T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ SCHİFF BAZLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Caner KARAKAYA

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bülent DEDE

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA – 2012

Caner KARAKAYA tarafından hazırlanan "**Yeni Schiff Bazların ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Bülent DEDE
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :
Prof. Dr. Mustafa CENGİZ
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Yrd. Doç. Dr. Bülent DEDE
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Yrd. Doç. Dr. Mehmet GÖNEN
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

..../..../2012
Prof. Dr. Mehmet Cengiz KAYACAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER ii
ÖZET v
ABSTRACT vi
TEŞEKKÜR vii
ŞEKİLLER DİZİNİ viii
ÇİZELGELER DİZİNİ viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ x
1. GİRİŞ 1
1.1. Friedel-Crafts Reaksiyonları 3
1.1.1. Friedel-Crafts Halojenleme Reaksiyonu 3
1.1.2. Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonu 3
1.1.3. Friedel-Crafts Açilleme Reaksiyonu 4
1.1.4. Friedel-Crafts Katalizörleri 5
1.2. Schiff Bazları 6
1.2.1. Schiff Bazlarının Reaksiyon Mekanizması 9
1.2.2. Schiff Bazlarının Sentezleri 10
1.2.3. Schiff Bazlarının Reaksiyonları 15
1.2.4. Schiff Bazlarının Geometrik İzomeri 17
1.2.5. Schiff Bazlarına pH'ın Etkisi 17
1.2.6. Schiff Bazlarının Tautomerisi 18
1.2.7. Hidrojen Bağı 23
1.2.8. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları 24
1.2.9. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri 25
1.2.10. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması 26
1.2.11. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları 30
2. KAYNAK ÖZETLERİ 33
2.1. Literatür Özeti 33
2.2. Çalışmanın Amacı 37
3. MATERYAL METOT 38
3.1. Kullanılan Maddeler 39
3.2. Kullanılan Aletler 39

3.3. Deneysel Bölüm 41
3.3.1. Schiff Bazlarının Sentezi 41
3.3.1.1. 4-Asetilbifenilin Sentezi 41
3.3.1.2. 4-Asetildifenil Metan Sentezi 42
3.3.2. Ligandların [HL] Sentezi 43
3.3.3. Ligandların Mononükleer Komplekslerinin [$ML_2(H_2O)_2$] [M: Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)] Sentezi 45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI 46
5. TARTIŞMA ve SONUÇ 51
5.1. ^{1}H- ve ^{13}C-NMR Spektrumları 51
5.2. FT-IR Spektrumları 54
5.3. Termogravimetrik (TG-DTG) Analiz 55
5.4. Manyetik Süsseptibilite 58
5.5. UV-Vis 60
5.6. İletkenlik Ölçümleri 63
5.7. Sonuç 63
6.KAYNAKLAR 67
EKLER 75
EK 1. Ligandların ^{1}H-NMR Spektrumları 76
EK 2. Ligandların ^{13}C-NMR Spektrumları 78
EK.3 Ligandların ve Komplekslerin IR Spektrumları 80
EK.4 Bazı Komplekslerin Termal Analiz Diyagramları 90
EK.5 UV-Vis Spektrumları 93
ÖZGEÇMİŞ 102

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YENİ SCHİFF BAZLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Caner KARAKAYA

Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: **Yrd. Doç. Dr. Bülent DEDE**

Bu çalışmada bifenilden ve difenilmetandan çıkılarak Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4-asetilbifenil ve 4-asetildifenilmetan sentezlenmiştir. Elde edilen bu aromatik ketonlara ayrı ayrı 2-amino-4-klorofenol ve 2-amino-4-metilfenol katılarak, literatürde olmayan dört yeni ligand sentezlenmiştir.

Elde edilen bu iki dişli Schiff bazı ligandların etanol çözeltileri daha sonra uygun metal tuzları ile etkileştirilerek her bir ligandın mononükleer Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik süsseptibilite, molar iletkenlik, ^{1}H- ve ^{13}C-NMR, FT-IR, UV-Vis, ICP-OES, ve TG-DTG çalışmalarıyla aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Metal kompleks, mononükleer, Schiff bazı, spektroskopi, termal analiz.

2012, 115 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

SYNTHESIS OF NOVEL SCHIFF BASES AND THEIR METAL COMPLEXES, INVESTIGATION OF THEIR SPECTROSCOPIC PROPERTIES

Caner KARAKAYA

Süleyman Demirel University Graduate School of Applied and Natural Sciences Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr.Bülent DEDE

In this study, firstly 4-acetylbiphenyl and 4-acetyldiphenylmethane was synthesized according to Friedel-Craft reaction starting from biphenyl and diphenymethane. Four new ligands were synthesized reacting these aromatic ketones with 4-amino-4-chlorophenol or 4-amino-4-methylphenol.

Mononuclear Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of each ligand were precipitated by the addition of appropriate metal salts to the solution of bidentate Schiff base ligand dissolved in ethanol.

All ligands and complexes were characterized by elemental analyses, magnetic susceptibility, molar conductivity, ^{1}H- and ^{13}C-NMR, FT-IR, UV-Vis, ICP-OES and TG-DTG studies.

Key Words: Metal complex, mononuclear, Schiff base, spectroscopy, thermal analysis.

2012, 115 pages

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamda beni yönlendiren, tezimin her aşamasında tecrübe ve yardımlarını esirgemeyen, bana her zaman destek olan, engin bilgi birikiminden ve hoşgörüsünden yararlandığım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Bülent DEDE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez sürecinde yoğun ilgi, anlayış ve her konuda sonsuz desteğini gördüğüm sayın hocam Prof. Dr. Mustafa CENGİZ'e teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında daima yanımda olarak beni destekleyen bugünlere gelmemde büyük emek ve çabaları olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

3152-YL-12 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi' ne teşekkür ederim.

Caner KARAKAYA

Isparta, 2012

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil 1.1. İmin oluşumuna ait reaksiyonun mekanizması 10
Sekil 1.2. o-Nitroanilinle benzaldehidin Schiff bazı oluşumuna aldehit oranının etkisi..15
Şekil 1.3. İmin bileşiklerinden sekonder amin sentezi 16
Şekil 1.4. İmin bileşiklerinde ikincil amin eldesi 16
Şekil 1.5. Schiff bazlarının hidrolizi 16
Şekil 1.6. Kishner indirgenmesi 17
Şekil 1.7. Kondensasyon reaksiyonlarının pH'a bağlılığını gösteren mekanizma 18
Şekil 1.8. Schiff bazlarının tautomerisi 19
Şekil 1.9. Keto-Amin ve Fenol-İmin tautomerisi 19
Sekil 1.10. Schiff bazlarının tauotomerleşme sonucu rezonans kararlılığı 20
Şekil 1.11. p-Metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan Schiff bazının tautomerleşmesi. 21
Şekil 1.12. Salisilaldoksim kompleksi 26
Şekil 1.13. Metalleri yan yana tutabilen "Compartmental" ligand çesitleri 30
Şekil 2.1. 4-Klor-2-[1-(4-fenilfenil)etilidenamino]fenol 38
Şekil 2.2. 4-Metil-2-[1-(4-fenilfenil)etilidenamino]fenol 38
Şekil 2.3. 2-[1-(4-Benzilfenil)etilidenamino]-4-klorfenol 38
Şekil 2.4. 2-[1-(4-Benzilfenil)etilidenamino]-4-metilfenol.....38
Şekil 3.1. HL^1 ve HL^2 ligandlarının sentezi 43
Şekil 3.2. HL^3 ve HL^4 ligandlarının sentezi 44
Şekil 5.1. $M(L^1)_2(H_2O)_2$ komplekslerinin yapısı 64
Şekil 5.2. $M(L^2)_2(H_2O)_2$ komplekslerinin yapısı 64
Şekil 5.3. $M(L^3)_2(H_2O)_2$ komplekslerinin yapısı 65
Şekil 5.4. $M(L^4)_2(H_2O)_2$ komplekslerinin yapısı 65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bazı aromatik Schiff bazlarının C=N grubuna ait IR band değerleri 9
Çizelge :1.2. Bazı aldehit ve ketonların karakteristik erime noktaları 14
Çizelge 1. 3. Çeşitli çözücülerdeki para metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan Schiff bazının ^{1J}NH ve ^{3J}CH-NH(Hz) değerleri (298K). 21
Çizelge 1.4. p-Metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan Schiff bazının değişik çözücülerde ^{13}C kimyasal kaymaları. 22
Çizelge 1.5. Ekstrapole edilmiş kimyasal kaymalar (ppm) 22
Çizelge 4.1. Ligandların ve bunların metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve element analiz sonuçları 47
Çizelge 4.2. Ligandların ve bunların metal komplekslerinin karakteristik IR değerleri (cm^{-1}) 49
Çizelge 5.1. Ligandların ^{1}H-NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri δ(ppm) 52
Çizelge 5.2. Ligandların ^{13}C-NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri δ(ppm) 53
Çizelge 5.3. Bazı ligandların termal analiz (TG-DTG) sonuçları 56
Çizelge 5.4. Bazı komplekslerin termal analiz (TG-DTG) sonuçları 58
Çizelge 5. 5. Ligand ve komplekslerin UV-Vis absorpsiyon band değerleri..... 62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

g	Gram
mL	Mililitre
cm	Santimetre
M	Molarite
Ω	Ohm
S	Siemens
HL^1	4-Klor-2-[1-(4-fenilfenil)etilidenamino]fenol
HL^2	4-Metil-2-[1-(4-fenilfenil)etilidenamino]fenol
HL^3	2-[1-(4-Benzilfenil)etilidenamino]-4-klorfenol
HL^4	2-[1-(4-Benzilfenil)etilidenamino]-4-metilfenol
DMF	Dimetilformamit
B.M.	Bohr Magnetonu
^{1}H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometre
^{13}C-NMR	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometre
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optiksel Emisyon Spektrometre
TG-DTG	Termogravimetri-Diferansiyel Termogravimetri

1. GİRİŞ

Bir metal atomu veya iyonu etrafına (M), bir ya da birden çok ligand (L) denilen elektron çifti verici moleküller gelerek oluşturduğu bileşiklere 'Koordinasyon Bileşiği' veya 'Kompleks' adı verilir. Koordinasyon bileşiklerinin özelliklerini inceleyen bilim dalına koordinasyon kimyası denir. Koordinasyon kimyasının ilk modern prensiplerle kurucusu 1893 yılında Alfred Werner olmuştur. Alfred Werner, koordinasyon teorisini, elektronun keşfinden (J. J. Thomson,1896) önce önermiş ve başarılı çalışmaları kendisine 1913 yılında Nobel ödülü kazandırmıştır (Basolo, 1998).

Koordinasyon bileşiği oluşum reaksiyonu, ortaklaşa kullanılmak üzere merkez atomunun elektron çifti alıcı, ligandların ise elektron çifti verici olduklarını dikkate alınırsa, bir Lewis asit-baz reaksiyonu olarak düşünülebilir. Oluşan M-L bağının koordine kovalent bağ olduğu kabul edilir. Çünkü ortaklaşa kullanılan her iki elektronda ligand tarafından sağlanmıştır. Koordinasyon bileşikleri ya da diğer adıyla kompleksler bu özellikleri ve geniş kullanım alanı olması nedeniyle hızla gelişen bir bilim dalı haline gelmiştir.

Koordinasyon bileşiklerinin polimer teknolojisinde, boya ve tekstil endüstrisinde, gıda maddelerinde, ilaç sanayinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarımda suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanması vb. pek çok alanlarda kullanılması, bu alana olan ilgiyi arttırmış ve yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmaları yoğun olarak devam edilmektedir (Zishen, 1987).

Koordinasyon kimyasında yapılan sentezlerde Schiff bazlarının oluşturdukları kompleksler de önemli bir çalışma alanı oluşturmaktadır. Schiff bazları genellikle aldehit ve ketonların primer aminlerle kondensasyonu sonuçu oluşur ve oluşan Schiff bazları kompleks hazırlamada oldukça önemli gruplardır (Tuna S., 2004). Son zamanlarda alifatik ve aromatik aminlerin salisilaldehit ve türevleri ile oluşturduğu Schiff bazlarının metal kompleksleri üzerine yapılmış çok sayıda çalışma

bulunmaktadır. Bu çalışmalar daha çok kolay reaksiyona girmeleri nedeni ile geçiş metalleri ile altılı halka sistemlerini oluşturan alifatik ve aromatik aminler ile yapılmıştır **(**Manassen, J., 1970).

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır ve birçok enzimatik reaksiyonda ana ürün olarak oluşurlar. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Ligandın yapısında azometin bağına komşu orto pozisyonunda OH, SH gibi gruplar üzerinden metale koordine olarak dayanıklı kompleksler meydana getirirler **(**Akay, A.M., 1995). Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondensasyon tepkimesi vermesi sonucu oluşan karbon azot çiftli bağıyla (imin bağıyla) oluşan maddeler Schiff bazı olarak tanımlanır. Schiff bazları, tepkimeye giren karbonil bileşiğinin aldehit veya keton olmasına bağlı olarak aldimin veya ketimin olarak adlandırılabilirler. Tepkime sonucu bir mol su oluşur ve bu sebebten tepkime ortamında su bulunması tepkimeyi sola kaydırır. Bu nedenle ortamın susuz olması gerekmektedir.

Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek bir çok Schiff bazı bulunmuştur (Li, C.H. ve Chang, T.C., 1990). Özelikle son on yılda N_2O_2 dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgisi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı Schiff bazları ile oluşturulan komplekslere yönelik çalışmalar hız kazanmıştır (Gaber, M., Issa R.M., Aly, F.A. ve Ayad, M.I., 1989). Bunun sebebi Schiff bazı metal şelatlarının molekül yapılarıdır. Bundan başka elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi sübstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği ortaya çıkarılmıştır (Reddy, K.H. ve Lingappa, Y., 1994). Ayrıca bir kısım Schiff bazı kompleksleri değişik uygulama alanları bulmaktadır. Bu kullanım alanlarına örnek olarak, platin komplekslerinin anti tümör aktivite göstermesidir (Duman, H., 2007; Kudukjaworska, J., 1994.). Ayrıca kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması, taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı (Chen, D., Martell, A.E. ve Sun, Y.Z., 1989), Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği (Al-Quadawi, S. ve Salman, S.R., 2002) demir komplekslerinin katodik

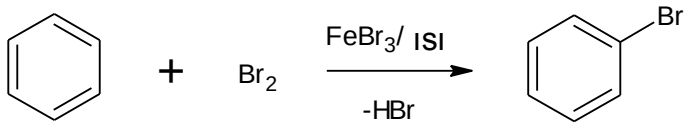
oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir (Gaber, M., Issa R.M., Aly, F.A. ve Ayad, M.I., 1989).

1.1. Friedel-Crafts Reaksiyonları

Aromatik bileşikler (benzen, bifenil, difenilmetan, difenileter vb.) ve halojen, alkil halojenür, açil halojenür vb. bileşikler ile Lewis katalizörleri eşliğinde verdiği elektrofilik reaksiyonlara "Friedel-Crafts reaksiyonları" denir. Lewis katalizörü olarak $AlCl_3$, BF_3, $FeCl_3$, $FeBr_3$ vb. maddeler kullanıldığı gibi HCl, H_2SO_4, HF gibi protonlu asitler de kullanılabilir. Friedel-Crafts reaksiyonlarının birçok çeşiti mevcuttur. Bazı önemli Friedel-Crafts reaksiyonları aşağıda açıklanmıştır (Solomons ve Fryhle, 2002).

1.1.1. Friedel-Crafts Halojenleme Reaksiyonu

Benzen gibi aromatik bileşikler, Lewis asidi katalizörleri varlığında brom veya klor ile reaksiyona girerler. Bu reaksiyon, aromatik bileşiklerin halojenlenmesi olarak bilinir. Klorlama ve bromlama reaksiyonlarında katalizör olarak en çok kullanılan Lewis asitleri, susuz $FeCl_3$, $FeBr_3$, $AlCl_3$'dür.



1.1.2. Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonu

Aromatik bileşiklerin, Lewis asidi katalizörlügünde alkil halojenürler ile reaksiyonundan, alkil sübstitüe edilmiş aromatik bileşikler elde edilir (Fessenden vd., 2001).

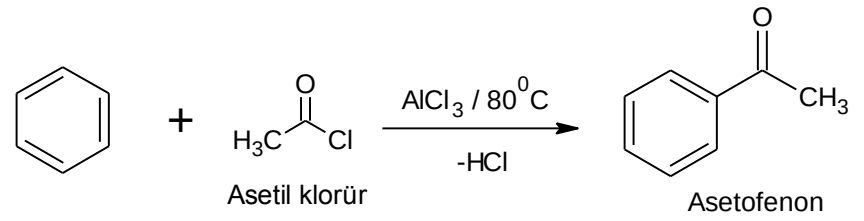


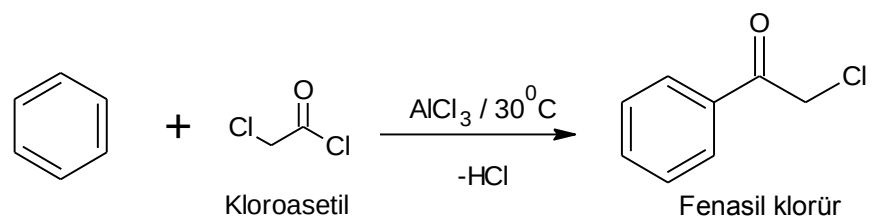
verilen reaksiyon mekanizmasının ilk basamağında alkil halojenürle alüminyum klorürün etkileşimi sonucu karbokatyon oluşur. İkinci basamakta ise oluşan bu elektrofile aromatik yapının elektron transferi olur ve halkaya bağlanma gerçekleşir. Ardından halkadan bir H^+ uzaklaşmasıyla sübstitüe olmuş aromatik yapı elde edilir.

Bu reaksiyonda alkilleme reaktifi olarak alkoller ve alkenlerde kullanılabilir. En etkin alkilleme reaktifleri, kolayca karbonyum iyonu oluşturabilen bileşiklerdir. Bu yüzden elektron verici grup bulunduran hidrokarbonlar, Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonu'nu kolaylaştırırlar. Alkilleme reaktifi olarak alkenler ve alkoller kullanıldığında, katalizör olarak H_2SO_4, H_3PO_4 ve HF gibi anorganik asitler kullanılır.

1.1.3. Friedel-Crafts Açilleme Reaksiyonu

Friedel-Crafts açilleme reaksiyonu, açil ve aril grubunun aromatik halkaya bağlanmasında kullanılır. Reaksiyonda aromatik bir bileşik ile asetil, kloroasetil, propiyonil ve benzoil gibi açil grupları içeren maddeler kullanılır.

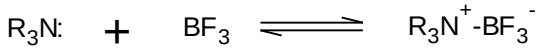




Açil grubu elektron çekici bir grup olduğundan benzen halkasına bağlandığında benzen halkasını pasifleştirerek ileri sübstitüsyonu engeller. Bu sebebten açilleme reaksiyonlarında benzene daha fazla açil grubu bağlanmaz. Friedel-Crafts Açilleme Reaksiyonları'nda çevrilme olmaz, çünkü ortamda oluşan açilyum iyonu rezonans yapı ile kararlı hale gelir. Bu yüzden açilleme reaksiyonu, Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonu'ndan çok daha iyi bir sentetik yöntemdir.

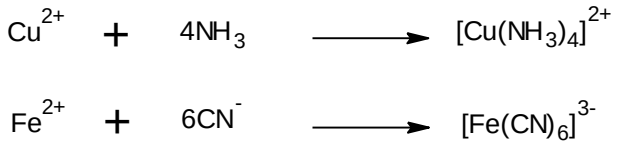
1.1.4. Friedel-Crafts Katalizörleri

Friedel-Crafts reaksiyonlarında katalizör olarak Lewis asitleri kullanılır. G.H. Lewis 1923 yılında yaptığı çalışmalarda asit-baz tanımına göre; asitleri, elektron çifti alan maddeler; bazları da elektron çifti veren maddeler olarak tanımlamıştır. Bu çalışmadaki tanıma göre bir maddenin Lewis asidi olabilmesi için, merkez atomu üzerinde doğrudan veya dolaylı olarak orbital boşluğu olması gerekir. Aynı şekilde Lewis bazı olabilmesi içinde, doğrudan ya da dolaylı olarak elektron çiftine sahip olması gerekmektedir. Lewis çalışmalarına göre karakteristik asit-baz reaksiyonuna örnek olarak trialkilamin ile bortriflorür arasındaki reaksiyon verilebilir.

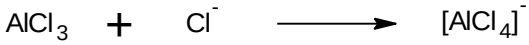


Lewis asitleri üç şekilde sınıflandırılabilir.

- Bütün katyonlar elektron çifti alabildiklerinden birer Lewis asididirler.



- Değerlik orbitallerinde elektron eksiği olan ve koordinasyon sayısını artırabilen merkez atomu içeren bileşikler Lewis asiti olarak davranırlar.



- Merkez atomlarında bir veya daha çok sayıda çoklu bağ olan CO_2 ve SO_3 gibi moleküller Lewis asidi olarak davranır.



Friedel-Crafts katalizörleri, benzeni alkilleme gücüne göre söyle sıralanır.



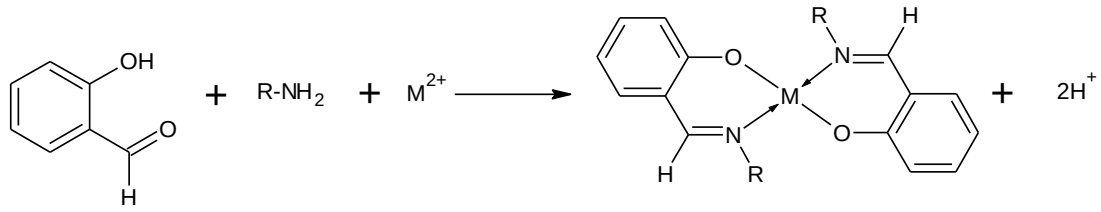
Friedel-Crafts reaksiyonlarında izomerleşmeyi en aza indirgemek için aktifliği az olan katalizörler kullanılır. Bu katalizörlerden en pratik olanı $AlCI_3$'tür. Bu bileşik susuz saklanamayacak kadar etkin bir bileşiktir ve süblimleştirilerek saflaştırılabilir.

1.2. Schiff Bazları

Aldehit ve ketonların, primer aminlerle ($R\text{-}NH_2$) uygun reaksiyon şartlarında kondensasyonu sonucu elde edilen ve yapılarında C=N bulunan bileşiklere 'Schiff bazları' denir. Genel olarak yapısında C=N bulunduran bileşiklere 'azometin ya da imin bileşikleri' ve C=N bağından oluşan fonksiyonel gruba da 'Azometin grubu' denir. Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff, 1869). 1933 yılında ise Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır (Pfeiffer, 1933). Schiff bazlarının ligand olarak kullanılması bazı kimya dallarında önemli gelişmeler sağlamıştır. Özellikle koordinasyon kimyası açısından önemli bir olaydır. Çünkü o zamana kadar sadece NH_3, $H_2N\text{-}NH_2$ ve CN- gibi küçük moleküllü maddeler ligand olarak kullanılmaktaydı. (Gündüz, 1998)

Salisilaldehit ile stokiyometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle, alkollü veya sulu-alkollü ortamda, az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında ısıtılması sonucu

N-alkil salisilaldiminlerin metal kompleksleri ilk olarak Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869).



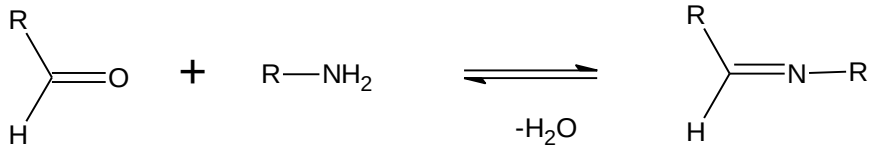
Bu bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir. Schiff bazları aminotiyoller, o-aminofenoller, α-amino asitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından türetilebilir (Şener, 1999).

Aldehit ve aminler çok çeşitli olduğundan çok sayıda Schiff bazı elde edilebileceği açıktır. Ancak her Schiff bazının da iyi bir ligand olduğu düşünülmemelidir. Örneğin Ph-CH=N-Ph, Ph-CH=N-R gibi fonksiyonel grup olarak sadece imin grubu ihtiva eden Schiff bazları içinde en iyi ligandlar imin grubuna orta durumunda -OH, $-NH_2$, -SH, $-OCH_3$ gibi gruplar ihtiva edenlerdir. Schiff Bazlarındaki imin azotunun bazlığı üzerine aldehit ve amin bileşeninde bulunan çeşitli sübstitüentlerin etkisinin olduğu bilinmekte olup bu konuda çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Kılıç ve Gündüz 1986; Gündüz ve vd. 1989).

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (>C=N-) olarak ta bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiginin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti verebilmektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer degiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970).

Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondensasyonundan oluşan N-alkil veya N-aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazları, hidrolize karşı pek dayanıklı değildir.

Özellikle düşük pH'larda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır.



Reaksiyon iki yönlüdür ve denge genel olarak hissedilir bir hızla gerçekleşir. Reaksiyon azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle (hidroksilamin, semikarbazit, hidrazin vb.) yapıldığı takdirde tek yönlüdür. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle izole edilebilir. Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının sentezinde, daha çok susuz ortamda çalışılır. Reaksiyon sonucu oluşan su, azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır.

Aldehitler kolay bir şekilde primer aminlerle tepkime verip Schiff bazlarını oluştururken bu durum ketonlarda o kadar kolay değildir ve çok sayıda faktöre bağlıdır. Ketonlardan Schiff bazı elde etmek için; katalizör seçimi, reaksiyon sonucunda oluşacak su ile azeotrop karışım verecek bir çözücünün seçilmesi, uygun pH aralığı ve uygun tepkime sıcaklığı gibi birçok faktörün göz önüne alınması gerekmektedir. Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazını elde etmek için uzun reaksiyon süresi, yüksek sıcaklık ve katalizör gereklidir (Bilmann,1958; Patai,1970).

Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan *N*-sübstitüe iminler kararsızdır. Ancak azometin veya Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan *N*-sübstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdırlar. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondensasyonunda, para pozisyonunda elektron çekici bir sübstitüentin bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise, reaksiyon hızının azaldığı kaydedilmiştir. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdırlar. Aromatik aminlerle aldehitlerden oluşan Schiff bazları alifatik bileşiklerden oluşan

ürünlerden daha kararlıdır ve hidrolize karşı daha dirençlidirler (Oskay, 1990; Pratt,1961).

Ar-CH=N-Ar tipindeki bileşiklere son zamanlarda ilgi artmıştır. Moleküller incelendiğinde 1627-1626 cm^{-1} bölgesinde frekans verir. Clougherty, Sousa ve Wyman, on iki anilin bileşigini incelediginde frekans sıklığını 1631-1613 cm-1 bulmuşlardır (Çizelge 1.1) (Patai, 1970).

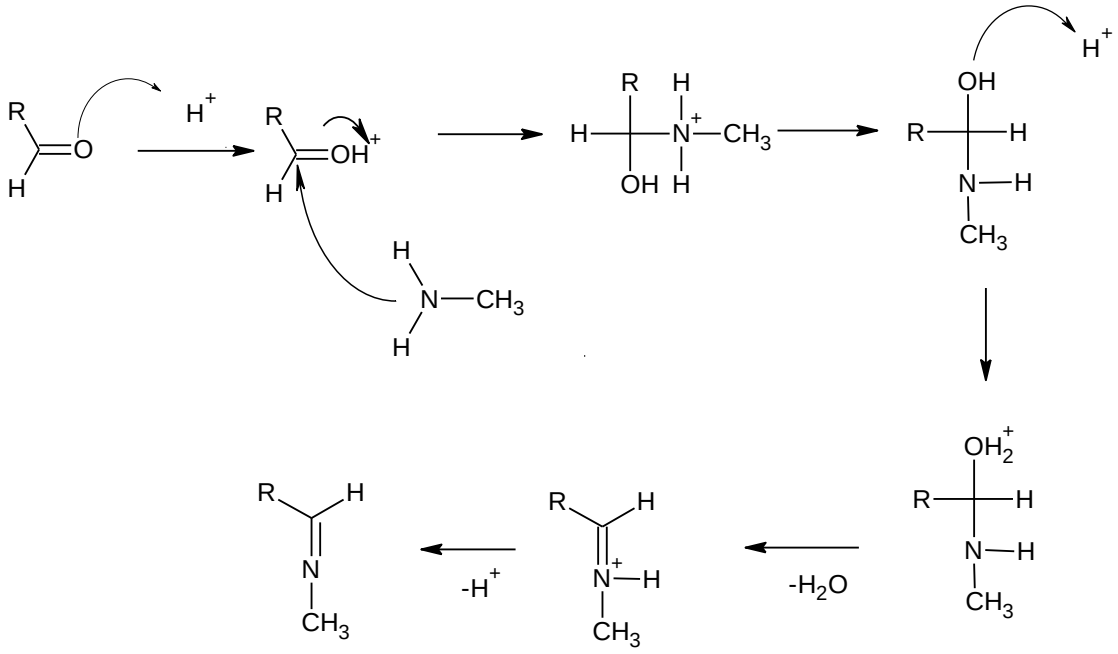
Çizelge 1.1. Bazı aromatik Schiff bazlarının C=N grubuna ait IR band değerleri

Bileşikler	cm^{-1}
N-benzildinanilin	1631
N-(2-hidroksi)benzildinanilin	1622
N-(4-hidroksi)benzildinanilin	1629
N-(4-metoksi)benzildinanilin	1630
N-(2-nitro)benzildinanilin	1621
N-(4-asetilamino)benzildinanilin	1629
N-(4-dimetilamino)benzildinanilin	1626
N-benzildinanilin-2-aminofenol	1629
N-benzildin-N'-dimetil-4-fenildiamin	1627
N-(2-hidroksi)benzildin-2-aminofenol	1624
N-(4-dimetilamino)benzildin-2-Aminofenol	1613
N-N'-dibenzildin-4-fenildiamin	1628

1.2.1. Schiff Bazlarının Reaksiyon Mekanizması

Schiff bazı oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı reaksiyon gerçekleşir. Eğer Schiff bazı için önerilen mekanizma dikkate alınırsa neden asit katalizörün gerekli olduğu daha iyi anlaşılır. İlk basamakta nükleofilik özelliğe sahip olan amin asidik ortamda, karbonil grubuna katılır. Daha sonra azot bir proton kaybederken oksijene bir proton bağlanır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf ayrılan (-OH) grubunu, kolay ayrılan bir gruba

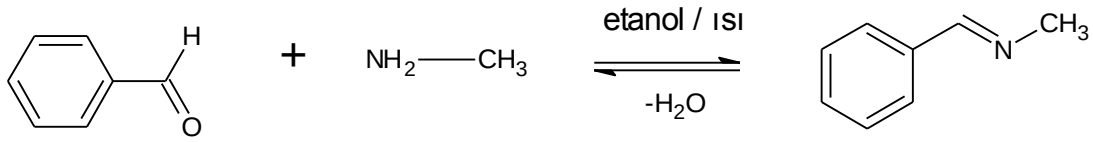
(H_2O) çevirir. Önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi de önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkendir. Hidronyum iyon derişimi çok az ise, tepkime yine yavaşlar; çünkü protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. En uygun koşul 4-5 arasındaki bir pH değeridir (Sekil 1.1) (Solomons ve Fryhle, 2002).

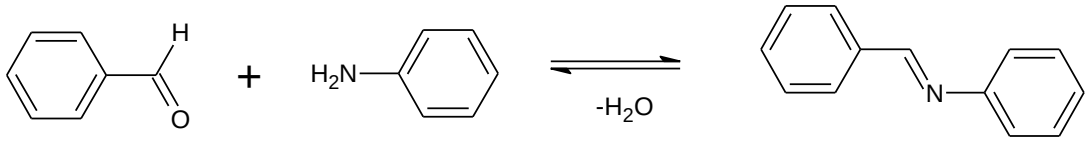


Şekil 1.1. İmin oluşumuna ait reaksiyonun mekanizması

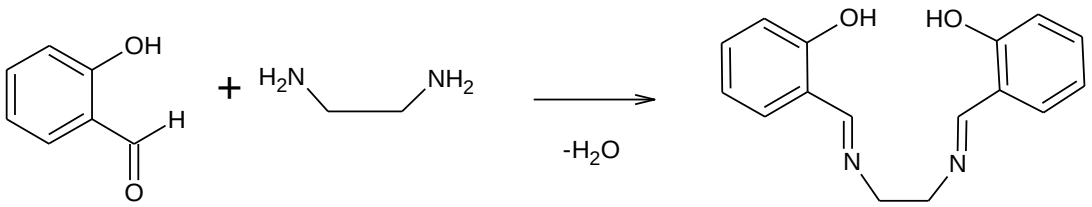
1.2.2. Schiff Bazlarının Sentezleri

Schiff bazları, aromatik veya alifatik aldehit ve keton bileşiklerinin, aminlere katılma ve eliminasyon reaksiyonlarıyla oluşurlar. Bunun için aldehit veya ketonu ve amini alkolde ısıtarak çözmek yeterlidir. Bu reaksiyonlarda aromatik aldehitler daha iyi sonuç vermektedir.

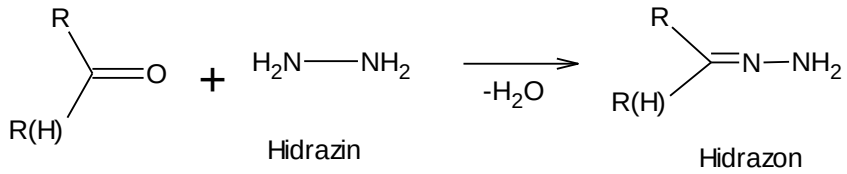


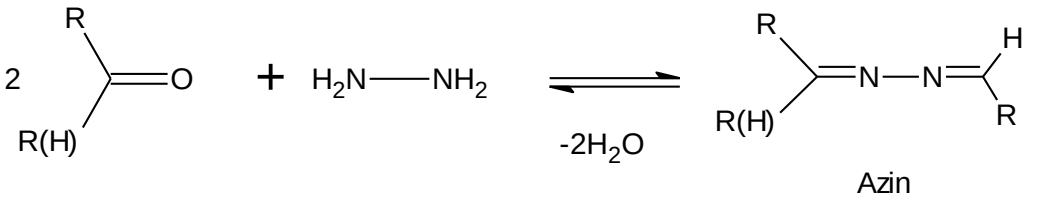


Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşumunun mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur.



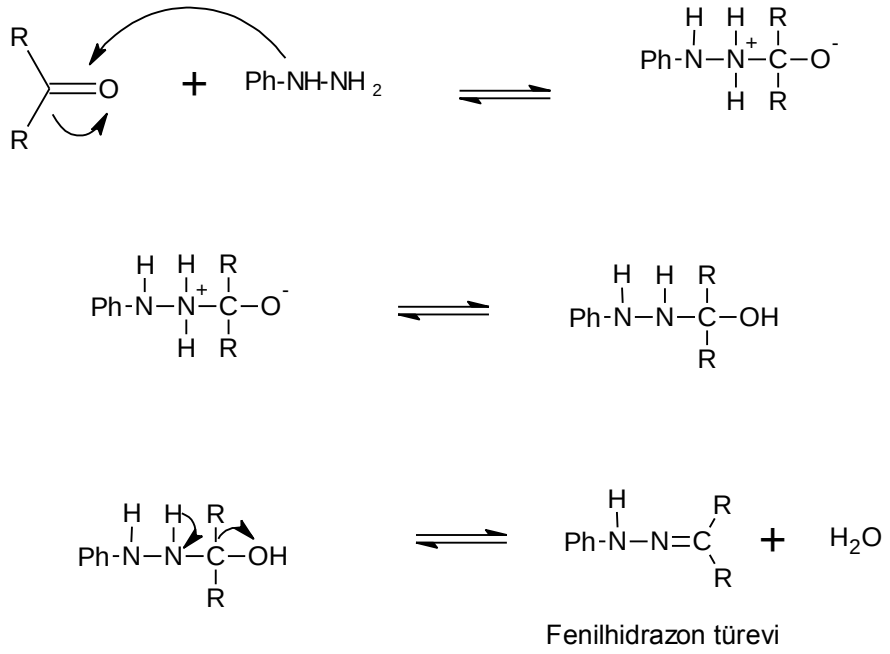
Amin türevi olan hidrazinin aldehit veya ketonlorla vermiş olduğu reaksiyonlarda reaksiyona giren karbonil bileşiğinin mol sayısına bağlı olarak hidrazin ve azinler oluşmaktadır.





