

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ BİR SCHİFF BAZI İLE Cu(II) Ni (II) Co(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE KAREKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Pınar ESKİ

**HAZİRAN 2010
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ BİR SCHİFF BAZI İLE Cu(II) Ni (II) Co(II) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KAREKTERİZASYONU**

Kimyager Pınar ESKİ

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20.05.2010
Tezin Savunma Tarihi : 17.06.2010**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nevin KARABÖCEK
Jüri Üyesi : Prof. Dr .Selami KARSLIOĞLU
Jüri Üyesi : Prof. Dr . Sema AYAZ**

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2010

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez danışmanlığımı üstlenen ve bu süre içinde benden değerli bilgilerini ve zamanını esirgemeyen, Sayın Hocam Doç. Dr. Nevin KARABÖCEK'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bugüne kadar aldığım her kararda bana destek olan aileme, değerli hocam Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK'e ve çalışmalarımındaki maddi desteklerinden dolayı Karadeniz Teknik Üniversitesi Araştırma Fonuna teşekkür ederim.

Pınar ESKİ
Trabzon 2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER DİZİNİ.....	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Schiff Bazlar.....	1
1.2.1. Schiff Bazlarının Eldesi	2
1.2.1.1. Aldehit ve Ketonların Primer Aminlerle Reaksiyonundan	5
1.2.1.2. Organometalik Bileşiklerin Nitrillerle Reaksiyonundan	6
1.2.1.3. Organometalik Bileşikler ile C=N Bağlı Bileşiklerin Reaksiyonundan....	6
1.2.1.4. Metal Amitlerin Reaksiyonundan.....	7
1.2.1.5. Aldehit ve Ketonların Amonyak ile Reaksiyondan.....	7
1.2.2. Schiff Bazlarının Reaksiyonları	8
1.2.2.1. Polimerleşme Reaksiyonu.....	9
1.2.2.2. Zn ve Haloesterlerle Reaksiyonu.....	10
1.2.2.3. HCN ile Reaksiyonu	11
1.2.2.4. Kenetlenme Reaksiyonları	11
1.2.2.5. Tuz Oluşumu	12
1.2.2.6. Hidroliz	12
1.2.3. Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi	14

1.2.4.	Schiff Bazlarının Geometrik İzomeri	14
1.2.5.	Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	19
1.2.5.1.	Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Stereokimyası.....	22
1.2.6.	Schiff Bazları ve Komplekslerinin Kullanım Alanları	26
1.2.7.	Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi.....	27
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	29
2.1.	Araç Gereç	29
2.1.1.	Saflaştırma.....	29
2.2.	Kimyasallar	29
2.3.	Cihazlar	29
2.4.	Deneyler.....	30
2.4.1.	Ligand ve Bakır, Nikel ve Kobalt Komplekslerinin Sentezi.....	30
2.4.1.1.	Bis-[2,2'-{1,2-fenilenbis [nitrilo(E)metil]}difenol] Ligandının Sentezi (3)..	30
2.4.1.2.	Bis-[2,2'- {1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]} difenol] (3) ile Dinükleer Ni(II) Kompleksinin (4) Sentezi ..	30
2.4.1.3.	Bis-[2,2'- {1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]} difenol] (3) ile Dinükleer Cu(II) Kompleksinin (5) Sentezi	31
2.4.1.4.	Bis-[2,2'-{1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]} difenol] (3) ile Dinükleer Co(II) Kompleksinin (6) Sentezi	32
2.4.1.5.	Bis-[2,2'- {1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]} difenol] (3) ile tetranükleer Cu(II) Kompleksinin (7) Sentezi	33
3.	BULGULAR	34
4.	TARTIŞMA	38
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	41
6.	KAYNAKLAR.....	43
7.	EKLER.....	50
ÖZGEÇMİŞ		

ÖZET

Bifenil -3,3',4,4' tetraamin (1) ve salisilaldehid'in (2) EtOH de reaksiyona girmesiyle yeni bir schiff bazı hazırlandı .Bu yeni ligandin; elementel analizi, ^1H ve ^{13}C -NMR, IR ve kütle spektroskopisi çalışmaları ile yapısı aydınlatıldı.Dinükleer bakır(II), nikel(II), cobalt(II) ve tetranükleer bakır(II) ligand kompleksleri hazırlandı ve elementel analiz ,IR, manyetik moment ,UV-Vis ve kütle spektroskopisi çalışmaları ile yapıları aydınlatıldı.Dinükleer metal komplekslerinde metal:ligand oranı 2:1 olarak bulundu.Element analizler,metal bileşiklerinin stokiometrik ve spektroskopik verileri,metal iyonlarının schiff bazı ligandlarının azot ve oksijen atomları ile birleştiğini gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Dinükleer Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) kompleksleri, Tetranükleer Cu(II) kompleksi, Schiff bazı

SUMMARY

Synthesis and Characterization of Cu(II), Ni(II), Co(II) Complexes with a New Schiff Base

A new Schiff base Bis-[2,2'- {1,2-phenylenebis [nitrilo (E) methylidene]} diphenol] (**3**) was prepared by reacting biphenyl-3,3',4,4'-tetramine (**1**) and salicylaldehyde (**2**) in EtOH. The new ligand was characterized by elemental analyses, ¹H and ¹³C-NMR, IR, and mass spectral studies. Dinuclear copper(II), nickel(II), and tetranuclear copper(II) complexes of ligand were prepared and characterized by elemental analyses, magnetic moments, IR, Uv-Vis and mass spectral studies. Metal:ligand ratio were found as 2:1 in the dinuclear metal complexes. Elemental analyses, stoichiometric and spectroscopic data of the metal complexes indicated that the metal ions were coordinated to the nitrogen atoms and oxygen atoms of Schiff base ligand.

Key words: Dinuclear nickel(II), copper(II) and copper (II) complexes, tetranuclear copper (II) complexes, Schiff base

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazı.....	2
Şekil 2. Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları.....	3
Şekil 3. α -hidroksi imin sentezi.....	4
Şekil 4. Schiff bazı oluşumunda aldehit miktarının ürüne etkisi.....	5
Şekil 5. Grignard reaktifleri ile ketimin oluşum mekanizması.....	6
Şekil 6. Organometalik Bileşikler ile oluşan imin mekanizması.....	6
Şekil 7. Aldehit ve Ketonların Amonyak ile Reaksiyondan.....	8
Şekil 8. Aromatik heksametilentetramin oluşması.....	8
Şekil 9. Tautomerik yapıya örnek.....	9
Şekil 10. Schiff bazlarının Polimerleşme Reaksiyonu.....	10
Şekil 11. Bir haloester örneği.....	10
Şekil 12. α -amino asit sentezi	11
Şekil 13. Kenetlenme Reaksiyonu.....	11
Şekil 14. Hidroliz reaksiyonu.....	12
Şekil 15. SH grubu içeren komplekslerin yapısı.....	13
Şekil 16. Schiff bazlarının isimlendirilmesi.....	14
Şekil 17. Salisilaldiminin syn-izomeri.....	15
Şekil 18. Schiff bazlarının tautomerik yapısı.....	16
Sekil19 Orto hidroksi sübtitüenti içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında tautomeriz.....	17
Şekil 20. Crown eter içeren ve orto-OH grubuna sahip Schiff bazlarında fenol-imin keto-amin tautomerik dengesi.....	18
Şekil 21. Schiff bazlarında oluşan rezonans yapılar	19
Şekil 22. Salisilaldoksim'in Ni(II) kompleksi.....	20
Şekil 23. Mokhles'in sentezlediği metal kompleksi.....	21

Şekil 24.	mono ve dinükleer Schiff bazlarına örnek.....	21
Şekil 25.	Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali.....	22
Şekil 26.	İki dişli Schiff bazı Metal kompleksi.....	24
Şekil 27.	Üç dişli (A) ve dört dişli (B) Schiff bazları.....	25
Şekil 28.	Üç ve dört dişli salisilaldiminlerin iki ve tek çekirdekli komplekslerin yapıları.....	25
Şekil 29.	Transaminasyon reaksiyonu	27
Şekil30.	Pridoksal (B ₆ Vitamini)	28
Şekil 31.	Bis-[2,2'- {1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]} difenol] ligandı, (3)' nın dinükleer Ni(II) kompleksinin(4) önerilen yapısı.....	36
Şekil 32.	Bis-[2,2'- {1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]} difenol] ligandı, (3)' nın dinükleer Cu(II) kompleksinin (5) önerilen yapısı.....	36
Şekil 33.	Bis-[2,2'- {1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]} difenol] ligandı, (3)' nın dinükleer Co(II) kompleksinin (6) önerilen yapısı.....	37
Şekil 34.	Bis-[2,2'- {1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]} difenol] ligandı, (3)' nın tetranükleer Cu(II) kompleksinin (7)önerilen yapısı.....	37

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Ligand (3) ve Ni ₂ (H ₄ L) (4) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	34
Tablo 2. Ligand (3) ve metal komplekslerinin (4-7) karakteristik IR bandları (cm ⁻¹).....	35
Tablo 3. Ligand (3) ve metal komplekslerinin (4-7) fiziksel verileri.....	35

SEMBOLLER DİZİNİ

DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
EtOH	: Etil Alkol
Et ₂ O	: Dietileter
IR	: Infrared
MeOH	: Metil Alkol
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans

1. GENEL BİLGİLER

1.1 Giriş

Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki en önemli çalışmalar Danimarkalı Kimyager S.M. Jorgensen ve İsviçreli Alfred Werner (1893) tarafından 19. yüzyılın sonlarında gerçekleştirilmiştir. Koordinasyon teorisi konusundaki başarılı çalışmaları nedeniyle Werner 1913 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüştür (Ölmez ve Yılmaz, 2004). Bu gelişmelerden sonra koordinasyon kimyası alanında hızlı gelişmeler gerçekleşmiştir. Bunu izleyen yıllarda Linus Pauling (1930) , “Valans Bağ Teorisi”ni geliştirmiştir. Koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan daha gerçekçi bir teori ise 1929 da H.Bethe tarafından ortaya atılan “Kristal Alan Teorisi”nin geliştirilmesi ile sağlanmıştır. Daha sonraları bu kuram, bilim adamları tarafından bileşiklerin yapısal ve fiziksel özelliklerini açıklayabilmek için kullanılmıştır. Bu teoriye göre metal-ligand arasındaki bağ iyonik karakterdedir. Koordinasyon bileşikleriyle ilgili gelişmelere paralel olarak en çok çalışılan ve geniş kullanım alanları bulan Bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) bileşikleriyle göze çarpmaktadır. Koordinasyon kimyasındaki bu gelişmeler metal çevresini oluşturan farklı ligandların sentezleri ile zenginleşmiştir. Bu alandaki çalışmalar yoğun bir şekilde artarken koordinasyon bileşiklerinin oluşumunda en çok göze çarpan ligand gruplarından birisini Schiff bazları sınıfının oluşturduğu görülmektedir.

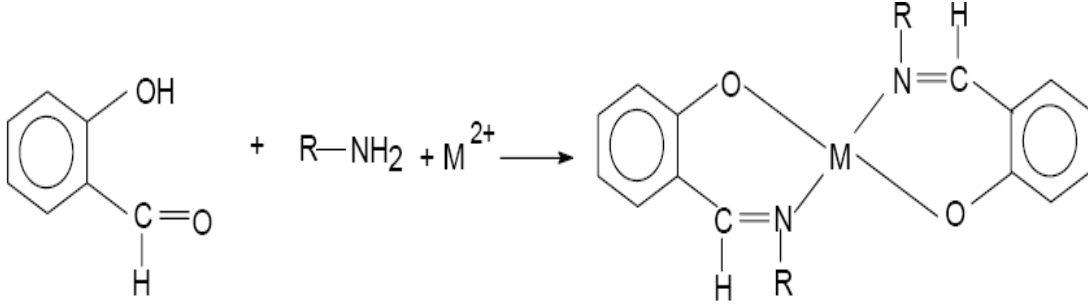
1.2. Schiff Bazları

Aldehit ve ketonların uygun şartlarında primer aminlerle reaksiyonu sonucu oluşan ve yapısında karbon-azot çift bağı bulunan bileşiklere Schiff bazları denir. İlk olarak Alman kimyager H.Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869). Ligand olarak ise 1930'larda Pfeiffer tarafından kullanılmıştır (Pfeiffer vd. 1932). Schiff bazları, iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak bilinir. Koordinasyon bileşiği oluşumu sırasında bu ligandlar tarafından metal iyonuna bir veya daha çok sayıda elektron çifti verilir. Birden fazla elektron çifti verdiği takdirde Schiff bazları oldukça kararlı 4, 5 ve 6 halkalı kompleksler

oluşturabilirler. Bunun için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gerekir (Patai,1970).

1.2.1. Schiff Bazlarının Eldesi

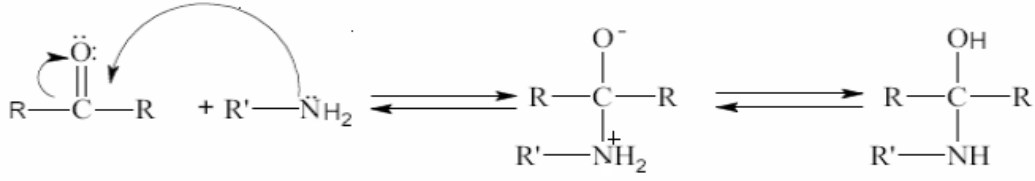
Schiff bazları, primer amin grubu içeren bileşikler ile aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin reaksiyonu sonucu oluşur. Bu sırada ortamdan su ayrılır. İlk defa Schiff tarafından sentezlenen ve kendi adıyla bilinen bileşiğin reaksiyonu aşağıda verilmiştir (Schiff, 1869).



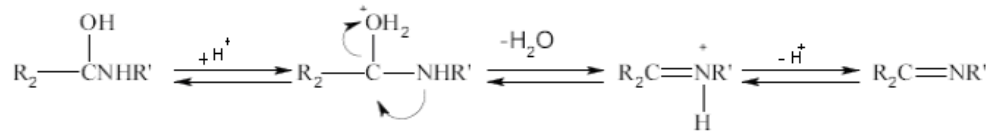
Şekil 1. Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazı

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin reaksiyonuyla oluşan Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamaklıdır. İlk basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. Ayrılma basamağı olan ikinci basamakta ise oluşan ara ürünün dehidratasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur (Özbülbül, 2006) .

1. Basamak: Katılma



2. Basamak: Ayrılma



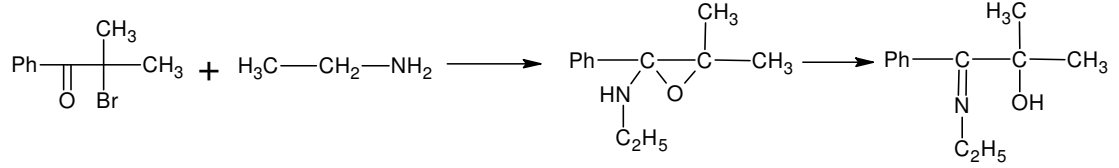
Şekil 2. Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum haline geldiği basamak pH'ın önemli olduğu basamaktır. Asit alkol grubunu protonlayarak, zayıf bir ayrılan grubu (-OH) iyi bir ayrılan gruba (OH^{+2}) çevirir. Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Hidronyum iyonu derişimi çok az ise, tepkime yine yavaşlar, çünkü protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. pH=4 ve pH=5 arasındaki pH en uygun olanıdır (Uyar, 1998).

Aldehitler ile primer aminler kolayca Schiff bazı oluşturabildikleri halde, ketonlardan Schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop karışım oluşturabilen bir çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekir. Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazını elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir (Bilman ve Tai, 1958; Patai, 1970). İminlerin hidroliz ve kondenzasyon hızlarına asidin etki etmesiyle, mekanizma hakkında çok sayıda bilgi elde edilmiştir. Genellikle kondenzasyonlarda, hidroliz ve aldol kondenzasyonunu engellemek için orta bazik çözeltilerde (katalizsiz) çalışmak gerekir. Nötral ve asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hidroliz ve kondenzasyon hızı asititenin artmasıyla artar.

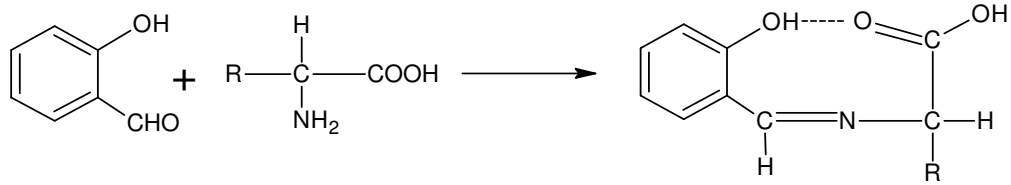
İminlerin oluşumu esnasında kuvvetli asitlerden kaçınılmalıdır. Çünkü zayıf asitlerle çalışıldığında iyi sonuçlar alınabilmektedir (Moffet ve Hoehn, 1947; Grewe vd., 1953).

α -Bromoketonlar alkilaminlerle tepkimeye girdiğinde ara ürün olarak epoksitler oluşurken reaksiyon sonunda α -hidroksi iminleri elde edilir (Stevens vd., 1963).

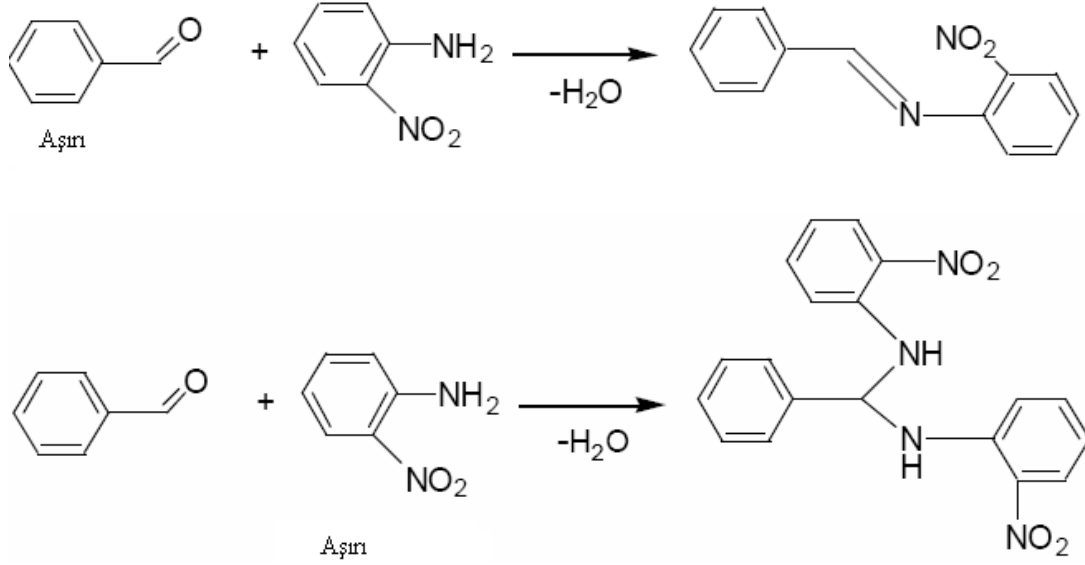


Şekil 3. α -hidroksi imin sentezi

α -amino asitlerin, o-hidroksi benzaldehit veya benzer aldehitlerle verdikleri Schiff bazları şelat bağları nedeniyle kararlı olduğundan sentezlenebilmektedir (Georgross ve Olcay, 1963).



Reaksiyon şartlarının etkisi kadar schiff bazlarının oluşumunda, kullanılan aldehit miktarının da etkisi vardır. Örneğin o-nitroanilin aşırı benzaldehitte ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelirken, o-nitroanilin aşırı kullanıldığında Schiff bazı oluşmaz (Öztürk, 1998).



