

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİMDALI**

**YENİ BİR SCHIFF BAZI ve Cu(II), Ni(II), Co(II) KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Seda MUHSİR**

**ŞUBAT 2012**

**TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YENİ BİR SCHİFF BAZI ve Cu(II), Ni(II), Co(II) KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Kimyager Seda MUHSİR**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"YÜKSEK LİSANS (KİMYA)"  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14.02.2012  
Tezin Savunma Tarihi : 28.02.2012**

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

**Trabzon 2012**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalında**

**Seda MUHSİR tarafından hazırlanan**

**YENİ BİR SCHIFF BAZI ve Cu(II), Ni(II), Co(II) KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 14/02/ 2012 gün ve 1444 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**olarak kabul edilmiştir.**

**Jüri Üyeleri**

**Başkan : Prof. Dr. Halit KANTEKİN .....**

**Üye : Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK .....**

**Üye : Doç. Dr. Hasan GENÇ .....**

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmam boyunca büyük bir özveriyle benimle ilgilenen, çalışmalarına ışık tutan, mesleğimizin duayenlerinden çok değerli hocam Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK'e desteklerinden dolayı en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda yine bir o kadar desteğini gördüğüm sevgili hocam Doç. Dr. Nevin KARABÖCEK'e de çok teşekkür ederim.

Ayrıca varoluş sebebim canım aileme, bana hayatım boyunca verdikleri hem maddi hem manevi tüm desteklerinden dolayı teşekkürlerimi borç bilirim.

Seda MUHSİR  
Trabzon 2012

## TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Yeni bir schiff bazı ve Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK ‘in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

14.02.2012

Seda MUHSİR

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Schiff Bazları ve Özellikleri.....	2
1.3. Schiff Bazlarının Sentezi.....	2
1.4. Schiff Bazlarının Eldesi.....	4
1.4.1. Aldehit ve Ketonların Primer Aminlerle Reaksiyonundan.....	4
1.4.2. Organometalik Bileşiklerin Nitrillerle Reaksiyonundan.....	6
1.4.3. Organometalik Bileşikler ile C=N Bağlı Bileşiklerin Reaksiyonundan.....	6
1.4.4. Karbon Azot Bileşiklerinin İndirgenmesinden.....	7
1.4.5. Aminlerin Yükseltgenmesinden.....	8
1.4.6. Metal Amitlerin Reaksiyonundan.....	9
1.4.7. Fenollerin ve Fenol Eterlerin Nitrillerle Reaksiyonundan.....	10
1.4.8. Aldehit ve Ketonların Amonyak ile Reaksiyondan.....	10
1.5. Schiff Bazlarının Adlandırılması.....	11
1.6. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri.....	12
1.7. Schiff Bazlarının Kimyasal Reaksiyonları.....	12
1.7.1. Tuz Oluşumu.....	12
1.7.2. Hidroliz.....	13
1.7.3. Aminlerin Katılması.....	13
1.7.4. Alkolizasyon.....	14
1.7.5. Hidrojen Siyanür (HCN) katılması.....	14

1.7.6.	Aktif Hidrojen Bileşiklerinin Katılması .....	15
1.7.7.	Alkilizasyon ve Açilizasyon .....	15
1.7.8.	İndirgenme .....	15
1.7.9.	Yükseltgenme .....	16
1.7.10.	Halojenleştirilmesi .....	17
1.8.	Hidrojen Bağı .....	17
1.9.	Schiff Bazlarının Termokromik ve Fotokromik Etkileri .....	18
1.10.	Schiff Bazlarında Tautomerizm .....	19
1.11.	Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi .....	20
1.12.	pH Etkisi .....	21
1.13.	Sulu Ortamın Etkisi .....	22
1.14.	Schiff Bazlarında İzomeri .....	23
1.15.	Schiff Bazlarının Biyolojik Aktiviteleri .....	23
1.16.	Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları .....	26
1.17.	Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri .....	32
1.17.1.	UV-Vis .....	32
1.17.2.	Infrared (IR) .....	33
1.17.3.	NMR .....	36
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	37
2.1.	Araç Gereç .....	37
2.1.1.	Saflaştırma .....	37
2.2.	Kimyasallar .....	37
2.3.	Cihazlar .....	37
2.4.	Deneyler .....	38
2.4.1.	2,2'-{dithiobis[2,1phenylenenitrilo( <i>E</i> )methylylidene]} diphenol Ligandı (H <sub>2</sub> L) ve Komplekslerinin sentezi .....	38
2.4.1.1.	2,2'-{dithiobis[2,1phenylenenitrilo( <i>E</i> )methylylidene]} diphenol Ligandı (H <sub>2</sub> L) Sentezi .....	38
2.4.1.2.	2,2'-{dithiobis[2,1phenylenenitrilo( <i>E</i> )methylylidene]} diphenol Ligandının (H <sub>2</sub> L) Bakır(II) Kompleksinin Sentezi .....	38
2.4.1.3.	2,2'-{dithiobis[2,1phenylenenitrilo( <i>E</i> )methylylidene]} diphenol Ligandının (H <sub>2</sub> L) Nikel (II) Kompleksinin Sentezi .....	39
2.4.1.4.	2,2'-{dithiobis[2,1phenylenenitrilo( <i>E</i> )methylylidene]} diphenol Ligandının (H <sub>2</sub> L) Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi .....	39
3.	BULGULAR .....	40

3.1.	2,2'-{dithiobis[2,1phenylenitrilo( <i>E</i> )methylylidene]}diphenol Ligandının (H <sub>2</sub> L) (4) ve Komplekslerinin Sentezi.....	40
4.	TARTIŞMA .....	43
4.1.	2,2'-{dithiobis[2,1phenylenitrilo( <i>E</i> )methylylidene]}diphenol Ligandının (H <sub>2</sub> L) (4) ve Komplekslerinin Sentezi.....	43
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER .....	45
6.	KAYNAKLAR.....	47
7.	EKLER .....	51

ÖZGEÇMİŞ



Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

YENİ BİR SCHIFF BAZI ve Cu(II), Ni(II), Co(II) KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Seda MUHSİR

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK  
2012, 50 Sayfa, 12 Ek Sayfa

Bu çalışmada bir schiff bazı “ 2,2'-{dithiobis[2,1phenylenenitrilo(*E*)methylylidene]} diphenol” ve Co(II), Cu(II) ve Ni(II) tuzları ile onun dinükleer metal kompleksleri sentezlendi. Bu ligand ve komplekslerinin yapıları <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR’ı, IR, UV-Vis ve kütle spektroskopisi çalışmaları ve manyetik moment ölçümlerinin kombinasyonları ile aydınlatıldı

**Anahtar Kelimeler:** Schiff bazı, salisilaldehit, metal kompleksler

Master Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF A NEW SCHIFF BASE AND ITS  
METAL COMPLEXES (Cu(II), Ni(II), Co(II))

Seda MUHSİR

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Graduate Program

Supervisor: Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK  
2012, 50 Pages, 12 Appendix Pages

In this study, a new schiff base “2,2’-{dithiobis[2,1phenylenitrilo(*E*)-methylidene]}diphenol” and its dinuclear metals complexes with Co(II), Cu(II) and Ni(II) salts was synthesized. The structures of this ligand and new three metals complexes were characterized by a combination of <sup>13</sup>C-, <sup>1</sup>H-NMR, IR, UV-Vis, mass spectral studies and magnetic moments.

**Key Words:** Schiff Base, salicylaldehyde, metal complexes

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1. Schiff bazlarının sentezi .....	3
Şekil 2. Schiff bazlarının 2 aşamalı genel sentez mekanizması .....	3
Şekil 3. Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazı .....	4
Şekil 4. Salisilaldehitten türeyen schiff bazlarının kristal formları.....	19
Şekil 5. Schiff bazlarında tautomerizm (B: Baz ; HB: Asit).....	19
Şekil 6. Schiff bazlarında keto-enol dengesi.....	20
Şekil 7. Naftalin türevi Schiff bazlarında tautomeri dengeleri.....	20
Şekil 8. Aromatikliğin Schiff bazlarına etkisi.....	21
Şekil 9. Kondenzasyon reaksiyonlarının pH' a bağlılığını gösteren mekanizma.....	21
Şekil 10. Transaminasyon tepkimesi.....	23
Şekil 11. Transaminasyon tepkimesi mekanizmasında Schiff bazı ara ürünleri oluşumu...	24
Şekil 12. Pridoksal (B6 Vitamini).....	25
Şekil 13. Pridoksal fosfattan pridoksamin oluşumu.....	25
Şekil 14. Etilendiamin (m:2) ve propilendiamin (m:3) ile sentezlenen dört dişli ligand....	27
Şekil 15. Tautomeri gösteren Schiff bazları.....	28
Şekil 16. Bis-Salisilaldehit-3,4-diimin benzen sülfonik asitin potasyum tuzu metal.....	28
Şekil 17. Antifungal özelliğe sahip Schiff bazları.....	28
Şekil 18. 1,3-bis(salisildeamino)-2-propanol.....	29
Şekil 19. Antifunga özelliği olan Schiff bazları.....	39
Şekil 20. Enantiyoselektif Schiff bazı.....	30
Şekil 21. 4-amino benzilamin ile 5-Cl-salisilaldehit reaksiyona sokularak tek taraflı schiff bazı.....	31
Şekil 22. O-fenilendiaminin salisilaldehit, 3,5-di-tert-bütil-2-hidroksibenzaldehit ve 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit ile etkileşmesi ile yeni schiff bazı ve katalizör etkisi.....	32

## TABLULAR DİZİNİ

### Sayfa No

Tablo 1.	Schiff bazlarının UV-Vis Spektrumları.....	33
Tablo 2.	Aromatik Schiff bazlarının C=N IR spektrumları (cm <sup>-1</sup> ).....	34
Tablo 3.	Schiff bazları ve diğer grupların IR Spektrumlarındaki frekansları.....	35
Tablo 4.	H <sub>2</sub> L (4) <sup>1</sup> H NMR spektrum değerleri (TMS /CDCl <sub>3</sub> ).....	42
Tablo 5.	H <sub>2</sub> L (4) ve Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin IR spektrum değerleri .....	42
Tablo 6.	H <sub>2</sub> L (4) ve metal komplekslerinin (5, 6, 7) Uv-Vis spektrumu (DMSO) ve manyetik moment değerleri.....	42

## SEMBOLLER DİZİNİ

CDCl <sub>3</sub>	: Dötörökloroform
DMSO	: Dimetilsülfoksit
EtOH	: Etil Alkol
Et <sub>2</sub> O	: Dietileter
H <sub>2</sub> L	: 2,2'-{dithiobis[2,1phenylenenitrilo( <i>E</i> )methylylidene]} diphenol
IR	: Infrared
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

Koordinasyon kimyası anorganik kimyanın en önemli ve en hızlı gelişen dallarından birisidir. Koordinasyon bileşikleri, yapıları, sayılarının fazlalığı, renkleri, manyetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle anorganik kimyada oldukça geniş bir araştırma alanına sahiptirler. Günümüzde koordinasyon bileşikleriyle endüstride, biyolojik sistemlerde ve çeşitli kimyasal işlemlerde sıkça karşılaşılmaktadır.

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk modern teoriler Alfred Werner tarafından ortaya atılmıştır. Werner'in koordinasyon teorisi ile kompleks bileşiklerin bir çok özellikleri açıklanabilmiştir. Kuantum mekaniğinin ortaya çıkışı ve bu kuramın atomları bir arada tutan kimyasal bağlara uygulanması ile Valens Bağ Teorisi doğmuştur. Bu teori; komplekslerin sadece hibrit türü ve geometrisi ile ilgilenmekte, metallerin ve elektronlarının elektriksel alandaki davranışlarını göz önüne almamaktadır. Daha sonra Kristal Alan Teorisi ve Moleküler Orbital Teorisi'nin ortaya çıkması ve gelişmesiyle koordinasyon bileşiklerindeki bağlanma, komplekslerin elektronik spektrumlarındaki yük transfer olayları ve çeşitli yapısal özelliklerinin izahı mümkün olmuştur (Bekaroğlu,1972).

Koordinasyon bileşikleri, merkezde bir metal iyonu ile buna bağlanmış değişik sayıda yüklü veya yüksüz gruptan meydana gelen bileşiklerdir. Merkezdeki metal iyonuna bağlanan yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir. Ligandlar merkezdeki metal atomuna yapısındaki bir veya daha fazla sayıdaki elektron verici (donör) atomları vasıtasıyla bağlanmaktadır. Metal atomu ile reaksiyona giren maddede iki veya daha fazla sayıda donör özelliğe sahip grup varsa bu durumda meydana gelen kompleks bileşiğe şelat bileşiği adı verilmektedir. Halen bilinen çok sayıda ligand olmasına rağmen metal ile bağ oluşturabilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür (Black ve Hartshorn, 1972).