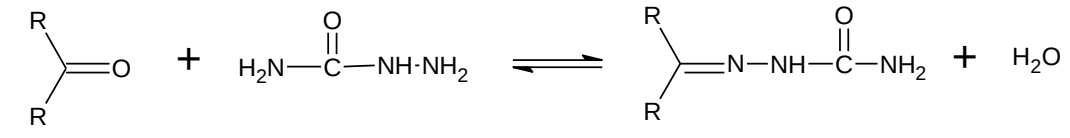
Azin

Bu türevler katı olduğundan, aldehit ve ketonların tanınmasında yararlıdır. Bütün mekanizmalar aynı olduğundan dolayı sadece fenilhidrazon türevi oluşumu mekanizması gösterilmiştir (Oskay 1983).

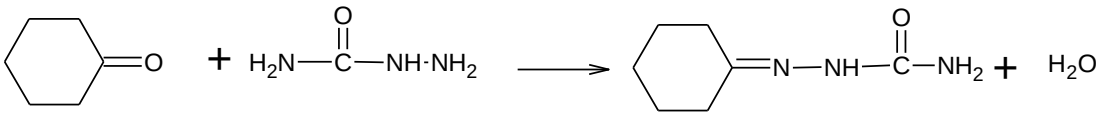


Fenilhidrazon türevi

Semikarbazit ve tiyosemikarbazitler karbonil bileşikleri ile yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Semikarbazonlar genellikle oksimler veya hidrazonlara karşılık gelenlerden daha kolay hidroliz meydana getirirler.

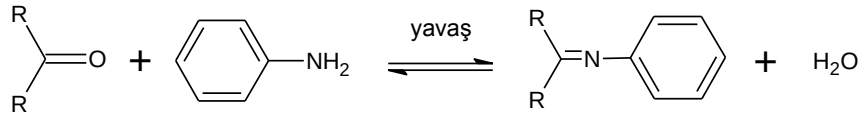


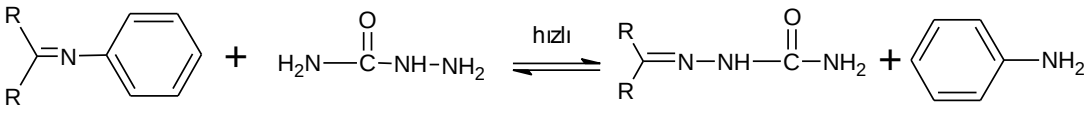
Semikarbazid Semikarbazon



Siklohekzanon Semikarbazid Siklohekzanonsemikarbazon

Ketonlar ve semikarbazitlerden semikarbazonların oluşumu anilin ile katalizlenmiştir. Bu yüzden mekanizma semikarbazonların normal genel asit katalizi ile oluşan mekanizmadan farklıdır. Bir anilin semikarbazit ile karşılıklı değişiminden sonra oluşmuştur.





Schiff bazları ile semikarbazitlerin reaksiyon hızları, semikarbazitlerin serbest karbonil grupları ile reaksiyon hızlarından daha fazladır. Bunun sebebi azometin gruplarının bulunduğu yapılar, ana karbonil gruplarından daha bazik olmasıdır.

Aldehit ve ketonların, 2,4-dinitrofenilhidrazin, semikarbazit, ve hidroksilamin ile reaksiyonları genelde aldehit ve ketonların tanınmasında kullanılmıştır. Bunların bileşikleri olan 2,4-dinitrofenilhidrazonlar, semikarbazonlar, ve oksimler keskin

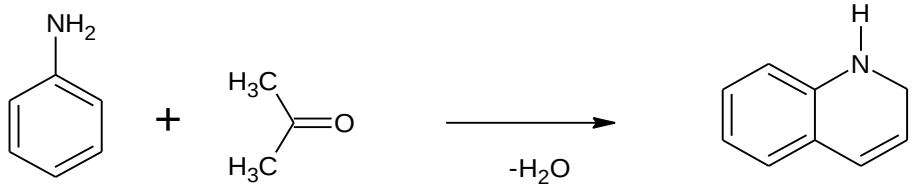
karakteristik erime noktaları gösteren katılardır. Aşağıdaki tabloda bunlara örnekler verilmiştir (Graham 1988; Solomons ve Fryhle, 2002).

Çizelge :1.2. Bazı Aldehit ve Ketonların Karakteristik Erime Noktaları

Aldehit veya Keton	2,4-dinitrofenil Hidrazon (^oC)	Semikarbozon (^oC)	Oksim (^oC)
Asetaldehit	168,5	162	46,5
Aseton	128	187*	61
Benzaldehit	237	222	35
o-Tolualdehit	195	208	49
m-Tolualdehit	211	204	60
p-Tolualdehit	233	234	79
Fenilasetaldehit	121	156	103

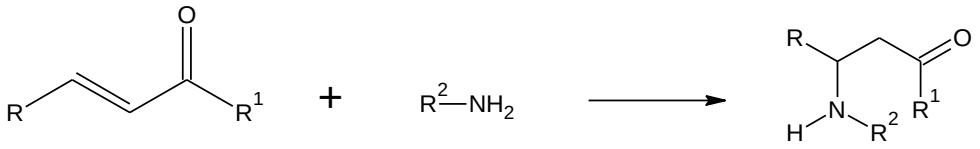
**: Bozunma*

Küçük moleküllü aldehitlerden oluşan Schiff bazları doymamış karakterli olduklarından polimerizasyona uğrar ve siklik dimer bileşiklerini meydana getirirler (Öztürk, 1998). Bu oluşuma örnek asetonun aromatik aminle sübstitüe dihidrokinolin vermesi gösterilebilir.



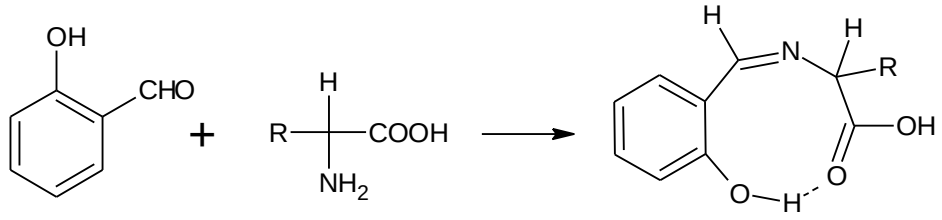
dihidronkinolin

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

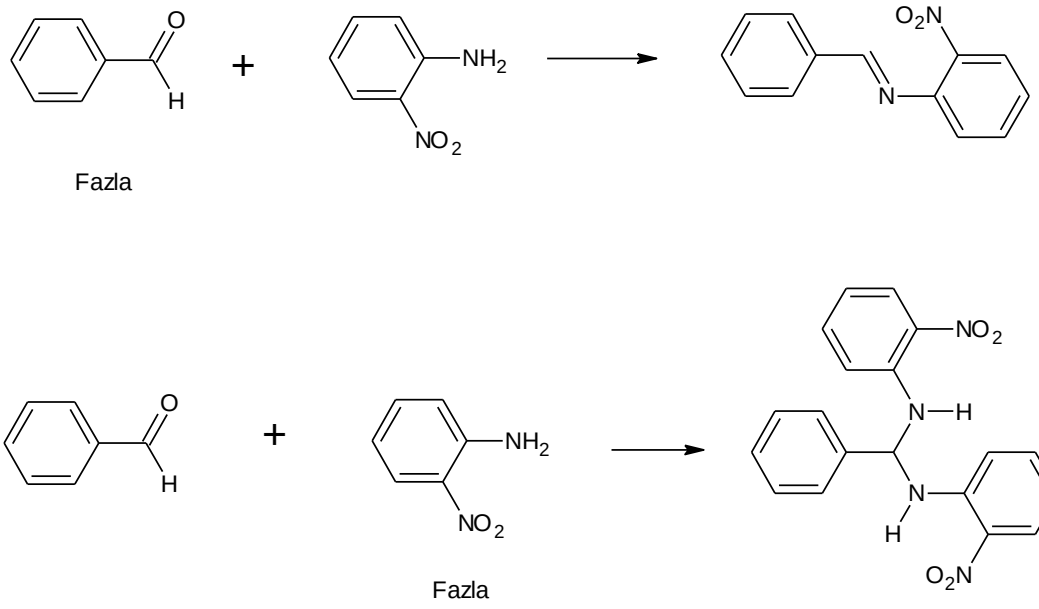


β–aminoketon

α-Amino asitlerin o-hidroksi benzaldehit veya benzer aldehitlerle verdikleri Schiff bazları şelatbağları nedeniyle kararlı olduğundan sentezlenebilmektedir (Gerngros ve Olcay, 1963).



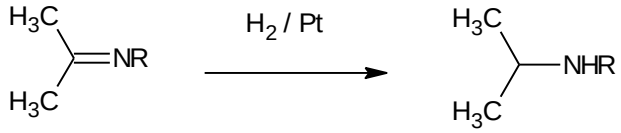
Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehit oranının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin o-nitroanilin ile fazla miktarda benzaldehitle ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelir. Aynı reaksiyon o-nitroanilinin fazlası ile yapıldığında Schiff bazı oluşmaz (Öztürk, 1998).



Şekil 1.2. o-Nitroanilinle benzaldehidin Schiff bazı oluşumuna aldehit oranının etkisi

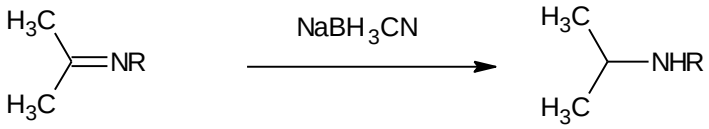
1.2.3. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

a) İmin bileşiklerinin nikel katalizörlüğünde hidrojen eklenmesi sonucu sekonder aminler oluşur.



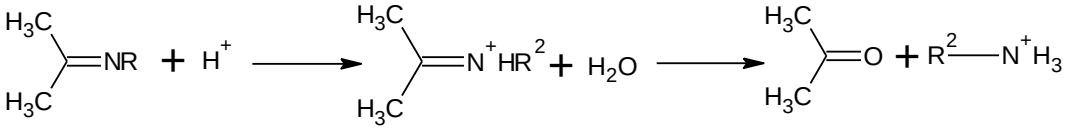
Şekil 1.3. İmin bileşiklerinden sekonder amin sentezi

b) İmin bileşiklerine metal hidrür olan siyanoborhidrür ($NaBH_3CN$) kullanınca imin indirgenir ve ikincil amin oluşur.



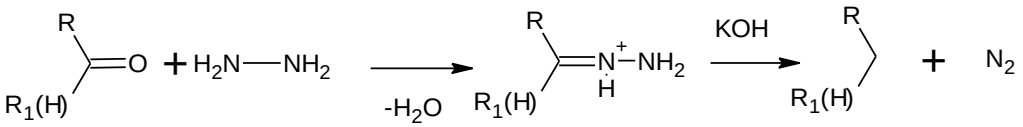
Şekil 1.4. İmin bileşiklerinde sekonder amin eldesi

c) Schiff bazları asidik ortamda hidroliz edildiklerinden karbonil grubu ve amonyum iyonunu oluşturular.



Şekil 1.5. Schiff bazlarının hidrolizi

d) Kishner indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve bir baz ile muamele edilerek yaklaşık 200^{o}C'ye ısıtılır. Reaksiyon sonunda bir alkan ve azot gazı oluşur.



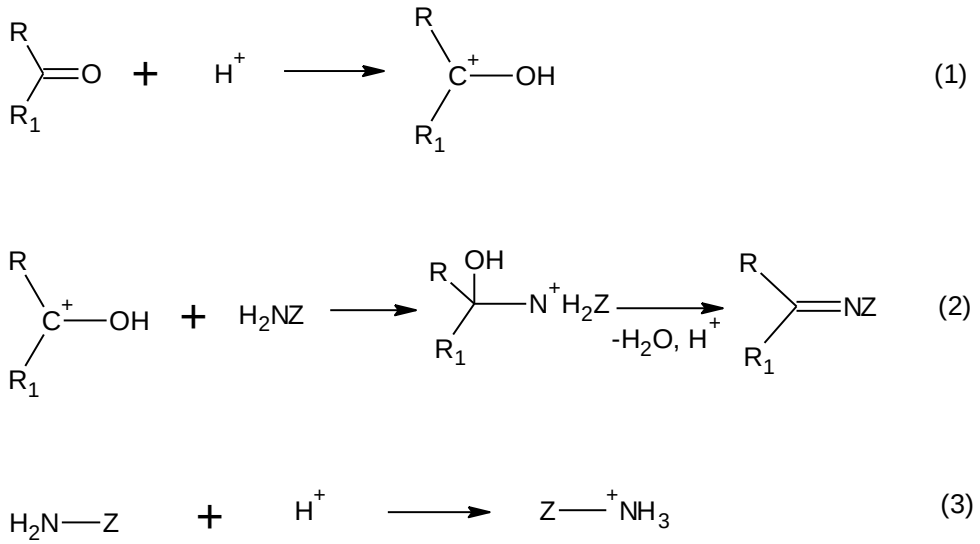
Şekil 1.6. Kishner indirgenmesi

1.2.4. Schiff Bazlarının Geometrik İzomeri

Karbon-azot çift bağı etrafındaki dönmenin karbon- karbon çift bağındakine göre kolay olması, stereoizomerlerin birbirine dönüşmesini sağlar. Bunun nedeni ise; daha elektro negatif olan azotun azometin bağında polarizasyona yol açmasıdır. Fakat Schiff bazlarının stereoizomerlerinin aralarında çok az enerji farkı olması nedeniyle birçok istisna olması dışında izole edebilmek oldukça zorlaşır. Eğer azometin grubundaki azot atomunda elektron salıcı bir grup var ise (oksimler ve hidrazonlardaki gibi) elektronegatif grubun azot atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesi, polarizasyonun azalmasına ve bu nedenle kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Bir diğer deyişle azot atomunda elektronegatif bir grubun bulunması azometin bağı (C=N) etrafındaki dönmeyi zorlaştırır (Bıçak, 1980).

1.2.5. Schiff Bazlarına pH'ın Etkisi

Kondensasyon reaksiyonların mekanizması katılma–ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH'a bağlılığını gösteren mekanizma Şekil 1.7'de gösterilmiştir.



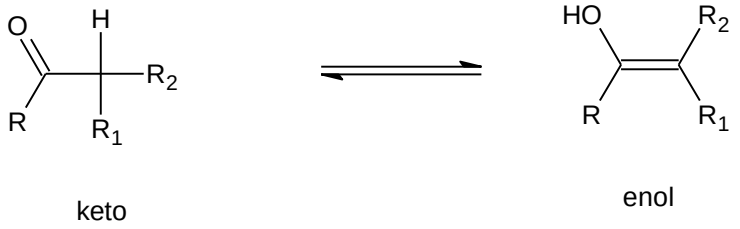
Şekil 1.7. Kondensasyon reaksiyonlarının pH'a bağlılığını gösteren mekanizma

Reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır; ancak aşırısından kaçınmak gerektiği (3) numaralı reaksiyonda görülmektedir. Çünkü nükleofile proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşur. Böyle olursa azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder ve ortaklanmamış elektron çifti olmadığı için azot karbonil karbonuna bağlanmaz. Bu grup nükleofilik özellik göstermez. İyi sonuç alabilmek ancak zayıf asitlerle olur. Çünkü zayıf asitlerle reaksiyonda karbokatyon oluşur ve oluşan karbonil grubunun elektrofil gücü artar (pH = 3-4'de çalışılmalıdır).

1.2.6. Schiff Bazlarının Tautomerisi

Schiff bazlarının tautomerik formlarından bahsetmeden önce karbonil bileşiklerinin tautomerik formlarını tanımlamak gerekir. Karbonil bileşiklerinde α-hidrojeni taşıyan karbonil bileşikleri, tautomerler adıyla bilinen iki yapıda bulunabilirler. Tautomer, birbirine dönüşebilen özel bir yapı izomeridir. İki yapının birbirlerine göre farkları yalnızca çift bağın ve α-hidrojeninin yerinden kaynaklanır. Basit bir ketonun iki tautomeri mevcuttur. Bunlar *enol ve keto* tautomerlerdir. Karbonil bileşiğinin bilinen yapısı, aynı zamanda onun keto tautomeridir. Vinil alkol yapısında olan enol (-en + -ol) tautomeri ise alfa karbonundan asidik bir hidrojenin karbonil oksijenine geçmesi ile oluşur. Bir hidrojen atomu farklı yerde bulunduğu için, iki tautomer

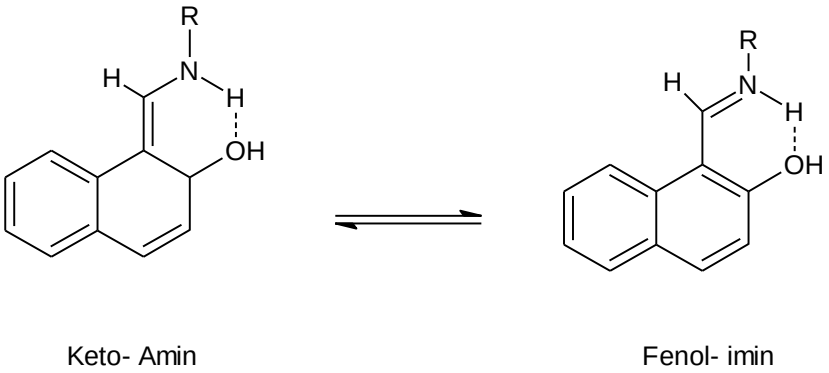
birbirinin rezonans yapıları değildir. Bunlar dengede bulunan iki farklı yapıdır (Yılmaz, 2003).



Şekil 1. 8. Schiff bazlarının tautomerisi

Saf bir sıvı içinde enol'e göre keto şeklinin bağıl çokluğu, IR ya da NMR spektoskopisi yardımıyla ölçülebilir basit aldehit ve ketonların çoğu özellikle keto şeklinde bulunur.

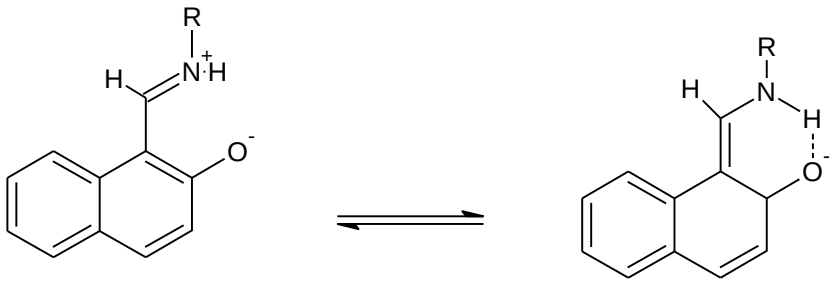
Orto pozisyonunda hidroksi grup içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki adet tautomerik form mevcuttur (Şekil-1.5). Bu iki tautomerik formun varlığı ^{13}C-NMR ^{1}H-NMR, UV spektroskopik yöntemleri ve X-ışınları kristallografisi yöntemi ile (Kaitner, 1996) belirlenmiştir (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Keto-Amin ve Fenol-İmin tautomerisi

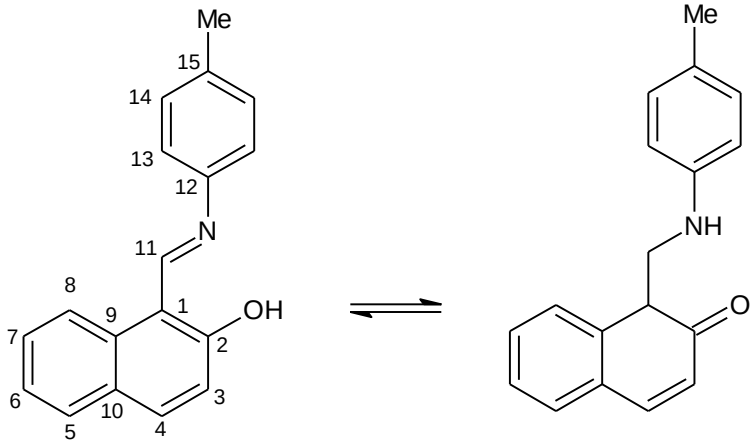
Bu bileşiklerde tautomerleşme ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1961 yılında 1-hidroksi naftaldimin bileşiklerinde gösterilmiştir (Dudek, Holm, 1971). Daha sonraki 2-hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik (a: R= Amonyak, b: R= Metil amin, c: R= Fenil amin) aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında yapılan

çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın formunun kloroform gibi polar çözücülerde keto, apolar çözücülerde ise fenol formunun olduğu UV ve ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemleri ile bulunmuştur (Dudek, 1964; Dudek, 1966). Keto formunun polar çözücülerde baskın form olduğu, polar çözücüde alınan UV spektrumunda 400 nm'den büyük dalga boylarında yeni bir absorpsiyon bandının oluşması ile gözlenmiştir (Parashar, ve ark 1988). 1-(N-fenilformimidol)-2-naftol bileşiğinin mutlak alkolde alınan UV spektrumunda 430-480 nm arasında absorpsiyon bandı gözlenmiş, siklohekzanda alınan UV spektrumunda ise 430-480 nm arasındaki bandın kaybolduğu ve 350-400 nm arasında yeni bir absorpsiyon bandının oluştuğu tespit edilmiştir (Dudek, 1966). Tautomerleşme sonucu, naftalin halkasından birisinin aromatikliğini kaybetmesi, rezonans enerjisini 80-90 kJ/mol kadar azaltır (Şekil 1. 10) (Greenwod, 1984)



Sekil 1. 10. Schiff bazlarının tauotomerleşme sonucu rezonans kararlılığı

Keto-amin, fenol-imin tautomerleşmesine çözücünün ve sıcaklığın etkisi, p-metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan Schiff bazında UV ve ^{1}H-NMR yöntemleri ile bulunan oranları, (Çizelge 1.3) ^{13}C-NMR kimyasal kaymaları ise Çizelge 1.4'de verilmiştir) (Greenwod, 1984).



Şekil 1.11. p-Metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan Schiff bazının tautomerleşmesi.

Çizelge 1. 3. Çeşitli çözücülerdeki p-metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan Schiff bazının ^{1J}NH ve ^{3J}CH-NH(Hz) değerleri (298 K).

Çözücü	^{1J}NH	^{3J}CH-NH(Hz)	% Keto-amin	
DMSO-d_6	-	-	-	-
$CDCl_3$	35,5	4,49	39	39
CD_3CN	27,3	3,50	30	32
Aseton-d_6	22,6	2,70	23	-
Benzen-d_6	16,9	1,65	14	17
Siklohekzan	-	-	-	6

Çizelge 1.4. p-Metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan Schiff bazının değişik çözücülerde ^{13}C kimyasal kaymaları.

	$CDCl_3$	DMSO-d_6	$CDCN_3$	Aseton-d_6	Benzen-d_6
C1	108,6	108,5	109,7	109,9	109,6
C2	170,8	170,9	170,2	198,9	167,3
C3	118,7	120,4	120,7	120,7	119,6
C4	136,5	136,8	137,1	136,7	135,7
C5	127,9	128,1	128,9	128,8	127,8
C6	123,3	123,5	124,4	124,2	123,4
C7	129,3	129,1	130,0	129,9	129,5
C8	122,5	122,4	122,7	122,1	121,4
C9	133,2	133,3	134,3	134,3	133,6
C10	127,1	126,7	128,0	128,3	127,9
C11	153,3	154,7	156,6	156,8	156,0
C12	142,2	141,2	143,7	144,4	144,8
C13	119,9	120,4	121,4	121,4	120,9
C14	130,2	130,2	131,0	130,9	130,2
C15	136,4	136,1	137,7	137,3	136,3
Me	20,9	20,7	21,0	21,0	20,9

Çizelge 1.5. Ekstrapole edilmiş kimyasal kaymalar (ppm)

	C2	C11	C12
Keto-amin	174,5	149,9	136,6
Fenol-imin	167,3	168,1	146,4

^{13}C-NMR spektrum verilerindeki özellikle C2, C11 ve C12 deki 7,2, 18,3 ve 9,8 ppm'lik kaymalar tautomerleşmeden kaynaklanmaktadır. İki tautomerik form arasındaki enerji farkı oldukça az bulunmuştur (Çizelge 1.5). Keto-amin ve fenol-imin tautomerleşmesi sıcaklığa da bağlıdır. 213 K ile 273 K arasında $CDCl_3$

çözeltisinde yapılan ^{1}H-NMR çalışmasında iki form arasındaki ΔH^{0}=12,3 kj.mol^{-1} bulunmuştur ve keto-amin formu daha kararlıdır.

^{3J}CH-NH değeri keto-amin formu için ekstrapole edildiğinde 11,6 Hz ölçülmüş ve kuvvetli hidrojen bağının etkisi ile iki protonun trans pozisyonunda olduğu anlaşılmıştır (Greenwod, 1984).

1.2.7. Hidrojen Bağı

Orto pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H-----N veya O-----H-N) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı; sübstitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehitin türüne bağlıdır.

Salisilaldimin komplekslerinin X-ışınları kristallografisi ile yapılarının aydınlatılması konusunda pek çok çalışma yapılmasına rağmen serbest ligandları oldukça az çalışılmıştır. Benzer bileşik olan 2-hidroksi-1-naftaldimin bileşiklerinde yapılan çalışmalarda (Hökelek, 1995) çok kuvvetli O-----H-N şeklinde (Bağ uzunluğu 1,936 A^{o}) hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak bileşik keto formuna kaymaktadır. Enol-imin formunda C-O bağının uzunluğu 1,362 A^{o} iken keto-amin formunda C=O bağının uzunluğu 1,222 A^{o} bulunmuştur. Ayrıca bu etkiden dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı görülmüştür.

Hidrojen bağının varlığı IR, ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemleri ile de bulunmuştur. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm^{-1} de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300 cm^{-1} arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir (Freedman, 1961).

Schiff bazlarındaki O-H-----N hidrojen bağının varlığı, orto sübstitüe OH grubu bulunduran ve bulundurmayan bir seri Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ile baziklikleri karşılaştırılarak bulunmuştur (Gündüz, 1991). Bu seride

orto hidroksi aromatik aldehit ve orto hidroksi aromatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında hidrojen bağının iki OH grubu arasında O-H-----O şeklinde olduğu ve OH grubu bulundurmayan Schiff bazları ile aynı veya yakın bazik özelliğe sahip olduğu görülmüştür. O-H-----N hidrojen bağı oluşturan tek OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise yarı nötralizasyon potansiyel değerinin büyüdüğü yani iki OH grubu bulunduran ve hiç bulundurmayan Schiff bazlarına göre bazlık kuvvetinin azaldığı gözlenmiştir.

Molekül içi hidrojen bağının oluşmasıyla beşli ya da altılı halka oluşmaktadır. Altılı halkanın, beşli olana göre daha sağlam olduğu sonucu spektroskopik olarak bulunmuştur (Garnovskii, 1993).

1.2.8. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Schiff bazlarının kullanım sahası oldukça geniştir. Schiff bazları, bazı ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetik, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerinde çok çalışılan bileşiklerdirler (Helmut, 1976; Mertzler, 1980).

Ayrıca salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin kondensasyonundan oluşan N-R ve N-Ar salisilidenaminler çok komplike bir sistem olan pridoksal ve B_1 vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı bir modeldir (Murty ve Reddy, 1981).

Kemoterapik özellik göstermesi sebebiyle Schiff bazlarının ilaç sanayinde ve endüstride kullanım alanının olduğu bilinmektedir. Özellikleri arasında en çok önemli olanı biyolojik sistemlerdeki aktiviteleri olduğu söylenebilir. Ayrıca bu Schiff bazlarının çok geniş farmokolojik aktiviteye sahip oldukları bilinmektedir. (Öztürk, 1998; Ansell, 1982).

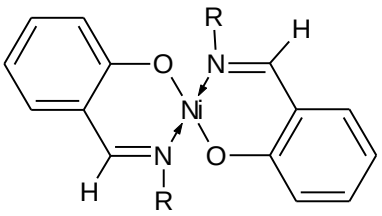
Schiff bazları, genelde saydam ve katı formdadır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde de kullanım alanı bulmuştur. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de önemli yere sahip maddelerdir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, antitümör aktivitesi gibi özeliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önemli bir yer teşkil etmektedir (Burger,1973; Erduran ve vd., G.,1997).

Bunların dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak da kullanılabilmektedir. Schiff bazları kesin erime noktasına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metalle kompleks verebilme özellikleri nedeniyle metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadır. Ayrıca Schiff bazları fungisid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de yer almaktadır (Öztürk, 1998).

1.2.9. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Azometin bağındaki azot atomunun ortaklaşmamış elektron çifti taşıması, bu grubun elektron verici olmasına, yani bazik karakterde olmasına sebeb olur. Ligandlar, merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır (Dede, 2007). Böylece Lewis bazı durumundaki azometin grubu bu ortaklaşmamış bir çift elektronunu metale vererek kompleks oluştururlar.

Azometin grubunun bazik olması, ortaklaşmamış elektronların metal iyonları ile koordinasyona girerek kararlı bir yapının oluşması için yeterli değildir. Bu nedenle azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturması için, molekülde hidrojen atomunun kolayca uzaklaşabildiği ilave bir fonksiyonel grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Örneğin; fenolik OH grubu gibi. Böylece oluşan beşli veya altılı kararlı şelat halkaları olabilmektedir (Demirhan, ve vd, 1997). Bunlara en iyi örnek salisilaldoksim kompleksleridir ve bu kompleksler suda çok az çözünür.



Şekil 1. 12 Salisilaldoksim kompleksi

Bu tür bileşiklerin iki değerlikli metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin yapıları karadüzlem veya tetrahedraldir. Bu yalnızca metal iyonunun karakteriyle değil, aynı zamanda azot atomundaki sübstitüentlerin karakterleri ile de ilişkilidir.

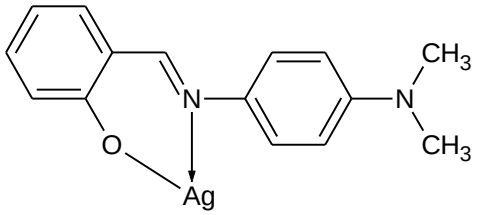
Bu komplekslerin yapılarının tayini için en kullanışlı ve verimli metod manyetik süsseptibilitesinin ölçümüdür. Ni^{2+}, Pd^{2+} , Pt^{2+} iyonları d orbitallerinde 8 elektrona sahiptirler (Ni^{2+} : [Ar] $3d^8 4s^0 4p^0$). Bu iyonların dörtlü koordinasyon yapmaları için iki ayrı olasılık söz konusudur. Bu iyonlar eğer dsp^2 hibrit orbitalleri ile koordinasyona girerse, böyle bir düzlem kare düzlem yapıda ve diyamanyetik olacaktır. İyonlar sp^3 hibrit orbitalleri ile koordinasyon oluştururlarsa tetrahedral yapıda ve paramanyetik bir kompleks meydana getirirler (Bıçak, 1980).

1.2.10. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması

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

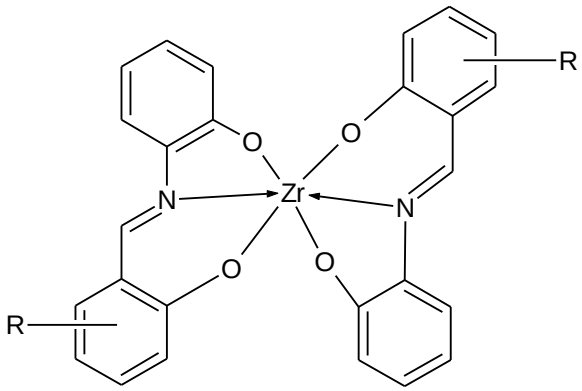
a) N-O Tipi Schiff Bazları

Salisilaldehit ile *p*-N,N'-dimetilanilinin oluşturduğu N-O tipindeki Schiff bazı iki dişlidir ve Ag^+ iyonu ile 1:1 kompleks oluşturur (Erk ve Baran, 1990).



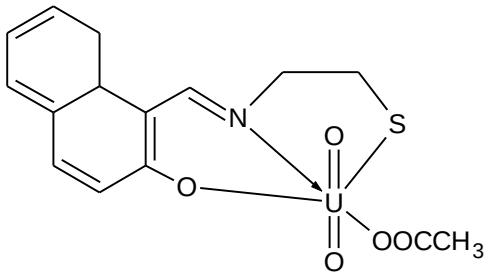
b) O-N-O Tipi Schiff Bazları

o-Hidroksianilin ile salisilaldehitten türeyen Schiff bazı üç dişli koordinasyon özelliğindedir. Zirkonyum metali ile 2:1 oranında reaksiyon vererek kompleks oluşturur. Zirkonyum kompleksinin tahmin edilen geometrisi aşağıdadır (Nath ve Yadav, 1995).



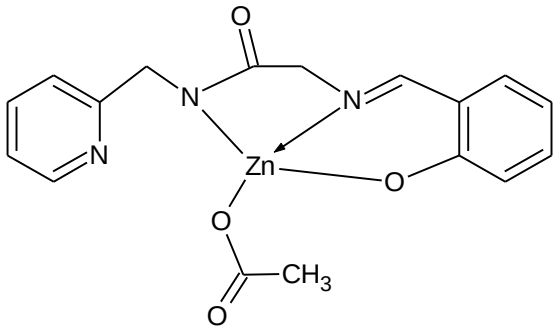
c) O-N-S Tipi Schiff Bazları

2-Hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoetantiyolden oluşan üç dişli ve dibazik özellik taşıyan Schiff bazı bu gruba örnek verilebilir (Syamal ve Singhal, 1981).



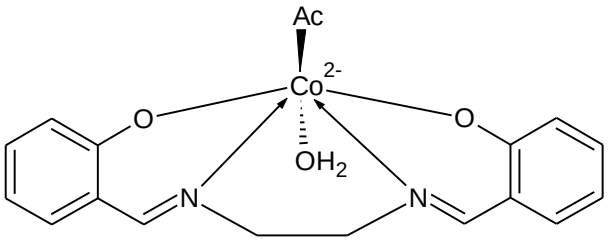
d) N-N-O Tipi Schiff Bazları

N-(glisil)-α-pikolilamin ile salisilaldehitten oluşan ürün N-(salisilideniminoaset)-α-pikolil bileşiğinin bir Zn^{2+} tuzu ile verdiği şelat, N-N-O tipi Schiff bazı komplekslerine örnektir (Yüksel ve Bekaroğlu 1982).