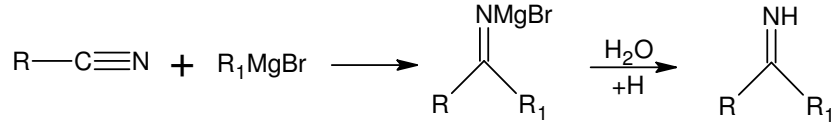
Şekil 4. Schiff bazı oluşumunda aldehit miktarının ürüne etkisi

1.2.1.1. Aldehit ve Ketonların Primer Aminlerle Reaksiyonundan

Aynı primer aminle alifatik aldehit, aromatik aldehit, aromatik keton ve alifatik ketonların verdikleri reaksiyonların hızları arasındaki sıralama; aromatik aldehit>alifatik aldehit>alifatik keton>aromatik keton olarak bulunmuştur (Küçükdumlu, 2010). Aromatik aldehitler ve aromatik aminler ile Schiff bazı sentezlerken, aldehitin para pozisyonunda elektron çekici bir grubun bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı anlaşılmıştır (Pratt ve Kamiet, 1961). Ketonlardan özellikle de aromatik ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir (Cotrell, 1959; Taylor ve Fletcher, 1961). Yapılan araştırmalara göre ultraviyole ışığının aldehitlerden Schiff bazı sentezinde katalizör görevi gördüğü tespit edilmiştir (Reddeilen, 1910). α -karbonunda oksim ihtiva eden ketonlar ile primer aminler ve diaminlerin reaksiyonuyla imino-oksım türevleri sentezlenmiş ve bu türevlerin bazı geçiş metal komplekslerinin yapıları aydınlatılmıştır (Sing ve Chakravorty, 1980; Data ve Chakravorty, 1983).

1.2.1.2. Organometalik Bileşiklerin Nitrillerle Reaksiyonundan

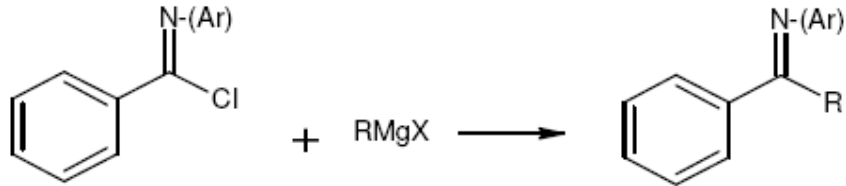
Grignard reaktifleri ile nitrillerin reaksiyonundan ketiminler oluşur. Oluşan ara ürünlerinin ketonlara hidrolize olmaması için ortama susuz amonyak veya susuz hidrojen klorür katılır. Bu yolla %50-90 arasında verim sağlanabilir. Ama oluşan ketiminin susuz ortamda saklanmalıdır. Böylece ketiminin ketona hidrolizi engellenir (Küçükdumlu, 2010).



Şekil 5. Grignard reaktifleri ile ketimin oluşum mekanizması

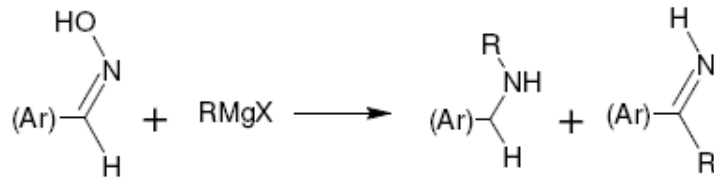
1.2.1.3. Organometalik Bileşikler ile C=N Bağlı Bileşiklerin Reaksiyonundan

C-klor-N-benzilideanilindeki klor atomunun Grignard reaktifinin aril veya alkil grubuyla yer değiştirmesiyle iminler elde edilir.

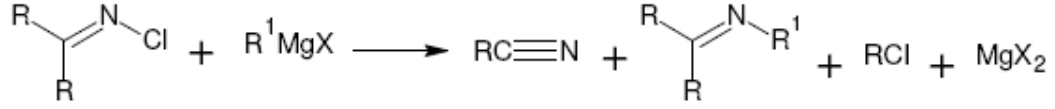


Şekil 6. Organometalik Bileşikler ile oluşan imin mekanizması

Aromatik aldehytlerin oksimleri ile Grignard reaktiflerinin reaksiyonu sonucu yan ürün olarak ketiminler elde edilir. Bu reaksiyonda ana ürün benzilamindir.

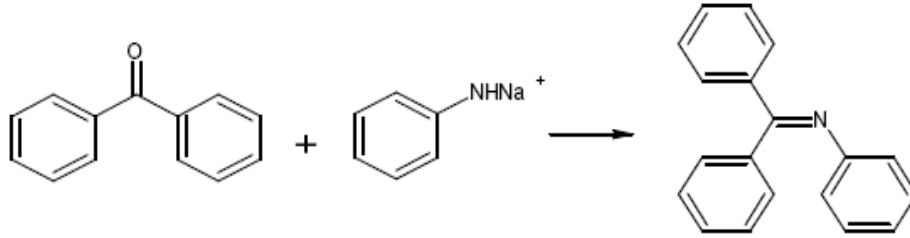


N-kloroiminlere eter ortamında Grignard reaktiflerinden yavaşça eklenmesi ile imin ve nitril elde edilir (Küçükumlu, 2010).



1.2.1.4. Metal Amitlerin Reaksiyonundan

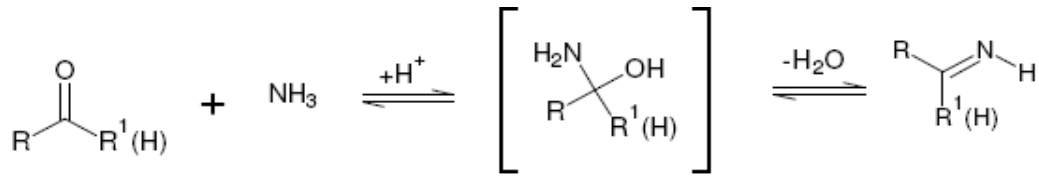
Primer aminlerin kalsiyum yada alkali metallerden oluşan tuzlarının aromatik ketonlar ile reaksiyon vermesiyle iminler oluşur.



Sekonder aminlerin alkali, kalsiyum, magnezyum veya alüminyum metal amitlerinin eter ortamında dinitrillerle reaksiyonu sonucu aromatik yapıdaki α -siyano iminler elde edilebilir (Küçükumlu, 2010).

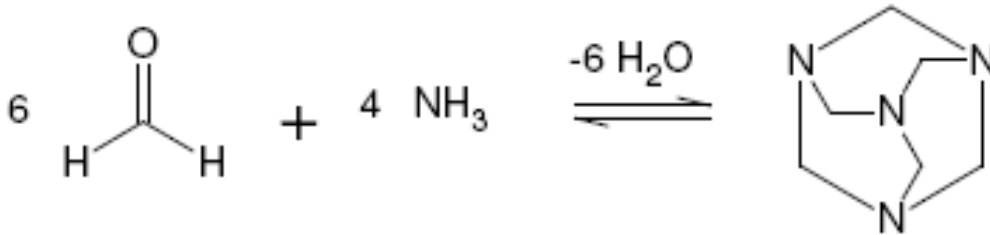
1.2.1.5. Aldehit ve Ketonların Amonyak ile Reaksiyondan

Amonyakla aldehit ve ketonlar katılma-ayırılma tepkimesi vererek iminleri oluştururlar. Bu olay asit katalizörlüğünde gerçekleşir. Elde edilen iminler pek dayanıklı olmamakla birlikte bekletildiğinde polimerleşirler.



Şekil 7. Aldehit ve Ketonların Amonyak ile Reaksiyondan

Özellikle küçük molekül ağırlıklı primer aldehitlerin amonyak ile reaksiyonlarında polimerleşmeye daha çok rastlanır. Formaldehitin amonyakla reaksiyonu sonucu aromatik heksametilentetramin oluşmasını örnek olarak verebiliriz (Küçükdumlu, 2010).

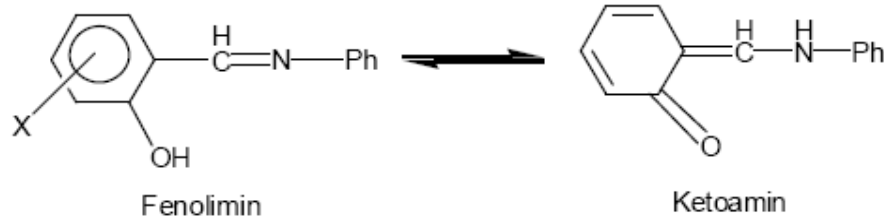


Şekil 8. Aromatik heksametilentetramin sentezi

1.2.2. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

Schiff bazlarında azot atomuna elektron salıcı bir grup bağlandığı takdirde azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Örneğin; azot atomunda -OH grubu taşıyan oksimler ile -NH grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil ya da aril sübstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize çok daha dayanıklıdır. Schiff bazları alkalilere karşı kararlı olsalar bile düşük pH aralıklarında hidroliz olurlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine ayrılırlar. Bu reaksiyon iki yönlüdür. Eğer azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminler kullanılırsa reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz gerçekleşmediği için yüksek verimle

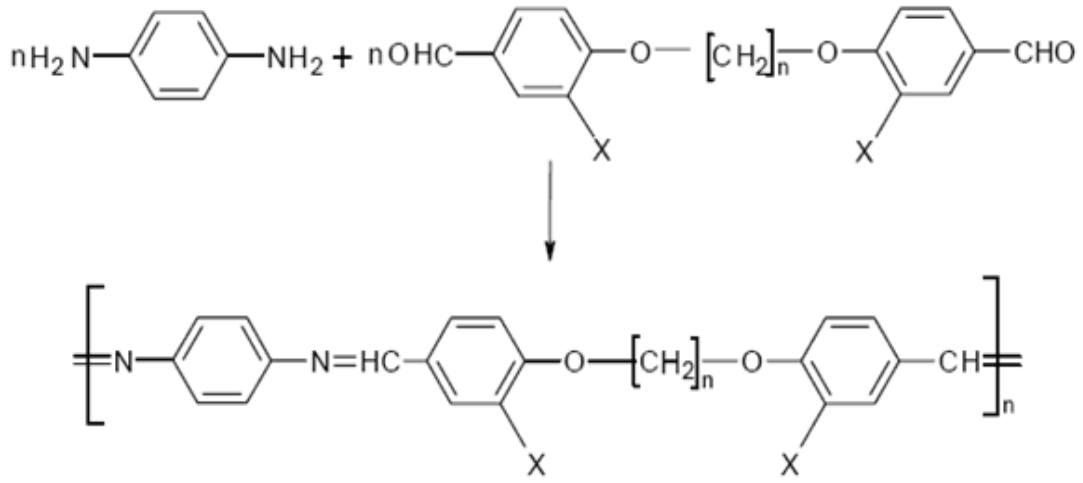
elde edilebilirler. Ayrıca azometin grubunun reaktivitesine etki eden faktörlerden biri de indüktif etkidir. Orto ve para süstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdır. Keto–amin halindeki o- ve p- süstitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi mümkün değildir. Rezonans yapabildikleri için hidrolize karşı dayanıklıdır. Alifatik β-diketonların mono azometinle türevleri, ketoamin, ve enolimin olmak üzere iki tautomer formülüne sahiptir. Azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkinin de rolü vardır. Orto pozisyonundaki bir süstitüent m- ve p- pozisyonlarında buldukları konumlara göre yapıyı hidrolize karşı dayanıklı kılmaktadır. Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça immobil bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşmede bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır. Bu şekilde tautomerizm, pridoksal ve a-aminoasidler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik bir önem sahiptir (Öztürk, 1998).



Şekil 9. Tautomerik yapıya örnek

1.2.2.1. Polimerleşme Reaksiyonu

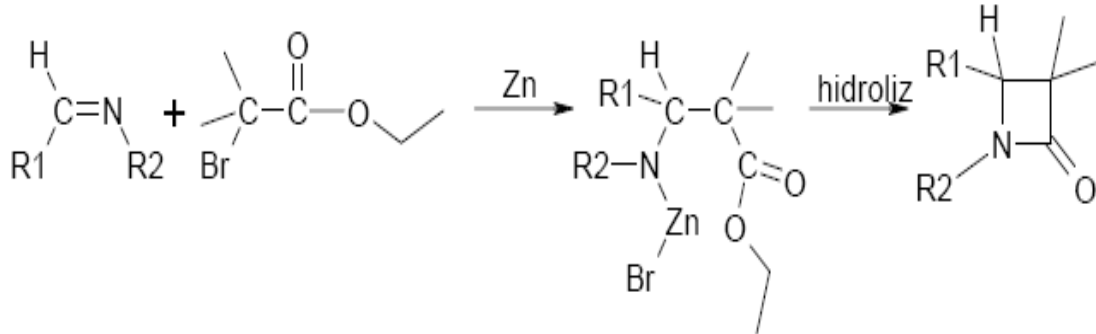
Catanescu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, diaminlerle dialdehitlerin reaksiyonu sonucunda poli(Schiff bazları) elde edildiğini bulmuşlardır (Catanescu vd., 2001).



Şekil 10. Schiff bazlarının Polimerleşme Reaksiyonu

1.2.2.2. Zn ve Haloesterlerle Reaksiyonu

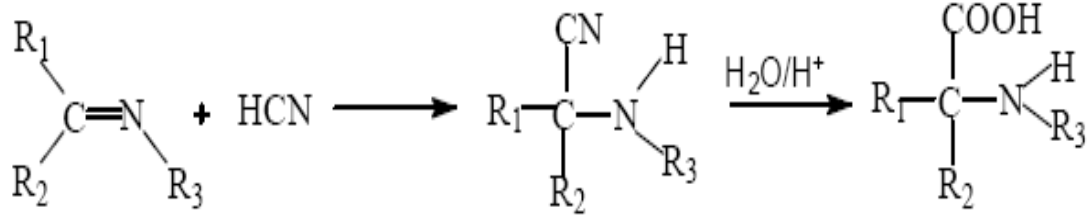
March, oda sıcaklığında Schiff bazlarının Zn ve haloesterlerle reaksiyonu sonucunda β -laktamların elde edildiğini bulmuştur (March, 1972).



Şekil 11. Bir haloester örneği

1.2.2.3. HCN ile Reaksiyonu

March, Schiff bazlarının HCN ile reaksiyonundan nitril türevlerinin meydana geldiğini ve bunların hidroliziyle α -amino asitleri oluştuğunu bulmuştur (March, 1972).

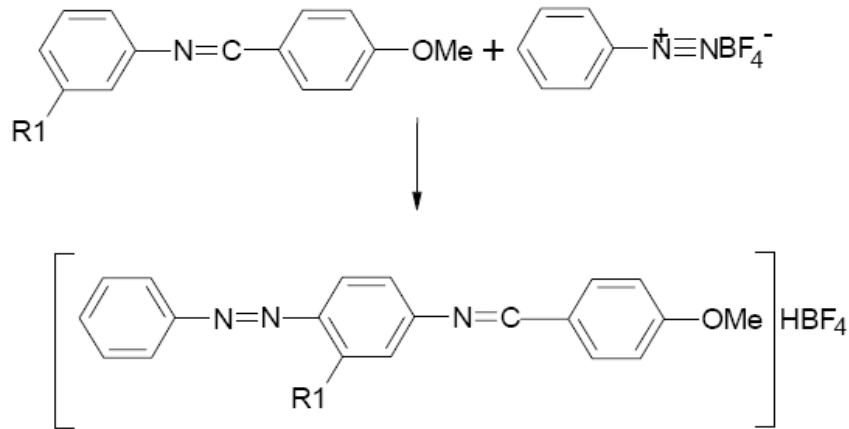


$R_1, R_2, R_3 = H, \text{ Alkil, Aril, OH, NH-Ar}$ olabilir.

Şekil 12. α -amino asit sentezi

1.2.2.4. Kenetlenme Reaksiyonları

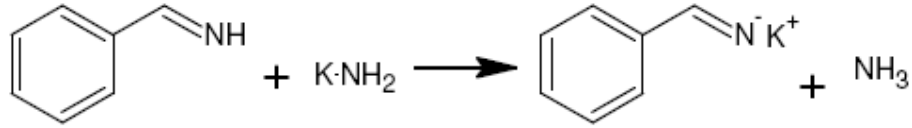
Schiff bazları diazonyumtetrafloroborat tuzlarıyla reaksiyona girerek, azo-azometin bileşiklerini oluşturur (Fishwick vd., 1991; Karaer, 1997).



Şekil 13. Kenetlenme Reaksiyonu

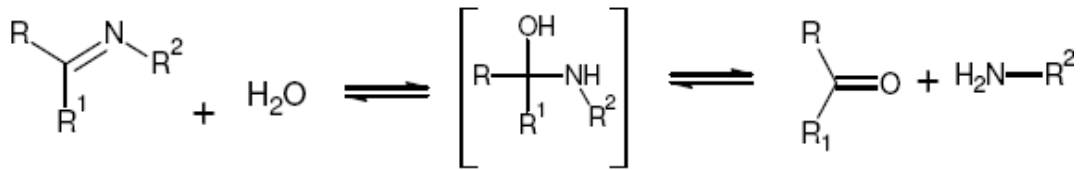
1.2.2.5. Tuz Oluşumu

Schiff bazları ile mineral asitleri tuz oluşturabilirler. Fakat bu tuzların hazırlanması ve su içinde tutulması zordur. Azota bağlı substituenti bulunmayan iminler ile bazlar da tuz oluşturabilirler. İminlerin magnezyum ve lityum tuzları, organometalik reaktiflerin nitrillerle reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Ayrıca benzaldimin (PhCH=NH) ile potasyum amid (KNH₂) reaksiyonundan potasyum tuzu meydana gelir (Küçükdumlu, 2010).



1.2.2.6. Hidroliz

Karbonil bileşikleri ve aminler ile sentezlenen Schiff bazı reaksiyon basamaklarının tersinir olduğu bilinmektedir. Bundan dolayı Schiff bazlarının hidroliziyle başlangıç maddeleri elde edilebilir. Hidrolizin gerçekleştiği ilk basamakta ara ürün olan karbinolamin oluşur. İkinci basamakta karbinolamin parçalanarak reaksiyon ürünleri aldehit (veya keton) ile amin meydana gelir. Hidroliz reaksiyonunun hızı [H⁺] ilk kuvvetine bağlıdır ve hidroliz reaksiyonlarının çoğunlukla asit katalizörlüğünde gerçekleşir (Kırk ve Othmer, 1954).

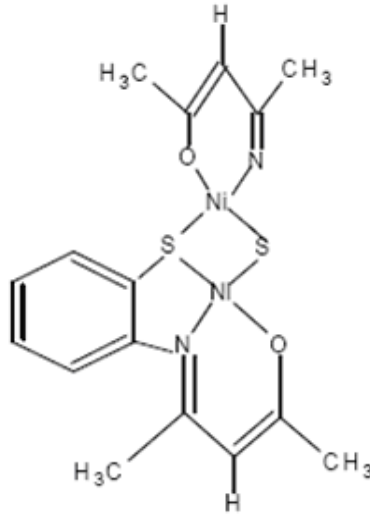


Şekil 14. Hidroliz reaksiyonu

Schiff bazlarının oluşumlarına göre reaksiyon sonunda su oluşabilmektedir. Schiff bazları hidrolize yatkın oldukları için reaksiyon sonunda oluşan suyun uzaklaştırılması gerekir. Bu nedenle azeotropik damıtma ya da Na_2SO_4 gibi nem çekici maddelerle su uzaklaştırılır. Azeotropik damıtma yapılabilmesi için reaksiyonun, oluşan su ile azeotropik karışım yapabilen bir çözücüde yapılması gerekir.

