

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**2,2'-(PROPİLEN DİOKSİ) DİBENZALDEHİT BİS(TİYOSEMİKARBAZON) VE  
Cu(II), Ni(II), Co(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Çağla AKKOL**

**HAZİRAN 2017**

**TRABZON**



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**2,2'-(PROPİLEN DİOKSİ) DİBENZALDEHİT BİS(TİYOSEMİKARBAZON) VE Cu(II), Ni  
(II), Co(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

**Çağla AKKOL**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde**

**“YÜKSEK LİSANS (KİMYA)”**

**Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 31 / 05 / 2017**

**Tezin Savunma Tarihi : 15 / 06 / 2017**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK**

**Trabzon 2017**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Kimya Anabilim Dalında  
Çağla AKKOL Tarafından Hazırlanan**

**2,2'-(PROPİLEN DİOKSİ)DİBENZALDEHİT BİS(TİYOSEMİKARBAZON) ve Cu(II), Ni  
(II), Co(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

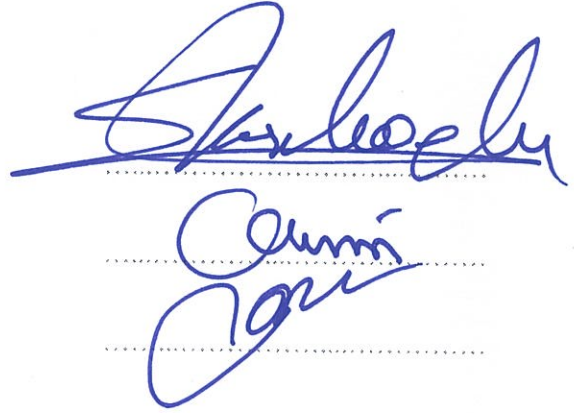
**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 31 / 05 / 2017 gün ve 1704 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
olarak kabul edilmiştir.**

**Jüri Üyeleri**

**Başkan : Prof.Dr.Selami KARSLIOĞLU**

**Üye : Prof.Dr.Serdar KARABÖCEK**

**Üye : Doç.Dr.Cihan KANTAR**



Handwritten signatures of Prof. Dr. Selami Karşlıoğlu and Prof. Dr. Cihan Kantar, each on a dotted line.

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ  
Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tezimi yöneten, araştırmalarımaya yön veren ve bütün çalışmalarım boyunca her türlü desteğini esirgemeyen hocam Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK ve Prof. Dr. Nevin KARABÖCEK'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Tezime katkılarından dolayı Öğr. Gör. Sinan NOHUT'a çok çok teşekkür ediyorum.

Ayrıca hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çağla AKKOL  
Trabzon 2017

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “2,2’-(Propilen Dioksi) Dibenzaldehit Bis(Tiyosemikarbazon) ve Cu(II), Ni(II), Co(II) Komplekslerinin Sentezi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak belirttiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 15/06/2017

Çağla AKKOL

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ .....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET .....	VII
SUMMARY .....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	X
KISALTMALAR DİZİNİ .....	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi ve Uygulama Alanları .....	3
1.2.1. Vücutta Biriken Zararlı Metallerin Şelat Yapıcılarla Uzaklaştırılması .....	4
1.2.2. Kanser Tedavisinde Kullanılan Platin Bileşikleri .....	4
1.3. Schiff Bazları ve Özellikleri .....	5
1.3.1. Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi .....	8
1.3.2. Schiff Bazlarının Geometrik İzomeri .....	9
1.3.3. Aldehit ve Ketonların Primer Aminlerle Reaksiyonundan .....	18
1.3.4. Aldehit ve Ketonların Amonyak ile Reaksiyonu ile Schiff Bazı Sentezi.....	18
1.3.5. Kondenzasyon .....	19
1.3.6. Schiff Bazlarının Reaksiyonları .....	20
1.3.7. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri .....	21
1.3.8. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri.....	27
1.3.9. Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları.....	30
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	32
2.1. Saflaştırma.....	32
2.2. Kimyasallar .....	32
2.3. Cihazlar .....	32

2.4.	Deneyler .....	33
2.4.1.	2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tyiosemikarbazon), (H <sub>2</sub> L) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi .....	33
2.4.1.1.	2,2'-[propan-1,3-diilbis(oksi)] dibenzaldehitin Sentezi (2) .....	33
2.4.1.2.	2,2'-(propenilendioksi)dibenzaldehit bis(tyiosemikarbazon), (H <sub>2</sub> L) Sentezi (5).....	33
2.4.1.3.	2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tyiosemikarbazon), (H <sub>2</sub> L) ile Bakır(II) Kompleksinin Sentezi (6).....	34
2.4.1.4.	2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tyiosemikarbazon), (H <sub>2</sub> L) ile Nikel(II) Kompleksinin Sentezi (7).....	35
2.4.1.5.	2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tyiosemikarbazon), (H <sub>2</sub> L) ile Kobalt(II) Kompleksinin Sentezi (8).....	36
3.	BULGULAR .....	37
3.1.	2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tyiosemikarbazon), (H <sub>2</sub> L) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi .....	37
4.	TARTIŞMA .....	39
4.1.	2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tyiosemikarbazon), (H <sub>2</sub> L) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi .....	39
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER .....	42
6.	KAYNAKLAR.....	44
7.	EKLER .....	51
	ÖZGEÇMİŞ	

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

2,2'-(PROPİLEN DİOKSİ) DİBENZALDEHİT BİS(TİYOSEMİKARBAZON) VE  
Cu(II), Ni(II), Co(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Çağla AKKOL

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK

2017, 50 Sayfa, 7 Sayfa Ek

Yeni tip, altı dişli bir ligand, 2,2'-(propilen dioksi) dibenzaldehit bis(tiyosemikarbazon) ve bunun Cu(II), Ni(II), Co(II) kompleksleri sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR, IR, UV-Vis, kütle spektroskopisi çalışmaları ve manyetik moment ölçümlerinin kombinasyonları ile yapıları aydınlatıldı. Komplekslerin geometrileri manyetik ve spektroskopik veriler yardımı ile belirlendi. IR spektrumlarından ligandların dört dişli ligand olarak davrandığı gözlemlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Tiyosemikarbazon, Schiff Bazı, Bakır(II), Nikel(II) Co(II) Kompleksleri



Master Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS OF 2,2'-(PROPYLENE DIOXY)BENZALDEHYDE BIS  
(THIOSEMICARBAZONE) AND Cu(II), Ni(II), Co(II) COMPLEXES

Çağla AKKOL

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Graduate Program  
Supervisor: Assos. Prof. Serdar KARABÖCEK  
2017, 50 Pages, 7 Appendix Pages

A new hexadentate ligand tiyosemikarbazon and their metal complexes were synthesized and characterized by a combination of  $^{13}\text{C}$ -,  $^1\text{H}$ -NMR, IR, UV-Vis, mass spectral studies and magnetic moments. The geometries of the metal chelates were discussed with the help of magnetic and spectroscopic measurements. I.r. spectra show that the ligand acts in a tetradentate manner and coordinates.

**Key Words:** Thiosemicarbazone, Schiff Base, Copper(II), Nickel(II) Co(II) Complexes

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Şekil 1. Kanser tedavisinde kullanılan bazı Pt(II) bileşikleri.....	5
Şekil 2. SH grubu içeren komplekslerin yapısı .....	8
Şekil 3. Schiff bazlarının isimlendirilmesi; (a) 3-metoksisalisiliden-2-aminotiyofenol, (b) N-(pidil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-nitrobenzaldimin, (c) Bis(N-metilsalisilaldi-imino) Ni(II) .....	9
Şekil 4. Salisilaldiminin syn-izomeri .....	9
Şekil 5. Crown eter içeren ve orto-OH grubuna sahip Schiff bazlarında fenol-imin keto-amin tautomerik dengesi .....	12
Şekil 6. Schiff bazlarında oluşan rezonans yapılar .....	13
Şekil 7. Schiff bazlarının stereokimyası.....	13
Şekil 8. Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazı .....	15
Şekil 9. Schiff bazlarının genel olarak sentezi .....	15
Şekil 10. Schiff bazlarının oluşum basamakları.....	16
Şekil 11. Schiff bazı oluşumunda aldehit miktarının ürüne etkisi .....	17
Şekil 12. $\alpha$ -diketon olan asenaftakinon'un o-amino fenolle değişik şartlarda vermiş olduğu Schiff bazları .....	17
Şekil 13. Dinükleer Schiff bazı bakır kompleksi .....	26
Şekil 14. Üç dişli (A) ve dört dişli (B) Schiff bazları .....	27
Şekil 15. Üç ve dört dişli salisilaldiminlerin iki ve tek çekirdekli komplekslerin yapıları .....	28
Şekil 16. Salisilaldoksim'in Ni(II) kompleksi .....	29
Şekil 17. Mokhles'in sentezlediği metal kompleksi .....	30

## TABLULAR DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Tablo 1. 2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tyiosemikarbazon), (H <sub>2</sub> L) <sup>1</sup> H- ve <sup>13</sup> C-NMR spektrum değerleri (TMS /DMSO-d <sub>6</sub> ) (δ/p.p.m.) .....	37
Tablo 2. Ligand ve metal komplekslerinin karakteristik IR bandları (cm <sup>-1</sup> ).....	37
Tablo 3. Ligand ve metal komplekslerinin fiziksel verileri .....	38
Tablo 4. Ligand ve metal komplekslerinin elektronik geçişleri, (λ <sub>max</sub> in nm).....	38



## KISALTMALAR DİZİNİ

$\text{CDCl}_3$  : Dötörkloroform

DMSO : Dimetilsülfoksit

EtOH : Etil Alkol

$\text{Et}_2\text{O}$  : Dietileter

$\text{H}_2\text{L}$  : 2,2'-(propenilendioksi)dibenzalhit bis(tyiosemikarbazon)

IR : Infrared

MeOH : Metil Alkol

NMR : Nükleer Manyetik Rezonans

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

1660 yılında yanma kuramının açıklanması ile birlikte özellikle kimya alanında hızlı gelişme kaydedilmiştir. Bu kuram; demirin paslanması, solunum gibi temel kimyasal olaylara mantıklı açıklamalar getirmiştir. Bu açıklamalar ve açıklamalara ilişkin ispatlar 19. yüzyıla kadar devam sürmüştür. Bugünkü anlamda kimya sembolik dile, 19. yüzyılda Dalton'un atom ağırlığını açıklanmasının katkısı ve Mendeleyev'in periyodik tablosu ile yaklaşmıştır (Tekeli vd., 2001).

Kimya alanındaki bu hızlı gelişmeler kimyada yeni alt dalların, Organik ve Anorganik Kimyanın ayrışmasını sağlamıştır. Koordinasyon kimyası da bu iki anabilim dalının kaynaşması sonucu ortaya çıkan yeni bir bilim dalıdır. Temelleri A. Werner (1866–1919) tarafından ortaya atılan koordinasyon kimyası yüzyıla yakın bir tarihe sahiptir (Serin, 1980). Koordinasyon kimyası, bir metal katyonunun organik veya inorganik gruplarla verdiği katılma ürünlerinin incelendiği genel bilim dalıdır. Bu ürünlerin oluştuğu sistemde genel bir kompleks yapıdan bahsedilir. Bu kompleks yapıda metal katyonu merkezde ve etrafında ligand grupları yer alır. Bu ligandlar yüklü veya yüksüz olabilir (Gup, 2006; Purtaş, 2006; Tekeli vd., 2001).

Koordinasyon kimyasının gelişmesini uzun yıllar engelleyen valans bağ teorisi, 19. yüzyılın başlarında A. Werner tarafından aşılmış ve bir katyonun valans sayısından başka, bir de koordinasyon sayısının olabileceği gösterilmiştir. Bundan sonra G.N. Lewis tarafından valans ve koordinasyon sayılarının elektronik açıklamaları yapılmış ve N.V. Sidgwick tarafından da pek çok bileşiğin yapıları ortaya konmuş ve böylece koordinasyon kimyasının önü açılmıştır. Ancak koordinasyon kimyası, teorik ve pratik gelişmesini 1945 yılından sonra yapmıştır. Bunun başlıca nedenleri L. Pauling'in bağlar teorisi, spektroskopik metotlarının gelişimi, susuz ortam reaksiyonlarının hız kazanması, atom pilleri ve uzay projelerinin ortaya atılması olmuştur. Zira atom pilleri ve uzay projeleri çok saf metallere ve bileşiklere ihtiyaç gösteriyordu ve bunlar da ancak koordinasyon bileşikleri üzerinden elde edilebiliyordu. Bu bileşikler ilk defa Amerika Birleşik Devletleri ve Sovyetler Birliği tarafından ortaya atıldığından, koordinasyon kimyası esas olarak bu

ülkelerde gelişmiştir. Bunlar da atom pillerini ilk gerçekleştiren ve uzaya ilk giden ülkeler olmuşlardır (Gündüz, 1994).

Koordinasyon bileşikleri günümüzde birçok alanda özellikle katalizör ve biyokimyasal aktivitelerinin önemi açısından araştırılmaya devam edilmektedir (Zhang vd., 2001; Canpolat ve Kaya, 2005). Koordinasyon bileşiklerinin, biyokimya, ilaç kimyası ve boyar maddeler gibi pek çok alanda kullanılması, bu bileşiklerin önemini gün geçtikçe daha da artırmaktadır (Chakravorty, 1974). Bu nedenle büyük ölçüde üretilmekte ve yeni sentezlerinin yapılması konusunda da yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Metal kompleks ve şelatların sentezi için çok çeşitli metotlar mevcuttur. Seçilecek yöntem ve teknik elde edilmesi istenen maddeye bağlıdır.

Koordinasyon bileşiklerinin öneminin artması, önemli biyolojik sistemlerin birer koordinasyon bileşiği olmasıyla da bağlantılıdır. Yaşamın devamı için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti de akciğerlere taşıyan, kandaki hemoglobinin hemin prostetik grubu; demirin pirol sistemine bağlanarak oluşturduğu şelat bileşiğidir. Bitkilerin yeşil pigmenti olan ve fotosentez olayını katalizleyen klorofil de bir magnezyum pirol şelatıdır. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemleri ile meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörler yani enzimlerdir. Bu katalizörler bazen canlı için çok tehlikeli olabilecek olayları başlatırlar. Bu reaksiyonlar biyolojik bünyedeki hücre büyüme hızını değiştirerek günümüzde kanser olarak adlandırılan hastalıklara neden olurlar. Koordinasyon kimyası bu tür reaksiyonlara sebep olabilecek komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına ışık tutar (Serin, 1980).

Koordinasyon bileşikleri birçok alanda özellikle katalizör ve biyokimyasal aktivitelerinin önemi açısından araştırılmaktadır (Zhang vd., 2001; Canpolat ve Kaya, 2005). Koordinasyon bileşiklerinin, biyokimya, ilaç kimyası ve boyar maddeler gibi pek çok alanda kullanıldığından bu bileşiklerin önemini gün geçtikçe artmaktadır (Chakravorty, 1974). Doğal olarak sentezlenen ve biyolojik bakımdan büyük öneme sahip pek çok koordinasyon bileşiği mevcuttur ve çoğunun mekanizmaları dahi, tam olarak aydınlatılamamıştır.

Koordinasyon bileşiklerinin önemi, aynı zamanda biyolojik sistemlerin birer koordinasyon bileşiği olmasına da bağlıdır. Canlı sistemlerin devamlılığı için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti de akciğerlere taşıyan, kandaki hemoglobinin prostetik grubu; demirin pirol sistemine bağlanarak oluşturduğu şelat bileşiğidir. Bitkilerin yeşil pigmenti olan ve fotosentez olayını katalizleyen klorofil de bir

magnezyum kompleksidir. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemleri ile meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörler (enzimler)dir. Bu katalizörler bazen canlı için çok tehlikeli olabilecek olaylara sebep olabilirler. Bu reaksiyonlar biyolojik bünyedeki hücre büyüme hızını değiştirerek günümüzde kanser olarak adlandırılan hastalıklara sebep olurlar. Koordinasyon kimyası bu tür reaksiyonlara sebep olabilecek komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına ışık tutmaktadır (Serin, 1980). Koordinasyon kimyası; ligand karakterli maddeler ile merkezde bulunan metal atomu veya iyonundan meydana gelmektedirler. Kompleksleri meydana getiren sistemlerdeki metalin yükü, metalle etkileşime giren ligandın karakteri ve liganda ait atomlardaki elektronik dağılım önemlidir (Jones, 2002; Tekeli vd., 2001). Farklı gruplara sahip ligand karakterli Schiff bazları anorganik, organik, analitik kimyada büyük öneme sahip olup ilaç kimyasında, boyar madde, ince film, redoks aktif bileşik sentezi, endüstriyel ve biyokimyasal reaksiyonlardaki katalitik etkileri, lantanid komplekslerinin düşük toksik etki ve yüksek paramanyetiklikle birlikte luminescans (parlaklık, ışıldama) özelliği göstermesi ve daha birçok alanda kullanıldığından büyük ölçüde üretilmekte, ayrıca yeni sentezlerin yapılması yönünde yol gösterici olmaktadır (Gündüz, 1998; Yakuphanoglu ve Şekerci, 2005; Hall vd., 1980).

## 1.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi ve Uygulama Alanları

Biyokimyasal olaylarda koordinasyon bileşiğinin oynadığı rol önemlidir. Koordinasyon bileşikleri laboratuvar dışında sanayinin birçok yerinde değişik amaçlarla üretilir ve kullanılırlar. Koordinasyon bileşikleri ve kompleks iyonlarla ilgili en önemli uygulama, çözünmeyen türlerin çözeltilmeye alınması ya da çözünen bir maddenin çöktürülmesidir. Fotoğraf filmlerinde ışığa duyarlı AgBr suda çözünmez. Fakat uygulama banyosunda  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ile AgBr'nin uzaklaştırılması, kompleks oluşumunun bir sonucudur.

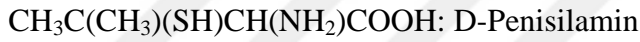
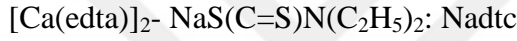
Gümüş ve altın gibi soy metallerin yükseltgen ortamda  $\text{CN}^-$  ile çözünmesi metalurjik yönden çok önemlidir. Metal iyonlarının çözünmesinde Zr(IV)/Hf(IV) ayrımı bilinen en zor uygulamadır. Fakat tenoiltrifloroaseton ( $\text{CF}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-C}_4\text{H}_9\text{S}$ ) yardımı ile bu güçlük yenilebilmektedir. Sulara sertlik veren Ca(II), Mg(II) gibi iyonlar sabunun çökerek israfına neden olur. Sertliği önlemek amacı ile şelat yapıcı özellikteki sodyum tripolifosfat ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) kullanılır. Altı dişli EDTA veya Na tuzunun birçok uygulama yeri vardır;

şarapta ve sıvı sabunlarda bulanıklığı gidermede, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin katalitik bozunmasını önlemede ve demir eksikliği olan topraklarda kullanılır.

Aktif bir metal olan alüminyum bazik ortamda su ile etkileşerek H<sub>2</sub> verir. Açığa çıkan H<sub>2</sub> gazının oluşturduğu basınç, yağ ve kirle tıkanan boruları açmak amacı ile kullanılır. Dimetilglioksim (DMG) seçimli bir liganddır; amonyaklı ortamda yalnız Ni(II) ve Pd(II) ile etkileşir. Bu tepkime hem kalitatif hem de kantitatif analizler için uygundur.

### 1.2.1. Vücutta Biriken Zararlı Metallerin Şelat Yapıcılarla Uzaklaştırılması

Hg(II), Fe(II), Ni(II), Sr(II), Cu(II), Cs(I), As(III) zehirlenmelerinde şelat yapıcılar kullanılır. Bu amaca uygun bileşiklerden birkaçı aşağıda verilmiştir.



Bal= British antilewisit (2,3-dimerkaptopropanol)'daki SH grupları Hg(II) ve As(III) ile kuvvetli bağ oluşturur.