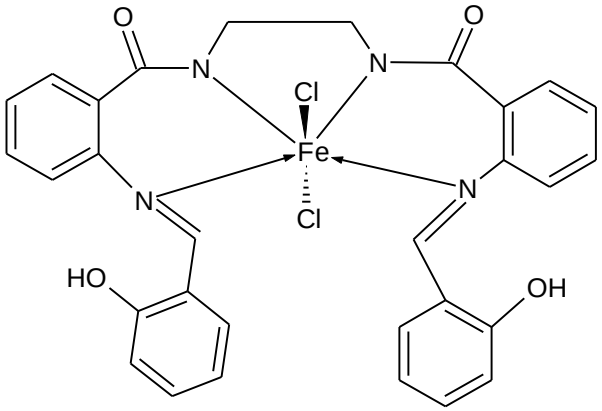
e) O-N-N-O Tipi Schiff Bazları

Sübstitüe salisilaldehitten türeyen Schiff bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi salen'dir. Etilendiamin ile salisilaldehitin kondensasyon ürünü olan salen, Co^{2+} ile asetohidrato-N,N'-etilenbis(salisilideniminato)kobalt(III) kompleksini verir. Bu bileşiklerin hemen hepsi dört dişli özellik gösterir ve d-elementleri dışındaki bazı metallerle de kompleksler oluşturabilir (Fontaine vd., 1994).



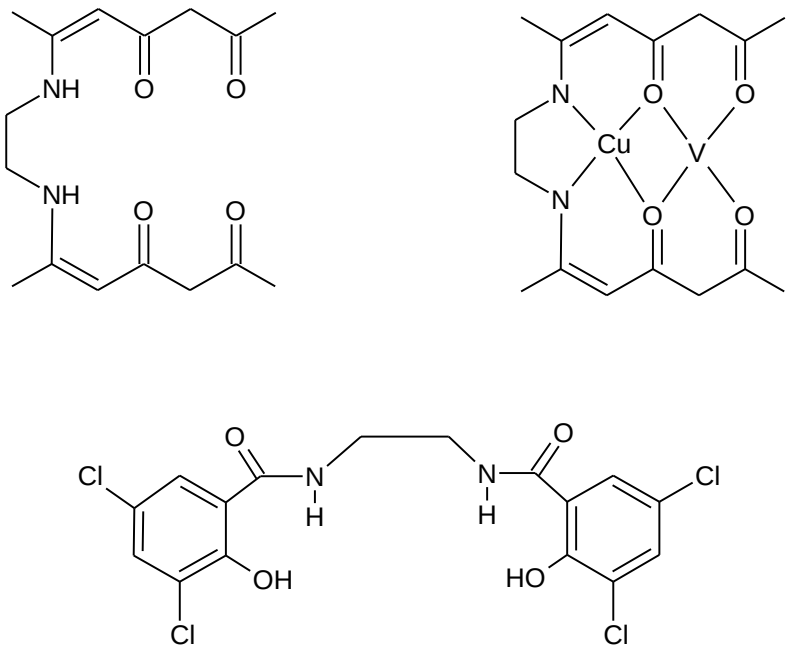
f) N-N-N-N Tipi Schiff Bazları

Bu gruba N,N'-bis(2-aminobenzoil)etilendiamin ile salisilaldehitten olusan N,N'-bis(2-salisilideniminobenzoil)etilendiamin'in Fe^{2+} kompleksi örnek olarak verilebilir (Okur ve Bekaroğlu, 1981).



g) Compartmental Türündeki Schiff Bazları

Ayrıca Schiff baz ligandları Mn(II)-Mn(II) ya da Mn(II)-Mn(III) metalleri gibi iki metali bir arada tutabilirler. Metalleri yan yana tutabilen ligand çeşitleri "Compartmental" olarak adlandırılır (Sekil 1.13). Bu tip ligandlar 1,3,5-triketonların α , ω-etilendiaminlerle kondensasyonu sonucu elde edilebilir (Koç, 2006).



Şekil 1.13. Metalleri yan yana tutabilen "Compartmental" ligand çesitleri

1.2.11. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları

Bir merkezi atomun, ligand adı verilen degişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe koordinasyon bileşiği veya kompleks adı verilir. Kompleksler; ligandın türüne, verici atomların sayısına, ligand ile metal tuzunun molar oranlarına bağlı olarak çeşitli yapı ve farklılıklarda elde edilmesi mümkündür. Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak Schiff bazları kullanılmış ve bu konuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil sektöründe boyarmadde olarak kullanılmaktadır (Serin, 1980).

Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovil vd., 1982; West ve Pannell, 1989). Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında (Singh ve Rana, 1986), bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak (Trafder ve Miah, 1986) kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım

alanında, polimer teknolojisinde polimerler için antistatik madde olarak (Allan vd., 1992) ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak sanayinde, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde (Öztürk, 1998) ve daha birçok sanayi dalında kullanılırlar.

Bazı geçiş metallerinin nükleolitik aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir. Bu redoks aktif bileşikler, fizyolojik pH ve sıcaklıkta DNA moleküllerinin fosfodiester iskeletini kırmaktadırlar (Sigman vd., 1979; McLachlan vd., 1996).

Cu(II) kompleksleri biyolojik aktivite bakımından oldukça önemlidir ve antitümör, antiviral ve antiinflamatuar ajanları olarak bilinmektedirler. Özellikle Schiff bazı ligandlarından oluşturulan Cu(II) kompleksleri, biyolojik bakır sistemlerinin fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesinde önemli model bileşikler olmuşlardır (Reddy ve Reddy, 2000).

1,10-Fenantrolin'in Cu(II) kompleksi etkili bir şekilde nükleolitik aktivite gösteren ilk sentetik geçiş metal kompleksidir (Pope ve Sigman, 1984). Bleomisin (Kane ve Hecht, 1994), pirol (Borah vd., 1998), tiyoeter (Dülger vd., 2000), oksim (Sağlam vd., 2002), peptit (Garcia vd., 2003), imidazol (Gonzalez-Alvarez vd., 2002), gibi bazı ligandların da bakır kompleksleri DNA-yarıcı aktivite göstermektedirler.

Biyolojik sistemlerde de koordinasyon bileşikleri çok büyük öneme sahiptir. Hemoglobin ve klorofil bunun tipik birer örnekleridir. Bilindiği gibi hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmesindeki fonksiyonları hayati derecede önemlidir. Hemoglobin Fe(II) iyonunun porfirin ile yaptığı bir komplekstir (Keskin, 1975). Bu yapılarda metal, pirol halka sistemine bağlanarak kompleks bir yapı oluşturmuştur. Miyoglobin, ftalosiyanin ve B_{12} vitamini de benzer öneme sahip koordinasyon bileşikleridir (Köksal, 1996).

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 (Çelebier, 2004). Bu doğrultuda yapılan çalışmalarda; o-vanilinin çeşitli alkil ve aromatik aminlerle oluşturduğu Schiff bazlarının ve rutenyum komplekslerinin, K.Natarajan ve arkadaşları tarafından (Natarajan, vd, 2002) 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**.** N.Kumar ve arkadaşları tarafından da (Kumar, Ramesh, 2004) aynı tür ligand ve komplekslerin, Escherichia Coli, Bacillus gibi bakterilere karşı antibakteriyel aktiviteleri incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda benzer şekilde hem ligandın hem de komplekslerin, bu tür bakterilerin olgunlaşmasını ve üremesini engellediği belirtilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Literatür Özeti

Lesslie ve Turner (1932), bifenil ile asetil klorür ve kloroasetil klorürden $AlCl_3$ katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4,4'-bis(kloroasetil)bifenil [$ClCH_2$-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-CH_2Cl] bileşiklerini elde etmişlerdir (Lesslie, M.S., Turner, E.E., 1932).

Long ve Henze (1941), bifenil bileşiklerinden $AlCl_3$ katalizörlüğünde asetil klorür ile Friedel-Crafts reaksiyonuna göre R-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-R ve R-CO-C_6H_4-C_6H_5 genel yapısındaki keton bileşiklerini sentezlemişlerdir (Long, L.M., Henze, H. R., 1941).

Lutz vd. (1947), difenilmetandan $AlCl_3$ katalizörlüğünde asetil klorür ile Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4,4-diasetildifenilmetan [CH_3-CO-C_6H_4-CH_2-C_6H_4 $COCH_3$] bileşiğini sentezlemişlerdir.

Serbest vd. (2001), 3-{2-[2-(2-hidroksiimino-1-metilpropilidenamino)etilamino]-etilimino}bütan-2-on oksimden yola çıkarak mono-, di- ve trinükleer bakır(II) dioksim komplekslerini elde etmişlerdir. Mononükleer bakır(II), homo-di-, trinükleer bakır(II) ve hetero-dinükleer bakır(II)-mangan(II) komplekslerini incelemişlerdir. Bu çalışmaya benzer bazı çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda Cu(II)-Ni(II) kompleksleri ve özellikleri incelenmiştir (Serbest, K., vd. 2001).

Karipcin vd. (2002), difenilmetandan çıkarak benzer bir çalışma yapmışlardır. Difenilmetan ile asetil klorürden, 4,4'-bis(kloroasetil)difenilmetan ve 4,4'-metilenbis(fenilglioksihidroksimoil klorür) elde ederek, bunun 4,4' bis(alkilaminoisonitrosoasetil) difenilmetan ligandlarını ve bu ligandların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlemişlerdir.

Kiani vd. (2002), oksim ve Shiff bazı grupları içeren ligandlar ve bunların mononükleer Cu(II) komplekslerini sentezlemiş ve kristal yapısını aydınlatmışlardır. Sonuç yapının dimer şeklinde ve kare piramidal olduğunu tespit etmişlerdir (Kiani, S., 2002).

Casellato vd. (2004), çeşitli halkalı Schiff bazı kompleksleri ve bunların mononükleer, homo ve heterodinükleer [(Cu(II), Ni(II) ve Co(II)] komplekslerini sentezlemişler ve özelliklerini incelemişlerdir. Zhan ve Yuan (1999), çeşitli makrohalkalı heteronükleer kompleksler sentezlemişler ve elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. Bu tür bileşikler ile ilgili başka çalışma da Mohanta vd. (1998) tarafından yapılmıştır (Casellato, U., 2004, Mohanta, S.,1998, Zhan, S., 1999).

Karipcin vd. (2007), $AlCl_3$ varlığında bifenili asetil klorür ile etkileştirerek 4-asetilbifenili sentezlemiş daha sonra ise bu bileşiği bazik ortamda alkilnitrit ile etkileştirerek 4-isonitrosoasetilbifenili elde etmişler ancak bileşikte amin ile yerdeğiştirecek klor olmadığı için 4-(alkilaminoisonitrosoasetil)bifenilleri elde edememişlerdir. 4-İsonitrosoasetilbifenilin etil alkollü ortamda 1,3-propandiamin ile reaksiyonu sonucu yeni bir Schiff bazı oluşturulup, bu Schiff bazının homotrinükleer Cu(II) kompleksi sentezlenmiş, elementel analiz, manyetik süsseptibilite, iletkenlik ve spektroskopik ölçümlerle karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen homotrinükleer Cu(II) kompleksinin optiksel absorpsiyon çalışmaları da gerçekleştirilmiştir (Karipcin, F., Dede, B., ve vd. 2007).

Pascu vd. (2004), 2,6-diformil-4-metil-fenol ve bazı diaminlerin kondensasyon reaksiyonuyla çeşitli Schiff bazı ligandları ve bunların dinükleer Cu(II) ve Cu(II)-Zn(II) komplekslerini sentezlemişler ve komplekslerin kristal yapısını incelemişlerdir (Pascu, M., ve vd 2004).

Bazı komplekslerin DNA'ya etkisi, bazı bakterilere karşı biyolojik aktivitesi ile ilgili çalışmalar çeşitli ilaçların sentezi ve bazı hastalıkların tedavisi açısından önemlidir. Özellikle dinükleer Cu(II) kompleksleri ile bu tür çalışmalar bulunmaktadır. Ayrıca

heteronükleer komplekslerle ilgili araştırmalar da iyi sonuçlar vermektedir. Schiff bazlarının polinükleer komplekslerinin biyokimyasal özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Sağlam vd., 2002 ve 2004; Mathur ve Tabassum, 2006).

Farklı ligandlar ile dinükleer Cu(II) kompleksleri sentezi, kristal yapısı, spektroskopik, manyetik özellikleri ve DNA ya etkileri ya da bazı bakterilere karşı biyolojik aktiviteleri ile ilgili daha başka çalışmalar da bulunmaktadır (Dominguez-Vera vd., 1998; You ve Zhu 2004; Xu vd., 2005; Peralta vd., 2006; Wang ve Zheng, 2007; Chu ve Huang, 2007).

Karipcin ve Arabalı (2006), $AlCl_3$ varlığında bifenili kloroasetil klorür ile etkileştirerek 4-(kloroasetil)bifenili sentezlemiş daha sonra ise bu bileşiği asidik ortamda alkilnitrit ile etkileştirerek 4-bifenilhidroksimoil klorürü elde etmişlerdir. 4-Bifenilhidroksimoil klorürün etil alkollü ortamda dört farklı aminle (p-toluidin, p-kloroanilin, pirolidin, ve 4-aminoasetofenon) reaksiyonu sonucu 4-(alkilaminoisonitrosoasetil)bifeniller (ketoksimler) sentezlenmiş ve bu ketoksimlerin Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II) ve Zn(II) kompleksleri izole edilmiştir. (Karipcin, F. ve Arabalı, F., 2006)

Schiff bazı veya farklı ligandlarla sentezlenmiş heteronükleer komplekslerin (Cu(II)-Cu(II), Cu(II)-Zn(II), Cu(II)-Mn(II) vb.) sentezi, çeşitli özellikleri ve karakterizasyonu ile ilgili farklı çalışmalar bulunmaktadır (Mukhopadhyay vd., 1998; Sanmartin vd., 2000; Liu vd., 2006).

Dede ve arkadaşları 2008 yılında Schiff bazı içeren homo ve heterodinükleer Cu(II) kompleksleri sentezlemiş, bu komplekslerin herbirinin H_2O_2' nin parçalanmasında göstermiş oldukları katalitik aktivitelerini incelemiştir. Ayrıca bu ligandların geçiş metallerine karşı göstermiş oldukları ekstraksiyon özellikleri incelenmiş, ve sulu ortamdan en iyi Cu(II) iyonunu uzaklaştırabildiği bulmuşlardır (Dede vd., 2008).

Sönmez, M., (2009): {1-[(2-hidroksi-naftalin-1-ilmetilen)-amino]-4-fenil-2-tiokso-1,2-dihidro-pirimidin-5-il}-fenil-metanon, bileşiğini sentezlemişler ve bu ligandın Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), ve Cd(II) asetat tuzları ile komplekslerini hazırlamışlar. Ligand ve komplekslerin yapılarını, elementel analiz, IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, API-ES, UV-Vis, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Elementel analiz ve manyetik süsseptibilite ölçümleri sonucunda metal komplekslerinin oktahedral ve karedüzlem yapıda olduklarını bulmuşlardır (Sönmez, M., 2009).

Dede ve arkadaşları, 2009 yılında yeni dimin-dioksim ligandı içeren homo ve heterodinükleer bakır kompleksleri sentezlemiş ve bu sentezlenen bileşiklerle katalitik aktivite, DNA'nın bölünmesi ve solvent ekstraksiyon çalışmaları yapmışlardır. Cu(II) iyonunun diğer geçiş metallerine göre daha etkili bir şekilde ligandlara tutunduğu bulunmuştur (Dede vd., 2009).

Carfagna ve ark 1987 yılında, salisilaldehit'in 4-konumundaki hidroksi grubuna alifatik veya aromatik alkil gruplarını bağlayarak aldehit ve keton türevlerini sentezlemişler. Bunları sübstitüe alifatik ve aromatik uzun zincirli primer aminler ile etkleştirerek imin bileşiklerini elde etmişler, bunların polimerik Cu(II) komplekslerini hazırlamışlar ve kantitatif analiz ile bakır miktarını belirlemişlerdir (Carfagna ve vd., 1987).

3-Karboksi-5-metil-salisilidenanilin bileşiğinin ne tür molekül içi hidrojen bağı (OH---N), (O---HN^{+}) yaptığını ve dötoro-kloroformda hangi tautomerik formun baskın olduğunu belirlemek için ^{1}H ve ^{15}N-NMR tekniklerini kullanmışlardır (Golubev ve vd.,2007).

Glisilglisin ve o-ftalaldehit, bileşiklerinin kondensasyonu ile oktadentat N_4O_4 tipi yeni bir Schiff bazı ligandı sentezlemişler ve bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Pd(II) komplekslerini hazırlamışlar. Ligand ve komplekslerin yapılarını, elementel analiz, kondüktometri ölçümleri, manyetik moment, IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ESR,

elektronik spektroskopisi ve TGA ölçümü yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Ayrıca bileşiklerin antibakteriyel aktivitelerine bakmışlardır (Geeta ve ark., 2010).

2-Amino-3-formilkoman ile (R)-2-amino-2-feniletanol, bileşiklerinin kondensasyonu ile yeni bir Schiff bazı ligandı sentezlemişler ve bu ligandın Cu(II) ve Zn(II) komplekslerini hazırlamışlardır. Ligand ve komplekslerin yapılarını, elementel analiz, kondüktometri ölçümleri, manyetik moment, IR, elektronik spektroskopisi ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{31}P-NMR ve EPR ölçümü yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Ayrıca bileşiklerin DNA bağlanma çalışmalarını da yapmışlardır (Arjmand, F., 2011).

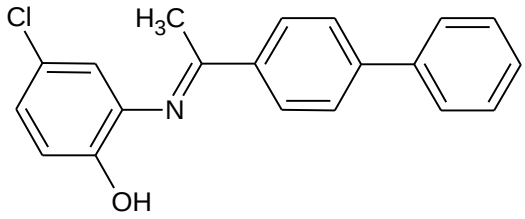
2.2. Çalışmanın Amacı

Son yüzyılda anorganik kimyanın en çok gelişen ve ilgi duyulan dalı şüphesiz koordinasyon kimyasıdır. Koordinasyon kimyasının gelişmesindeki en önemli etkenlerden biri Schiff bazları ve bunların göstermiş oldukları aktivitelerdir. Uzun yıllar boyunca çok çeşitli Schiff bazları sentezlenmiş, bunların metal kompleksleri yapılmıştır. Son yıllarda ise sentezlenen ligand ve komplekslerin farklı alanlarda göstermiş oldukları önemli aktiviteler incelenmiştir.

Bu çalışmada bifenilden ve difenilmetan'dan çıkılmak suretiyle literatürden yararlanarak Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4- asetilbifenil ve 4-asetildifenilmetan sentezlenmiştir. Elde edilen bu aromatik ketonlar sırası ile 2-amino-4-klorofenol ve 2-amino-4-metilfenol ile kondensasyon reaksiyonuna tabi tutularak literatürde kaydına rastlanmayan dört yeni ligand sentezlenmiş ve bunların mononükleer Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) kompleksleri elde edilmiştir.

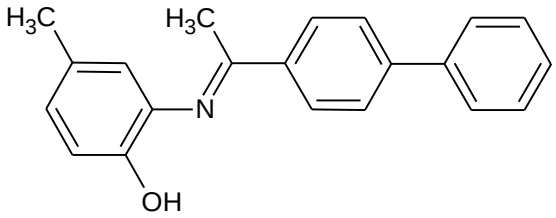
Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik süsseptibilite, molar iletkenlik, ^{1}H- ve ^{13}C-NMR, FT-IR, UV-Vis, ICP-OES, ve TG-DTG çalışmalarıyla aydınlatılmıştır.

Elde edilen Schiff bazlarının açık formülleri, molekül formülleri ve isimleri aşağıda verilmiştir.



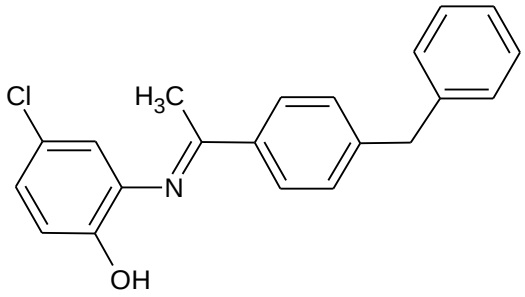
Molekül Formülü: $C_{20}H_{16}CINO$ (HL^1)

Şekil 2.1. 4-Klor-2-[1-(4-fenilfenil)etilidenamino]fenol



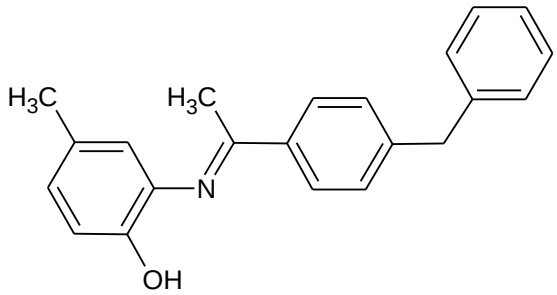
Molekül Formülü: $C_{21}H_{19}NO$ (HL^2)

Şekil 2.2. 4-Metil-2-[1-(4-fenilfenil)etilidenamino]fenol



Molekül Formülü:$C_{21}H_{18}CINO$ (HL^3)

Şekil 2.3. 2-[1-(4-Benzilfenil)etilidenamino]-4-klorfenol



Molekül Formülü:$C_{22}H_{21}NO$ (HL^4)

Şekil 2.4. 2-[1-(4-Benzilfenil)etilidenamino]-4-metilfenol

3. MATERYAL METOT

3.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich gibi firmalardan temin edilmiştir. Deneylerde bifenil, difenilmetan, $AlCl_3$, asetilklorür, izopentilnitrit, HCl, kloroform, karbondisülfür, 2-amino-4-klorofenol, 2-amino-4-metilfenol $CaCl_2$, etil alkol, metil alkol, diklorometan, H_2SO_4, NaCl, dietileter, hekzan, $NaHCO_3$, $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ kullanılmıştır. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddeler laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

3.2. Kullanılan Aletler

^1H- ve ^{13}C-NMR Spektrometresi: Bruker (300 MHz)
(Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü NMR Laboratuvarı-ANKARA)

IR Spektrofotometresi: Schimadzu IRPrestige-21 FT-IR
(SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ISPARTA)

Termal Analiz: Perkin Elmer TGA Termal Analiz Cihazı
(ODTÜ- Merkez Laboratuvarı-ANKARA)

Elementel Analiz: LECO CHNS-932
(SDÜ Deneysel ve Gözlemsel Ögrenci Arş. ve Uyg. Merkezi-ISPARTA)

Manyetik Susseptibilite: Sherwood Scientific MX1 Model Gouy Terazisi
(SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ISPARTA)

ICP-OES Spektrometresi: Perkin Elmer Optima 5300 DV ICP-OES
(SDÜ Deneysel ve Gözlemsel Ögrenci Arş. ve Uyg. Merkezi-ISPARTA)

İletkenlik Ölçümleri: Optic Ivymen System
(SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ISPARTA)

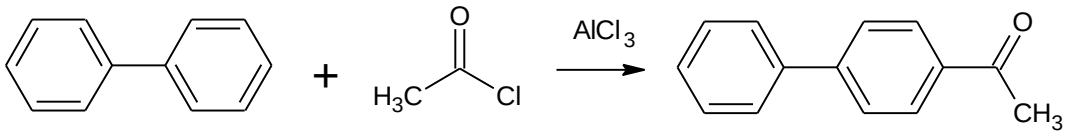
Erime Noktası Tayini: IA 9100 Electrothermal Digital Melting Point Apparatus
(SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ISPARTA)

UV-Vis Spektrofotometresi: PG T80+
(SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ISPARTA)

3.3. Deneysel Bölüm

3.3.1. Schiff Bazlarının Sentezi

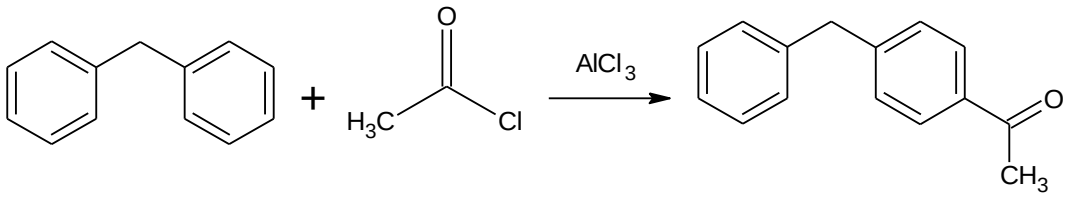
3.3.1.1. 4-Asetilbifenilin Sentezi



Bu madde literatürde belirtildiği gibi elde edilmiştir (Levin ve Hartung, 1942).

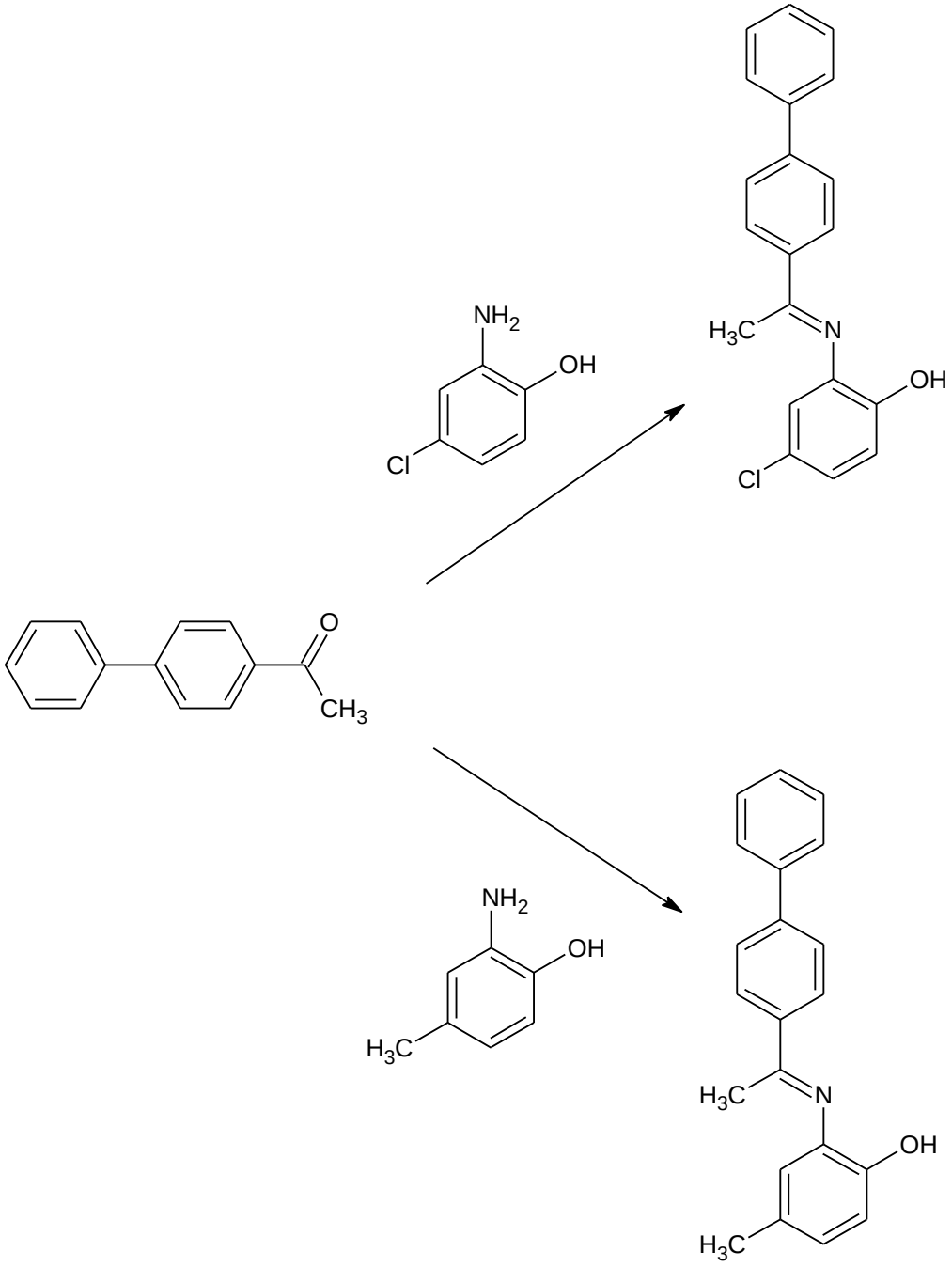
Üç boyunlu 250 mL'lik yuvarlak dipli bir balona 0,22 mol (29,33 g) $AlCl_3$ konulmuş; üzerine 0,2 mol (22,59 g; 15,93 mL) asetil klorürün 50 mL diklormetandaki çözeltisi ilave edilmiştir. Bu karışım, tuz-buz banyosunda -10^oC'ye soğutulmuş ve üzerine 40 mL diklormetanda çözünmüş 0,2 mol bifenil (30,84 g) 1-1,5 saatte damlatılmıştır. Bu sırada sıcaklığın -5^oC'nin üzerine çıkmamasına dikkat edildi. Bu işlemden sonra karıştırmaya 5-6 saat devam edilmiştir. Oluşan kiremit renkli karışım bir gece bekletilmiş, daha sonra 300 g buz ve 10 mL derişik HCl üzerine karıştırılarak azar azar ilave edilmiştir. Oluşan madde süzülmüş ve çökeleğe yeterince kloroform eklenerek ürünün organik faza geçmesi sağlanmıştır. Su ve organik faz ayrılıp, organik faz pH 5 oluncaya kadar % 1'lik $NaHCO_3$ çözeltisi ile yıkanmıştır. Daha sonra $CaCl_2$ ile kurutulmuş ve çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılmıştır. Elde edilen açık sarı renkli katı madde, etil alkolden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

3.3.1.2. 4-Asetildifenilmetan'ın Sentezi

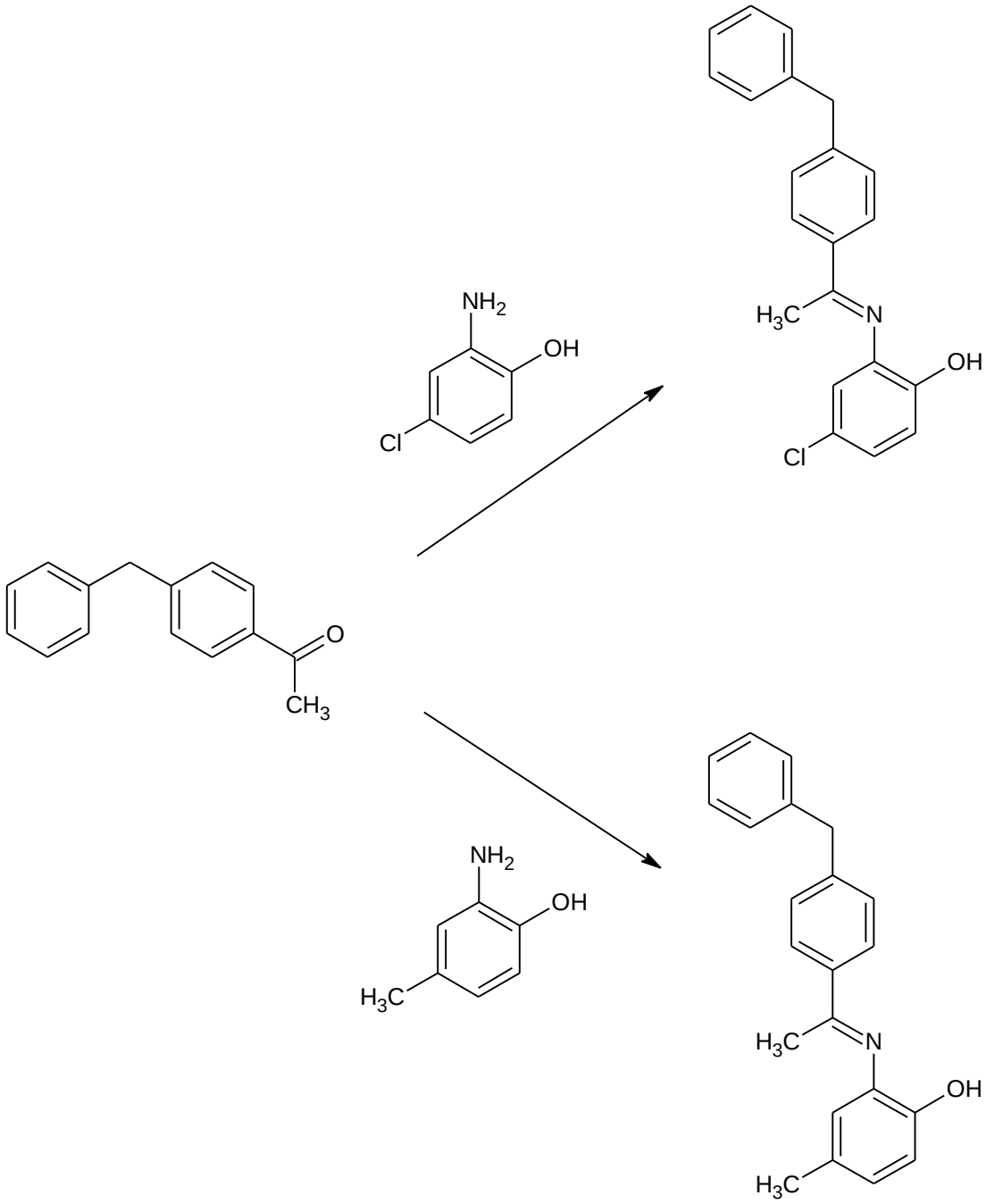


Üç boyunlu 250 mL'lik yuvarlak dipli bir balona 0,22 mol $AlCl_3$ (29,3g) 50-60 mL CS_2'de süspansiyon haline getirilir. Tuz-buz karışımında üçboyunlu balon ve geri soğutucu altında karştırılarak sıcaklık -10^oC' ye inmesi sağlanır. Üzerine CS_2'de çözünmüş 0,2 mol (33,65g) ve 0,2 mol asetil klorür (14,2 mL) karışımı damla hunisi yardımıyla damla damla 1-1,5 saatte eklenir. Sıcaklığın -5^oC'yi geçmemesine dikkat edilir. Damlatma işleminden sonra 3-4 saat soğutmadan karıştırmaya devam edilir. Oluşan kiremit renkli karışım bir gece bekletilmiş daha sonra 300 g buz ve 10 mL derişik HCl üzerine karıştırılarak azar azar ilave edilmiştir. Oluşan madde süzülmüş ve çökeleğe yeterince kloroform eklenerek ürünün organik faza geçmesi sağlanmıştır. Su ve organik faz ayrılıp, organik faz pH 5 oluncaya kadar % 1'lik $NaHCO_3$ çözeltisi ile yıkanmıştır. Daha sonra $CaCl_2$ ile kurutulmuş ve çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılmıştır. Elde edilen açık sarı renkli yoğun sıvı madde, etil alkolden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

3.3.2. Ligandların Sentezi



Şekil 3.1. HL^1 ve HL^2 Ligandlarının Sentezi



Şekil 3.2. HL^3 ve HL^4 Ligandlarının Sentezi

20 mmol 4-asetilbifenil veya 4-asetildifenilmetan 20 mL etanolde çözülmüş ve üzerine 15 mmol 2-amino-4-klor veya 2-amino-4-metil'in 20 mL etanoldeki çözeltisi ilave edilmiştir. Karışım geri soğutucu altında iki saat karıştırıldıktan sonra

soğumaya bırakılmış ve meydana gelen çökelek süzülerek ayrılmıştır. Elde edilen çökelek dietileter ile yıkanıp P_2O_5 üzerinde kurutulmuştur.

3.3.3. Ligandların Mononükleer Komplekslerinin $[ML_2(H_2O)_2]$ [M: Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)] Sentezi

2 mmol ligand 10 mL etanol içerisinde çözülmüş ve üzerine 2 mmol (0,1 g; 0,14 mL) trietilamin ilave edilmiştir. Elde edilen karışım üzerine; 10'ar mL etanol içerisinde önceden çözülerek hazırlanmış 1 mmol metal tuzu [M: Co(II), Ni(II), Cu(II) ,Zn(II)] eklenmiştir. Elde edilen karışım geri soğutucu altında 60^0C'de 2 saat karıştırılmıştır. Oluşan ürün süzülmüş ve sırasıyla etanol ve dietileter ile yıkanarak P_2O_5 üzerinde kurutulmuştur.

