mı yoksa kare düzlem yapıda mı olduğunu tespit etmek

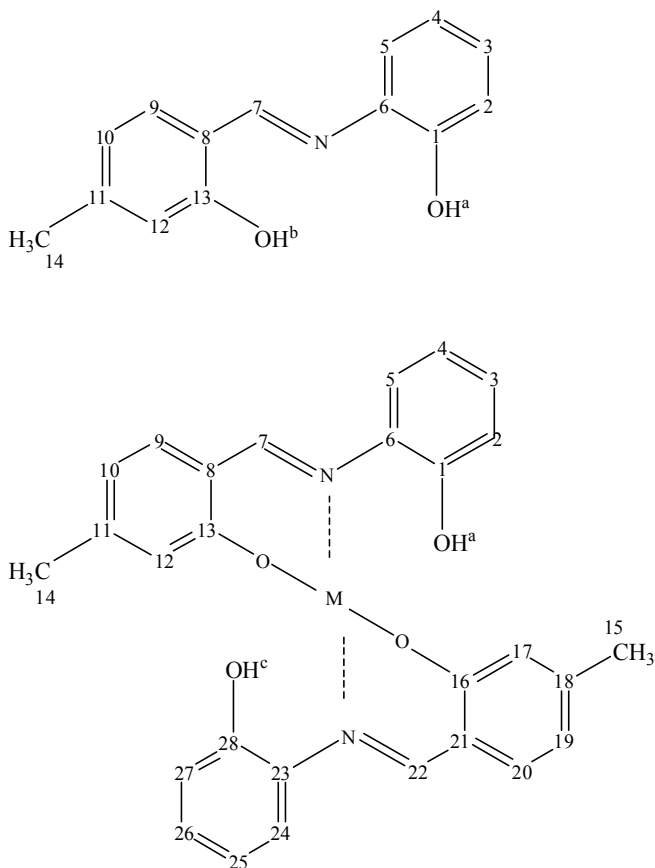
mümkün değildir. Yalnız Cu(II) kompleksinin dört koordinasyonlu olduğunu söyleyebiliriz [137]. Diamagnetik olan Zn(II) kompleksi d^{10} konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral yapıyı tercih etmektedir [138].

L^3H ligandının komplekslerinin termogramlarında 25-310 °C aralığında herhangi bir kütle kaybı olmamıştır. Bu da komplekslerde koordinasyon ve kristal suyun olmadığını göstermektedir. Yani termogramdan elde edilen verilerde elementel analiz sonuçlarını desteklemektedir [139].



Şekil 4.27. $[L^3H]$ ligandının komplekslerinin TGA termogramları

4.4. 4-Metilsalisiliden-*o*-aminofenol Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu

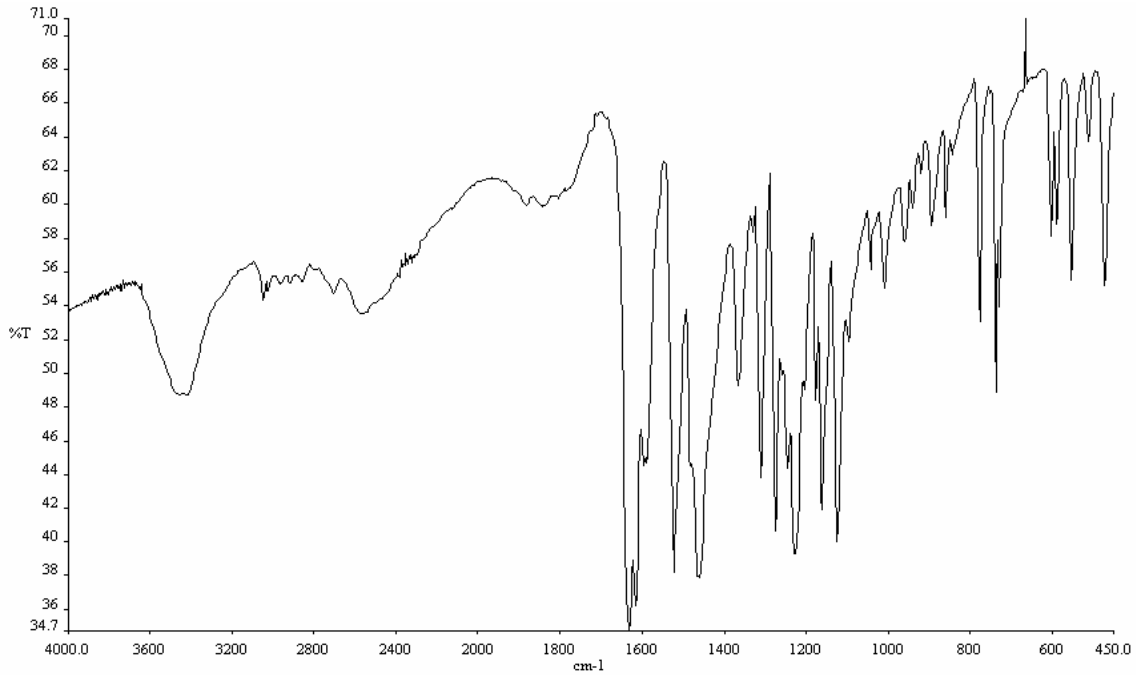


Tablo 4.13. [L⁴H] Ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	μ_{eff}	Verim (%)	Elementel Analiz, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
L ⁴ H	C ₁₄ H ₁₃ NO ₂	227.26	Açık portakal	-	68.00	73.99 (74.14)	5.76 (4.89)	6.16 (6.23)
[Co(L ⁴) ₂]	CoC ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₄	511.44	Koyu toprak rengi	4.08	43.00	65.76 (65.12)	4.73 (4.19)	5.48 (5.01)
[Ni(L ⁴) ₂]	NiC ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₄	511.20	Açık kahverengi	2.79	41.00	65.79 (65.25)	4.73 (3.99)	5.48 (4.96)
[Cu(L ⁴) ₂]	CuC ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₄	516.05	Koyu yeşil	1.73	52.00	65.17 (65.01)	4.69 (4.46)	5.43 (5.14)
[Zn(L ⁴) ₂]	ZnC ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₄	517.90	Açık sarı	Dia.	45.00	64.94 (64.36)	4.67 (3.99)	5.41 (5.13)

L⁴H ligandının KBr’de alınan IR spektrumu incelendiğinde karakteristik IR piklerinin C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait olduğu görülmektedir. Diğer pikler ise, C=C, C-O gerilme titreşimleri, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimleridir. Spektrum

incelendiğinde 1620 cm^{-1} 'de keskin bir pik gözlenmektedir ki bu, yapıdaki $-\text{CH}=\text{N}$ (imin) grubunun varlığına işaret etmektedir. L^4H ligandının IR spektrumunda, 3050 cm^{-1} 'de gözlenen pik aromatik C-H gerilme titreşimine, 2920 cm^{-1} 'deki pik alifatik C-H gerilme titreşimine, 1525 cm^{-1} 'deki pik C=C gerilme titreşimine ve 1276 cm^{-1} 'deki pik de fenolik C-O gerilme titreşimine aittir. Ayrıca O-H grubuna ait gerilme titreşimi 3420 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu değerler L^4H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir. Bunlara ek olarak, çıkış maddesi olan 4-metilsalisilaldehit'in IR spektrumunda 1630 cm^{-1} 'de gözlenen ve $-\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimine ait olan pikin kaybolması ve bu pikin yerine $-\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimine ait olan pikin oluşumunda reaksiyonun tamamlandığını desteklemektedir. Bu sonuçlar, literatürde verilen değerlerle uyum içerisindedir [122].



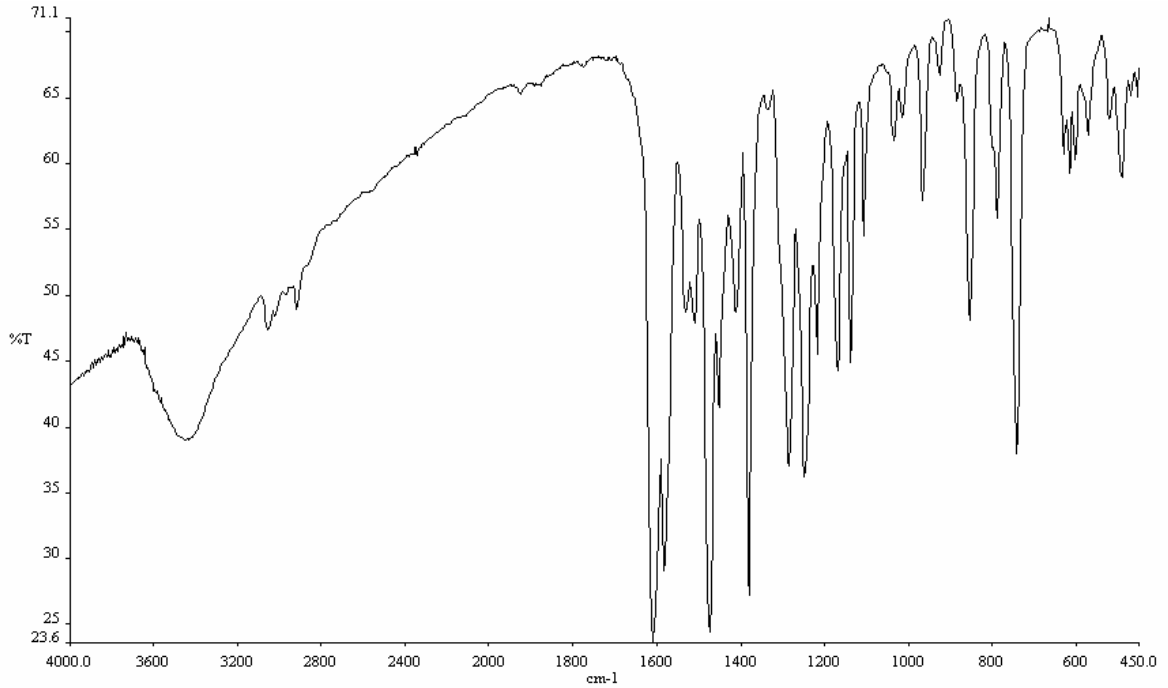
Şekil 4.28. $[\text{L}^4\text{H}]$ ligandının IR spektrumu

L^4H ligandının Co(II) , Ni(II) , Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin KBr 'de alınan IR spektrumları incelendiğinde, $-\text{C}=\text{N}$ grubuna ait gerilme titreşiminde ve fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşimlerinde değişim gözlenmiştir. Ligandda imin varlığını gösteren ve 1620 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi $1605\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ düşük frekans bölgesine kaymıştır. Gözlenen bu kayma yapıda bulunan azometin grubundaki azot atomunun kompleks oluşumu esnasında metal ile koordinasyona girmesi ile açıklanabilir.