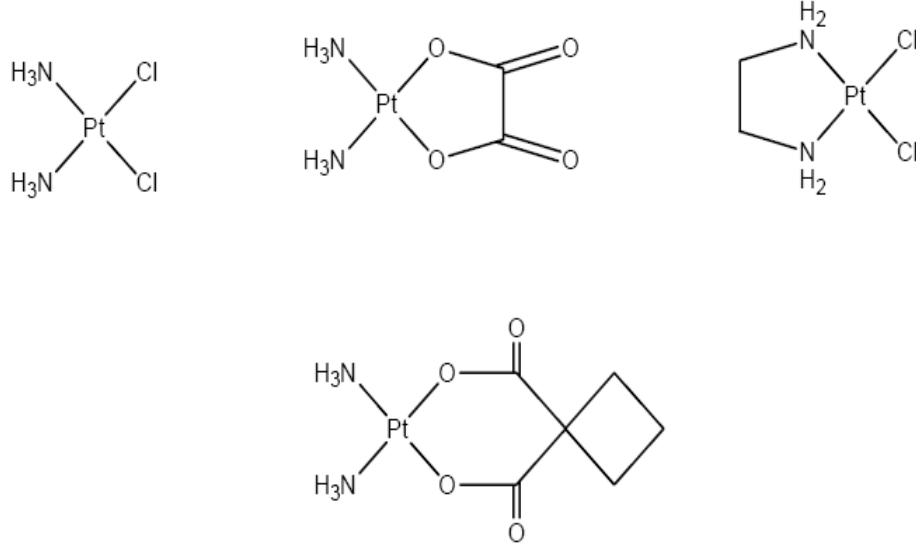
Buna karşın dokularda biriken radyoaktif plutonyumun uzaklaştırılması için edta önerilmektedir. Hemoglobin oluşumunu engellediği için, kurşun zararlı bir elementtir.  $[\text{Ca}(\text{edta})]^{2-}$ , kurşun iyonu ile kararlı  $[\text{Pb}(\text{edta})]^{2-}$  kompleksi oluşturarak idrarla vücuttan atılır. Fakat biyolojik sistemlerin çalışması çok karmaşıktır ve seçimli ligand olmadıklarından, şelat yapıcılar +2 ve +3 değerlikli bütün katyonlarla kompleks oluştururlar (Kurtoğlu, 1999).

### 1.2.2. Kanser Tedavisinde Kullanılan Platin Bileşikleri

Pt(II) bileşiklerinin kemoterapik özellik taşıdığı bilinmektedir (Şekil 1). Bu tür bileşiklerden en çok kullanılanı cis-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]'dir ve bunun trans izomeri etkisizdir. cis-platinin kemoterapik özelliği tesadüfen, 1964 yılında Rosenberg tarafından tespit



edilmiştir. Yan ve toksik etkileri daha az olan metal bileşikleri elde edebilmek için çalışmalar yoğun bir şekilde sürmektedir.

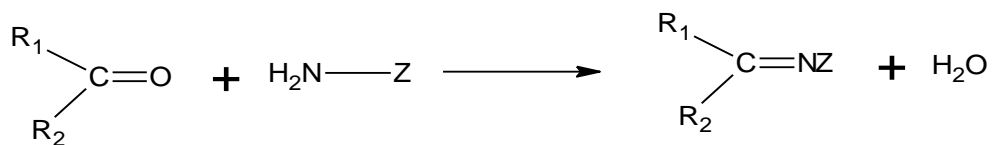


Şekil 1. Kanser tedavisinde kullanılan bazı Pt(II) bileşikleri

Bir izomerin etkili oluşu antitümör aktivitenin şelat yapma ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Cis-izomerdeki iki klor atomu şelat yapıcı (DNA) tarafından kolayca uzaklaştırılırlar. Böylece hücre çoğalmasından sorumlu DNA molekülünün azot atomları Pt(II)'ye bağlanır ve kanserli hücrenin çoğalma özelliği kaybolur (Çetinkaya, 1993).

### 1.3. Schiff Bazları ve Özellikleri

Aldehit ve ketonların primer aminler ile kondenzasyonu sonucu oluşan karbon-azot çift bağı bulunduran bileşiklere Schiff bazları olarak adlandırılırlar (Schiff, 1869). Genel olarak yapılarında karbon-azot çift bağı bulunduran bileşiklere azometin bileşikleri ve karbon-azot çift bağından oluşan fonksiyonel gruba da azometin grubu denir. (Gündüz, 1994).



Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu girenler tarafına kaydırır. Bu nedenle reaksiyon ortamının susuz olması gerekir. Schiff bazları ilk defa 1860 yılında Alman kimyacı H.Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff, 1869). Ligand olarak ise 1930'larda Pfeiffer tarafından kullanılmıştır (Pfeiffer vd., 1932). Schiff bazları son yıllarda anorganik kimyanın önemli araştırma alanlarından biri olmuştur. Günümüzde Schiff bazlarının koordinasyon bileşikleri kimyacılar tarafından çok çalışılan bir konu haline gelmiştir. Schiff bazlarının geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin yapı ve özelliklerinin incelenmesi teorik ve uygulamalı bilim dallarında ve teknikte gün geçtikçe önemli hale gelmiştir. Schiff bazlarının ligand olarak kullanılması Analitik Kimya ve Koordinasyon Kimyası açısından önemli bir olaydır (Gündüz, 1998).

Aldehit ve aminler çok çeşitli olduğundan çok sayıda Schiff bazı elde edilebilir. Ancak her Schiff bazı iyi bir ligand değildir. Örneğin  $\text{Ph-CH=N-Ph}$ ,  $\text{Ph-CH=N-R}$  gibi fonksiyonel grup olarak sadece imin grubu ihtiva eden Schiff bazları içinde en iyi ligandlar imin grubuna orto durumunda  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{OCH}_3$  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 (Gündüz vd., 1989). Farklı donör gruba sahip Schiff bazlı oksim bileşikleri sentezlenerek bazı geçiş metalleri ile kompleksleri elde edilmiş ve tayinleri yapılmıştır. Schiff bazları ve metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayisinde, boya endüstrisinde ve plastik sanayisinde kullanımın yaygınlaşması, biyokimyasal aktivite göstermeleri ve özellikle son zamanlarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek çok sayıda Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların önemini daha da artırmıştır.

Schiff bazlarının polimerleştirilmesi sonucunda elde edilen bileşiklerin birçok ağır metalin ve eser element tayininde kullanılabileceği düşünülmektedir. Pek çok organik reaksiyonda metal iyonlarının yönlendirme etkisi dolayısıyla, elde edilmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimle elde edilebilen birçok heterosiklik bileşiğin elde edilmesini mümkün kılmıştır (Şahin, 2006). Schiff bazlarının azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri sayesinde metal ile kompleks oluşturmaktadır. Hemen hemen tüm geçiş metalleri ile kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler daha önceleri metallerin koordinasyon özelliklerinin incelenmesinde kullanılmıştır. Son zamanlarda tıp alanlarında antibakteriyel ve antifungal özellikleri incelenmiştir. Kullanılan metal ve liganda bağlı olarak bu özellikler değişmektedir. Son zamanlarda polimerizasyonda Schiff

bazı ligandlarının kullanımı ile metal komplekslerinin sentezi daha da önemli hale gelmiştir.

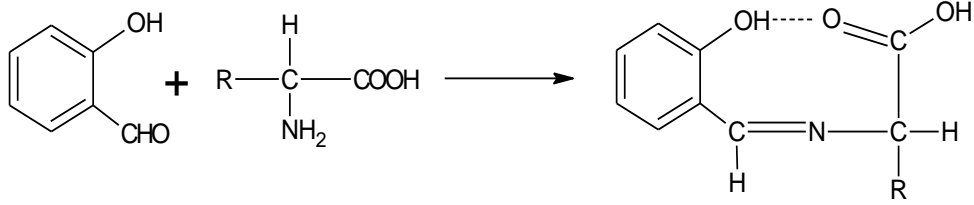
Karbonillerin  $\text{NH}_3$  ile tepkimesinden elde edilen iminler dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşir.  $\text{NH}_3$  yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı olan süstitüe Schiff bazları meydana gelir.  $\text{R-CH=N-R}$  azometin bileşiği aromatik aldehitler ya da aril aminlerden daha dayanıklı iminleri oluştururlar. Azometin grubundaki azot atomuna elektron verici bir alkil ya da aril grubu bağlandığında azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Azot atomunda  $-\text{OH}$  taşıyan oksimler,  $\text{NH}$  taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil ya da aril süstitüentini taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok daha dayanıklıdır. Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil veya N-aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazları hidrolize karşı pek dayanıklı değildir. Özellikle düşük pH' larda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır.



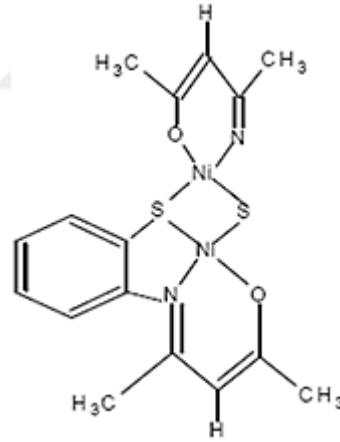
Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken, reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehit ve dialkil ketonlarda suyun uzaklaştırılması gerekli olmamaktadır. Bu durum diaril ve alkilaril ketiminlerin aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha kolay hidroliz olduğunu gösterir (Pratt ve Kamiet, 1961).

Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondenzasyonunda, para pozisyonunda elektron çekici bir süstitüent aldehyde bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı belirtilmiştir (Pratt ve Kamiet, 1961). Aldehitler, primer aminlerle kolayca Schiff bazı verdikleri halde, ketonlardan Schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop bir karışım oluşturan 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).

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



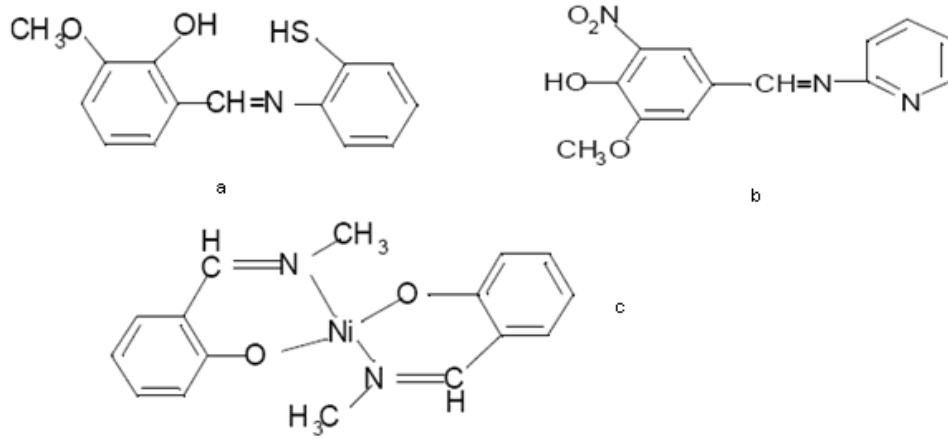
Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranırlar. Ligandın yapısında azometin bağına komşu orto konumunda OH, SH gibi gruplar varsa bunlar metalle birlikte altılı halka oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana gelir (Ancin vd., 2002).



Şekil 2. SH grubu içeren komplekslerin yapısı

### 1.3.1. Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi

Schiff bazlarının farklı isimlendirilme yöntemleri kullanılmaktadır. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilaldimin, benzaldimin, imino veya salisiliden anilin şekillerinde isimlendirilmiştir.

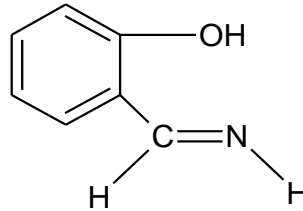


Şekil 3. Schiff bazlarının isimlendirilmesi; (a) 3-metoksisalisiliden-2-aminotiyofenol, (b) N-(pidil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-nitrobenzaldimin, (c) Bis(N-metilsalisilaldi-imino) Ni(II)

Schiff bazlarına azometinler veya iminler de denilmektedir. En yaygın adlandırma alkiliden amin şeklindeki adlandırmadır. Schiff bazları genellikle türetildikleri aldehit ya da ketonun adına –imin kelimesi eklenerek veya –aldimin ve –ketimin son ekleri kullanılarak adlandırılırlar (Forman, 1964).

### 1.3.2. Schiff Bazlarının Geometrik İzomeri

Schiff bazlarında, syn-izomeri, C=N çift bağı çevresindeki hidrojen ve azota bağlı grupların çift bağ düzleminin aynı tarafında olması halinde kullanılır (Şekil 4).

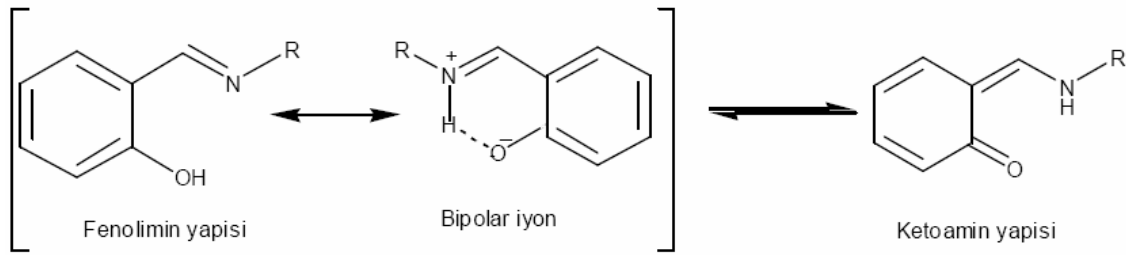


Şekil 4. Salisilaldiminin syn-izomeri

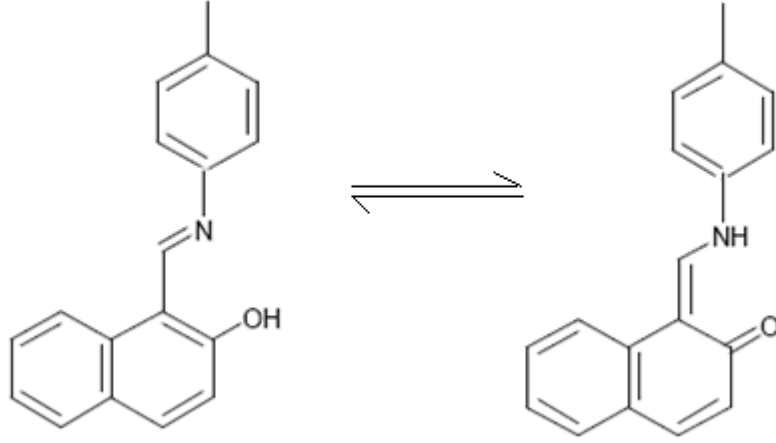
Schiff bazlarında azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça sabit bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşme de OH grubundaki proton diğer azota geçiş yapar.

Tautomer, birbirine dönüşebilen özel bir yapı izomeridir. İki yapının birbirine göre farkı yalnızca çift bağın ve  $\alpha$ -hidrojeninin yerindeki değişikliktir. Basit bir ketonunun iki tautomeri vardır; enol ve keto tautomerler karbonil bileşiğinin bilinen yapısı, aynı zamanda onun keto tautomeridir (Yılmaz, 2000). Saf bir sıvı içinde enole göre keto şeklinin bağlı çöklüğü, IR ya da NMR spektroskopisi yardımıyla ölçülebilir. Basit aldehit ve ketonların çoğu öncelikle keto şeklinde bulunmaktadır.

Salisilaldehit ve türevlerinin primer aminlerle kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan Schiff bazları farklı tautomerik yapılar meydana getirmektedir. Pridoksal ve salisilaldehit ile yapılan çalışmalarda, Schiff bazlarının ketoamin ve enolimin formlarının bulunduğu ifade edilmiştir (Metzler ve Christen, 1985). Bunlar aşağıdaki şekilde gösterilebilir. Spektrofotometrik olarak yapılan bu çalışmalarda, ketoamin ve enolimin türlerinin yüzdesinin çözücü polaritesine bağlı olarak değiştiği ve düşük polaritedeki çözücülerde, polar enoliminin tautomerisinin daha fazla bulunduğu ispatlanmıştır. Su ve dimetilformamid daha yüksek dielektrik sabitine sahip çözücülerde ise ketoamin türleri baskındır. Schiff bazlarının spektrofotometrik olarak yapı aydınlatılması, tautomerik dengeler esas alınarak yapılmaktadır (Yılmaz, 2000).

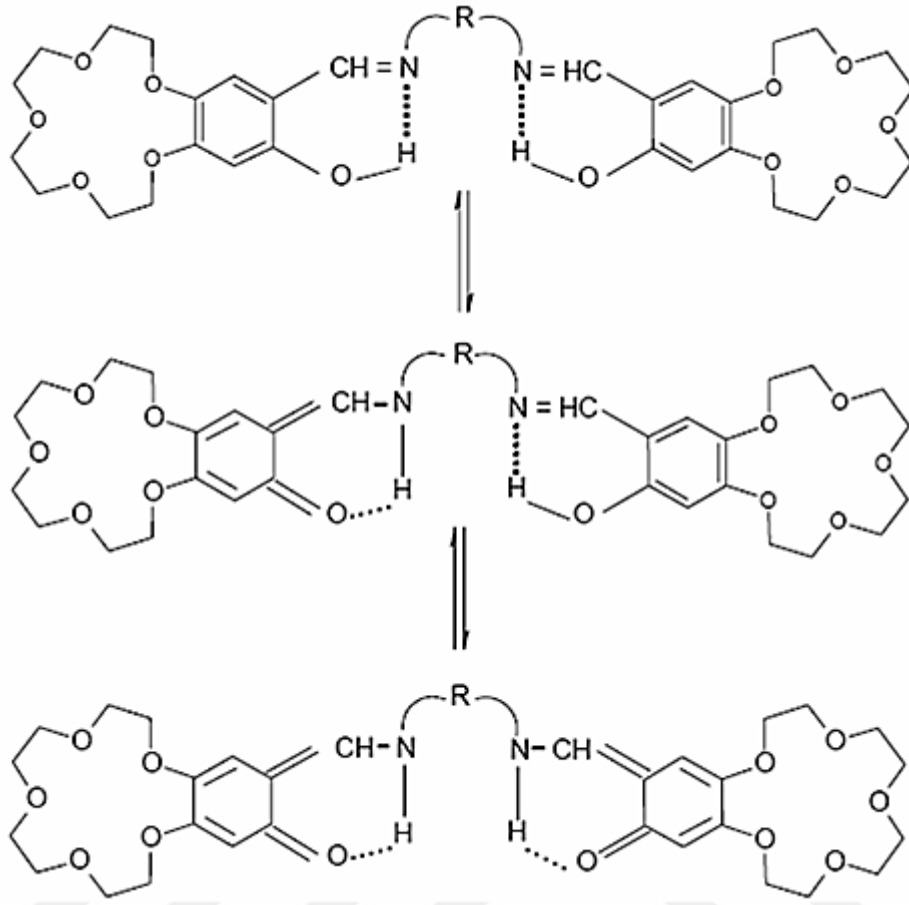


Bu iki tautomerik yapının varlığı <sup>13</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H-NMR, UV gibi spektroskopik yöntemleri ve X-ışınları kristalografisi yöntemi ile belirlenmiştir (Salman vd., 1990). Tautomerleşme sonucu naftalin halkasından birisinin aromatikliğini kaybetmesi, rezonans enerjisini 80-90 kJ/mol kadar azaltır (Salman vd., 1990).



Orto hidroksi grup içeren aldehytlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keton-amin olmak üzere iki tip tautomeri mevcuttur. Bu iki tautomerin varlığı  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ , UV spektroskopik yöntemlerle ve X-ışınları kristalografi yöntemi ile belirlenmiştir. Tautomerizm kimya alanında ve biyokimyada önemli rol oynar. Moleküller arası hidrojen atomu transferi özellikle lazer boyalarında, yüksek enerjili radyasyon dedektörlerinde ve polimer koruyucularında gözlenmiştir (Joshi vd., 2002).

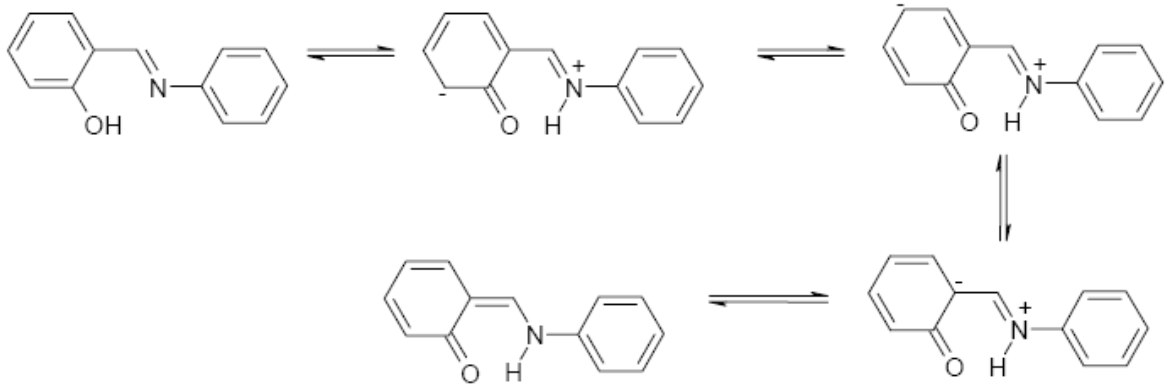
Crown eter içeren ve  $-\text{OH}$  grubuna sahip Schiff bazlarında da fenol-imin keto-amin tautomerisi incelenmiş ve baskın olan formun fenol-imin olduğu tespit edilmiştir (Havyalı vd., 2000). Buna göre çözeltilerdeki tautomerizm çözücüye ve hidrojen bağı yapma özelliğine bağlıdır. Çözelti polaritesinin azalmasıyla keto-amin konsantrasyonu azalmaktadır ( $\text{EtOH} > \text{CHCl}_3 > \text{C}_6\text{H}_6$ ).