4-ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde, sentezlenen ligandların ve bunların mononükleer Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin renk, verim, erime noktası, manyetik süsseptibilite, iletkenlik değerleri ile hesaplanan-bulunan elementel analiz sonuçları ile birlikte FT-IR spektrumlarında gözlenen karakteristik IR değerleri verilmiştir.

Sentezlenen ligandların ve komplekslerin ^{1}H- ve ^{13}C-NMR, UV-Vis, FT-IR spektrumları ve TG-DTG diyagramları diyagramları ise **EK-1, EK-2, EK-3, EK-4, EK-5**'te verilmiştir.

Çizelge 4.1. Ligandların ve bunların metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve element analiz sonuçları

Bileşikler	**μeff (B.M.)**	**İletkenlik ($\Omega^{1}cm^{2}mol^{-1}$)**	**Renk**	**E.N. (^{o}C)**	**Verim (%)**	**Hesaplanan(Bulunan) %**						
						C	**H**	**N**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**
$[C_{20}H_{16}ClNO]$ (HL^{1})	-	-	sarı	240*	65	74,65 (74,51)	5,01 (5,43)	4,35 (4,21)	-	-	-	-
$Co(L^{1})_2(H_2O)_2$	3,80	16	kahverengi	260*	56	65,23 (65,56)	4,65 (4,57)	3,80 (3,57)	8,00 (8,12)	-		-
$Ni(L^{1})_2(H_2O)_2$	2,88	16	kahverengi	267*	44	65,25 (65,04)	4,65 (4,43)	3,80 (3,63)	-	7,97 (7,81)	-	-
$Cu(L^{1})_2(H_2O)_2$	1,77	17	siyah	208*	48	64,82 (64,49)	4,62 (4,51)	3,78 (3,96)	-	-	8,57 (8,34)	-
$Zn(L^{1})_2(H_2O)_2$	dia	4	siyah	>300	48	64,66 (64,93)	4,61 (4,82)	3,77 (3,91)	-	-	-	8,80 (8,66)
$[C_{21}H_{19}NO]$ (HL^{2})	-	-	sarı	240*	69	83,69 (83,51)	6,35 (6,25)	4,65 (4,86)	-	-	-	-
$Co(L^{2})_2(H_2O)_2$	3,55	2,7	kahverengi	200*	50	72,51 (72,86)	5,80 (5,92)	4,03 (4,32)	8,47 (8,23)	-	-	-
$Ni(L^{2})_2(H_2O)_2$	2,54	13,5	kahverengi	245*	53	74,53 (74,15)	5,80 (5,87)	4,03 (4,23)	-	8,44 (8,35)	-	-
$Cu(L^{2})_2(H_2O)_2$	1,54	13	siyah	272*	45	72,03 (72,20)	5,76 (5,63)	4,00 (4,26)	-	-	9,07 (9,16)	-
$Zn(L^{2})_2(H_2O)_2$	dia	8	siyah	>300	44	71,74 (71,89)	5,74 (5,52)	3,99 (3,68)	-	-	-	9,32 (9,13)

Çizelge 4.1 (Devam)

Bileşikler	**μeff (B.M.)**	**İletkenlik ($\Omega^{1}cm^{2}mol^{-1}$)**	**Renk**	**E.N. (^{o}C)**	**Verim (%)**	**Hesaplanan(Bulunan) %**						
						C	**H**	**N**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**
$[C_{21}H_{18}ClNO]$ (HL^{3})	-	-	sarı	240*	70	75,11 (75,02)	5,40 (5,21)	4,17 (4,42)	-	-	-	-
$Co(L^{3})_2(H_2O)_2$	3,71	22	yeşil	260*	51	65,89 (65,61)	5,01 (5,27)	3,66 (3,75)	7,71 (7,56)	-	-	-
$Ni(L^{3})_2(H_2O)_2$	2,68	12	kahverengi	247*	45	66,00 (66,23)	5,01 (5,32)	3,66 (3,85)	-	7,68 (7,47)	-	-
$Cu(L^{3})_2(H_2O)_2$	1,57	3,4	kahverengi	208*	56	65,58 (65,37)	4,98 (4,83)	3,64 (3,47)	-	-	8,26 (8,13)	-
$Zn(L^{3})_2(H_2O)_2$	dia	6,4	kahverengi	>300	45	65,42 (65,78)	4,97 (4,74)	3,63 (3,51)	-	-	-	8,48 (8,57)
$[C_{22}H_{21}NO]$ (HL^{4})	-	-	sarı	245*	74	83,78 (83,92)	6,71 (6,89)	4,44 (4,64)	-	-	-	-
$Co(L^{4})_2(H_2O)_2$	3,95	16,8	yeşil	200*	46	73,02 (73,34)	6,13 (6,02)	3,87 (3,68)	8,40 (8,17)	-	-	-
$Ni(L^{4})_2(H_2O)_2$	2,93	8,7	yeşil	246*	52	73,04 (73,28)	6,13 (6,38)	3,87 (3,61)	-	8,15 (8,03)	-	-
$Cu(L^{4})_2(H_2O)_2$	1,82	13,7	kahverengi	260*	56	72,55 (72,38)	6,09 (6,26)	3,85 (3,97)	-	-	8,72 (8,54)	-
$Zn(L^{4})_2(H_2O)_2$	Dia	7,2	siyah	>300	42	72,37 (72,56)	6,07 (6,18)	3,84 (3,67)	-	-	-	9,96 (9,73)

*: bozunma

Çizelge 4.2. Ligandların ve bunların metal komplekslerinin karakteristik IR değerleri (cm^{-1})

Bileşikler	**O-H**	**C=N**	**C-N**	**C-O**	**M-O**	**M-N**
$[C_{20}H_{16}ClNO]$ (HL^1)	3317s	1605s	1416s	1227s	-	-
$Co(L^1)_2\ (H_2O)_2$	3441b	1590m	1495s	1234m	552w	444w
$Ni(L^1)_2(H_2O)_2$	3448b	1597m	1481s	1253w	517w	437w
$Cu(L^1)_2(H_2O)_2$	3414b	1610m	1502w	1234s	527w	440w
$Zn(L^1)_2(H_2O)_2$	3448b	1603w	1488m	1246w	541w	423w
$[C_{21}H_{19}NO]$ (HL^2)	3317s	1605m	1446s	1210s	-	-
$Co(L^2)_2(H_2O)_2$	3427b	1599m	1478s	1223w	544w	440w
$Ni(L^2)_2(H_2O)_2$	3427b	1591w	1456m	1226m	524w	416w
$Cu(L^2)_2(H_2O)_2$	3435b	1589w	1458m	1249m	538w	441w
$Zn(L^2)_2(H_2O)_2$	3414b	1602w	1456m	1249m	528w	416w

Çizelge 4.2. (Devam)

Bileşikler	**O-H**	**C=N**	**C-N**	**C-O**	**M-O**	**M-N**
$[C_{21}H_{18}ClNO]$ (HL^3)	3317s	1606s	1440s	1209s	-	-
$Co(L^3)_2(H_2O)_2$	3427b	1597m	1477s	1286s	540w	430w
$Ni(L^3)_2(H_2O)_2$	3435b	1602w	1456w	1278s	580w	432w
$Cu(L^3)_2(H_2O)_2$	3448b	1589m	1483m	1267m	542w	439w
$Zn(L^3)_2(H_2O)_2$	3441b	1593m	1457w	1283	555w	441w
$[C_{22}H_{21}NO]$ (HL^4)	3304s	1609w	1436w	1228s	-	-
$Co(L^4)(H_2O)_2$	3414b	1593m	1490s	1285s	552w	441w
$Ni(L^4)(H_2O)_2$	3448b	1603w	1456w	1276s	576w	434w
$Cu(L^4)(H_2O)_2$	3441b	1608w	1458w	1286w	528w	440w
$Zn(L^4)(H_2O)_2$	3427b	1592w	1416m	1261m	528w	433w

s:strong, m:medium, w:weak, b:broad

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak, bifenil ve difenilmetan kullanılarak, $AlCl_3$ katalizörlüğünde asetilklorür ile Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4-asetilbifenil ve 4-asetildifenilmetan elde edilmiştir. Sentezlenen 4-asetilbifenil bileşiğinin erime noktası literatürde belirtildiği gibi 121^0C bulunurken 4-asetildifenilmetan ise sarı yağımsı ürün olarak elde edilmiştir (Levin ve Hartung, 1942).

Aromatik keton türevleri olan 4-asetilbifenil ve 4-asetildifenilmetan, 2-amino-4-klor fenol ve 2-amino-4-metil fenol ile ayrı ayrı kondensasyon reaksiyonuna sokularak dört yeni Schiff bazı elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapılar ^{1}H- ve ^{13}C-NMR, FT-IR, UV-Vis, TG-DTG teknikleri ve elementel analiz ölçümleriyle aydınlatılmıştır.

Sentezlenen bu dört yeni bileşiğin, etanolde çözünmüş olan metal tuzları ile reaksiyonu sonucunda onaltı adet mononükleer metal kompleksi elde edilmiştir. Elde edilen bu komplekslerin yapıları FT-IR, ICP-OES, UV-Vis, elementel analiz teknikleri, manyetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleriyle aydınlatılmıştır. Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

5.1. ^{1}H- ve ^{13}C-NMR Spektrumları

Bu çalışmada sentezlenen tüm ligandların ^{1}H- ve ^{13}C-NMR spektrumları alınmış ve kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Ligandların ^{1}H-NMR spektrumları incelendiğinde 6,43-7,67 ppm arasında her bir ligandın oniki aromatik protonuna karşılık gelen multiplet pikler gözlenmiştir.

Ligandların yapısında bulunun ve D_2O ile kaybolmakta olan fenolik proton 3,72-3,97 ppm aralığında bir protonluk singlet pik olarak ortaya çıkmıştır. HL^2 ve HL^4 ligandlarında aromatik yapıya bağlı bulunan metil grubuna ait protonlar, sırasıyla 2,43 ve 2,21 ppm'de singlet olarak ortaya çıkmıştır. Tüm ligandlarda imin grubuna bağlı bulunan metil grubuna ait protonlar ise 1,38-1,68 ppm aralığında singlet olarak

gözlenmiştir. HL^2 ve HL^4 ligandlarında bulunan difenilmetan yapısındaki metilen protonları sırasıyla 4,63 ve 4,74 ppm'de 2 protona karşılık gelen singlet pik olarak ortaya çıkmıştır.

Sentezlenen ligandların ^{1}H-NMR verileri incelendiğinde benzer bileşiklerin değerleri ile uyum içinde olduğu görülmekte ve ligandların diğer analiz sonuçları ile birbirini desteklemektedir.

Çizelge 5.1. Ligandların ^{1}H-NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri δ(ppm)

Bileşikler	**C-H$_{(aromatik)}$**	**O-H**	**C-H$_{(alifatik)}$**
HL^1	6,49-7,67 (m, 12H)	3,73 (s, 1H)	1,38 (s, 3H)
HL^2	6,43-7,48 (m, 12H)	3,72 (s, 1H)	1,41 (s, 6H) 2,43 (Ar-CH_3) (s, 3H)
HL^3	6,53-7,27 (m, 12H)	3,73 (s, 1H)	1,65 (s, 3H) 4,63 (-CH_2-) (s, 2H)
HL^4	6,47-7,27 (m, 12H)	3,97 (s, 1H)	1,47 (s, 3H) 2,21 (Ar-CH_3) (s, 3H) 4,74 (-CH_2-)

Sentezlenen dört yeni ligandın ^{13}C-NMR spektrumları $CDCl_3$ çözücüsünde çözülerek alınmıştır ve elde edilen veriler Çizelge 5.2.'de verilmiştir. HL^1, HL^2, HL^3 ve HL^4 ligandlarının spektrumları incelendiğinde imin yapısındaki karbon 170,06-175,24 ppm aralığında gözlenmiştir. Ligandlardaki aromatik karbonlar ise 115,19-148,93

ppm aralığında ortaya çıkmıştır. HL^3 ve HL^4 ligandlarında difenilmetan yapısında bulunan metilen karbonu sırasıyla 41,84 ve 41,91 ppm'de ortaya çıkarken ligandların yapısında bulunan asetil grubundaki metil karbonu 26,58-29,84 ppm aralığında gözlenmiştir. Son olarak amin grubundaki aromatik yapıya bağlı metil grubuna ait karbon ise HL^2 ve HL^4 ligandları için sırasıyla 20,64 ve 20,70 ppm'de gözlenmiştir. Sentezlenen tüm ligandların ^{1}H- ve ^{13}C-NMR spektrumlarından elde edilen verilerin literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen bileşiklerin verileriyle uyumlu oldukları görülmektedir (Mercimek, 1999; Deveci ve İrez, 1995)

Çizelge 5.2. Ligandların ^{13}C-NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri δ(ppm)

Bileşikler	**$C_{(imin)}$**	**$C_{(aromatik)}$**	**$C_{(alifatik)}$**
HL^1	175,12	116,13-148,93	29,70
HL^2	172,01	115,94-142,17	20,64 (Ar-CH_3) 29,84
HL^3	175,24	115,92-146,90	26,59 41,84 (-CH_2-)
HL^4	170,06	115,19-141,79	20,70 (Ar-CH_3) 26,58 41,91 (-CH_2-)

5.2. FT-IR Spektrumları

Elde edilen dört ligandın ve bu ligandların mononükleer komplekslerinin FT-IR spektrumları alınmış ve bu spektrumlarda görülen bazı karakteristik titreşim frekansları Çizelge 4.2 de verilmiştir.

Ligandların FT-IR spekturumları incelendiğinde 3200-3380 cm^{-1} aralığında fenol yapısında bulunan OH grubuna ait titreşim frekansı gözlenmiştir. ν(O-H) pikleri kompleks oluşumu ile birlikte kaybolmakta ve komplekslerin spektrumlarında 3390-3430 cm^{-1} civarında yeni bantlar görülmektedir ki bu bantlar komplekslerde bulunan koordine olmuş su moleküllerini göstermektedir.

Ligandların FT-IR spektrumlarında 4-asetilbifenil ve 4-asetildifenilmetanın 1680 cm^{-1} civarında görülen C=O bağına ait gerilme titreşiminin kaybolduğu ve 1605-1609 cm^{-1} aralığında C=N grubuna ait gerilme titreşiminin ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu bantın gözlemlenmiş olması, ligandlardaki imin grubunun oluşumuyla beraber kondensasyon tepkimesinin tamamlandığını göstermektedir.

Ligandların imin grubuna ait C=N gerilme titreşimleri, kompleks oluşumundan etkilenmiş ve 4-16 cm^{-1} düşük frekansa kaymıştır. İmin grubun ait frekanstaki bu azalma ligandların koordinasyona, imin grubuna ait azot atomundan girdiğini desteklemektedir (Blinc ve Hadzi, 1958).

Ligandların aromatik amin yapısında bulunan C-N gerilme titreşimi HL^1, HL^2, HL^3 ve HL^4 için sırasıyla 1457, 1446, 1440 ve 1436 cm^{-1}'de gözlenmiştir. C-N bağına ait titreşim frekansı kompleksleşmenin ardından 25-51 cm^{-1} kadar yüksek frekansa kaymıştır. C-N bağının titreşim frekansındaki bu kayma koordinasyonun amin grubunda bulunan azot atomunun girdiğini göstermektedir.

C-O ligandlarındaki fenol yapısında bulunan C-O bağına ait gerilme titreşim frekansı HL^1, HL^2, HL^3 ve HL^4 için sırasıyla 1227, 1210, 1209, 1228 cm^{-1}'de şiddetli bir bant olarak ortaya çıkmıştır. Ligandlarda görülen bu bant kompleksleşmenin ardından sırasıyla 1241, 1235, 1278, 1277 cm^{-1} değerlerine kaymıştır. Kompleksleşme

sonuçunda fenol yapısında bulunan C-O bağının titreşim frekansında tespit edilen bu kayma, koordinasyona fenolik oksijenin de girdiğini ifade etmektedir.

Schiff bazı ligandlarının kompleksleşme reaksiyonları sonucunda 517-580 cm^{-1} ve 430-458 cm^{-1} arasında zayıf şiddette gerilme bantları görülmektedir ve bu bantlar sırasıyla M-O ve M-N bağına karşılık gelmektedir. Komplekslerin spektrumunda gözlenen bu titreşim frekanslarına ait batlar kompleksleşme reaksiyonlarının tamamlandığını desteklemektedir (Gaber vd., 2005; Sarı ve Yüzüak, 2006; Shauib vd., 2006).

5.3. Termogravimetrik (TG-DTG) Analiz

Sentezlenen bazı ligand ve komplekslerin termogravimetrik analizleri 30^0C ile 980^0C arasında azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Bifenil ve difenilmetan kısmı içeren ligandların seçilen birer tanesinin termogravimetrik analiz diyagramları incelenmiş ve sonuçları Çizelge 5.3.'de verilmiştir.

$[C_{21}H_{19}NO]$ genel formülüne sahip HL^2 ligandının termogravimetrik analiz diyagramı incelendiğinde sıcaklık artışıyla birlikte parçalanmanın üç basamakta gerçekleştiği görülmektedir. İlk basamağı 100-230^0C arasında % 66,00'lık bozunma meydana geldiği görülmüştür Yapıdaki bu bozunmanın, bir mol bifenil, iki mol metil ve bir mol hidroksil grubunun ayrılmasıyla gerçekleştiği düşünülmektedir. (hesaplanan kütle kaybı %65,86). Bozunmanın ikinci basamağında ise 230-480^0C arasında %26,00'lık kütle kaybı geçekleşmiştir ve azalma imin grubuna bağlı benzenden kaynaklanmıştır (hesaplanan kütle kaybı = %24.90). Bozunmanın son basamağında ise 480-980^0C arasında imin grubunun ayrıldığı ve %8,00'lik kütle kaybının olduğu belirlenmiştir (hesaplanan kütle kaybı = 9,10) ve 980^0C'de yapının tamamının bozunduğu tespit edilmiştir.

$[C_{21}H_{18}ClNO]$ genel formülüne sahip HL^3 ligandının termogravimetrik analiz diyaragramı incelendiğinde bozunmanın ilk basamağında 105-204^0C arasında %45,80'lik kütle kaybının meydana geldiği görülmüştür ve bu kayıbın, difenilmetan yapısındaki benzil grubu, bir mol metil, bir mol klor ve bir mol hidroksil grubundan

kaynaklandığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %46.60). Bozunmanın ikinci basamağında ise, 204-850^{0}C arasında imin grubuna bağlı iki mol benzen molekülünün ayrılmasıyla %46,00'lık bir kütle kaybı meydana gelmiştir (hesaplanan kütle kaybı = %45,20). Sıcaklığın 980^{0}C'ye ulaşmasına rağmen HL^3 ligandının bozunmasının devam ettiği belirlenmiştir.

Çizelge 5.3. Bazı Ligandların Termal Analiz (TG-DTG) Sonuçları

Kompleks	**TG aralığı (^{o}C)**	**DTG max (^{o}C)**	**Tahmin edilen (Hesaplanan, %)**		**Değişim**
			Kütle kaybı	**Toplam kütle kaybı**	
HL^2	100-230	215	66,00 (65,40)		1 mol bifenil, 2 mol CH_3, 1 mol OH
	230-480	310-465	26,00 (25,50)		1 mol benzen
	480-980	640	8,00 (9,10)	100	1mol C=N
HL^3	105-204	140,170,195	45,80 (46,60)		1 mol benzil, 1mol CH_3, 1mol OH, 1mol klor
	204-850	220,260,390	46,00 (45,20)		2 mol benzen
	850-	680			Bozunma devam ediyor

Seçilen dört kompleksin termal analiz sonuçları ise şu şekildedir (Çizelge 5.4.)

$[C_{40}H_{34}Cl_2NiN_2O_4]$ genel formülüne sahip $[Ni(L^1)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin termal bozunmasının ilk basamağında 105-140^{0}C sıcaklık aralığında %5,00'lik bir kütle kaybı ile iki mol koordinasyon suyu ayrılmaktadır (hesaplanan kütle kaybı = %4,90). İkinci basamakta 135-165^{0}C sıcaklık aralığında tahmini %9,40'lük kütle kaybı ile iki mol klor atomunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %9,00). Üçüncü basamakta ise 165-550^{0}C sıcaklık aralığında tahmini %45,60'lık kütle kaybı

ile iki mol metil ve iki mol bifenil grubu ayrılmıştır (hesaplanan kütle kaybı = %45,00) ve sıcaklığın 980^0C'ye ulaşmasına rağmen bozunma henüz tamamlanmamıştır.

$[C_{42}H_{40}ZnN_2O_4]$ genel formülüne sahip $Zn(L^2)_2(H_2O)_2$ kompleksinin termal bozunmasınındaki 105-210^0C sıcaklık aralığında gerçekleşen ilk basamakta tahmini %5,80'Lik kütle kaybı ile iki mol koordinasyon suyunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %5,10). Bozunmanın ikinci basamağında 210-735^0C sıcaklık aralığında tahmini % 44,00 'lük kütle kaybı ile iki mol bifenil ve dört mol metil grubu ayrılmıştır (hesaplanan kütle kaybı = %43,30). 980^0C'ye varıldığında bozunmanın henüz tamamlanmadığı görülmüştür.

$[C_{42}H_{38}Cl_2CoN_2O_4]$ genel formülüne sahip $[Co(L^3)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin termal bozunmasının ilk basamağında 120-220^0C sıcaklık aralığında tahmini %5,00'lik bir kütle kaybı ile iki mol koordinasyon suyu ayrılmaktadır (hesaplanan kütle kaybı = %4,70). İkinci basamakta 220-275^0C sıcaklık aralığında tahmini %13'lük bir kütle kaybı ile iki mol klor ve iki mol metil grubunun ayrıldığı görülmüştür (hesaplanan kütle kaybı = 12,70). Üçüncü basamakta ise 275-700^0C sıcaklık aralığında tahmini %24,00'lük kayıpla iki mol benzil grubunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı = 23,57). Maddenin 980^0C'ye kadar ısıtılmasına rağmen bozunmanın hala devam ettiği tespit edilmiştir.

$[C_{44}H_{44}CuN_2O_4]$ genel formülüne sahip $[Cu(L^4)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin termal bozunmasının ilk basamağında 100-160^0C sıcaklık aralığında tahmini %5,00'lik bir kütle kaybı ile iki mol koordinasyon suyu ayrılmaktadır (hesaplanan kütle kaybı = %4,90). İkinci basamakta ise 160-325^0C sıcaklık aralığında tahmini %32,90'luk kütle kaybı ile iki mol benzil ve dört mol metil grubu uzaklaşmıştır (hesaplanan kütle kaybı = 32,50). Bozunmanın üçüncü basamağında 325-730^0C sıcaklık aralığında tahmini %21,60'lık kütle kaybı ile iki mol benzen grubunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı = 20,9). 980^0C'de ise bozunmanın devam ettiği belirlenmiştir.

Çizelge 5.4. Bazı Komplekslerin Termal Analiz (TG-DTG) Sonuçları

Kompleks	**TG aralığı (^oC)**	**DTG max (^oC)**	**Tahmin edilen (Hesaplanan, %)**		**Değişim**	**Metalik kalıntı**
			Kütle kaybı	**Toplam kütle kaybı**		
$Co(L^3)_2(H_2O)_2$	120-220	110, 265	5,00 (4,70)		2 mol H_2O	
	220-275	285	13,00 (12,70)		2 mol klor, 2 mol CH_3	
	275-700	650	24,00 (23,57)		2 mol benzil	
	700-	815				Bozunma devam ediyor.
$Cu(L^4)_2(H_2O)_2$	100-160	110	5,00 (4,90)		2 mol H_2O	
	160-325	210, 260	32,90 (32,50)		4 mol CH_3, 2 mol benzil	
	325-730	450	21,60 (20,90)		2 mol benzen	
	730-					Bozunma devam ediyor.

Çizelge 5.4.(Devam)

Kompleks	**TG aralığı (°C)**	**DTG max (°C)**	**Tahmin edilen (Hesaplanan, %)**		**Değişim**	**Metalik kalıntı**
			Kütle kaybı	**Toplam kütle kaybı**		
$Ni(L^1)_2(H_2O)_2$	105-140	110	5,00 (4,90)		2 mol H_2O	
	135-165	150	9,40 (9,00)		2 mol klor	
	165-550	285-420	45,60 (45,00)		2 mol CH_3, 2mol bifenil	
	550-	680-820				Bozunma devam ediyor.
$Zn(L^2)_2(H_2O)_2$	105-210	170-190	5,80 (5,10)		2 mol H_2O	
	210-735	485-690	44,00 (43,30)		4 mol CH_3, 2 mol bifenil	
	735-	840				Bozunma devam ediyor.

5.4. Manyetik Süsseptibilite

Sentezlenen komplekslerin manyetik süsseptibilite ölçümleri**,** geometrik yapılarının aydınlatılmasında yardımcı olmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin manyetik momentleri oda sıcaklığında ölçülmüş ve Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Elde edilen ölçümler sonucunda Zn(II) kompleksleri hariç diğer bütün komplekslerin paramanyetik oldukları anlaşılmıştır. Ölçülen manyetik süssebtibilite değerlerine göre komplekslerin tamamının oktahedral geometride oldukları bulunmuştur. Komplekslerin element analiz ve ICP-OES sonuçları da bu öneriyi desteklemektedir.

Sentezlenen mononükleer Co(II) komplekslerinin ölçülen manyetik süssebtibilite değerlerinin 3,55-3,95 B.M. arasında olduğu bulunmuştur. Bu değerler üç eşleşmemiş elektron bulunduran d^7 elektron konfigürasyonundaki Co(II)'nin oktahedral kompleksler için hesaplanan 3,87 B.M. değeriyle uyum içindedir. Ni(II) kompleksleri için ölçülen B.M. değerleri 2,54-2,93 arasındadır. Bu değerler beklenildiği gibi d^8 konfigürasyonuna sahip Ni(II) iyonunun yüksek spin oktahedral geometriye sahip olduklarını ifade etmektedir. Cu(II) komplekslerinin ölçülen μ_{eff} değerleri 1,54-1,82 BM aralığında olduğu bulunmuştur. Bu değerler tek eşleşmemiş elektrona karşılık gelmektedir. Ölçülen bu değerlere göre d^9 konfigürasyonuna sahip Cu(II) iyonunun dört veya altı koordinasyonlu olduğunu söyleyebilmek mümkün değildir. Ancak termal analiz, elementel analiz ve ICP-OES sonuçları, Cu(II) komplekslerinin oktahedral geometriye sahip olduklarını göstermektedir. Sentezlenen mononükleer Zn(II) komplekslerinin d^{10} konfigürasyonuna sahip ve diamanyetik oldukları tespit edilmiştir **(**Saydam, S. ve Yılmaz, E., 2000**).**

5.5. UV-Vis Spektrumları

Sentezlenen ligand ve komplekslerin UV-Vis spektrumları, DMF içerisinde 10^{-5} M'lık çözeltileri hazırlanarak kaydedilmiştir. Bileşiklerin UV-Vis spektrumları Ek.5'de, elektronik geçişleri ve maksimum absorpsiyona karşılık gelen dalga boyları ise Çizelge 5.5'de verilmiştir.

Sentezlenen ligandların UV-Vis spektrumları incelendiğinde; benzene ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 295 nm'de, imin grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ imin geçişleri 301-307 nm arasında, yine imin grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise 305-316 nm aralığında gözlenmiştir (Rasmussem, J.V., Toftlund, H., vd. 1996).

HL^1, HL^2, HL^3 ve HL^4 ligandlarının mononükleer Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumları ile ligandların spektrumları karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. Ligandlarda benzen molekülüne ait 295 nm de gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, komplekslerde de yaklaşık olarak aynı dalga boylarında (294-307 nm) gözlenmiştir. Ligandlarda 268-311 nm aralığında

gözlenen imin grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri kompleks oluşumu sonucunda genellikle düşük dalga boyuna kaymıştır. Yine ligandlarda 305-316 nm aralığında gözlenen n $\rightarrow \pi^*$ geçişlerinin komplekslerde genellikle yüksek dalga boylarına kaydığı tespit edilmiştir (301-358 nm). Ligandlar ile karşılaştırıldığında komplekslerin spektrumlarında gözlenen bu kaymalar imin grubu ile metal iyonları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Yani imin grubunun azot atomu, metal atomları ile koordinasyonda yer almıştır. Komplekslerde 400-485 nm aralığında gözlenen yeni absorpsiyon bandları, yük aktarım geçişlerini göstermektedir (Tümer, M., Köksal, H., vd. 1999). Kompleks oluşumuna katılan metallerden dolayı, d^7, d^8, d^9 elektron dizilişine sahip sırasıyala Co(II), Ni(II), Cu(II) metallerine ait 503-543 nm arasında d$\rightarrow$d geçişleri gözlenmiştir. Sentezlenen Zn(II) komplekslerinin elektronik absorbsiyon spektrumlarında 402-485 nm aralığında gözlenen bandlar yük transfer geçişlerine ait olduğu şeklinde yorumlanmış ve daha yüksek dalga boylarında absorpsiyon bandlarına rastlanmamıştır (Sharma, P.K., vd. 1997).

Çizelge 5. 5. Ligand ve Komplekslerin UV-Vis Absorpsiyon Band Değerleri

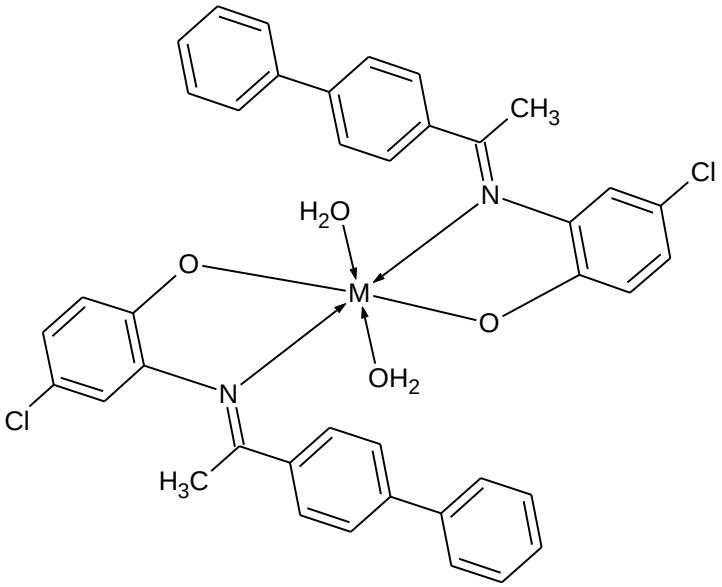
Bileşikler	**$\pi \rightarrow \pi^*$(nm) (benzen)**	**$\pi \rightarrow \pi^*$(nm) (imin)**	**$n \rightarrow \pi^*$**	**Yük Aktarım C-T (nm)**	**d→d**
(HL^1)	295	307	316	-	-
$Co(L^1)_2(H_2O)_2$	298	276	303	443	503
$Ni(L^1)_2(H_2O)_2$	295	311	352	412	506
$Cu(L^1)_2(H_2O)_2$	300	270	342	439	503
$Zn(L^1)_2(H_2O)_2$	295	303	310	421	-
(HL^2)	295	304	305	-	-
$Co(L^2)_2(H_2O)_2$	294	301	306	400	503
$Ni(L^2)_2(H_2O)_2$	294	303	312	438	512
$Cu(L^2)_2(H_2O)_2$	296	306	310	438	512
$Zn(L^2)_2(H_2O)_2$	295	302	352	451	-
(HL^3)	295	305	311	-	-
$Co(L^3)_2(H_2O)_2$	296	268	334	443	513
$Ni(L^3)_2(H_2O)_2$	295	305	311	421	504
$Cu(L^3)_2(H_2O)_2$	294	301	308	424	507
$Zn(L^3)_2(H_2O)_2$	295	306	314	402	-
(HL^4)	295	305	315	-	-
$Co(L^4)_2(H_2O)_2$	295	270	301	441	503
$Ni(L^4)_2(H_2O)_2$	295	311	358	446	530
$Cu(L^4)_2(H_2O)_2$	307	270	342	438	543
$Zn(L^4)_2(H_2O)_2$	305	280	339	485	-

5.6. İletkenlik Ölçümleri

Sentezlenen bütün komplekslerin iletkenlikleri DMF ile $1x10^{-3}$ M'lık çözeltileri hazırlanarak oda sıcaklığında ölçülmüş ve komplekslerin molar iletkenlik değerlerinin 2,3-22 [$\Lambda_M S(\Omega^{-1}cm^2mol^{-1})$] arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu değerler her bir kompleksin elektrolit olmadığını yani çözeltide iyonik tür bulunmadığını göstermektedir (Geary, 1971; Kandil vd., 2002; Chohan vd., 2007).

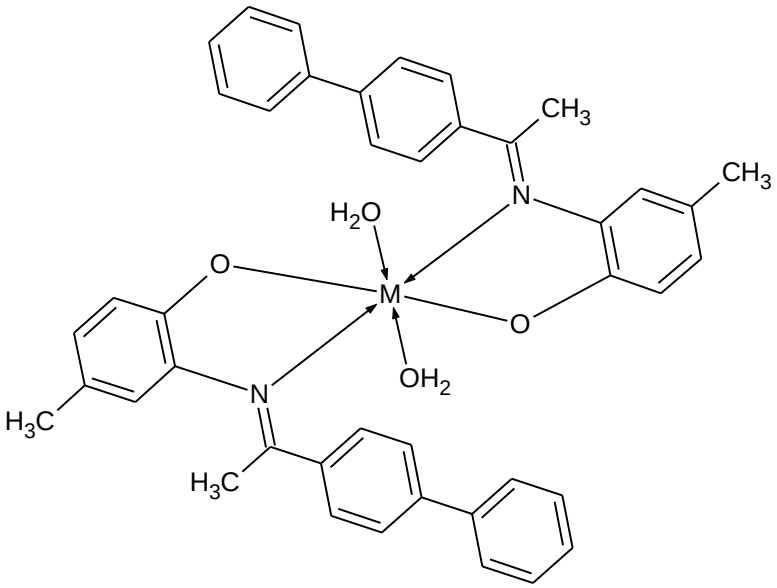
5.7. Sonuç

Bu tez çalışmasında sentezlenen bileşiklerin element analizi ile tespit edilen C, H, N ve ICP-OES ile bulunan metal yüzdeleri, hesaplanan değerler ile uyum içindedir. Kompleksler için yapılan metal analizleri ve element analizi sonuçlarına göre komplekslerde metal:ligand oranı 1:2 olarak bulunmuştur. Elde edilen metal komplekslerin stokiyometrik ve spektroskopik verileri incelendiğinde, ligandların koordinasyona imin grubuna ait azot atomu ve fenolik oksijenle girdiği ve ikişer mol koordinasyon suyu ile birlikte komplekslerin her birinin oktahedral geometriye sahip olduğu belirlenmiştir. Herbir komplekse ait manyetik süsseptibilite ve termal analiz sonuçları da, kompleksler için düşünülen oktahedral geometriyi doğrular niteliktedir.