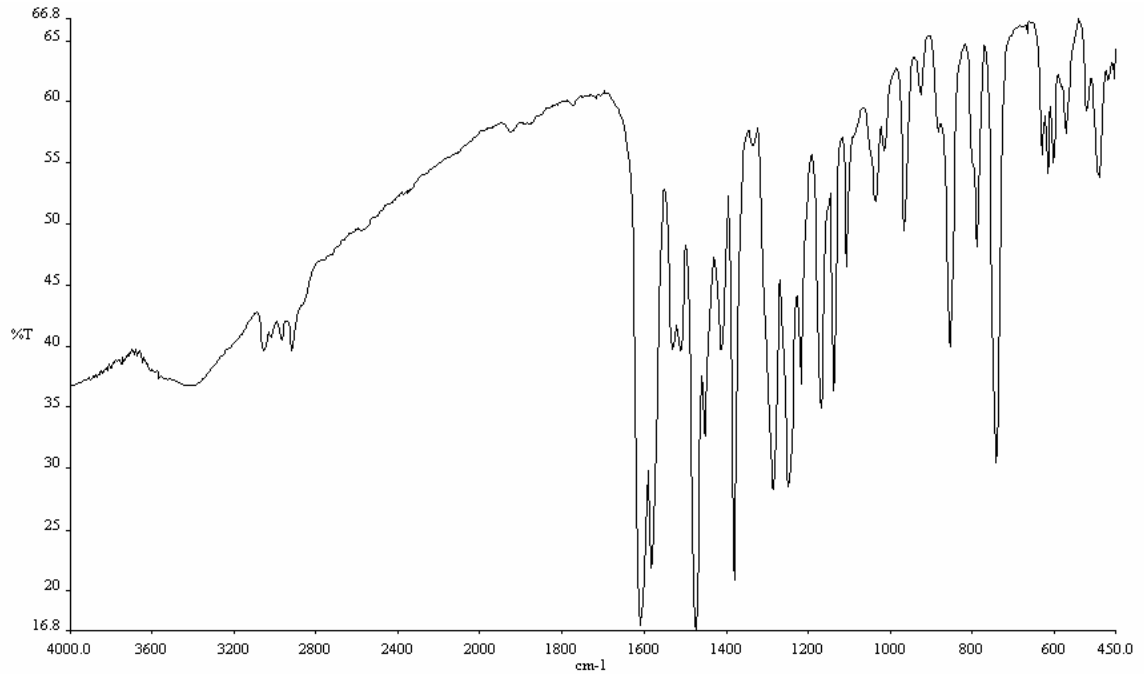
Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek koordinasyona girmiştir. Ayrıca ligandaki O-H pikiindeki kaymada fenolik O-H'n protonunu atarak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir [123]. Bunun yanında 1276 cm^{-1} 'de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik band olan, kompleks yapılarda kayma göstermiştir. Bu kayma, kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [124]. Liganddaki gibi komplekslerde de O-H gerilme titreşimi $3400\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde yayvan bir pik halindedir. L^4H ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri Tablo 4.14'de gösterilmiştir.

Tablo 4.14. [L^4H] ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri

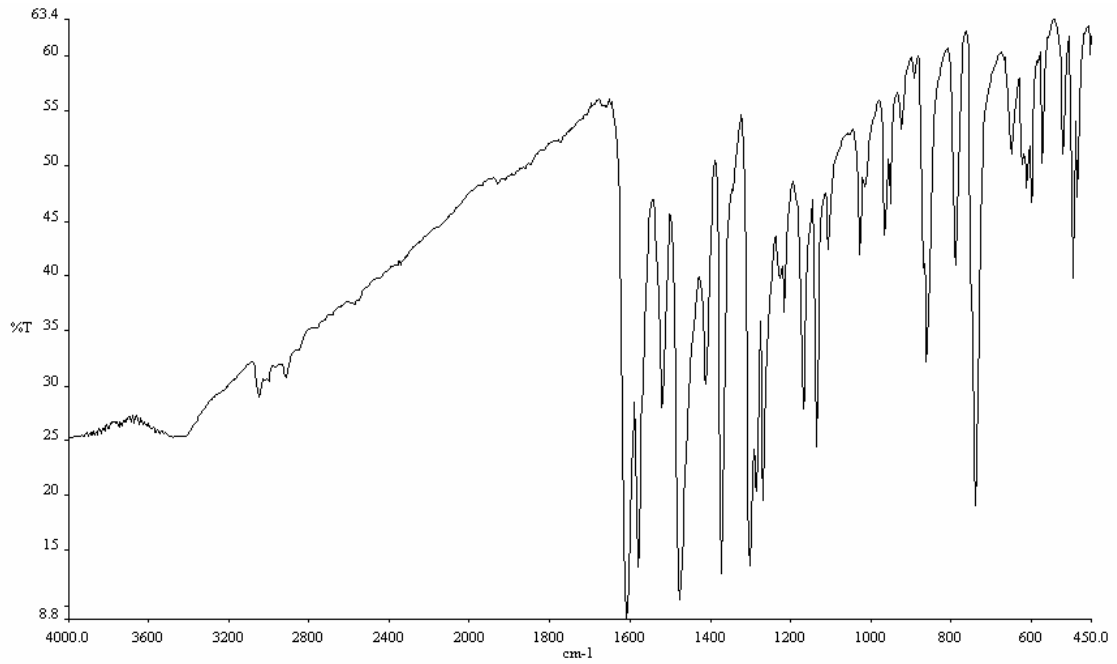
Bileşik	$\nu(\text{O-H})^{a-c}$	$\nu(\text{O-H})^b$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$
L^4H	3400-3500	3420	1620	1276
$[\text{Co}(L^4)_2]$	3400-3500	-	1608	1253
$[\text{Ni}(L^4)_2]$	3400-3500	-	1610	1257
$[\text{Cu}(L^4)_2]$	3400-3500	-	1605	1269
$[\text{Zn}(L^4)_2]$	3400-3500	-	1607	1263



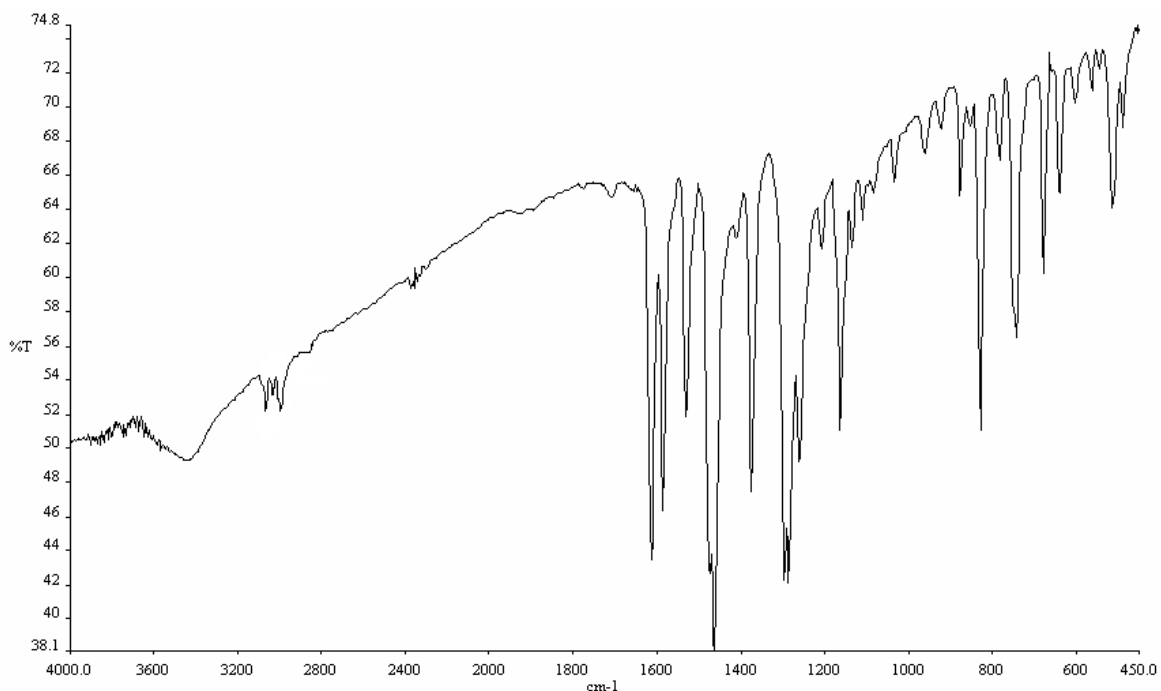
Şekil 4.29. $[\text{Co}(L^4)_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.30. [Ni(L⁴)₂] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.31. [Cu(L⁴)₂] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.32. $[Zn(L^4)_2]$ kompleksinin IR spektrumu

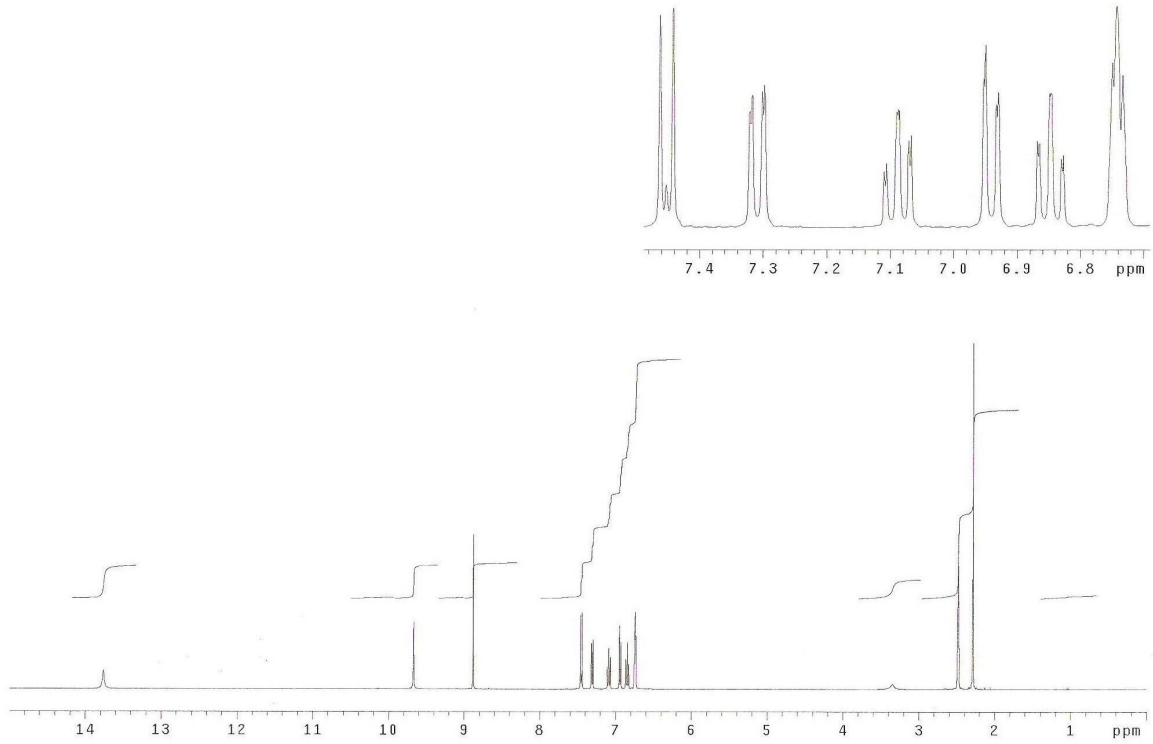
L^4H ligandının $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan 1H -NMR spektrumunda 13.76 ppm'de bir protonluk singlet gözlenmiştir. Bu singlet D_2O ilavesiyle kaybolmakta olup literatürde de belirtilen fenolik OH grubu (H^b) protonuna aittir [125]. Spektrumda 8.88 ppm'de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıdaki $-CH=N$ grubunun H_7 protonuna aittir. Aromatik halkaya ait protonlar ise multiplet olarak 6.73-7.46 ppm aralığında gözlenmiştir [126]. H_{14} protonuna ait kimyasal kayma değeri ise 2.29 ppm'de tek singlet olarak görülmüştür. İntegral oranları dikkate alındığında proton sayıları öngörülen yapıyla uyum halindedir. Ayrıca OH grubu (H^a) protonuna ait kimyasal kayma ise 9.67 ppm'de gözlenmiştir.

L^4H ligandının çinko kompleksinin $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ 'da iyi çözünmemesi nedeniyle 1H -NMR spektrumu alınamamıştır.