Şekil 5. Crown eter içeren ve orto-OH grubuna sahip Schiff bazlarında fenoliminin keto-amin tautomerik dengesi

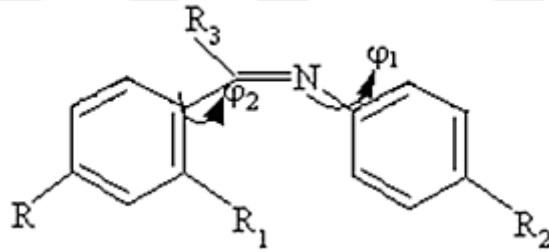
o-Hidroksi Schiff bazlarının aromatik halkasındaki bağlı gruplar hidrojen bağının kuvvetini etkilediği gibi tautomerik dengenin de değişmesine neden olmaktadır. -OH grubuna göre o- ve p- pozisyonunda elektron çekici grupların varlığı asitliğin artmasını sağladığı gibi, keto yapısını rezonans ve indüktif etki ile kararlı hale getirdiğinden hidrojenin azot atomuna transferine neden olmaktadır. Böyle bir hidrojen atomu transferi keto tautomer oranını artırmaktadır (Filarowski vd., 1999; Filarowski vd., 2002; Wozniak vd., 1995).





Şekil 6. Schiff bazlarında oluşan rezonans yapılar

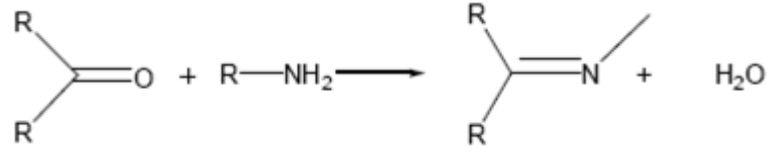
Schiff bazlarının tercih edilen konformasyonu düzlemsel olmayan yapıdır (Garnovskii vd., 1992). Şekil 7’de gösterildiği gibi N-Ar süstitüe olanlar genellikle C=N düzleminde  $\phi_2$  açısı ile döndürülmüş iken, aldehit aromatik halkalı azometin grubu ile aynı konumdadır ( $\phi_1=0^\circ$ ). Bu konformasyon kuantum mekaniği hesaplamaları ile ispatlanmıştır (Garnovskii vd., 1992).



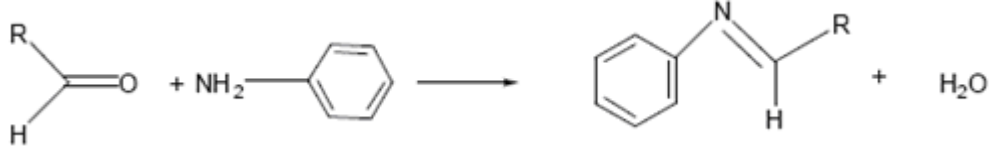
Şekil 7. Schiff bazlarının stereokimyası

Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri; salisilaldehit,  $\beta$ -diketonlar, fenonlar, pridoksal, o-hidroksi naftaldehit, diasetil piridin, 4-propanoil pirazolen, diformil fenol ve piruvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, aminopirinler, alkil aminler ve aminoasitlerdir. Schiff bazlarının sınıflandırılması başlangıç kullanılan amin bileşiğine göre yapılmaktadır, Bunlar aşağıda özetlenmiştir:

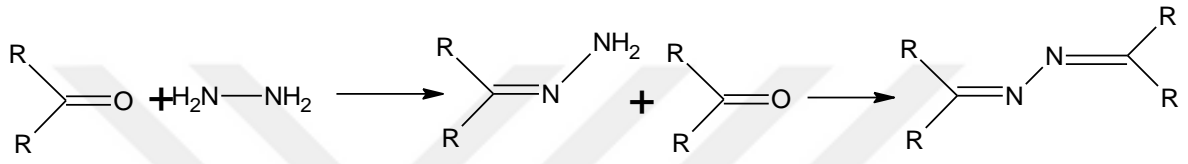
## Primer aminlerden sentezlenen iminler



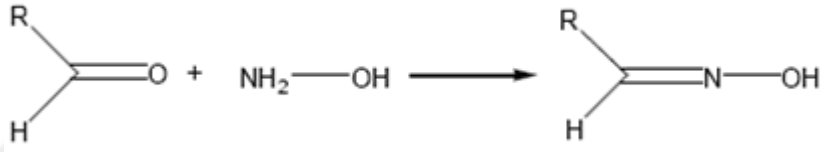
## Anilinden sentezlenen iminler



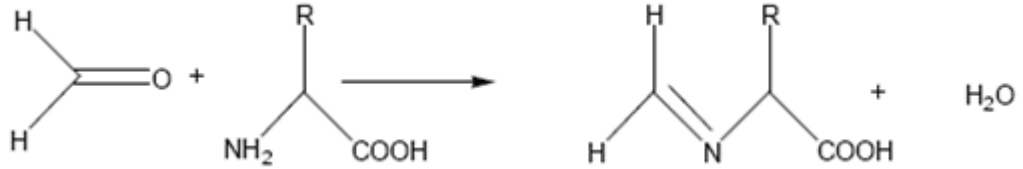
## Hidrazinden sentezlenen hidrazon ve azinler grubu



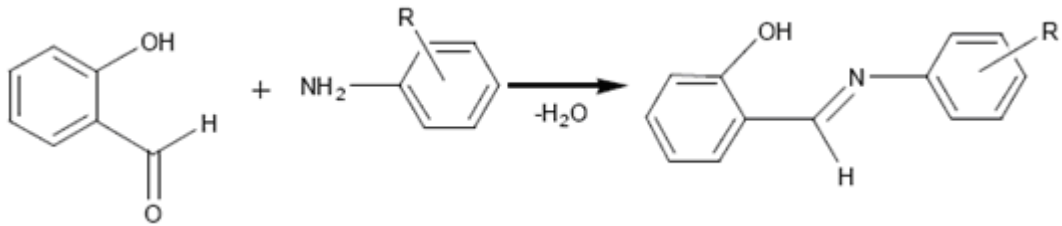
## Hidroksilaminden türetilen oksimler



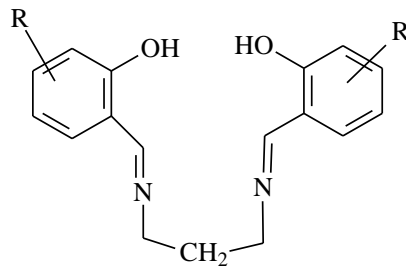
## Aminoasitlerden oluşturulan iminler



## Süstitüe aromatik aminlerden sentezlenenler

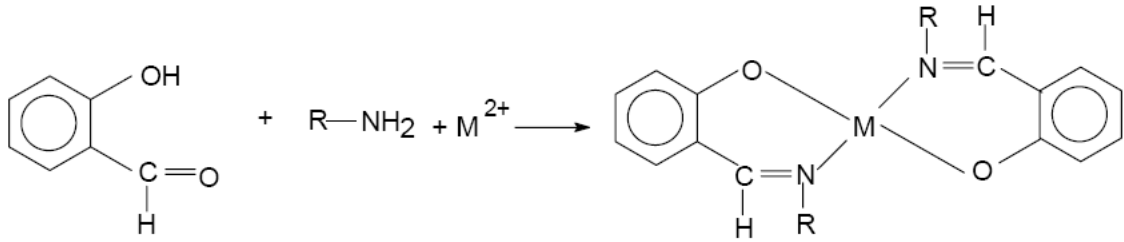


## Diaminlerden sentezlenenler



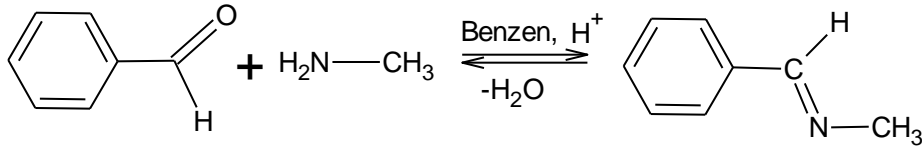
Diaminler ile elde edilen Schiff bazları genel olarak iki sınıfta incelenebilir. Bunlar simetrik ve asimetrik Schiff bazlarıdır. Bunlardan simetrik ve asimetrik Schiff bazları da ayrıca donör atom gruplarına göre alt sınıflara ayrılırlar (Chattopadhyay vd., 2006).

Salisilaldehitin herhangi bir alifatik primer aminle alkol ortamında az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında ısıtılması ile N-alkil salisil aldiminlerin metal kompleksleri ilk kez Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869).



Şeki 8. Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazı

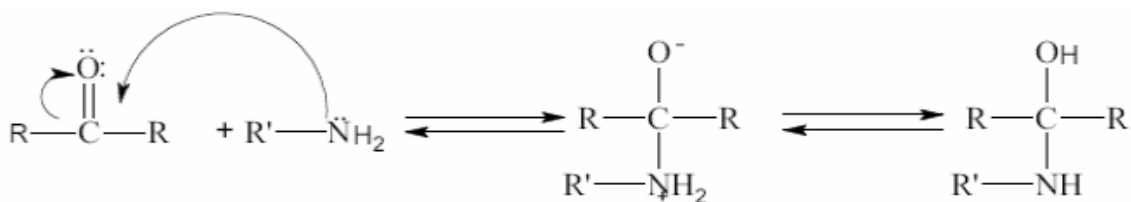
İmin oluşumu genel olarak pH 4 ile 5 arasında en hızlı gerçekleşir (Uyar, 1998).



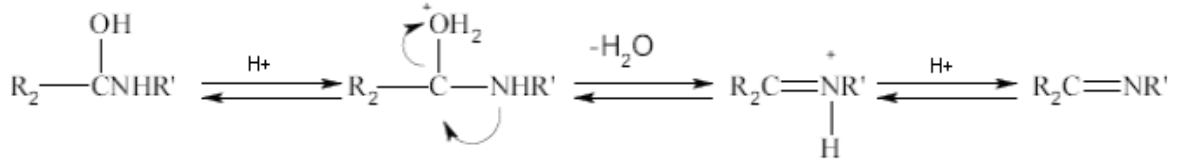
Şekil 9. Schiff bazlarının genel olarak sentezi

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşumunun mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun katılmasından bir ara ürün meydana gelir. İkinci basamakta ise bu ara üründen su ayrılması sonucunda Schiff bazı oluşur.

#### 1. Basamak: Katılma



## 2. Basamak: Ayrılma



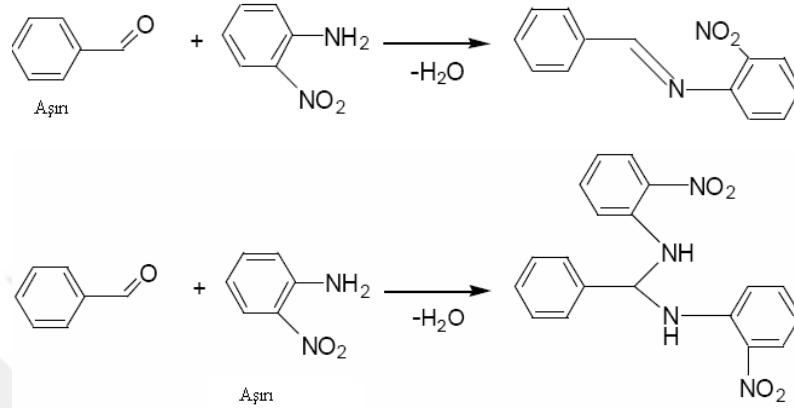
Şekil 10. Schiff bazlarının oluşum basamakları

Amin grubu bileşikler azot atomu üzerinde ortaklanmamış elektron bulundurlar ve karbonil karbonuna karşı nükleofil olarak davranırlar. Bu sayede Schiff bazları oluşurlar. Bu tür reaksiyonlar bazı biyokimyasal reaksiyonlarda, özellikle pek çok enzimde bulunan amino grubuna karbonil bileşiklerinin bağlanması da gerçekleşir.

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin katılmasından oluşan N-alkil veya aromatik süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının oluşumunda da reaksiyon dengesi sulu ortamlarda hidrolize yatkındır. Schiff bazları oluşumunda, ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizli ve yüksek sıcaklıklarda, uzun sürede teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla, yüksek verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlere nazaran sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıyla açıklanabilir. Schiff bazlarının hidroliz ve kondenzasyon hızlarına asidin etkisinden, mekanizma hakkında çok sayıda ipucu bulunmuştur. Genel olarak kondenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizsiz) pH'dan bağımsız bir reaksiyon gösterir (Moffet ve Hoehn, 1947; Grewe vd., 1953).

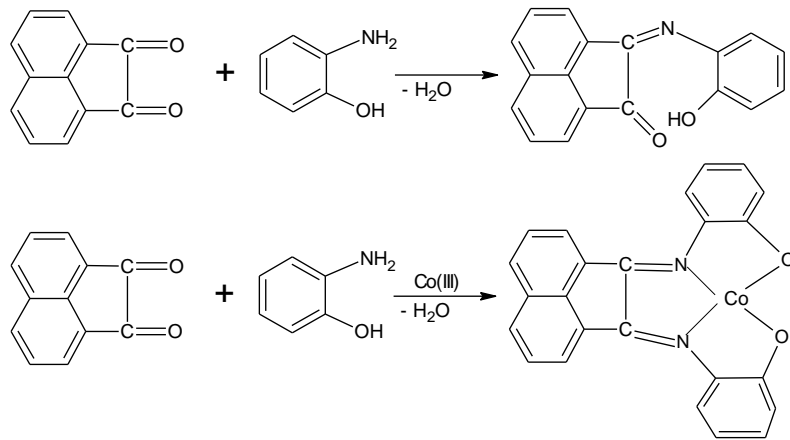
Aromatik aldehitler ve ketonlar kararlı azometin bağı oluşturabilirler. Azometinler anti izomerleri şeklinde oluşurlar. Fakat bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok az olması, bunların izolasyonunu neredeyse imkânsız hale getirir. Schiff bazlarının hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkilerin rolü vardır. Aromatik ketonlardan Schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Katalizör olarak asidik katalizör kullanılır. Ancak asidik ortamda aldolize olmayan aldehit ve ketonlar kuvvetli asidik ortamda aminlerle kondenzasyon yapabilirler. Ultraviyole ışınla aldehitlerden Schiff bazları eldesinde katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır. Bu etki; ultraviyole ışığın eser miktardaki aldehiti, karboksilik aside yükseltgemesinden kaynaklanmaktadır (Öztürk, 1998).

Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisinin yanında, kullanılan aldehit oranların da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin o-nitroanilin aşırı benzaldehitte ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelir. Aynı reaksiyon o-nitroanilinin aşırısı ile yapıldığında Schiff bazı oluşmaz (Öztürk, 1998).



Şekil 11. Schiff bazı oluşumunda aldehit miktarının ürüne etkisi

Bıçak; doktora tezi çalışmasında bir  $\alpha$ -diketon olan asenaftakinon'un metanollü çözeltilisinde o-amino fenolle doğrudan reaksiyona sokulduğunda karbonil gruplarından sadece birinin o-amino fenolle azometin bağı oluşturduğunu, aynı reaksiyon  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{UO}_2^{2+}$  iyonları varlığında gerçekleştirildiğinde ise, metal iyonlarının yönlendirici etkisi nedeniyle, asenaftakinonda ki her iki karbonil grubunun azometin bağına dönüştüğü belirtilmiştir (Bıçak, 1980).



Şekil 12.  $\alpha$ -diketon olan asenaftakinon'un o-amino fenolle değişik şartlarda vermiş olduğu Schiff bazları

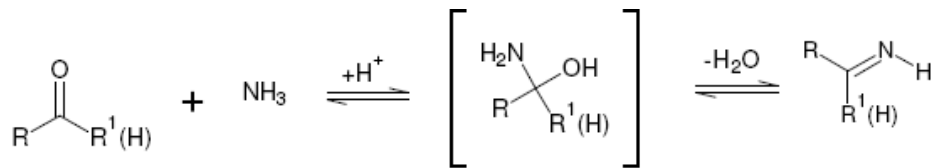
Ketonlardan özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir (Cotrell, 1959; Taylor ve Fletcher, 1961). Ultraviyole ışığının da aldehitlerden Schiff bazı sentezinde katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır (Reddeilen, 1910).  $\alpha$ -karbonunda oksim ihtiva eden ketonlar ile primer aminler ve diaminlerin reaksiyonu sonucu oluşan imino-oksım türevleri sentezlenmiş ve bunların bazı geçiş metal komplekslerinin yapıları aydınlatılmıştır (Sing ve Chakravorty, 1980, Data ve Chakravorty, 1983).

### 1.3.3. Aldehit ve Ketonların Primer Aminlerle Reaksiyonundan

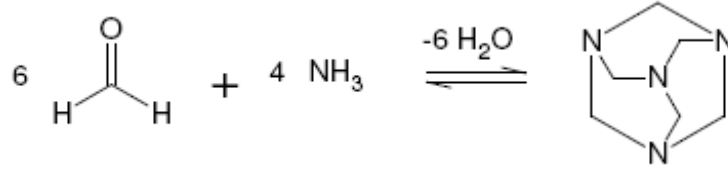
Schiff bazlarının eldesinde en yaygın kullanılan metod, alifatik ya da aromatik aldehit veya ketonların alifatik ya da aromatik primer aminlerle reaksiyonudur. Bu reaksiyon çeşitli koşullarda gerçekleşebilir. İmin oluşumu iki basamakta gerçekleşen işlemdir. İlk basamakta nükleofilik özellik taşıyan amin kısmı pozitif yük taşıyan karbonil grubuna katılır. Bu katılma reaksiyonu sonrası azot bir proton kaybeder ve azottan ayrılan proton oksijene bağlanır. Alifatik aldehit, aromatik aldehit, aromatik keton ve alifatik ketonların aynı primer aminle verdikleri reaksiyonların hızları karşılaştırıldığında reaksiyon hızı sıralaması; aromatik aldehit>alifatik aldehit>alifatik keton>aromatik keton olarak bulunmuştur. Ketonlar ile primer aminlerin reaksiyonunda verimi artırmak için aldehitlere göre daha yüksek sıcaklık, daha uzun reaksiyon süresi gerekmektedir. Reaksiyonda kullanılan aminler göz önüne alındığında kullanılan amin ne kadar zayıfsa reaksiyon hızının da o kadar düşük olduğu gözlemlenmiştir.

### 1.3.4. Aldehit ve Ketonların Amonyak ile Reaksiyonu ile Schiff Bazı Sentezi

Aldehit ve ketonlar amonyakla iminleri oluşturabilmektedir. Bu reaksiyonla elde edilen iminler pek dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşmektedirler.



Polimerleşme özellikle küçük molekül ağırlıklı primer aldehytlerin amonyakla reaksiyonlarında dikkati çekmektedir. Örnek olarak; formaldehitin amonyakla reaksiyonundan aromatik heksametilentetramin bileşiği meydana gelmektedir.



### 1.3.5. Kondenzasyon

Kondenzasyon iki veya daha fazla sayıda molekülün, aralarında H<sub>2</sub>O, ROH, NH<sub>3</sub>, RHN<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, RSH, HCl gibi küçük bir molekülün ayrılmasıyla oluşumudur. Fakat bugün kondenzasyon terimi hemen hemen yeni bir bağın oluştuğu bütün reaksiyonlar, örnek olarak aldolizasyon, aldol kondenzasyonu şeklinde kullanılmaktadır. Schiff bazı oluşturan bu kondenzasyon reaksiyonlarında kullanılan ve karbonil grubunun reaktifleri olarak tanımlanan reaktifler daima -NH<sub>2</sub> grubu içeren birer amin türevi olarak düşünülen primer aminler (R-NH<sub>2</sub>), hidrazin (H<sub>2</sub>N-H<sub>2</sub>N), fenilhidrazin (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH-NH<sub>2</sub>) ve semikarbazid (H<sub>2</sub>N-NH-CO-NH) gibi amin türevleri ile hidroksilamindir (H<sub>2</sub>N-OH) (Yalçın, 1999).