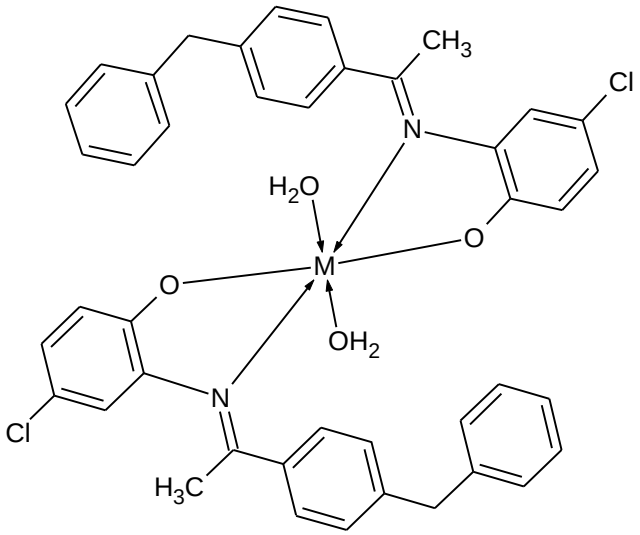
[M= Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)]

Şekil 5. 1. $M(L^1)_2(H_2O)_2$ Komplekslerinin Yapısı



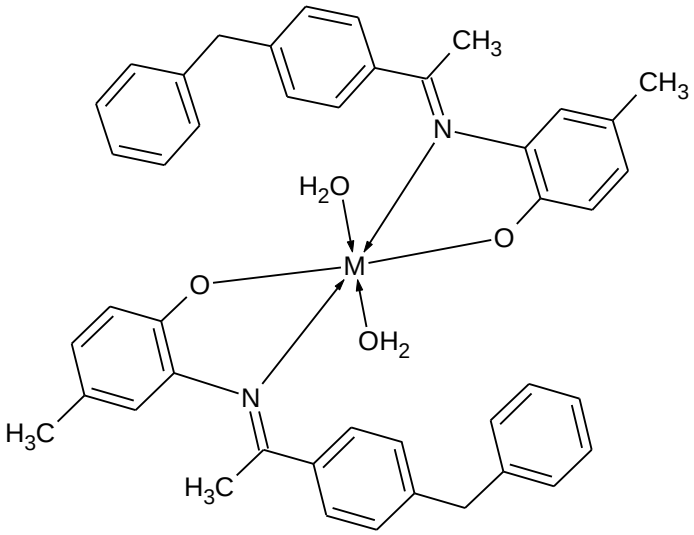
[M= Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)]

Şekil 5. 2. $M(L^2)_2(H_2O)_2$ Komplekslerinin Yapısı



[M= Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)]

Şekil 5. 3. $M(L^3)_2(H_2O)_2$ Komplekslerinin Yapısı



[M= Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)]

Şekil 5.4. $M(L^3)_2(H_2O)_2$ Komplekslerinin Yapısı

Sonuç olarak bu çalışmada, literatürde kaydına rastlanmayan dört yeni Schiff bazı sentezlenmiş ve sentezlenen bu ligandların her birinin mononükleer Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik süsseptibilite, molar iletkenlik, ^{1}H- ve ^{13}C-NMR, FT-IR, UV-Vis, ICP-OES, ve TG-DTG çalışmalarıyla aydınlatılmıştır.

6. KAYNAKLAR

Akay, A.M., 1995. Bazı Schiff Bazlarının İyonlaşma Sabitlerinin Spektrofotometrik Metotla Tayini, Doktora Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

Allan, J.R., Gardner, A.R., Mecloy, B., 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.

Al-Quadawi, S. and Salman, S.R., 2002. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange as a Model Compound, *J. Photoch. Photobio, A*, 148, 161-168.

Ansell, B.A.,1982, Drup Treatment of the Rheumtic Diseises. 2nd Edn., ADIS Healt Science Pres, Sdney, 186 p.

Arjmand F., Sayeed F. ve Muddassir M., 2011. Synthesis of new Chiral Heterocyclic Schiff Base Modulated Cu(II)/Zn(II) Complexes: Their Comparative Binding Studies with CT-DNA, Mononucleotides and Cleavage Activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 103: 166-179.

Basolo, F., 1998. XXXIII. International Conference on Coordination Chemistry, 19

Bıçak, N., 1980. 1,2-Asenaftendion'un Primer Aminlerle Doğrudan ve Metal İyonları Varlığındaki Reaksiyonları. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.

Bilman, J. H., Ve Tai, K. M., 1958. Reduction of Schiff Bases, Benzhydrylamines End Structurally Related Compounds. Journal of Chemistry, 23, 535-539

Blinc, R., Hadzi, D., 1958, Infrared Spectra and Hydrogen Bonding In The Nickel–Dimethylglyoxime And Related Complexes. J. Chem. Soc., 4536-4540.

Borah, S., Melvin, M.S., Lindquist, N., Manderville, R.A., 1998. Copper-Mediated Nuclease Activity of a Tambjamine Alkaloid. J. Am. Chem. Soc., 120(19), 4557-4562.

Burger, K., 1973, Organic Reagement in Metal Analysis. Pergamon Pres, New York.

Carfagna C., Caruso U., Roviello A. ve Sirigu A., 1987. Metal Containing Liquid Crystal Polymers. *Makromolekulare Chemie Rapid Communications*., 8(7): 345-351.

Casellato, U., Tamburini, S., Tomasin, P., Vigato, P.A., 2004. Cyclic and Acyclic Compartmental Schiff Bases, Their Reduced Analogues and Related Mononuclear and Heterodinuclear Complexes. Inorg. Chim. Acta, 357, 4191–4207.

Chen, D., Martell, A.E. and Sun, Y.Z., 1989. New Synthetic Cobalt Schiff-Base Complexes as Oxygen Carriers, *Inorg. Chem.*, 28, 2647-2652.

Chohan, Z.H., Arif, M., Sarfraz, M., 2007. Metal-based Antibacterial and Antifungal Amino Acid Derived Schiff Bases: Their Synthesis, Characterization and *in vitro* Biological Activity. Appl. Organomet.. Chem., 21, 294–302.w

Chu, Z., Huang, W., 2007. Syntheses and Structures of Two New Bis-N,O-Bidentate Schiff Base Ligands and Their Respective Copper(II) Complexes with Dinuclear Double-Helical Configuration. J. Mol. Struct., 837, 15-22.

Çelebier, M., 2004. Schiff Bazlarının Organokalay (IV) Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskobik Olarak _ncelenmeleri. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 90s.

Dede, B., 2007. Çok Disli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu (Doktora Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Dede, B., Karipcin, F., 2008. "Bazı Yeni Dinükleer Bakır(II) Schiff Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi (E-Dergi), 3(1), 42-50.

Dede, B., Özmen, İ.,Karipcin, F. and Cengiz, M., 2009. Homo and Heteropolynuclear Copper(Iı) Complexes Containing A New Diimine–Dioxime Ligand and 1,10-Phenanthroline: Synthesis, Characterization, Solvent-Extraction Studies, Catalase-Like Functions and Dna Cleavage Abilities. Application Organometal Chemistry, 23, 512–519.

Deveci, M. A., İrez, G. 1995. The Aliphatic Bis(Aminoglyoximes) Preparation of Their Geometric Isomers and Structural Investigation of Their Ni(II), Co(II) And Cu(II) Complexes. Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. 25 (8), 1295–1307

Dmirhan. F. Sarıkaya, F. And Sarıkaya, Y. 1997 Reactions of Tin (IV) Tetrachloride with Some Transition Metal Ion Schiff base complexes. Doktora Tezi E.Ü. Fen-Ed. Fak. Kimya Böl. Izmir.

Dominguez-Vera, J.M., Galvez, N., Moreno, J.M., Colacio, E., 1998. Copper(II) Complexes of Two New Oxamidate Bis-tetradentate Schiff-base Ligands. Polyhedron, 17(16), 2713-2718.

Dudek, G., Holm, R.H., 1971. Spectroscopic studies of keto–enol equilibria. Part XIII. 15N Substituted Imines, . *J. of Chem. Soc. B* , 1356-1360.

Dudek, G.O., Dudek, E.P., 1966. Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. IX. N15 Substituted Anilides1,2, *J. of Am. Chem. Soc* , 88 2407-2411.

Dudek, G.O., Dudek, E.P., 1964. Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. VII.Nitrogen-15 Substituted Schiff Bases, *J. of Am. Chem. Soc* , 86 4283-4287.

Duman, H., 2007. Kudukjaworska, J., 1994. New Platinum(II) Complexes with Schiff-Base Ligands, Trans. Metal Chem., 19, 296-298. 1,10-Fenantrolin Türevi Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Spektroskopik ve Termal Analizi, *Yüksek Lisans Tezi,* Y.T.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul.

Dülger, S., Sağlam, N., Beldüz A.O., Güner, S., Karaböcek, S., 2000. DNA Cleavage by Homo- and Heterotetranuclear Cu(II) and Mn(II) Complexes with Tetrathioether-Tetrathiol Moiety. Biometals, 13(3), 261-265.

Erk, B., Baran, Y., 1990. Kinetics of Complexation of the Schiff Base (DMAPS) with Copper (II) and Silver (II) in Methanol. Chimica Acta Turcica, 18.

Erturan, S., Yalçın,m., Cankurtaran, H ve Kurt G., 1997, XI. Kimya Kongresi.494 p.

Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., Logue, M.W., 2001. Organik Kimya. Güneş Kitabevi, 1170. Ankara

Fontaine, B., Danielle, F., Christen, G., 1994, USA. 5.281-(C1.514-6: A 61 K 37/14).

Freedman, H.H., Intramolecular H-Bonds. I. A Spectroscopic Study of the Hydrogen Bond between Hydroxyl and Nitrogen, J. of Am. Chem. Soc, 83 (1961) 2900-2905.

Gaber, M., Ayad, M.M., El-Sayed, Y.S.Y., 2005. Synthesis, Spectral and Thermal Studies of Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes 1-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-ylazo)-naphthalen-2-ol. Spectrochim. Acta Part A, 62, 694-702.

Gaber, M., Issa R.M., Aly, F.A. and Ayad, M.I., 1989. Studies of Ti(IV) and Zr(IV) Chelates with N2O2 Schiff-Bases of 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde with Aromatic Diamines, *Thermochim. Acta*, 155, 309-316.

Garcia-Raso, A., Fiol, J.J., Adrover, B., Moreno, V., Mata, I., Espinosa, E., Molins, E., 2003. Synthesis, Structure and Nuclease Properties of Several Ternary Copper(II) Peptide Complexes with 1,10-Phenanthroline. J. Inorg. Biochem., 95(2-3) 77-86.

Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L., Minkin, V.I., Ligand Environment and The Structure of Schiff Base Adducts and Tetracoordinated Metal-chelates, *Coord. Chem Rev* , 126 (1993) 1-69.

Geary. W.J., 1971. The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterization of Coordination Compounds. Coord. Chem. Rev., 1(1), 81-122.

Geetaa B., Shravankumara K., Muralidhar Reddyb P., Ravikrishnaa E., Sarangapania M., Krishna Reddya K. ve Ravindera V., 2010. Binuclear cobalt(II), nickel(II), Copper(II) and Palladium(II) Complexes of a New Schiff-base as Ligand: Synthesis, Structural Characterization, and Antibacterial Activity. *Spectrochimica Acta*, 77: 911-915.

Gerngros O., Olcay A., 1963. Synthese des Benzylidenglycinathylesters und Bemerkungen zur stabilitat der Azomethin Gruppe in Schiffschen Basen. 96: 2550-2555.

Golubev N. S., Smirnov S. N., Tolstoy P. M., Sharif S., Toney M. D., Denisov G. S. Ve Limbach H. H., 2007. Observation by NMR of The Tautomerism of an Intramolecular OHOHN-Charge relay Chain in a Model Schiff Base. *Journal of Molecular Structure*, 844: 319-327.

Gonzalez-Alvarez, M., Alzuet, G., Borras, J., Macias, B., del Olmo, M., Liu-Gonzalez, M., Sanz F., 2002. Nuclease Activity of [Cu(sulfathiazolato)2(benzimidazole)2]2MeOH. Synthesis, Properties and Crystal Structure, J. Inorg. Biochem., 89(1-2), 29-35.

Graham, T.W., 1988, "Solomons Organic Chemistry", U.S.A.

Greenwod, N.N., Earnshaw A., 1984.Chemistry of The Elements, Pergamon Pres, Elmford, s.1077

Gündüz T., 1998. Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitabevi, 323. Ankara

Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Atakol, O., Köseoğlu, F., 1991. Potentiometric Investigations of Intramolecular nine- and Ten-membered Ring Hydrogen Bonds Observed in Schiff Bases, Analytical Chimica Acta , 249 427-431.

Helmut, S.; 1976, Metal Ions in Biological Systems, Marcel Dekker Inc., New York; 5, 2-50p.

Hökelek, T., Gündüz, N., Hayvalı, Z., Kılıç, Z., 1995. Schiff Bases and Their Complexes with Metal Ions. 2-Hydroxy-N-n-propyl-1-naphthaldimine (1) and Bis(2-hydroxy- O N-npropyl- 1-naphthaldiminato- N) Nickel(II), *Acta Cryst.C* , 51 880-884.

Kaitner, B., Pavlonic, G., 1996. A Reinvestigation of the Quinoidal Effect in N-n-Propyl-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine, *Acta Cryst.,sec. C* , 52

Kandil, S.S., Ali, G.Y., El-Dissouky, A., 2002. Cobalt(II, III) and Copper(II) Complexes of 3-(2-Furylidene)hydrazino-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine. Transition Met. Chem., 27, 398-406.

Kane, S.A., Hecht, M.S., 1994. Polynucleotide Recognition and Degradation by Bleomycin. Prog. Nucleic Acid Res. Mol. Biol., 49, 313-352.

Karipcin, F., Arabalı, F., 2006. Synthesis and Characterization of New Ketooximes and Their Complexes. Russ. J. Inorg. Chem., 51(9), 1467-1472.

Karipcin, F., Dede, B., Çağlar, Y., Hür, D., Ilıcan, S., Çağlar, M., Şahin, Y., 2007. A New Dioxime Ligand and its Trinuclear Copper(II) Complex: Synthesis, Characterization and Optical Properties. Opt. Commun., 272(1), 131-137.

Keskin, H., 1975. Gıda Kimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları. 3. Baskı, İstanbul, 1064s.

Kılıç, E. and Gündüz, T., 1986, "Titrations in non-aqueous Media. Part I. Determination of Factors Influencing the Basicity of Schiff Bases in Nitrobenzene solvent" Analyst, III, 949

Kiani, S., Staplesb, R.J., Packarda, A.B., 2002. A Lariat-Functionalized Copper(II) Dimine-Dioxime Complex. Acta Crystallogr., C58, 593-595.

Koç, Z.E., 2006. Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi. S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 196 sayfa, Konya.

Köksal, H., 1996. Geçis Metallerinin Naftilsalisilaldiminlerle Kompleks Bileşiklerinin Sentezi, Yapı ve Spektral Özelliklerinin _ncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaras, 86s

Kumar, K. N. and Ramesh, R., 2004. Synthesis, Characterization, Redox Property and Biological Activity of Ru(II) Carbonyl Complexes Containing O,Ndonor Ligands and Heterocyclic Bases. Spectrochimica Acta Part A 60, 2913–2918.

Lesslie, M.S., Turner, E.E., 1932. Catalytic Dehalogenation by Tetrahydronaphthalenes in Presence of Copper. J. Chem. Soc., 281-285.

Levin, N. And Hartung, W.H., 1942. Amino Alcohols. Arylglyoxylohydroxamyl Chlorides., J. Org. Chem., 7, 408

Li, C.H. and Chang, T.C., 1990. Studies on the Thermotropic Liquid-Crystalline Polymer 1. Synthesis and Properties of Polyamide-Azomethine-Ether, *J. Polymer Science Part A-Polymer Chem.,* 28, 3625-3638.

Liu, W.L., Lu, Y., Liu, X.F., Zhang, Y.Y., Hu, X.Y., 2006. A Cu–Mn Complex of a Schiff Base Containing Alanylglycine: Hexaaquamanganese(II)bis{[N-(2-oxidobenzylidene)alanylglycinato]cuprate(II)}dodecahydrate. Acta Crystallogr., 62(5), 1109-1111.

Long, L.M., Henze, H. R., 1941. Synthesis of Ketone Derivatives of Biphenyl by the Friedel-Crafts Reactions. J. Am. Chem. Soc., 63(7), 1939-1940.

Manassen, J., 1970. Structure of Cobalt(II) Complexes with Quadridentate Schiff bases in Solution and the Solid State, *Inorg. Chem.,* 9, 966-968.

Mathur, S., Tabassum, S., 2006. New Homodi- and Heterotrinuclear Metal Complexes of Schiff Base Compartmental Ligand: Interaction Studies of Copper Complexes with Calf Thymus DNA. Central Eur. J. Chem., 4(3), 502–522.

McLachlan, G.A., Muller, J.G., Rokita, S.E., Burrows, C., 1996. Metal-Mediated Oxidation of Guanines in DNA and RNA: A Comparison of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Complexes. Inorg. Chim. Acta, 251(1-2), 193-199.

Mercimek, B., Özler, M. A., İrez, G., Bekaroğlu, Ö., 1999. Synthesis of A Novel Heterocyclic Dioxime and Its Mononuclear Complexes With Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II). Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 29 (3), 513–524.

Metzler, C.M., Cahil, A. and Metzler, D.E., 1980. J.Am. Chem. Soc., 102 (19), 6075-6082.

Mohanta, S., Baitalik, S., Dutta, S.K., Adhikary, B., 1998. Synthesis, Characterization, Magnetic and Electrochemical Studies of Homo- and Hetero-dinuclear Complexes of a Macrocyclic Ligand with Dissimilar Compartments. Polyhedron, 17(16), 2669-2677.

Mukhopadhyay, U., Govindasamy, L., Ravikumar, K., Velmurugan, D., Ray, D., 1998. Synthesis and Structural Characterization of a Triply Bridged Copper(II)-Zinc(II) Schiff Base Complex with N,O Coordination. Inorg. Chem. Commun., 1(4), 152-154.

Murthly, A.S.N. and Reddy, A.R., 1981, Proc. Indian Acad. Chem. Sci., 90, 519.

Natarajan, K., Jayabalakrishnan, C. and Karvembu, R., 2002. Catalytic and Antimicrobial Activities of New Ruthenium(ll) Unsymmetrieal Sehiff Base Complexes. Transition Metal Chemistry 27, 790–794.

Nath, M., 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. Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 25(9), 1529-1547.

Okur, A.İ., Bekaroğlu, Ö., 1981. Bull. Tech. Univ. İstanbul, 34(2). 34(C.A.96:14544z).

Oskay E., 1990. *Organik Kimya* , Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-42, 243, Ankara.

Oskay, E., "Organik Kimya", 1998, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara

Öztürk, N.S., 1998. Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul

Parashar, R. K., Sharma, R. C., Kumar, A., Mohan, G., 1988. Stability studies in relation to IR data of Some Schiff Base Complexes of Transition Metals and Their Biological and Pharmacological Studies, *Inorg. Chim. Acta* , 151 , 201-208.

Pascu, M., Andruh, M., Müller, A., Schmidtmann, M., 2004. Binuclear Coordination Compounds as Building-Blocks in Designing Polynuclear Complexes. Polyhedron, 23, 673–678.

Patai, S., 1970. The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond. Interscience Publisher, 360, London

Peralta, R.A., Neves, A., Bortoluzzi, A.J., dos Anjos, A., Xavier, F.R., Szpoganicz, B., Terenzi, H., Oliveira, M.C.B., Castellano, E., G.R., Friedermann, Mangrich, A.S., Novak, M.A., 2006. New Unsymmetric Dinuclear Cu(II)Cu(II) Complexes and Their Relevance to Copper(II) Containing Metalloenzymes and DNA Cleavage. J. Inorg. Biochem., 100, 992-1004.

Pfeiffer, P, Breith, E., Lubbe, E., Tsumaki, T., 1933. Tricyclische Orthokondensierte Nebenvalenzringe. Annalen der Chemie, 503, 84

Pope, L.E., Sigman, D.S., 1984. Secondary Structure Specificity of the Nuclease Activity of the 1,10-Phenanthroline-Copper Complex. Proc. Natl. Acad. Sci USA, 81(1), 3-7.

Pratt E.F. ve Kamlet M.J., 1961. Reaction Rates by Distillation. IX. The Condensation of Anilines with Benzaldehydes. *Journal of Organic Chemistry*, 26(10), 4029-4031.

Rasmussen, J.C., Toflund, H., Nivorzhkin, A.N, Bourssa, J. And Ford , P.C., 1996. Luminescent Tetranuclear Copper(I) Clusters Containing Tetradentate NS Schiff Base Ligands. X-Ray Crystal Structure Of Cu4L2 (L=N,N'-(2,2'-Diphenyl)-Bis(1,3-Diphenyl-4-İminomethly-5-Thiopyrazole), Inorg. Chim. Acta., 251 (1-2), 291-298.

Reddy, K.H. and Lingappa, Y., 1994. Synthesis and Characterization of Copper(II) Complexes of Physiologically Active Tridentate Schiff-Bases, *Indian J. Chem. Section A*, 33, 919-923.

Reddy, K.H., Reddy, P.S., 2000. Nuclease Activity of Mixed Ligand Complexes of Copper(II) with Heteroaromatic Derivatives and Picoline. Transition Met. Chem., 25(5), 505-510.

Sağlam, N., Çolak, A., Serbest, K., Dülger, S., Güner, S., Karaböcek, S., Beldüz, A.O., 2002. Oxidative Cleavage of DNA by Homo- and Heteronuclear Cu(II)-Mn(II) Complexes of an Oxime-Type Ligand. Biometals, 15(4), 357-365.

Sağlam, N., Çolak, A., Serbest, K., Karaböcek, S., Güner, S., 2004. DNA Hydrolysis by Homo- and Heteronuclear Cu(II)–Ni(II) Complexes of Two Diester-type Ligands. Monatsh. Chemie, 135, 1023–1031.

Sanmartin, J., Bermejo,M.R., Garia-Deibe, A.M., Maneiro, M., Lage, C., Costa-Filho, A.J., 2000. Mono- and Polynuclear Complexes of Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), ZnI) and Cd(II) with N,N′-bis(-hydroxysalicylidene)-1,3-diamino-2-propanol. Polyhedron, 19, 185–192.

Sarı, N., Yüzüak, N., 2006. Synthesis and Characterization of Novel Polymeric-Schiff Bases and Their Complexes. J. Inorg. and Organomet. Poly. and Mat. 16(3), 259-269.

Saydam, S. and Yılmaz, E., 2000. Synthesis and Characterization of New Th,azole Schiff Base Complexes of Co(II), Cu(II) and Ni(II), F.Ü.Fen ve Müh. Bilimleri Dergisi, 2, 193-199.

Schiff, H., 1869. Untersuchungen über salicinderivate. Annalen der Chemie, 150, 193-200

Scovill, J.P., Klayman, D.L., Franchino, C.F., 1982. 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 4. Complexes with Transition-Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents. J. Med. Chem., 25(10), 1261-1264.

Sener. K., Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçis Metal Selat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Anti Mikrobiyal Özelliklerinin Incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Ocak1999

Serbest, K., Çolak, A., Güner, S., Karaböcek, S., Kormali, F., 2001. Copper(II)-Manganese(II) Complexes of 3,3′-(1,3-propanediyldiimine)bis-(3-methyl-2-butanone)dioxime with Superoxide Dismutase-Like Activity. Transition Met. Chem., 26, 625-629.

Serin, S., 1980. 1,3-Difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksiimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri, Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları. K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon.

Sharma, P.K., Sen, A.K., Singh, K. andDubey, S.N., 1997, Divalent Cobalt, Copper and Zine Complexes of N-Salicylideneamino Acids, J. İndian Chem. Soc., 74 (6), 446-447.

Shauib, N.M., Elassar, A.Z.A., El-Dissouky, A., 2006. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Copper(II) Complexes with the Polydentate Chelating Ligand 4,4'-[1,4-phenylenedi(nitrilo)dipente-2-one]. Spectrochim. Acta Part A, 63, 714–722.

Sigman, D.S., Graham, D.R., D'Aurura, V., Stern, A.M. 1979. Oxygen-Dependent Cleavage of DNA by the 1,10-Phenanthroline Cuprous Complex. Inhibition of Escherichia coli DNA Polymerase I. J. Biol. Chem., 254(24), 12269-12272.

Singh, D.P., Rana, V.B., 1986. Dinuclear Trivalent Chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridges by Aromatic Diamines. Transition Met. Chem., 11(1), 23 26.

Solomons, T.W.G. ve Fryhle, C.B., 2002. Organik Kimya, Literatür Yayıncılık Dağıtım, 1350, İstanbul.

Sönmez, M., Bayra, M.R. and Çeleb, M., 2009. Synthesis and Characterization of Heterocyclic Schiff Base and Its Complexes, *Journal of Coordination Chemistry*, 62, 2728-2735.

Trafder, M.T.H., Miah, M.A.L., 1986. Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands. Inorg. Chem., 25(13), 2265-2268.

Tuna S., 2004. Sübtitüe İmin Bileşikleri ve Bunların Kobalt (II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Kompleklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, F.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü, Elazığ.

Tümer, M., Köoksal, H., Sner, M.K. and Serin, S., 1999, Antimicrobial Activity Studies of the Binuklear Metal Complexes Derived from Tridentate Schiff Base Ligans, Trans. Metal Chem.,'4 (4), 414-420.

Wang, X.W., Zheng Y.Q., 2007. A Dinuclear Copper(II) Complex and a Zigzag Chain Iron(II) Polymer Based on the 4-Antipyrine Derived Schiff Base Ligands: The Hydroxylation and Redox Occurred Under the Solvothermal Conditions. Inorg. Chem. Commun., 10, 709-712.

West, D.X., Pannell, L.K., 1989. Transition-Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetrypyridine N-Oxide 2. the N-4-Dimethyl Derivative. Transition Met. Chem., 14(6), 457-462.

Xu, G.J., Yan, S.P., Liao, D.Z., Jiang, Z.H., Cheng, P., 2005. A New Schiff Base Copper (II) Complex: Bis[N-(4-hydroxysalicylidene)-N′,N′-diethylethylenediamine-K2-N,O]bis[(oxalato- K2O,O′)copper(II)]dihydrate. Acta Crystallogr., E61, 933-935.

Yılmaz, İ.; 2003, Bazı Schiff Bazları ile Metal Komplekslerinin Sentezi, Protonasyon ve Kararlılık Sabitlerinin Potansiyometrik Metotla Tayini; doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

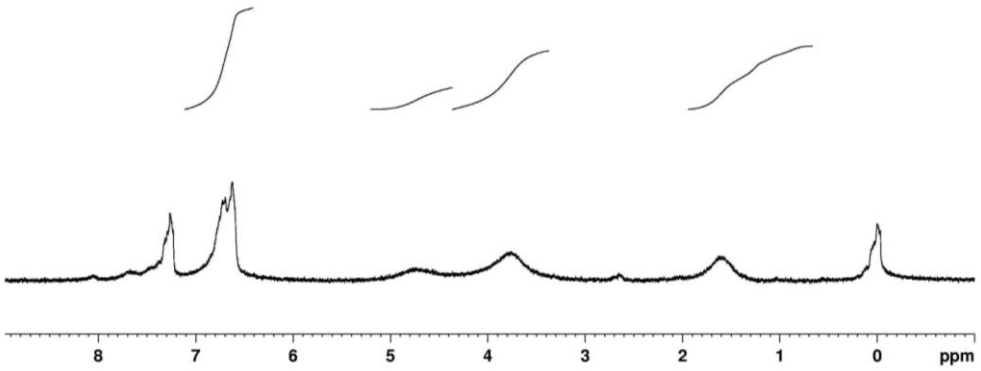
Yüksel, M., Bekaroğlu, Ö., 1982. Some Transition-Metal Complexesof N-(Glycyl)-α-Picolylamine and its Schiff-Base. Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 12(7), 911-922.

Zhan, S., Yuan, C., 1999. Synthesis, Electrochemical and an E.S.R Study of Heterodinuclear M(II)Zn(II) (M=Cu, Ni, and VO) Complexes of Asymmetric Macrocyclic Ligands Made from 2,6-Diacetyl-4-methylphenol. Transition Met. Chem., 24, 277-281.

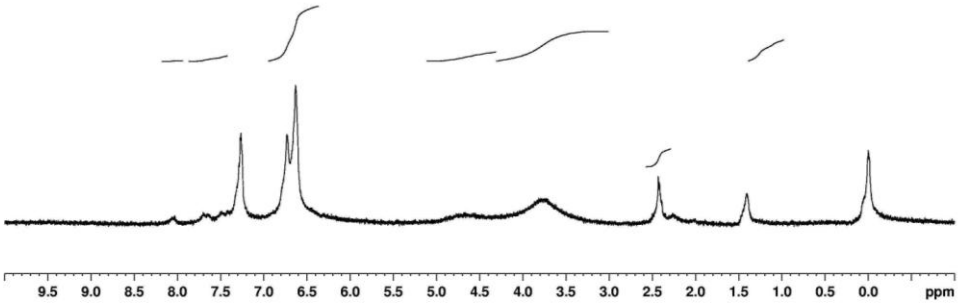
Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y., Changhai, H., 1987. XXV. International Conference on Coordination Chemistry, 663.

EKLER

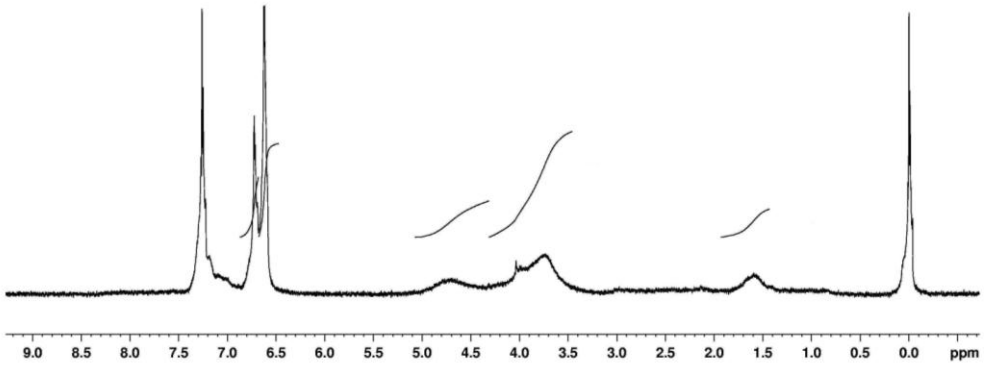
EK 1. Ligandların ^{1}H-NMR Spektrumları



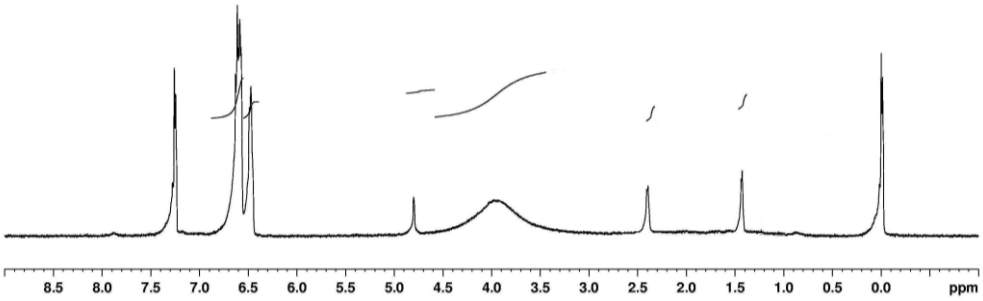
Ek 1.1. 4-Klor-2-[1-(4-fenilfenil)etilidenamino]fenol'ün (HL^{1}) ^{1}H-NMR Spektrumu



Ek 1.2. 4-Metil-2-[1-(4-fenilfenil)etilidenamino]fenol'ün (HL^{2}) ^{1}H-NMR Spektrumu

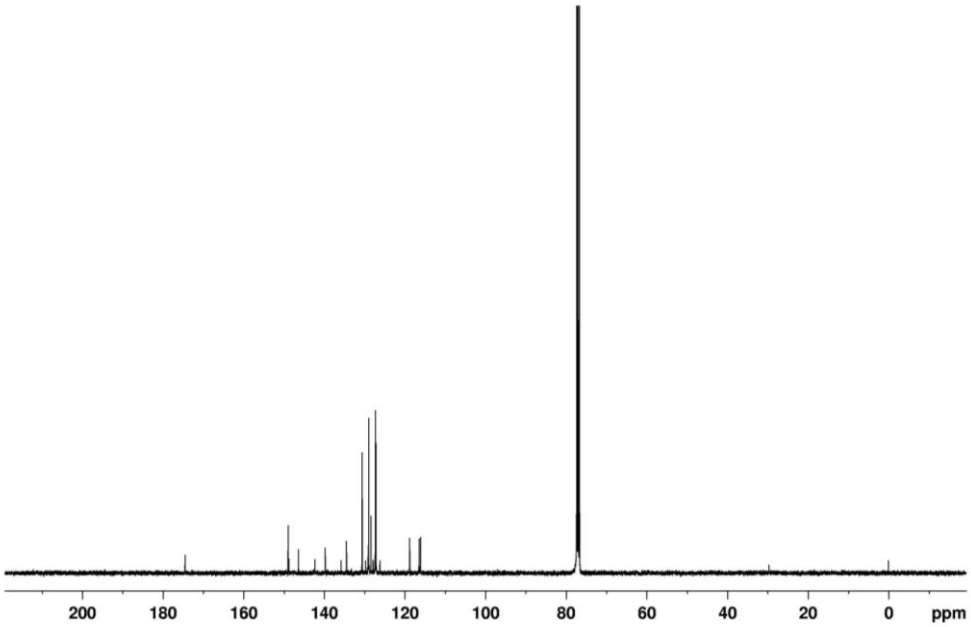


Ek 1.3. 2-[1-(4-Benzilfenil)etilidenamino]-4-klorfenol'ün (HL^3)^{1}H-NMR Spekturumu

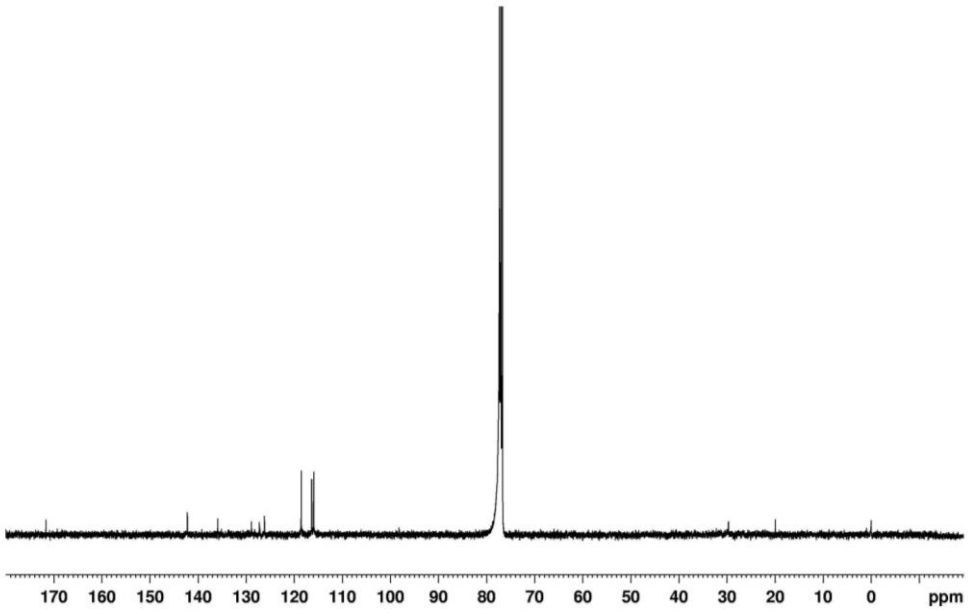


Ek 1.4. 2-[1-(4-Benzilfenil)etilidenamino]-4-metilfenol'ün (HL^4) ^{1}H-NMR Spekturumu