Tablo 4.15. $[L^4H]$ ligandının 1H -NMR spektrum verileri

Bileşik	H^b	H^a	H_7	Arom.-H
L^4H	13.76 (s, 1H)	9.67 (s, 1H)	8.88 (s, 1H)	6.73-7.46 (m, 7H)

s:singlet, m: multiplet



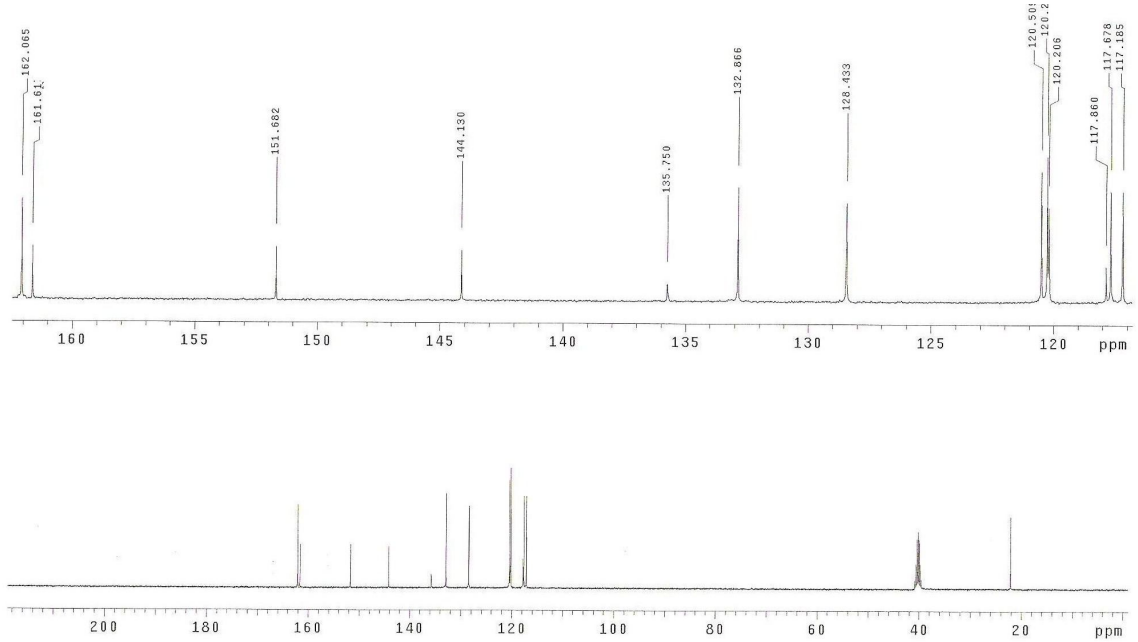
Şekil 4.33. $[L^4H]$ ligandının 1H -NMR spektrumu

L^4H ligandının $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde ligandın yapısı hakkında daha fazla bilgi edinilmektedir. Spektrumda C_{13} karbonuna ait kimyasal kayma 161.61 ppm'de gözlenirken C_1 karbonuna ait kimyasal kayma ise 151.68 ppm'de gözlenmiştir. 162.06 ppm'de gözlenen kimyasal kayma azometin grubu (C_7) karbonuna aittir. C_8 karbonuna ait kimyasal kayma 117.86 ppm, C_6 karbonuna ait kimyasal kayma 135.75 ppm'de gözlenmiştir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 117.19-132.86 ppm aralığında gözlenmiştir, yani C_2 , C_3 , C_4 ve C_5 karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 117.86, 120.51, 120.27 ve 128.43 ppm iken C_9 , C_{10} , C_{11} ve C_{12} karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri 132.87, 120.20, 144.13 ve 117.18 ppm'dir. Ayrıca C_{14} karbonuna ait kimyasal kayma 22.11 ppm'de gözlenmiştir [127, 128].

Tablo 4.16. $[L^4H]$ ligandının ^{13}C -NMR spektrum verileri

Bileşik	C_7	C_{13}	C_1	C_8	C_6	C_{14}	Arom.-C
L^4H	162.06	161.61	151.68	117.86	135.75	22.11	117.19-132.86

L^4H ligandının çinko kompleksinin $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ 'de iyi çözünmemesi nedeniyle ^{13}C -NMR spektrumları alınamamıştır.

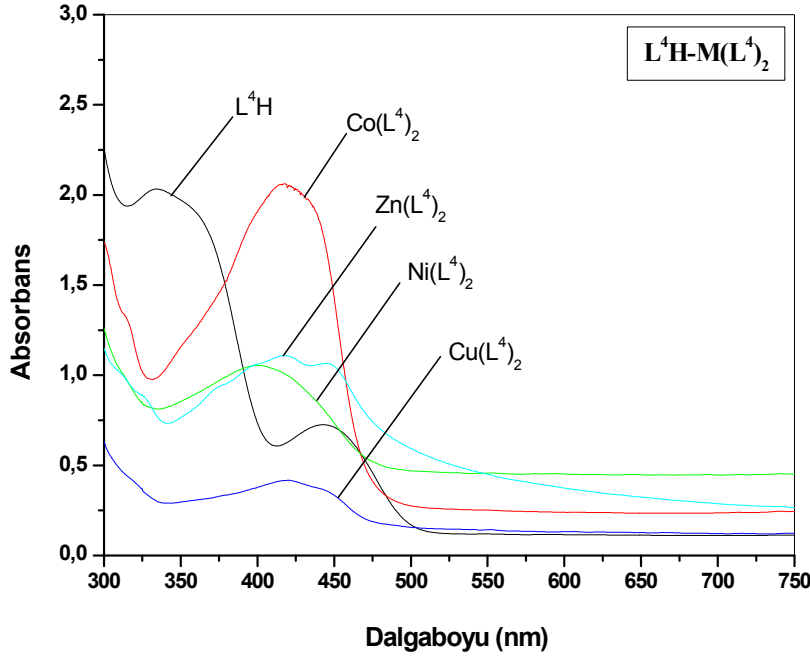


Şekil 4.34. $[L^4H]$ ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

L^4H ligandı ve $Co(II)$, $Ni(II)$ ve $Cu(II)$ komplekslerinin UV-Vis spektrumları $DMSO$ çözeltisinde alınmıştır. $Zn(II)$ kompleksi ise $DMSO$ 'da çözünmediğinden dolayı UV-Vis spektrumu alkolde alınmıştır. L^4H ligandının UV-Vis spektrumu incelendiğinde yaklaşık 288 nm'de bir band gözlenmiştir. Bu band $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinden kaynaklanmaktadır. İmin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi 392 nm'de yayvan bir pik olarak gözlenmiştir. Bu iki band $-CH=N$ grubu için karakteristik olan bandlardır [129].

L^4H ligandının komplekslerinin UV-Vis spektrumları incelendiğinde, ligandda 288 nm'de gözlenen ve $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait olan bu band yaklaşık aynı yerde gözlenmiştir. Pik şiddetleri dikkate alındığında komplekslerin pik şiddetlerinde ligandinkine göre bir azalma görülmüştür. Bunun yanında ligandda 392 nm'de gözlenen ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band komplekslerde 395-440 nm dalga boyuna kaymıştır. Bu durum, imin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında dalga boyunda kaymaya neden olmuştur. Bu kayma $-CH=N$ grubu ile metal iyonları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Ligandın

spektrumunda 496 nm’de gözlenen pik, komplekslerde görülmemektedir. Komplekslerde 410-470 nm’de ortaya çıkan absorpsiyon bandları, yük transfer geçişlerini göstermektedir. $\text{Co}(\text{L}^4)_2$ kompleksinde 490 nm’deki pik $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (F) geçişine işaret etmektedir. 457 nm’deki pik ise $\text{Ni}(\text{L}^4)_2$ kompleksinin $^3\text{T}_1 \rightarrow ^3\text{A}_2$ (F) geçişine işaret etmektedir. [130-134].



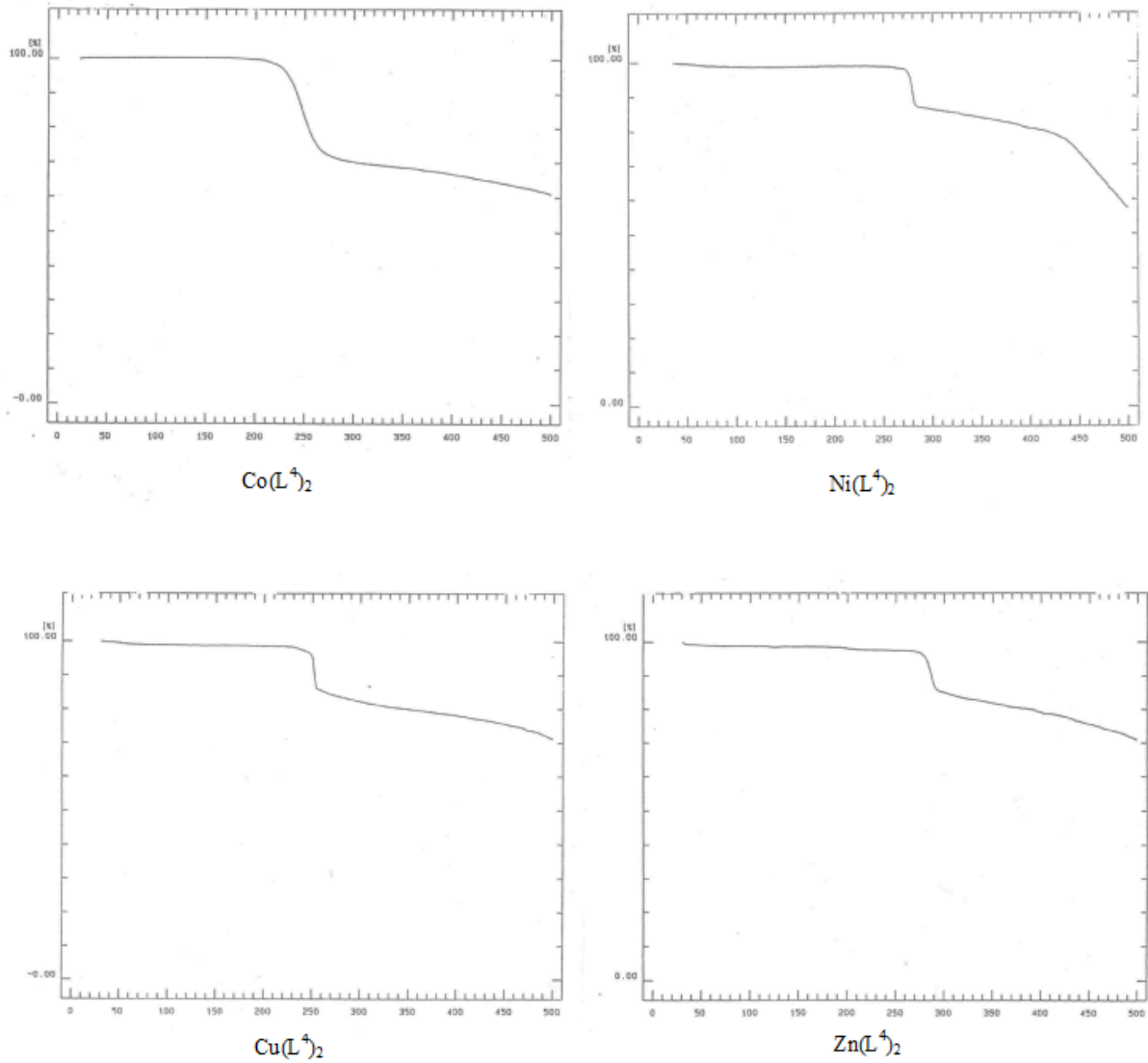
Şekil 4.35. $[\text{L}^4\text{H}]$ ligandının ve komplekslerinin UV-Vis spektrumları

L^4H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonucundan, L^4H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğu anlaşılmaktadır.