Koordinasyon kimyasında sıklıkla kullanılan, önemli ligandlardan biri de schiff bazlarıdır. 1869 yılında ilk kez Alman Kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazları, 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları (Pfeiffer, vd., 1932) tarafından ligand olarak kullanılmıştır. Bu tarihe kadar ligand olarak sadece (CN<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-2</sup>) gibi

küçük moleküller kullanıldığından, böylesine büyük moleküller ilginç birer ligand olarak kabul edilmiş ve pek çok metalle Schiff bazı kompleksleri hazırlanmıştır. Schiff bazları elde edildiği günden bu yana kimya endüstrisi ve tıbbın gelişmesinde oldukça faydalı olmuştur. Günümüzde ise Schiff bazlarının koordinasyon bileşikleri kimyagerler tarafından halen ilk günkü yoğunluğu ile incelenmekte ve bu çalışmalar gelecekte de schiff bazlarının önemli birçok çalışmaya öncülük edeceğini göstermektedir.

## 1.2. Schiff Bazları ve Özellikleri

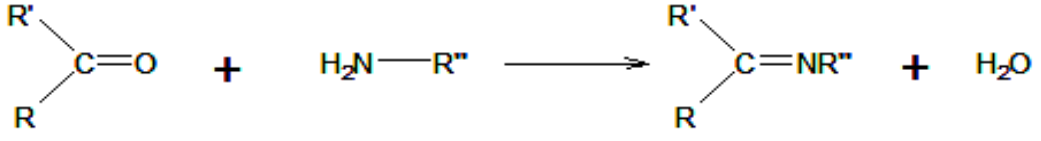
Schiff bazları primer aminlerle aldehit veya ketonların kondenzasyonundan elde edilen, yapısında karakteristik özelliği olarak C=N çift bağı bulundurmasından dolayı da “imin” veya “azometin” bileşikleri olarak adlandırılan, RR'C=NR" yapısıyla karakterize edilen bileşiklerdir. R ve R<sub>1</sub> alkil veya aril sübstitüentleridirler (Park vd. 1998).

Yapısında donör atom olarak imino grubuna bağlı azot bulunduran schiff bazlarının azot atomundaki serbest elektron çiftleri vasıtasıyla metallerle kolaylıkla kompleks oluşturdukları bilinmektedir. Geçiş ve ağır metaller ile oluşturdukları komplekslerin çevre kimyasında, biyokimyada, zirai amaçlarda, ilaç ve boya sanayisinde çok geniş bir kullanım alanı vardır.

Schiff bazları ve kompleksleri, tersinir olarak oksijen bağlamaları (Park vd., 1998; Lu vd., 2003), olefinlerin hidrojenlenmesindeki katalitik aktiviteleri (Olie ve Olive, 1984), elektrokimyasal elektron transferi (Rahaman vd., 2005), fotokromik özellikleri (Kunkely ve Vogler, 2001) ve bazı toksik metallerle kompleks oluşturmaları (Mederos vd., 1999) gibi önemli pek çok konuda çalışılan bir konudur. Ayrıca ligandların önemli bir sınıfıdır ve günümüze kadar koordinasyon kimyası içerisinde çok geniş bir çalışma alanına sahip olmuştur (Hökelek vd., 1995; Hayvalı vd., 1999).

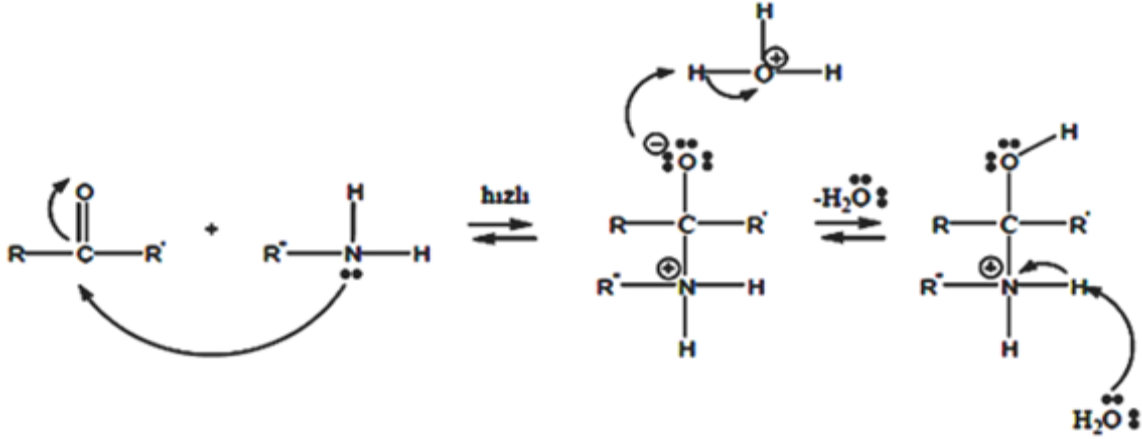
## 1.3. Schiff Bazlarının Sentezi

Schiff bazları primer amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit veya keton bileşiklerinin katılarak su ayrılması sonucu elde edilirler. Örneğin, aminotioller, o-aminofenoller,  $\alpha$ -amino asitler ve amino alkollere asetilaseton veya salisilaldehit ve benzerlerinin katılması ile elde edilebilir (Özelcanat, 2008).

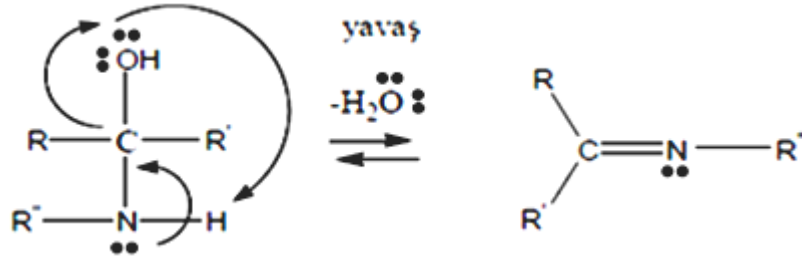


Şekil 1.Schiff bazlarının sentezi

### 1. Basamak



### 2. Basamak



Şekil 2. Schiff bazlarının 2 aşamalı genel sentez mekanizması

Schiff bazı oluşum reaksiyonları iki basamaklı bir mekanizma üzerinden meydana gelir. Birinci basamak, aldehitteki karbonil grubuna protonlanmamış amino grubunun katılmasıyla bir tetrahedral karbonilamin ara ürünü oluşmasıdır. İkinci basamak ise azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır.

Birinci basamak, genellikle asidik çözeltilerde meydana gelir. Bu nedenle imin eldesi ortam pH'ına bağımlı bir reaksiyondur. Çözelti çok asidik olursa, amin derişimi

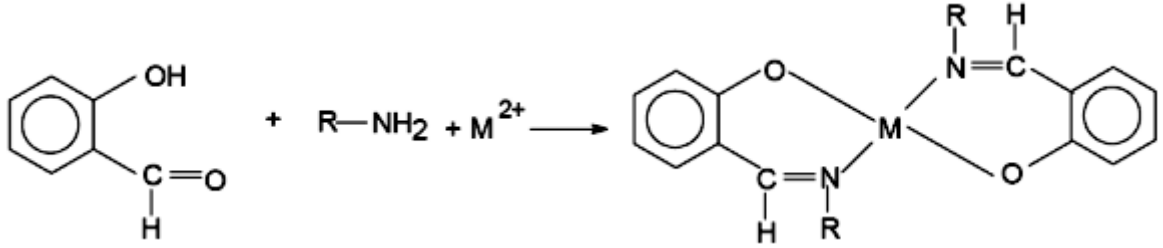


ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir (Özelcanat, 2008).

Sekonder aminlerle aldehitler arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda da imin elde edilebilmektedir. Bunlar kuarterner (dördüncül) azot atomu içerdiğinden iminyum tuzları olarak da isimlendirilirler (Fessenden R. ve Fessenden J., 1990).

Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir.

Salisilaldehitin stokiometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle alkollü veya sulu alkollü ortamda az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında ısıtılması ile N-alkil salisil aldiminlerin metal kompleksleri ilk kez Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869).



Şekil 3. Schiff tarafından sentezlenen schiff bazı

## 1.4. Schiff Bazlarının Eldesi

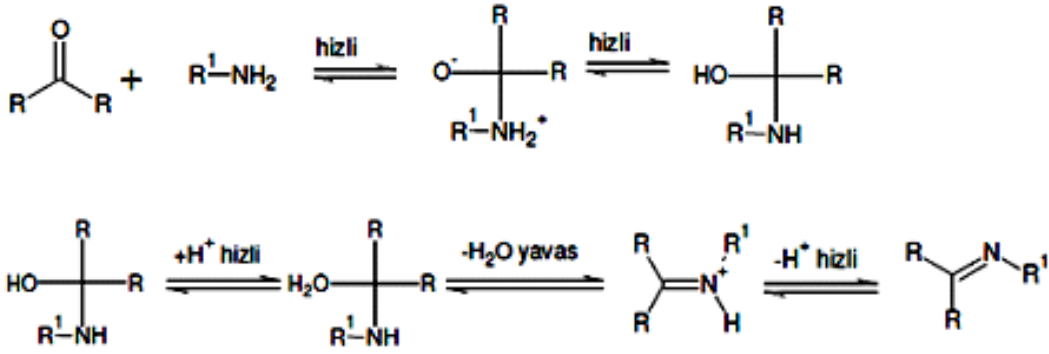
### 1.4.1. Aldehit ve Ketonların Primer Aminlerle Reaksiyonundan

Schiff bazlarının eldesinde en yaygın kullanılan metot, alifatik yada aromatik aldehit veya ketonların alifatik yada aromatik primer aminlerle reaksiyonudur. Bu reaksiyon çeşitli koşullarda örneğin;

- ✓ Gaz halindeki primer amini katı keton eriği üzerinden geçirerek,
- ✓ Aminlerin aldehitlerle herhangi bir solvent ve kataliz olmadan direk reaksiyonundan,

- ✓ Bazı aldiminlerin hazırlanışında düşük kaynama noktasına sahip çözücü ile suyun azeotrop oluşturarak ortamdaki uzaklaştırılmasıyla,
- ✓ Su fazındaki aminlerin ketonlarla direk reaksiyonundan,
- ✓ Sodyum veya potasyum hidroksit katalizörlüğünde düşük sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleştirilerek,
- ✓ Yüksek sıcaklık ve basınçta ortama baz ilave edilerek,
- ✓ Asidik reaktiflerin örneğin p-toluen sulfonik asit, metan sulfonik asit veya titanyum tetraklorit varlığında dehidrasyon ile gerçekleştirilebilir.

Bu yolla imin oluşumu iki basamakta gerçekleşen işlemdir. İlk basamakta nükleofilik özellik taşıyan amin, kısmi pozitif yük taşıyan karbonil grubuna katılır. Bu katılma reaksiyonu sonrası azot bir proton kaybeder ve azottan ayrılan proton oksijene bağlanır (Duman, 2007).



İkinci basamakta ise OH grubu protonlanarak ortamdaki su olarak ayrılır ve amin elde edilir.

İmin oluşumu pH' a bağlı bir reaksiyondur. İlk basamakta çözelti çok asidik olursa nükleofilik amin derişimi azalır ve normalde hızlı olan reaksiyon yavaşlar. İkinci basamakta OH- grubu su olarak ayrılmaktadır ve ortamdaki asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını arttırmaktadır. Bu nedenle en uygun pH, bu iki ucun arasındaki pH değeridir. En uygun pH'da tepkimenin hızı en yüksek olur ve yapılan çalışmalarda en uygun pH değeri 3–4 olarak bulunmuştur. Bu pH da ortamdaki aminlerin bir kısmı protonlanmıştır fakat nükleofilik katılma tepkimesinin başlaması için yeterli miktarda serbest aminde ortamdaki bulunmaktadır.