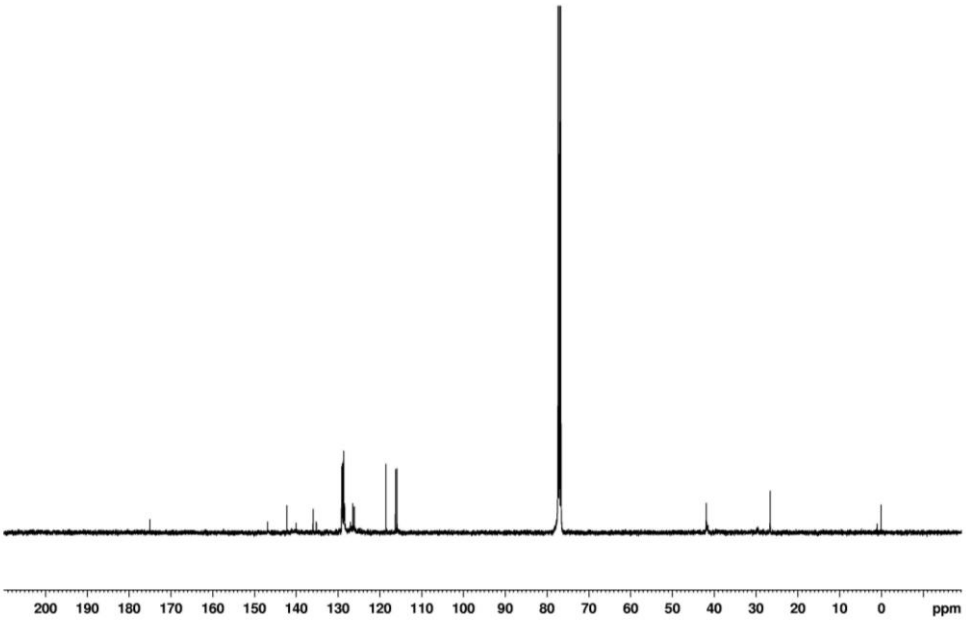
EK 2. Ligandların ^{13}C-NMR Spektrumları



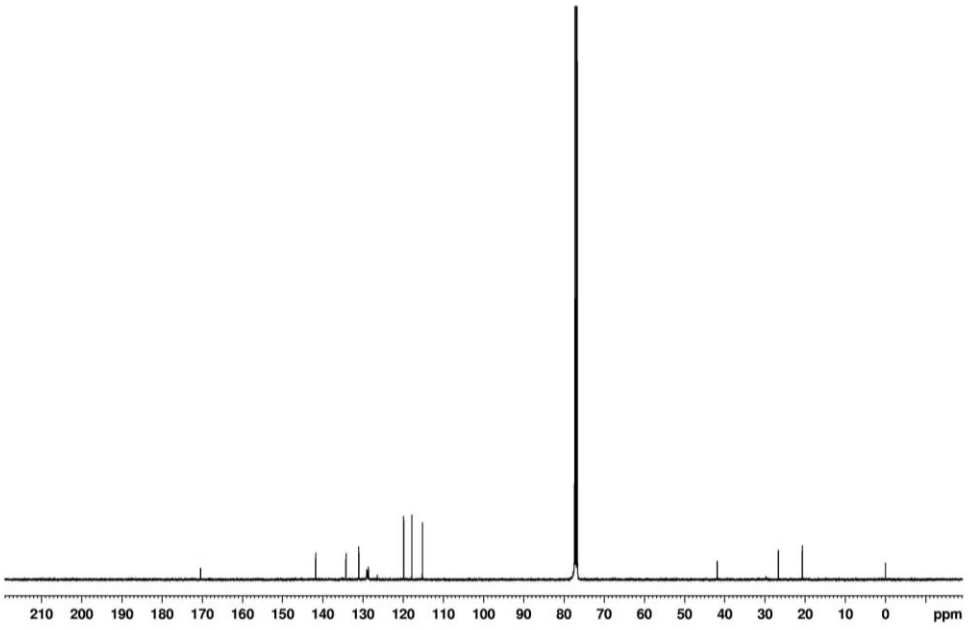
Ek 2.1. 4-Klor-2-[1-(4-fenilfenil)etilidenamino]fenol'ün (HL^1) ^{13}C-NMR Spektrumu



Ek 2.2. 4-Metil-2-[1-(4-fenilfenil)etilidenamino]fenol'ün (HL^2) ^{13}C-NMR Spektrumu

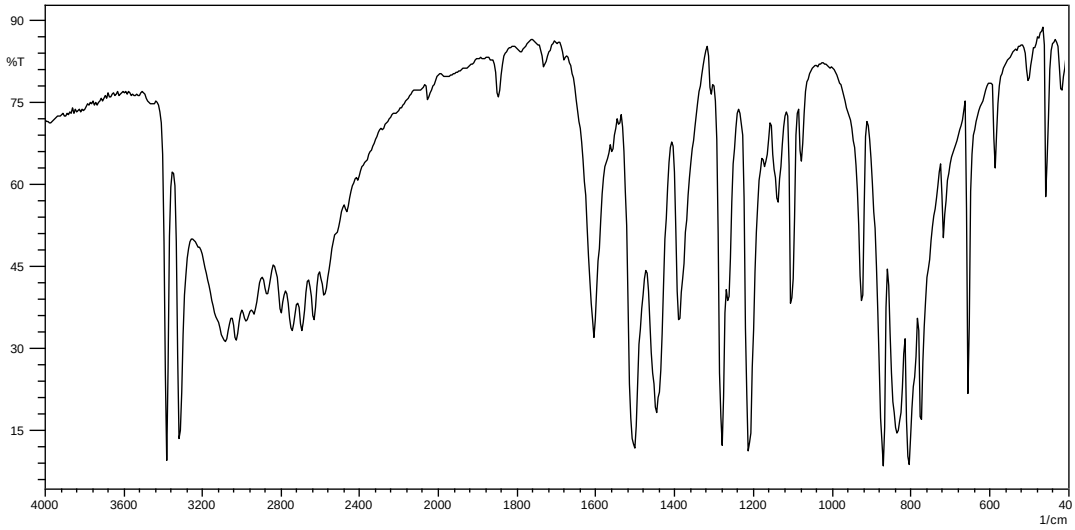


Ek 2.3. 2-[1-(4-Benzilfenil)etilidenamino]-4-klorfenol'ün (HL^3) ^{13}C-NMR Spekturumu

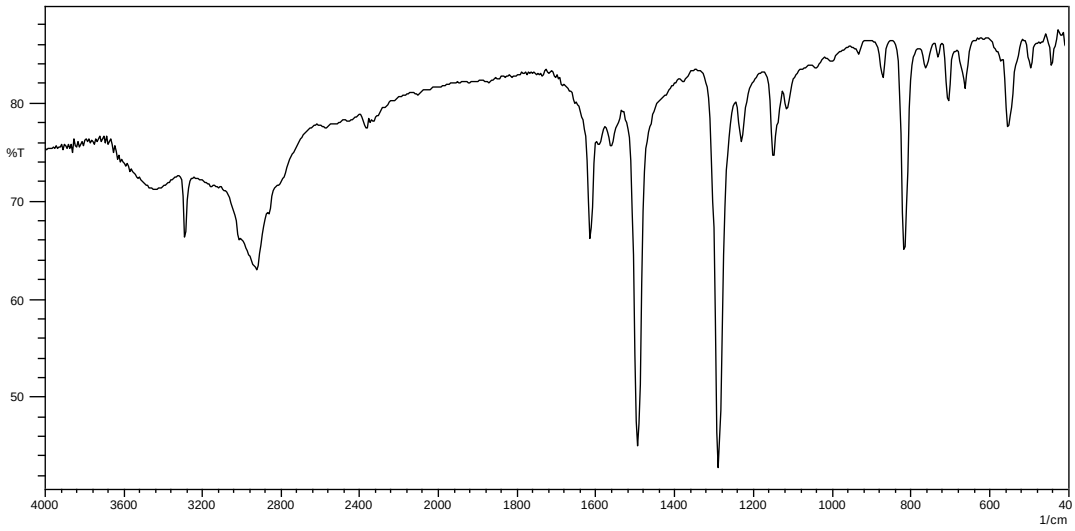


Ek 2.4. 2-[1-(4-Benzilfenil)etilidenamino]-4-metilfenol'ün (HL^4) ^{13}C-NMR Spekturumu

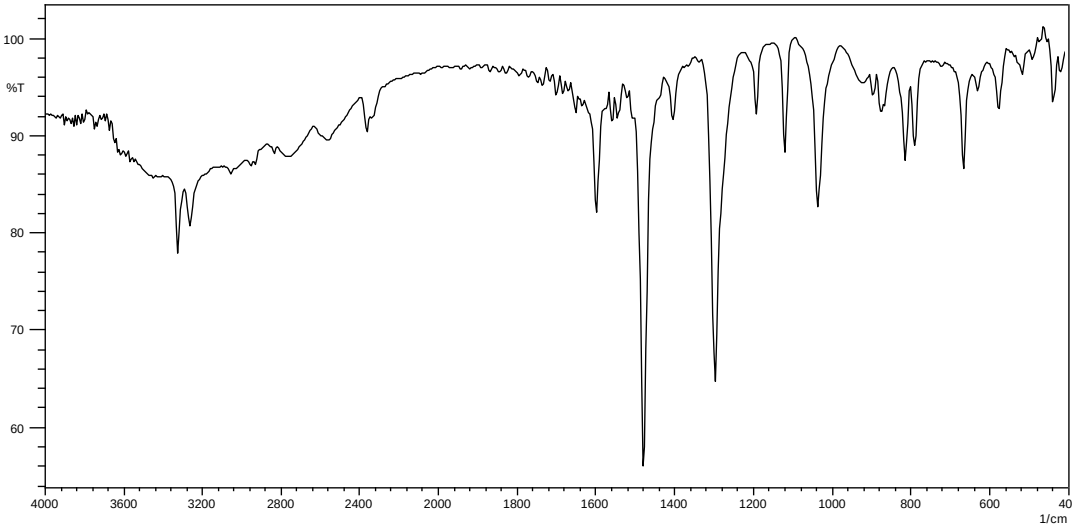
EK.3 Ligandların ve Komplekslerin IR Spektrumları



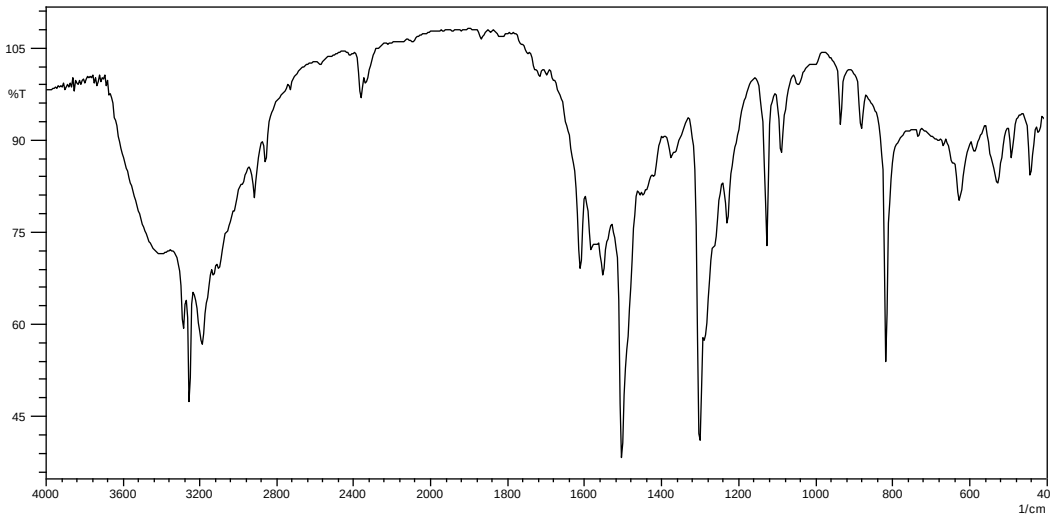
Ek 3.1. 4-Klor-2-[1-(4-fenilfenil)etilidenamino]fenol'ün (HL^1) FT-IR Spektrumu



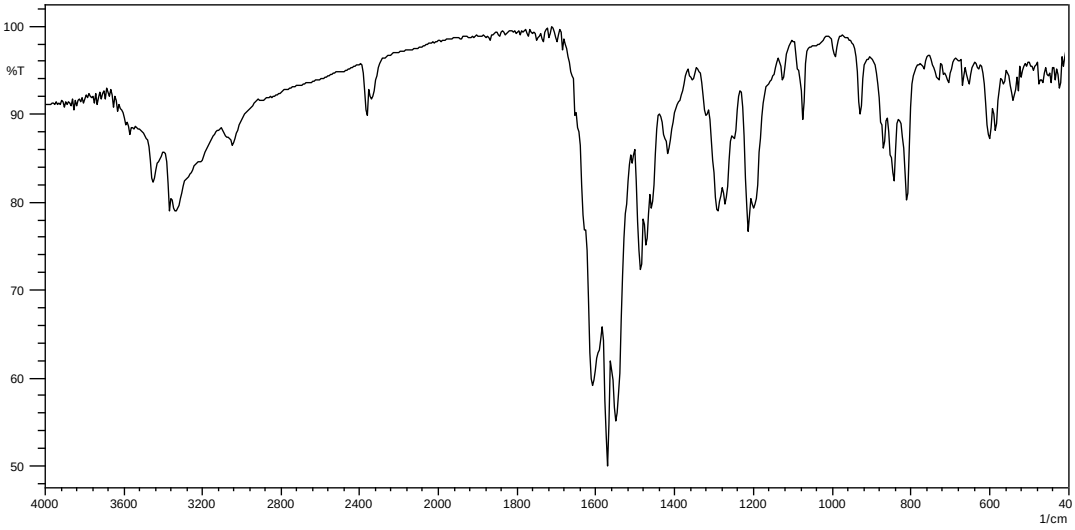
Ek 3.2. $Co(L^1)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



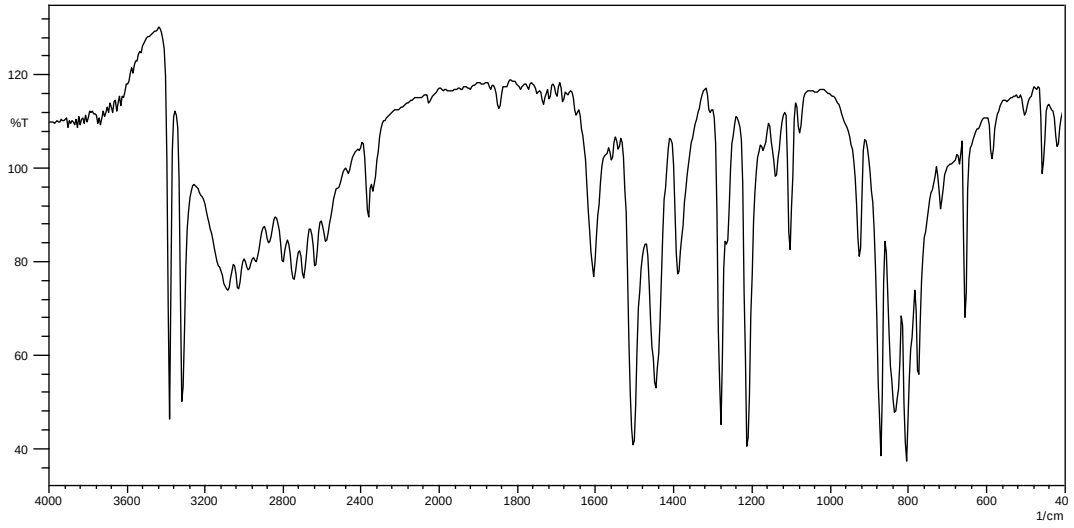
Ek 3.3. $Ni(L^1)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



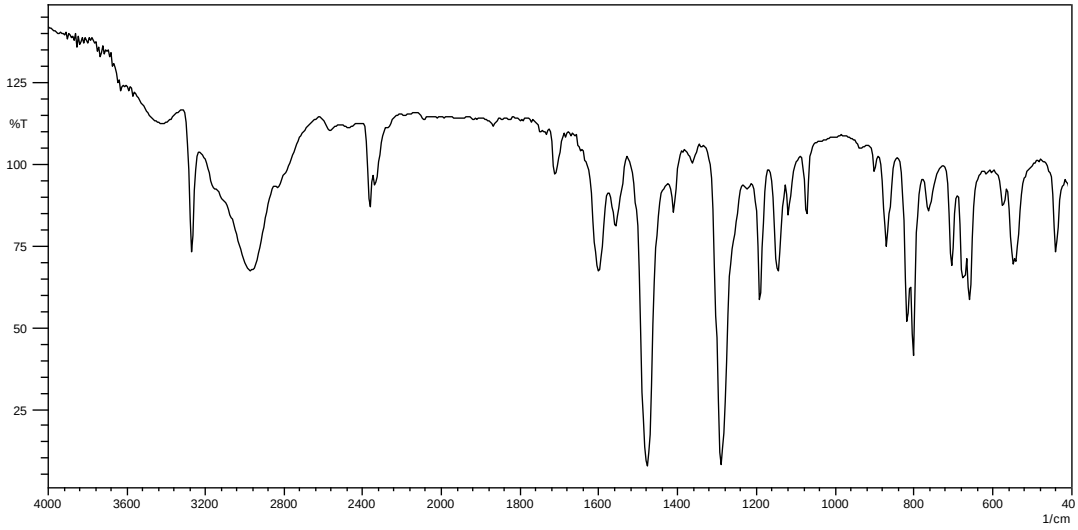
Ek 3.4. $Cu(L^1)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



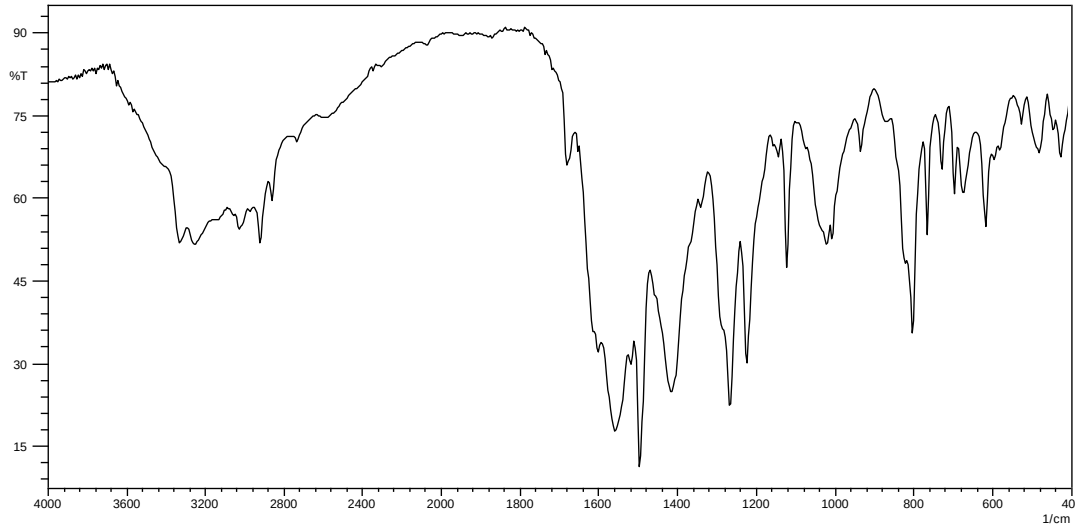
Ek 3.5. $Zn(L^1)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



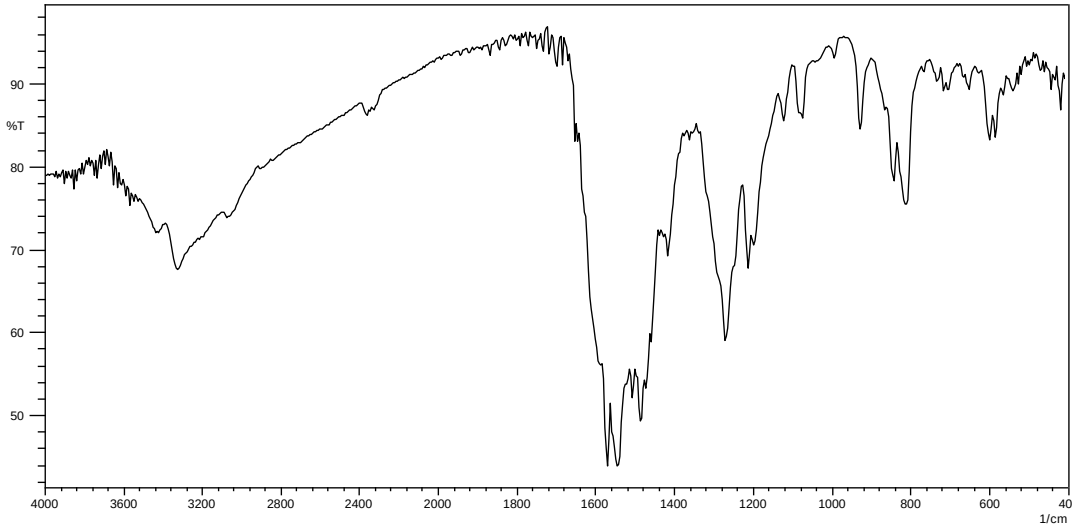
Ek 3.6. 4-Metil-2-[1-(4-fenilfenil)etilidenamino]fenol'ün (HL^2) FT-IR Spektrumu



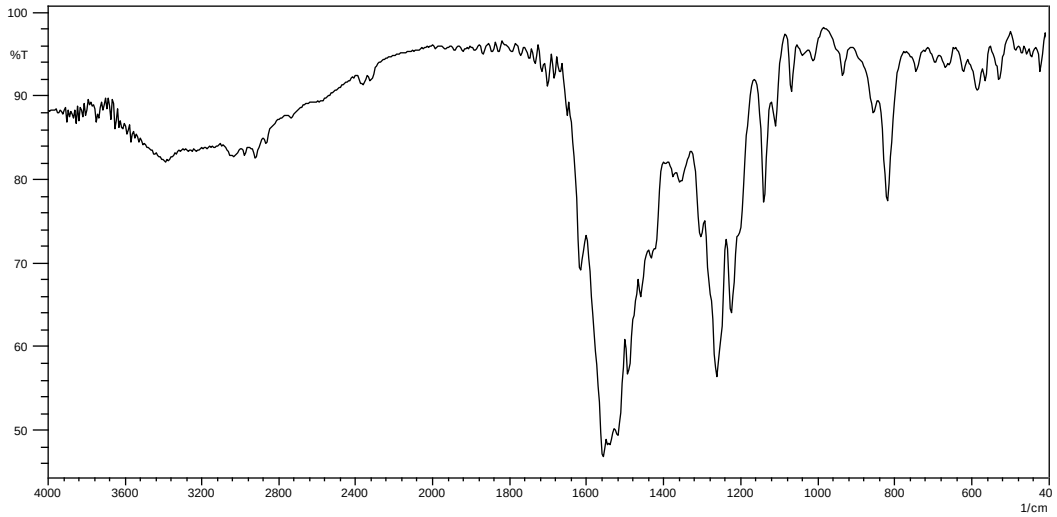
Ek 3.7. $Co(L^2)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



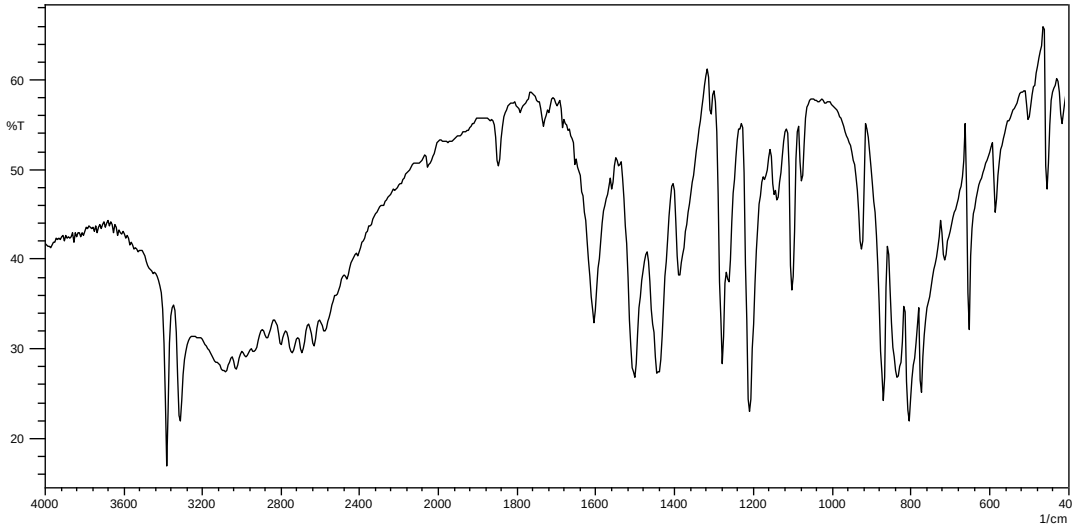
Ek 3.8. $Ni(L^2)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



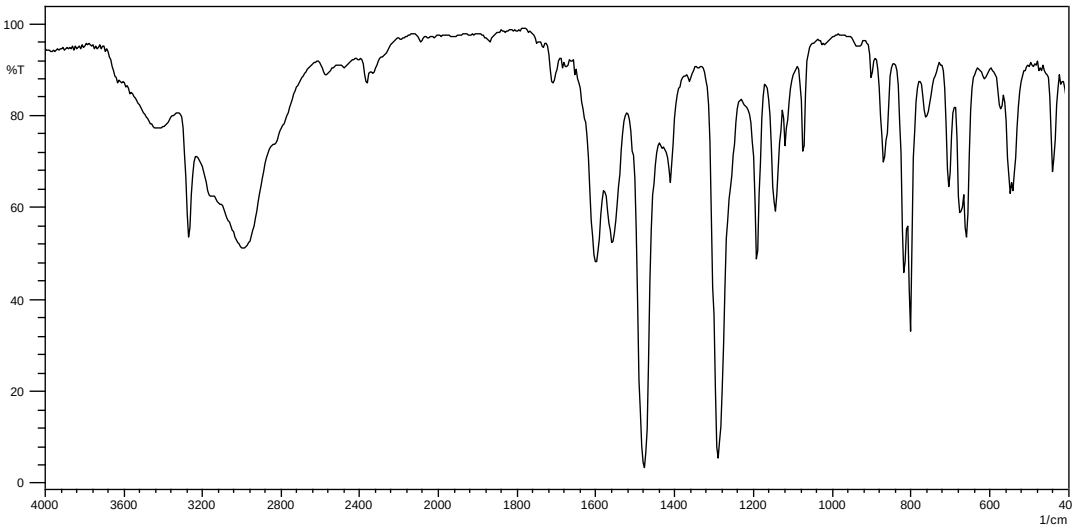
Ek 3.9. $Cu(L^2)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



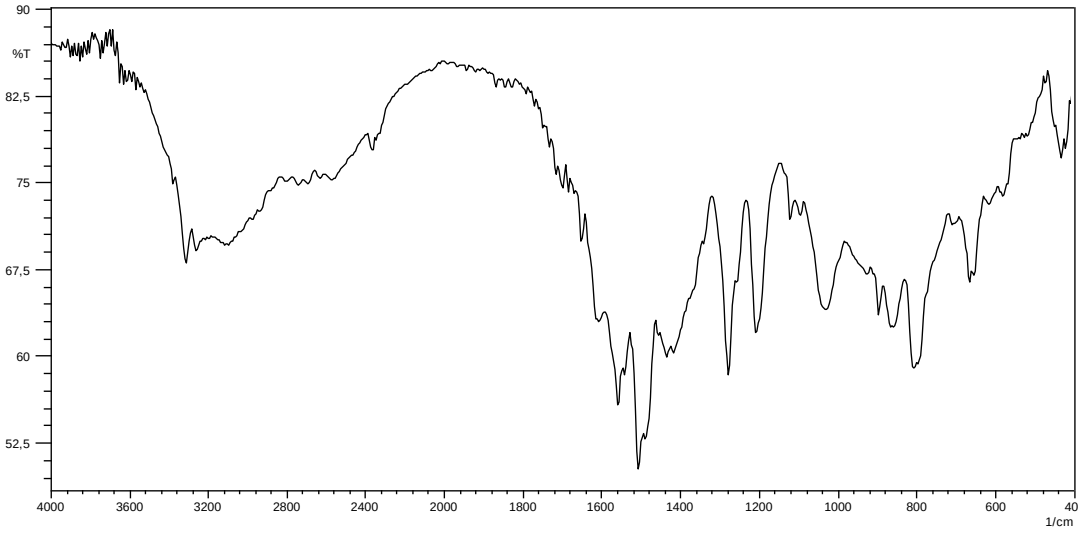
Ek 3.10. $Zn(L^2)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



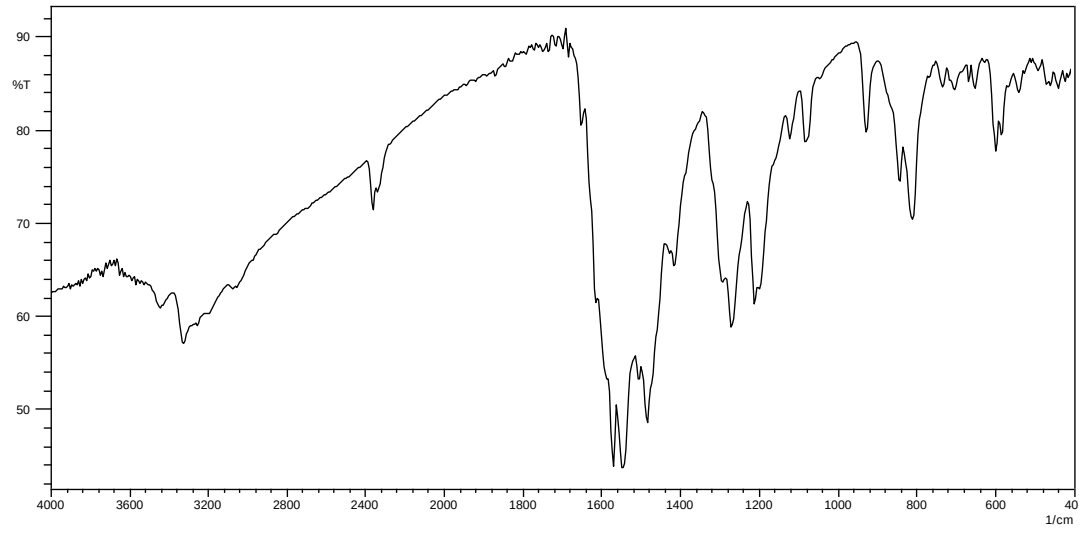
Ek 3.11. 2-[1-(4-Benzilfenil)etilidenamino]-4-klorfenol'ün (HL^3) FT-IR Spekturumu



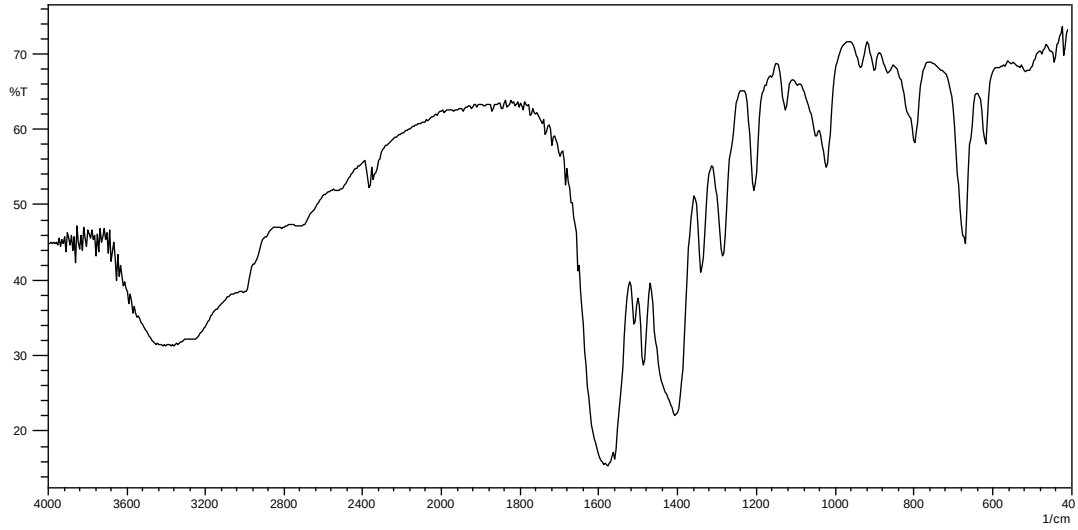
Ek 3.12. $Co(L^3)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



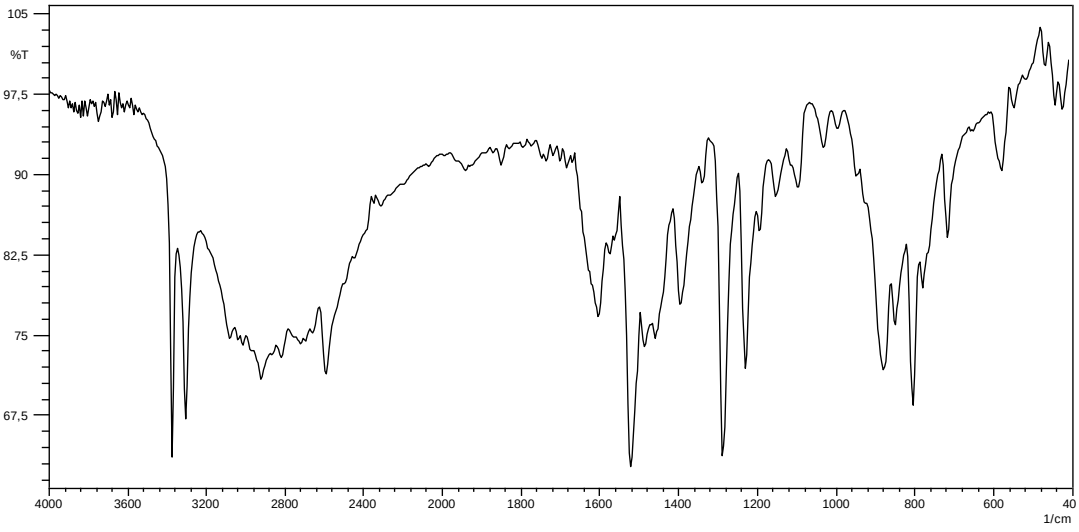
Ek 3.13. $Ni(L^3)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



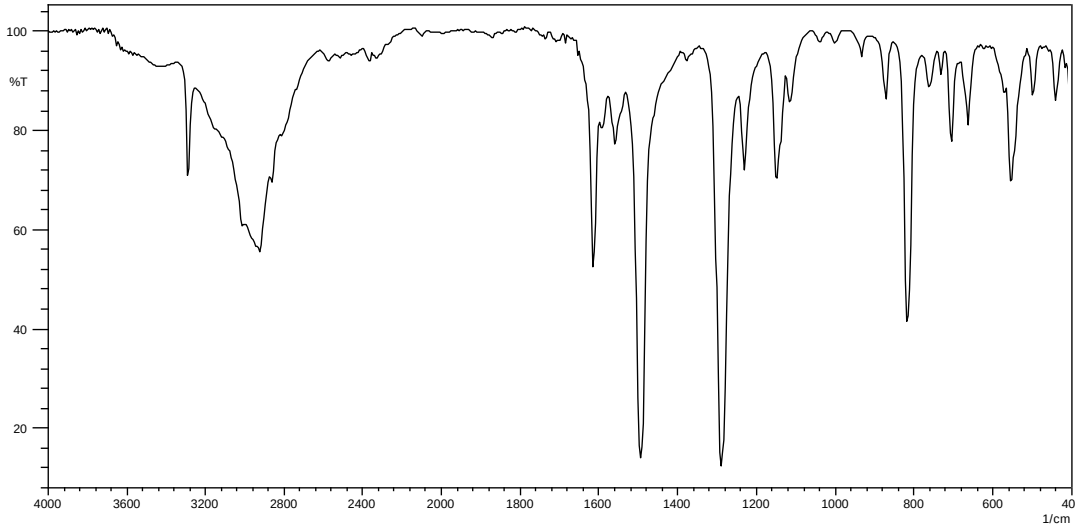
Ek 3.14. $Cu(L^3)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