L^4H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümlerinden komplekslerin geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri Co^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} komplekslerinin paramagnetik, Zn^{+2} kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.08 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^7 konfirurasyonuna sahip olan $\text{Co}(\text{II})$ kompleksinin tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [135]. Ni^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.79 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Bu değer bize $\text{Ni}(\text{II})$ kompleksinin de tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [136]. Cu^{+2} kompleksi için ise μ_{eff} değeri 1.73 B.M. olup 1 elektrona tekabül etmektedir. Ancak $\text{Cu}(\text{II})$ kompleksinin tetrahedral yapıda mı yoksa kare düzlem yapıda mı olduğunu tespit etmek

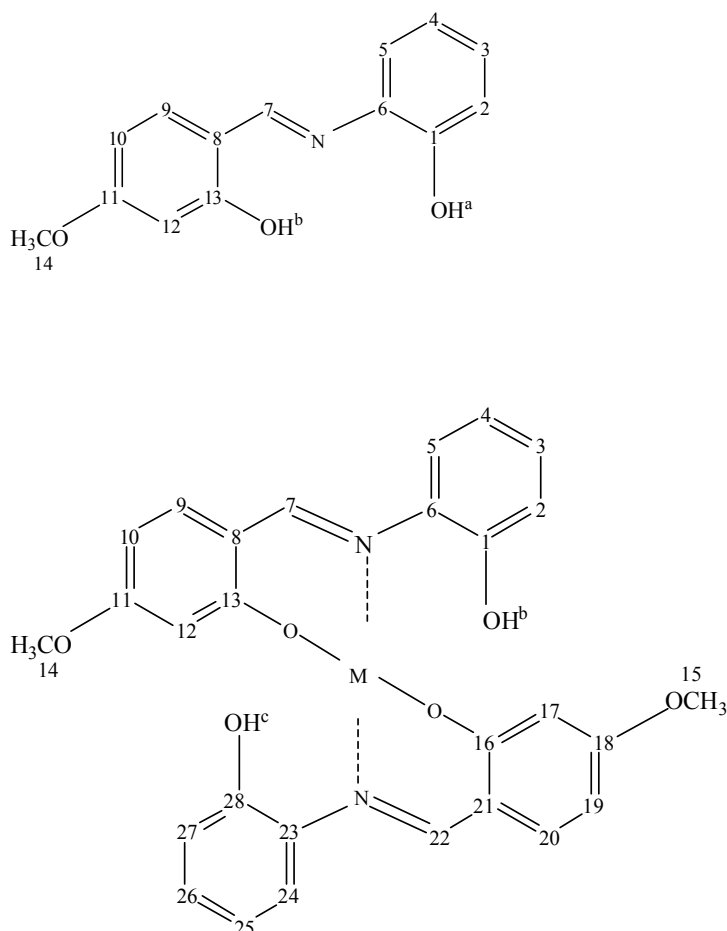
mümkün değildir. Yalnız Cu(II) kompleksinin dört koordinasyonlu olduğunu söyleyebiliriz [137]. Diamagnetik olan Zn(II) kompleksi d^{10} konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral yapıyı tercih etmektedir [138].

L^4H ligandının komplekslerinin termogramlarında 25-270 °C aralığında herhangi bir kütle kaybı olmamıştır. Bu da komplekslerde koordinasyon ve kristal su olmadığını göstermektedir. Yani termogramdan elde edilen verilerde elementel analiz sonuçlarını desteklemektedir [139].



Şekil 4.36. $[L^4H]$ ligandının komplekslerinin TGA termogramları

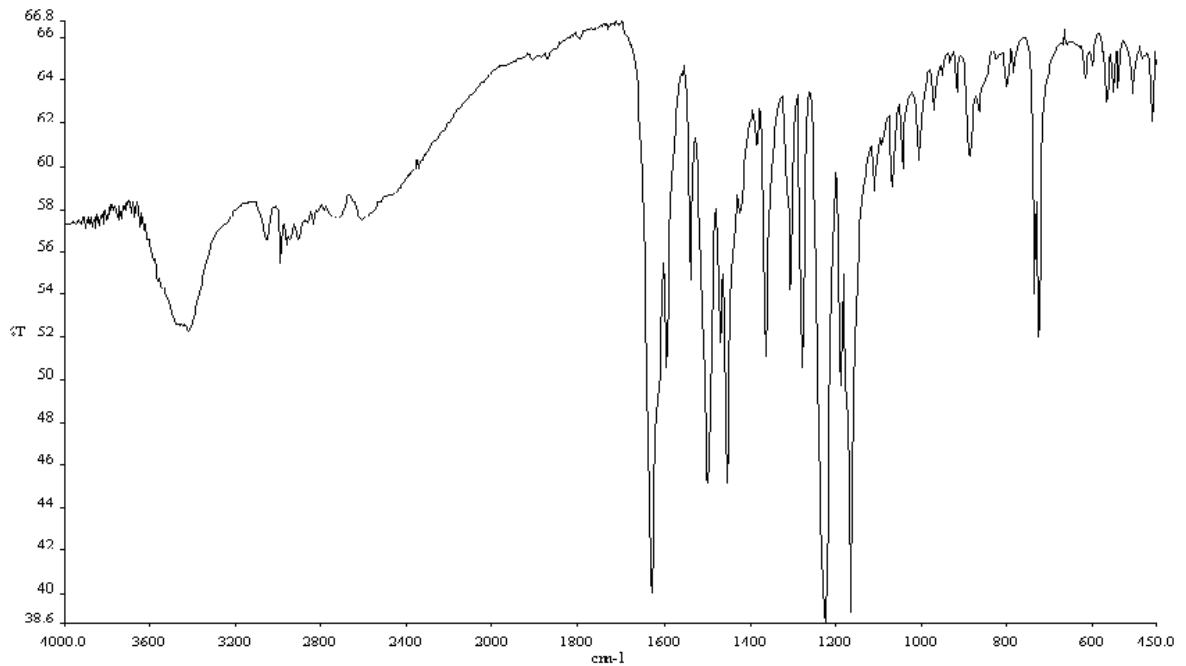
4.5. 4-Metoksisalisiliden-*o*-aminofenol Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu



Tablo 4.17. [L⁵H] Ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	μ_{eff}	Verim (%)	Elementel Analiz, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
L ⁵ H	C ₁₄ H ₁₃ NO ₃	243.26	Koyu turuncu	-	61.00	69.12 (68.76)	5.39 (4.96)	5.76 (5.27)
[Co(L ⁵) ₂]	CoC ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₆	543.44	Koyu kahverengi	4.09	41.00	61.88 (61.11)	4.45 (3.98)	5.15 (4.93)
[Ni(L ⁵) ₂]	NiC ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₆	543.20	Koyu kahverengi	2.71	46.00	61.91 (60.89)	4.45 (3.93)	5.16 (4.71)
[Cu(L ⁵) ₂]	CuC ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₆	548.05	Koyu yeşil	1.70	44.00	61.36 (60.95)	4.41 (3.81)	5.11 (5.02)
[Zn(L ⁵) ₂]	ZnC ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₆	549.90	Açık sarı	Dia.	44.00	61.16 (61.39)	4.40 (4.59)	5.09 (5.27)

L^5H ligandının KBr’de alınan IR spektrumu incelendiğinde karakteristik IR piklerinin C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait olduğu görülmektedir. Diğer pikler ise, C=C, C-O gerilme titreşimleri, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimleridir. Spektrum incelendiğinde 1630 cm^{-1} ’de keskin bir pik gözlenmektedir ki bu, yapıdaki $-\text{CH}=\text{N}$ (imin) grubunun varlığına işaret etmektedir. L^5H ligandının IR spektrumunda, 3053 cm^{-1} ’de gözlenen pik aromatik C-H gerilme titreşimine, 2930 cm^{-1} ’deki pik alifatik C-H gerilme titreşimine, 1540 cm^{-1} ’deki pik C=C gerilme titreşimine ve 1279 cm^{-1} ’deki pik de fenolik C-O gerilme titreşimine aittir. Ayrıca O-H grubuna ait gerilme titreşimi 3420 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Bu değerler L^5H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir. Bunlara ek olarak, çıkış maddesi olan 4-metoksisalisilaldehit’in IR spektrumunda 1640 cm^{-1} ’de gözlenen ve $-\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimine ait olan pikin kaybolması ve bu pikin yerine $-\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimine ait olan pikin oluşumunda reaksiyonun tamamlandığını desteklemektedir. Bu sonuçlar, literatürde verilen değerlerle uyum içerisinde [122].



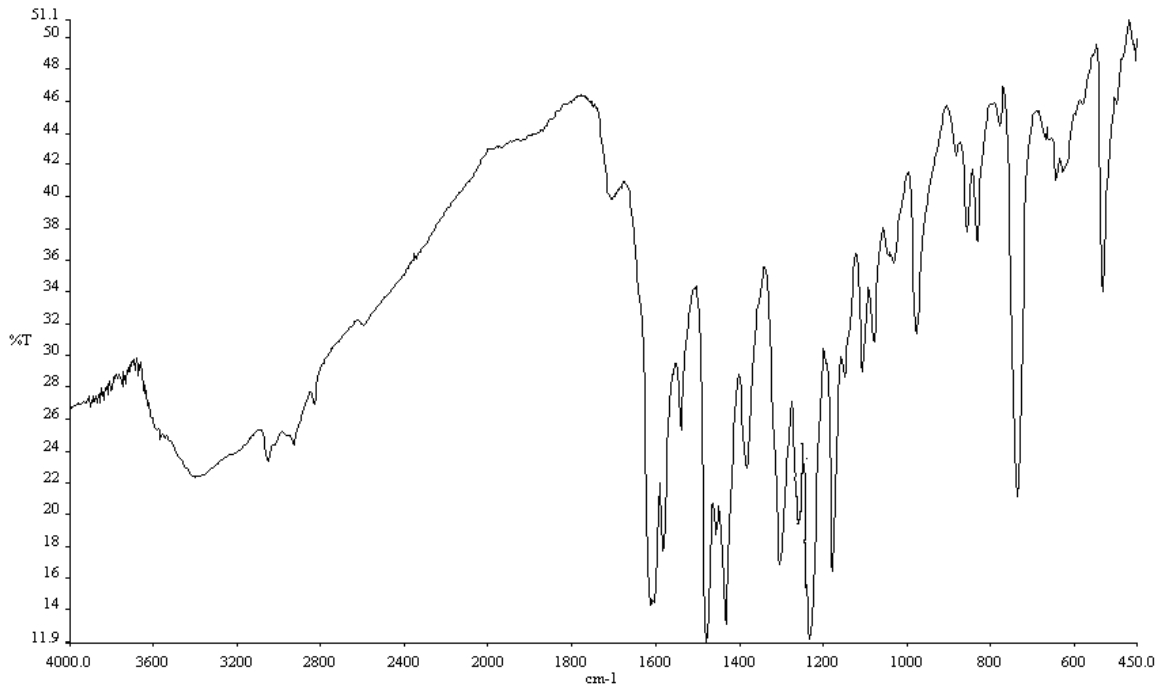
Şekil 4.37. $[L^5H]$ ligandının IR spektrumu

L^5H ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin KBr’de alınan IR spektrumları incelendiğinde, $-\text{C}=\text{N}$ grubuna ait gerilme titreşiminde ve fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşimlerinde değişim gözlenmiştir. Ligandda imin varlığını gösteren ve 1630 cm^{-1} ’de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi $1610\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$ düşük frekans bölgesine kaymıştır. Gözlenen bu kayma yapıda bulunan azometin grubundaki azot

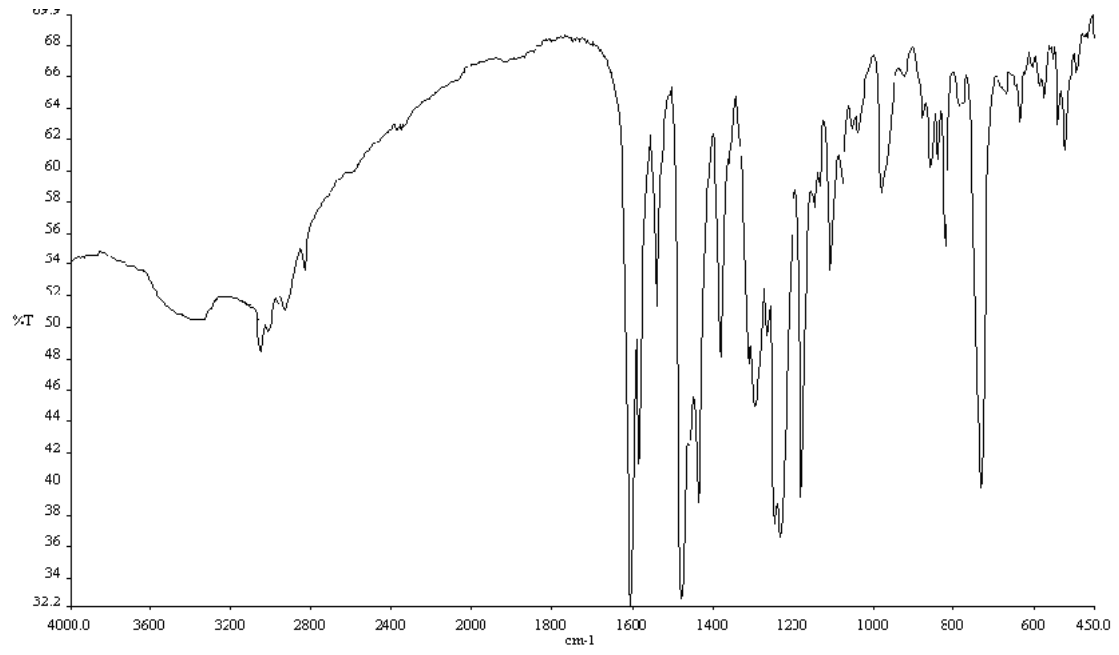
atomunun kompleks oluşumu esnasında metal ile koordinasyona girmesi ile açıklanabilir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek koordinasyona girmiştir. Ayrıca ligandaki O-H pikiindeki kaymada fenolik O-H'n protonunu atarak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir [123]. Bunun yanında 1279 cm^{-1} 'de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik band olan, kompleks yapılarda kayma göstermiştir. Bu kayma, kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [124]. Liganddaki gibi komplekslerde de O-H gerilme titreşimi $3400\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde yayvan bir pik halindedir. L^5H ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri Tablo 4.18'de gösterilmiştir.