1.2.2.7. Kompleksleşme Reaksiyonları

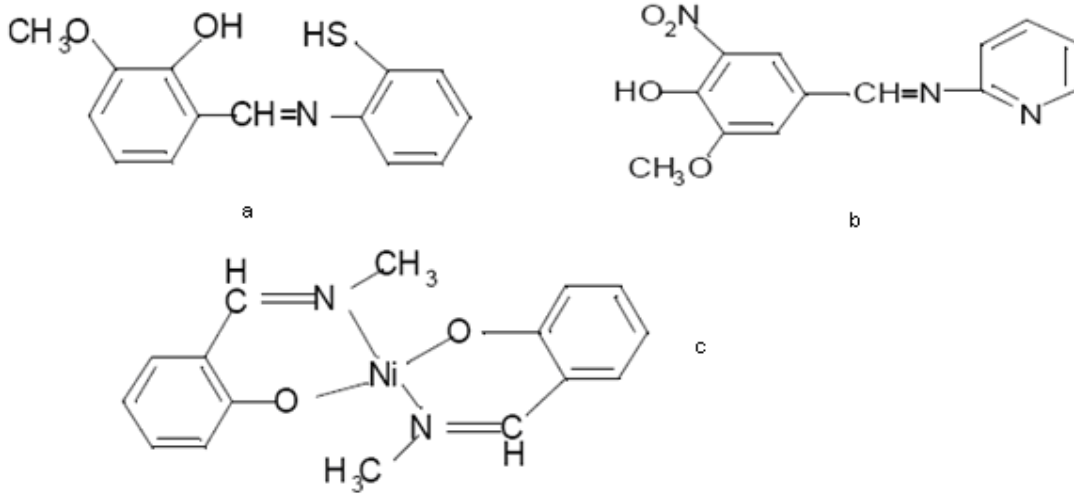
Schiff bazları koordinasyon kimyasında çokça kullanılan ligandlardır. Azot atomlarının sahip olduğu ortaklanmamış elektron çiftleri sayesinde hemen hemen tüm geçiş metalleri ile kompleks oluşturabilirler. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak da davranırlar. Azometin bağına komşu orto konumunda OH, SH gibi gruplara sahip Schiff bazı ligandları metalle birlikte altılı halka oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana gelir (Ancin vd., 2002).



Şekil 15. SH grubu içeren komplekslerin yapısı

1.2.3. Schiff Bazlarının İsmiendirilmesi

Literatürde, Schiff bazlarının farklı isimlendirilme yöntemleri bulunmaktadır. Aromatik yapıdaki Schiff bazlarının birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlenmektedir. Bundan dolayı bu tür bileşikler salisilaldimin, benzaldimin, imino veya salisiliden anilin şekillerinde isimlendirilmiştir (Özbülül,2006).



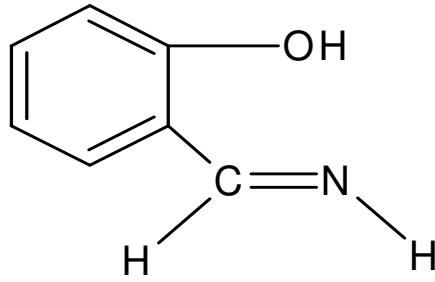
(a) 3-metoksisalisiliden-2-aminotiyofenol, (b)N-(pidil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-nitrobenzaldimin, c) Bis(N- metilsalisilaldiimino)-Ni(II)

Şekil 16. Schiff bazlarının isimlendirilmesi

Schiff bazları azometinler veya iminler olarak da bilinirler. En yaygın adlandırması alkiliden amin şeklindeki adlandırmadır. Schiff bazları genellikle türetildikleri aldehit ya da ketonun adına –imin kelimesi eklenerek yada –aldimin ve –ketimin son ekleri getirilerek adlandırılır (Forman, 1964).

1.2.4. Schiff Bazlarının Geometrik İzomeri

Aldiminlerde, syn-izomeri, C=N çift bağı çevresindeki hidrojen ve azota bağlı substitüentin çift bağ düzleminin aynı tarafında olması halinde kullanılır.



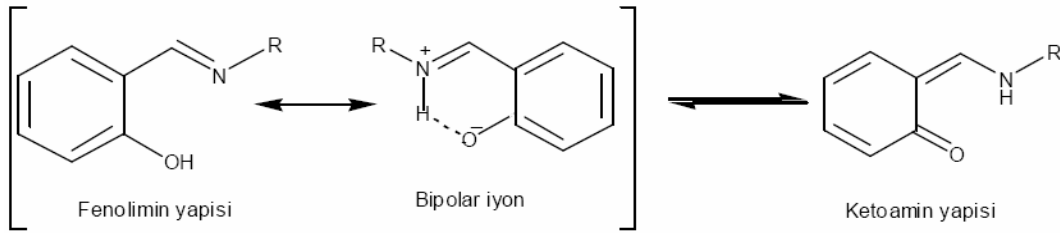
Şekil 17. Salisilaldiminin syn-izomeri

C=C bağına göre, C=N bağı etrafındaki dönmenin daha kolay olması stereoizomerlerin birbirlerine dönüşebilmesini sağlar. Bunun nedeni ise karbona göre daha elektronegatif olan azot atomunun azometin bağında bir polarizasyona neden olmasıdır. Eğer azometin grubundaki N atomunda elektron verici grup var ise, (oksimler ve hidrazonlarda olduğu gibi) elektronegatif grup N atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesine sağlaryıp polarizasyonun azalmasına ve kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Yani azot atomunda elektron salıcı bir grubun bulunması halinde azometin bağı (C=N) etrafındaki dönme zorlaşır (Bıçak, 1980).

Schiff bazlarında, azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle oldukça sabit bir tautomerizim vardır. Bu tautomerleşme sırasında -OH grubundaki proton diğer azota aktarılır. Schiff bazlarının tautomeritik formlarını açıklamadan önce karbonil bileşiklerinin tautomeritik formlarını açıklamak gerekir. Karbonil bileşiklerinde α -hidrojen asitliği, kuvvetli bir baz olmaksızın bile belirgindir. Asidik α -hidrojeni taşıyan karbonil bileşikleri, tautomerler adıyla bilinen iki yapıda bulunabilirler. Tautomer, birbirine dönüşebilen özel bir yapı izomeridir. İki yapının birbirlerinden farkı yalnızca çift bağın ve α -hidrojeninin yerinden kaynaklanır. Basit bir ketonunun iki tautomeri vardır; enol ve keto tautomerler karbonil bileşiğinin bilinen yapısı, aynı zamanda onun keto tautomeridir. Vinil alkol yapısında olan enol 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, 2000).

Salisilaldehit ve türevlerinin primer aminler ile kondenzasyon reaksiyonu vermesiyle oluşan Schiff bazları farklı tautomerik yapılar meydana getirmektedir. Pridoksal ve salisilaldehit ile yapılan çalışmalarda, oluşan Schiff bazlarının ketoamin ve

enolimin formlarının bulunduğu ifade edilmiştir (Metzler ve Christen, 1985). Bu yapılar aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Spektrofotometrik olarak yapılan bu çalışmalarda, çözücü polaritesine bağlı olarak ketoamin ve enolimin türlerinin yüzdesinin değiştiği ve polar enoliminin tautomerisinin, düşük polaritedeki çözücülerde daha fazla bulunduğu ispatlanmıştır. Su ve dimetilformamid gibi daha yüksek dielektrik sabitine sahip çözücülerde ise ketoamin türleri baskındır. Schiff bazlarının spektrofotometrik olarak yapı aydınlatılması, tautomerik dengeler esas alınarak yapılmaktadır (Yılmaz, 2000).



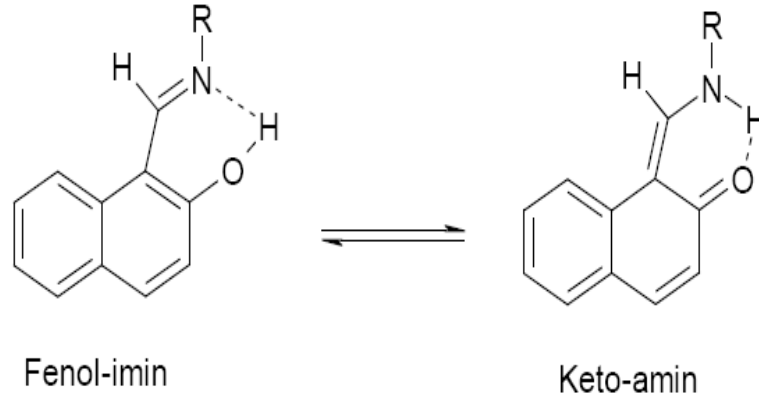
Şekil 18. Schiff bazlarının tautomerik yapısı

Bu iki tautomerik yapının varlığı ^{13}C NMR, ^1H NMR, UV gibi spektroskopik yöntemleri ve X-ışınları kristalografisi yöntemi ile bulunmuştur (Salman vd., 1990).

Bu bileşiklerdeki tautomerleşme 1961 yılında ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1-hidroksinaftaldimin bileşiklerinde gösterildi (Işıklan, 1997). Daha sonra 2-hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik ($\text{R}=\text{amonyak}$, metilamin ve fenilamin) aminlerden elde edilen Schiff bazlarıyla yapılan çalışmalarda, oluşan tautomerleşmenin baskın formunun kloroform gibi polar çözücülerde keto, apolar çözücülerde ise fenol formunun olduğu UV ve ^1H -NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak kanıtlandı (Dudek ve Dudek, 1964; Dudek ve Dudek, 1966). Polar çözücülerde keto formunun baskın form olduğu, bir polar çözücü içinde alınan UV spektrumunda 400 nm'den büyük dalga boyuna sahip yeni bir absorpsiyon bandının oluşması ile anlaşılmıştır (Salman, 1990; Dudek ve Dudek, 1966). 1-(N-fenilformimid ol)-2-naftol bileşiğinin mutlak alkolde alınan UV spektrumunda 430-480 nm arasında absorpsiyon bandı fark edilmiştir. Sikloheksanda alınan UV spektrumunda ise 430-480 nm arasındaki absorpsiyon bandının kaybolduğu ve 350-400 nm arasında yeni bir absorpsiyon bandının oluştuğu gözlenmiştir (Dudek ve Dudek, 1966).

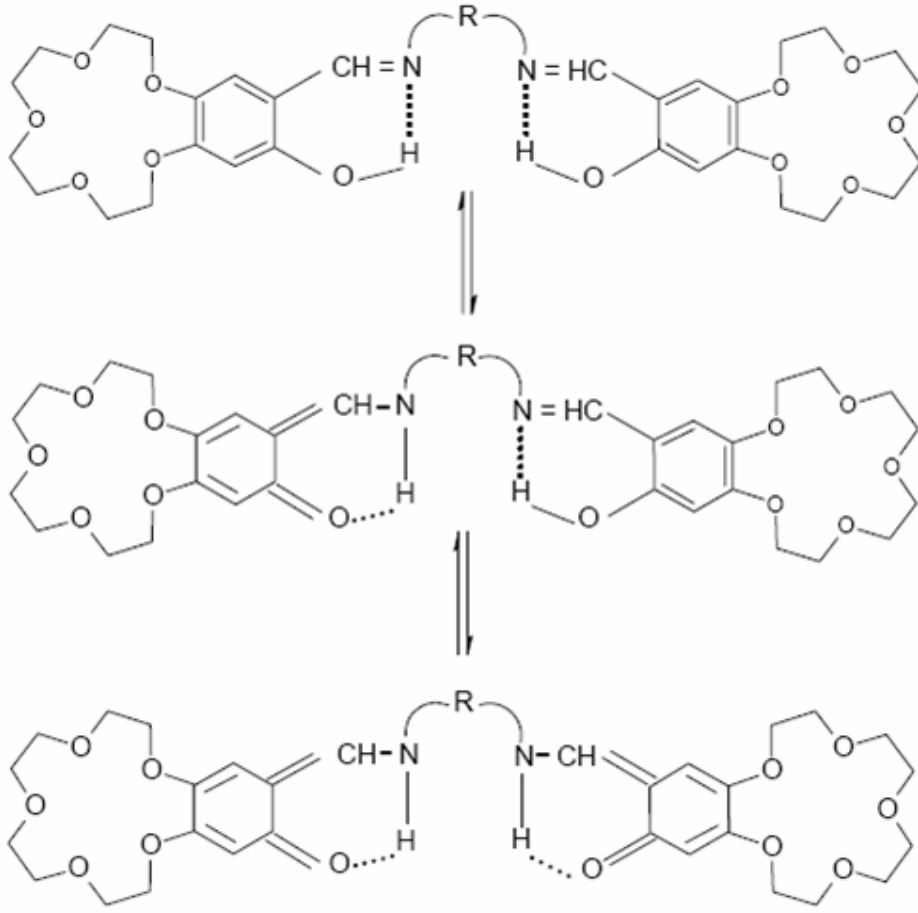
Tautomerleşme sonucu naftalin halkasından birisinin aromatikliğini kaybetmesi, rezonans enerjisini 80-90 kJ/mol kadar azaltır (Salman vd., 1990).

Orto hidroksi grup içeren aldehyitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keton-amin olmak üzere iki tip tautomeri vardır. Bu iki tautomerin varlığı ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, UV spektroskopik yöntemleri ve X-ışınları kristalografi yöntemi ile bulunmuştur (Küçükdumlu, 2010).



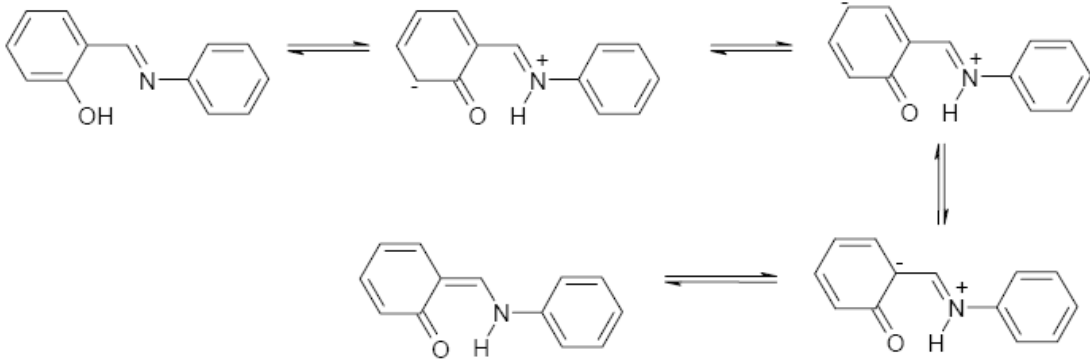
Şekil 19. Orto hidroksi süstitüenti içeren aldehyitlerden elde edilen Schiff bazlarında tautomerizm

Tautomerizm kimya ve biyokimya alanında önemli rol oynar. Özellikle lazer boyaalarında, yüksek enerjili radyasyon dedektörlerinde ve polimer koruyucularında moleküller arası proton transferi gözlenir (Joshi vd., 2002). Crown eter içeren ve $-\text{OH}$ grubuna sahip Schiff bazlarında da fenol-imin, keto-amin tautomerisi incelenmiş ve baskın olan yapının fenol-imin olduğu tespit edilmiştir (Havyalı vd., 1999). Bunun nedeni çözücü polaritesi ve oluşan tautomer yapının hidrojen bağı yapma kabiliyetine bağlıdır. Örneğin etanolde keto-amin tautomer oranı, DMSO, CHCl_3 ve C_6H_6 çözeltilerindeki oranından daha fazladır. Çünkü etanolün diğer çözücülere göre daha fazla hidrojen bağı yapabilme kabiliyeti vardır. Ayrıca çözücü polaritesinin azalmasıyla da keto-amin yüzdesi azalmaktadır ($\text{EtOH} > \text{CHCl}_3 > \text{C}_6\text{H}_6$) (Küçükdumlu, 2010).



Şekil 20. Crown eter içeren ve orto-OH grubuna sahip Schiff bazlarında fenol-
imin keto-amin tautomerik dengesi

o-Hidroksi Schiff bazlarının fenol halkasında bulunan süstitüentler hidrojen bağının kuvvetini etkilediği gibi tautomerik dengenin değişmesine de sebep olmaktadır. -OH grubuna göre o- ve p- pozisyonunda elektron çekici grupların bulunması asitliğinin artmasını sağlar. Aynı zamanda keto yapısını rezonans ve indüktif etkiyle kararlı halde tutabildiği için hidrojenin azot atomuna geçmesine neden olur. Böyle bir proton transferi ile keto tautomer oranı artmaktadır (Filarowski vd., 1999; Filarowski vd., 2002; Wozniak vd., 1995).



Şekil 21. Schiff bazlarında oluşan rezonans yapılar

1.2.5. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

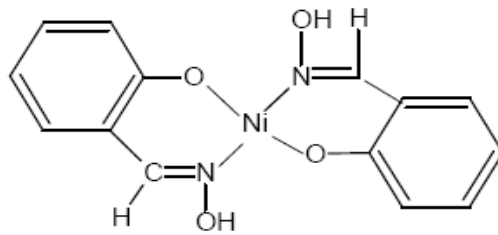
Schiff bazlarının metal komplekslerini sentezlemekte üç yöntem kullanılabilir. Bu yöntemler metal tuzu ile Schiff bazının doğrudan etkileşmesi (March, 1972), aldehit, amin ve metal tuzunun template olarak kondensasyonu (Fernández vd., 2001) ve son olarak aldehito komplekslerinin aminlerle kondenzasyonudur (Krygowski vd., 1997).

Metal asetatlar, alkoldeki çözünürlüklerinden ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturduklarından dolayı en uygun bileşiklerdir. Metal nitür ve klorürlerinin kullanımı ise ligandın önce NaOH veya KOH ile etkileştirildikten sonra mümkün olur. Kullanılan yöntemlerden en etkili olanı önce ligandı sentezleme ve sonra izole etmekle başlar. Metal olarak ise iki değerlikli metal iyonları (başlıca Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve VO^{+2}) yaygın olarak kullanılır. Schiff bazları uygun metal tuzlarıyla metanol veya etanol çözeltisi içinde tepkimeye sokulur (Nathan ve Traina, 2003). Genellikle ligandı deprotonlandırmak için asetat veya hidroksit tuzları kullanılır (Hovey vd., 1959; McCarthy vd., 1955). Alternatif olarak trietilamin baz olarak kullanılabilir veya metanol ya da etanolde daha sonra baz olarak davranan metoksit veya etoksit iyonları oluşturmak için sodyum ya da potasyum metali kullanılabilir (Yamada ve Nishikawa, 1973; Srivastava vd., 1983).

Ligandlar, merkezi atoma elektron çiftleri verdiklerinden dolayı Lewis bazları olarak adlandırılırlar. İmin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli bağlanma noktasıdır. Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi de π orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları

için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuçta; azot atomunun da bulunduğu bu grup hem s donör hem de π donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılığının bir nedenidir. Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör; molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ki, bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılarıdır (Öztürk, 1998). Schiff bazı metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar spektrofotometrik olarak yapılmıştır (Metzler vd., 1980). Potansiyometrik olarak incelenmesi ise Leussing ve arkadaşlarının çalışmaları ile başlamıştır. Bu çalışmalar incelendiğinde Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 ve 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu görülür (Helmut, 1976).

Azometin grubunun bazik olması, eşleşmemiş elektronların metal iyonları ile koordinasyon yaparak kararlı kompleksler oluşturması için yeterli değildir. Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesi için molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup bulunmalıdır. Örneğin; fenolik OH grubu. Böylece meydana gelen beşli ve altılı kararlı şelat halkaları ortaya çıkar. Bunlara en iyi örnek salisilaldoksim kompleksleridir (Demirhan, 1997). Bu komplekslerin sudaki özünürlükleri çok azdır.