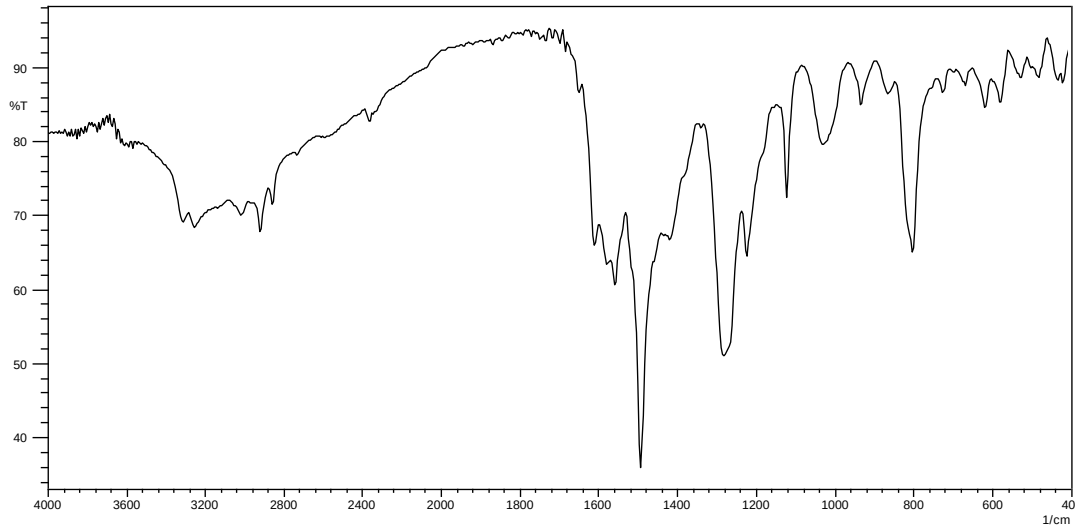
Ek 3.15. $Zn(L^3)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



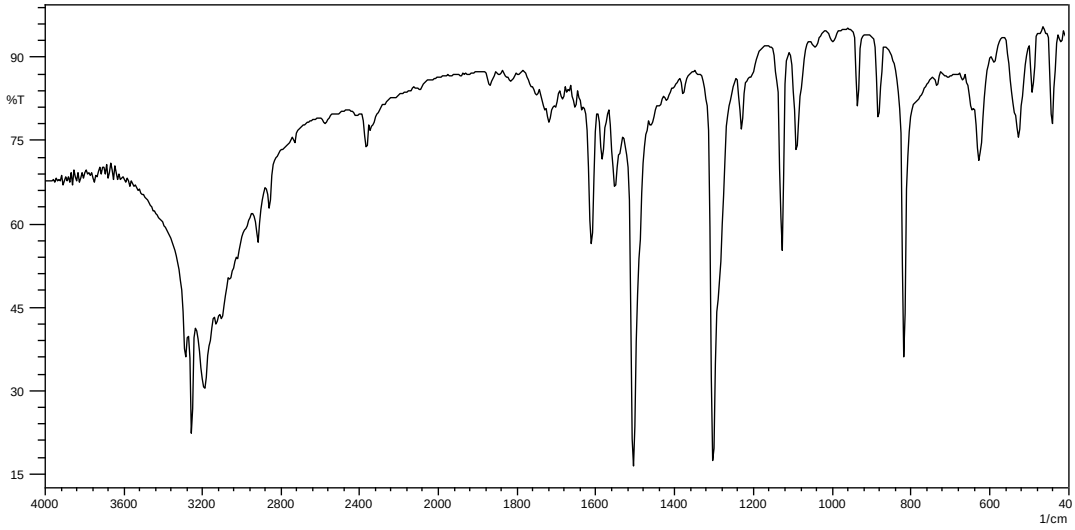
Ek 3.16. 2-[1-(4-Benzilfenil)etilidenamino]-4-metilfenol'ün (HL^4) FT-IR Spekturumu



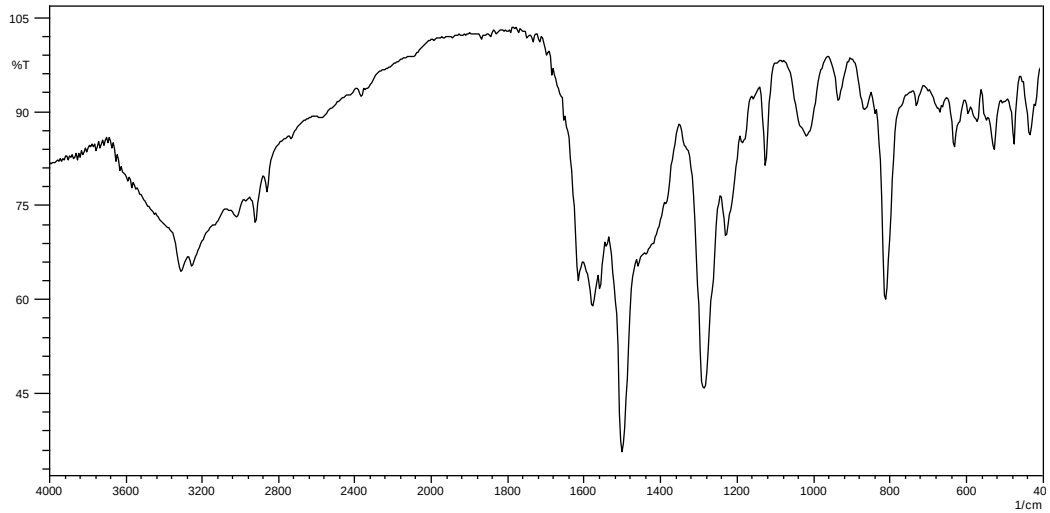
Ek 3.17. $Co(L^4)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Ek 3.18. $Ni(L^4)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu

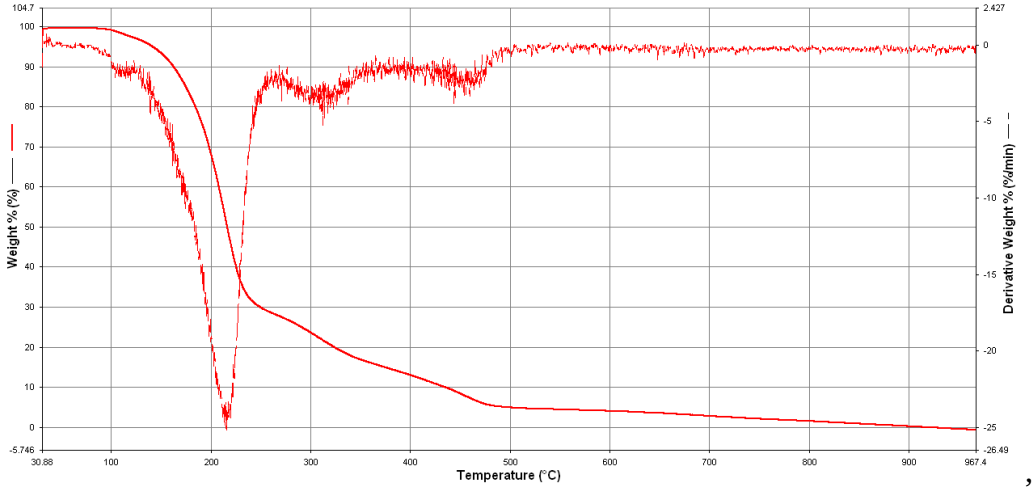


Ek 3.19. $Cu(L^4)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu

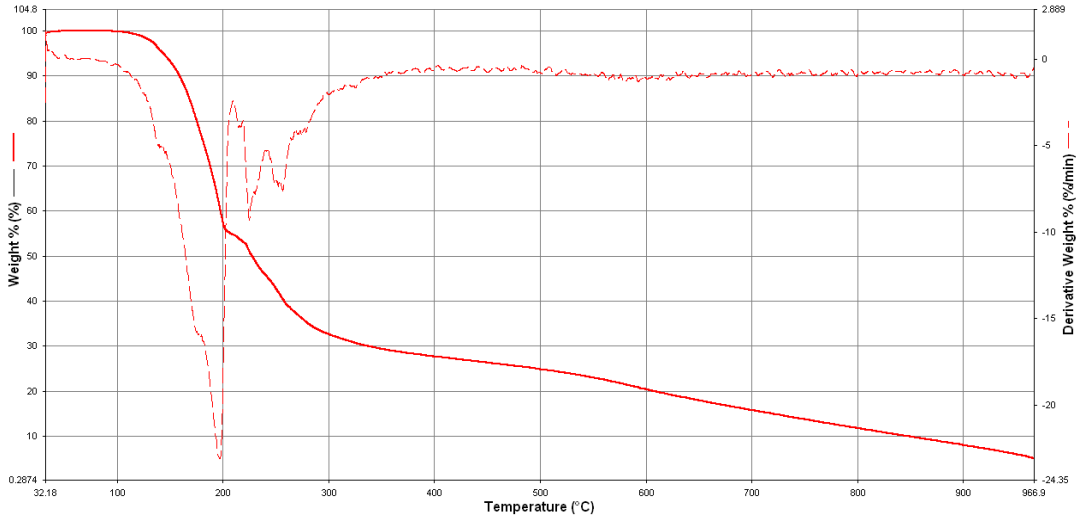


Ek 3.20. $Zn(L^4)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu

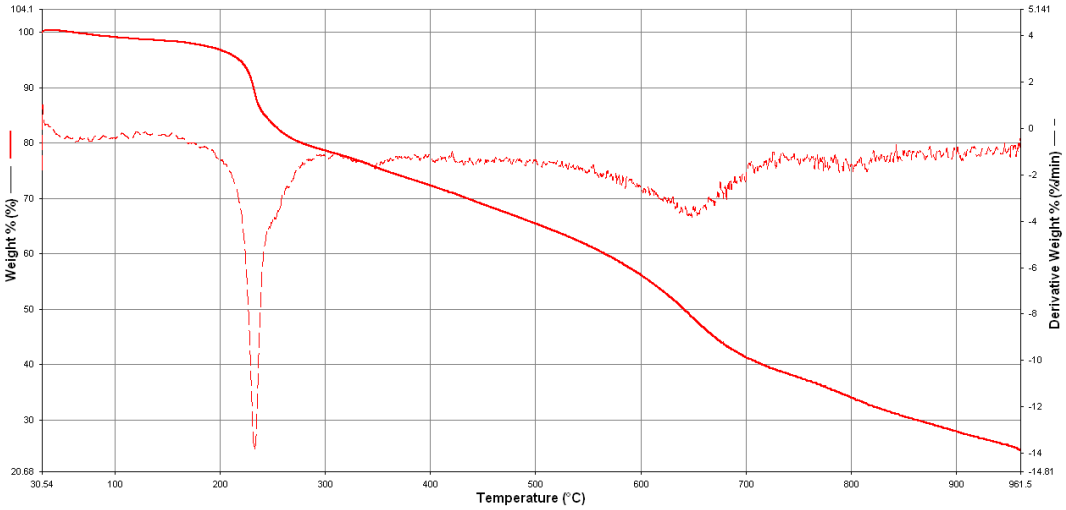
EK.4 Bazı Ligand ve Komplekslerin Termogravimetrik Analiz Spektrumları



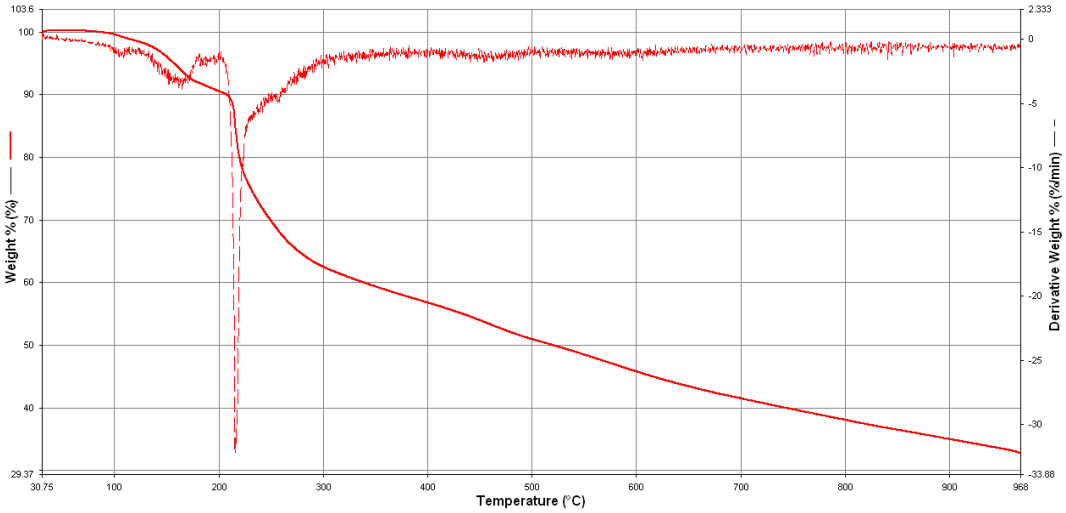
Ek 4.1. 4-Metil-2-[1-(4-fenilfenil)etilidenamino]fenol'ün (HL^2) TGA Spektrumu



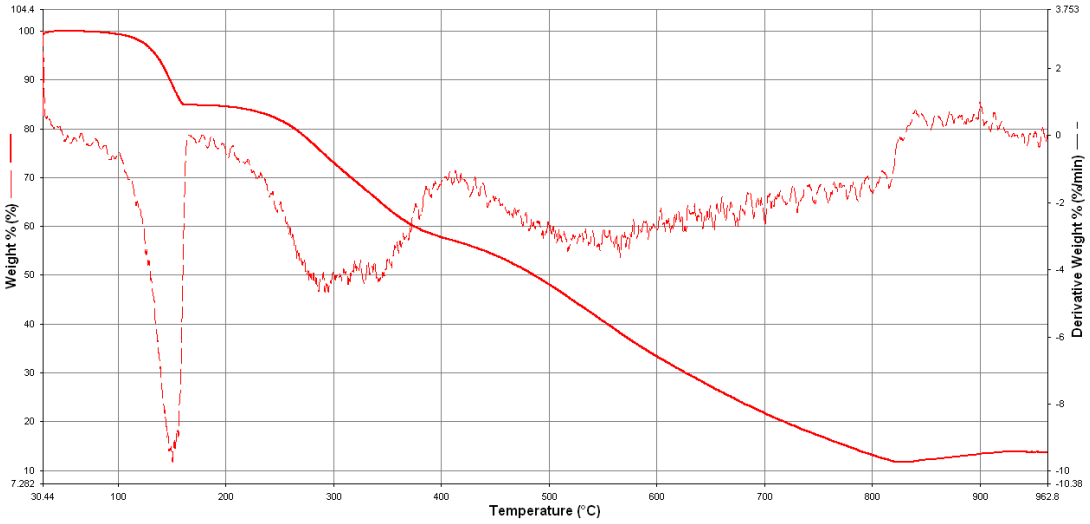
Ek 4.2. 2-[1-(4-Benzilfenil)etilidenamino]-4-klorfenol'ün (HL^3) TGA Spekturumu



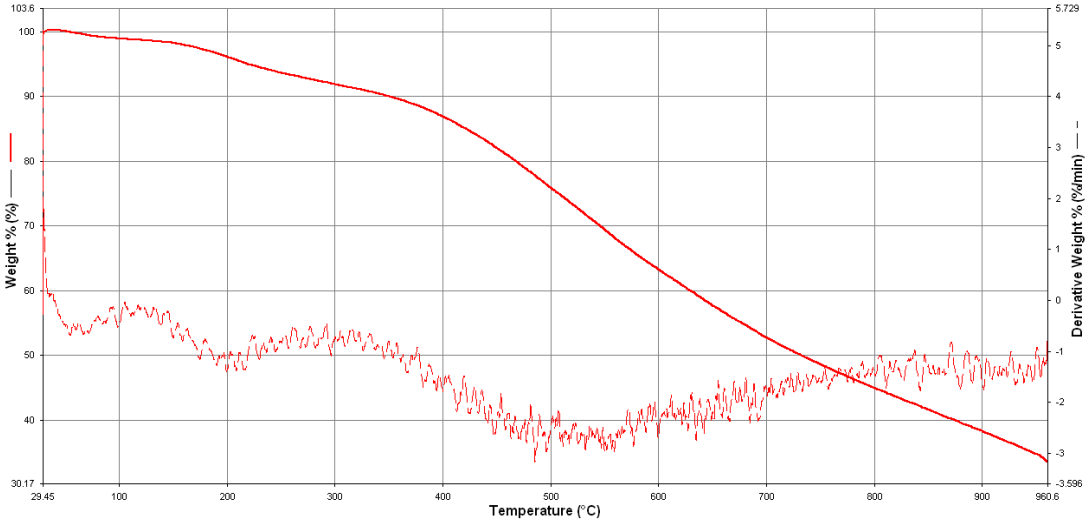
Ek 4.3. $Co(L^3)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin TGA Spektrumu



Ek 4.4. $Cu(L^4)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin TGA Spektrumu

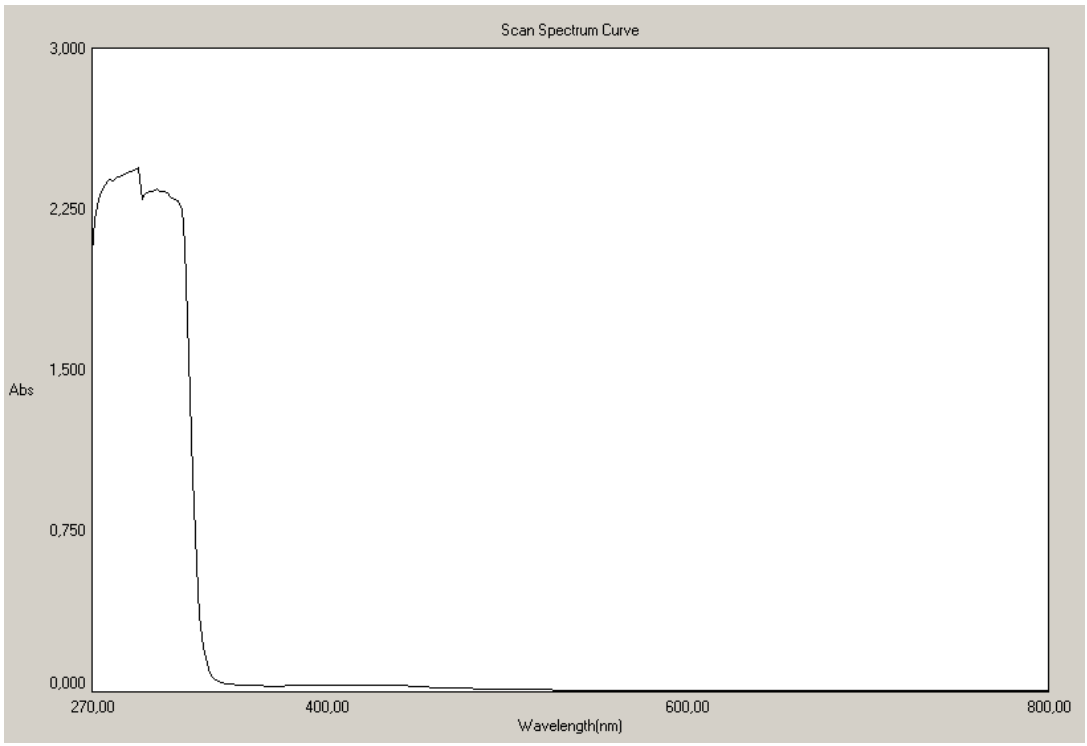


Ek 4.5. $Ni(L^1)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin TGA Spektrumu

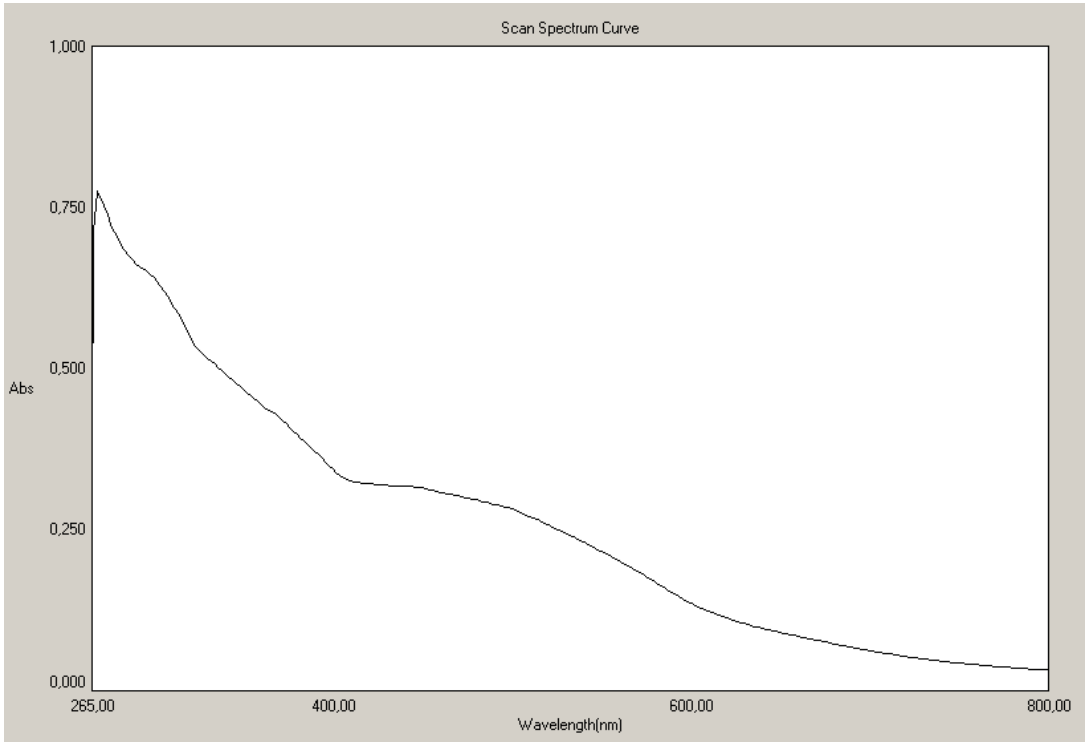


Ek 4.6. $Zn(L^2)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin TGA Spektrumu

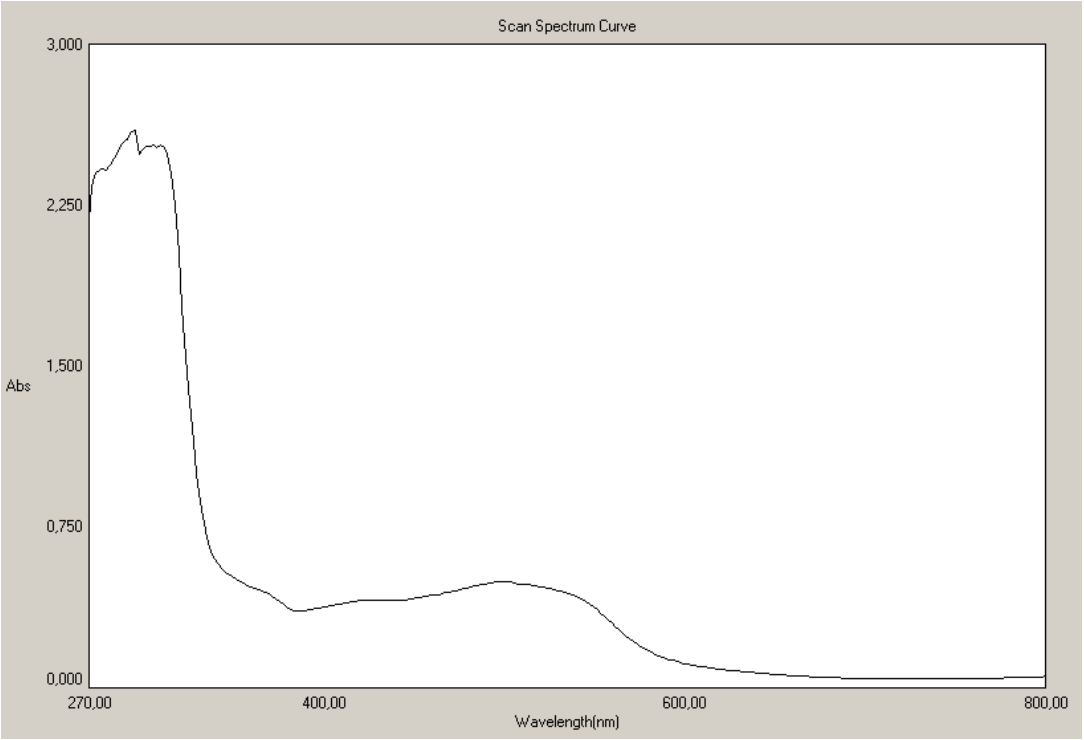
EK.5 UV-Vis spektrumları



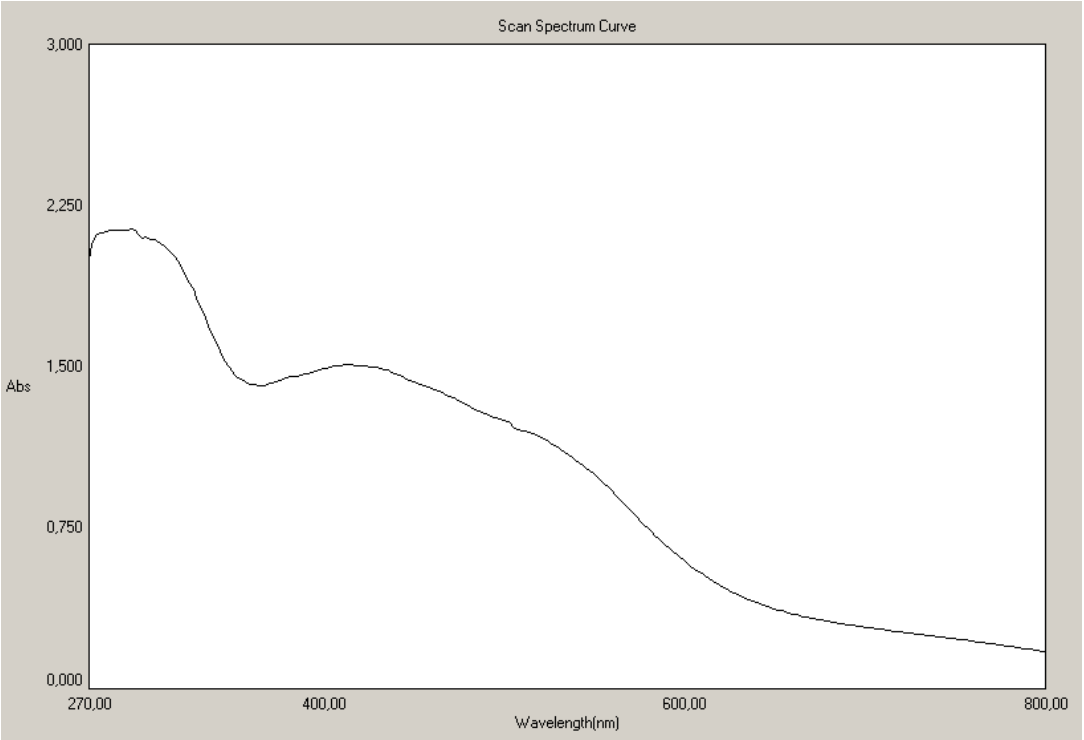
Ek 5.1. 4-Klor-2-[1-(4-fenilfenil)etilidenamino]fenol'ün UV-Vis Spektrumu



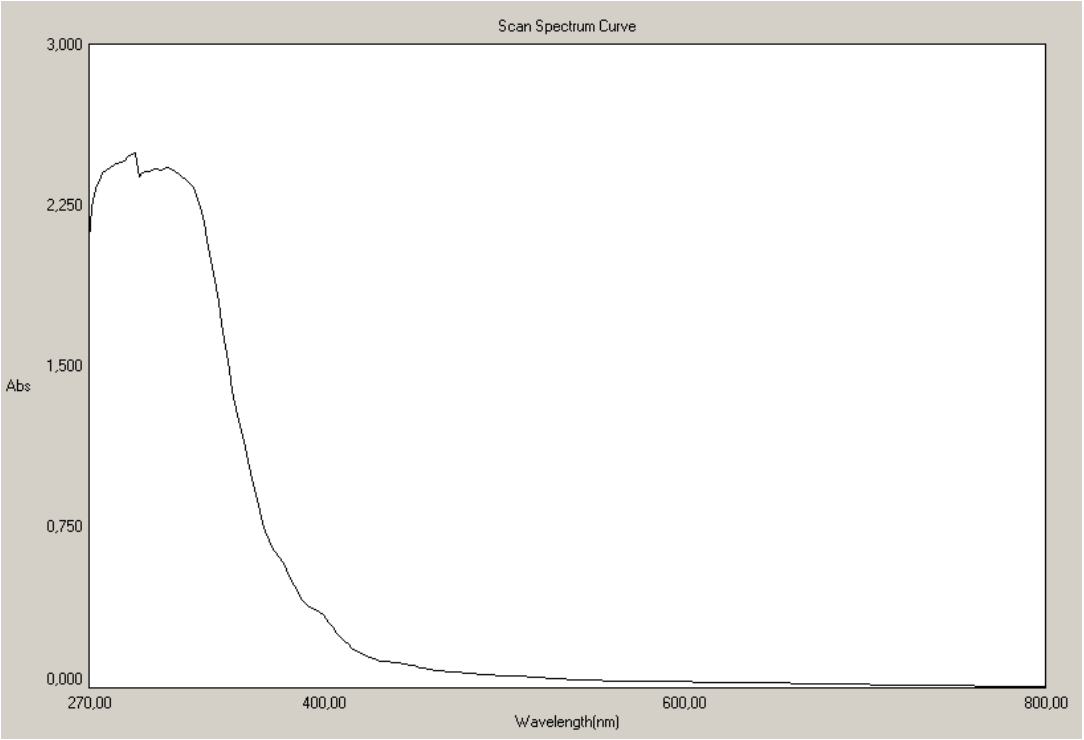
Ek 5.2. $Co(L^1)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



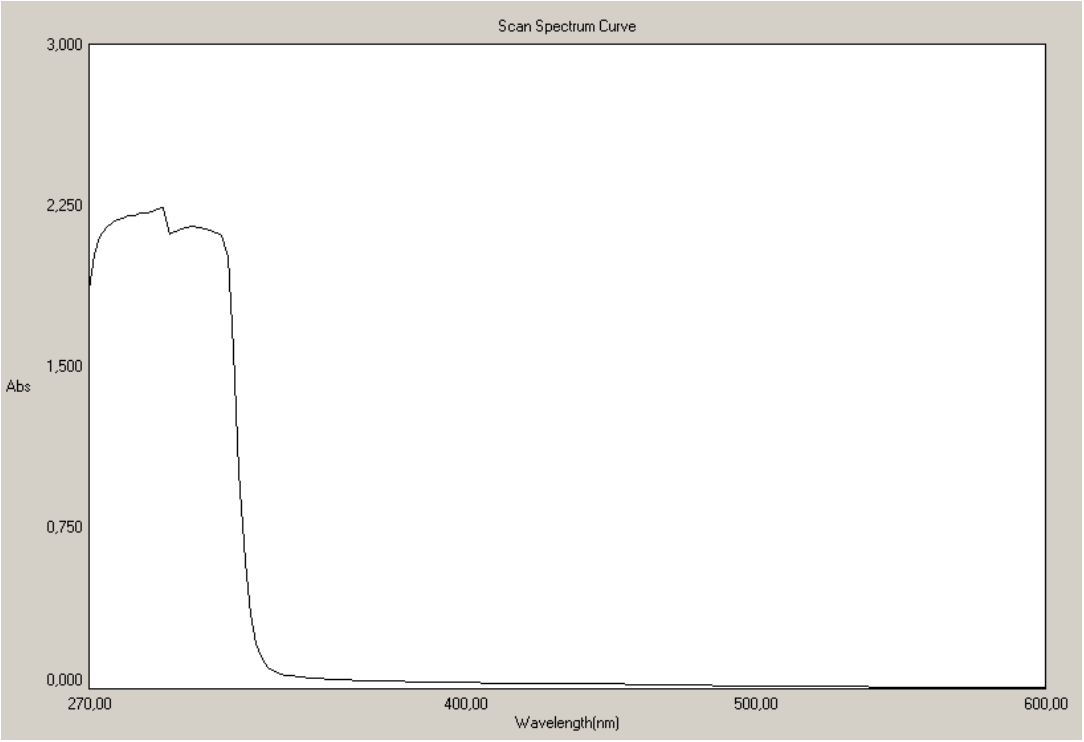
Ek 5.3. $Ni(L^1)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



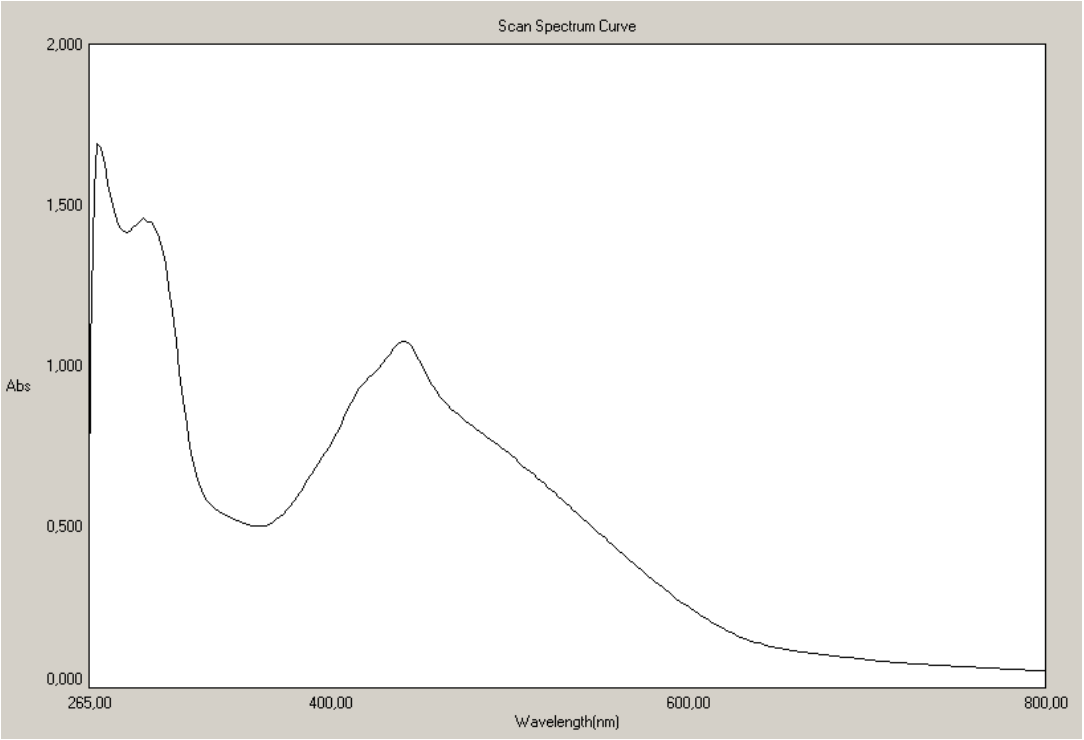
Ek 5.4. $Cu(L^1)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