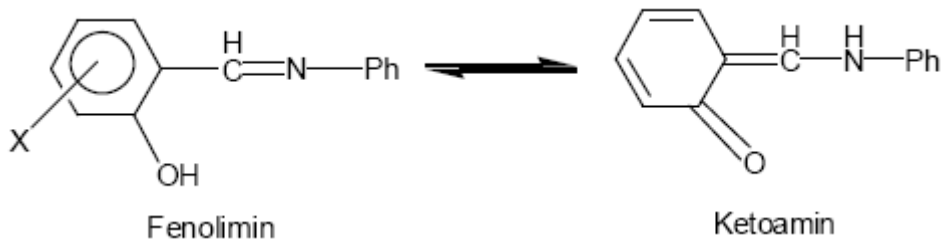
Schiff bazı sentezinde hidroliz ve kondenzasyon hızlarına asit etkisinden, mekanizma hakkında geniş bilgi elde edilmiştir. Genel olarak kondenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için ortak bazik çözeltilerde (katalizörsüz) pH'tan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve hafif asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon oluşur. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondenzasyon asitliğin artmasıyla artar. Bu nedenle imin bileşiklerinin oluşumunda kuvvetli asitlerden kaçınılır, zayıf asitler kullanılır. N-alkil veya N-aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidroliz olmaya yatkındır.

Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehytler başarılı kondenzasyona uğrarlar. α-pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehytler aminlerle yüksek verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehytler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin oluştururlar. Aromatik aldehytler, reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin çok kolay kondenzasyon yapabilirler. İmin vermek

hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonlardaki sterik engel sistemi, bu yapıyı oldukça zorlaştırır (Yılmaz, 2000).

### 1.3.6. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

Azot atomunda elektronegatif bir sübstitüent bulunduğu takdirde, Schiff bazları azometin bileşiğinin kararlılığını artırır. Schiff bazları mutlak olarak alkalilere karşı kararlı oldukları halde özellikle 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 izole edilebilir. Ayrıca azometin grubunun reaktivitesine etki eden faktörlerden biri de indüktif etkidir. Orto ve para sübstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdır. Keto-amin halindeki o- ve p- sübstitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi mümkün değildir. Rezonans yapabildikleri için hidrolize karşı dayanıklıdır. Alifatik  $\beta$ -diketonların mono azometinle türevleri, keto amin ve enol imin olmak üzere iki tautomer formuna sahiptir. Azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkinin de rolü büyüktür. Orto pozisyonundaki bir sübstitüent m- ve p- pozisyonlarında buldukları konumlara göre yapıyı hidrolize karşı dayanıklı yaparlar. Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça sabit bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşmede bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır. Bu şekilde tautomerizm, pridoksal ve  $\alpha$ -amino asitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik bir öneme sahiptir (Öztürk, 1998).



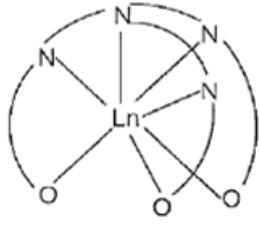


### 1.3.7. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

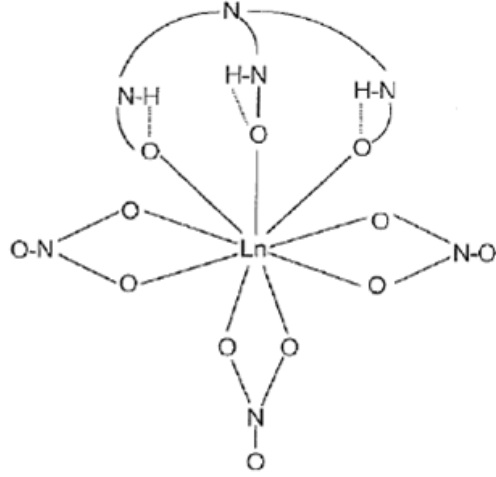
Metal komplekslerinin sentezinde üç yöntem kullanılabilir. Bunlar metal tuzu ile Schiff bazının doğrudan etkileşmesi (March, 1972), aldehit, amin ve metal tuzunun template olarak (Fernández vd., 2001), aldehito komplekslerinin aminlerle kondenzasyonudur (Krygowski vd., 1997). Alkoldeki çözünürlüklerinden ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturduklarından dolayı metal asetatlar en uygun bileşiklerdir. Metal nitrür ve klorürlerinin kullanımı, ligand kuvvetli bir baz ile muamale edildikten sonra reaksiyon gerçekleşir. Bilinen yöntemler arasında en etkili olanı ligandı sentezleme ve izole etmekle başlar. İki değerlikli metal iyonları yaygın olarak kullanılır. Schiff bazları uygun metal tuzlarıyla alkollü ortamda 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).

Schiff bazlarının metallerle oluşturduğu kompleks bileşiklerinin 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., 1984; Grabaric vd., 1993). Sübstitüentlerin Schiff bazındaki imin azotunun bazlığını değiştirmesi sonucu ligand özelliği de sübstitüentlere bağlı olarak değişir. Yedi veya daha yüksek koordinasyon sayılı metal kompleksleri çoğu zaman daha az ilgi görmüştür. Fakat 6 dişli ligand ihtiva eden kompleksler daha azdır.

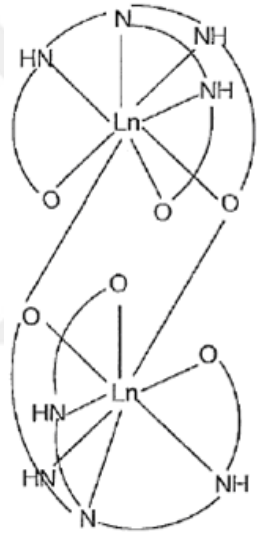
Schiff bazları 4 azot atomu ile kompleks yaptığı zaman oldukça kararsız ve daha hassas metal-iyon bağı oluşturarak imin C=N bağlarının hidrolizi artmaktadır. Bu sorunun düzeltilmesi için son yıllarda birkaç amin fenol ligandları ve onların lantanid kompleksleri oluşturulmuş ve burada ligandlar reaksiyon şartlarına bağlı olarak ya üç dişli kafes ya da altı dişli koordinasyon şeklinde olduğu ortaya konmuştur.



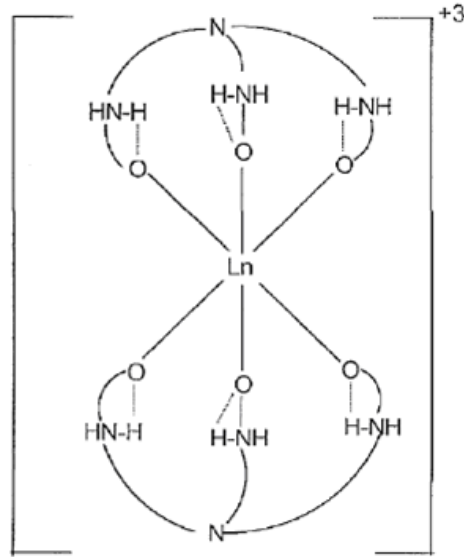
Encapsulated



Copped



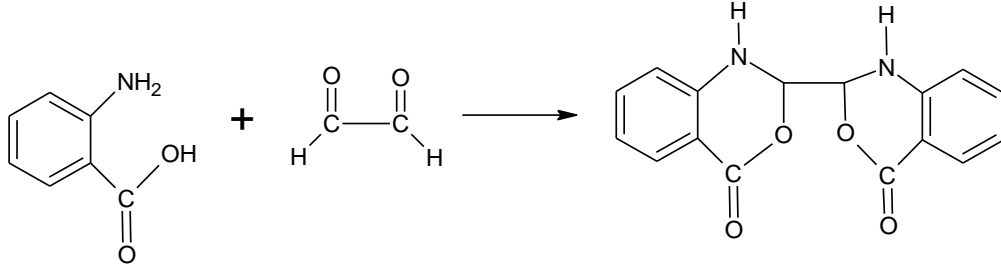
Encapsulated



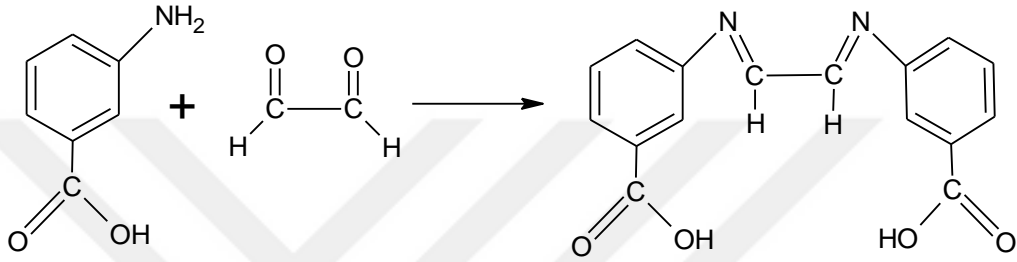
Bicopped

Dinükleer kompleksler biyolojik sistemlerde önemli katalitik rol oynamakta ve bazı enzimlerin aktifleşmesini sağlamaktadır. Bu tür komplekslerde oksijen köprüsü ile iki metal merkezi arasında yakın ilişkinin sağlanmasını (ancak bağ olmaksızın yakınlığı) kolaylaştırmaktadır. Alkoksit veya fenoksit köprüleri model komplekslerde avantaj sağlar ve bu köprüler çok dişli büyük ligandlarla birleşebilmesi ile iki metal merkezinin çözünürlüğünü engellemektedir.

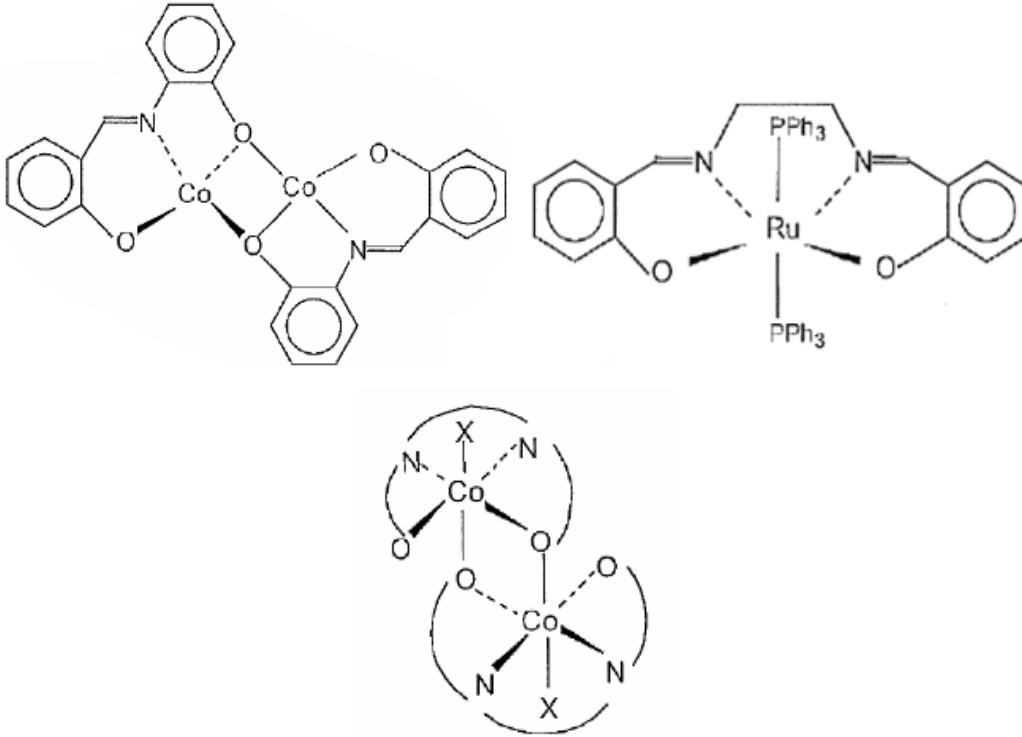
Krautıl ve Robson tarafından Schiff bazı ligandlarının fenol-köprülü ve makrosiklik olmayan çok dişli ligandlar ile her bir metal için üç şelatlaşmış koordinasyon küresine sahip kompleksler elde etmişlerdir (Krautıl ve Robson, 1980). Bu ligandlar genelde N ve O donör atomlarını ihtiva ederler.



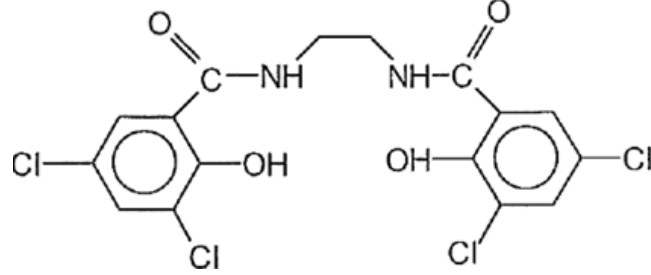
-meta durumunda ise bu halka oluşumu mümkün değildir.



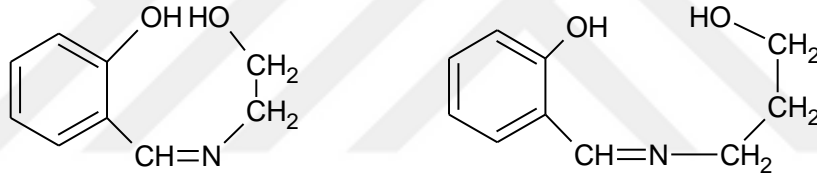
En iyi bilinen Schiff bazlarından bir tanesi bis(salisilaldehit)etilendiamin'dir. Bu asidik ve dört dişli bir ligandır. Diğer Schiff bazları mono, di, tri veya tetra fonksiyonlu olabilir (Cotton vd., 1999).



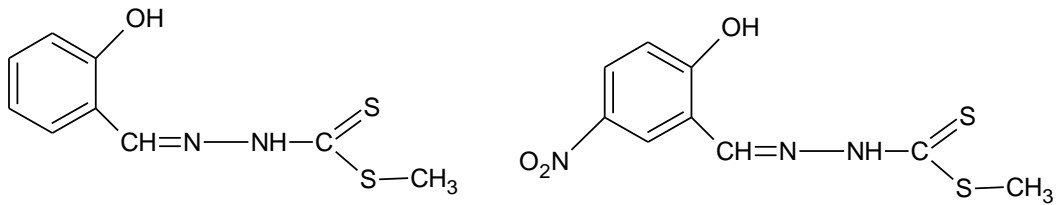
Yüksek oksidasyon basamaklı metallerle ( $Ru^+$  gibi) oksidasyona dayanıklı komplekslerinin yapılmasında oldukça kullanışlı olan bir ligand türü aşağıda verilmiştir.



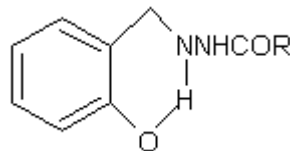
ONO ve ONS donör atomlar içeren Binükleer Schiff baz komplekslerinin çoğu üç dişli Schiff bazlarından hazırlanmaktadır. Bu Schiff bazları salisilaldehit veya asetilketon ile o-aminofenoller, aminoalkiller, aminoasitler, o-aminotiyofenoller ve aminotiyoller'in kondenzasyonundan elde edilirler. Bu ligandların yapısal formülleri şöyledir.



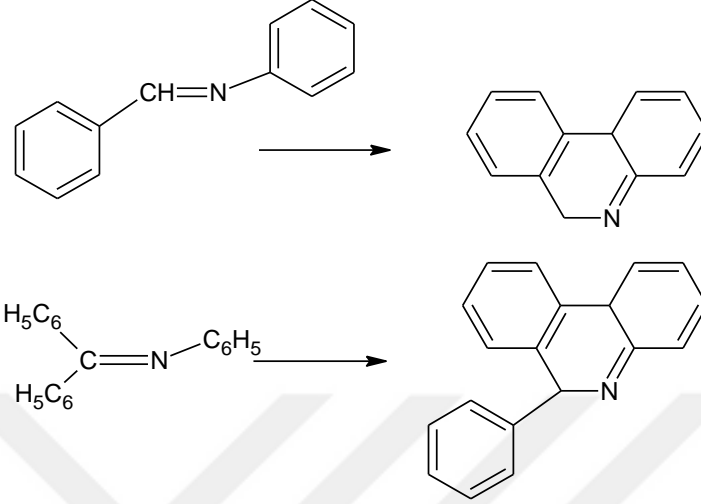
Salisilaldehit (veya asetilaseton) ile S-metilditiyokarbazit'in kondenzasyonu ile elde edilen Schiff bazları;



Salisilaldehit ya da asetilaseton ile mutlak etanolde arilhidrazon'un kondenzasyonu şekilde görülmektedir (Patai, 1970).



Schiff bazlarının halkalı yapılarına örnek vermek gerekirse,

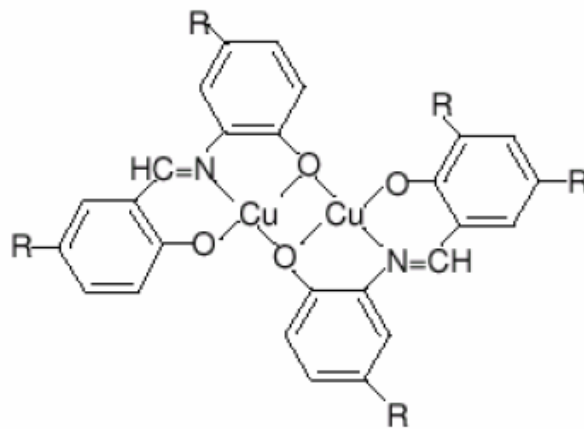


Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur.

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım sahası oldukça geniştir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu Mn ve Ru şelatlarının özel koşullar altında suyun fotolizini katalizlediği, Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatları katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde başarı ile kullanılabileceği ortaya konmuştur (İspir, 2005). Koordinasyon bileşikler sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları ile birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesinden dolayı tıp dünyasındaki önemi de giderek artmaktadır. Aromatik aminler Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Mohamed vd., 2005).

Amin ve karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik oluşturabilirler. Metal-şelat oluşumu birçok önemli biyolojik fonksiyonlarda görülür. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma enerjisi kompleksin kararlılığını etkilemektedir. Ayrıca ligadların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır (Allan vd.,1992). Jack-Bean üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) kompleksleri tespit edilmiştir (İspir, 2005). Schiff bazlarındaki C=N grubunun en karakteristik özelliklerinden birisi metallerle kompleks teşkil etmesidir. Bu grubun bir diğer özelliği de metal iyonlarıyla kararlı kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasından dolayıdır. Bu nedenle kararlı kompleksler teşkil edebilmek için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır, öyle ki metal atomu ile beş veya altılı şelat halkası meydana getirsin. Metal iyonları karbonil bileşiğinin primer aminlerle kondense olarak yaptığı bileşiklerle etkileşerek reaktantları bir kompleks teşkil edecek şekilde bir araya getirirler.

Geçiş metali Schiff bazı kompleksleri, literatürde oldukça geniş bir çalışma alanına sahiptir. Geçiş metal iyonları ile süstitüe ve ansüstitüe o-aminofenol ve 5-süstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazları incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülür.



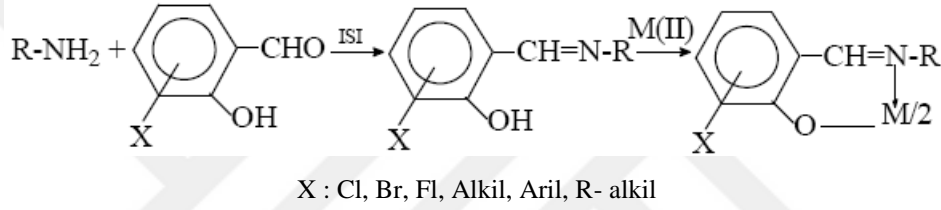
Şekil 13. Dinükleer Schiff bazı bakır kompleksi

### 1.3.8. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri

Schiff bazları primer alkil aminler, diaminler, poliaminler, aromatik aminlerin farklı tepkimesi sonucunda oluşmaktadır. Bu bileşikler kuvvetli ligand olmasının yanında, çözücünün polarlığına bağlı olarak proton tautomerizasyonuna maruz kalabilmekte ve benzer şekilde cis- trans- izomerleri oluşturabilmektedir.