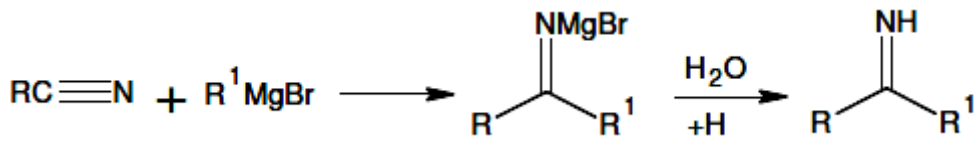
Alifatik aldehit, aromatik aldehit, aromatik keton ve alifatik ketonların aynı primer aminle verdikleri reaksiyonların hızları karşılaştırıldığında reaksiyon hızı sıralaması; aromatik aldehit > alifatik aldehit > alifatik keton > aromatik keton olarak bulunmuştur. Ketonlar ile primer aminlerin reaksiyonunda verimi arttırmak için aldehitlere göre daha yüksek sıcaklık, daha uzun reaksiyon süresi gerekmektedir.

Primer alifatik aldehitlerin aminlerle reaksiyonunda dimerik ve polimerik kondenzasyon görülmektedir. Aromatik aldehit ve aromatik aminler arası gerçekleşen reaksiyonlarda, aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici grup taşıması reaksiyon hızını düşürürken, aromatik aldehitlerin para pozisyonunda elektron çekici grup bulunması reaksiyon hızını yükseltmektedir.

Reaksiyonda kullanılan aminler göz önüne alındığında, kullanılan amin ne kadar zayıfsa reaksiyon hızının da o kadar düşük olduğu gözlemlenmiştir (Duman, 2007).

#### 1.4.2. Organometalik Bileşiklerin Nitrillerle Reaksiyonundan

Grignard reaktifleri nitrillerle ketiminleri oluşturmak için reaksiyon verebilirler. Oluşan ara katılma ürünlerinin ketonlara hidrolize uğramasını engellemek için ortama susuz amonyak veya susuz hidrojen klorür katılarak ara katılma ürünlerinin izolasyonu sağlanabilir. Bu yolla % 50 ile 90 arasında verim sağlanabilmektedir fakat oluşan ketiminin ketona hidrolizini engellemek için ketimin susuz ortamda saklanmalıdır (Duman, 2007).

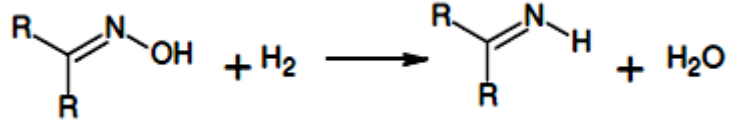


#### 1.4.3. Organometalik Bileşikler ile C=N Bağlı Bileşiklerin Reaksiyonundan

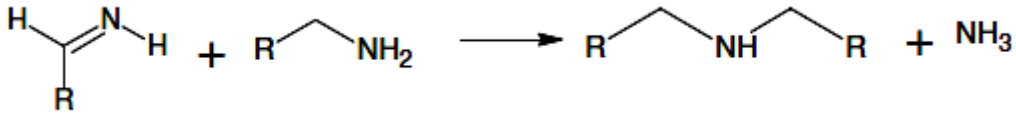
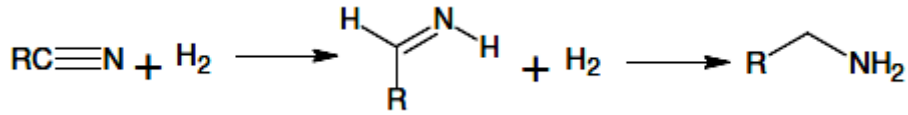
C-klor-N-benzilideanilinler'deki klor atomunun Grignard reaktifinin aril veya alkil grubuyla yer değiştirmesi sonucu yüksek verimle iminler elde edilebilmektedir.



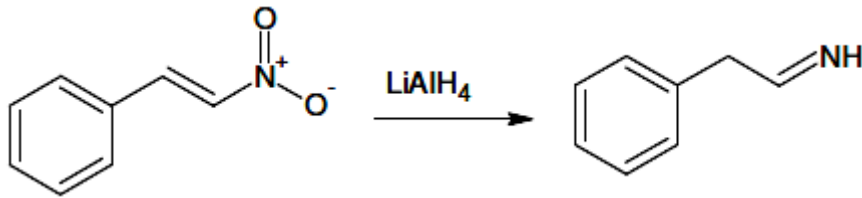
Alifatik ve aromatik ketonların oksimleri, nikel katalizör kullanılarak basınç altında hidrojen tarafından ketiminler vermek üzere indirgenirler.



Nitriller, platin veya nikel katalizör varlığında iminleri vermek üzere hidrojene edilebilirler fakat bu reaksiyonun verimi iminlerin amine doğru indirgenmesi ve kondenzasyon yüzünden düşüktür.

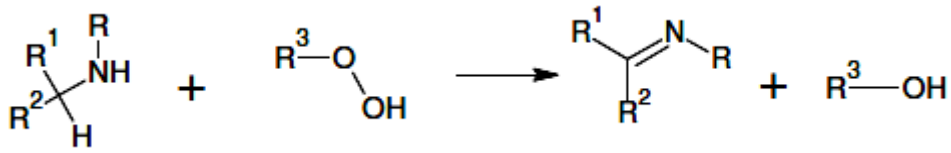


$\alpha$ -Nitrositiren'ler  $\text{LiAlH}_4$  tarafından  $0^\circ\text{C}$ 'nin altında ve %20'lik sodyum potasyum tartaratın çözeltisi içinde hidrolize olarak iminlere indirgenebilirler (Duman, 2007).

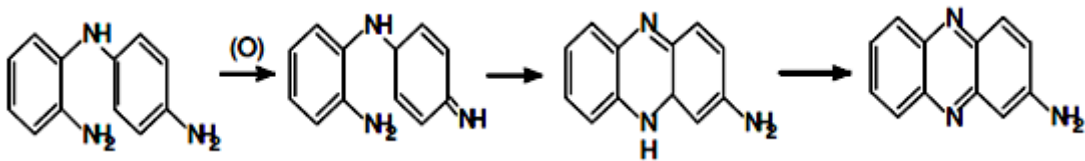


#### 1.4.5. Aminlerin Yükseltgenmesinden

Peroksitler ve hidroperoksitler primer ve sekonder alifatik aminleri iminlere yükseltgeyebilmektedir.

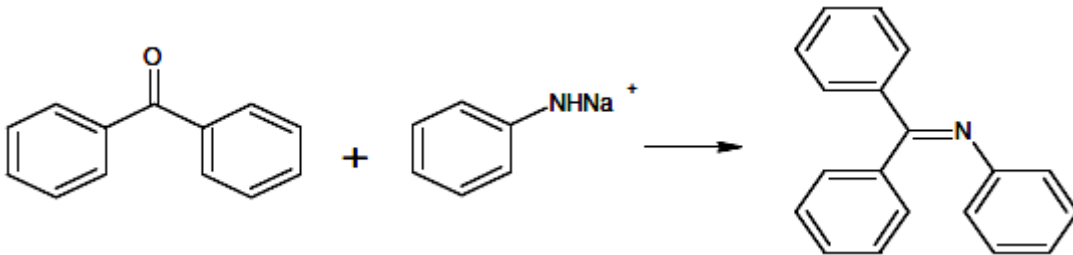


Kompleks aromatik aminlerin nitrobenzene, gümüş oksit ve potasyumferrisiyanit gibi reaktifler ile siklik iminleri oluşturabildiği son yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur (Duman, 2007).



#### 1.4.6. Metal Amitlerin Reaksiyonundan

Primer aminlerin kalsiyum veya alkali metal tuzlarının aromatik ketonlar ile reaksiyonu sonucunda iminler elde edilebilir.

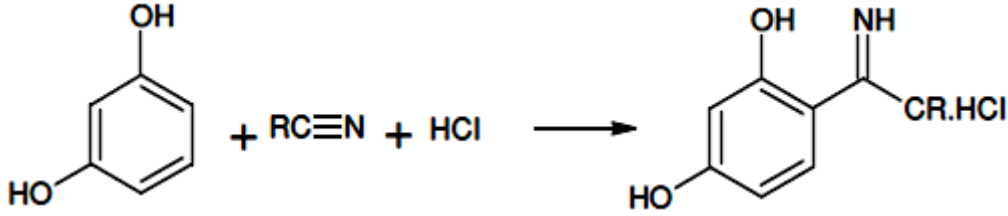


Sekonder aminlerin alkali, kalsiyum, magnezyum veya alüminyum metal amitlerinin dinitrillerle eter ortamında gerçekleşen reaksiyonundan siklik yapıdaki  $\alpha$ -siyano iminler elde edilebilmektedir (Duman, 2007).

#### 1.4.7. Fenollerin ve Fenol Eterlerin Nitrillerle Reaksiyonundan

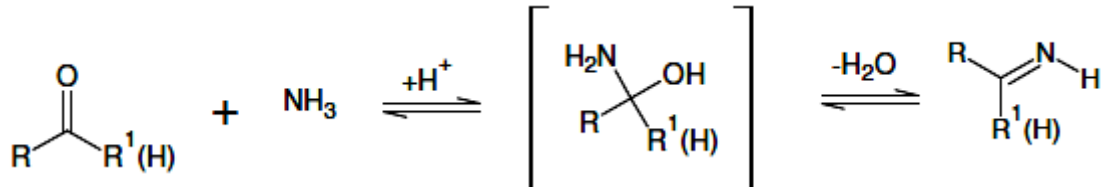
Alkil veya aril siyanürlerin, fenol ve fenol eterlerle hidrojen klorür yada çinko klorür katalizörlüğünde, eter ortamında reaksiyonu sonucu yüksek verimle ketiminler elde edilmektedir. Dihidroksi fenoller ile fenol monoeterlerde eğer gruplar birbirine meta pozisyonda ise bu reaksiyonla yine iyi bir verimle ketiminlerin eldesi mümkündür.

Reaksiyon fenol ve nitrili eter içinde çözüp hidrojen klorürle doyurarak gerçekleştirilir. Daha az reaktif fenoller kullanıldığında reaksiyonu katalizlemek için çinko klorür kullanılır (Duman, 2007).

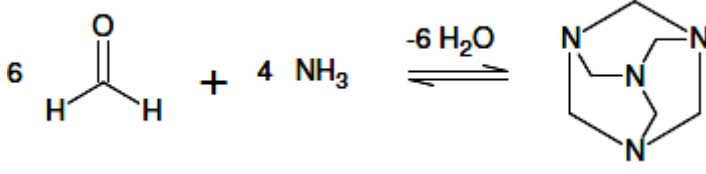


#### 1.4.8. Aldehit ve Ketonların Amonyak ile Reaksiyondan

Aldehit ve ketonlar amonyakla katılma-ayrılma tepkimesi vererek asit katalizörlüğünde iminleri oluşturabilmektedir. Bu reaksiyonla elde edilen iminler pek dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşmektedirler.

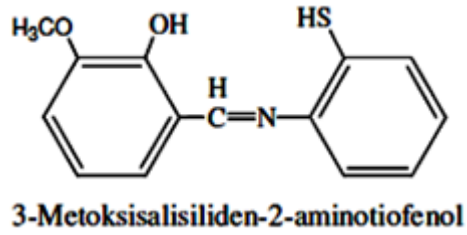
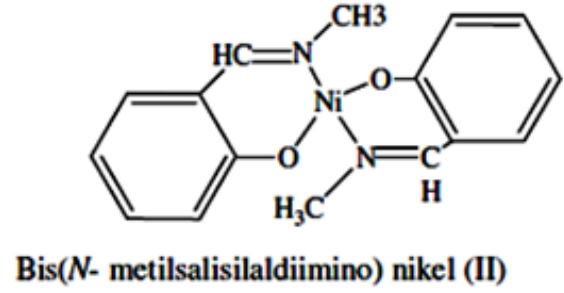
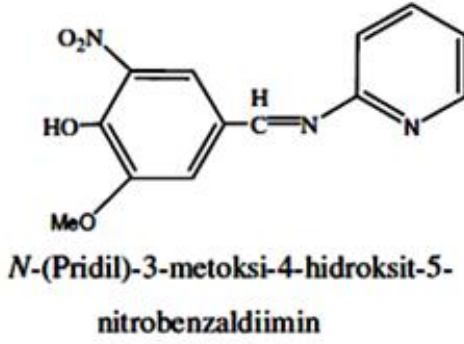


Polimerleşme özellikle küçük molekül ağırlıklı primer aldehitlerin amonyakla reaksiyonlarında göze çarpmaktadır. Örnek olarak; formaldehitin amonyakla reaksiyonu sonucu siklik heksametilentetramin bileşiği oluşmaktadır (Duman, 2007).



### 1.5. Schiff Bazlarının Adlandırılması

Schiff bazları literatürlerde birçok şekilde adlandırılmaktadırlar. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilaldiimin, benzilidenamin, imino veya salisiliden anilin şeklinde adlandırılmaktadır (Özelcanat, 2008).