Tablo 4.18. [L^5H] ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri

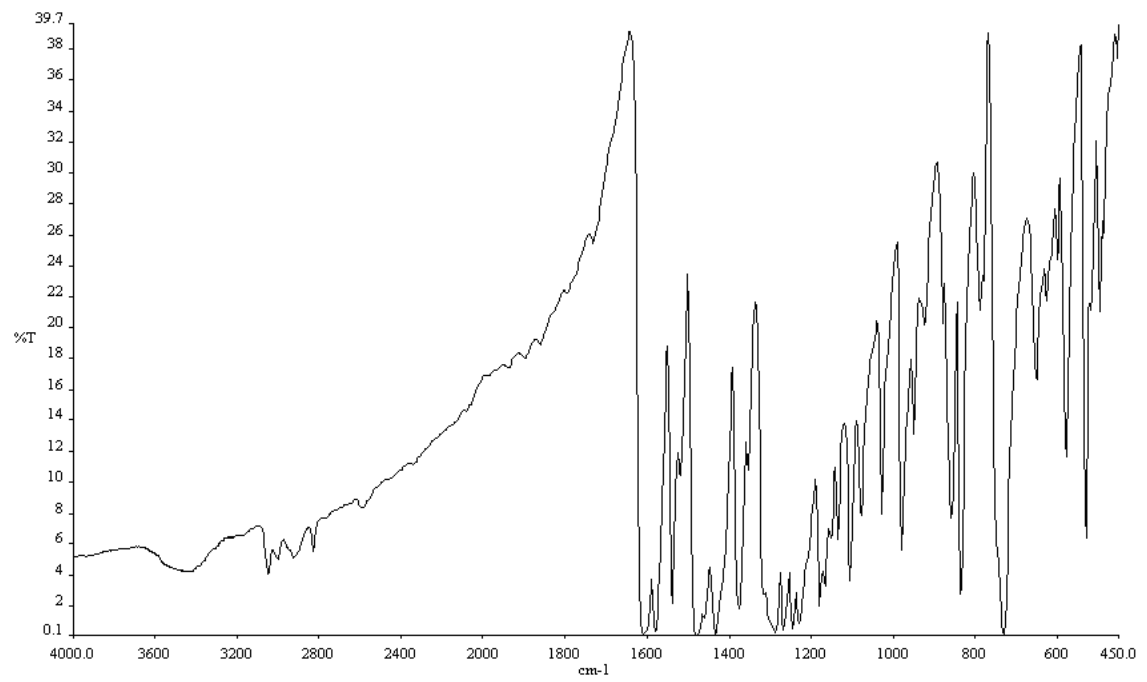
Bileşik	$\nu(\text{O-H})^{a-c}$	$\nu(\text{O-H})^b$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$
L^5H	3400-3500	3420	1630	1279
$[\text{Co}(L^5)_2]$	3400-3500	-	1613	1258
$[\text{Ni}(L^5)_2]$	3400-3500	-	1615	1265
$[\text{Cu}(L^5)_2]$	3400-3500	-	1610	1269
$[\text{Zn}(L^5)_2]$	3400-3500	-	1607	1263



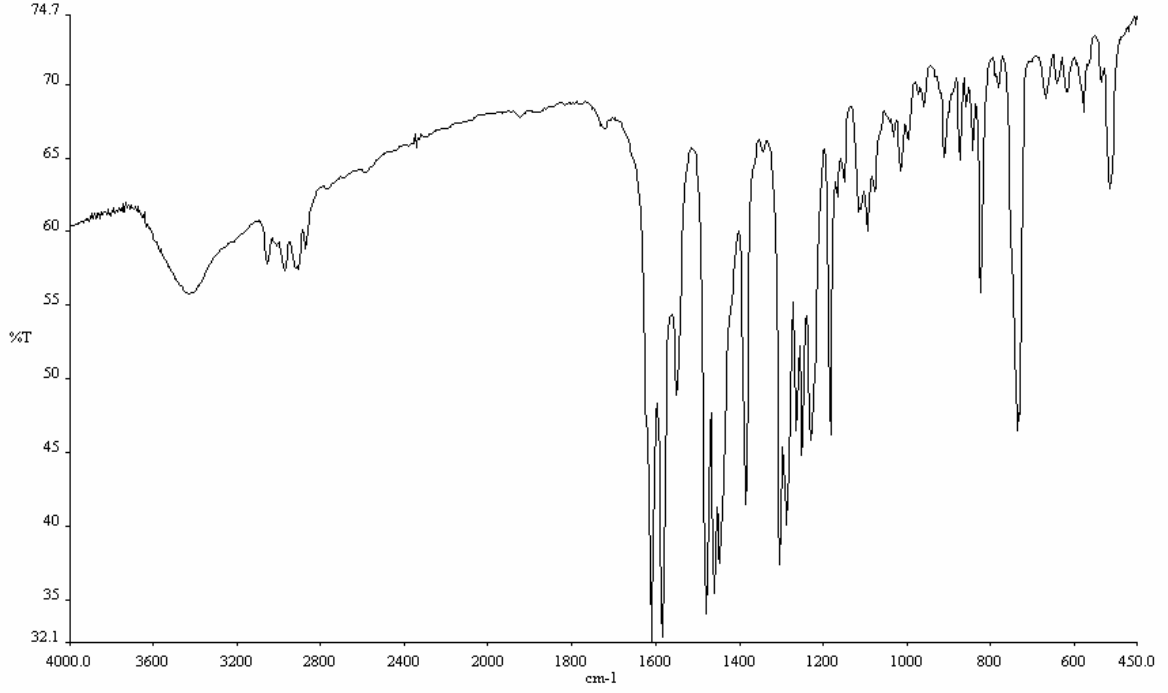
Şekil 4.38. $[\text{Co}(L^5)_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.39. $[\text{Ni}(\text{L}^5)_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.40. $[\text{Cu}(\text{L}^5)_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.41. $[Zn(L^5)_2]$ kompleksinin IR spektrumu

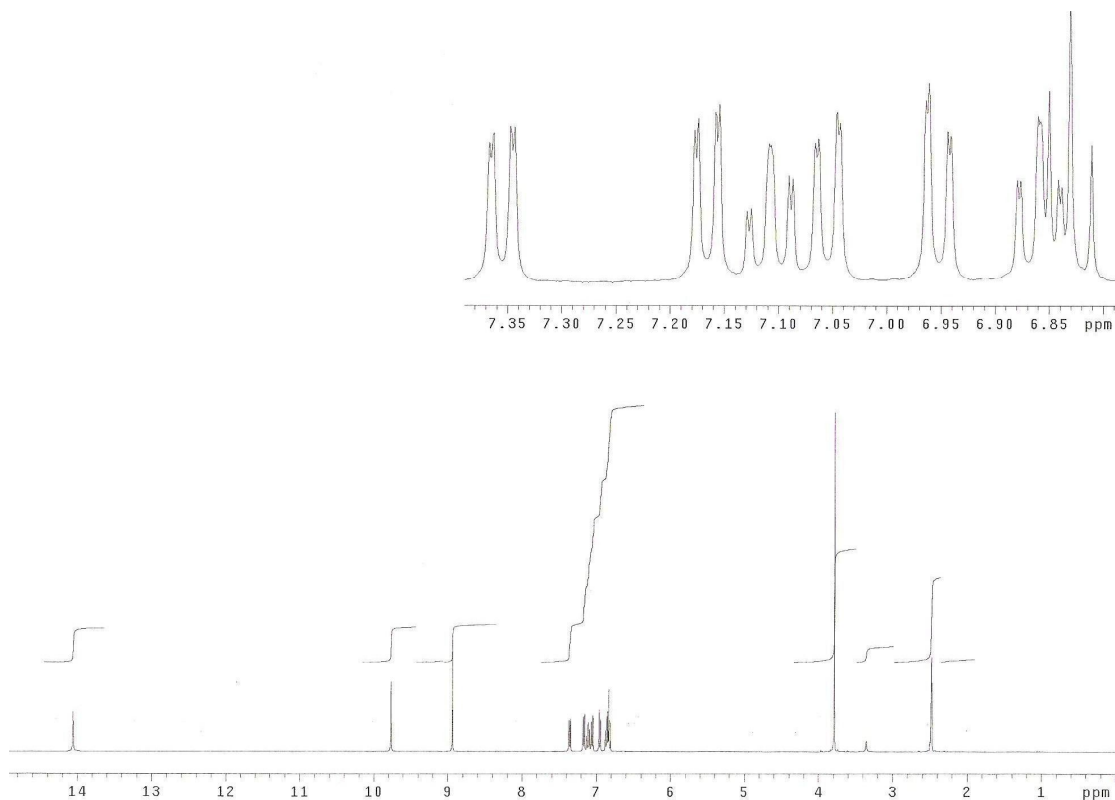
L^5H ligandının $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ karışımında alınan 1H -NMR spektrumunda 14.06 ppm'de bir protonluk singlet gözlenmiştir. Bu singlet D_2O ilavesiyle kaybolmakta olup literatürde de belirtilen fenolik OH grubu (H^b) protonuna aittir [125]. Spektrumda 8.94 ppm'de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıdaki $-CH=N$ grubunun H_7 protonuna aittir. Aromatik halkaya ait protonlar ise multiplet olarak 6.81-7.37 ppm aralığında gözlenmiştir [126]. İntegral oranları dikkate alındığında proton sayıları öngörülen yapıyla uyum halindedir. Ayrıca OH grubu (H^a) protonuna ait kimyasal kayma ise 9.77 ppm'de gözlenmiştir.

L^5H ligandının çinko kompleksinin $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ 'da iyi çözünmemesi nedeniyle 1H -NMR spektrumu alınamamıştır.