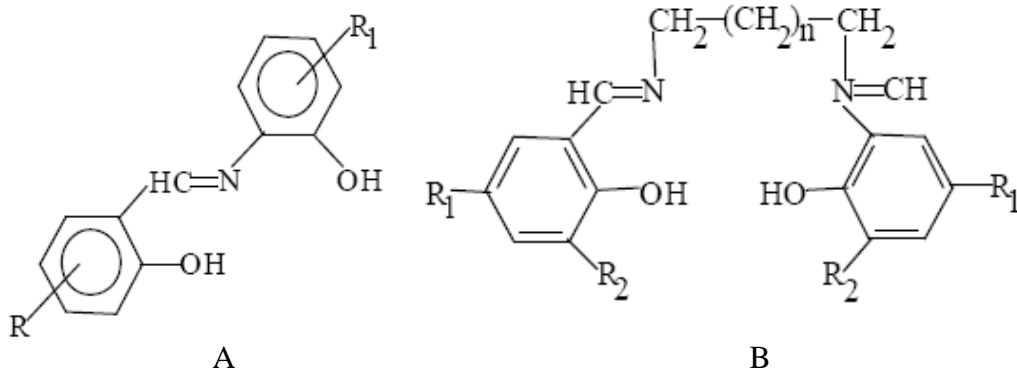
#### A. İki Dişli Schiff Bazları ve Metal Kompleksleri

Primer aminlerin, salisilaldehitlerle tepkimesinden iki dişli Schiff bazları oluşur. Daha sonra Schiff bazı ligandlarının metal tuzları ile tepkimesinden kompleks bileşikler meydana gelir.



#### B. Üç Dişli ve Dört Dişli Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

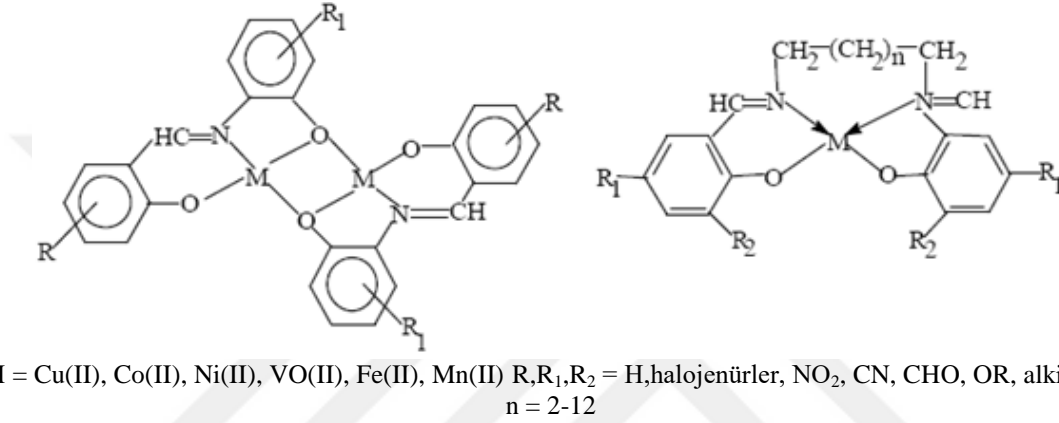
Üç dişli Schiff bazları (A) orto-aminofenol ve alifatik amiono alkollerin salisilaldehitlerle reaksiyonu sonucunda elde edilebilir. Alifatik veya aromatik diaminlerin salisilaldehit türevleri ile kondenzasyonu sonucunda ise dört dişli salisilaldiminler (B) oluşur.



R, R<sub>1</sub>=H, alkil halojenler, NO<sub>2</sub>, CN, OR, aril R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>=H, alkil, halojenler, NO<sub>2</sub>, OR, aril n=2-12

Şekil 14. Üç dişli (A) ve dört dişli (B) Schiff bazları

Üç dişli ligandlar geçiş metalleri ile dinükleer  $M_2L_2$  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 değeri ligandın süstitüentlerine ve metalle doğrudan bağlanan atomlara bağlıdır (Yamada, 1966). Genellikle dört dişli salisilaldiminler ML tipi mononükleer kompleksler oluştururlar. Fakat dört dişli salisilaldiminlerin dinükleer kompleksler oluşturabilmesi de mümkündür ve literatürde bu tip bileşikler rapor edilmiştir.



Şekil 15. Üç ve dört dişli salisilaldiminlerin iki ve tek çekirdekli komplekslerin yapıları

Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi de  $\pi$  orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuçta; azot atomunun da bulunduğu bu grup hem  $\sigma$  donör hem de  $\pi$  akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılığının bir nedenidir. Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli neden ise molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grubun (tercihen fenolik OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ki, bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır (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 bulunmuştur (Helmut, 1976). Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları düzlemsel, tetragonal, tetrahedral veya oktahedral geometrilere olabilmektedir.

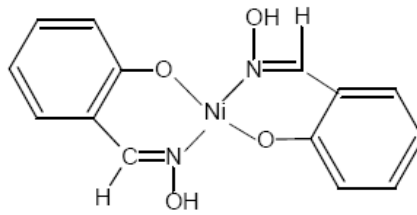


Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında manyetik duyarlılık ölçümleri çok önemli ipuçları vermektedir. Ni(II), Pd(II), Pt(II) iyonları  $d^8$  istemine sahiptir. Bu iyonlar  $dsp^2$  hibritleşmesi yaparak kare düzlem ve diamanyetik kompleks oluştururlar. Fakat metal iyonu  $sp^3$  orbitalleri ile koordinasyon yaparsa Hund kuralına göre iki tane çiftleşmemiş paralel spinli elektron kalır. Böyle bir durumda bileşiğin spin değeri  $s=1/2+1/2=1$  olacağından bu kompleks tetrahedral ve paramanyetik özellikte olur.

Kobalt atomunun nikelden bir elektron eksikliği olduğu için  $dsp^2$  hibrit orbitalleri ile koordinasyona girerek kare düzlem kompleks, Co(II) iyonu  $sp^3$  hibrit orbitalleri ile bağ yaptığında ise, yapının tetrahedral ve üç çiftleşmemiş elektrondan dolayı paramanyetik özellikte olması beklenir.

Azometin bağındaki azot atomunun serbest elektron çifti taşıması bu grubun elektron verici olmasına yani bazik karakterde olmasına neden olur. Böylece Lewis bazı durumundaki azometin grubu serbest elektron çiftini metale vererek koordinasyon bileşikler oluşturur. 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 (Örneğin; fenolik OH grubu gibi) bulunmalıdır. Böylece meydana gelen beşli ve altılı kararlı şelat halkaları ortaya çıkar. Bunlara en iyi örnek salisilaldoksim kompleksleridir (Demirhan, 1997). Bu kompleksler suda çok az çözünür.



Şekil 16. Salisilaldoksim'in Ni(II) kompleksi

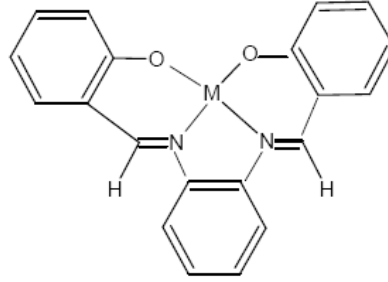
Bu tür bileşiklerin iki değerlikli metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin yapıları kare düzlem veya tetrahedraldir. Bu yalnızca metal iyonunun karakterine değil, aynı zamanda azot atomundaki substitüentlerin karakterine de bağlıdır.

Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılması için en iyi metot manyetik duyarlılık ölçümüdür. Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) iyonları  $d^8$  sistemine 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 oluşturacaktır (Bıçak, 1980).

Kobalt atomu nikel atomundan bir eksik elektrona sahiptir ve  $dsp^2$  hibrit orbitalleriyle bağ yapan Co(II) iyonunun kompleksleri kare düzlem yapıda ve bir tane eşleşmemiş elektron taşıdıklarından paramanyetiktir. Kobalt(II) 'nin  $sp^3$  hibrit orbitalleri ile oluşturduğu tetrahedral yapıdaki komplekslerde ise üç tane eşleşmemiş paralel spinli elektron bulunduğu için paramanyetiktir. Kobalt(III)' ün  $d^2sp^3$  hibrit orbitalleri ile bağ yaparak oluşturduğu oktahedral komplekslerde ise eşleşmemiş elektron yoktur. Oktahedral yapıdaki Co(III) kompleksleri diamanyetiktir.

Çinko(II) atomu  $d^{10}$  sistemine sahiptir ve  $sp^3$  hibrit orbitalleri ile tetrahedral yapıda diamanyetik kompleksler oluşturur. Salisilaldiminin ve salisilaldoksimin Ni(II), Cu(II) ve Pd(II) kompleksleri kare düzlem yapıda ve diamanyetiktir. Mokhles tarafından sentezlenen, N,N'-bis(salisilaldehit)o-fenilendiamin Ni(II) kompleksi kare düzlem yapıda ve diamanyetik, Cu(II) kompleksinin ise kare düzlem yapıda ve paramanyetik olduğu rapor edilmiştir (Mokhles, 2001).



Şekil 17. Mokhles'in sentezlediği metal kompleksi

### 1.3.9. Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları

Moleküler oksijen taşınmasında metal kompleksleri kullanıldığı bilinmektedir. Birçok ligand ile Cu(II) komplekslerinin biyolojik aktivite gösterdiği rapor edilmiştir. Ayrıca Schiff bazı komplekslerinin bazı reaksiyonları katalizlemede kullanılmaktadır. Aminoasitlerden oluşan Schiff bazları, nikel, krom, kobalt, kalay, rutenyum, çinko, kadmiyum ve demir gibi metal iyonları ile kompleks meydana getirdiği bilinmektedir. Bu

kompleksler, çeşitli endüstri dallarında kullanılırlar ve kimya bilimini ilgilendiren önemli bir sınıftır.

Salisil aldiminler ve kompleksleri çok ilginç tersinir oksijen bağlama yetenekleri, katalitik aktivite, olefinlerin hidrojenasyonu, amino gruplarının transferi, fotokromik özellikleri ve toksik metallerle aşırı kompleksleşme ilgileri nedeni ile ligand olarak, sentezlenmiş ve incelenmişlerdir. Ayrıca salisilaldehit grubu taşıyan Schiff bazları, hemoglobin ve sitokrom gibi oksijen taşıyan metaloenzimler gibi görev yapma kabiliyeti olan model bileşik olarak, biyolojik amaçla araştırılmıştır.

Süstitüe o-hidroksi anilin ile elde edilen Schiff bazı ligandının Zr kompleksinin tekstil materyal boyar madde özelliği incelenmiştir. Kompleksin termal kararlılığının iyi derecede olduğu görülmüştür. Polistiren reçinelerin boyanmasında sarı ya da turuncu renk elde edilmiştir. Boyanmış reçine üzerindeki boyanın ısı ve ışığa karşı dayanıklılığının iyi olduğu belirlenmiştir. Salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkil diaminlerle kondenzasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazlarının nikel komplekslerinin termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu rapor edilmiştir (Orthmer, 1968).

Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin anti kanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill, 1982). Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında (Singh, 1986), bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak (Tarafer, 1986) kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarımda mücadele reaktif (Smith, 1990), polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak (Allan, 1992) ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanarak uçak yapımında, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde (Öztürk, 1998) ve daha birçok sanayi dalında kullanılmaktadır.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Saflaştırma

Deneyleerde kullanılan tüm çözücü ve kimyasal maddelerin saflaştırma işlemleri literatürde açıklanan şekilde yapıldı (Oskay, 1979).

### 2.2. Kimyasallar

1,3-dibrompropan, salisil aldehit, tiyosemikarbazit, bakır(II) klorürü, Ni(II) klorür Fluka Chemie AG(Buchs, Switzerland), EtOH, MeOH dötörodimetilsülfoksit ve dötörokloroform Merck (Darmstadt, Germany), Et<sub>2</sub>O Emir Kimya(Ankara, Türkiye), firmalarından temin edilmiştir.

### 2.3. Cihazlar

NMR Spektrofotometresi : Varian XL-200 NMR

Infrared Spektrofotometresi : ATI Unicam Matson 1000 Model FT

UV-VIS Spektrofotometresi : ATI Unicam UV2 Model UV/Vis

Kütle Spektrofotometresi : Micromass Quattro LC-MS/MS

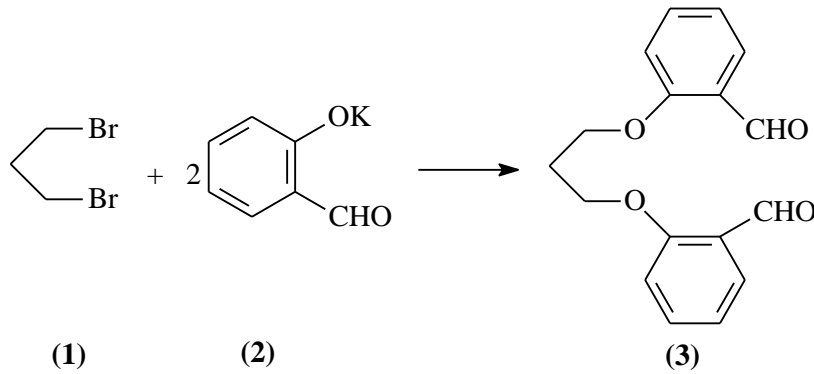
Manyetik Suseptibilite : Ölçümler Recep Tayyip Erdoğan Üniversite'sinde alındı.

## 2.4. Deneyler

### 2.4.1. 2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tiyosemikarbazon), (H<sub>2</sub>L) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi

#### 2.4.1.1. 2,2'-[propan-1,3-diilbis(oksi)] dibenzaldehitin Sentezi (2)

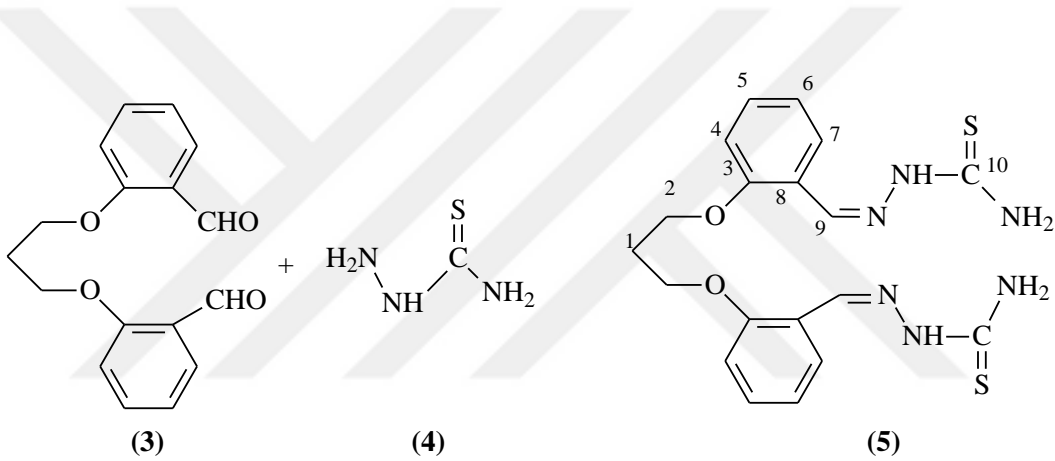
2,2'-[propan-1,3-diilbis(oksi)] dibenzaldehitin Sentezi (3) referans (Karaböcek, vd., 2013)'e göre sentezlendi. 3.2 g (20 mmol) taze hazırlanmış, potasyum 2-formilfenolat(2) ve 2 g (10 mmol) 1,3-dibrompropan(1) dimetil formamit(DMF) de çözüldü. 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra karışım 50 mL buzlu-suya döküldü. Çöken madde süzüldü. Ele geçen katı madde etil alkolde sıcakta çözülerek 1 g aktif kömür ilave edilerek 30 dk kaynatıldı ve süzüldü, sonra oda sıcaklığında kristallendirildi. Bundan sonra beyaz katı madde süzülerek vakum desikatöründe P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu. E.n. 120°C, olan madde %80 verimle elde edildi. IR (KBr disk.):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  titreşim bandı 1682 cm<sup>-1</sup> de  $\nu(\text{C}-\text{O})$  titreşim bandı 1240 cm<sup>-1</sup> de gözlemlendi. <sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>)/ppm  $\delta$ : 10.50 (s, 2H, CHO), 7.0–7.85 (m, 8H, aril), 4.33 (t, 4H, C-OCH<sub>2</sub>), and 2.44 (p, 2H, -CH<sub>2</sub>-). Kütle: (ESI)  $m/z = 284$  M+. Elementel Anal.( C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>.) Hesaplanan. (%): C, 72.90; H, 5.82. Bulunan (%): C, 72.70; H, 5.8.



#### 2.4.1.2. 2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tiyosemikarbazon), (H<sub>2</sub>L) Sentezi (5)

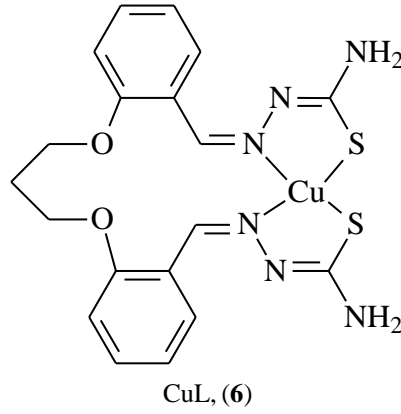
2.84 g (10 mmol) dialdehit (3) ve 1.82 g (20 mmol) tiyosemikarbazit 25 mL etanolde (EtOH) çözülerek 10 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bundan sonra karışım 50 mL soğuk suya ilâve edildi ve çöken katı madde cam krozedden süzüldü. Ele geçen ham katı

madde etil alkolde sıcakta çözülerek 1 g aktif kömür ilave edilerek 30 dk kaynatıldı ve süzüldü, sonra oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. Bundan sonra amorf halde çöken beyaz katı madde süzülerek vakum desikatöründe P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu. E.n. 233°C olan ligand (H<sub>2</sub>L). %75 verimle elde edildi. IR (KBr disk.):  $\nu(=N-H)$  titreşim bandı 3419 cm<sup>-1</sup> de,  $\nu(NH_2)$  titreşim bandı dublet olarak 3275-3158 cm<sup>-1</sup> de,  $\nu(C=N)$  titreşim bandı 1597 cm<sup>-1</sup> de ve  $\nu(C-O)$  titreşim bandı ise 1245 cm<sup>-1</sup> de gözlemlendi. <sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)/ppm  $\delta$ : 11.37 (s, 2H, =N-H), 8.47 (s, 2H, N=CH), 7.88-8.07 (d, 4H, NH<sub>2</sub>), 6.91-8.1 (m, 8H, aril), 4.24 (t, 4H, -OCH<sub>2</sub>), and 2.48 (p, 2H, -CH<sub>2</sub>-). Kütle: (ESI)  $m/z = 430.10 M^+$ . Elementel analiz (C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) (%): Hesaplanan: C, 53.0; H, 5.2; N, 19.5. Bulunan: C, 52.9; H, 5.3; N, 19.6.



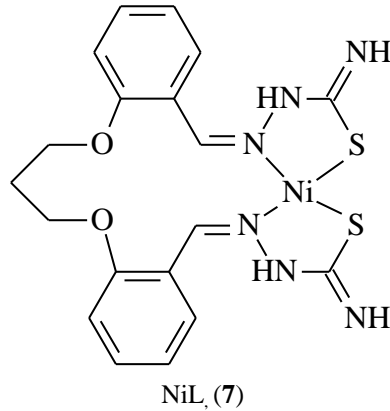
#### 2.4.1.3. 2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tiyosemikarbazon), (H<sub>2</sub>L) ile Bakır(II) Kompleksinin Sentezi (6)

2.15 g (5 mmol) 2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tiyosemikarbazon), (H<sub>2</sub>L) 10 mL dimetil formamitte (DMF) çözüldü ve üzerine 20 mL EtOH da çözünen 0.85 g (5mmol) CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O çözeltisi damla damla ilave edildi ve karışım 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 5 saat sonunda reaksiyonun sonlandığı tespit edildi. Bu süre sonunda sıcak karışıma damla damla 1 mL sıcak su damlatıldı ve karışım kristallenmeye bırakıldı. Sonra çöken yeşilimsi-kahve renkli katı cam krozedden süzüldü, daha sonra sırası ile H<sub>2</sub>O, EtOH ve Et<sub>2</sub>O ile yıkandı ve vakum desikatöründe P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu. 300°C< E.n. olan Cu(II) kompleksi %65 verimle elde edildi. Elementel analiz (C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>CuN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) Hesaplanan (%): C, 40.38; H, 3.90; N, 14.90; Cu, 11.25. Bulunan: C, 40.32; H, 3.70; N, 15.15; Cu, 11.0. Kütle (ESI):  $m/z = 492.15 M^+$ .