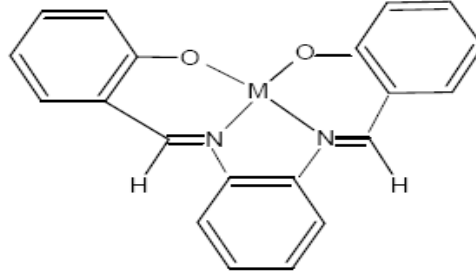


Şekil 22. Salisilaldoksim'in Ni(II) kompleksi

Bu tür bileşiklerin iki değerlikli metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin yapıları kare düzlem veya tetrahedraldir. Bu yalnızca metal iyonunun karakterine değil, aynı zamanda azot atomundaki substitüentlerin karakterine de bağlıdır. Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılması için en iyi metot magnetik susseptibilitesinin ölçümüdür. Ni(II),

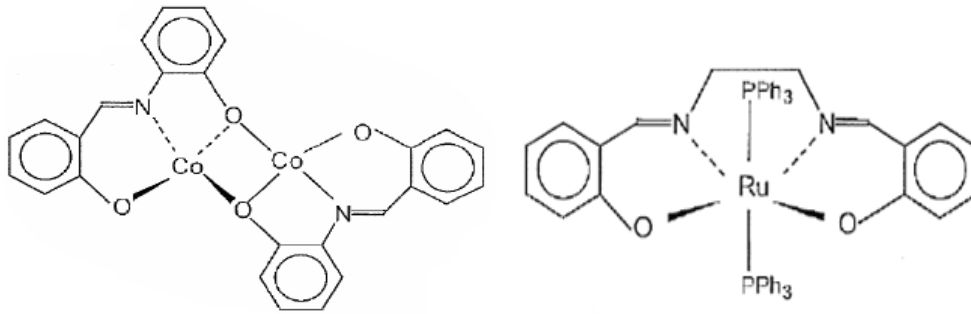
Pd(II) ve Pt(II) iyonları d orbitallerinde 8 elektrona sahiptirler ($Ni^{+2}:[Ar]3d^84s^04p^0$). Bu iyonların dörtlü koordinasyon yapıları için iki ayrı olasılık vardır. Bu iyonlar eğer dsp^2 hibrit orbitalleri ile koordinasyona girerse böyle bir kompleks kare düzlem yapıda ve diamagnetik olacaktır. İyonlar sp^3 hibrit orbitalleri ile koordinasyona girdiğinde ise tetrahedral yapıda ve paramanyetik bir kompleks oluşur (Bıçak, 1980)

Çinko(II) atomu d orbitalinde on elektronu vardır. sp^3 hibrit orbitalleri ile tetrahedral geometriye sahip diamanyetik kompleksler oluşturur. Salisilaldiminin ve salisilaldoksimin Ni(II), Cu(II) ve Pd(II) kompleksleri kare düzlem yapıda ve diamanyetikdir. Mokhles'in sentezlediği N,N'-bis(salisilaldehit)o-fenilendiamin ligandının Ni(II) kompleksi kare düzlem yapıda ve diamanyetik, Cu(II) kompleksi ise kare düzlem yapıda ve paramanyetikdir (Mokhles, 2001).



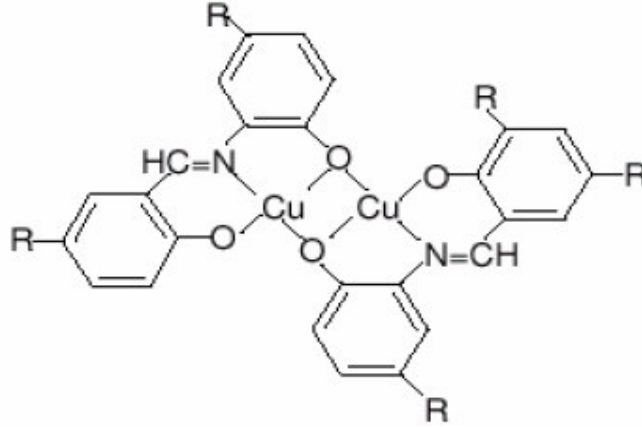
Şekil 23. Mokhles'in sentezlediği metal kompleksi

En iyi bilinen Schiff bazlarından bir tanesi bis(salisilaldehit)etilendiamin'dir. Bu asidik (iki OH) ve dört dişli (2N,2O) bir ligandır. Diğer Schiff bazları mono, di, tri veya tetra fonksiyonlu olabilir (Cotton vd., 1999). Bunlar için aşağıdaki bileşikler örnek olarak verilebilirler.



Şekil 24. mono ve dinükleer Schiff bazlarına örnek

Geçiş metal iyonları ile süstitüe ve ansüstitüe o-aminofenol ve 5-süstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazlarının Cu(II) komplekslerinin yapısının dimer olduğu görülmüştür.



Şekil 25. Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali

1.2.5.1. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Stereokimyası

Dörtlü koordinasyonlu Schiff bazı metal şelatları kare düzlem veya tetrahedral yapı oluştururlar ve cis-trans olmak üzere iki tip geometrik izomerleri vardır (Garnovskii vd. 1992). Azota bağlı olan R grubu büyük ölçüde yapının hangi geometride olduğunu belirler. Eğer R grubu geniş hacimli ise düzlemsel geometrinin kararlılığı azalır. Schiff bazı komplekslerinin tetrahedral yapı oluşturabilmesi, aynı sterik çevreye sahip ligandlar varlığında merkez atomuna da bağlıdır. Özellikle Ni(II) ve Co(II) gibi bazı geçiş metali komplekslerinin çözeltide düzlemsel↔tetrahedral dengesi mevcutken, katı halde bozuk düzlemsel veya yalancı tetrahedral yapı mevcuttur. Kuantum mekanik hesaplamalarında, elektronegativitesi yüksek donör atomlardan hazırlanan komplekslerde, düzlemsel yapı ile tetrahedral yapı arasındaki enerji farkı azalmaktadır (Işıklan, 1997). Ayrıca altı koordinasyon sayılı oktahedral kompleksler de bulunmaktadır.

1930'lu yıllarda, Schiff bazlarının kompleksleri ile ilgili çalışmalar başlamıştır. Bu alandaki çalışmalar, Cu(II) komplekslerinin anti bakteriyel aktivite göstermelerinden dolayı artarak devam etmektedir. Cu(II), kare düzlem veya tetrahedral yapıda kompleksler verebilir. Ayrıca Cu(II) kompleksleri çeşitli ligandlar ile çok değişik geometrilere sahip

kompleks oluşturdıkları bilinmektedir. Bunun nedeni yüksek simetrik geometriye sahip yapılarda Jahn-Teller etkisinin görülmesidir. Koordinasyon sayısı dört olan metal komplekslerinde, kare düzlem veya tetrahedral yapının olup olmadığı magnetik süsseptibilite ölçümlerinden büyük ölçüde anlaşılır. Ancak Cu^{2+} d^9 sisteminde olduğundan, kompleks her iki halde de paramanyetiktir. Bundan dolayı magnetik süsseptibilite ölçümleri ile geometri kesin olarak belirlenemez. Literatürde Cu(II) komplekslerinin genelde kare düzlem trans N_2O_2 tipinde olduğu ve çözültide yalancı tetrahedral komplekslerin olduğu ifade edilmiştir (Işıklan, 1997).

Literatürde Cu(II) 'nin yapmış olduğu oktahedral komplekslere de bulunmaktadır (Saydam ve Yılmaz, 2000). Ayrıca elektrokimyasal yolla da sentezlenebilen Cu(II) kompleksleri bulunmaktadır. Elektrokimyasal yöntemin avantajı ML_2 tipi komplekslerin hazırlanabilmesidir. Diğer yöntemlerde ML_2 tipinin yanında MLA ($A = \text{Çözücü}$) tipi kompleksler de oluşabilmektedir (Işıklan, 1997).

Ni(II) komplekslerinin de anti bakteriyel aktivite göstermelerinden dolayı bu alandaki çalışmalar da artarak devam etmektedir. Nikel(II) oktahedral, trigonalbipiramidal, kare piramidal, tetrahedral ve kare düzlem olarak isimlendirilen 4, 5 ve 6 koordinasyonlu geometriler oluşurabilmektedir. Yapıyı belirleyen en önemli faktörler sıcaklık ve konsantrasyondur (Cotton ve Wilkinson, 1988).

Genellikle nötral ligandlar özellikle amin ve su molekülleri altı koordinasyonlu yapıyı tercih ederler. Nikelin su içinde çözünmesiyle oluşan $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ en çok bilinen oktahedral yapılarıdır. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ bileşiğindeki su molekülleri özellikle aminler ile kolayca yer değiştirebilirler (Cotton ve Wilkinson, 1988).

Geçiş metallerinde beş koordinasyonlu yapılar genelde trigonal bipiramidal yapıda olmalarına rağmen kare piramidal bileşiklerde içermektedirler. Birçoğu dört dişli "tripod" adı verilen $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3]$ tarzı ligandlar içerirler (Cotton ve Wilkinson, 1988).

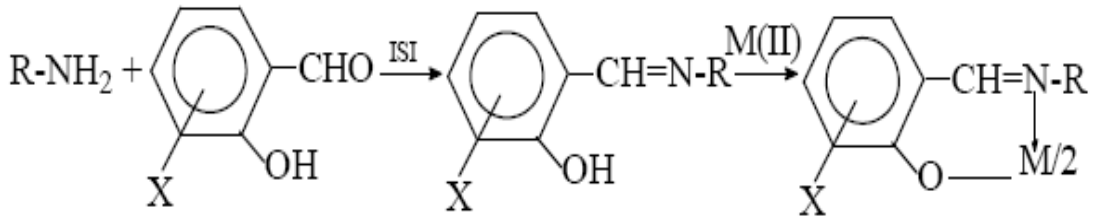
Dört koordinasyonlu bileşiklerin çoğu kare düzlem yapıdadır. d^8 konfigürasyonunun sonucu düzlemsel ligand d orbitallerinden $d_{x^2-y^2}$ 'nin yüksek enerjiye sahip olmasına sebep olur. Jahn-Teller bozunması sonucunda $10 Dq$ 'nin altında kalan düşük enerjili diğer 4 tane d orbitaline ligandın $8e^-$ 'u yerleşir. Düşük enerjili olması nedeniyle bu orbitallerin, bağlayıcı orbital özelliği artar. Bu durumda $10 Dq$ 'nin altında kalan 4 tane d orbitalinin tamamen dolması son derece kararlı kare düzlem bileşiklerin oluşmasına neden olur. Buna karşılık $10 Dq$ 'nin üstünde olan ve yüksek enerjili orbital $d_{x^2-y^2}$ anti bağ orbitali olur.

Tetrahedral koordinasyonlarda ise anti bağ orbitaleri kullanılır (Cotton ve Wilkinson, 1988).

Nikel(II)'nin kare düzlem bileşikleridir. Yaygın olarak kırmızı, sarı veya kahverengi bileşiklerdir. Bu bileşiklere verilebilecek en iyi örnek, DMGH₂ ligandının etanol çözeltisinin, nikel(II)'nin amonyak çözeltisine eklenmesi sonucunda çöken kırmızı renkli bis(dimetilglioksimate)nikel(II) bileşiğidir. Bu bileşik nikelin gravimetrik tayininde de kullanılır (Cotton ve Wilkinson, 1988).

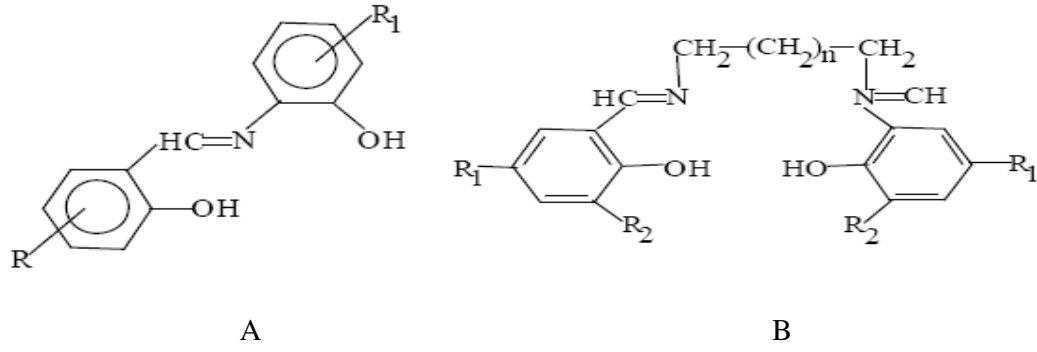
Nikel(II)'nin, kare düzlemde daha az tercih edilen tetrahedral yapıdaki bileşikleridir ve bu bileşikler paramanyetikdir. Genel türleri NiX⁻², NiX₃L⁻, NiX₂L₂ ve Ni(L-L)₂ (X= halojen, L= nötral ligand, ve L-L= çift dişli şelat) şeklindedir. Hegzametilformamid'in nikel(II) ile verdiği bileşik NiL₄⁺² türüne en iyi örnektir (Cotton ve Wilkinson, 1988).

Schiff bazları farklı dönor atomları taşımaları nedeni ile birbirinden farklı davranışlar ve farklı dişli kompleksler oluşturabilirler. Primer aminlerin, salisilaldehitlerle kondenzasyonu sonucuyla iki dişli Schiff bazları oluşur. Oluşan Schiff bazı ligandları metal tuzları (metal asetatları, metal klörürleri, nitratları gibi) ile tepkimeye sokularak kompleks bileşikler elde edilebilir (Küçükdumlu, 2010).



Şekil 26. İki dişli Schiff bazı Metal kompleksi

Orto-aminofenol ve alifatik amiono alkollerin salisilaldehitlerle kondenzasyonu sonucunda ise üç dişli Schiff bazları (A) elde edilebilir. Salisilaldehit türevleri ile Alifatik veya aromatik diaminlerin kondenzasyonu sonucuylada dört dişli salisilaldiminler (B) meydana gelir (Küçükdumlu, 2010).

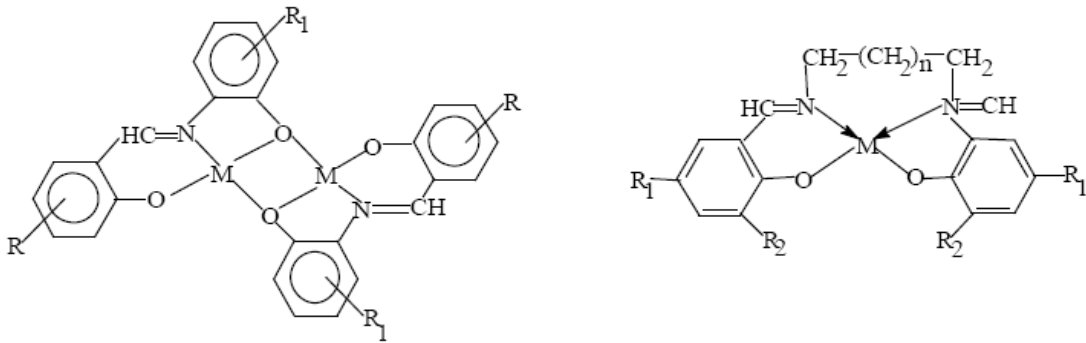


R, R₁ = H, alkil halojenler, NO₂, CN, OR, aril (n=2-12)

R₁, R₂ = H, alkil, halojenler, NO₂, OR, aril

Şekil 27. Üç dişli (A) ve dört dişli (B) Schiff bazları

Geçiş metalleri ile üç dişli ligandlar iki çekirdekli M₂L₂ tipi metal kompleksleri oluşturur. Bu komplekslerde metal iyonları salisilaldehit veya fenolün oksijen atomu üzerinden bağlanır ve metaller arasında çok kuvvetli antiferromanyetik etkileşme meydana gelir. Bu etkileşmenin büyüklüğü ligandın sübstitüentlerine ve metalle doğrudan bağlanan atomlara bağlıdır (Yamada, 1966). Dört dişli salisilaldiminler ise genellikle ML tipi tek çekirdekli kompleksler oluştururlar. Fakat dört dişli salisilaldiminlerin iki çekirdekli kompleksler oluşturduğu görülmüştür (Küçükdumlu, 2010).



M = Cu(II), Co(II), Ni(II), Vo(II), Fe(II), Mn(II) n = 2-12

R, R₁, R₂ = H, halojenürler, NO₂, CN, CHO, OR, alkil, aril

Şekil 28. Üç ve dört dişli salisilaldiminlerin iki ve tek çekirdekli komplekslerin yapıları

1.2.6. Schiff Bazları ve Komplekslerinin Kullanım Alanları

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanı oldukça geniştir. Schiff bazları, kimyanın çeşitli alanlarında ve biyokimya alanında biyolojik aktivitelerinden dolayı sıkça kullanılırlar. Ayrıca fotokromizm (ısıma ile etkileşince renk degistirme) özelliğine sahip olmaları nedeniyle radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılabilirler (Yeap,2003). Genelde renksiz katılar olmalarına rağmen renkli olanları da vardır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılırlar. Fenilen mavisi ve naftol mavisi örnek olarak verilebilir. Bunun yanında parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu gibi özellikleride vardır. Ayrıca analitik kimyada, bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon verdikleri için spektrofotometik reaktif olarak da kullanılırlar (Erturan, vd., 1997).Salisilaldimin gibi bazı Schiff bazlarının güçlü antioksidan özelliği göstermesinin yanı sıra yağların kokuşmasını da önlediği söylenmektedir (Taş vd., 2005).

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu, özel koşullar uygulanarak Mn ve Ru şelatlarının suyun fotolizini katalizlediği, katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde, Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatlarının kullanılabileceği tespit edilmiştir (İspir, 2005).

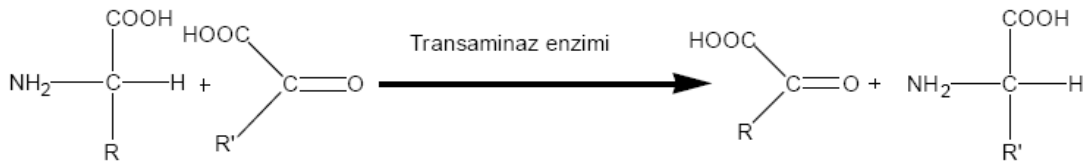
Schiff bazlarının metallerle oluşturduğu komplekslerin çoğu boyar madde özelliği göstermektedir. Örneğin, 2-piridin karbaldehit ve 2-hidroksi anilinden meydana gelen (2-piridil metilen amino) fenolün Ni^{+2} ve Cr^{+3} ile oluşturduğu kompleksler boyar madde özelliği gösteren bileşiklerdir (Papic vd., 1994; Grabaric vd., 1993). Bazı Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite gösterdiği bulunduktan sonra tıp dünyasındaki önemi de giderek artmaktadır. Özellikle aromatik aminlerden elde edilen Schiff bazı kompleksleri kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Mohamed vd., 2004). Jack-Bean üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı $Ni(II)$ komplekslerine rastlanmıştır (Costamagna, 1992). Ayrıca bu kompleksler tarım sahasında (Smith, 1990), polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak kullanılırlar (Allan, 1992). Bazı metal komplekslerinde ortaya çıkan sıvı kristal özelliğinden yararlanarak uçak yapımında,

televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde kullanılabilirler (Öztürk, 1998).

Schiff bazlarının polimerleştirilmesi ile elde edilen bileşiklerin birçok ağır metalin tutulmasında ve eser element tayininde kullanılabilceği düşünülmektedir. Bir çok organik reaksiyonda metal iyonlarının yönlendirme etkisi nedeniyle, elde edilmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimle elde edilebilen birçok heterosiklik bileşiğin elde edilmesini mümkün kılmıştır (Şahin, 2006).

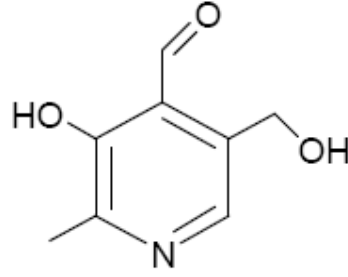
1.2.7. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi

Schiff bazları bir çok biyolojik aktivitede kullanılır. Bunlardan en ilgi çekici olanı ise amino asit biyosentezinde oynadıkları roldür. Organizmalarda proteinlerin sentezinde kullanılan α -aminoasitlerin, $RCH(NH_2)COOH$, biyosentezindeki önemli ara bileşiklerdir. Yiyeceklerin, yeterli miktarda alınması zorunlu aminoasit içermemesi halinde organizma bazı durumlarda ihtiyaç fazlası bir aminoasidi transaminasyon tepkimesiyle ihtiyaç duyduğu aminoaside dönüştürür. Bu işlemde ihtiyaç fazlası aminoasidin amino grubu, bir keto-aside taşınır.



Şekil 29. Transaminasyon reaksiyonu

Organizma çok önemli olan bu transaminasyon reaksiyonunun bir dizi ara ürünü üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir (Fessenden ve Fessenden, 1992). Ayrıca Schiff bazı verebilen N-alkil -Salisilaldehit yapısı pridoksal için önemli özellikleri olan temel moleküllere ışık tutmuştur.