Tablo 4.19. $[L^5H]$ ligandının 1H -NMR spektrum verileri

Bileşik	H^b	H^a	H_7	Arom.-H
L^5H	14.06 (s, 1H)	9.77 (s, 1H)	8.94 (s, 1H)	6.81-7.37 (m, 7H)

s:singlet, m: multiplet



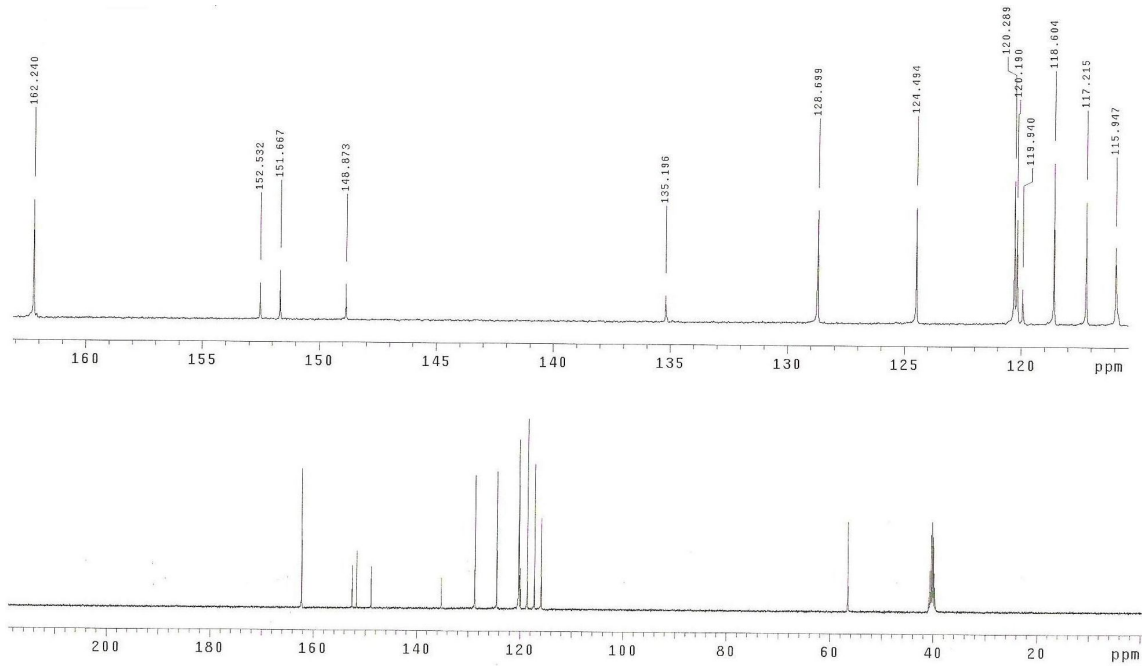
Şekil 4.42. [L⁵H] ligandının ¹H-NMR spektrumu

L⁵H ligandının CDCl₃ ve DMSO-d₆ karışımında alınan ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde ligandın yapısı hakkında daha fazla bilgi edinilmektedir. Spektrumda C₁₃ karbonuna ait kimyasal kayma 152.53 ppm'de gözlenirken C₁ karbonuna ait kimyasal kayma ise 151.67 ppm'de gözlenmiştir. 162.24 ppm'de gözlenen kimyasal kayma azometin grubu (C₇) karbonuna aittir. C₆ karbonuna ait kimyasal kayma 135.19 ppm, C₈ karbonuna ait kimyasal kayma 117.21 ppm'de gözlenmiştir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 115.95-135.19 ppm aralığında gözlenmiştir, yani C₉, C₁₀, C₁₁ ve C₁₂ karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 118.60, 119.94, 115.95, 148.87 ve 115.95 ppm iken C₅, C₄, C₃ ve C₂ karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri 128.69, 120.49, 124.49 ve 120.19 ppm'dir. C₁₄ karbonuna ait kimyasal kayma ise 56.55 ppm'de gözlenmiştir [127, 128].

Tablo 4.20. [L⁵H] ligandının ¹³C-NMR spektrum verileri

Bileşik	C ₇	C ₁₃	C ₁	C ₆	C ₈	Arom.-C
L ¹ H	162.24	152.53	151.67	135.19	117.21	115.95-135.19

L^5H ligandının çinko kompleksinin $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ 'de iyi çözünmemesi nedeniyle ^{13}C -NMR spektrumları alınamamıştır.

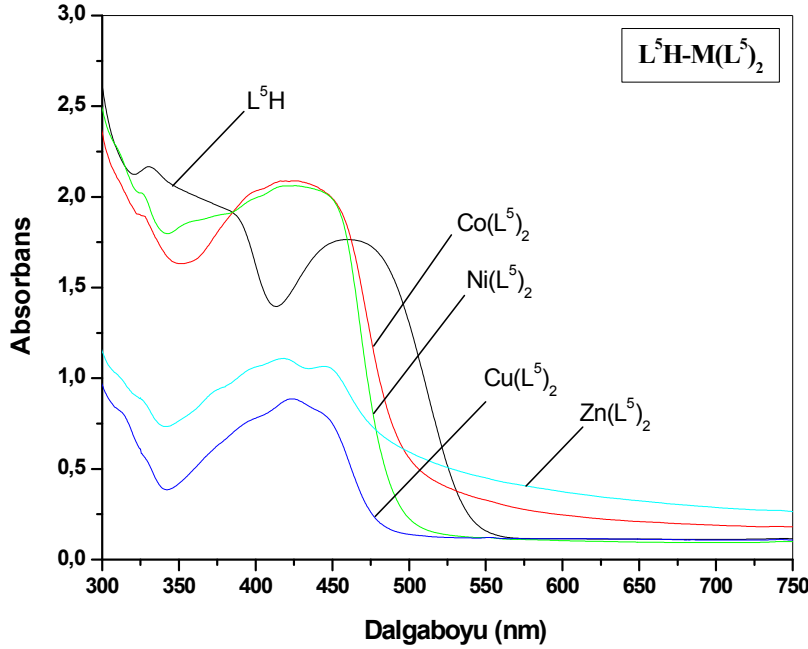


Şekil 4.43. $[L^5H]$ ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

L^5H ligandı ve $Co(II)$, $Ni(II)$ ve $Cu(II)$ komplekslerinin UV-Vis spektrumları $DMSO$ çözeltisinde alınmıştır. $Zn(II)$ kompleksi ise $DMSO$ 'da çözünmediğinden dolayı UV-Vis spektrumu alkolde alınmıştır. L^5H ligandının UV-Vis spektrumu incelendiğinde yaklaşık 294 nm'de bir band gözlenmiştir. Bu band $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinden kaynaklanmaktadır. İmin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi 362 nm'de yayvan bir pik olarak gözlenmiştir. Bu iki band $-CH=N$ grubu için karakteristik olan bandlardır [129].

L^5H ligandının komplekslerinin UV-Vis spektrumları incelendiğinde, ligandda 294 nm'de gözlenen ve $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait olan bu band yaklaşık aynı yerde gözlenmiştir. Pik şiddetleri dikkate alındığında komplekslerin pik şiddetlerinde ligandinkine göre bir azalma görülmüştür. Bunun yanında ligandda 362 nm'de gözlenen ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band komplekslerde 380-420 nm dalga boyuna kaymıştır. Bu durum, imin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında dalga boyunda kaymaya neden olmuştur. Bu kayma $-CH=N$ grubu ile metal iyonları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Komplekslerde 410-440 nm'de ortaya çıkan absorpsiyon bandları, yük transfer geçişlerini göstermektedir.

$\text{Co}(\text{L}^5)_2$ kompleksinde 480 nm'deki pik $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (F), 525 nm'deki pik ise $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (P) geçişine işaret etmektedir. 452 nm'deki pik ise $\text{Ni}(\text{L}^5)_2$ kompleksinin $^3\text{T}_1 \rightarrow ^3\text{A}_2$ (F) geçişine işaret etmektedir [130-134].



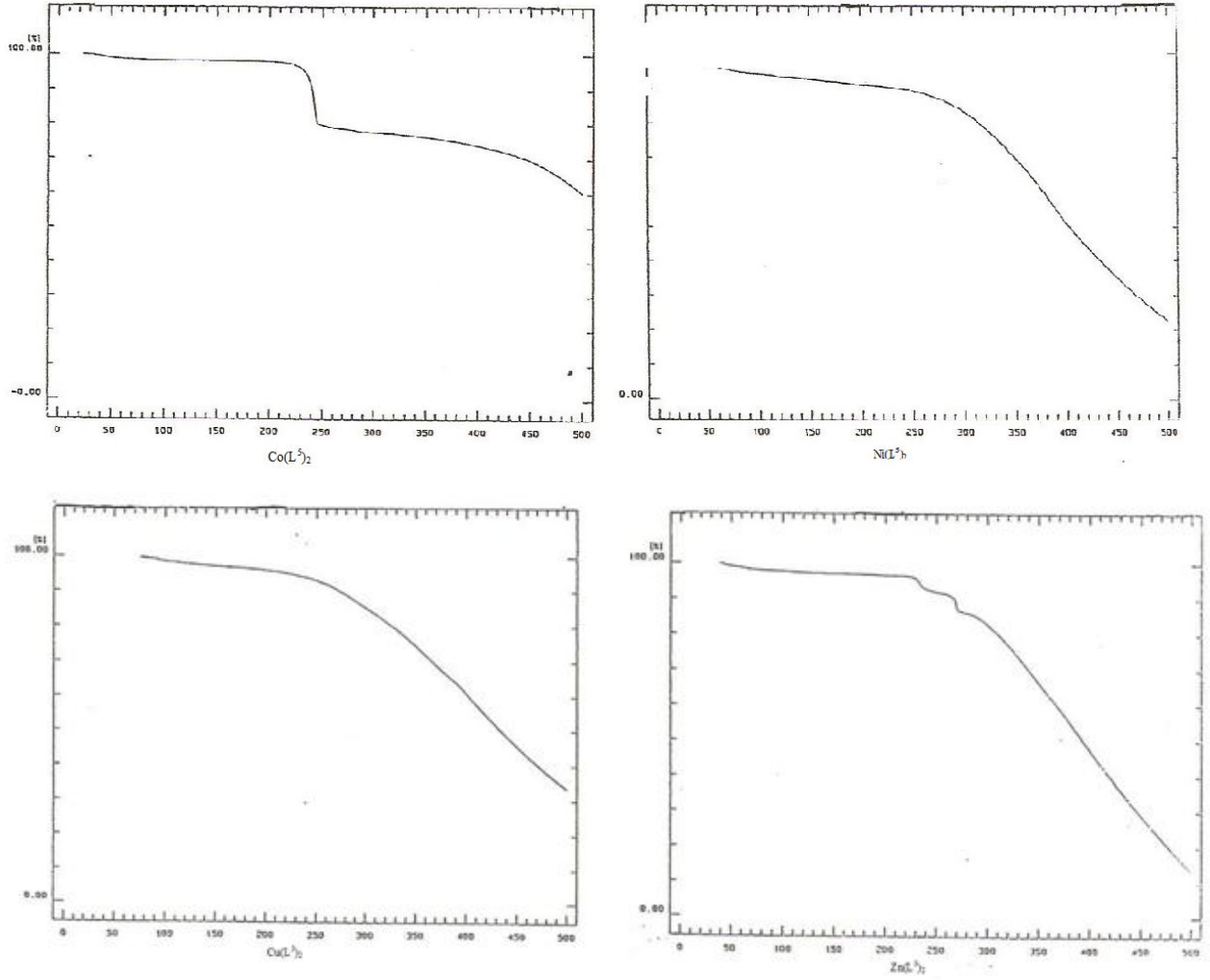
Şekil 4.44. $[\text{L}^5\text{H}]$ ligandının ve komplekslerinin UV-Vis spektrumları

L^5H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonucundan, L^5H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğu anlaşılmaktadır.

L^5H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümlerinden komplekslerin geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri Co^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} komplekslerinin paramagnetik, Zn^{+2} kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.09 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^7 konfirurasyonuna sahip olan $\text{Co}(\text{II})$ kompleksinin tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir [135]. Ni^{+2} kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.71 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Bu değer bize $\text{Ni}(\text{II})$ kompleksinin de tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir. [136]. Cu^{+2} kompleksi için ise μ_{eff} değeri 1.70 B.M. olup 1 elektrona tekabül etmektedir. Ancak $\text{Cu}(\text{II})$ kompleksinin tetrahedral yapıda mı yoksa kare düzlem yapıda mı olduğunu tespit etmek mümkün değildir. Yalnız $\text{Cu}(\text{II})$ kompleksinin dört koordinasyonlu olduğunu söyleyebiliriz

[137]. Diamagnetik olan Zn(II) kompleksi d^{10} konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral yapıyı tercih etmektedir [138].