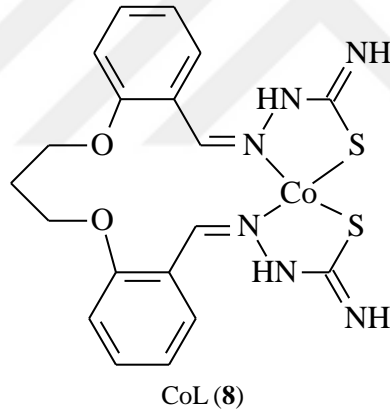
#### 2.4.1.4. 2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tiyosemikarbazon), (H<sub>2</sub>L) ile Nikel(II) Kompleksinin Sentezi (7)

2.15 g (5 mmol) 2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tiyosemikarbazon), (H<sub>2</sub>L) 10 mL dimetil formamitte (DMF) çözüldü ve üzerine 20 mL EtOH da çözünen 1.20 g (5mmol) NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltisi damla damla ilave edildi ve karışım 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 6 saat sonunda reaksiyonun sonlandığı tespit edildi. Bu süre sonunda sıcak karışıma damla damla 1 mL sıcak su damlatıldı ve karışım kristallenmeye bırakıldı. Sonra çöken açık kırmızı renkli katı cam krozedden süzüldü, daha sonra sırası ile H<sub>2</sub>O, EtOH ve Et<sub>2</sub>O ile yıkandı ve vakum desikatöründe P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu. 300 °C < E.n. olan Ni(II) kompleksi %60 verimle elde edildi. Elementel analiz (C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>NiN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Hesaplanan (%): C, 40.75; H, 3.95; N, 15.0; Ni, 10.50. Bulunan: C, 40.90; H, 4.15; N, 14.65; Ni, 10.75. Kütle (ESI): *m/z* = 488.15 M<sup>+</sup>.



#### 2.4.1.5. 2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tiyosemikarbazon), (H<sub>2</sub>L) ile Kobalt(II) Kompleksinin Sentezi (8)

2.15 g (5 mmol) 2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tiyosemikarbazon), (H<sub>2</sub>L) 10 mL dimetil formamitte (DMF) çözüldü ve üzerine 20 mL EtOH da çözünen 1.20 g (5mmol) NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltisi damla damla ilâve edildi ve karışım 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 5 saat sonunda reaksiyonun sonlandığı tespit edildi. Bu süre sonunda sıcak karışıma damla damla 1 mL sıcak su damlatıldı ve karışım kristallenmeye bırakıldı. Sonra çöken kahve renkli katı cam krozeden süzüldü, daha sonra sırası ile H<sub>2</sub>O, EtOH ve Et<sub>2</sub>O ile yıkandı ve vakum desikatöründe P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu. 300 °C < E.n. olan Co(II) kompleksi %80 verimle elde edildi. Elementel analiz (C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>CoN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Hesaplanan (%): C, 40.72; H, 3.96; N, 15.0; Co, 10.52. Bulunan: C, 40.56; H, 4.0; N, 15.30; Co, 10.8. Kütle (ESI):  $m/z = 487.46 M^+$ .



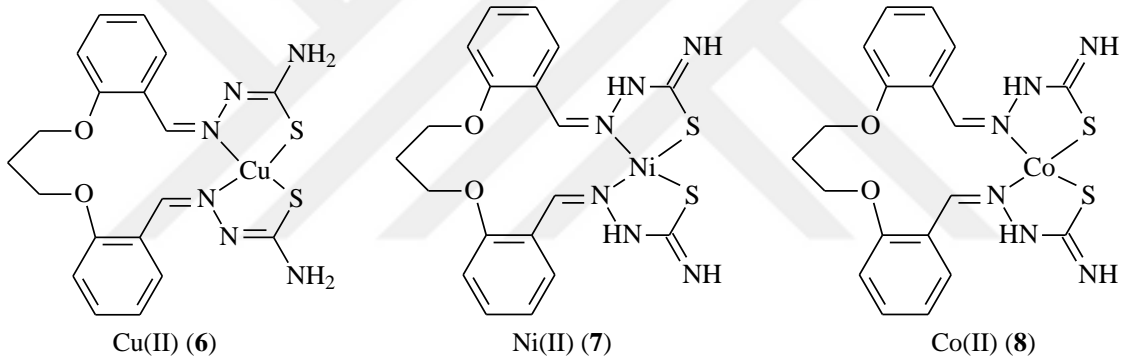


### 3. BULGULAR

#### 3.1. 2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tiyosemikarbazon), (H<sub>2</sub>L) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi

2,2'-[propan-1,3-diilbis(oksi)] dibenzaldehit(3) ve tiyosemikarbazitin (4) etanoldeki reaksiyonu ile 2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tiyosemikarbazon), (H<sub>2</sub>L) sentezlendi. Spektroskopik ve fiziksel sonuçlar önerilen yapıyı desteklemektedir.

2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tiyosemikarbazon), (H<sub>2</sub>L) ligandının bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) kompleksleri (6, 7, 8) hazırlandı. Bu ligandın ve komplekslerinin spektroskopik verileri Tablo 1, 2, 3 ve 4'de verilmiştir.



Tablo 1. 2,2'-(propenilendioksi)dibenzaldehit bis(tiyosemikarbazon), (H<sub>2</sub>L) <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri (TMS /DMSO-d<sub>6</sub>) (δ/p.p.m.)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	-NH	-NH <sub>2</sub>
<sup>13</sup> C	27.1	39.2	138.8	126.4	122.7	121.1	112.9	131.8	157.4	178.1	-	
<sup>1</sup> H	2.48	4.24	1,98		6.91-8.1				11.37		8.5	7.88-8.07

Tablo 2. Ligand ve metal komplekslerinin karakteristik IR bandları (cm<sup>-1</sup>)

Bileşik	v(=N-H)	v(-NH <sub>2</sub> )	v(C=N)	v(C=S)
H <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	3157	(d) 3419-3274	1597	1043
CuH <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	-	(d) 3441-3337	1660, 1600	-
NiH <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	3160	(d) 3437-3384 (d) 3312-3260	1667, 1588	1046
CoH <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	3161	(d) 3438-3385 (d) 3314-3262	1666	1043

Tablo 3. Ligand ve metal komplekslerinin fiziksel verileri

Bileşik	Empirik formül	Renk	Verim	MS(m/z)	$\mu_{ef}^a$
H <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	beyaz	75	430	-
CuH <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	yeşil- kahverengi	70	492	1.76
NiH <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> NiN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	mat kırmızı	61	488	2.80
CoH <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	kahverengi	80	487	4.34

Tablo 4. Ligand ve metal komplekslerinin elektronik geçişleri, ( $\lambda_{max}$  in nm)

Bileşik	$\pi-\pi^*$	n- $\pi^*$	d-d bant
H <sub>2</sub> L	280	320	-
CuH <sub>2</sub> L	290	321	480
NiH <sub>2</sub> L	298	356	540
CoH <sub>2</sub> L	292	363	675, 660, 645, 600

Metal atom başına 297 K'de (B.M.). UV/Vis spektrumu DMF'de alınmıştır.

## 4. TARTIŞMA

### 4.1. 2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tiyosemikarbazon), (H<sub>2</sub>L) Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi

2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tiyosemikarbazon)'un yapısı ile ilgili Tablo 1, 2, 3 ve 4'de <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR, manyetik moment ve UV-Vis spektroskopik değerleri verilmiştir. Ligandın önerilen yapısındaki N<sub>6</sub>S<sub>2</sub> donör seti mevcuttur. Bu donör atom grubu metal iyonları ile bire bir oranında kompleks oluşturmaya elverişlidir. Mevcut ligandın mononükleer Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri hazırlanarak yapılar spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

Ligandın DMSO-d<sub>6</sub> çözeltisi ile alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda gözlenen rezonans değerleri Tablo 1'de verilmiştir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 2.48 (2H) ppm'de gözlenen multipllet CH<sub>2</sub>-1 protonlarına, 4.24 (4H) ppm'deki triplet OCH<sub>2</sub>-2 protonlarına, 6.91-8.1(8H) ppm'de gözlenen multipllet aromatik halka protonlarına ve 7.88-8.07 (4H) ppm' de gözlenen dublet yayvan singletler -NH<sub>2</sub> ve 8.5 (2H) ppm'de gözlenen singlet -NH protonlarına ve 11.37 ppm de gözlenen singlet'in HC=N protonlarına ait olduğuna yorumlandı. 2,2'-(propenilendioksi) dibenzaldehit bis(tiyosemikarbazon)'un DMSO-d<sub>6</sub> çözeltisi ile alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrum(şekil 1-3) verileri önerilen yapının doğruluğunu açıkça göstermektedir. Ayrıca 7.88 ve 11.37 ppm'deki sinyal D<sub>2</sub>O ilave edildikten sonra döteryum ile yer değiştirdiğinden gözlenemedi. Bu durum ise döteryum ile yer değiştirebilen -NH protonlarının varlığını doğrulamaktadır.

<sup>1</sup>H-NMR spektrumlarındaki sinyallerin integral değerleri de incelendiğinde beklenen proton dağılımları gözlenmektedir. 2.48 ppm'deki sinyal 2H'a, 4.24 ppm'deki sinyal 4H'a, 6.91-8.1 ppm'deki sinyal 8H'a, 7.88-8.07 ppm'deki sinyal 4H'a ve 11.37 ppm'deki sinyal ise 2H'a karşılık gelmektedir.

<sup>13</sup>C-NMR spektrumunda 10 adet sinyal gözlenmiştir ki bu da yapı için beklenen bir durumdur. Bu sonuçlarda yapıyı doğrulamakta olup <sup>13</sup>C-NMR rezonans değerleri 27.1 C-1, 39.2 C-2, 138.8 C-3, 126.4 C-4, 122.7 C-5, 121.1 C-6, 112.9 C-7, 131.8 C-8, C-9 C-9 ve 178.1 C-10 karbonlarının varlığını göstermektedir (Şekil 4).

Kütle spektrumunda ligandın m/z 430 M<sup>+</sup> sinyali gözlenmiştir. Bu sinyal değerleri de moleküler iyonun ve ligandın oluştuğunu göstermektedir. (m/z, ESI) 492 M<sup>+</sup> sinyali

mononükleer Cu(II), kompleksinin yapısını doğrulamaktadır. Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin kütle spektrumlarında gözlenen 487 M<sup>+</sup> deki moleküler iyon pikleri, Ni(II) ve Co(II) kompleksleri için önerilen yapı ile uyumlu gözükmektedir.

IR spektrumlarında gözlenen titreşim frekanslarında önerilen yapıların doğruluğunu destekler niteliktedir. Ligandın IR spektrumundaki 3419-3274 cm<sup>-1</sup> deki dublet  $\nu(-NH_2)$ , 3157 cm<sup>-1</sup> de  $\nu(-NH)$ , 1597 cm<sup>-1</sup> de gözlenen  $\nu(C=N)$  grubunun ve 1043 cm<sup>-1</sup> de gözlenen titreşim bandı ise  $\nu(C=S)$  grubunun varlığını doğrulamaktadır. Mononükleer Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal komplekslerinin IR spektrumlarındaki  $\nu(=N-H)$ ,  $\nu(-NH_2)$ ,  $\nu(C=N)$ ,  $\nu(C=S)$ , karakteristik titreşim bandlarının frekanslarında 5-60 cm<sup>-1</sup>'lik daha düşük veya daha yüksek frekanslara kayması komplekslerin oluştuğunu gösterir (Karaböcek, vd., 2006; Karaböcek, vd., 2009; Karaböcek, vd., 2013).

Oda sıcaklığında bulunan bütün kompleksler için manyetik moment ölçümleri yapılmış ve elde edilen değerler Tablo 3'de verilmiştir. Mononükleer Cu(II) kompleksi için manyetik moment teorik olarak 1.73 B.M. iken yapılan ölçümler sonucunda 1.76 B.M. bulunması bu kompleksin normal manyetik moment oluşturduğunu ve bu değer çiftleşmemiş tek spinli d<sup>9</sup> sistemine ait Cu(II) iyonuna ait olduğunu ve yapının kare düzlem olduğuna yorumlandı. Ni(II) kompleksi için bulunan 2.80 B.M.'luk değer d<sup>8</sup> sisteminin varlığını ve çiftleşmemiş iki spinin olduğunu doğrular. Bu sonuç Ni(II) kompleksinin oluştuğuna yorumlandı. Co(II) kompleksi için bulunan 4.34 B.M.'luk katı hal manyetik moment değeri çiftleşmemiş üç elektrona karşılık gelmektedir ki, bu durumda Co(II) kompleksinin tetrahedral yapıda olduğuna yorumlandı (Golcuk, vd., 2003; Holm ve Cotton, 1960; Allan, vd., 1964).

Ligand ve komplekslerin UV-Vis spektrumları DMF'de alındı. Absorbsiyon bantları Tablo 4'de verilmiştir. Ligand ve bunun Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin UV-Vis spektrumlarının 280-300 nm de gözlenen absorbanlar  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden, 320-360 nm de gözlenen absorbanlar  $n-\pi^*$  geçişlerine yorumlandı. Cu(II) kompleksinin UV-Vis spektrumunda gözlenen 480 nm d-d geçişi Cu(II) iyonunun çevresinin kare düzlem geometriye sahip olduğuna yorumlandı (Jeragh, vd., 2015). Ni(II) kompleksinin elektronik geçiş spektrumunda yalnızca tek bir yayvan pik gözlenmiş olup, bu durum metal atomu çevresinde bozunmuş karedüzlem veya tetrahedral arasında bir geometri oluştuğuna yorumlanmıştır (Amer, vd., 2013; El-Asmy, vd., 2015). Co(II) kompleksinin UV-Vis spektrumunda 675, 660, 645 ve 600 nm geçişler gözlenmiş olup, bu bandlardan 675 nm' deki geçiş izinli olup,  $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$  geçişine karşılık gelmektedir. 660, 645 ve 600

nm'deki diğer bandlar ise sırası ile  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$ ,  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_1(G)$  ve  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_2(G)$  yasaklı geçişlerine karşılık gelmektedir. Co(II) kompleksi için gözlenen bu değerler geometrinin tetrahedral olduğuna yorumlandı (Bardakçı, vd., 2015). Bu sonuçlar ile H<sub>2</sub>L'nin ve Cu(II) ve Ni(II) Co(II) iyonlarının H<sub>2</sub>L ile yaptığı komplekslerin önerilen yapıları, yapılan spektroskopik çalışmalar ile uyduğu gözlenmektedir.



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen ligand ve bu ligandın mononükleer Cu(II), Ni(II) Co(II) kompleksleri hazırlanmış ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Son yıllarda biyolojik moleküllerin aktif bölgelerine benzer metal iyonları içeren model bileşiklerin sentezi ve yapı aydınlatılması üzerine çalışmalar ilgi çekmektedir. Bu nedenle detaylı olarak bakır proteinleri olan hemosiyanin ve tirozinaz gibi oksijen taşınmasında ve tirosinin oksidasyonu için O<sub>2</sub> 'i aktive etmedeki rolü araştırılmış. Dolayısı ile oksijen taşıyan proteinlere model olabilecek veya yerine geçebilecek mimik bakır komplekslerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Lineer ligandlarla hazırlanan birçok dinükleer kompleksin oksijen taşınması gibi fonksiyonları araştırılmıştır. Homodinükleer bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonuna da özel bir ilgi gösterilmiştir. (Chand vd., 2000). Bu kompleksler sadece bir enzim model bileşiği değil aynı zamanda moleküler mıknatıs özelliğe de sahip olduğu belirlenmiştir.

Bazı redoks aktif bakır komplekslerinin nükleik asitler üzerine etkileri incelenmektedir. Bu nükleaz model bileşikler fizyolojik ortamlarda metalin de görev aldığı bir işlem ile DNA'nın kesilmesini sağlar. Bu bileşiklerin aktiviteleri DNA ile zayıf veya kuvvetli etkileşimlerine bağlıdır. Bu konuda en etkili olan bis-(1,10-fenantrolin)-bakır iyon kompleksi DNA sarmalında gevşemeyi sağlayan ilk koordinasyon bileşiğidir. Ayrıca 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 ve von Hippel, 2000). Günümüzde platin komplekslerinin 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 nedenle nükleik asitlerle etkileşen ve DNA zincirlerini kesen yeni metal komplekslerinin geliştirilmesi ve DNA ile olan etkileşim mekanizmalarının anlaşılmasının bu komplekslerin moleküler biyoloji, farmakoloji ve gen terapisi gibi farklı amaçlar için kullanımını sağlayacağı bilinmektedir (McGhee ve Von Hippel, 2000).

Diğer bir metaloenzim sınıfını da süperoksit dismutazlar (SOD) oluşturur. Bu enzimler biyolojik sistemlerde kendi kendine ve enzimatik oksidasyonlar ile meydana gelen süperoksit radikallerini katalitik olarak temizleme görevini yaparlar. Süperoksit radikal anyonu genelde tahrip edici hastalıklara, kansere ve yaşlanmaya neden olan birçok

biyolojik sistemde bulunan toksik bir türdür. Oksijen toksitesine karşı bir koruma sağladığı için bu enzimler solunum hücrelerinin hayatta kalması için gereklidir ve solunum yapan organizmalarda yaygın olarak bulunurlar. Oksijenli solunum yapan organizmalarda süperoksit radikalının hidrojen peroksit'e dönüşümünü katalizleyen SOD enzimleri aktif merkezinde Fe, Mn veya Cu/Zn gibi geçiş metalleri bulunur. Biyolojik moleküller ile etkileşim sonucu nükleik asitler üzerinde gerçekleşen yapısal değişimlerin belirlenmesi protein-DNA komplekslerinin biyolojik fonksiyonlarının ve mekanizmalarının aydınlatılması açısından önem arz etmektedir.

Bu çalışmada tasarlanan ve sentezlenen spektroskopik yöntemlerle yapısı belirlenen 2,2'-(propenilendioksi)dibenzaldehit bis(tiyosemikarbazon), ( $H_2L$ ) ligandının Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri hazırlanmış yapıları spektrofotometrik yöntemler ile aydınlatılmıştır. Ancak sentezlenen bu bileşiklerin herhangi bir biyokimyasal fonksiyona sahip olup olmadığı detaylı biyokimyasal çalışmalar sonucunda ortaya konulabilir. Yapılar ile ilgili elde edilen bilgiler spekülatif model olabileceklerini desteklemektedir. Dolayısıyla, bu türden çeşitli metal merkezleri bulunan model bileşiklerin sentezi ve herhangi bir biyolojik fonksiyonu yerine getirebilmeleri, hem yapısı tam olarak bilinmeyen yapıların aydınlatılması ve hem de benzer aktif bölgelerin fonksiyonlarının ortaya konulması açısından son derece önemlidir. Dolayısıyla sentezlenen metal bileşiklerinin çeşitli endüstriyel alanlarda ve tıp alanında kullanılabilir hale getirilmesi durumunda ülkemize sağlayacağı ekonomik ve bilimsel katkılar mümkündür.

## 6. KAYNAKLAR

- Amer, S., El-Wakiel, N. ve El-Ghamry, H., 2013. Synthesis, spectral, antitumor and antimicrobial studies on Cu(II) complexes of purine and triazole Schiff base derivatives, J Mol Strut., 1049, 326335.
- 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.
- Allan, J.R., Brown, D.H., Nuttall, R.H. ve Sharp, D.W.A., 1964. The thermal decomposition of metal complexes-III: The decomposition of some pyridine and substituted-pyridine complexes of cobalt(II) halides, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1895–1902.
- 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.
- Tayyibe Bardakçı, T., Altun, A., Kurtulus Golcuk, K. ve Kumru, M., 2015. Synthesis, structural, spectral (FT-IR, FT-Ra, and UVeVis), thermal, and density functional studies on p-methylaniline complexes of Mn(II), Co(II), and Ni(II) bromides, Journal of Molecular Structure, 1100, 475-485.
- 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.
- Canpolat, E. ve Kaya, M., 2005. The Synthesis, Characterization and Spectral Studies of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) Complexes with N,N-bis(2-[(2-methyl-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl]amino}butyl)N0,N0dihydroxyethanediimidamide, Journal of Coordination Chemistry, 10, 875–882.
- Chakravorty, A., 1974. Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, Coordination Chemistry Reviews, 13, 1–46.
- 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 Their Interaction with DNA and RNA, Inorg. Chim. Acta, 316, 71-78.
- Chattopadhyay, S., Bocelli, G., Cantoni, A. ve Ghosh, A., 2006. A Novel Copper(II) Complex with a Pendant Schiff Base: An Unprecedented Monodentate Bonding Mode of The Potentially Tridentate Ligand, Inorganic Chimica Acta, 359, 13, 4441-4446.