Şekil30. Pridoksal (B₆ Vitamini)

Pridoksal, fosfat ile birleşerek pridoksal fosfatı oluşturur. Oluşan pridoksal fosfat aldehit grubu ile enzim içindeki lizin asidi Schiff bazı meydana getirir. Ayrıca fosfat grubu da enzimin başka bir yerine bağlanır. Bu şekilde bir enzim sistemine bir aminoasit etki ederek Schiff bazı bağını açar ve kendisi bağlanır. Böylece yeni bir Schiff bazı oluşur. Oluşan Schiff bazı hidroliz olarak pridoksamini oluşturur. Ayrıca bazı Schiff bazlarının da anti bakteriyel etkiye sahip olduğu belirlenmiştir (Öztürk, 1998).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Araç Gereç

2.1.1. Saflaştırma

Deneylerde kullanılan tüm çözücü ve kimyasal maddelerin saflaştırma işlemleri literatürde Oskay'ın açıkladığı şekilde yapıldı (Oskay, 1979).

2.2. Kimyasallar

Bakır(II) perklorat, Ni(II) perklorat, Co(II) perklorat Fluka Chemie AG(Buchs, Switzerland), 1,10-fenantrolin monohidrat, EtOH, MeOH, DMF ve dötörodimteilsülfoksit Merck (Darmstadt, Germany) firmalarından temin edilmiştir.

2.3. Cihazlar

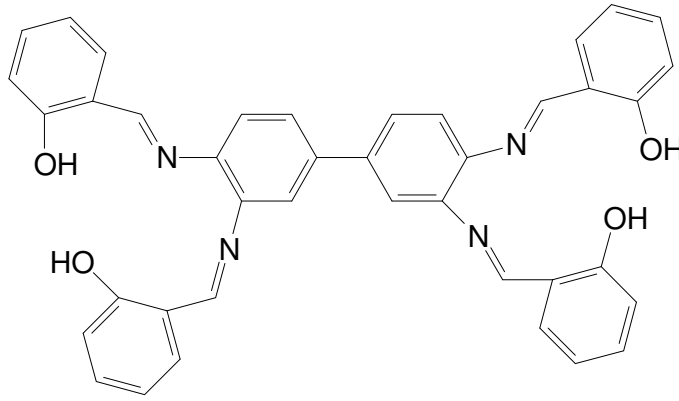
NMR Spektrofotometresi	: Varian XL-200 NMR Spectrophotometer
Infrared Spektrofotometresi	: ATI Unicam Matson 1000 Model FT spektrophotometer
UV-VIS Spektrofotometresi	: ATI Unicam UV2 Model UV/Vis spektrophotometer
Kütle Spektrofotometresi	: Micromass Quattro LC-MS/MS
Manyetik Suseptibilite	: Ölçümler Rize Üniversitesindee alındı.

2.4. Deneyleler

2.4.1. Ligand ve Bakır, Nikel ve Kobalt Komplekslerinin Sentezi

2.4.1.1. Bis-[2,2'-{1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]}difenol]Ligandının Sentezi, (3)

3,3'-diamino benzedin (230mg, 1mmol) 25ml EtOH de çözüldü. Bu çözeltiliye, 20ml EtOH'de çözülmüş salisilaldehit (520 mg, 4 mmol) çözeltilisi ilave edildi. Bu karışım 4 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Elde edilen koyu sarı çözelti sıcakken süzöldü ve yavaşca buharlaştırıldı. Çözelti kendi haline oda sıcaklığında bırakıldı. Daha sonra çöken koyu sarı madde süzöldü ve sırasıyla EtOH ve Et₂O ile yıkanarak vakum filtrasyonu ile ayrıldı. Daha sonra açık havada kurutuldu. . Sarı katı maddenin e.n. 244 °C. Ürün 0.6 g 88% verimle elde edildi.



(3)

Kütle: (ESI) $m/z = 630 M^+$

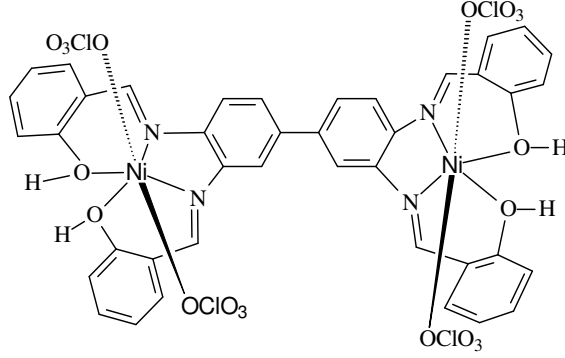
Elementel Analiz: (%) Hesaplanan C, 76.18; H, 4.79; N, 8.88

Bulunan C, 76.10; H, 4.75; N, 8.78.

2.4.1.2. Bis-[2,2'- {1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]} difenol] (3) ile Dinükleer Ni(II) Kompleksinin (4) Sentezi

25ml kuru EtOH çözülmüş ligand (200 mg,0.32mmol) çözeltilisine, 10ml kuru EtOH deki Ni(ClO₄)₂.6H₂O (232mg ,0.634 mmol) çözeltilisi damla, damla eklendi ve bu karışım geri soğutucu altında 3 saat karıştırılarak kaynatıldı. Elde edilen kırmızı-kahve renkli

çökelti süzüldü ve sonra sırasıyla EtOH ve Et₂O ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Koyu kırmızımımsı katı kompleks 0.215 g 59% verimle elde edildi.



(4)

Kütle: (ESI) $m/z = 1145 M^+$

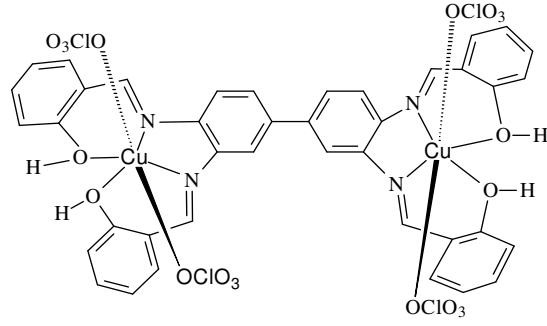
Elementel Analiz: (%) Hesaplanan C, 41.9; H, 2.6; N, 4.9; Ni, 10.2

Bulunan C, 41.8; H, 2.50; N, 4.8; Ni, 10.10.

¹³C-NMR (in DMSO-d₆, δ , ppm) : 119.10; 121.20; 122.80; 126.30; 128.40; 130.40; 134.90; 137.20; 144.45; 148.10; 149.70; 161.50; 186.40.

2.4.1.3. Bis-[2,2'- {1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]} difenol] (3) ile Dinükleer Cu(II) Kompleksinin (5) Sentezi

25ml kuru EtOH çözünmüş ligand (122 mg, 0.194 mmol) çözeltisine, 10ml kuru EtOH deki Cu(ClO₄)₂.6H₂O (144 mg 0.39 mmol) çözeltisi damla, damla eklendi ve bu karışım geri soğutucu altında 3 saat karıştırılarak kaynatıldı. Elde edilen koyu kahve renkli çökelti süzüldü ve sonra sırasıyla EtOH ve Et₂O ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Koyu kahve katı kompleks 0.14 g 60% verimle elde edildi.



(5)

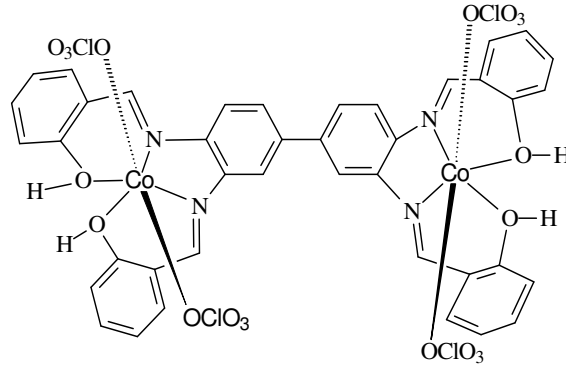
Kütle: (ESI) $m/z = 1165$ (1151) $[M + H_2O - 4H]^+$.

Elementel Analiz: (%) Hesaplanan C, 41.6; H, 2.6; N, 4.8; Cu, 11.0

Bulunan C, 41.5; H, 2.70; N, 4.7; Ni, 11.10.

2.4.1.4. Bis-[2,2'- {1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]} difenol] (3) ile Dinükleer Co(II) Kompleksinin (6) Sentezi

25ml kuru EtOH çözünmüş ligand (122 mg, 0.194 mmol) çözeltisine, 10ml kuru EtOH deki $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (232mg, 0.634mmol) çözeltisi damla, damla eklendi ve bu karışım geri soğutucu altında 3 saat karıştırılarak kaynatıldı. Elde edilen koyu kahve renkli çökelti süzüldü ve sonra sırasıyla EtOH ve Et_2O ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Koyu kahve katı kompleks 240 mg 66 % verimle elde edildi.



(6)

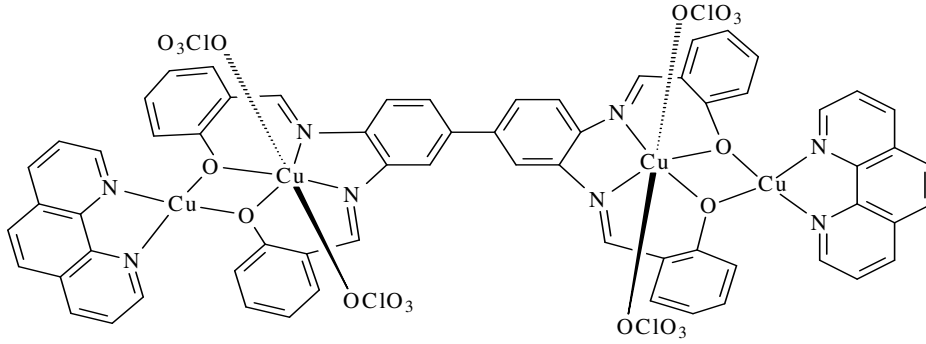
Kütle: (ESI) $m/z = 1146$ $[M+1]^+$

Elementel Analiz: (%) Hesaplanan C, 41.9; H, 2.64; N, 4.90 ; Co, 10.28 ; Bulunan

C, 41.75; H, 2.70; N, 4.78; Co, 10.35.

2.4.1.5. Bis-[2,2'- {1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]} difenol] (3) ile tetranükleer Cu(II) Kompleksinin (7) Sentezi

25 ml kuru EtOH çözülmüş dinükleer Cu(II) (162 mg, 0.140 mmol) çözeltisine, 10ml kuru EtOH deki $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (104 mg 0.280 mmol) çözeltisi damla, damla eklendi, ve bu karışıma 10 ml etenol ile hazırlanmış 1,10-fenantrolin monohidrat (56 mg, 0.238 mmol) çözeltisi damla damla ilave edildi ve geri soğutucu altında 5 saat karıştırılarak kaynatıldı. Daha sonra elde edilen koyu kahverenkli çökelti süzülde ve EtOH ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Koyu kahverenkli kompleks 144 mg 64 % verimle elde edildi.



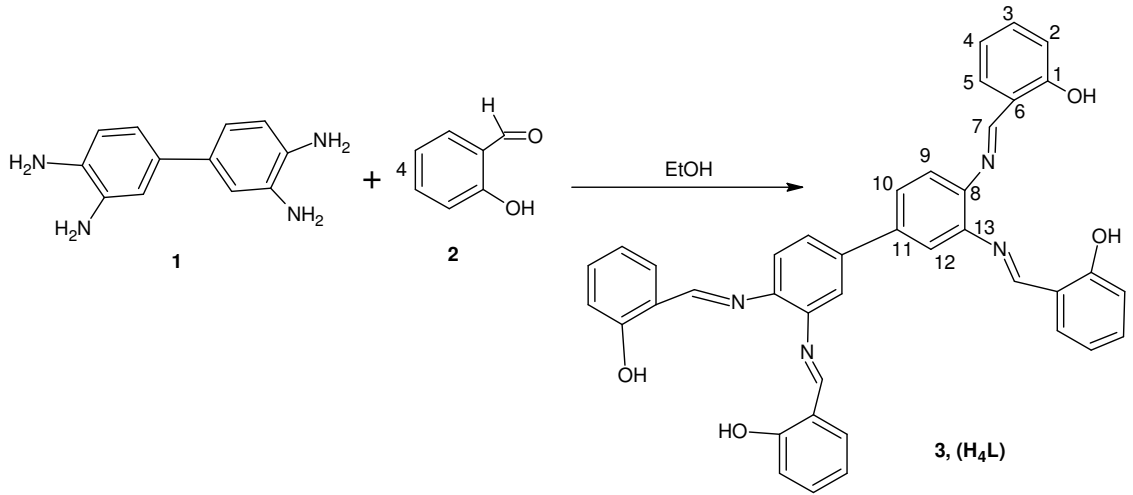
(7)

Kütle: (ESI) $m/z = 1653$ $[\text{M} + \text{H}_2\text{O}]^+$

Elementel Analiz: (%) Hesaplanan C, 6.39; H, 2.68; N, 6.76 ; Cu, 15.34 ; Bulunan C, 46ç50; H, 2.58; N, 6.70; Cu, 15.40.

3. BULGULAR

Bis-[2,2'- {1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]} difenol] ligandı, (**3**), 3,3'-diamino benzedin ile salisilaldehidin reaksiyonu sonucu elde edildi. Spektroskopik ve fiziksel sonuçlar yapıyı doğrulamaktadır.



Bis-[2,2'- {1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]} difenol] ligandı (**3**), bakır(II) ve nikel (II) ve kobalt(II) kompleksleri (**4-7**) hazırlandı. Bu bileşiklerin ve komplekslerinin spektroskopik verileri Tablo **1**, **2** ve **3'** de verilmiştir.

Tablo 1. Ligand (**3**) ve Ni₂(H₄L) (**4**) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d⁶ da, δ, ppm)

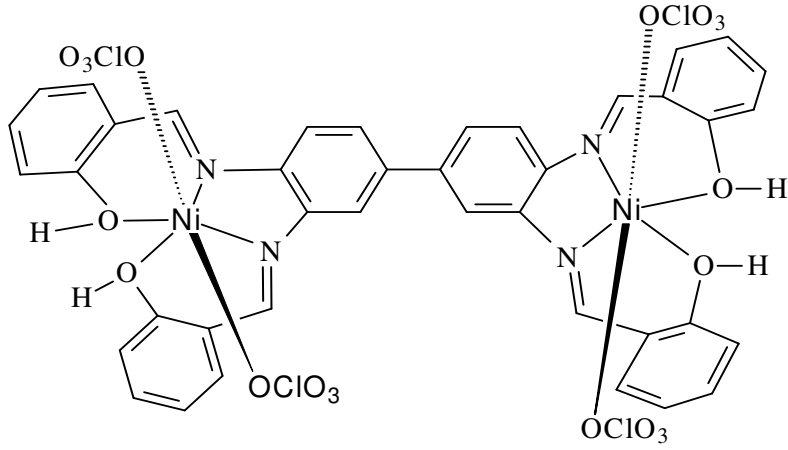
Bileşik	C-7	Ar-H	-OH
H ₄ L, (3)	10.25 (s. 4H)	6.75-8.10 (m. 22H)	10.80(s. 4H)
Ni ₂ (H ₄ L) (4)	9.80 (s. 4H)	7.20-8.40 (m. 22H)	12.25(s. 4H)

Tablo 2. Ligand (**3**) ve metal komplekslerinin (**4-7**) karakteristik IR bandları (cm⁻¹)

Bileşik	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{ClO}_4^-)$	$\nu(\text{C-O})$
H ₄ L, (3)	3436- 3395	1403	1614	-	1192
[Ni ₂ (H ₂ L)(ClO ₄) ₂] (4)	3401	1374	1600	1078-1020- 624	1186
[Cu ₂ (H ₂ L)(ClO ₄) ₂] (5)	3412	1376	1595	1090-1050- 624	1188
[Co ₂ (H ₂ L)(ClO ₄) ₂] (6)	3410	1375	1605	1080-1050- 625	1165
[Cu ₄ L(ClO ₄) ₂ (phen) ₂] (7)	-	1376	1590	1075-1020- 624	1180

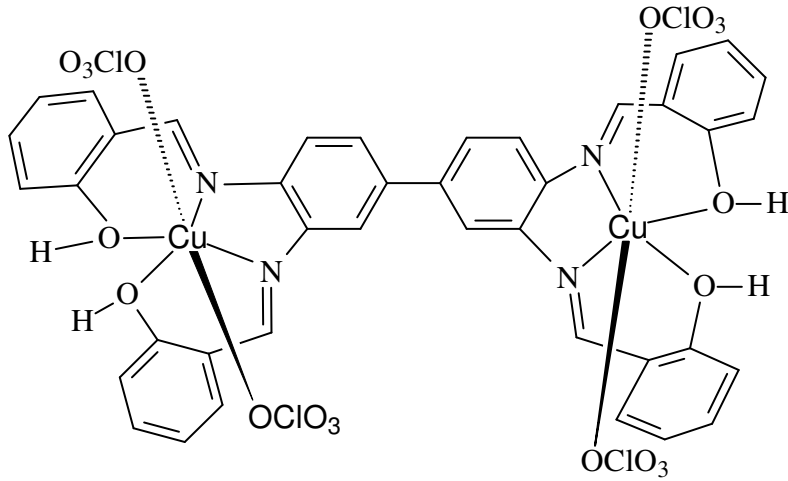
Tablo 3. Ligand (3) ve metal komplekslerinin (4-7) fiziksel verileri

Bileşik	Renk	μ_{ef} her metal atom 297 K de (B.M.)	Verim (%)	d-d (nm)	C-T (nm)	n- π^* (nm)	π - π^* (nm)
H ₄ L, (3)	Koyu sarı	-	88	-	401	341	268
Ni ₂ (H ₂ L), (4)	K. kırmızı	Diamag.	59	545	482	384	280
Cu ₂ (H ₂ L) (5)	Koyu kahve	1.75	59	580	439	349	265
Co ₂ (H ₂ L) (6)	kahverengi	4.10	66	610	450	385	290
Cu ₄ (L)(phen) ₂ (7)	Koyu kahve	1.88	63	560	441	370	268



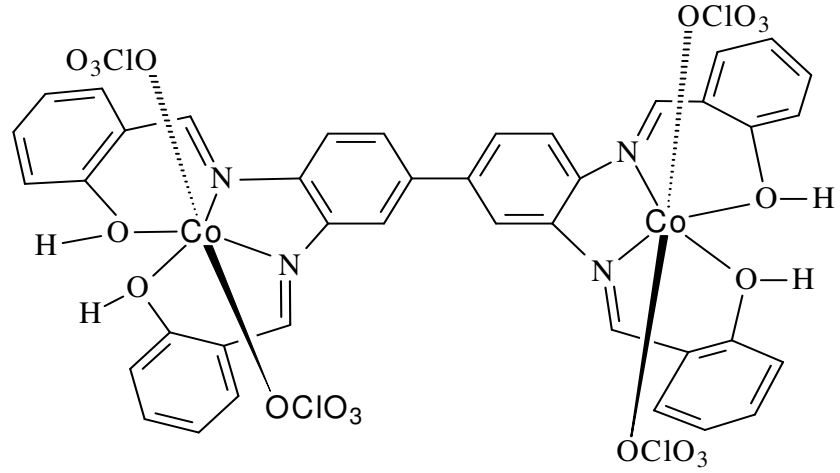
(4)

Şekil 31. Bis-[2,2'- {1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]} difenol] ligandı,(3)' nın dinükleer Ni(II) kompleksinin(4) önerilen yapısı



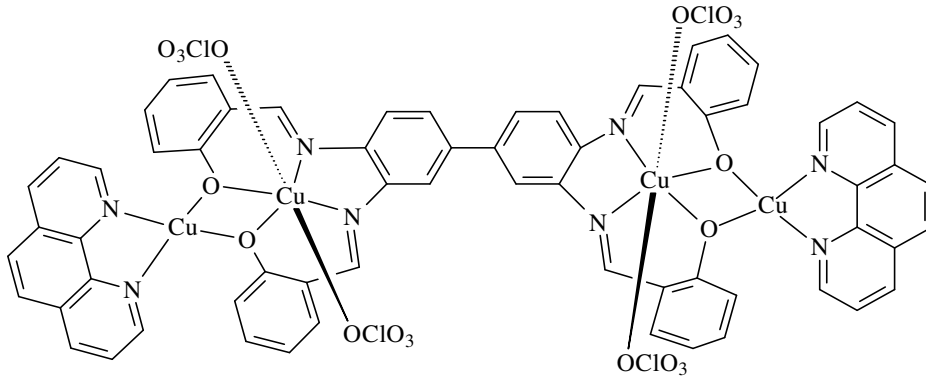
(5)

Şekil 32. Bis-[2,2'- {1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]} difenol] ligandı, (3)' nın dinükleer Cu(II) kompleksinin (5) önerilen yapısı



(6)

Şekil 33. Bis-[2,2'- {1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]} difenol] ligandı, (3)' nın dinükleer Co(II) kompleksinin (6) önerilen yapısı



(7)

Şekil 34. Bis-[2,2'- {1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]} difenol] ligandı, (3)' nın tetranükleer Cu(II) kompleksinin (7) önerilen yapısı

4. TARTIŞMA

Bifenil-3,3',4,4'tetraamin (**1**) ile salisilaldehitin (**2**) (Fig. 1) metanoldeki reaksiyonu sonucu Bis-[2,2'-{ 1,2-phenylenebis [nitrilo (E) methylylidene]} difenol] (**3**) ligandı elde edildi. Bu yeni ligandın yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, Uv-Vis ve kütle spektroskopik verileri ile aydınlatıldı. (Tablo 1-3). Ligandın (**3**) önerilen yapısındaki N₂O₂ atomları metal iyonları ile kompleks oluşturmak için uygun pozisyona sahiptirler. Dinükleer Ni(II), Cu(II), ve Co(II) (**4-6**) kompleksleri, Ni(ClO₄).6H₂O, Cu(ClO₄).6H₂O ve Co(ClO₄).6H₂O tuzlarının etanoldeki çözeltileri karıştırılıp geri soğutucu altında (1:2 ligand:metal) kaynatılarak elde edildi. Ayrıca tetranükleer Cu (II) (**7**) kompleksi dinükleer Cu (II) kompleksinin, Cu(ClO₄).6H₂O tuzunun ve 1,10- fenantrolinin etanoldeki çözeltisi geri soğutucu altında (1:2:2 dinükleer kompleks:metal:1,10- fenantrolin) kaynatılarak oluşturuldu.