## 1.6. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

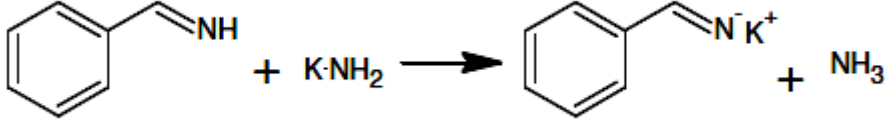
Azot atomunda substitüenti bulunmayan küçük molekül ağırlıklı alifatik iminler kolaylıkla polimerleşirler ve bu yüzden bu iminler hakkında literatürlerde çok az bilgi verilmektedir.

Kaynaklarda formaldiminle, ( $\text{CH}_2=\text{NH}$ ), ilgili hiçbir bilgiye rastlanmazken, formaldimin elde etmek için kullanılan tüm reaksiyonlar aromatik heksametilentetramin [ $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ] bileşimini meydana getirmişlerdir. Asetaldimin ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$ ) sıvı olarak elde edilmiştir fakat yüksek sıcaklıklarda katı trimere dönüştüğünden kaynama noktası ölçülememiştir. Benzaldimin ( $\text{PhCH}=\text{NH}$ ) kararsız bir yağ iken, benzofenon imin ( $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$ ) kararlı bir yapıya sahiptir. Azot atomunun substitüsyonu iminlerin kararlılığını fark edilir miktarda artırır. İminler, karşılıkları olan aminlerden daha az baziktirler (Duman, 2007).

## 1.7. Schiff Bazlarının Kimyasal Reaksiyonları

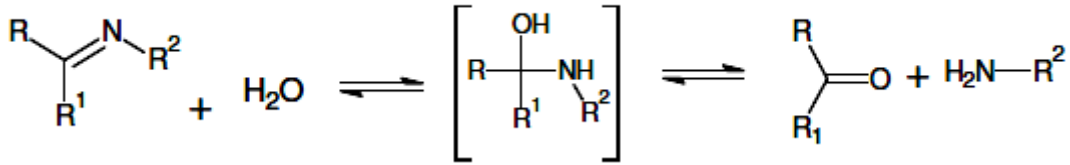
### 1.7.1. Tuz Oluşumu

Schiff bazları mineral asitlerle birlikte tuz oluşturabilirler fakat bu tuzların hazırlanması veya su çözeltisi içinde tutulması zordur. Azot atomunda substitüenti bulunmayan iminler bazlarla da tuz oluşturabilirler. İminlerin magnezyum ve lityum tuzları, organometalik reaktiflerin nitrillerle reaksiyonu sonucu olduğundan iyi bilinmektedir. Ayrıca benzaldimin ( $\text{PhCH}=\text{NH}$ ), potasyum amid ( $\text{KNH}_2$ ) ile reaksiyona sokulduğunda potasyum tuzu meydana gelmektedir (Duman, 2007).



### 1.7.2. Hidroliz

Schiff bazı sentezindeki metotlardan biri olan karbonil bileşikleri ve aminlerin reaksiyonunda tüm basamakların tersinir olduğu bilinmektedir. Sonuçta Schiff bazlarının hidroliziyle başlangıç maddelerini elde etmek mümkündür. Hidroliz gerçekleşirken ilk basamakta ara ürün olan karbinolamin oluşur ve ikinci basamakta karbinolamin parçalanarak reaksiyon ürünleri olan aldehit veya keton ile amini meydana getirir. Hidroliz reaksiyonunun hızı [H<sup>+</sup>] ilk kuvvetine bağlıdır ve hidroliz reaksiyonlarının genellikle asit katalizörlüğünde gerçekleştiği söylenebilir (Duman, 2007).



### 1.7.3. Aminlerin Katılması

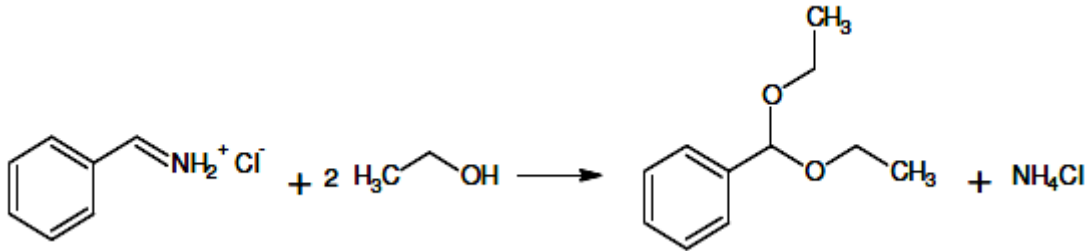
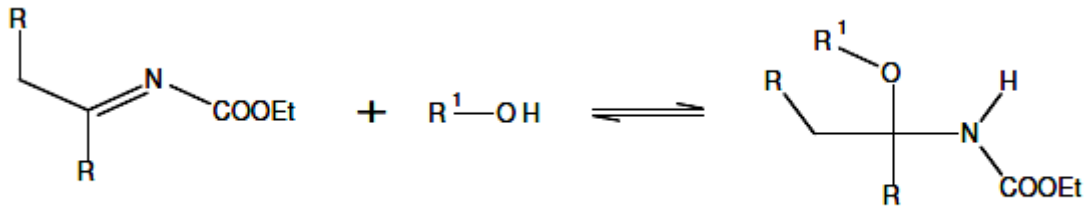
Primer aminlerin Schiff bazları ile reaksiyonu genellikle yer değiştirme, trans alkilidenasyon, ile sonuç verir ve ortamdan bir amin distilasyon ile uzaklaştırılmadığı sürece denge reaksiyonu halinde yürür. Sekonder aminler Schiff bazları ile reaksiyon vermezler.

Reaksiyona giren primer aminin bazikliği arttıkça, yer değiştirme reaksiyonunun hızı lineer bir biçimde artar. Primer aminlerin Schiff bazları ile reaksiyonlarında asitlerin katalizörlüğüne ihtiyaç yoktur (Duman, 2007).



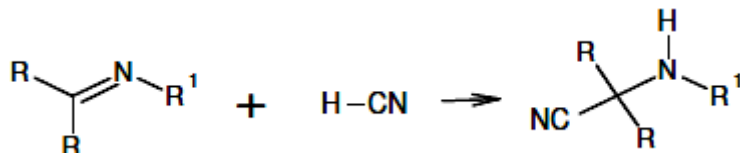
#### 1.7.4. Alkolizasyon

Schiff bazlarının alkolizasyonu iki basamakta gerçekleşir. İlk basamak geri dönüşebilir bir reaksiyondur ve ürün olarak karbinolamin eter oluşmaktadır. Asit katalizöründe alkolizasyonu devam ettirilirse geri dönüşümsüz ikinci basamakta ürün olarak asetal ve amin tuzu elde edilebilir (Duman, 2007).



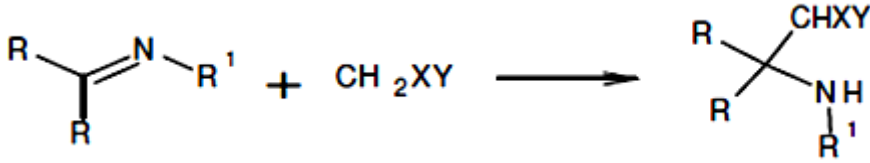
#### 1.7.5. Hidrojen Siyanür (HCN) Katılması

Schiff bazlarına hidrojen siyanür (HCN) katılması reaksiyonu hızlı gerçekleşen bir reaksiyondur ve  $\alpha$ -amino nitrillerin oluşmasını sağlar. Bu reaksiyon Strecker  $\alpha$ -amino asit sentezinin temelini oluşturmaktadır (Duman, 2007).



### 1.7.6. Aktif Hidrojen Bileşiklerinin Katılması

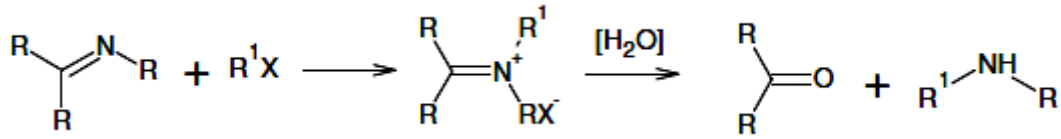
Azot atomunu süstitüe olan Schiff bazlarına aktif hidrojen bileşiklerinin katılması mekanizması, karbonil bileşiklerine aktif hidrojen bileşiklerinin katılma mekanizmasına benzer, reaksiyon sonucu ürün olarak amin elde edilir. Aktif metilen bileşiklerinin metal türevleri de benzer şekilde Schiff bazlarına eklenebilirler (Duman, 2007).



### 1.7.7. Alkilizasyon ve Açilizasyon

Schiff bazları imin tuzları oluşturmak üzere genel alkilizasyon reaktifleri ile reaksiyon verebilirler, fakat bu reaksiyonların hızı iminlerin bazikliğinin zayıf olmasından dolayı yavaştır.

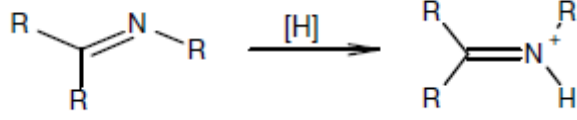
Schiff bazlarının açilleşmesine fazla önem verilmemekle birlikte, basit açilizasyonun azot atomunun süstitüe olmayan Schiff bazlarında gerçekleştiği bilinmektedir. Bu durumun istisnası ise N-alkil iminlerden N-açil imin tuzlarının oluşumudur (Duman, 2007).



### 1.7.8. İndirgenme

Schiff bazlarının indirgenmesi genellikle sekonder aminlerin oluşumu ile sonuç verir ve bu reaksiyon organik kimyada önemli bir hazırlayıcı reaksiyondur. Bu reaksiyon, katalitik hidrojenasyon, sodyum ve alkol, elektroliz, alüminyum amalgam, merkaptanlar,

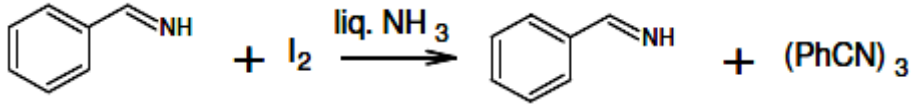
magnezyum ve magnezyum iyodür, sodyum borohidrid ( $\text{NaBH}_4$ ), lityum alüminyum hidrit, formik asit gibi yöntemler ve reaktifler kullanarak gerçekleştirilebilir (Duman, 2007).



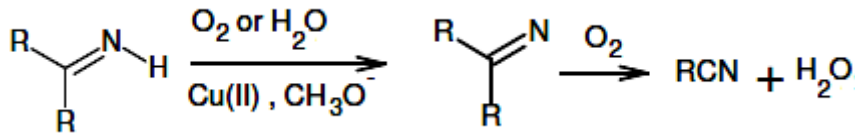
### 1.7.9. Yükseltgenme

Aldiminler kolaylıkla yükseltgenebilirler fakat aldiminler hidrolize yatkın bileşikler olduklarından yükseltgenme reaksiyonlarını susuz ortamda gerçekleştirmek gerekir.

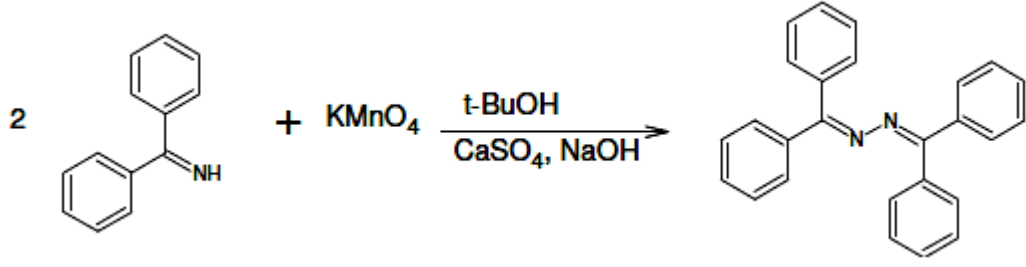
Benzaldimin sıvı amonyak ortamında iyodür ile kolaylıkla yükseltgenbilir ve ürün olarak benzamidin ve trimerik benzonitril oluşur.



Aldiminler genel olarak oksijen ile serbest zincirleme radikal reaksiyonu ile nitrillere yükseltgenebilirler (Duman, 2007).