- Cotrell T. L., 1959. "The Strength of Chemical Bonds" 2 nd.Ed. London, Butter Worths.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.A. ve Bochmann, M., 1999. Advanced Inorganic Chemistry, U.S.A.
- Çetinkaya, B., 1993. Kavramlarla Anorganik Kimya, İnönü Üniversitesi Basımevi, Malatya.
- Data, D. ve Chakravorty A., 1983. First Example of a Discrete Copper (II, III) Mixed-Valence Complex: The Triangular Cu(III), Cu(II) 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.
- El-Asmy, A., Jeragh, B. ve Ali, M., 2015. Spectral, thermal, molecular modeling and biological studies on mono- and binuclear complexes derived from oxalo bis(2,3-butanedionehydrazone), Chem. Cent. Jour., 9:69 (The electronic version of this article is the complete one and can be found online at: <http://journal.chemistrycentral.com/content/9/1/69>).
- 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.
- 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.
- Forman, S.E., 1964. Synthesis of Oximes, Journal of Organic Chemistry, 29, 3323-3327.
- Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L. ve Minkin, V.I., 1992. Ligant 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 und Bemerkungen Zur Stabilität Der Azomethin Gruppe in Schiffischen Basen, 96, 2550.
- Golcuk, K., Altun, A. ve Kumru, M., 2003. Spectroscopic and thermal studies of Mn(II), Co(II) and Ni(II) bromide m-methylaniline complexes, J. Mol. Struct., 657, 385-393.
- 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.
- Gup, R., 2006. New Unsymmetricalvic-Dioxime Bearing Salicylaldehyde 4-Amino benzoyl hydrazone and Its Homo- and Heterotrinnuclear Complexes with Copper(II) and Nickel(II) Ions., Russian Journal of Coordination Chemistry, 32,2, 99–108.
- Gündüz, T., 1994. Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara.
- Gündüz, T., 1998. Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Gündüz, T., Kılıç, E., Atakol, O. ve Köseoğlu, F., 1989. Titration in non-aqueous media.Part 17. Potantionmetric Investigations of effects of several electron-donating and withdrawing substituent on basicity of azometine group of salicylideneanilinein nitrobenzene, Analsty, 114, 475.
- Hall, C. D., Sachsinger, N. ve Steed, W.J., 1980. Redox-active Schiff Base Ligands, Journal of Organometalic Chemistry, 561, 202-219.
- Havyalı, Z., Gündüz, N. ve Kılıç, Z., 2000. 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.
- Holm, R.H. ve Cotton, F.A., 1960. Magnetic investigations of spin-free cobaltous complexes. 2. Tetrahedral complexes, J. Chem. Phys., 32, 1168-1172.
- Hovey, R.J., O'Connell, J.J. ve Martell, A.E., 1959. Inner Complex Chelates. II. Analogs and Polar Substituted Analogs of Bisacetylacetonethylenediimine and its Metal Chelates, Journal of the American Chemical Society, 81,3189-3192.
- İspir, E., 2005. Si İçeren Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Jeragh, B., Ali, M.S. ve El-Asym, A.A. 2015. Synthesis, crystal structure, characterization and biological activity of 2,5-hexanedione bis(isonicotinylhydrazone) and N-(2,5-dimethyl-1H-pyrrol-1-yl)isonicotinamide complexes, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 150, 504-513.
- Jones, R. M., 2002. Uniting Experiment and Theory: The Development and Application of Theoretical Molecular Models to Nickel(II) tris(oxime)amine Complexes, Doktora Tezi, The Ohio State University, Ohio.

- 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., Küçükdumlu, A., Ekmekcioğlu, P. ve Karaböcek, S., 2009. Synthesis and Structural Studies of 2,2'-[(2E,5E)-hexane-2,5-diylidenedi-nitrilo]-dibenzenethiol and 2-Hydroxybenzaldehyde (2E,5E)-hexane-2,5-diylidenehydrazone ligands and their Mononuclear Cu(II) and Ni(II) Complexes, Journal of Macromolecular Science, Part A, 46, 1007–1014.
- Karaböcek, N., Küçükdumlu, A. ve Karaböcek, S., 2006. Synthesis and Structural Studies of (2E,3E)-3-[(6-[(1E,2E)-2-(Hydroxyimino)-1-Methylpropylidene]Amino}Pyridin-2-yl)İmino]Butan-2-One Oxime, Ligand and Its Mono-, Di- and Trinuclear Copper(II) Complexes, Transition Metal Chemistry, 31, 938-942.
- Karaböcek, N., Ekmekcioglu, P., Muhsir, S. ve Karabocek, S., 2013. Synthesis and Biochemical Activity Studies of 2,2'-[propane-1,3-diylbis(oxy)]-2,2' bis-[(benzylideneamino)benzenethiol] Ligand and Its Mononuclear Copper(II), Nickel(II), and Cobalt(II) Complexes, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 43, 768-772.
- Krautıl, P. ve Robson, R., 1980. Complexes Of Binucleating Ligands 13 Soluble Complexes of a Ligand with a Bridging Thiophenoxide Component and Peripheral Normal-Octyl Substituents, Journal of Coordination Chemistry, 10, 7-12.
- Krygowski, T.M., Woźniak, K., Anulewicz, R., Pawlak, D., Kolodziejcki, W., Grech, E. ve Szady, A., 1997. Through-Resonance Ionic Hydrogen Bonding in 5-Nitro-N-salicylideneethylamine, Journal Physical Chemistry A, 101, 9399-9404.
- Kurtoğlu, M., 1999. Noniyonik Grup İçeren Yeni Oksim Bileşiklerinin Bu Bileşiklerin Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- 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 Bisacetylacetonediimino 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. Equilibriums 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., 2005. 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(Acetylaceton)-M-Phenylenediimine and Bis(Acetylaceton)-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.
- 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., 1984. 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.
- Purtaş, F., 2006. Suda Çözünebilir Yeni vic-Dioksim Ligandı ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, KSÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maraş.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E. ve Tsumaki, T., 1932. Thcylische orthokondensierte Nebenvaleanzringe, 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.
- Reddeilen, G., 1910. Die Katalytische Wirkungsweise des Zinchlorids bei der Kondensation Aromatischer Ketone mit Aminen, Chem. Ber., 43, 2476.
- 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.

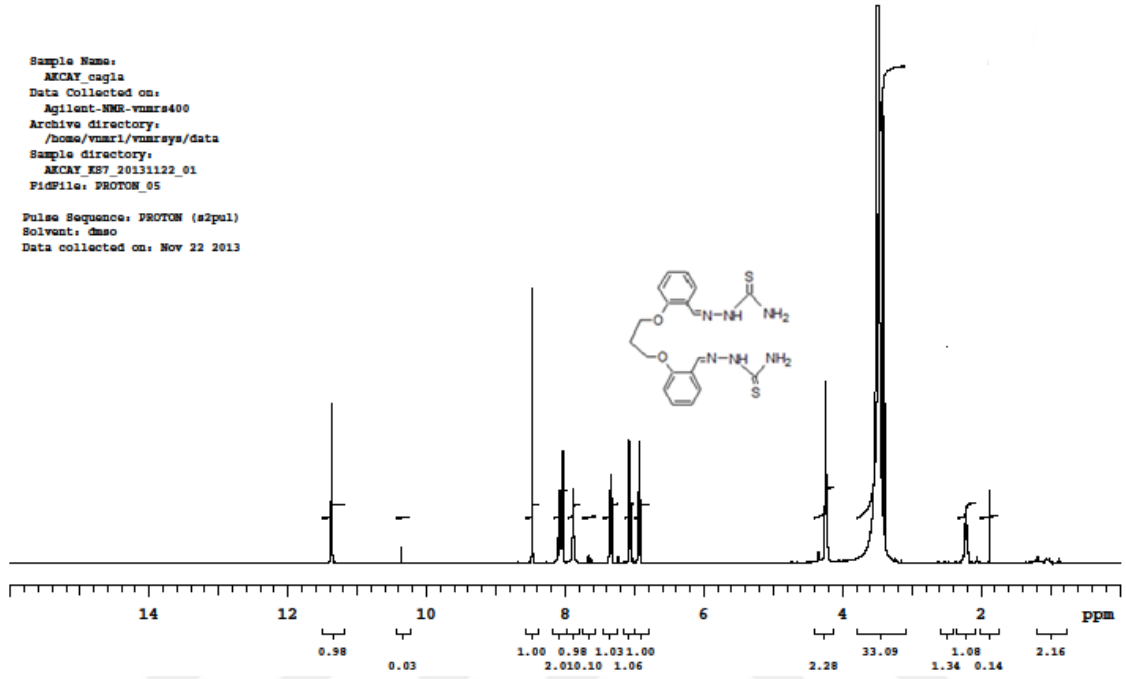
- Scovill, J.P., 1982. 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 3. Complexes with Transition-Metals as Antimalarial and Antlekeemic Agents, J. Med. Chem., 25, 10, 1261-1264.
- Serin, S., 1980. 1,3-difenil-2-thioksa-4,5-bis(hidroksimino 1,2,4,5-tetrahidroimidazol eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Transzisyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları, Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Simith, K., 1990. Regiospecific Synthesis of 1-Substitued 1.2.4-Triazoles by Reaction of 1.2.4-Triazole with Aldehydes, Chem. Lett., 3, 351-354.
- 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.
- Singh, D.P., 1986. Dinuclear Trivalent chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridged by Aromatic Diamines, Trans. Metal Chem., 11, 1, 23-26.
- Srivastava, T.N., Chauhan, A.K.S. ve Mehrotra, G.K., Indian Journal of Chemistry, 1983, 22, 712.
- Şahin, S., 2006. Bazı Fenilglioksimlerin Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Tarafder, M.T.H., 1986. Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands, Inorg. Chem., 25, 13, 2265-2268.
- Taylor, M.E. ve Fletcher, T.J., 1961. Derivatives of Fluorene XIII. Formation of 9-Arilimino Compounds in Presence of Boron Trifloride, J. Of Org. Chem, 26, 940.
- Tekeli, S., Kahya, E. ve Dosay, M., 2001. Bilim Tarihine Giriş, Nobel Basımevi, Ankara.
- Uyar, T., 1998. 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.
- Yakuphanoğlu, F. ve Sekerci, M., 2005. Determination of the Optical Constants of Co(II) Complex of Schiff Base Obtained from 1,8-Diaminonaphthalene Thin Film by Infrared Spectra, Journal of Molecular Structure, 751, 200-203.
- Yalçın, B., 1999. N,N'-Bis-(2-Hidroksibenzil) Etilendiaminlerin Bazı Metal Katyonları ile Verdikleri Komplekslerin Moleküler Oksijenle Etkilesimi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- 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.

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.

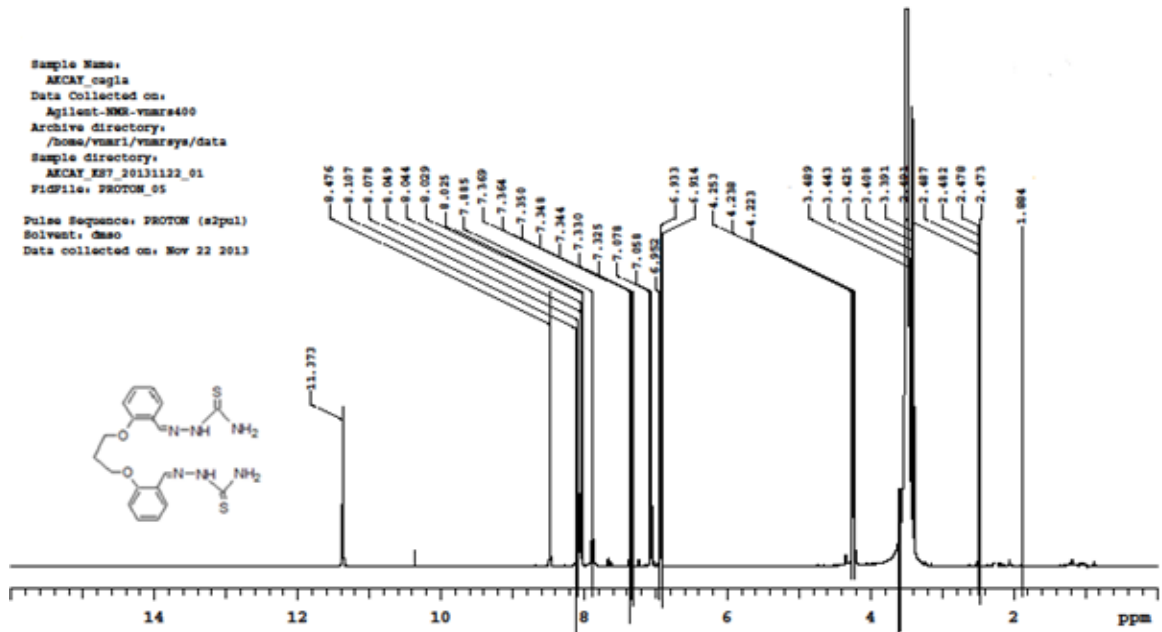
Zhang, L., Yuan, Y., Hu, A., Wang, J. ve Sun, J., 2001. Synthesis and Molecular Structure of a Novel Ferrocene-containing Macrocyclic Acyl Thiourea Derivative, Journal of Organometallic Chemistry, 637, 204–208.



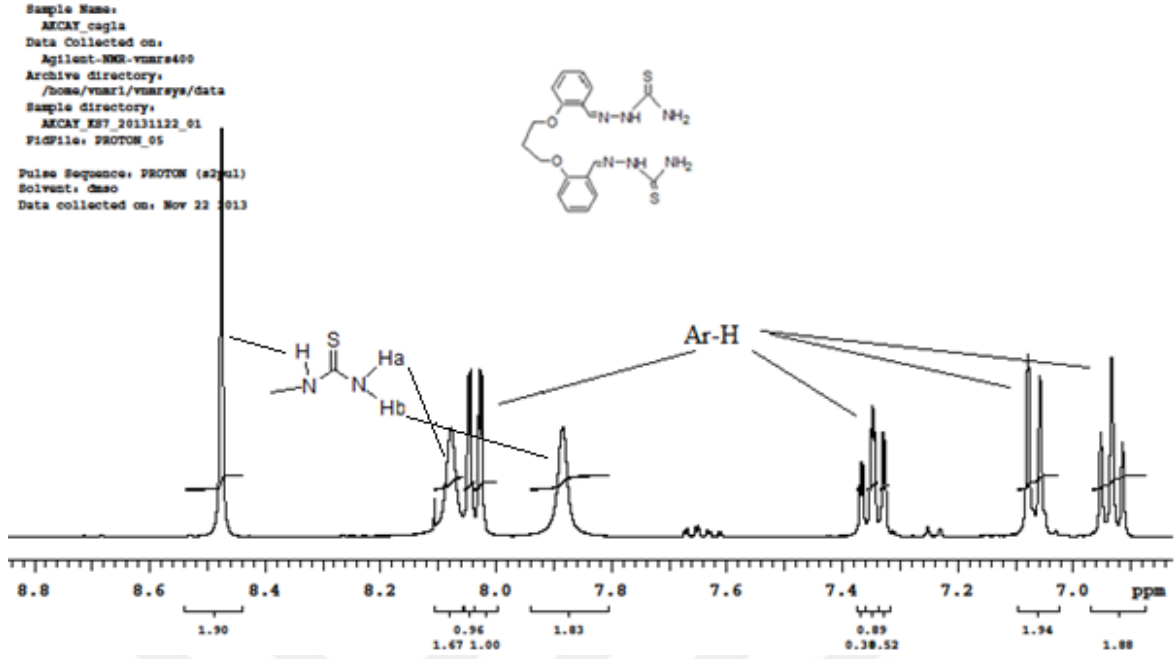
## 7.EKLER



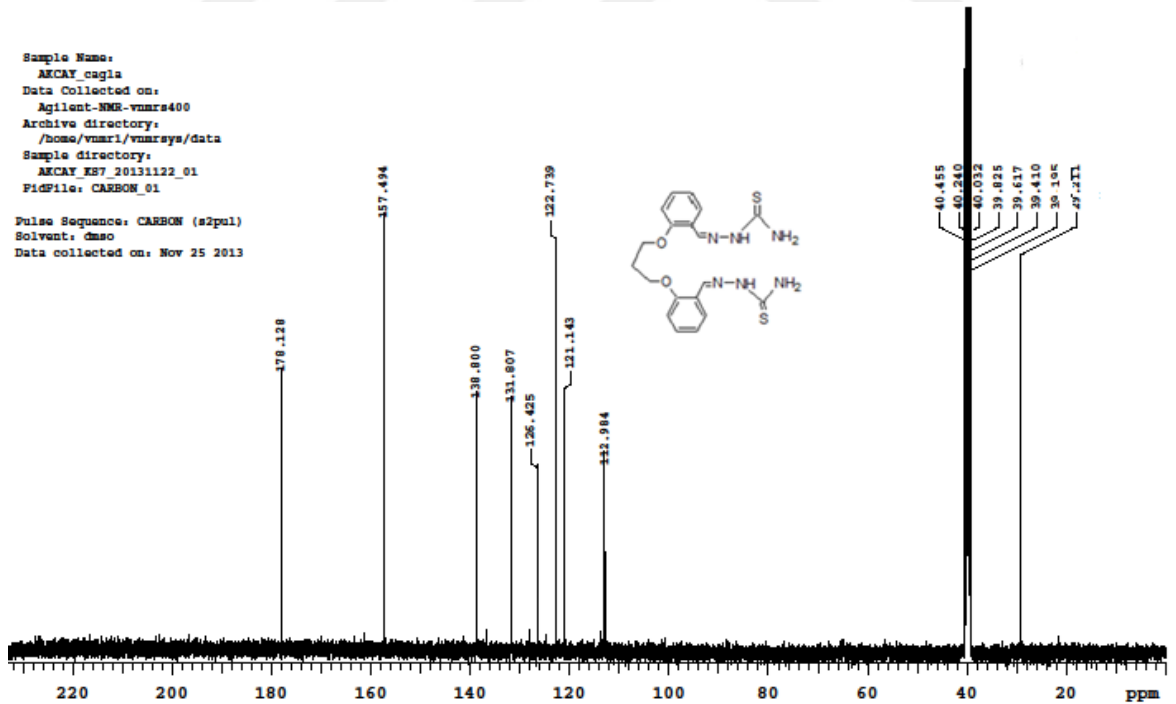
Ek Şekil 1 Ligandın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Ek Şekil 2. Ligandın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki kimyasal kaymalar

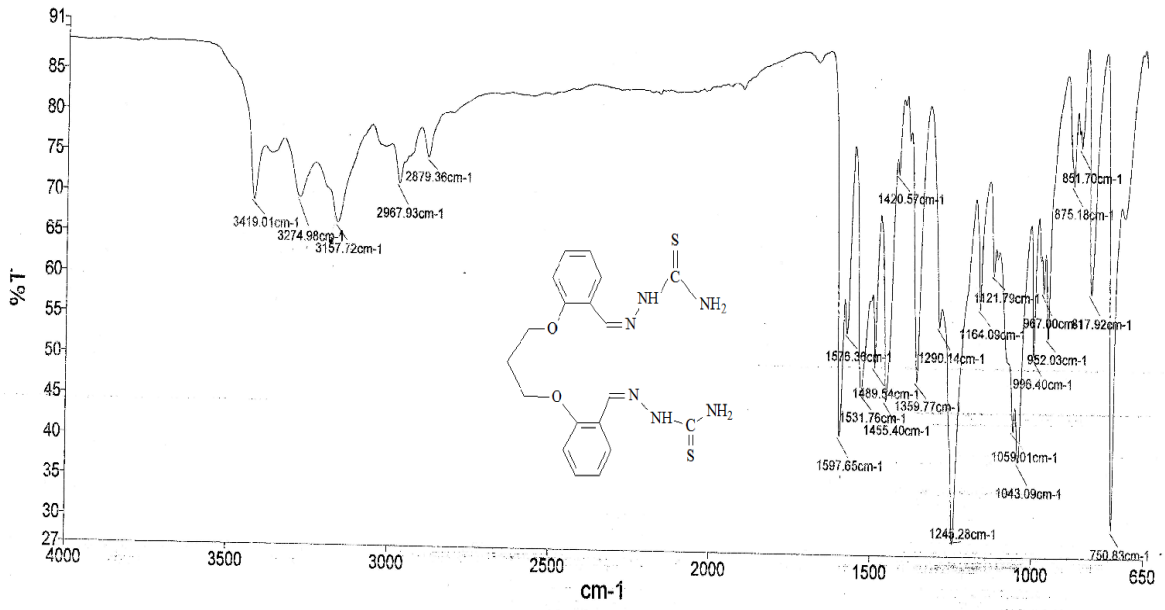


Ek Şekil 3. Ligandın aromatik protonları için  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunun genişletilmiş bölgesi