Schiff bazı ligandının DMSO-d⁶ da alınan ¹H-NMR spektrum değerleri Tablo 1 de verilmiştir. Bileşiğin(**3**) spektrum değerleri sırasıyla 10.25 ppm de singlet (4H), 6.75-8.10ppm de multipler (22H) ve 10.80 ppm de singlet (4H), sırasıyla HC=N (C- 7), Ar-H, -OH' a karşılık gelmektedir. Ayrıca 10.80 ppm deki sinyal çözeltiliye eklenen D₂O ile yer değiştirme sonucunda gözlenememiştir. Bu durum ise döteryum ile yer değiştirebilen -OH protonlarının varlığını doğrulamaktadır. ¹H-NMR spektrumlarındaki sinyallerin integral değerleri de incelendiğinde beklenen proton dağılımları gözlemlendi. Bu NMR spektrumları birinci dereceden olması ve yapıdaki hidrojenler ile bire bir uyumu çok açık bir şekilde önerilen yapıları doğrulamaktadır (Karaböcek vd, 2006; Karaböcek vd,1998; Karaböcek vd,1998; Karaböcek vd,2006) .

Diamanyetik Ni(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumunda, ligand (**3**) da göre küçük bir kayma gözlenmiştir. Diamanyetik Ni(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrum değerleri sırasıyla 9.80 ppm de singlet (4H), 7.20-8.40 ppm de multipler (22H) ve 12.25 ppm de singlet (4H), sırasıyla HC=N (C- 7), Ar-H, -OH' a karşılık gelmektedir. Burada bileşiğin NMR spektrumunun alınması kompleksin diamanyetik olduğunu desteklemektedir.

Ligand ve komplekslerinin IR frekans değerleri Tablo 2 de verilmiştir. Ligand(**3**) ve onun Cu(II), Ni(II), ve Co(II) (**4-6**) komplekslerinin IR spektrumları önerilen yapıları desteklemektedir. Ligandın (**3**) IR spektrumunda $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C=N})$, $\nu(\text{C-O})$ titreşim bandları sırasıyla 3436, 1614 ve 1192 cm⁻¹ gözlenmiştir. Komplekslerin (**4-6**) $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C=N})$, $\nu(\text{C-O})$

titreşim bandları genel olarak sırasıyla 3410, 1600 ve 1180 cm^{-1} civarlarında gözlenmiştir. Komplekslerin(4-7) IR spektrumunda 1078, 1080; 1090, 1050; 1020, cm^{-1} deki bandlar sırası ile nikel (II), bakır (II) ve kobalt(II) komplekslerinde gözlenmiş olup, bu bantlar bağlı perkloratların varlığını göstermektedir. Bu durum ise komplekslerin oktahedral geometriye yakın olduklarına yorumlanabilir. (Karaböcek vd, 2006; Karaböcek vd,1998; Karaböcek vd,2006) . Kompleks (7) nin alınan IR spektrumlarında, 805 cm^{-1} ve 755 cm^{-1} de gözlenen bandlar 1,10-fenantrolin' in metal atomu ile koordine olduğunu göstermektedir (Karaböcek vd, 2006; Karaböcek vd,1998; Karaböcek vd,1998; Karaböcek vd,2006; Sharma,1994). Ligandın metal iyonları ile koordinasyonundan sonra titreşim frekanslarında düşük frekanslara doğru kaymalar gözlenmiştir. Serbest ligand(3) için gözlenen azometin grubunun 1614 cm^{-1} de frekans değerleri kompleksler (4-7) oluştuktan sonra daha aşağı kayarak sırasıyla 1600, 1595, 1605 ve 1590 cm^{-1} gözlenmiştir. Ligandın –C-O gerilme titreşim bandı 1192 cm^{-1} iken, komplekslerde yaklaşık olarak 15 cm^{-1} daha düşük frekanslara kaymıştır. Bütün bu veriler Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının, ligandın donör atomları olan N_2O_2 sistemi ile koordinasyona girdiğinin bir delili olarak gösterilebilir ve IR verileri ile önerilen yapılar uyumaktadır.

Ligand (3) bileşiğinin alınan kütle (ESI) spektrumunda moleküler iyon piki m/z 630 [M] ⁺ da gözlenmiştir. Bu ligandın oluşmuş olduğunu desteklemektedir. Komplekslerin kütle spektrumlarında, (m/z , ESI) 1145[M]⁺ sinyal dinükleer Ni (II) (4), 1165 [M + H₂O-4H]⁺.deki sinyal dinükleer Cu (II) (5), 1146 [M+1]⁺ deki sinyal dinükleer Co(II) (6) ve 1653[M+H₂O]⁺ deki sinyal tetranükleer Cu(II) (7)'nin moleküler iyon piki olarak gözlenmiştir. Dinükleer nikel(II), bakır (II), kobalt (II) ve tetranükleer Cu (II) komplekslerinde metal: ligand oranları 2:1 olduğunu elemental analiz sonuçları da desteklemektedir. Ligandın(3) ve metal komplekslerinin (4-7) elemental analiz sonuçlarının genel formülleri ile uyum içerisinde olduğu da görülmüştür.

Ligand ve komplekslerin Uv-Vis spektrumları oda sıcaklığında DMF de alındı. Ligand ve metal kompleksleri genel olarak 275 nm de yüksek bir absorpsiyon bandı verdi. 265-290 nm civarlarında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri görüldü. 340-385 nm civarındaki absorpsiyon bandları komplekslerin ve ligandın imin azotunun bağ yapmayan elektron çiftlerinin $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığına yorumlandı. Komplekslerde görülen 545-610 nm deki absorpsiyon bandı $d \rightarrow d$ geçişlerinden kaynaklandığına yorumlandı. (Sharma,1994). Komplekslerin Uv-Vis spektrumlarında 400-482 nm de yoğun bir band gözlemlendi. Bunun sebebinin ise yük transferi (CT) geçişlerinden kaynaklandığına yorumlandı (Gao vd,2002).

Oda sıcaklığında bulunan bütün kompleksler için manyetik momentler normal değerler olarak gözlenmiştir. Cu(II) kompleksi için deneysel olarak bulunan manyetik duyarlılık 1.75 BM, teorik olarak bulunan ise 1.73 BM olduğundan bu değere oldukça yakın olup ve çiftleşmemiş bir elektrona karşılık gelmektedir. Yine, oda sıcaklığında Ni(II) kompleksi için manyetik moment sıfır olduğundan Ni(II) kompleksinin çiftleşmemiş elektronun olmadığına ve molekülün diamanyetik olduğuna karar verilmiştir. Benzer şekilde oda sıcaklığında Co(II) kompleksi için deneysel olarak bulunan manyetik duyarlılık 4.10 BM, teorik olarak bulunan ise 3.87 BM olduğundan, bu değerinde normal değere oldukça yakın olup ve çiftleşmemiş üç elektrona karşılık gelmektedir. Benzer şekilde tetranükleer Cu (II) kompleksi için ölçülen manyetik moment değeri 1.88 BM olarak bulunmuştur. Elde edilen değerler Tablo 3’de verilmiştir. Metal iyonlarının iki oksijen ve iki azot atomu ve iki perklorat iyonu ile koordine olarak oktahedral geometriye yakın duran bir kompleks oluştuğuna yorumlanmıştır (Karaböcek vd, 2006; Karaböcek vd,1998; Karaböcek vd,1998; Karaböcek vd,2006).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen Bis-[2,2'- {1,2-fenilenbis [nitrilo (E) metil]} difenol] (3) ligandı ve bu ligandın dinükleer nikel(II), bakır(II) ve kobalt(II) ve tetranükleer bakır(II) kompleksleri hazırlanmış ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Son yıllarda aktif bölgelerinde metal iyonları içeren proteinler biyosistemlerdeki fonksiyonları açısından oldukça ilgi çekmişlerdir. En detaylı incelenmiş bakır proteinleri olan hemosiyanin ve tirozinaz sırasıyla oksijen taşınmasında ve tirosinin oksidasyonu için O₂ 'i aktive etmede rol oynamaktadırlar. Bu nedenle oksijen taşıyan proteinlere model olabilecek veya yerine geçebilecek (moleküler mimik) bakır komplekslerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Lineer ligandlarla hazırlanan birçok dinükleer kompleksin oksijen taşınması gibi fonksiyonları araştırılmıştır. (Chand vd, 2000). Bu kompleksler sadece bir enzim mimiği değil aynı zamanda moleküler mıknatıs özelliğe de sahiptirler.

Yapılan çalışmalar ışığında Schiff bazlarının farklı miktarlarda bir çok bakteri üzerinde etkili olduğu ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca bazı virüslerin çoğalmasını da inhibe ederek antikanser özelliği de gösterdikleri bilinmektedir (Patel vd.1989; Zeishen vd, 1990). Ayrıca birçok araştırmacı metal komplekslerinin sitotoksik özellikte olduğunda birleşmektedirler(Treshchalina vd, 1979; Kelland vd, 1994; Rho vd, 2002). Bu yüzden hücre kültürü çalışmalarında hücre gelişimine olan etkileri incelenebilir. Ayrıca yapılan bir çok araştırma Schiff bazlarının metal komplekslerinin mikroorganizmalar üzerinde daha etkili olduğunu göstermiştir. Bunun da nedeni olarak lipid zarlardan pozitif yüklü metal iyonlarının geçerek enzimleri bloke etmesi gösterilmektedir (Raman vd, 2003). Bu görüş doğrultusunda Schiff bazlarının metal kompleksleri üzerinde yoğunlaşarak çalışmalar sürdürülmektedir. Ayrıca Bu kompleksler, substrat kirallliğini sağlarlar, homojen ve heterojen katalizörlerin çözünürlüğünü ve kararlılığını arttırırlar. Kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması ve taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı (Chen vd, 1989) , platin komplekslerinin anti tümör aktivite gösterdiği, fenollerin ve olefinlerin (Botteghi vd, 1991), oksidasyonu gibi katalitik tepkimelerde kullanıldığı bilinmektedir. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, tarım alanında, polimer teknolojisinde polimerler için anti- statik madde olarak ve bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadırlar.

Bakır komplekslerinin nükleik asitler üzerine etkileri de bilinmektedir. Bu nükleaz mimikleri fizyolojik pH ve sıcaklık altında metalin de görev aldığı bir işlem ile DNA'nın kesilmesine sebep olur ve bu komplekslerin aktiviteleri DNA ile zayıf veya kuvvetli etkileşmelerine bağlıdır. Özellikle Bis-(1,10-fenantrolin)-bakır iyon kompleksleri DNA sarmalında gevşemeyi sağlayan ilk koordinasyon kompleksidir ve takiben demir-EDTA türevlerinin, çeşitli metaloporfirinlerin, cis-diaminodikloro platin kompleksleri ve 4,7-difenil-1,10-fenantrolin'in rutenyum kompleksleri de bu tür özellik göstermektedirler(McGhee vd,200). Ayrıca platin komplekslerinin kanser tedavisinde etkin bir şekilde klinik olarak kullanımı anti kanser özellik gösteren yeni metal komplekslerinin dizaynı ve nükleik asitlerle etkileşimlerinin incelenmesine olan ilgiyi daha da artırmıştır. Bu yüzden nükleik asitlerle etkileşen ve zincirleri kesen yeni metal komplekslerinin geliştirilmesi ve DNA ile olan etkileşim mekanizmalarının anlaşılmasının bu komplekslerin moleküler biyoloji, farmakoloji ve gen terapisi gibi farklı amaçlar için kullanımı söz konusudur (McGhee vd,2000).

Proteinlerle etkileşimlerinin bir sonucu olarak nükleik asitler üzerinde gerçekleşen yapısal değişimlerin belirlenmesi protein-DNA komplekslerinin biyolojik fonksiyonlarının ve mekanizmalarının aydınlatılması açısından oldukça önemlidir. Bu moleküler yapıların ve değişikliklerin ortaya konması kristalografik ve/veya NMR analizlerini gerektirmektedir (Goodisman vd, 1997).

Bu bileşiklerin aktivite çalışmaları daha sonraki çalışmalarda araştırılacaktır. Dolayısıyla sentezlenen metal bileşiklerinin çeşitli endüstriyel alanlarda ve tıp alanında kullanılabilir hale getirilmesi durumunda ülkemize sağlayacağı ekonomik ve bilimsel katkılar söz konusudur.

6. KAYNAKLAR

- Allan, J.R., 1992. Structural and Thermal Studies of The Colorocomplexes of Cobalt , Nickel and Copper with 2,6-Diaminopyridine and Assessment of their Suitabiity as Antistatic Addivites for Polyethylene, Thermochemica Acta, 208, 125-131.
- Ancın, N., İde, S., Özta, S.G. ve Tüzün, M., 2002. Spectral and Structural Studies of Ni(II) and Zn(II) Complexes of N-Trans-Cinnamylidene-2-Mercaptoaniline, Journal of Molecular Structure, 606, 45-50.
- Bıçak, N., 1980. 1,2-Asenaftedion'un Primer Aminlerle Doğrudan ve Metal İyonları Varlığındaki Reaksiyonları, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Kimya Fakültesi, İstanbul.
- Bilman, J.M. ve Tai, K.M., 1958. Reduction of Schiff Bases II. Benzhydryl Amines and Structurally Related Compounds , J. Of Org. Chem., 23, 535-539.
- Botteghi, C., Paganelli, S; Schionato, A, vd., 1991. Asymmetric Michael Additions Catalyzed By Ni(I) And Co(I) Complexes With Homochiral Journal Of Molecular Catalysis , 66 ,1,7-21
- Catanescu, O., Grigoras, M., Colotin, G., Dobreanu, A., Hurduc, N. ve Simionescu, C. I., 2001. Synthesis and Characterization of Some Alifatik-aromatic Poly(Schiff base)s, Eurepan Polymer Journal, 37, 2213-2216.
- Chand, D. K.,Schneider,H.-J.,Aguilar, J.A.,Escarti, F.,Garcia-Espana,E. ve Luis,S.V., 2000. Copper Complexes of Polyaza[n]cyclophanes and Ttheir Interactian with DNA and RNA, Inorg.Chim.Acta, 316 , 71-78.
- Chen, D., Martell, Ae. ve Sun, Yz., 1989. New Synthetic Cobalt Schiff-Base Complexes As Oxygen Carriers, Inorganic Chemistry ,28,13,2647-2652.
- Costamagna, J., Vargas, J., Latorre, R., Alvarado, A. ve Mena, G., 1992. Coodination Compounds of Copper, Nickel and Iron with Schiff Bases Derived from Hydroxynaphthaldehydes and Salicylaldehydes, Coordination Chemistry Rewiews, 119, 67-88
- Cotrell T. L., 1959. The Strength of Chemical Bonds” 2 nd.Ed. London, Butter Worths.
- Cotton, F.A. ve Wilkinson, G., 1988. Advenced Anorganic Chemistry, 1.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.A. ve Bochmann, M., 1999. Advanced Inorganic Chemistry, U.S.A.

- Erturan, S., Yalçın, M., Cankurtaran, H. ve Kunt, G., 1997. XI. Kimya. Kongresi, Kongre Özetleri Kitabı, 494.
- Data, D. ve Chakravorty A., 1983. First Example of a Discrete Copper (II, III) Mixed-Valence Complex: The Triangular CuIII, CuII Core Circumscribed by Oxime Ligands, Inorganic Chemistry, 22, 1611.
- Demirhan, F., 1997. Reactions of Tin(IV) Tetrachloride with Some Transition Metal Ion Schiff Base Complexes, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., İzmir.
- Dudek, G.O. ve Dudek, E.P., 1964. Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. VII. Nitrogen-15 Substituted Schiff Bases, Journal of the American Chemical Society, 86, 4283-4287.
- Dudek, G.O. ve Dudek, E.P., 1966. Studies of Keto-Enol Equilibria. IX. N15-Substituted Anilides, Journal of the American Chemical Society, 88, 2407-2412.
- Fernández-G, J.M., del Rio-Portillo, F., Quiroz-García, B., Toscano, R.A. ve Salcedo, R., 2001. The Structures of Some Orto-Hydroxy Schiff Base Ligands, Journal of Molecular Structure, 561, 197-207.
- Fessenden, R.J. ve Fessenden, J.S., 1992. Organik Kimya. Güneş Kitabevi (Çeviri Editörü: Uyar, T.), Dördüncü Baskı, Ankara.
- Filarowski, A., Głowiak, T. ve Koll, A., 1999. Strengthening of The Intramolecular O-H-N Hydrogen Bonds in Schiff Bases as A Result of Steric Repulsion, Journal of Molecular Structure, 484, 75-89.
- Filarowski, A., Koll, A. ve Głowiak, T., 2002. Proton Transfer Equilibrium in The Intramolecular Hydrogen Bridge in Sterically Hindered Schiff Bases, Journal of Molecular Structure, 615, 97-108.
- Fishwick, B., Griffiths, J. ve Hill, J., 1991. Coupling of Diazonium Ions to Schiff's Bases, Journal of Chemical Research(s), 24-25.
- Forman, S.E., 1964. Synthesis of Oximes, Journal of Organic Chemistry, 29, 3323-3327.
- Gao, E.Q., Sun, H.Y., Liao, D.Z., Jiang, Z.H. ve Yan, S.P., 2002. Synthesis of and magnetic interactions in binuclear Cu(II)-M(II) (M = Cu, Ni and Mn) complexes of macrocyclic oxamido ligands Polyhedron, 21, 359 -364.
- Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L. ve Minkin, V.I., 1992. Ligand Environment and The Structure of Schiff Base Adducts and Tetracoordinated Metal-Chelates, Coordination Chemistry Reviews, 126, 1-69.
- Georgross, O. ve Olcay, A., 1963. Syntheses des Benzylidenglycinathylesters and Bemerkungen Zur Stabilität Der Azomethin Gruppe in Schiff'schen Basen, 96, 2550.