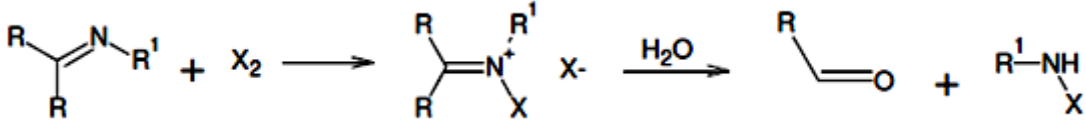


Ketiminlerin yükseltgenmesi ile peroksitler ile gerçekleşebilir. Yeterli miktarda yükseltgen reaktif kullanıldığında ketone ve nitrozo dimer oluşabilir. Azot atomu süstitüe olmamış ketiminler  $\text{KMnO}_4$  varlığında azot atomundaki dimerizasyon ile azinlere dönüşebilir.



### 1.7.10. Halojenleştirilmesi

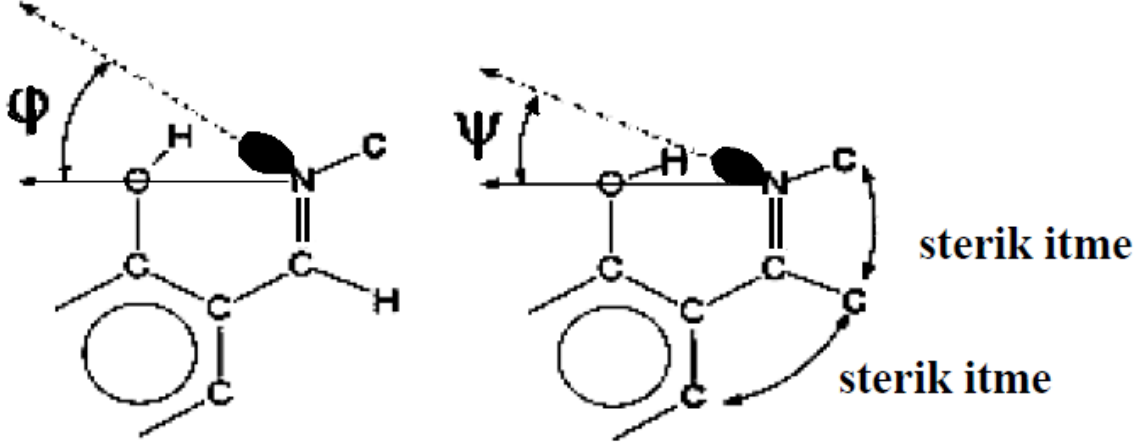
Schiff bazlarının halojenleştirilmesi serbest halojenler, alkil hipokloritler veya hipoklorik asitle gerçekleştirilebilir fakat oluşan ürünün yapısı Schiff bazının yapısına bağlı olduğu kadar reaktiflerin de yapısına bağlıdır. N-süstitüe aldiminler ile serbest halojenler katılma ürünleri oluşturabilirler. Oluşan ürünler su ile aldehit ve haloamine kolaylıkla hidroliz olabilir (Duman, 2007).



### 1.8. Hidrojen Bağı

Orto konumunda -OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tür molekül içi hidrojen bağı [O-H...N (enol form) veya O...H-N (keto form)] oluşmaktadır. Hidrojen bağının varlığı IR,  $^1\text{H-NMR}$  gibi spektroskopik yöntemler ile de bulunmuştur. Örneğin IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600  $\text{cm}^{-1}$  de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300  $\text{cm}^{-1}$  arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir (Harold, 1961). Yapılan araştırmalara göre azometin grubu üzerinde yer alan alkil veya aril gruplarının sterik olarak birbirlerini itmesi moleküldeki hidrojen bağının kuvvetlenmesine neden olmaktadır. Bu durum, sterik itme sonucu moleküldeki şelat halkasının düzlemselliğinin artması ile daha

uygun konumda hidrojen bağı oluşmasına imkân tanınmasının bir sonucudur (Filarowski vd., 1999).



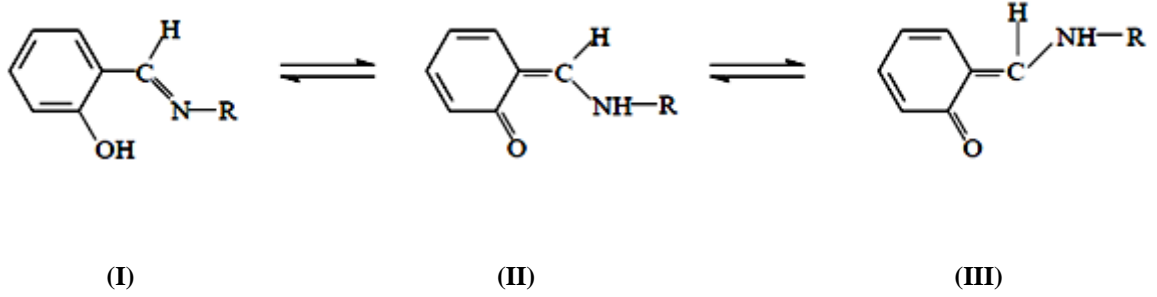
### 1.9. Schiff Bazlarının Termokromik ve Fotokromik Etkileri

Katı hal çalışmalarında Schiff bazı bileşiklerinin aldehit tarafında orto konumunda hidroksil grubunun varlığı hem termokromik (ısıyla renk değiştirme) hem de fotokromik (ışık ile renk değiştirme) etkilerin temel şartı olarak kabul edilebilir. O-Hidroksi Schiff bazlarının büyük bir bölümü ışık ve ısı etkisiyle proton transferi meydana getirirler. Bu özellikleri onların fotokromizm ve termokromizm göstermesine neden olmaktadır. Schiff bazlarının fotokromizm ve termokromizm göstermesinin tek nedeni proton transferi değildir. Kristal ve moleküler yapının bu özelliklerine etkisi büyüktür. Termokromizm gösteren Schiff bazı düzlemsel bir yapıya sahiptir ve sıkı bir biçimde istiflenirlerken, fotokromizm gösteren bileşikler düzlemsel olmayıp daha gevşek bir biçimde istiflenmişlerdir (Hadjoudis vd.,1987).

Termokromik türler cis-keto form ile meydana gelirken fotokromik türler trans-keto formla oluşmaktadır. Cis-trans dönüşümü termokromik moleküllerin düzlemsel olarak paketlenmelerinden dolayı mümkün değilken fotokromik olanlarda bu dönüşüm kolaylıkla sağlanmaktadır. Bir Schiff bazının fotokromizm gösterebilmesi için iki molekül arasındaki uzaklığın en az 3.5 Å olması gerektiği bildirilmiştir. Bu uzaklık moleküler dönmeyi

sağlamaktadır. Değerin 3.5 Å'dan daha düşük olması moleküler dönmeyi engellediğinden molekülün fotokromizm göstermesine engel olmaktadır (Hadjoudis vd.,1987).

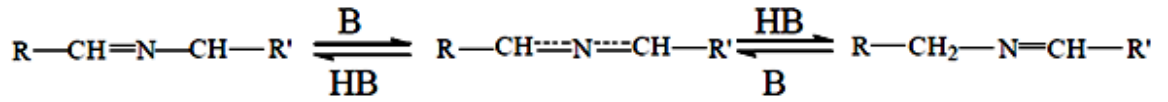
Kristal formda aşağıda önerilen model, düzlemsel moleküllerde sıcaklığa duyarlı bir denge olarak termokromizmi sergiler; I: Enol formu; düşük sıcaklarda kararlı, II: Keto formu; Yüksek sıcaklıklarda kararlı, III: Trans keto formu; düzlemsel olmayan yapı, yüksek enerjiye dayalı proton transferi oluşturan yapı (Hadjoudis vd., 1978).



Şekil 4. Salisilaldehitten türeyen schiff bazlarının kristal formları

### 1.10. Schiff Bazlarında Tautomerizm

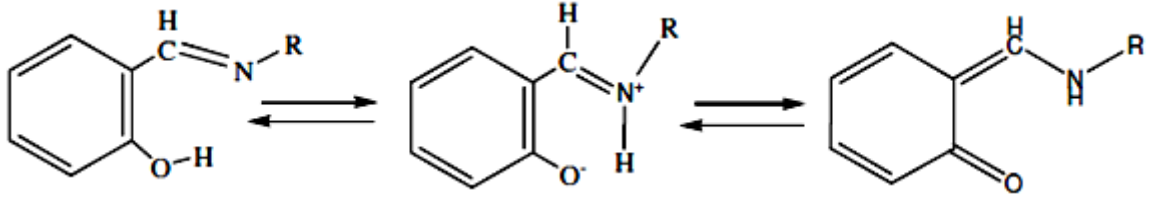
Atomların birbirine göre durumunun değiştiği yapılara tautomer denir. Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça sabit bir tautomerizm ortaya çıkar (Şekil 5). Bu tautomerleşme de bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır (Özelcanat, 2008).



Şekil 5. Schiff bazlarında tautomerizm (B: Baz ; HB: Asit)

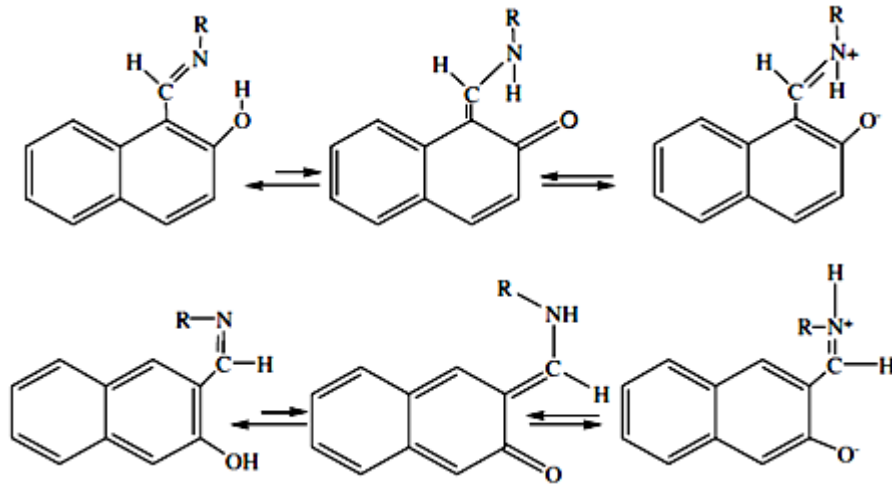
Schiff bazları genellikle çözelti içerisinde enol - imin tautomerisi yaparlar, ve bu moleküller, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yaparak tautomeri dengeleri gösterirler. Schiff bazı komplekslerinin 1H-NMR spektrumları incelendiğinde enol-imin ve keto-enol dengelerinin olduğu doğrulanmıştır.





Şekil 6. Schiff bazlarında keto-enol dengesi

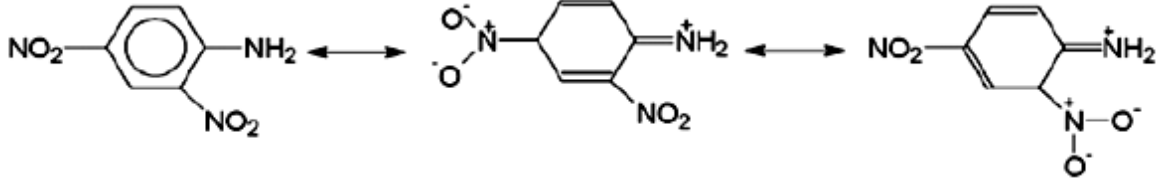
3-Hidroksi-2-naftadiiminler enol-imin formunda tautomeri gösterirken, 2-hidroksi-1-naftaldiiiminleri keto-amin tautomerisini baskın bir şekilde gösterirler (Costmanga, 1992).



Şekil 7. Naftalin türevi Schiff bazlarında tautomeri dengeleri

### 1.11. Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici sübstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür ( $\text{NO}_2$  gibi gruplar). Çünkü azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılır (Klonberg vd., 1968).



Şekil 8. Aromatikliğin Schiff bazlarına etkisi

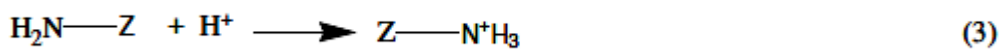
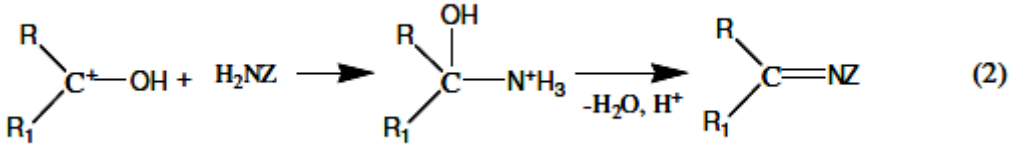
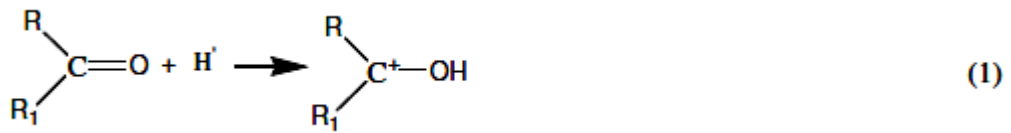
Aynı şey aromatik aldehytlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehytler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler (Greenwod ve Earnshaw, 1984).