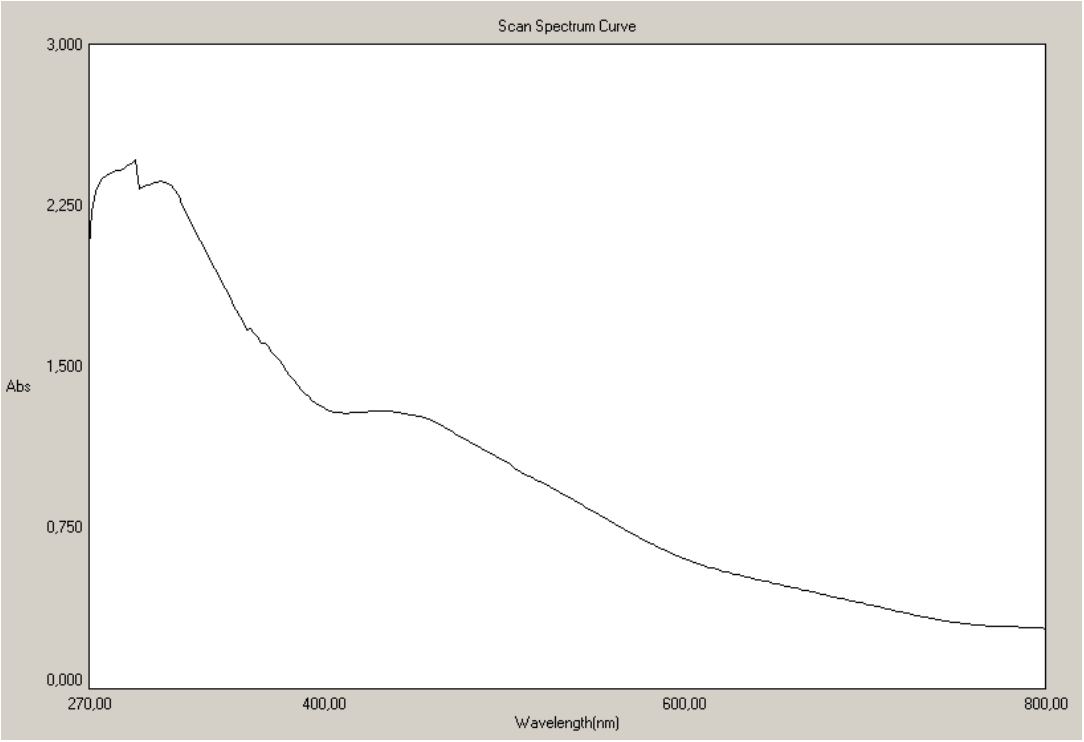
Ek 5.5. $Zn(L^1)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



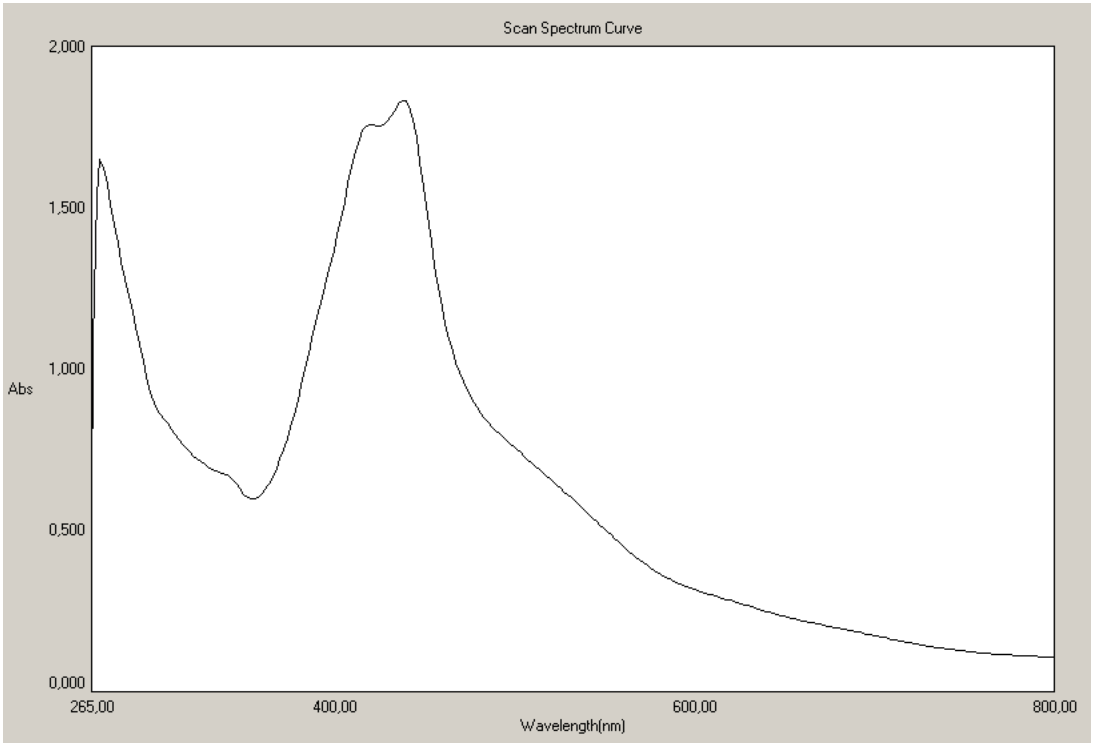
Ek 5.6. 4-Metil-2-[1-(4-fenilfenil)etilidenamino]fenol'ün UV-Vis Spektrumu



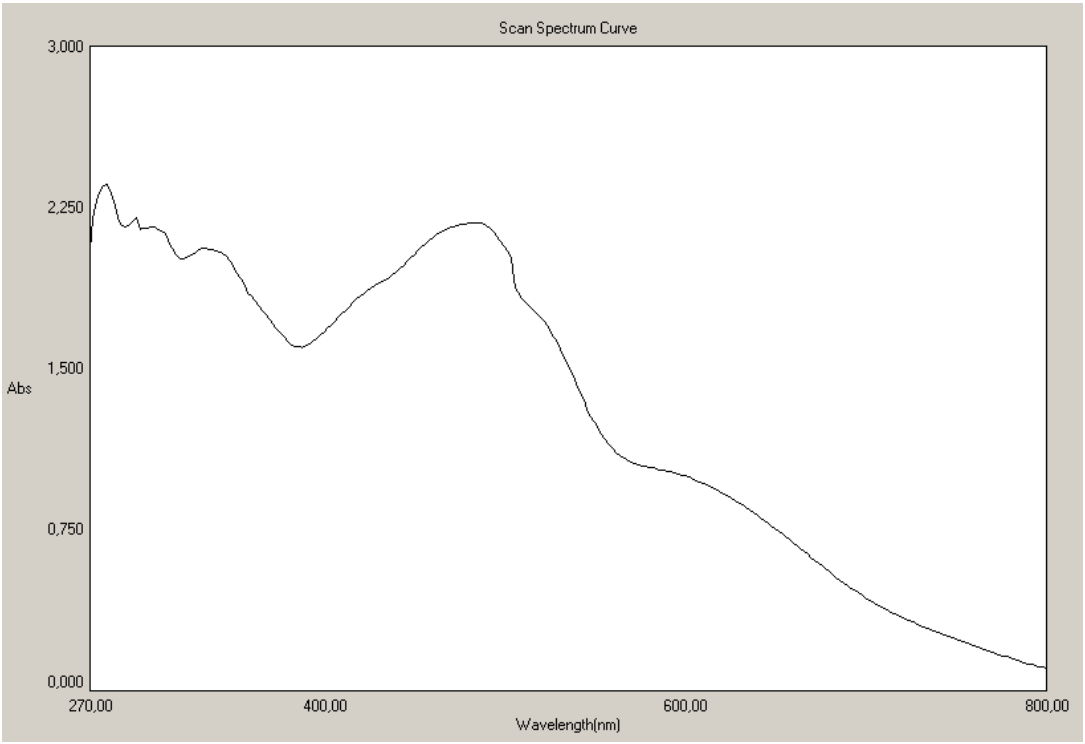
Ek 5.7. $Co(L^2)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



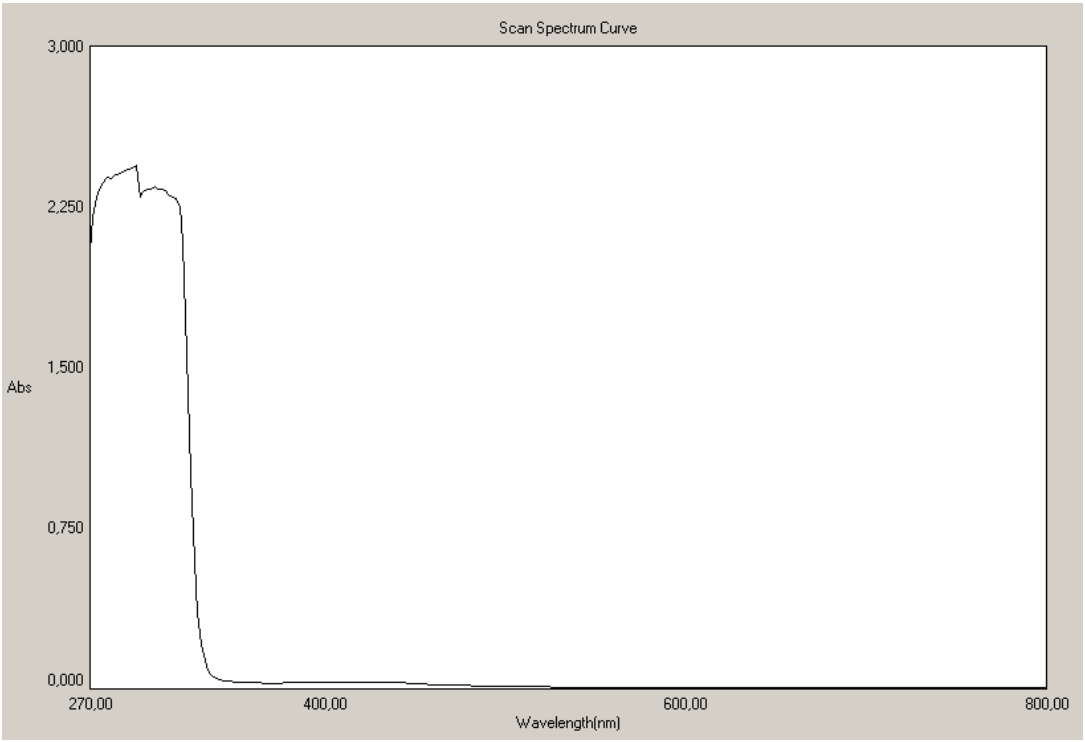
Ek 5.8. $Ni(L^2)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



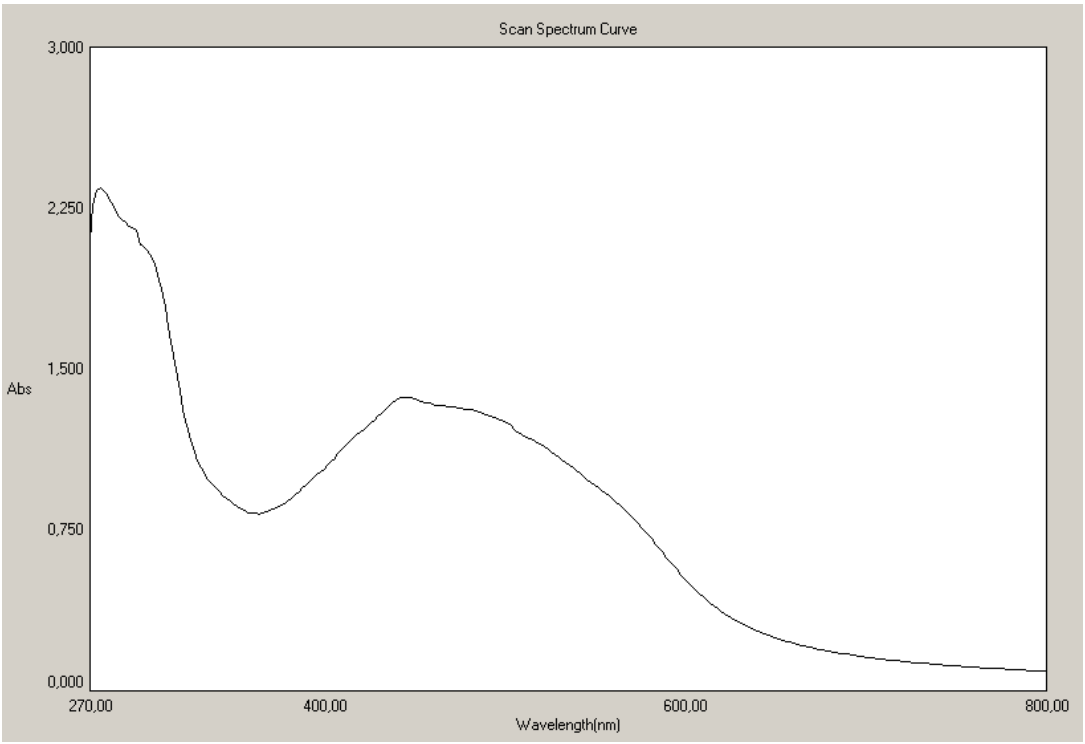
Ek 5.9. $Cu(L^2)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



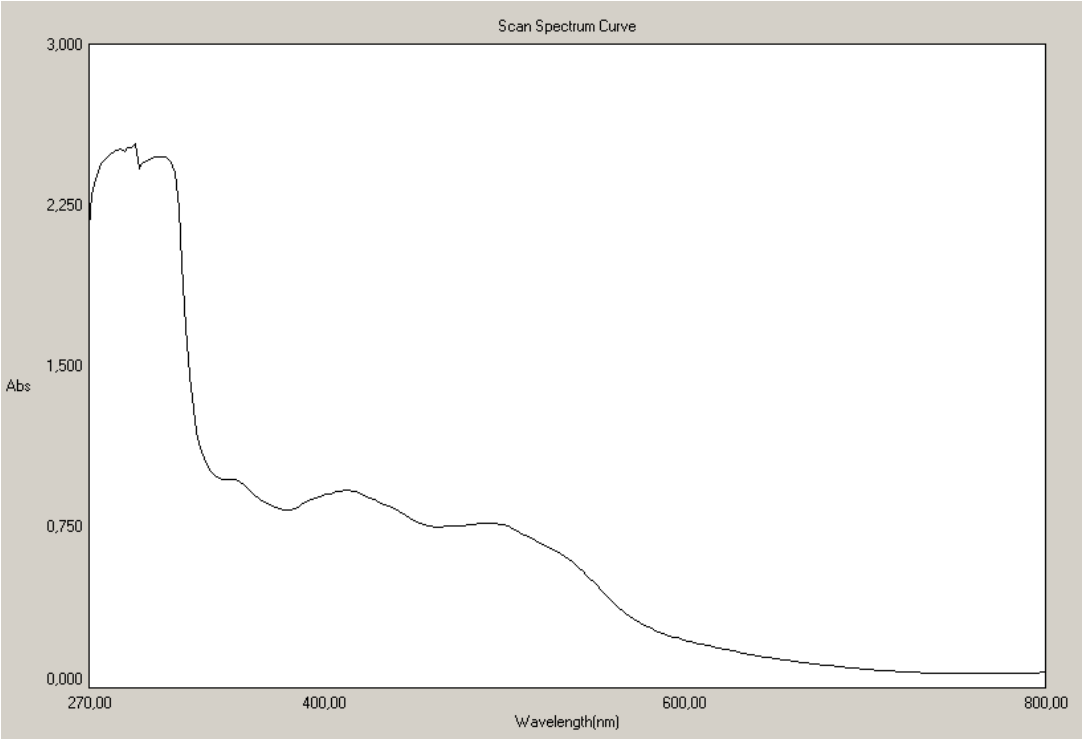
Ek 5.10. $Zn(L^2)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



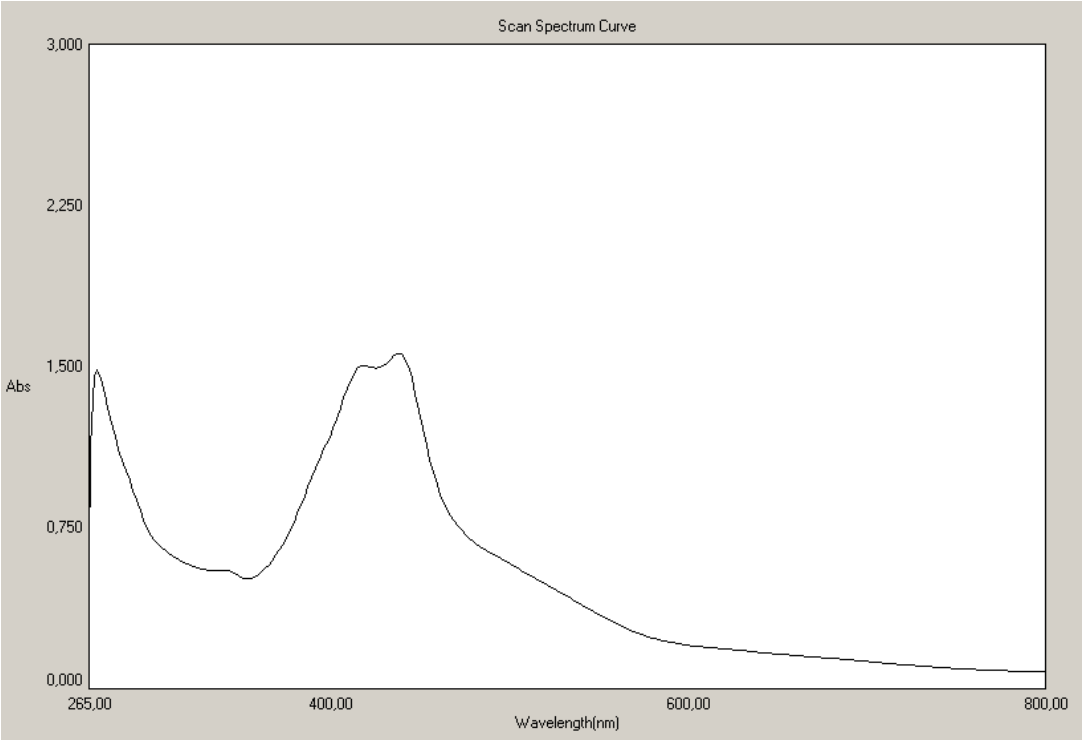
Ek 5.11. 2-[1-(4-Benzilfenil)etilidenamino]-4-klorfenol'ün (HL^3) FT-IR Spekturumu



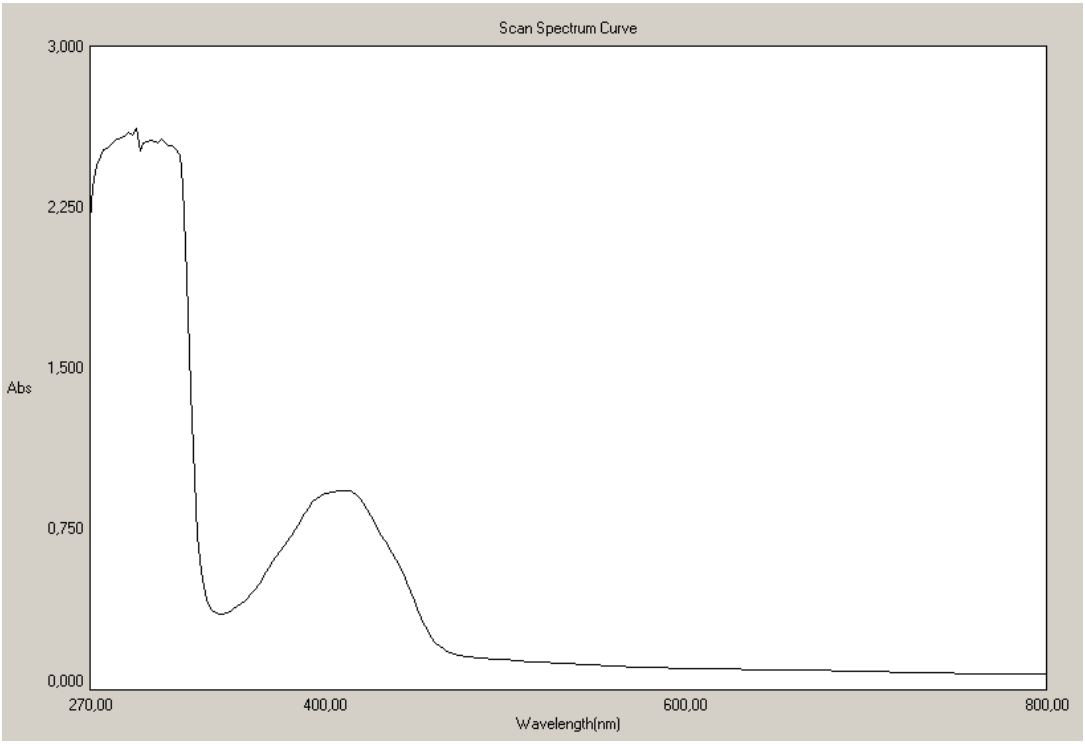
Ek 5.12. $Co(L^3)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



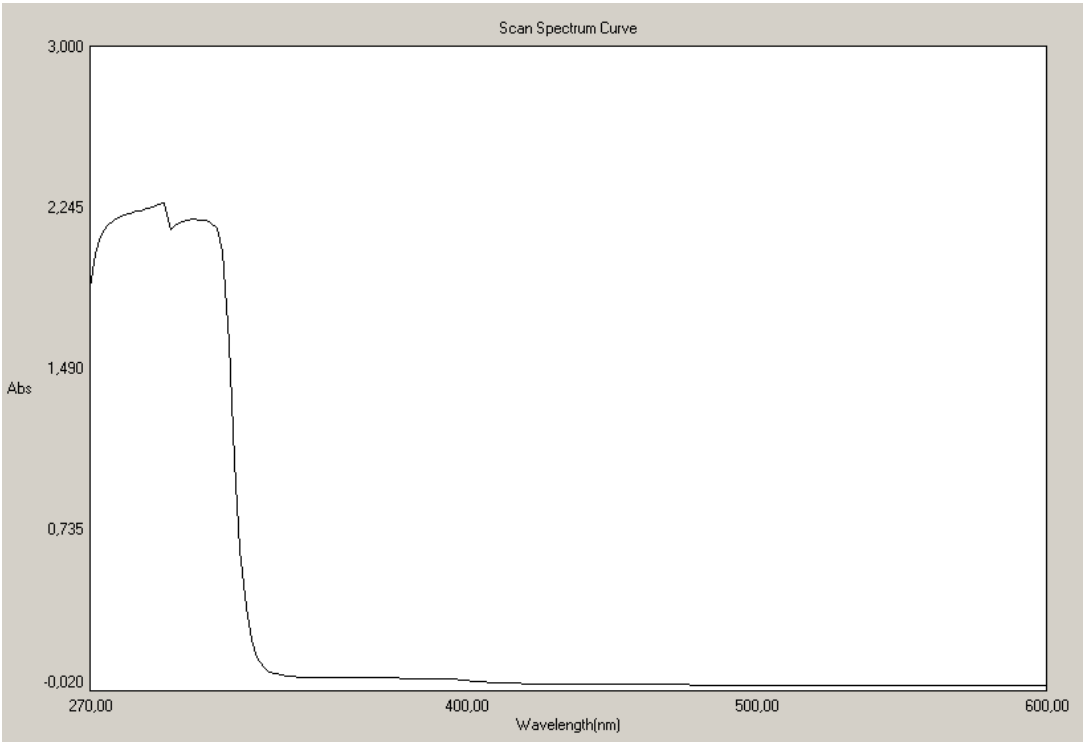
Ek 5.13. $Ni(L^3)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



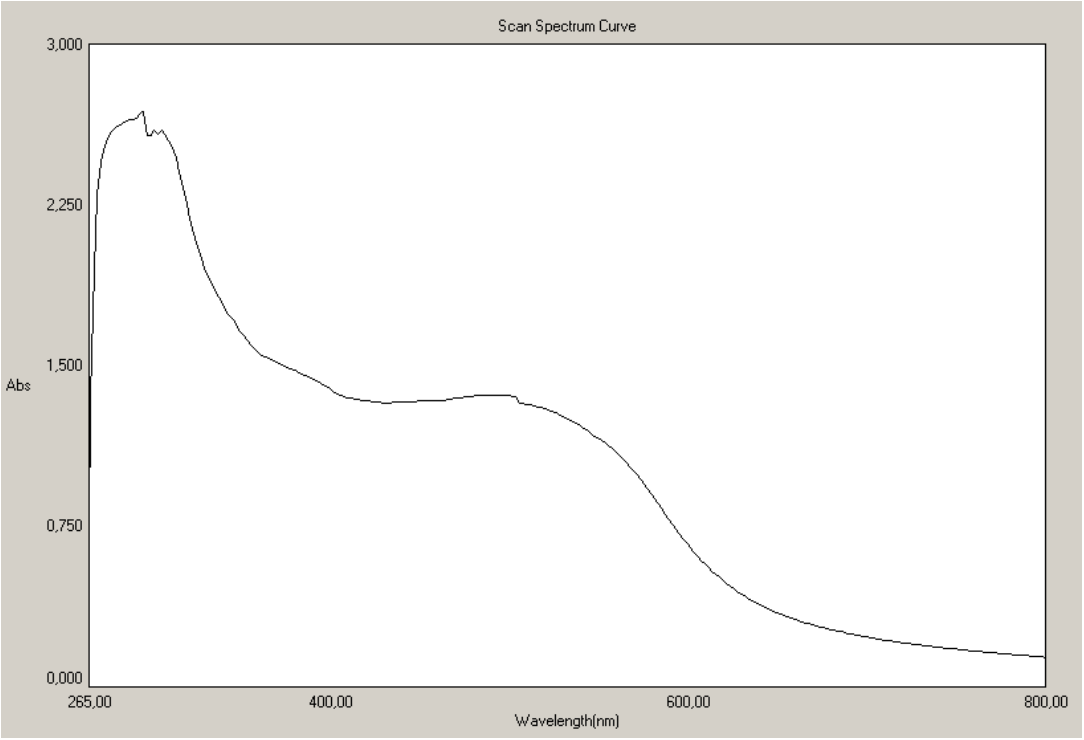
Ek 5.14. $Cu(L^3)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



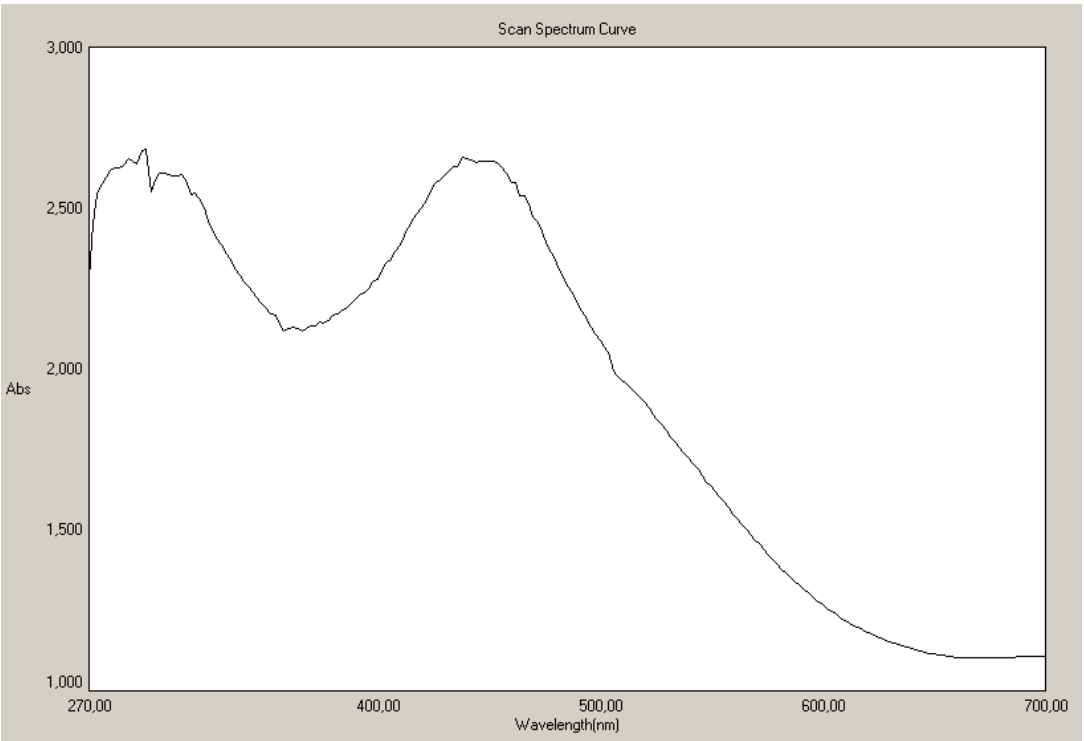
Ek 5.15. $Zn(L^3)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



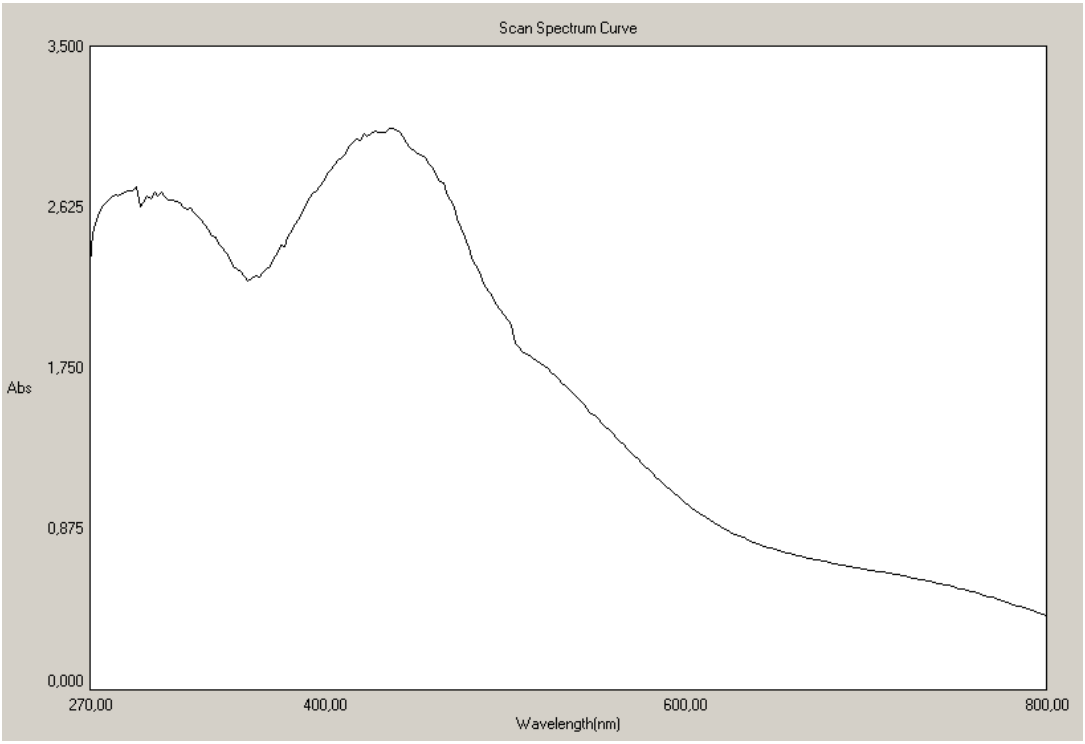
Ek 5.16. 2-[1-(4-benzilfenil)etilidenamino]-4-metilfenol'ün nin UV-Vis Spekturumu



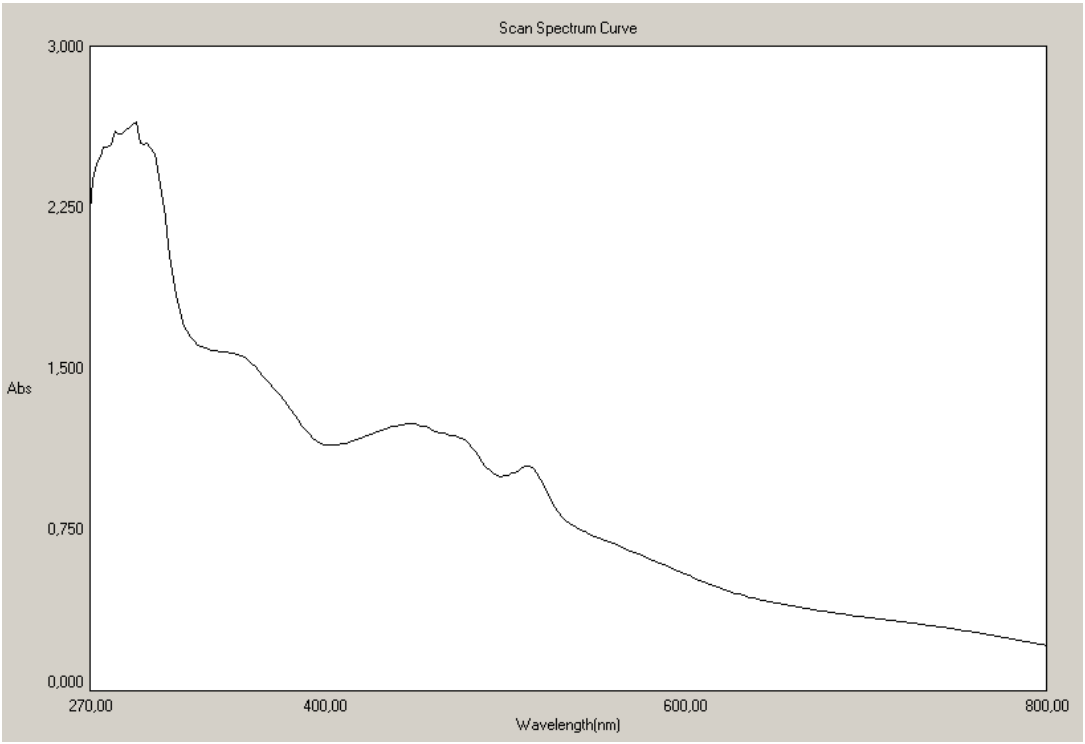
Ek 5.17. $Co(L^4)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Ek 5.18. $Ni(L^4)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Ek 5.19. $Cu(L^4)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Ek 5.20. $Zn(L^4)_2(H_2O)_2$ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : CANER KARAKAYA
Cep : 0 (543) 660 60 66
E-posta : caner2019@gmail.com

KİŞİSEL BİLGİLER

Doğum Yeri : Malkara / TEKİRDAĞ

Doğum Tarihi : 15/07/1984

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Bölüm/Program	Lise/Üniversite	Yıl
Lise	Fen	Malkara Anadolu Lisesi	1998-2002
Lisans	Kimya	Ondokuz Mayıs Üniversitesi	2005-2009
Yüksek Lisans	Kimya	Süleyman Demirel Üniversitesi	2010-2012

PROJELER VE GÖREVLER:

"Yeni Schiff Bazların ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi", Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, 3152-YL-12, (Proje Yardımcısı)

YABANCI DİL BİLGİSİ:

İngilizce

KATILIDIĞI KONGRELER ve BİLDİRİLER:

1- Karakaya, C., "Malkara'da Örf, Adet, Gelenek ve Görenekler", Malkara Değerleri Sempozyumu, 18-19 Eylül 2010, Malkara, Tekirdağ.

2- Karakaya, C., Dede, B., "Schiff Bazı İçeren Yeni Ligand ve Mononükleer Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi", 12-15 Temmuz 2012, III. Fiziksel Kimya Günleri, Burhaniye, Balıkesir.

ALDIĞI EĞİTİMLER:

HPLC(High performance liquad chromatography) sertifikası 13.06.2009-14.06.2009(16 saat)

ISO 9001-2001 Kalite Yönetim Sistemi Eğitim Sertifikası 15.11.2008-16.11.2008 (16 saat)

Bilişim - Microsoft Office Specialist (Microsoft Sertifikasyon programları) (18 saat)

KLÜP DENEYİMLERİ:

OMÜ Enerji Klübü:	(Güneş enerjisi ile çalışan araba projesi) (Yönetim ve idare) (TUBİTAK Formula-G yarışı katılımı)
SDÜ Havacılık Klübü:	(Yer ve Havacılık Eğitimleri)

HOBİLER:

Profesyonel fotoğrafçılık, tenis sporu, halkoyunları deneyimi (Bölge 1. liği), yamaç paraşütü, rafting…