- Goodisman, J., Kirk, C. ve Dabrowiak, J.C., 1997. Kinetic Analysis of Drug Cleavage of Closed-Circular DNA, Biophysical Chem., 69, 249-26
- Grabaric, Z., Koprivanac, N., Papic, S., Parac-osterman, D. ve Matanic, H., 1993. Synthesis, Application Biodegradation of a Chromium Azomethine Dye, Dyes Pigment, 23, 255-265.
- Grewe, R., Hamann, R., Jacobsen, G., Nolte, E. ve Riecke, K., 1953. Die Darstellung Von Oktahydro-Isochinolin-Derivaten Durch Ringschluss, Annalen Der Chemie-Justus Liebig, 581, 85-116.
- Havyalı, Z., Gündüz, N. ve Kılıç, Z., 1999. Synthesis and Characterization of New Bis(crown ether)s of Schiff Base Type Containing Recognition Sites for Sodium and Nickel Guest Cations, Journal für Praktische Chemie, 6, 341 568-573.
- Helmut, S., 1976. Metal Ions Biological Systems, Marcel Dekker Inc., New York.
- Hovey, R.J., O'Connell, J.J. ve Martell, A.E., 1959. Inner Complex Chelates. II. Analogs and Polar Substituted Analogs of Bisacetylacetonediimine and its Metal Chelates, Journal of the American Chemical Society, 81, 3189-3192.
- Işıklan, M., 1997. 2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- İspir, E., 2005. Si İçeren Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Joshi, H., Kamounah, F.S., Goojer, C., Van der Zwan, G. ve Antonov, L., 2002. Excited State Intra Molecular Proton Transfer in Some Tautomeric Azo Dyes and Schiff Bases Containing and Intramolecular Hydrogen Bond, Journal of Photochemistry and Photobiology, 152, 183-191.
- Karaböcek, N., Armutcu, A. ve Karaböcek, S., 2006, Synthesis and structural studies of (2E,3E)-3-[(6-[(1E,2E)-2-(hydroxyimino)-1-methylpropylidene]amino}pyridin-2-yl)imino]butan-2-one oxime, ligand and its mono-, di- and trinuclear copper(II) complexes, Transition Met. Chem., 31, 7, 938-942.
- Karaböcek, S. ve Karaböcek, N., 1998. A new binucleating macrocycle incorporating exocyclic oxime groups and its polynuclear complexes, Transition Met. Chem., 23, 29-32.
- Karaböcek, S. ve Karaböcek, N., 1998. The synthesis and characterization of copper(II) complexes of a novel binucleating tetraoxime ligand, Polyhedron, 17, 2-3, 319-324.

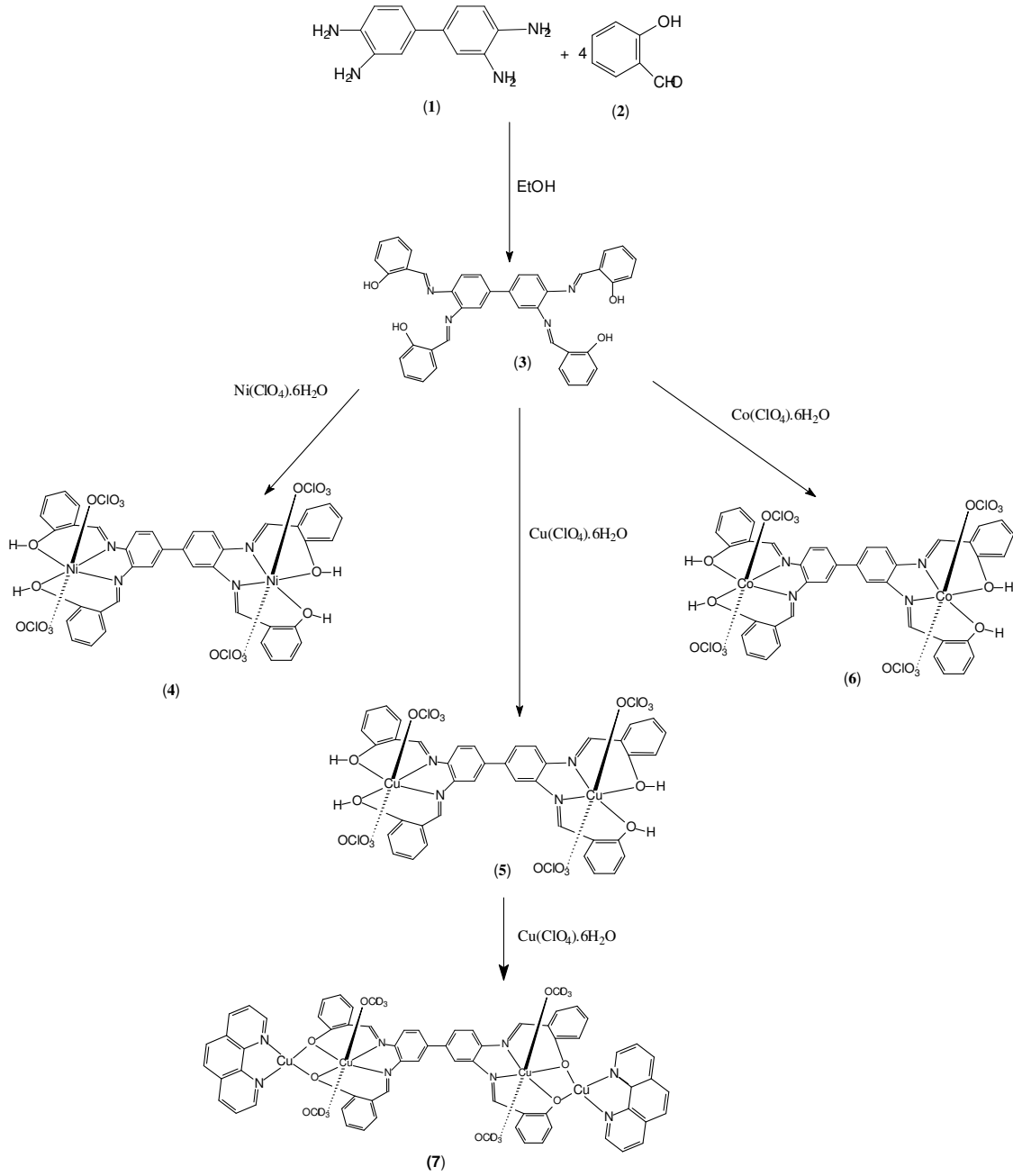
- Karaböcek, S., Karaböcek, N. ve Armutcu, A., 2006. Synthesis and structural studies of 2-(hydroxyimino)-1-methylpropylideneamino-phenyliminobutan-2-one oxime, ligand and its complexes with Cu-(II) and Ni-(II), Transition Met. Chem., 31,4 , 459-464.
- Karaer, H., 1997. Schiff Bazlarına Diazonyum Tuzlarının Kenetlenmesi ile Oluşan Bazı Azoazometin Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Tekniklerle İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Kelland, L.R., Barnard, C.F., Mellish, K.J., Jones, M., Goddard, P.M., Valenti M., Bryant, A., Murrer, B.A. and Harap, K.R. 1994. A novel trans-platinum coordination complex possessing in vitro and in vivo antitumor activity. Cancer Res. 54, 5618-5622.
- Kirk, R.E. ve Othmer, D.F., 1954. Encyclopedia Of Chemical Technology, 12, ABD.
- Krygowski, T.M., Woźniak, K., Anulewicz, R., Pawlak, D., Kolodziejski, W., Grech, E. ve Szady, A., 1997. Through-Resonance Ionic Hydrogen Bonding in 5-Nitro-N-salicylideneethylamine, Journal Physical Chemistry A, 101, 9399-9404.
- Küçükdumlu, A., 2010. Bazı Oksim ve Schiff Bazları ile Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon
- March, J., 1972. Advanced Organic Chemistry, Wiley, NY, USA.
- McCarthy, P.J., Ueno, K. ve Martell, A.E., 1955. Inner Complex Chelates. I. Analogs of Bisacetylacetonediimine and its Metal Chelates, Journal of the American Chemical Society, 77, 5820-5824.
- McGhee, J. D. ve Von Hippel, P.H., 2000. Theoretical Aspects of DNA-Protein Interaction: Co-operative and Non-co-operative Binding of Large Ligands to a One-Dimensional Homogeneous Lattice, J. Mol. Biol., 86, 469-489
- Metzler, C.M., Cahill, A. ve Metzler, D.E., 1980. Equilibria and absorption spectra of Schiff bases, Journal of the American Chemical Society, 102, 19, 6075-6082.
- Metzler, D.E. ve Christen, P., 1985. Transaminases, John Wiley, New York.
- Moffet, R.B. ve Hoehn, W.M., 1947. Analgesics .2. The Grignard Reaction with Schiff Bases, Journal of The American Chemical Society, 69, 1792-1794.
- Mohamed, E.M., Mohyi, M. E., Sherif, A.K. ve Eiman, M.I.F., 2004. Aspects of Surface Modification, Structure Characterization, Thermal Stability and Metal Selectivity Properties of Silicagel Phases Immobilized-amine Derivatives, Analytica Chimica Acta, 525, 123-132.

- Mokhles, M., 2001. Spectroscopic Characterization of some Tetradentate Schiff Bases and their Complexes with Ni(II), Cu(II) and Zn(II), J.Of the Chinese Chem. Society, 48, 153-158.
- Nathan, L.C. ve Traina, C.A., 2003. Tautomerism in Complexes with Neutral Tetradentate Schiff Base Ligands: The X-Ray Structures of Cadmium(II) Nitrate Complexes of Bis(Acetylacetonate)-M-Phenylenediimine and Bis(Acetylacetonate)-P-Phenylene dimine, Polyhedron, 22, 3213-3221.
- Oskay, E., 1979. Denel Organik Kimya, Hacettepe Üni., Ankara, Pergamon Press Ltd., Purification of Laboratory Chemicals, New York, USA.
- Ölmez, H ve Yılmaz, V.T, 2004. Anorganik Kimya Temel Kavramlar, 3, Furkan Kitapevi
- Özbülbül, A., 2006. Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana
- Öztürk, N.S., 1998. Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Papic, S., Koprivanac, N., Grabaric, Z. ve Parac-Osterman, D., 1994. Metal Complex Dyes of Nickel with Schiff Bases, Dyes Pigment, 25, 299-240.
- Patai, S. 1970 . The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, Interscience Publishers, London, New York.
- Patel, V. K., Vasanwala, A. M. and Jejurkar, C. R. 1989. Synthesis of mixed Schiff base complexes of Cu (II) and Ni (II) and their spectral, magnetik and antifungal studies. Indian Journal of Chemistry, 28A, 719-721.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E. ve Tsumaki, T., 1932. Thcylische orthokondesierte Nebenvalenzringe, Annalen Der Chemie, 492, 81-127.
- Pratt, E.F. ve Kamiet, M.J., 1961. Reaction Rates by Distillation. IX The Condensation of Anilines with Benzaldehyds. J. of Org. Chem., 26, 4029-4032.
- Raman, N., Muthuraj, V., Ravichandran, S. ve Kulandaisamy, A., 2003. Synthesis, characterisation and electrochemical behaviour of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes derived from acetylacetonate and *p*-anisidine and their, Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences, 115,3 ,161-167.
- Reddeilen, G., 1910. Die Katalytische Wirkungsweise des Zinchlorids bei der Kondensation Aromatischer Ketone mit Aminen, Chem. Ber., 43, 2476.

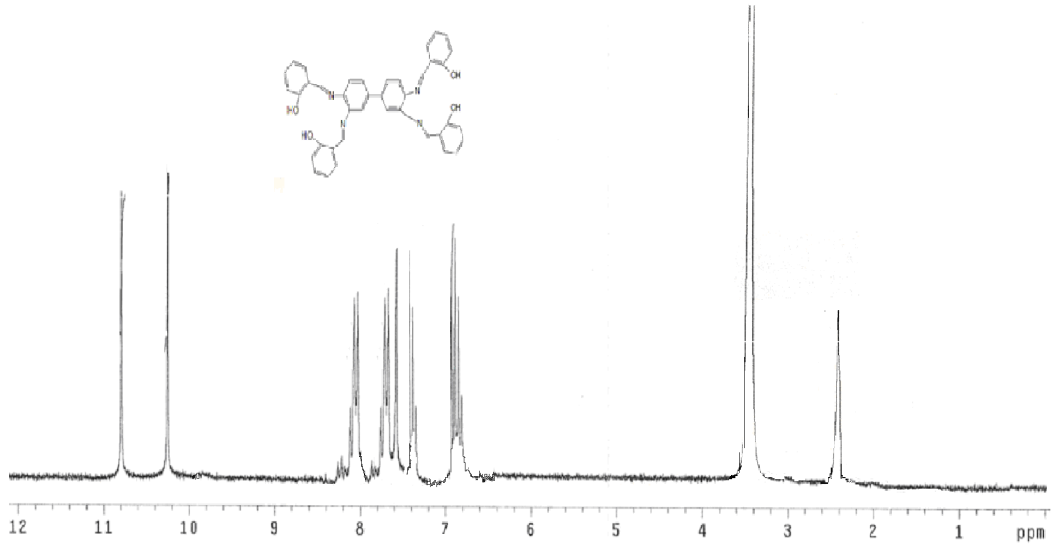
- Rho, Y.S., Kim S.A., Jung J.C., Shin C.C. and Chang S.G. 2002. Anticancer cytotoxicity and nephro- toxicity of the new platinum (II) complexes containing diaminocyclohexane and glycolic acid. Int. J. Oncol., 20, 929-35
- Salman, S.R., Shawkat, S.H. ve Al-Obaidi, G.M., 1990. Tautomerism In Ortho-Hydroxy Schiff-Bases - Effect of Alkyl Group, Canadian J. Of Spectroscopy, 35 , 25-27.
- Schiff, H., 1869, Untersuchungen Über Salicinderivate, Annalen der Chemie, 150-197.
- Sharma, Y.S., Pandey, H.N. ve Mathur, P., 1994. Monomeric and dimeric copper(II) complexes of a redox-active schiff-base ligand bis (2,5-dihydroxyacetophenone) ethylenediamine, Polyhedron, 13 3111.
- Sing, A.N. ve Chakravorty, A., 1980. Chemistry of Tetravalent Nickel and Related Species . 4. The Situation Where Ni(III) Is Stabilized by Amine-Imine-Oxime Ligands and Ni(IV) Is not Formed, Inorg. Chem. 19, 969.
- Srivastava, T.N., Chauhan, A.K.S. ve Mehrotra, G.K., 1983, Indian Journal of Chemistry, 22, 712.
- Stevens, C. L., Blumberg, S.P. ve Munk, M., 1963. Reactions of α -bromo Ketones with Primary Amines, J. of Org. Chem., 28, 331-336.
- Şahin, S., 2006. Bazı Fenilglioksimlerin Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Taş, E., Kılıç, A., Aslanoglu, M., Kaplan, Ö. ve Ulusoy, M., 2005. Dört Dişli Salisilaldimin Schiff Bazı Ligandları ile Bunların Co(II) ve Cu(II) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Redoks Özellikleri, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Eylül-Ekim, Kuşadası, ANP94, 328.
- Taylor, M.E. ve Fletcher, T.J., 1961. Derivatives of Fluorene XIII. Formation of 9-Arylimino Compounds in Presence of Boron Trifluoride, J. Of Org. Chem., 26, 940.
- Treshchalina, E.M., Konovalova, A.L., Presnov, M.A, Chapurina, L.F. and Belichuk, N.I. 1979. Antitumor Properties of Mixed Coordination Compounds of Copper(II) and Alpha-amino Acids. Dokl. Akad. Nauk, 248, 1273-6.
- Uyar, T., 1988. Organik Tepkimeler, OkanYayıncılık, Ankara.
- Wozniak, K., He, H., Klinowski, J. ve Jones, W., 1995. Intramolecular Hydrogen Bonding in N-Salicylideneanilines, Journal of Chemical Society Faraday Trans, 91, 77-85.
- Yamada, S., 1966. Recent Aspects of The Stereochemistry of Schiff Base-Metal Complexes, Coordination Chemistry Reviews, 1, 4, 415-437.
- Yamada, S. ve Nishikawa, N., 1973. Sci. Rep., Coll. Gen. Educ. Osaka Univ., 45, 615.

- Yeap, G.Y., HA, S.T., Ishizawa, N., Suda K, Boey, P.L. ve Mahmood WAK., 2003. Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of para substituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines Journal of Molecular Structure, 658, 1-2, 87-99.
- Yılmaz, E.,2000. Bazı Birinci Sıra Geçis Metallerinin Yeni Tiyazol Türevleriyle Verdikleri Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Zeishen, W., Zigi, G. and Zhenhuan, Y., 1990. Synthesis, Characterization and Anticancer Activity of L – Alanin Schiff Base Complexes of Cooper (II), Zinc(II) and Cobalt (II) Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem, 20 ,3 335 – 344.

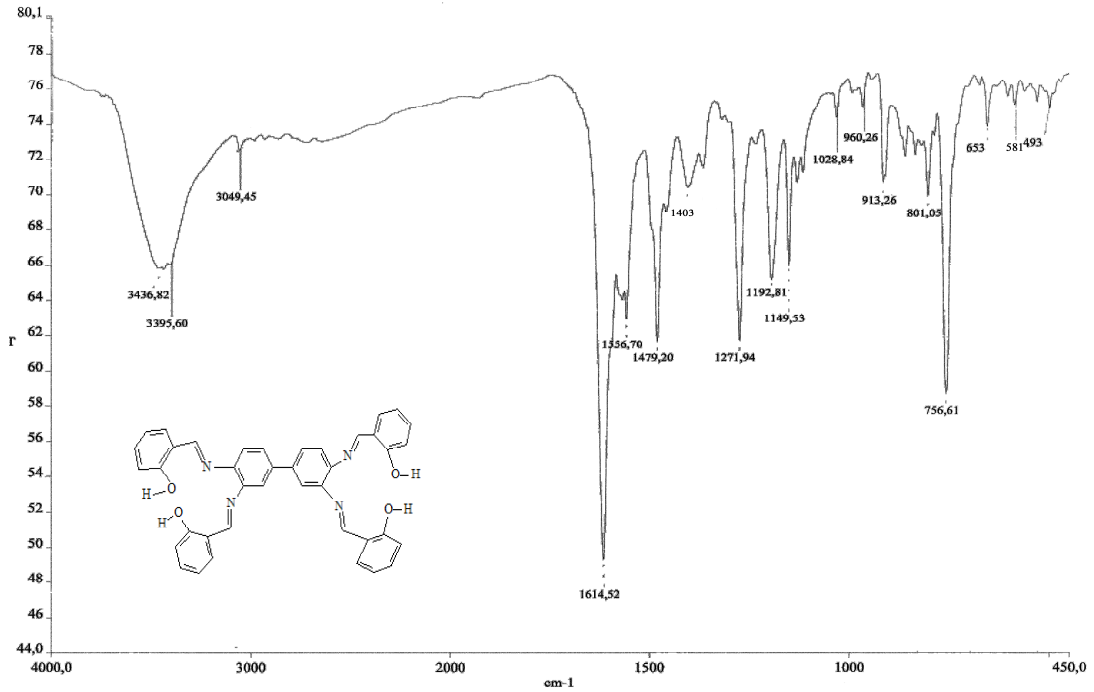
7. EKLER



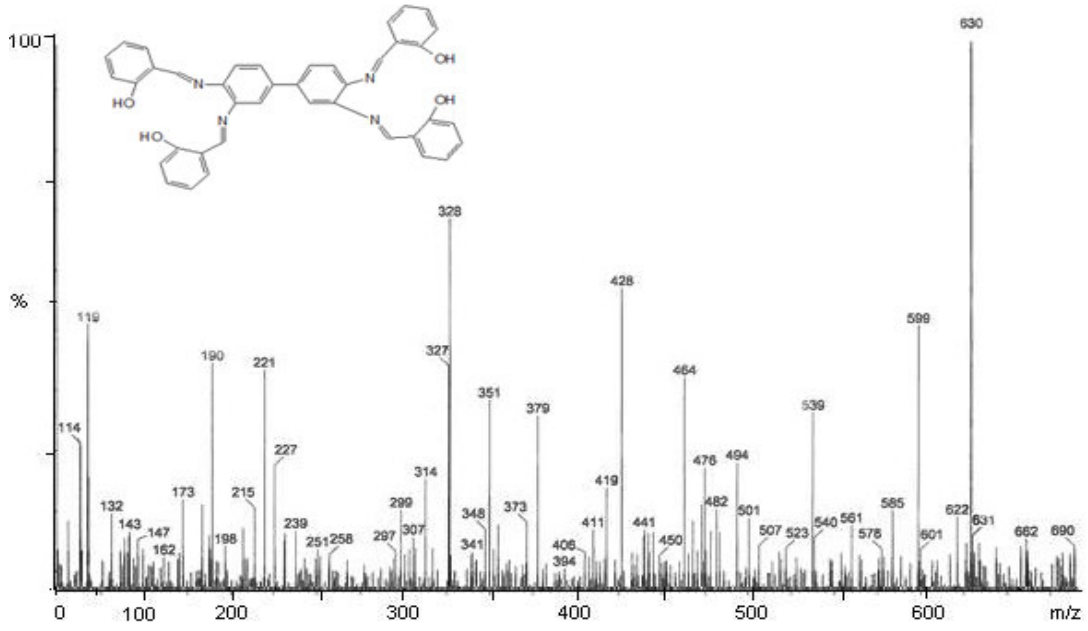
Ek Şekil 1. Elde edilen bileşiklerin reaksiyon şeması