Aromatik aminler halkaya elektron veren gruplar olduğundan (-OH gibi) reaksiyon hızı yükselir.

### 1.12. pH Etkisi

Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayırılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerin meydana gelmesi oranı pH'ı ile yakından ilgilidir.

Reaksiyonun pH'a bağlılığını gösteren mekanizmayı şu şekilde gösterebiliriz.



Şekil 9. Kondenzasyon reaksiyonlarının pH' a bağlılığını gösteren mekanizma

Görülüyor ki reaksiyonlarda  $\text{H}^+$  önemli bir rol oynamaktadır; ancak aşırısından kaçınmak gerektiği (Şekil 9) (3) numaralı reaksiyonda görülmektedir. Çünkü nükleofile

proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşur. Böyle olursa azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder ve ortaklanmamış elektron çifti olmadığı için azot karbonil karbonuna bağlanmaz. Bu grup nükleofilik özellik göstermez. İyi sonuç alabilmek için zayıf asidik ortam gereklidir. Çünkü zayıf asitlerle reaksiyonda karbokasyon oluşur ve oluşan karbonil grubunun elektrofil gücü artar (pH=3-4'de çalışılmalıdır) (Özelcanat, 2008).

### 1.13. Sulu Ortamın Etkisi

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil ve arilsüstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözeltilerde yapılır.

$\alpha$ -pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehitler (formaldehit gibi) çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçtan teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler.

Tersiyer alkil gruplarına sahip aminler ile alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

$\alpha$ -pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilirler.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığına ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonlardaki sterik engel sistemi bu yapıyı oldukça anreaktif kılar (Greenwod ve Earnshaw, 1984).

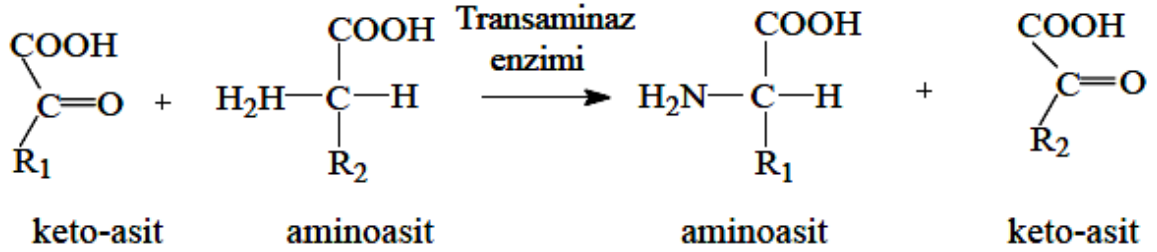
### 1.14. Schiff Bazlarında İzomeri

Azometinler syn ve anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması nedeniyle bunların izolasyonu hemen hemen imkânsızdır.

Azometinlerin analizinde başka kimyasal metodlar olarak, IR, UV-VIS, kütle, NMR ve Fotokimyasal metodlar kullanılır (Karabağ, 1988).

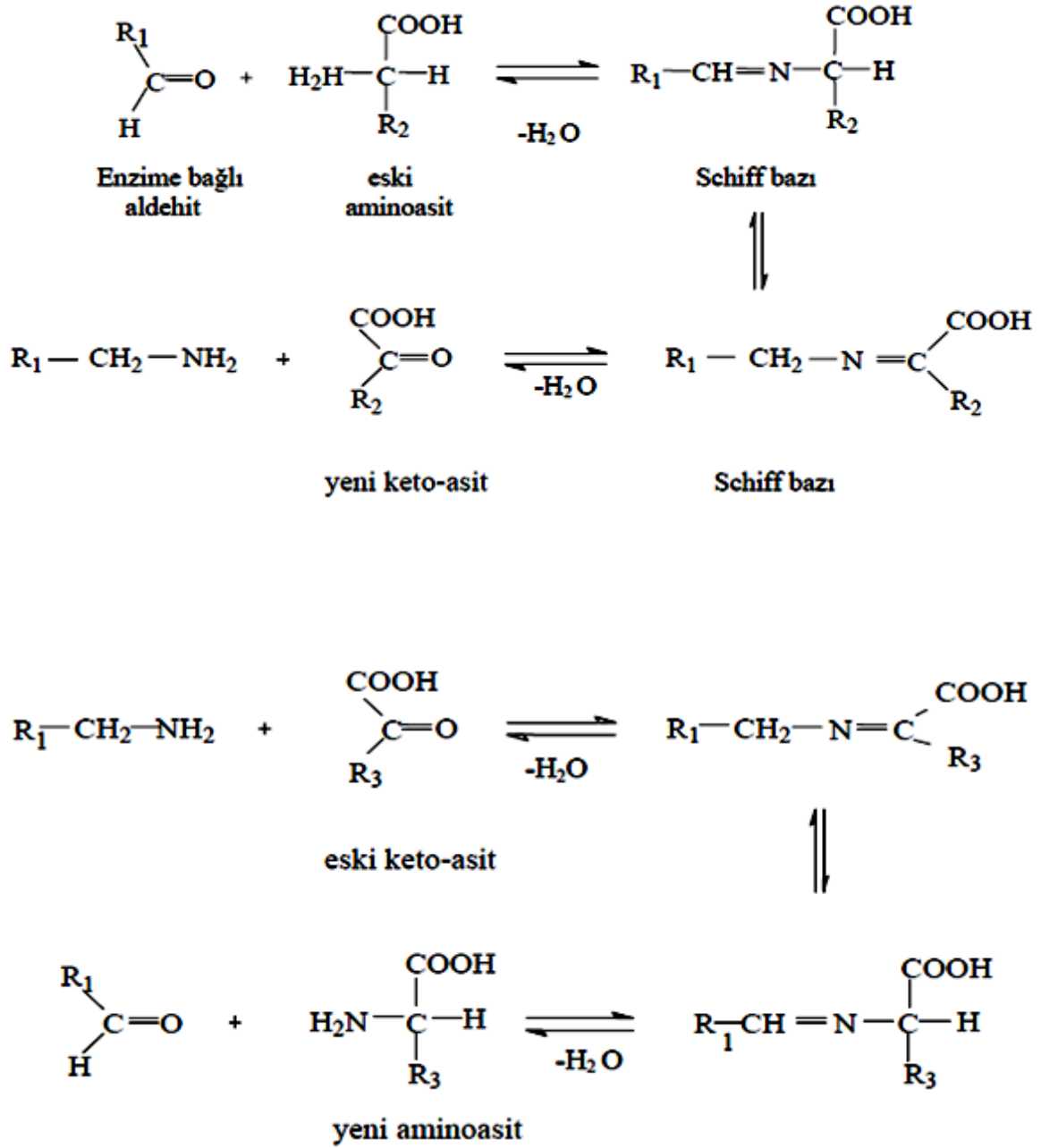
### 1.15. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktiviteleri

Schiff bazlarının en ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biri aminoasit biosentezinde oynadıkları roldür.  $\alpha$ -Amino asitlerin ( $RCH(NH_2)COOH$ ) biosentezinde önemli ara bileşiklerdir.  $\alpha$ -Amino asitler, organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda amino asit içermemesi halinde organizma ihtiyaç fazlası bir amino asidi transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu amino aside dönüştürür. Bu işlemde ihtiyaç fazlası amino asidin amino grubu bir keto-aside taşınır.



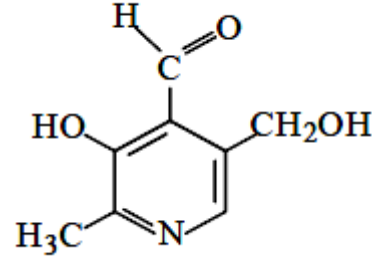
Şekil 10. Transaminasyon tepkimesi

Organizma için çok önemli olan bu transaminasyon tepkimesinin bir dizi Schiff baz ara ürünü üzerinden yürüdüğü düşünülür (Fessenden R., ve Fessenden J., 2001).



Şekil 11. Transaminasyon tepkimesi mekanizmasında Schiff bazı ara ürünleri oluşumu

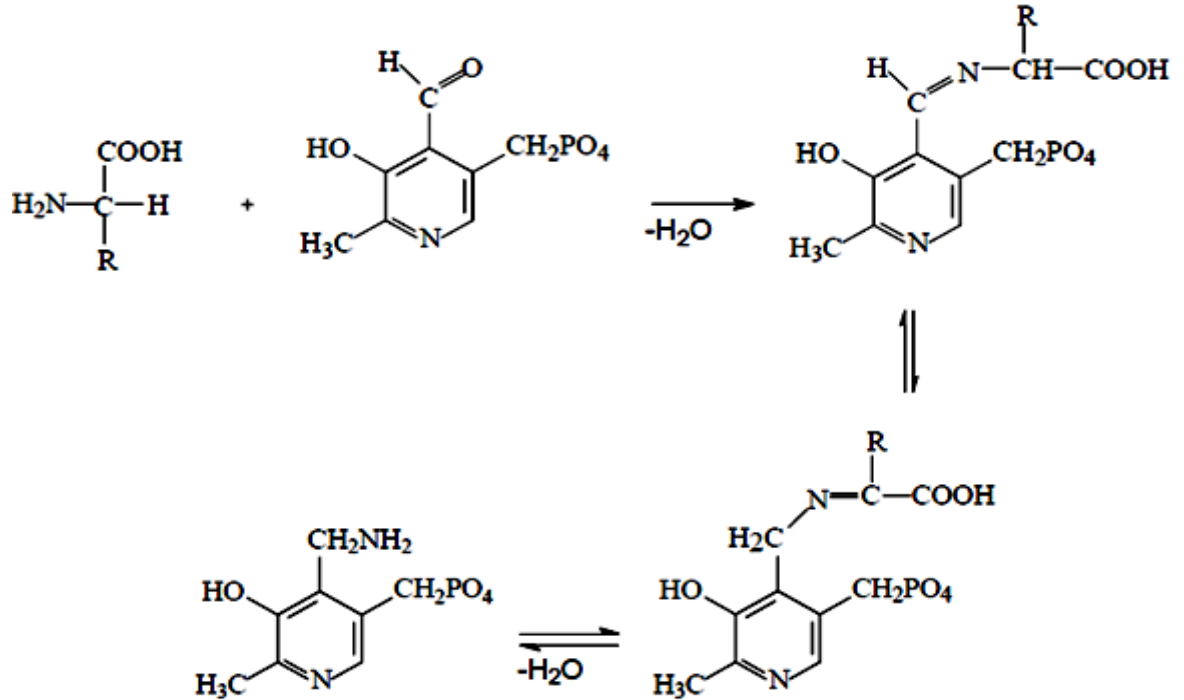
Ayrıca Schiff bazı verebilen n-alkil-salisilaldehit yapısı pridoksal gibi önemli özellikleri olan temel moleküllere ışık tutmuştur.



Şekil 12. Pridoksal (B6 Vitamini)

Pridoksal, fosfat ile birleşerek pridoksal fosfatı oluşturur. Bu pridoksal fosfatın aldehit grubu ile enzim içindeki amino asit, bir Schiff bazı meydana getirir. Ayrıca fosfat grubu da enzimin başka bir yerine bağlanır. Bu şekildeki bir enzim sistemine bir aminoasit etki ederek Schiff bazı bağımlı açar ve kendisi bağlanır. Böylece yeni bir Schiff bazı oluşur. Oluşan Schiff bazı hidroliz olarak amino asitlerden bir keto-asit, pridoksal fosfattan pridoksamin oluşturur (Erşahin, 2007).

Reaksiyon şu şekildedir;



Şekil 13. Pridoksal fosfattan pridoksamin oluşumu

### 1.16. Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları

İlk kez Hugo Schiff tarafından sentezlendiği günden bu yana schiff bazları ve metal kompleksleri oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olmuşlardır.