L^5H ligandının komplekslerinin termogramlarında 25-260 °C aralığında herhangi bir kütle kaybı olmamıştır. Bu da komplekslerde koordinasyon ve kristal suyunun olmadığını göstermektedir. Yani termogramdan elde edilen verilerde elementel analiz sonuçlarını desteklemektedir [139].



Şekil 4.45. $[L^5H]$ ligandının komplekslerinin TGA termogramları

5. SONUÇLAR

Sonuç olarak, bu çalışmada aromatik aldehytler (salisilaldehit, 3-etoksisalisilaldehit, 4-bromsalisilaldehit, 4-metilsalisilaldehit, 4-metoksisalisilaldehit) ile 2-aminofenol'ün reaksiyonundan 5 adet yeni Schiff bazı ligandı [N-salisiliden-*o*-aminofenol (L^1H), 3-etoksisalisiliden-*o*-aminofenol (L^2H), 4-bromsalisiliden-*o*-aminofenol (L^3H), 4-metilsalisiliden-*o*-aminofenol (L^4H), 4-metoksisalisiliden-*o*-aminofenol (L^5H)] sentezlendi. Bu Schiff bazı ligandları ile Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} asetatları reaksiyona sokularak 20 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), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin tetrahedral yapıda olduğuna, Cu(II) komplekslerinin ise koordinasyon sayısının 4 olduğuna karar verilmiştir. Metal/Ligand oranının bütün komplekslerde 1:2 olduğu ve bütün Schiff bazlarının imin yapısındaki azot atomu ve fenolik oksijen atomu 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.**, 2009, Metaller ve Tıbbi Anorganik Kimya, 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 I. 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] **Petrucci, R., Harwood, W.**, 2000, General Chemistry, Palme Yayıncılık, Altıncı Baskı, İstanbul.
- [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 Complexes 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., Costa, J., Duarte, M. T., Piedade, M.F., Kiss, T.**, 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] Tunalı, N.K. and Özkar, S., 1999, Koordinasyon Bileşikleri, Anorganik Kimya, 263-286.
- [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, İstanbul.
- [21] Yazıcı, A. ve Karabağ, E.T., 1988, *Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Araştırılması*, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi, İstanbul.
- [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, İstanbul.
- [23] Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1992, Organik Kimya Güneş Kitabevi (Çeviri Editörü: Uyar, T.), Dördüncü Baskı, Ankara.
- [24] Tekman, Ş. ve Öner, N., 1994, *Genel Biyokimya Dersleri*. İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [25] Graham Solomons, T.W. and Fryhle, C.B., 2002, Organik Kimya, Literatür Yayıncılık Dağıtım, Birinci Baskı, İstanbul.
- [26] Yalçın, B., 1999, N,N'-Bis-(2-Hidroksibenzil)Etilendiaminlerin Bazı Geçiş Metal Katyonları ile Verdikleri Komplekslerin Moleküler Oksijenle Etkileşimi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [27] 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.
- [28] 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

- [29] **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.
- [30] **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.
- [31] **Helmut, S.**, 1976, *Metal Ions in Biological Systems*, Marcel dekker Inc., New York, 5, 2-50 p.
- [32] **Bush, D.H.**, 1967, *Helv. Chem. Acta*, 171.
- [33] **Patai, S.**, 1970, *Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, New York, 238-247.
- [34] **Metzler, C.M., Cahil, A. and Metzler, D.E.**, 1980, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 6075-6082.
- [35] **Murthy, A.S.N. and Reddy, A.R.**, 1981, *Proc. Indian Acad. Chem. Sci.*, 90, 519.
- [36] **Ansell, B.A.**, 1982, *Drug treatment of the Rheumatic Diseases*. 2nd Edn., ADIS Health Science, Sydney, 186 p.
- [37] **Burger, K.**, 1973, *Organic Reagents in Metal Analysis*. Pergamon Press, New York.
- [38] **Erturan, S., Yalçın, M., Cankurtaran, H., ve Kunt, G.**, 1997, XI. Kimya Kongresi, 494
- [39] **Orthmer, K.**, 1968, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd Edn., 16, 795-804.
- [40] **Çelik, C.**, 1999, 2-Amino Pridin Esaslı Schiff bazları ile Onların Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- [41] **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.
- [42] **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.
- [43] **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.

- [44] **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.
- [45] **Valderrama, M., Scotti, M. And Prati, E.**, 1985, *bol. Soc. Quim.*, 30(4), 167-177.,
- [46] **Fontaine, B., Danielle, F. And Christen, G.**, 1994, *USA*, 5, 281-(CI.514-6; 37/14).
- [47] **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.
- [48] **Parashar, R.K., Sharma, R.C. and Mohan,G.**, 1990, Biological-Activity of Some Schiff-bases and their Metal-Complexes, *Biolg.Trace Elen.Res.*, 23, 145-150.
- [49] **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.
- [50] **Wang, Z., Wu, Z.S.,Yen, Z.H., Le, Z.F.,Zhu, X.d. and Huang, Q.H.**, 1994, Synthesis,Characterization and Antifungal Activity of Copper(II), Zinc(II), Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes Derived from 2-Chlorobenzaldehyde and Glycine, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* , 24(9), 1453-1460.
- [51] **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.
- [52] **Bosnich, B.**, 1968, An Interpretation of the Circular Dischroism and Electronic Spectra of Salicylaldimine Complexes of Square-Coplanar Diamagnetic Nickel(II), *J.Am. Chem. Soc.*, 627-632.
- [53] **Floriana C., Calderazzo F.**, 1969, Oxygen Adducts of Schiff Base Complexes of Cobalt Prepared in Solution, *Journal Chemical Society*, 946-953.
- [54] **Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L. and Minkin V.I.**, 1993, Ligand Environment andThe Structure of Schiff Base Adducts and tetraordinated Metal Chelates, *Coordination Chemistry Reviews*, 126, 1-69.
- [55] **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.
- [56] **Castineiras A., Castro J.A., Duran M.L., Garcia-Vazquez J.A., Macias A., Romero J. And Sousa A.**, 1989, The electrochemical synthesis of neutral copper(II) complexes of schiff base ligands; The crystal structures of Bis(N-[2-(3-methylpyridyl)]-5-methoxysalicylideneiminato)copper (II) and Bis(N-

- [2-(6-methylpyridiyl)]salicylideneiminato) copper(II), *Polyhedron*, (8), 21, 2543-2549.
- [57] **Anderson O.P., Cour A., Findeisen M., Henning L., Simonsen O., Taylor L.F. and Toftlund H.**, 1997, Zinc(II) schiff base complexes incorporating pyrazole; syntheses, characterization, tautomeric equilibria and racemization kinetics, *Journal of Chemical Society Dalton Trans.*, 111-120.
- [58] **Sharma, P.K., Handa, R.N. and Dubey, S.N.**, 1996, Synthesis and Characterization of Some Transition Metal Complexes of N-(2-Hydroxy-1-Naphtylidene) Amino Acids, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 26(7), 1219-1230.
- [59] **Scovill, J.P., Klayman, D.L. and Franchino, C.F.**, 1982, 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 3. Complexes with Transition Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents, *J. Med. Chem.*, 25(10), 1261-1264.
- [60] **West, D.X. and Pannell, L.K.**, 1989, Transition Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetylpyridine N-Oxide 2. the N-4-Dimethyl Derivate, *Trans. Metal Chem.*, 14(6), 457-462.
- [61] **Singh, D.P and Rana, V.B.**, 1986, Dinuclear Trivalent Chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridged by Aromatic Diamines, *Trans. Metal Chem.*, 11(1), 23-26.
- [62] **Tarafder, M.T.H. and Miah, M.A.L.**, 1986, Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands, *Inorg.Chem.*, 25(13), 2265-2268.
- [63] **Smith, K, Hammond, M.E.W., James, D.M., Ellison, I.J. and Hutchings, M.G.**, 1990, Regiospecific Synthesis of 1-Substituted 1,2,4-Triazoles by Reaction of 1,2,4-Triazole with Aldehydes, *Chem.Lett.*, 3, 351-354.
- [64] **Allan, J.R., Gardner, A.R., McCloy, B. and Smith, W.E.**, 1992, Structural and Thermal Studies of the Chlorocomplexes of Cobalt, Nickel and Copper with 2,6-Diaminopyridine and an Assessment of their Suitability as Antistatic Additives for Polyethylene, *Thermoch. Acta*, 208, 125-131.
- [65] **Gündüz, T.**, 2004, *Kantitatif Analiz*, 8. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [66] **Kishita, M., Muto, Y. and Kubo, M.**, 1957, *Aust. J. Chem.*, 10, 386.
- [67] **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.
- [68] **Yamada, S., Kuge, Y. and Yamanouchi, K.**, 1967, *Inorg. Chim. Acta*, 1, 139.
- [69] **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.

- [70] **Kuder, J.E., Gibson, H.W. and Wychick, D.**, 1975, Linear Free Energy Relations III. Electrochemical Characterization of Salicylaldehyde anils, 40(7), 875-879.
- [71] **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.
- [72] **Hasty, E.F., Wilson, L.J. and Hendrickson, D.N.**, 1978, Magnetic Exchange Interactions in Transition-Metal Dimers 14. Binuclear Copper (II), Schiff Base Compounds of Salicylaldehyde with Aromatic Polyamines, 17, 1834-1841.
- [73] **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.
- [74] **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.
- [75] **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.
- [76] **Carfagna, C., caruso, U., Roviello, A. and Sirigu, A.**, 1987, Metal Containing Liquid Crystal Polymers, Makromol. Chem. Rapid Commun., 8(7), 345-351.
- [77] **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.
- [78] **Xu, T., Li, L. Z., Zhou, S. F., Guo, G. Q. and Niu, M.J.**, 2005. Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Oxovanadium (IV) Complex with Tridentate o-van-gly and Bidentate Phenanthroline. J. of Chemical Crystallography, Vol.35, 4.
- [79] **Zhou, Y. M., Ye, X. R., Xin, F. B. and Xin, X.Q.**, 1999, Solid State Self-Assembly Synthesis Of Cobalt (II), Nickel(II) Copper(II) and Zinc(II) Complexes with Bis-Schiff Base. Transition Met. Chem., 24, 118-120.
- [80] **Yu, Y.Y.**, 2006, {6,6'-Dimethoxy-2,2'-[Ethane-1,2-Diylbis(Nitrilomethylidyne)] Diphenolato}Nickel(II) Chloroform Solvate, 2006, Acta Cryst., E62, 948-949.
- [81] **Gomes, L., Sousa, C., Freire, C. and Castro, B.**, 2000, Diaqua{6,6'-dimethoxy-2,2'-[propane-1,3-diylbis(nitrilomethylidyne-N)]-diphenolato-O,O'}nickel(II), Acta. Cryst., C 56, 1201-1203.
- [82] **Canpolat, E.**, 2005, Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff Bases Ligands; Synthesis and Characterization of a New 5-

Chlorosalicyliden-*p*-aminoacetophenoneoxime and Its Complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), Polish J. Chem., 79(4), 2635-2640.