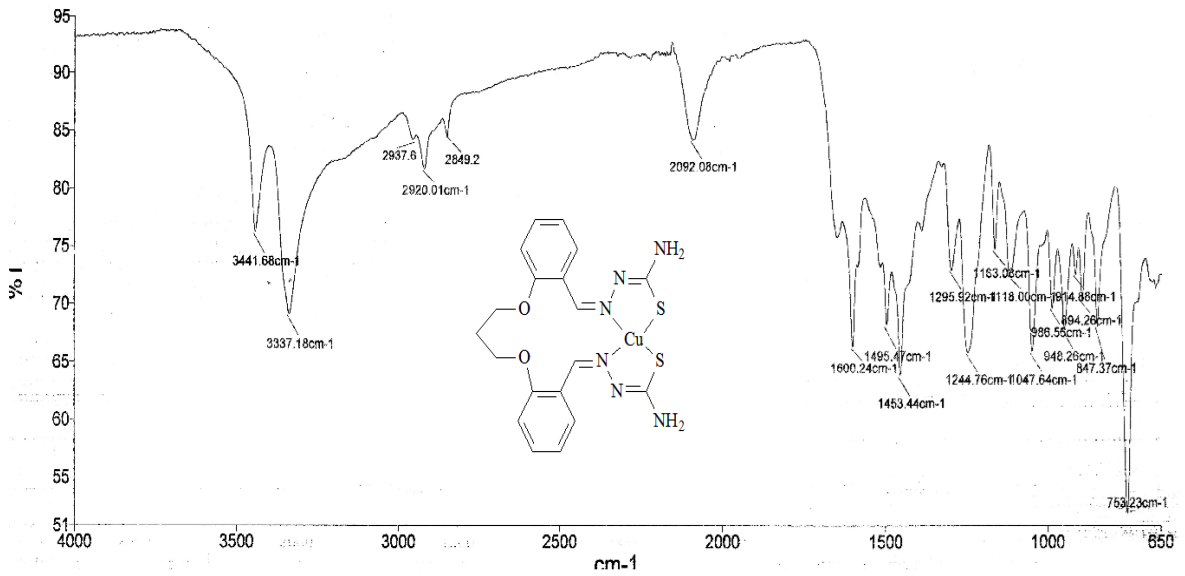


Şekil 4. Ligandın  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

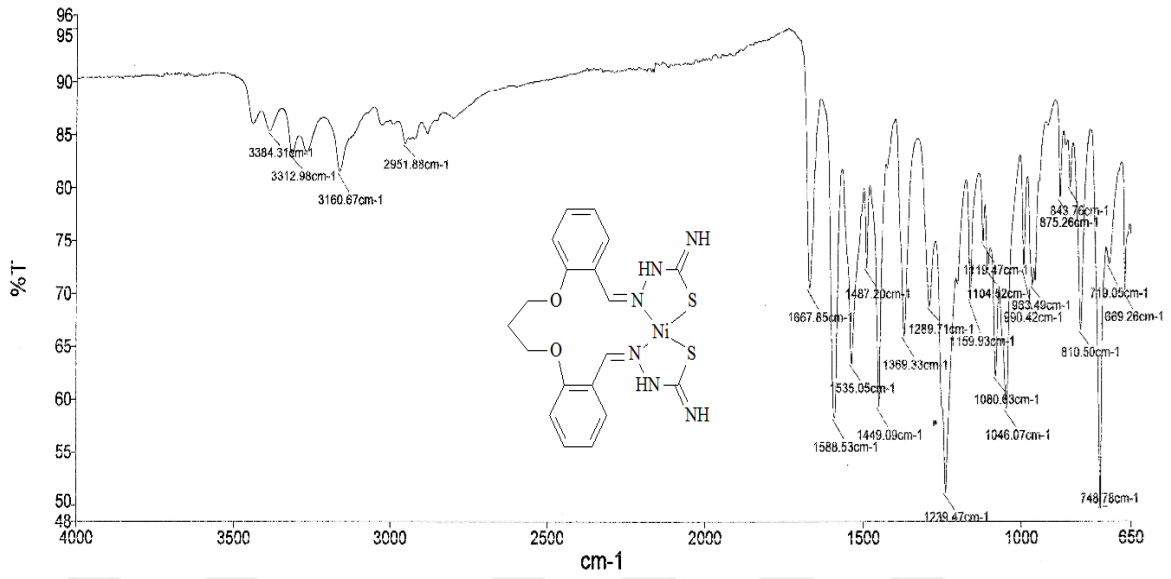




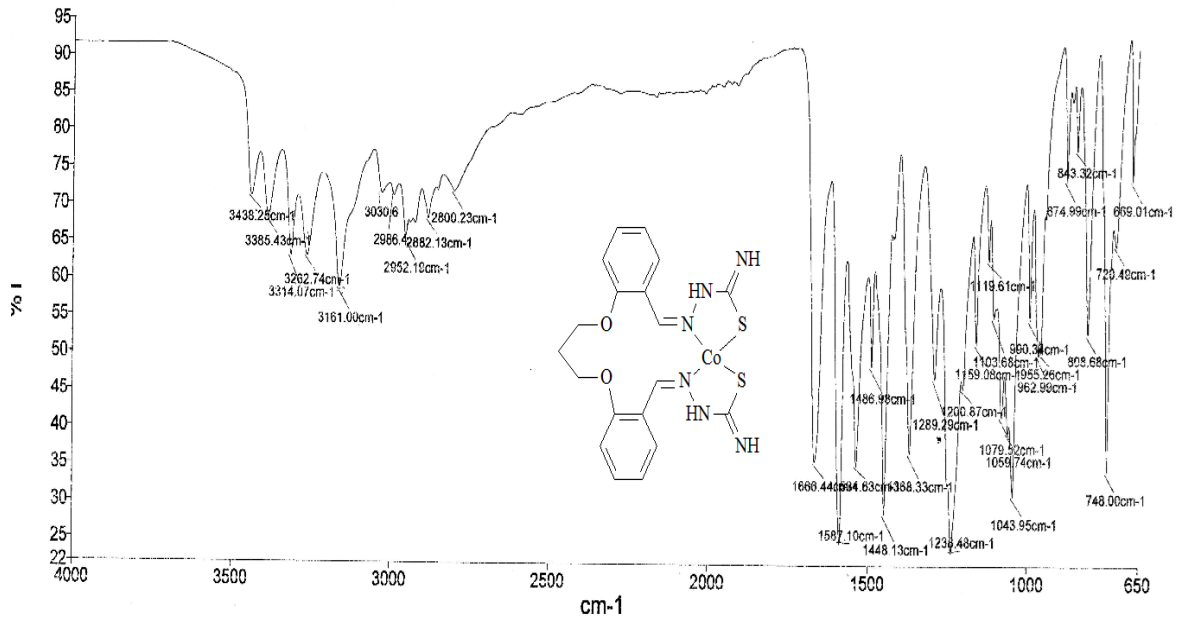
Şekil 5. Ligandın IR spektrumu



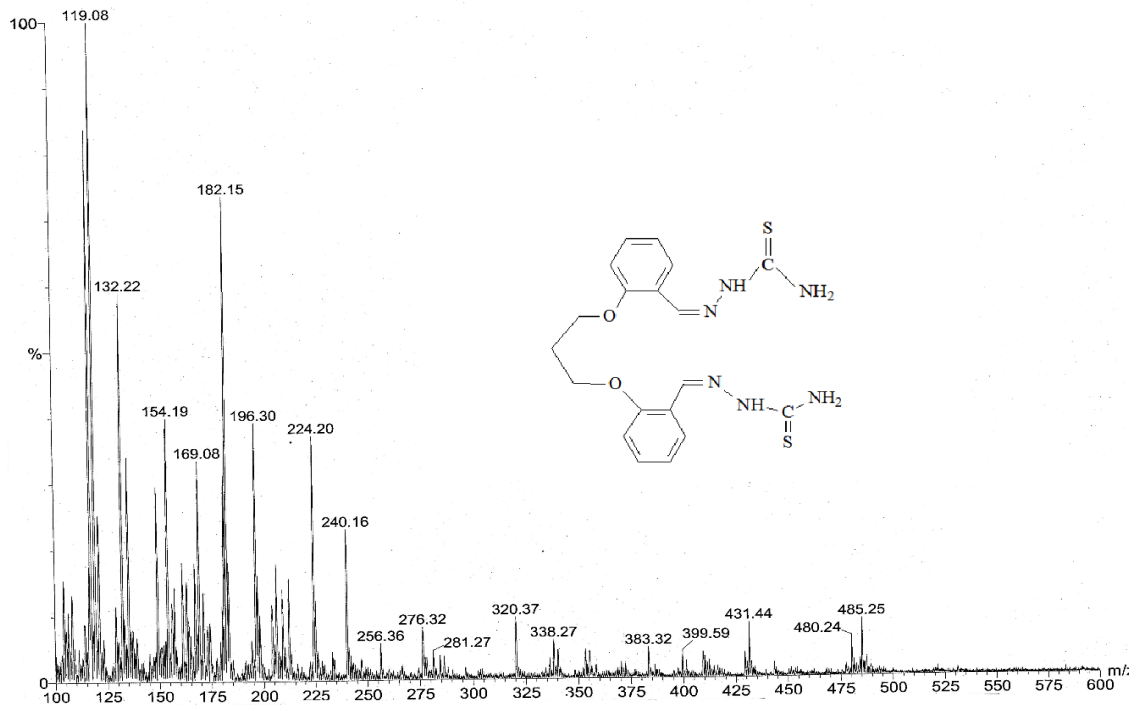
Şekil 6. Cu(II) kompleksinin IR spektrumu



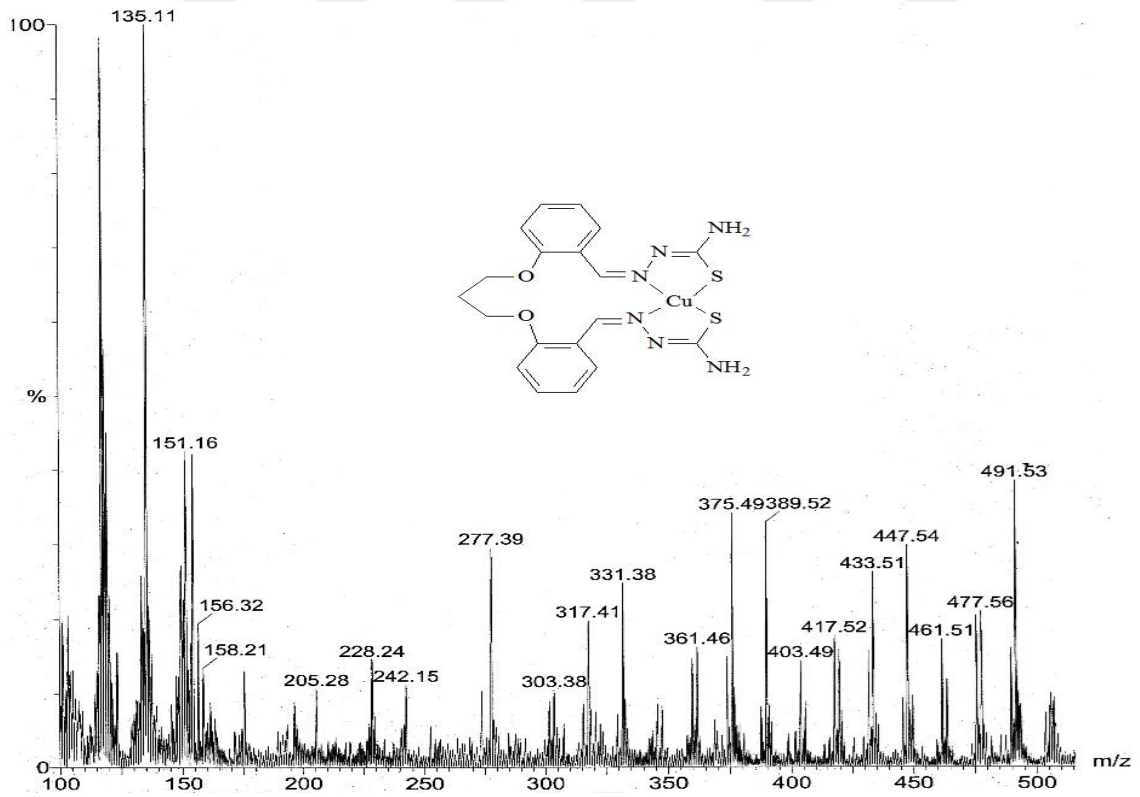
Şekil 7. Ni(II) kompleksinin IR spektrumu



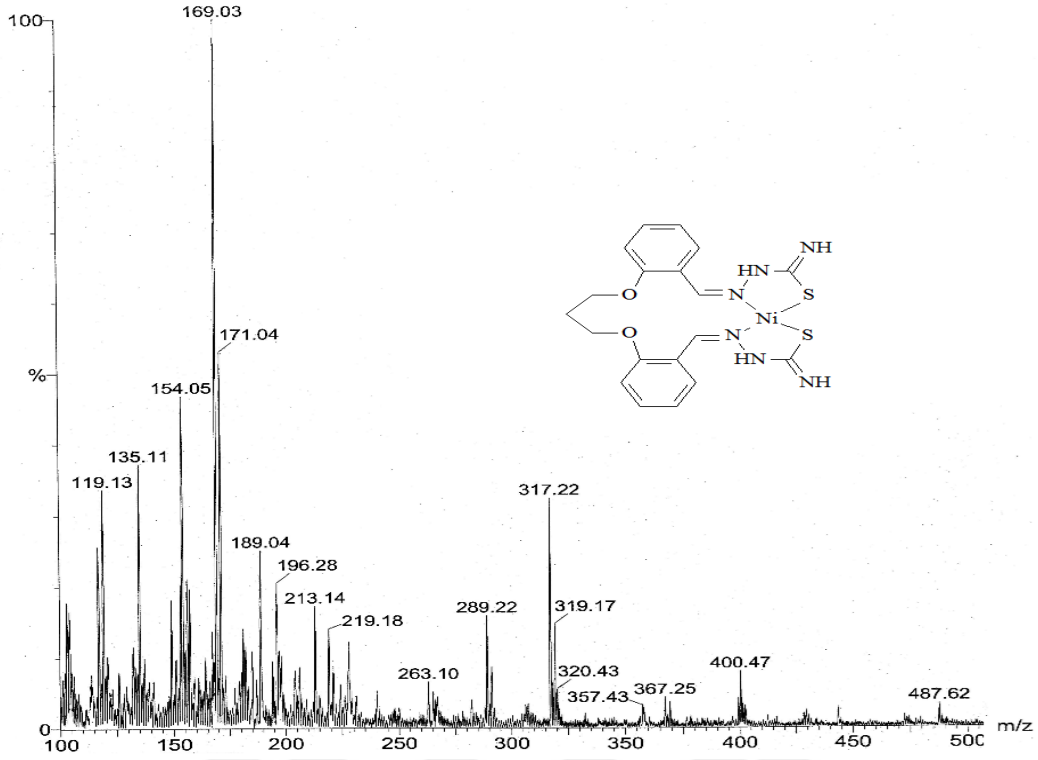
Şekil 8. Co(II) kompleksinin IR spektrumu



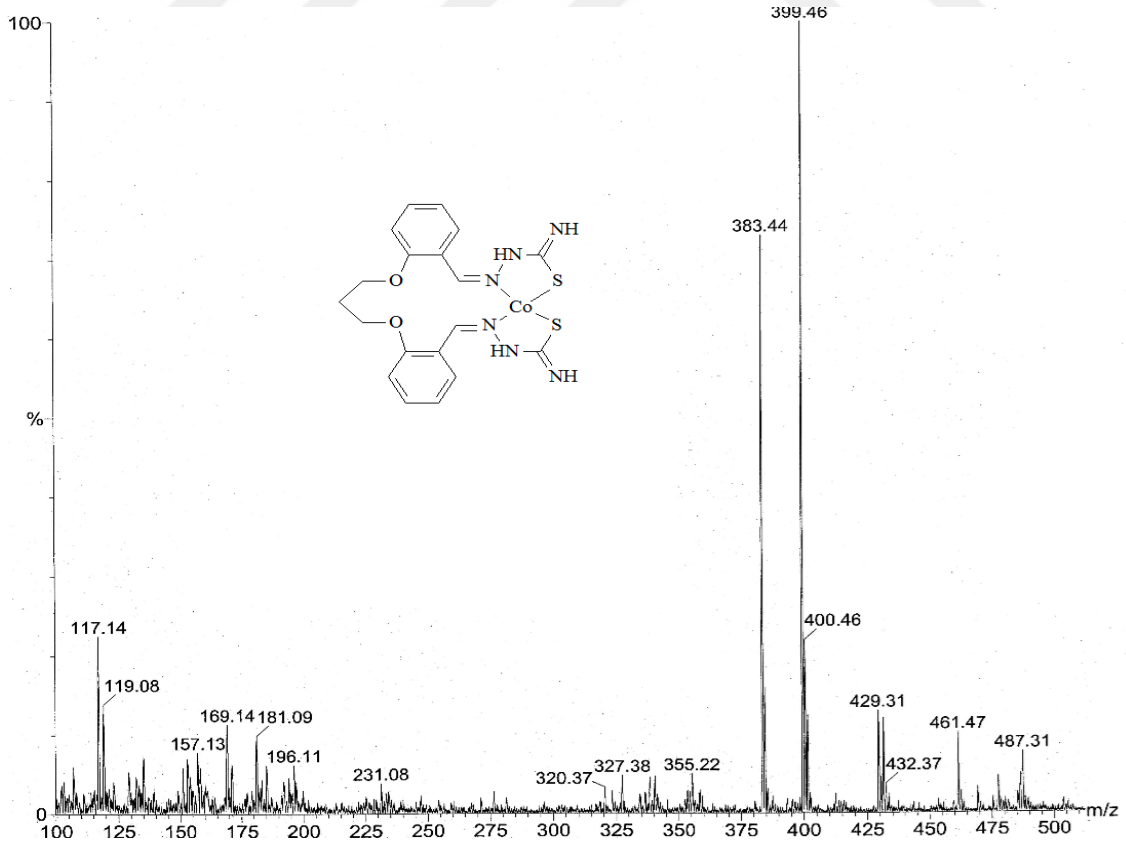
Şekil 9. Ligandın kütle spektrumu



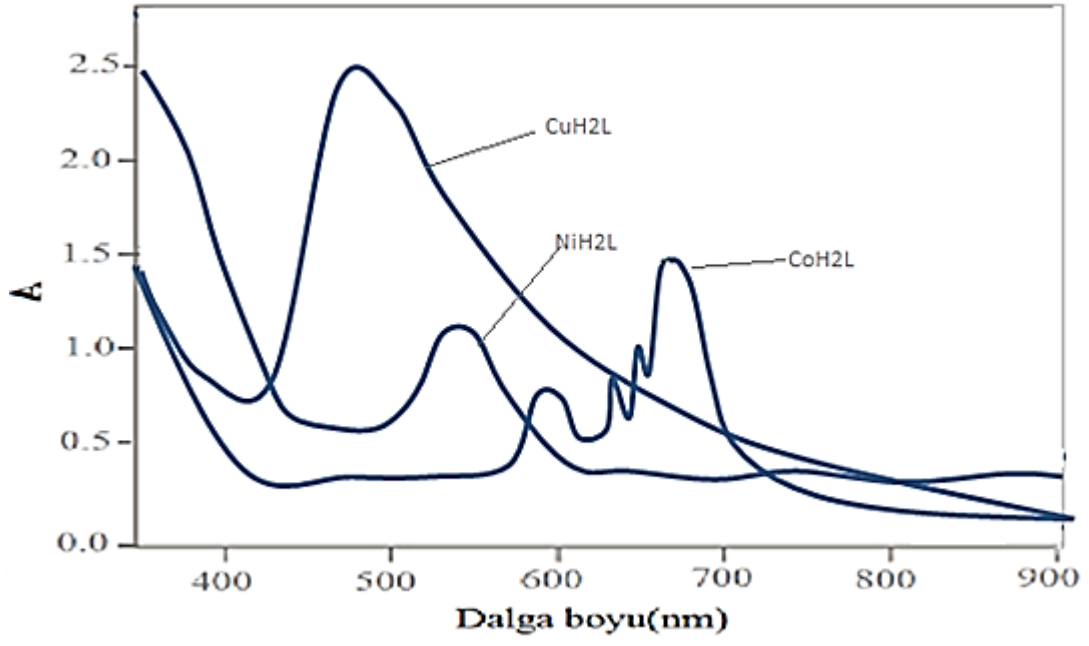
Şekil 10. Cu(II) kompleksinin kütle spektrumu



Şekil 11. Ni(II) kompleksinin kütle spektrumu



Şekil 12. Co(II) kompleksinin kütle spektrumu



Şekil 13. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin UV-Vis spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Bayburt'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Akçaabat'ta tamamladı. 2009 yılında Fen Fakültesi Kimya Bölümünü kazanmıştır. 2013'te Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümünden Kimyager Unvanı ile mezun oldu. 2013 yılında, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Dalında yüksek lisansa başladı. 2016 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Harita Mühendisliğini kazandı. İyi derecede İngilizce bilmektedir.