Kemoterapik özelliği nedeniyle ilaç sanayinde ve endüstride kullanma alanının olduğu bilinmektedir. Özellikleri arasında en önemli olanlarından biri biyolojik sistemlerdeki aktivitelerdir. Bu aktiviteleri de eser elementlerle yaptıkları şelatlardan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak; çok geniş farmakolojik aktiviteye sahiptirler. Ayrıca parfüm endüstrisindeki önemi de büyüktür. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, anti tümör oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır (Burger,1973). Ayrıca salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin kondenzasyonundan oluşan NR ve N-Ar salisiliden aminler çok komplike bir sistem olan pridoksal ve B1 vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı bir modeldir (Murty ve Reddy, 1981). Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı olarak da kullanılabilir. Schiff bazları kesin erime noktasına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metalle kompleks verebilme özellikleri nedeniyle metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadır. Ayrıca Schiff bazları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir (Karabağ, 1988).

Formaldehit, amonyakla halkalı yapıda bir bileşik olan heksametilentetramin oluşturur.  $NH_3$ 'ın formaldehide katılması ile başlayan ve bunu izleyerek  $H_2O$  eliminasyonu reaksiyonunda ele geçen heksametilentetramin, Ürotropin adı altında tıpta üriner sistem antiseptiği olarak değer taşır (Duman, 2007).

Schiff bazlarının metal kompleksleri tarım sahasında (Küçükumlu, 2010), 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 kullanılırlar.

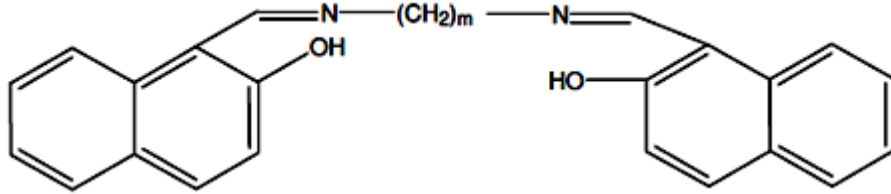
Schiff bazları genelde saydam ve katıdır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde de oldukça fazla kullanılabilir. Süstitüe o-hidroksi anilinin salisilaldehit ile elde edilen Schiff bazı ligandının Zr kompleksinin tekstil materyal boyayabilme özelliği incelenmiştir. Kompleksin termal kararlılığının 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 şelatlarının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu rapor edilmiştir (Küçükdumlu, 2010).

Koordinasyon kimyası alanındaki gelişmelerde schiff bazlarının çok büyük önemi olmuştur. Dolayısıyla bu konuda yapılan çok sayıda çalışma mevcuttur.

O-hidroksi asetofenon veya salisilaldehit'ten türetilen dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri içinde iki tane cis-oksijen'in donör özelliklerini kullanarak iki ve üç çekirdekli kompleksleri sentezleyerek magnetik süsseptibilite ve UV-vis yardımıyla yapısını aydınlatmışlardır (Gruber vd., 1968).

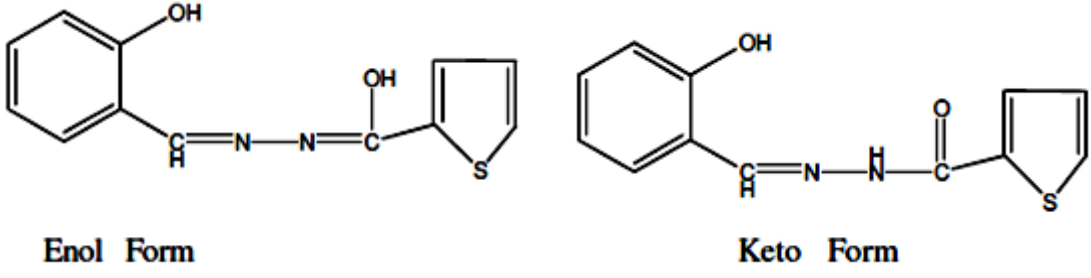
Schiff bazı komplekslerinin sentezini, template etkiden faydalanarak karışık ligand kompleksleri içinde etilen diamin veya propilen diamin'in koordinasyonu ile gerçekleştirmişlerdir. Pn veya En ile 2-hidroksi-1-naftaldehit'e katılması ile Schiff bazı formunda (Şekil 14) dört dişli ligand elde edilebilir. Sentezlenen bileşiklerin yapısı X-Ray, UV-vis, IR, elementel analiz ile tayin edilmiştir (Thaker ve Purnima, 1986).



Şekil 14. Etilendiamin (m:2) ve propilendiamin (m:3) ile sentezlenen dört dişli ligand

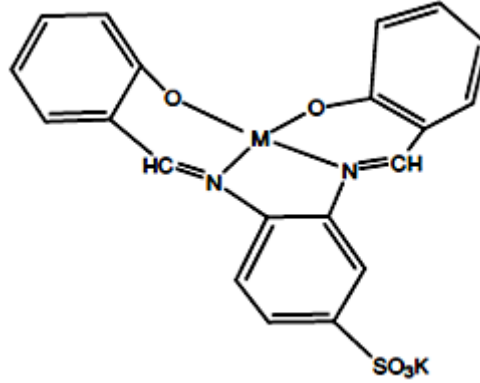
Yapılan çalışmada Schiff bazlarının biyolojik aktiviteleri ve analitik kimyada metal ayırıcı olarak kullanılmaları, koordinasyon kapasiteleri sebebiyle kimyasal özellikleri hakkında çalışmalar yapılmıştır. Sentezlenen Schiff bazları aşağıda (Şekil 15) görüldüğü gibi keto-enol tautomerisi gösterirler (Syamal ve Mauraya, 1986).





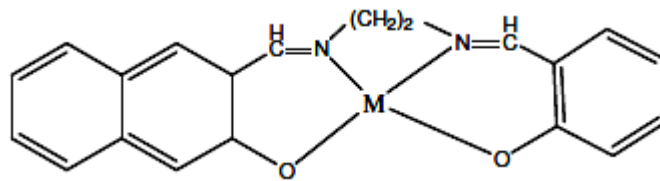
Şekil 15. Tautomeri gösteren schiff bazları

RH asidinin salisilaldehit ile reaksiyonu sonucu bis-salisilaldehit-3,4-diimin benzen sülfonik asitin potasyum tuzu ve bu bileşiğin de  $Fe^{+3}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Ni^{+2}$  metalleri ile kompleksleri sentezlemişlerdir (Şekil 16). Kullanılan metale göre farklı renklerde oluşan şelat bileşiklerinin tekstil boyamacılığında kullanılabilirliğini incelemişlerdir (Serin ve Gök, 1988).



Şekil 16. Bis-Salisilaldehit-3,4-diimin benzen sülfonik asitin potasyum tuzu metal kompleksleri

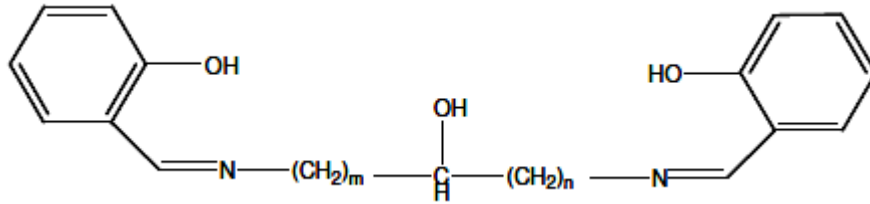
Karışık Schiff bazı ligandları ve bunların  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$  kompleksleri (Şekil 17) sentezleyerek spektral, magnetik ve antifungal aktiviteleri incelenmiştir (Patel vd., 1989).



Şekil 17. Antifungal özelliğe sahip schiff bazları

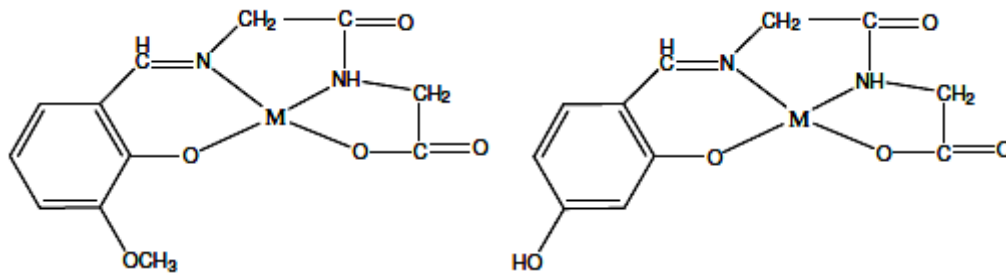
Fe-SB şelatlarından oksijenin katodik indirgenmesinde katalizör olarak yararlanılmıştır. Yapılan araştırmada 2-hidroksi-1-naftaldehitve bazı aromatik diaminlerden türetilen Schiff bazları ile Ti(IV) ve Zr(IV) komplekslerini sentezleyerek karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin yapısı spektral ve analitik yöntemlerle aydınlatılmıştır (Gaber ve Issa, 1989).

U-alkokso-U-pirazol köprülü 1,3-bissalisildeamino-2-propanol, 1,4-Bissalisildeamino ve 1,3- Bissalisildeamino-3-pentanal (Şekil 18) ile Ni(II) kompleksleri sentezlenip karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu moleküllerin yapı analizi, zincir uzunlukları ve molekül düzlemleri arasındaki mesafe X-Ray metodu ile tayin edilmiştir (Mikuraya vd., 1992).



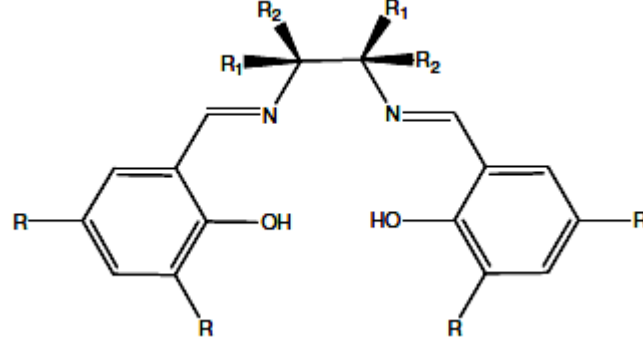
Şekil 18. 1,3-bis(salisilideamino)-2-propanol

Bu çalışmada yeni Schiff bazı komplekslerinin iki serisinin antifungal aktiviteleri karakterizasyonları yapılmıştır. Sonuçlar ligandın amid azo atomu üzerinden merkez metal atomu ile koordine olduğunu göstermiştir. İmino azot, fenolik oksijen ve karboksil oksijeni dört dişli kompleks (Şekil 19) oluşturmuştur. Komplekslerin bazıları Cryptococcus neoformans ve Candidaalbicanlara karşı kuvvetli inhibitör etki gösterdiğini bulmuşlardır (Zihsen vd., 1993).



Şekil 19. Antifunga özelliği olan schiff bazları

Dietilen aminin aldehitlere enantiyoselektif olarak katılmasında kullanılan Şekildeki ligand ile optik aktifliği olan bileşikler sentezlenmiştir (Şekil 20). Bu çalışma metalosalen komplekslerinin yeni bir uygulamasıdır (Cozzi vd., 1996).



Şekil 20. Enantiyoselektif schiff bazı

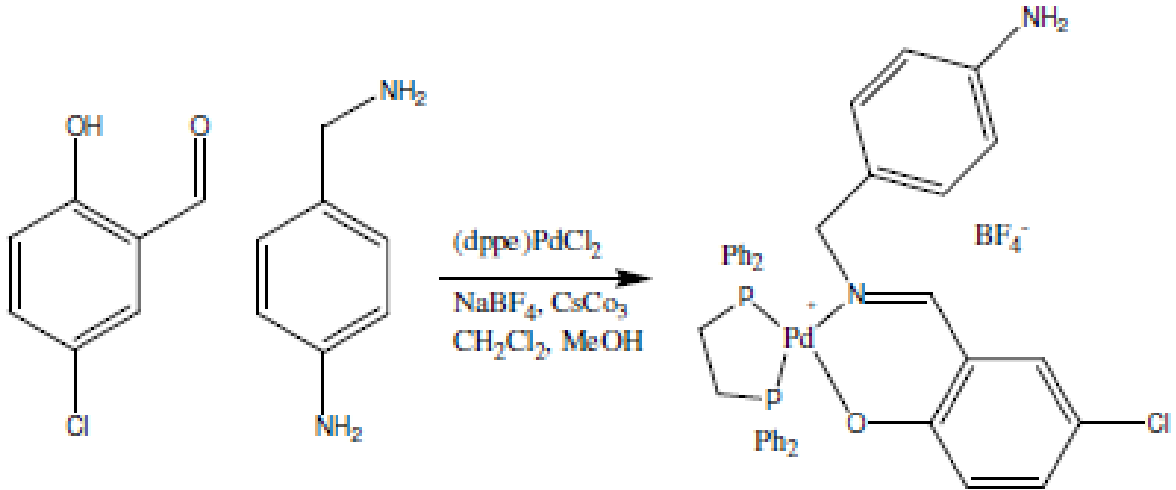
Langmuir-Blodgett film özelliklerini çalışmak için donör-akseptör süstitüentler içeren düşük molekül ağırlıklı Schiff bazlarını sentezlenmiştir (Kanthimathi vd., 2000).