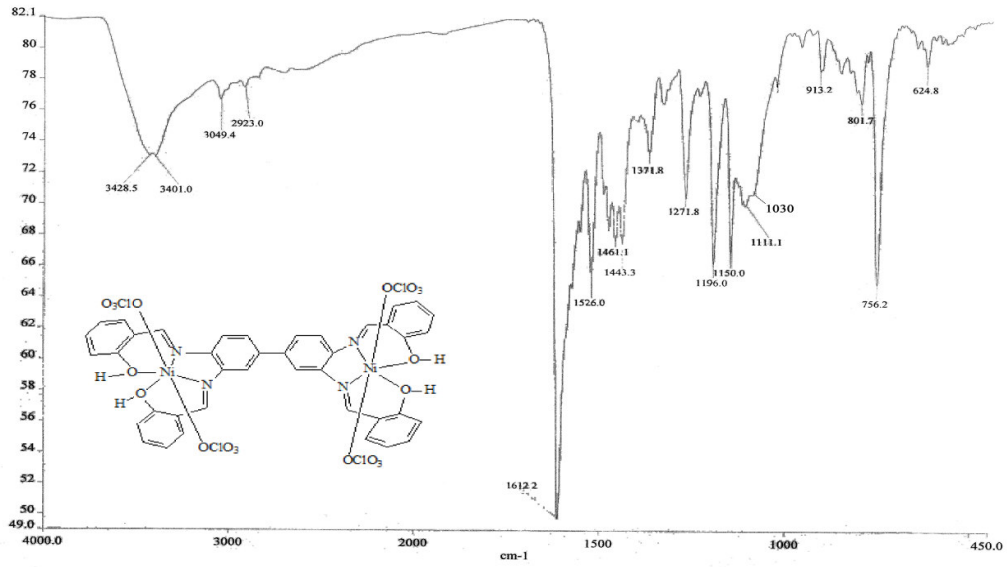
Ek Şekil 2. H₄L Ligandının (3) ¹H- NMR Spektrumu



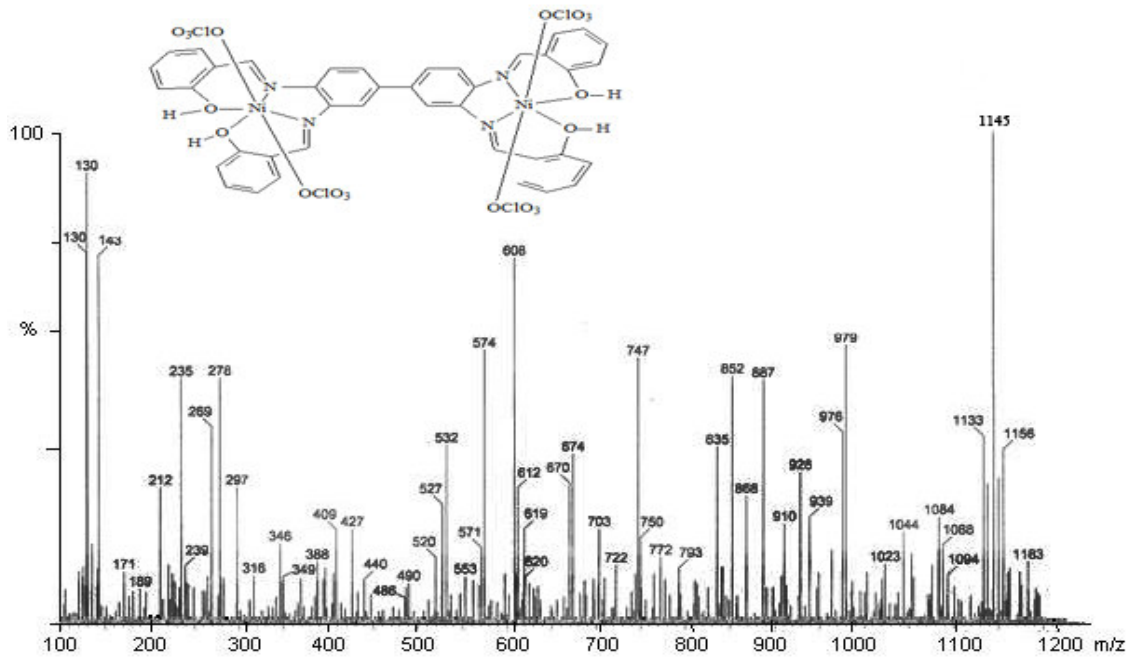
Ek Şekil 3. H₄L Ligandının (3) IR Spektrumu



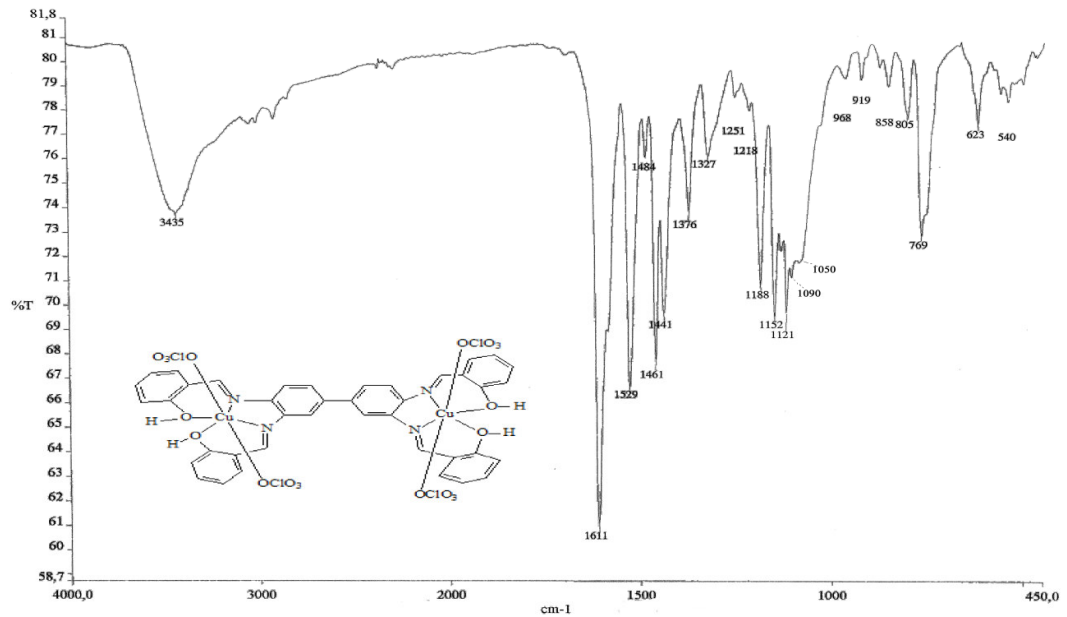
Ek Şekil 4. H₄L Ligandının (3) Kütle Spektrumu



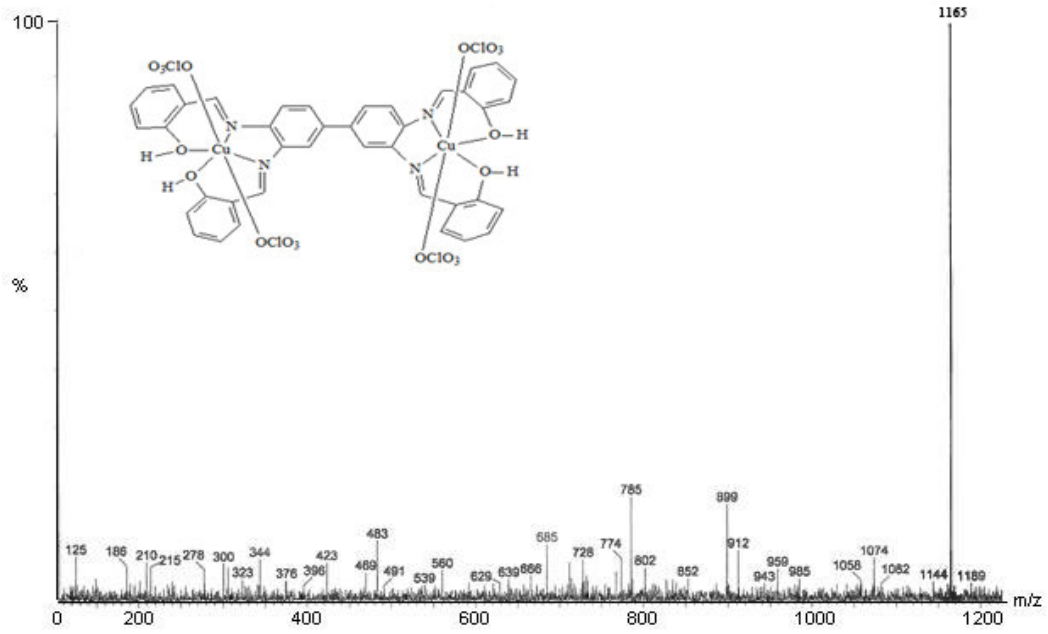
Ek Şekil 5. Dinükleer Ni(II)(4) Kompleksinin IR Spektrumları



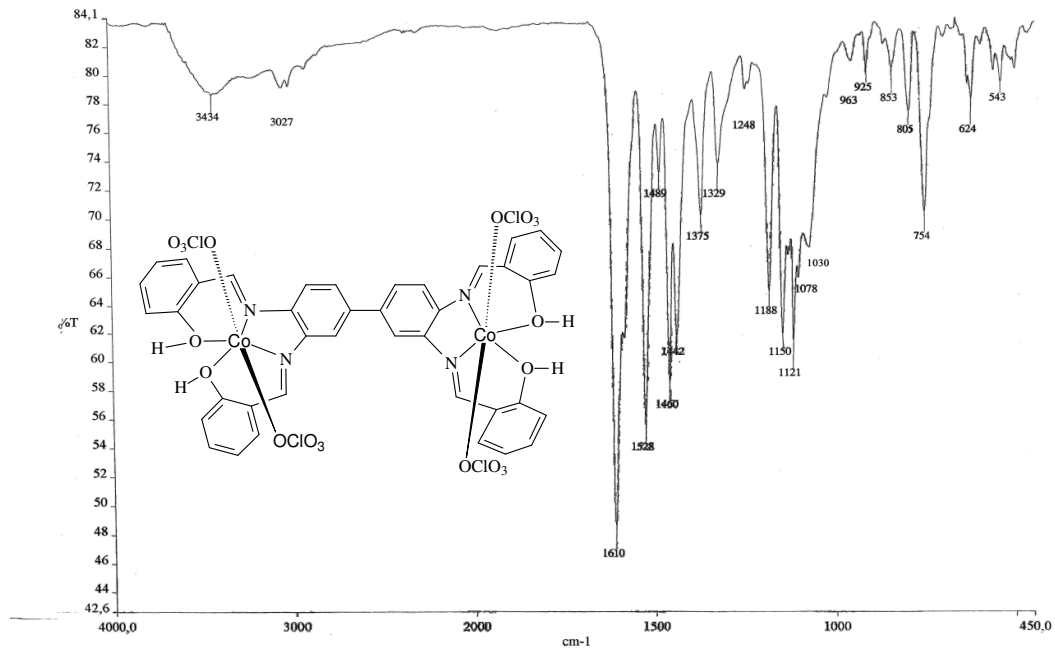
Ek Şekil 6. Dinükleer Ni(II)(4) kompleksinin kütle spektrumu



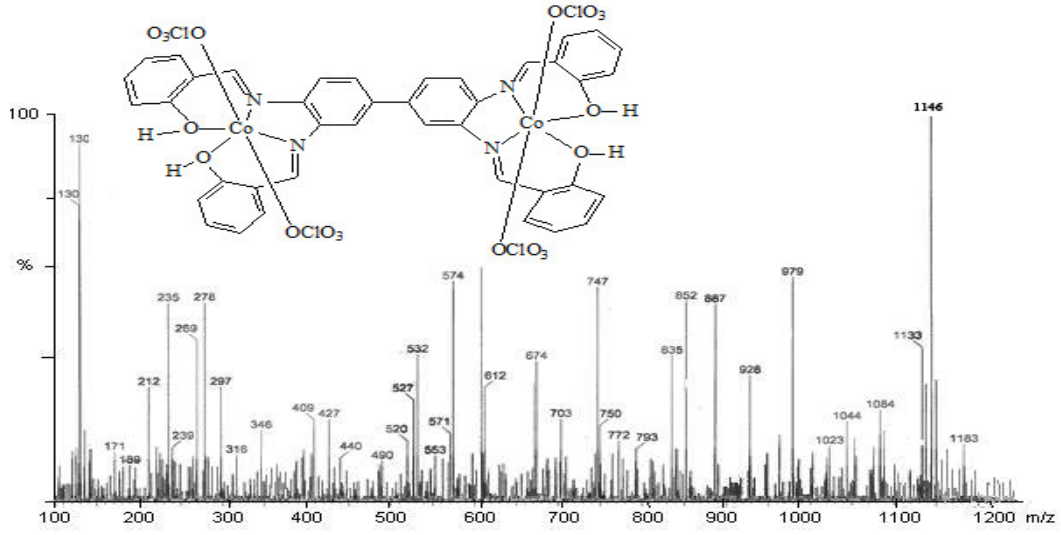
Ek Şekil 7. Dinükleer Cu(II) kompleksinin (5) IR spektrumu



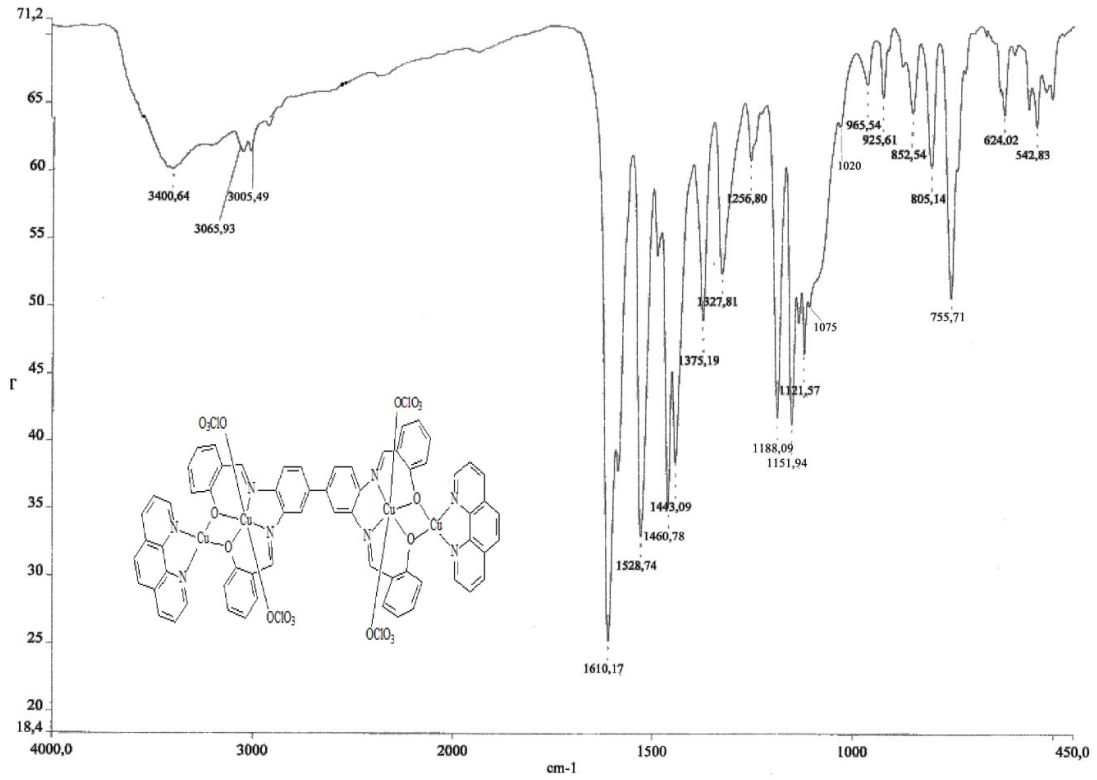
Ek Şekil 8. Dinükleer bakır(II) kompleksinin (5) Kütle Spektrumu



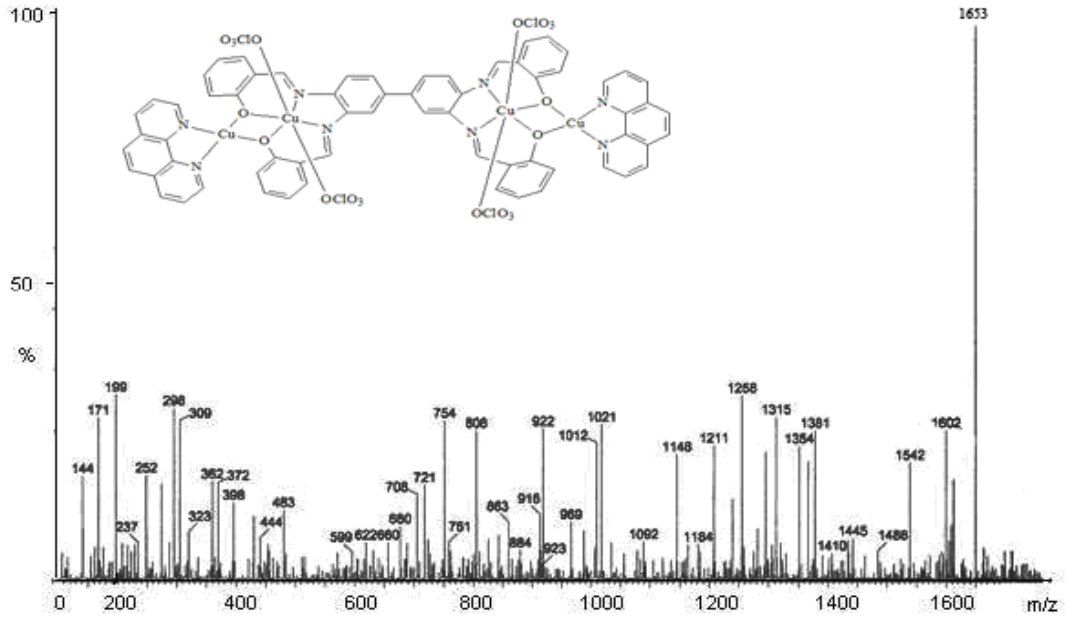
Ek Şekil 9. Dinükleer Co(II) Kompleksinin(6) IR Spektrumu



Ek Şekil 10. Dinükleer Co (II) Kompleksinin (6) Kütle Spektromu



Ek Şekil 11. Tetranükleer Cu(II) kompleksinin (7) IR spektrumu.



Ek Şekil 12. Tetranükleer Cu(II) kompleksinin (7) kütle spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Trabzon'nun Sürmene ilçesinde doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Sürmene'de tamamladı. 2008' da Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden Kimyager Unvanı ile mezun oldu. 2008 yılında, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Dalında Yüksek Lisansa başlayan ESKİ iyi derecede İngilizce bilmektedir.