- [83] **Esen, A.A.**, 2006, Bazı Schiff Bazlarının Antimikrobiyal Aktiviteleri, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Biyoloji Anabilim Dalı, Ankara.
- [84] **Clark, J.W. and Wilson, A.L.**, 1943, U.S. Pat., 2, 319, 848.
- [85] **Kabas, G.**, 1967, A Novel Condensation Reaction of Alpha-Hydroxy Ketones with Ammonia, J. Org. Chem., 28(4), 1032.
- [86] **Culbertson, J.B.**, 1951, Factors Affecting The Rate of Hydrolysis of Ketimines, J. Am. Chem. Soc. 73(10), 4818-4123.
- [87] **Wood, J.K.**, 1903, Hydrolysis, J.Chem. Soc., 83, 568.
- [88] **Cordes, E.H. and Jencks, W.P.**, 1962, Mechanism of Hydrolysis of Schiff Bases Derived from Aliphatic Amines, J. Am. Chem. Soc., 85, 2843.
- [89] **Cordes, E.H. and Jencks, W.P.**, 1962, On Mechanism of Schiff Base Formation and Hydrolysis, J. Am. Chem. Soc., 84(5), 832.
- [90] **Pfeiffer, P. and Suare, S.**, 1941, Chem. Ber., 74, 935.
- [91] **Dudek, G., Holm, R.H.**, 1962, J. Am. Chem. Soc. 84, 681.
- [92] **Dudek, G.O. and Dudek, E.P.**, 1964, Spectroscopic Studies of Keto-enol Equilibria VII. Nitrogen-15 Substituted Schiff bases, Journal of the American Chemical Society, 86, 4283-4287.
- [93] **Dudek, G.O. and Dudek, E.P.**, 1966, Spectroscopic Studies of Keto-enol Equilibria IX. Nitrogen-15 Substituted Schiff bases, Journal of the American Chemical Society, 88,2407-2411.
- [94] **Salman, S.R., Farrant, R.D., Lindon, J.C.**, 1991, Studies of Tautomerism in 2-Hydroxynaphtaldehyde Schiff Bases by Multinuclear Magnetic resonance, Spectroscopy Letters, 24(9), 1071-1078.
- [95] **March, J.**, 1972, Advanced Organic Chemistry, Wiley.
- [96] **Kirk, R.E.**,1954, Othmer, D.F. Encyclopedia Of Chemical Technolog, Vol. 12.
- [97] **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.
- [98] **Catanescu, O., Grigoras, M., Colotin, G., Dobreanu, A., Hurduc, N., Simionescu, C. I.**, 2001, Synthesis and characterization of Some Alifatik-aromatic Poly-Schiff bases Euepan Polymer Journal 37, 2213-2216.

- [99] 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.
- [100] 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.
- [101] 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.
- [102] Fishwick, B., Griffiths, J., Hill, J., 1991, Coupling of Diazonium Ions to Schiff Bases, *Journal of Chemical Resaarch(s)* 24-25.
- [103] Karaer H., 1997, Schiff Bazlarına Diazonyum Tuzlarının Kenetlenmesi ile Oluşan Bazı Azo-azometin Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Tekniklerle İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- [104] Matijevic-Sosa, J., Vinkovic, M. ve Vikic-Topic, D., 2006, *Croatica Chemica Acta*, 79, 489-495.
- [105] Khuhawar, M.Y., Mughal, M.A. ve Channar, A.H., 2004, Synthesis and Characterization of Some New Schiff Base Polymers, *Eur. Polym. J.*, 40, 805-809.
- [106] Catanescu, O., Grigoras, M., Colotin, G., Dobreanu, A., Hurduc, N. ve Simionescu, I.C., 2001, Synthesis and Characterization of Some aliphatic-Aromatic Poly-Schiff Base, *Eur. Polym. J.*, 37, 2213-2216.
- [107] Niu, H.-J., Huang, Y.-D., Bai, X.D. ve Li, X., 2004, *Mater. Lett.*, 58, 2979-2983.
- [108] Zhou, X.H., Wu, T. ve Li, D., 2006, Structural Variations and Spectroscopic Properties of Copper(I) Complexes with bis(Schiff Base) Ligands, *Inorg. Chim. Acta.*, 359, 1442-1448.
- [109] Patel, M.N. ve Patil, S.H., 1982, Physicochemical Properties of Polyazomethine Polymers, *J. Macromol. Sci. Chem. A*, 18(4), 521-533.
- [110] Cerrada, P., Oriol, L., Pinol, M. ve Serrano, J.L., 1996, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 34, 2603-2611.
- [111] Tuna, S., 2004, Süstitüe İmin Bileşikleri ve Bunların Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [112] Imrie, C.T., Karasız, F.E. ve Attard G.S., 1994, *Macromolecules*, 27, 1578.

- [113] Bagheri, M. ve Entezami, A., 2002, Synthesis of Polymers Containing Donor-Acceptor Schiff Base in Side Chain for Nonlinear Optics, *Eur. Polym. J.*, **38**, 317-326.
- [114] Khuhawar, M.Y., Mughal, M.A. ve Channar, A.H., 2004, Synthesis and Characterization of Some New Schiff Base Polymers, *Eur. Polym. J.*, **40**, 805-809.
- [115] Barbarini, A., Maggi, R., Muratori, M., Sartori, G. ve Sartorio, R., 2004, *Tetrahedron: Asymm.*, **15**, 2467-2473.
- [116] Abbo, H.S., Titinchi, S.J.J., Prasad, R. ve Chand, S., 2005, Synthesis, Characterization and Study of Polymeric Iron(III) Complexes with Bidentate *p*-Hydroxy Schiff Bases as Heterogeneous Catalysts, *J. Mol. Catalys A: Chem.*, **225**, 225-232.
- [117] Naeimi, H., Safari, J. ve Heidarneshad, A., 2007, Synthesis of Schiff Base Ligands Derived from Condensation of Salicylaldehyde Derivates and Synthetic Diamine, *Dyes and Pigments*, **73**, 251-253.
- [118] Shi, L., Ge, H.-M., Tan, S.-H., Li, H.-Q., Song, Y.-C., Zhu, H.-L. ve Tan, R.-X., 2006, *Eur. J. Med. Chem.*, 1-7.
- [119] Naeimi, H., Rabiei, K. Ve Salimi, F., 2007, Rapid, Efficient and Facile Synthesis and Characterization of Novel Schiff Bases and Their Complexes with Transition Metal Ions, *Dyes and Pigments*, **75**, 294-297.
- [120] Öter, Ö., Ertekin, K., Kılınçarslan, R., Ulusoy, M. ve Çetinkaya, B., 2007, *Dyes and Pigments*, **74**, 730-735.
- [121] Gupta, K.C. ve Sutar, A.K., 2007, Polymer Anchored Schiff Base Complexes of Transition Metal Ions and Their Catalytic Activities in Oxidation of Phenol, *J. Mol. Catal.*
- [122] Brown, J.F., 1955, The Infrared Spectra of Nitro and Other Oxidized Nitrogen Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6341-6351.
- [123] Hundekar, A.M. and Sen, D.N., 1984, Preparation and Characterization of Metal Complexes of N-Acetyl-Aroylferrocenyl Hydrazides, *Indian J. Chem. A.*, **23**(6), 477-479.
- [124] 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.
- [125] 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-Reactions of 2,6-Diacetylpyridine and Dicarbonyl Compounds with 3,6-Dioxaoctane-1,8-Diamine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **8**, 1669-1677.

- [126] **Canpolat, E. And Kaya, M.**, 2003, he Synthesis and Characterization of A Novel (E-E)-Dioxime and Its Mononuclear Complexes Containing 1,3-Dioxolane Moieties, Polish J. Chem., 77, 961-968.
- [127] **Canpolat, E.**, 2003, İmin ve Oksim İçeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [128] **Levy, G.C. and Nelson, G.L.**, 1972, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Wiley-Interscience, New York.
- [129] **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.
- [130] **Atkins, R., Brewer, G. Kokot, E., Mockler, G.M. and Sin, E.**, 1985, Copper(II) and Nickel(II) Complexes of Unsymmetrical Tetradentate Schiff Base Ligands, Inorg. Chem., 24(2), 127-134.
- [131] **Yamada, S. And Takeuchi, A.**, 1982, The Conformation and Interconversion of Schiff Base Complexes of Nickel(II) and Copper(II), Coord. Chem. Rev., 43, 187-204.
- [132] **Lever, A.B.P.**, 1997, Inorganic Electronic Spectroscopy, 2nd Elsevier, Amsterdam.
- [133] **Wagner, M.R. and Walker, F.A.**, 1983, Spectroscopic Study of 1:1 Copper(II) Complexes with Schiff Base Ligands Derived from Salicylaldehyde and L-Histidine and Its Analogs, Inorg. Chem., 22, 3021-3028.
- [134] **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.
- [135] **West, B.** 1952, Studies on Bond Type in Certain Cobalt Complexes II. Constitution of Cobalt Complexes with Salicylaldehyde Anils, J. Chem. Soc., 3123-3129.
- [136] **Maurya, R.C., Patel, P. and Rajput, S.**, 2003, Synthesis and Characterization of N-(o-vanilinidene)-p-anisidine and N,N'-bis(o-vanillinidene)ethylenediamine and Their Metal Complexes, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 33(5), 817-836.
- [137] **Aboaly, M.M. and Khalil, M.M.H.**, 2001, Synthesis and Spectroscopic Study of Cu(II), Ni(II) and Co(II) Complexes of the Ligand Salicylidene-2-Amino Thiophenol, Spectros. Lett., 34(4), 495-504.
- [138] **Çelik, C., Tümer, M. And Serin, S.**, 2002, Complexes of Tetradentate Schiff Base Ligands with Divalent Transition Metals, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 32(10), 1839-1854.
- [139] **Li, S.L., Liu, D.X., Zhang, S.Q., Wang, H. And Yang, Z.H.**, 1996, Determination of Mechanism Function and Kinetic Parameters of Thermodecomposition of

Complexes with the Schiff Base Derived From 3-Methoxysalicylaldehyde and Diamine with Non-Isothermal TG and DTG Curves, *Thermochim. Acta.*, 275(2), 215-224.

ÖZGEÇMİŞ

08.09.1980 tarihinde Elazığ'da doğdu. 1986-1991 yılları arasında ilkokul öğrenimini Elazığ Dumlupınar İlköğretim Okulu'nda tamamladı. 1995 yılında Elazığ Anadolu Lisesi'nde ortaokul öğrenimini tamamladı. Elazığ Anadolu Lisesi'nde başladığı lise öğrenimini Elazığ Korgeneral Hulusi Sayın Lisesi'nde 1998 yılında tamamladı. Yüksek öğrenimine 1998 yılında kazandığı Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde başladı. Bölümünden 10.06.2002 tarihinde bölüm derecesiyle mezun oldu. Lisansüstü eğitimine Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Anorganik Kimya Dalı'nda Prof. Dr. Mehmet KAYA'nın danışmanlığında başladı ve 06.08.2004 tarihinde tamamladı. 'Süstitüe İmin Bileşikleri ve Bunların Co (II), Ni (II), Cu (II) ve Zn (II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu ' başlıklı bir adet tezi bulunmaktadır. 2005 yılında Prof. Dr. Mehmet KAYA'nın danışmanlığında doktora başladı ve ders dönemini 2006 yılında tamamladı. Ocak 2010'da da doktora eğitimini tamamladı. 2007 yılında Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesinde araştırma görevlisi olarak göreve başladı ve halen devam etmektedir.

10.06.2002 tarihinde Fırat Üniversitesi Eğitim Fakültesi'nden Sınıf Öğretmenliği Sertifikası aldı. 24.05.2002 tarihinde MEB'na bağlı bir kurumdan Bilgisayar Sertifikası, 14.06.2002 tarihinde yine MEB'na bağlı bir kurumdan İngilizce Sertifikası aldı. Ayrıca İkinci yabancı dili Almanca'dır. 26.06.2008-05.06.2008 tarihleri arasında TÜBİTAK-BİDEB tarafından desteklenen ve Erzincan Üniversitesi'nde düzenlenen Eğitimcilerin Eğitimi Çalıştayı 'Eğitimde Proje Danışmanlığı' konulu projede Bilim Danışman Yardımcısı olarak görev aldı.. Ayrıca 15 Temmuz 2009 tarihinde Kimyagerler Derneği tarafından Erzincan İl ve Üniversitesi Temsilcisi olarak atanmıştır.

2006-2007 yıllarında Arslanlı Alçı ve Hammaddeleri San. Tic. A.Ş.'de Laboratuar şefi olarak görev yaptı. 2006 yılı içerisinde Euro Cons Danışmanlık merkezinden ISO 9001, ISO 14001 ve kalite politikaları konusunda eğitim alıp Elazığ'daki uygulamalı toplantılara katıldı.

Uzmanlık Alanı ;

Oksimler ve Kompleksleri, Schiff Bazları ve Kompleksleri