Tetradentat Schiff bazlarının [2-{4-[4-(2-hidroksifeniliminometil) anilinometil]-feniliminometil} fenol ( $H_2L_1$ ), 3-{4-[4-(2,3-dihidroksifeniliminometil) anilinometil]feniliminometil}-1,2-benzen-diol ( $H_2L_2$ ) ve 4-brom-2-{4-[4-(5-brom-2-hidroksifeniliminometil) anilinometil]feniliminometil} fenol ( $H_2L_3$ )] metal komplekslerinin sentezlenip karakterize edildiğini bildirmişlerdir (Çelik vd., 2002).

4-amino-5-naftalin-2,5-disülfonilik asit ile Salisilaldehit ve o-vanilin ile schiff bazı ligandlarını ve bu ligandların metal komplekslerini sentezlenmiştir. Sentezledikleri bileşiklerin yapılarını enstrümental ve analitik yöntemler kullanarak aydınlatmışlardır (Serin ve Tuncel, 2003).

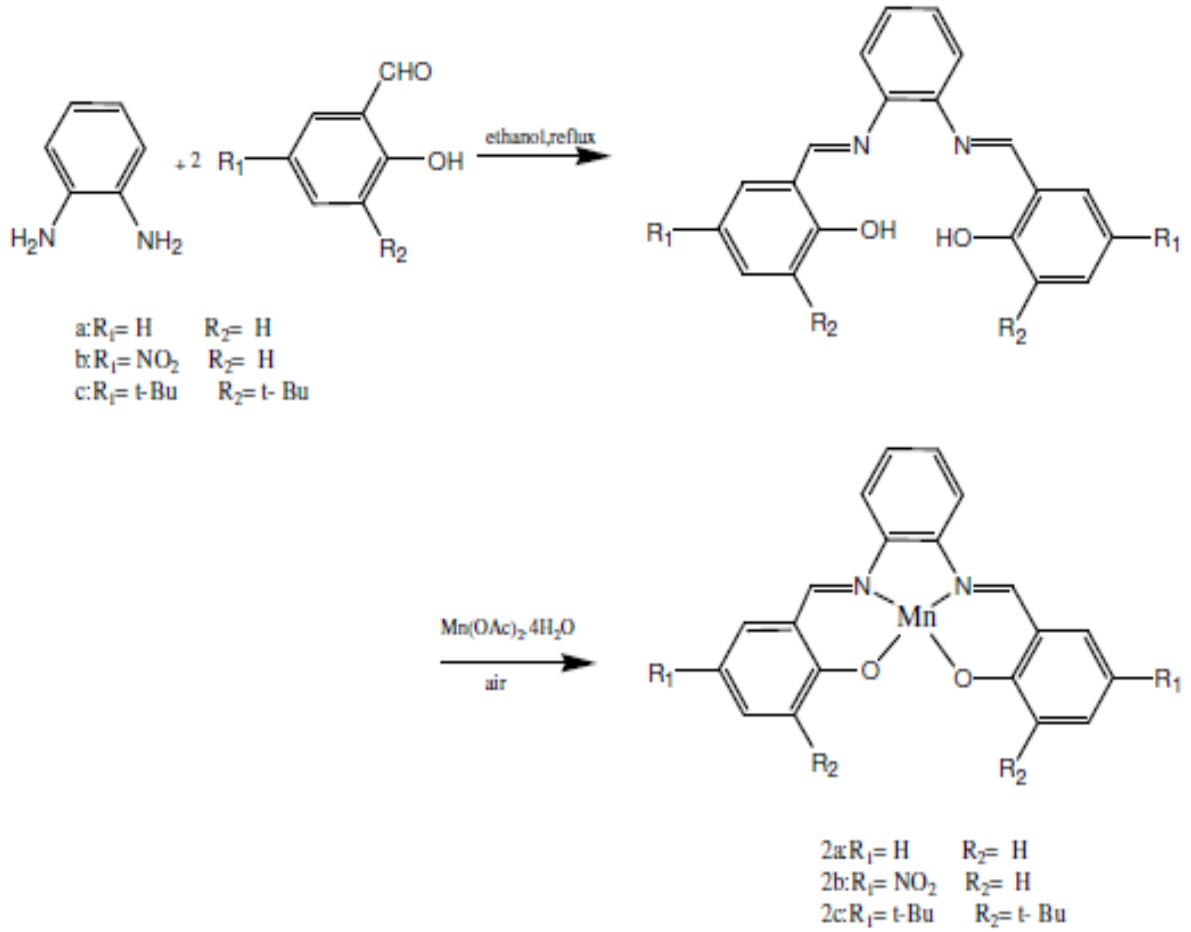
p-aminoazobenzen ile salisilaldehit etkileştirilerek yeni tip Schiff bazları ve bunların bazı geçiş metalleri ile komplekslerinin sentezlendiği ve çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edildiği bildirilmiştir (Peker ve Serin, 2004).

4-amino benzilamin ile 5-Cl-salisilaldehit reaksiyona sokularak tek taraflı Schiff bazı elde edilmiştir. Ligandların ve komplekslerin yapısını X-Ray ile karakterize etmişlerdir (Nelson vd., 2005) (Şekil 21).



Şekil 21 . 4-amino benzilamin ile 5-Cl-salisilaldehit reaksiyona sokularak tek taraflı schiff bazı

o-fenilendiaminin salisilaldehit, 3,5-di-ter-bütil-2-hidroksibenzaldehit ve 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit ile etkileşmesi ile yeni Schiff bazı elde edilmiştir. Salophen Mn(III) kompleksleriyle desteklenen üçlü çitosan (kısaltılmış hali ile CS) basit bir yolla hazırlanmış ve FT-IR ve XPS ile tanımlanmıştır. Bunların, çözücü veya indirgenme etmenlerinin yokluğunda, alilik sikloheksen oksidasyonu ile oksijeni katalize edebilme yetenekleri üzerinde çalışılmıştır. Salophen Mn(III) komplekslerinden daha iyi katalizör aktivitelere sahiptir (Şekil 22) (Tong vd., 2006).



Şekil 22. O-fenilendiaminin salisilaldehit, 3,5-di-tert-bütül-2-hidroksibenzaldehit ve 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit ile etkileşmesi ile yeni schiff bazı ve katalizör etkisi

## 1.17. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri

### 1.17.1. UV-Vis

C=N sistemi ultraviyole alanda absorpsiyon gösteren zayıf bir kromofordur. Fenil gruplarıyla konjugasyon absorpsiyonu görünür bölgeye kaydırır. Aromatik aldehit ve ketonların anilleri genellikle sarıdır (Küçükumlu, 2010).

Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları incelendiğinde 210-400 nm arasında iki pik verdiği gözlenir. Bunlar Tablo 1’de gösterilmiştir.

Tablo 1. Schiff bazlarının UV-Vis Spektrumları

n $\rightarrow$ $\pi^*$ geçişleri	280-400 nm
hidrojen bağı	400 nm
$\pi$ - $\pi^*$ geçişleri C=N grubu	210-272 nm

### 1.17.2. Infrared (IR)

Geçiş metal komplekslerinin IR spektrumlarında metal-ligand titreşim bantları uzak-IR'de ( $650\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ ) görünür. Metal-azot (M-N) titreşim bantları amin komplekslerinde  $500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkar (Djebbar vd., 2001).

Asetonil aseton ve türevlerinin metal kompleksleri ile yapılan çalışmalarında metal-oksijen (M-O) titreşim bantları  $500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  aralığında, metal-kükürt (M-S) titreşim bandı  $420\text{--}440\text{ cm}^{-1}$  arasında bulunmuştur (Burger ve Ruff, 1965). Sulu komplekslerde ise su molekülü, koordinasyon suyu halinde veya kristal suyu halinde bulunur.

Su molekülü koordinasyon halinde ise  $\text{--OH}$  düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşim bantları  $650\text{--}880\text{ cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkar. Eğer su molekülü kristal suyu halinde ise zayıf hidrojen köprüleri vardır. Suyun gerilme titreşimleri  $3350\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  aralığında, eğilme titreşimleri  $1630\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkar (Gül vd., 1982).

Ar-CH=N-Ar tipindeki bileşiklere son zamanlarda ilgi artmıştır. Moleküller incelendiğinde  $1637\text{--}1626\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde frekans verir. Cloughert, Sousa ve Wyman inceledikleri on yedi anil'in frekans sıklığını  $1631\text{--}1613\text{ cm}^{-1}$  bulmuşlardır. Sodyum borhidrit ile N-benzilanilin'lerin benzerliği seçilen bileşikler azaldığı zaman absorpsiyonun gözden kaybolması yüzünden band aralığı elde edilememiştir (Patai, 1970).

Tablo 2. Aromatik Schiff bazlarının C=N IR spektrumları (cm<sup>-1</sup>)

BİLEŞİKLER	(cm <sup>-1</sup> )
N-benzilidianilin	1631
N-(2-hidroksi) benzilidianilin	1622
N-(4-hidroksi) benzilidianilin	1629
N-(4-metoksi) benzilidianilin	1630
N-(2-nitro) benzilidianilin	1621
N-(4-asetilamino) benzilidianilin	1629
N-(4-dimetilamino) benzilidianilin	1626
N- benzilidianilin-2-aminofenol	1629
N- benzilidin-N`-dimetil-4-fenildiamin	1627
N-(2-hidroksi) benzidilin-2-aminofenol	1624
N-(4-dimetilamino) benzilidin-2-aminofenol	1613
N-N`-dibenzidilin-4-fenildiamin	1628

Azometin taşıyan çok sayıda bileşiğin incelenen IR spektrumlarında karbonda ve azotta değişik süstitüentler bulunmasına ve konjugasyona göre C=N gerilim bandının 1610-1670 cm<sup>-1</sup> arasında çıktığı görülür. Witkop aromatik Schiff bazlarında C=N gerilim bandının 1626-1639 cm<sup>-1</sup> arasında olduğunu ortaya koymuştur (Witkop ve Beiler, 1954).

Hidroksil grubu içeren Schiff bazlarının IR spektrumları, karakteristik  $\nu(\text{C}=\text{N})$  ve  $\nu(\text{OH})$  frekanslarının gözlemlenmesi amacıyla alınır. Ayrıca, orto-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki muhtemel hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanan  $\nu(\text{OH})$  frekansındaki kaymalar incelenir. Azometin azotu ile yapılan H bağından dolayı oluşan konjuge-şelat halka sisteminin yaklaşık 2700-2800 cm<sup>-1</sup> aralığında bandı gözlenir ve 3500 cm<sup>-1</sup> in üzerinde  $\pi$  bağında OH grubuna ait geniş bir band gözlenir. Kompleks oluşumu ile OH bandı kaybolur. Schiff bazlarının yapısındaki  $-\text{N}=\text{C}-$  grubunun düzlem içi

titreşimlerinden ileri gelen absorpsiyonlar çevresindeki elektronik değişikliklere karşı çok duyarlı olup iminlerde yaklaşık 1640-1630  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmektedir.

IR spektrum ile yapı tayini Schiff bazlarında C=N çift bağına ait gerilme titreşim frekansı ve diğer bağlara ait titreşim frekansları Tablo 3’da gösterilmiştir.

Tablo 3. Schiff bazları ve diğer grupların IR spektrumlarındaki frekansları

Grup	Titreşim frekansı ( $\text{cm}^{-1}$ )
-C=N-	1690-1600
N-H	3500-3350, 1600
C=O	1750-1650
C-N	1400
C=C	1610-1670

Azometin (C=N-) grubunun absorpsiyonu 1689-1471  $\text{cm}^{-1}$  bölgeleri arasında gözlenmektedir. C=N gerilme titreşimi, değişken şiddette olmakla beraber, C=C gerilme titreşimlerinden daha şiddetlidir. o-hidroksi Schiff bazlarında keto formunun delokalize  $\pi$  bağı taşıyan karbonil C=O grubundan kaynaklanan keskin bandlar 1600  $\text{cm}^{-1}$ ’den daha büyük değerde gözlenmektedir. 5-Nitro-N-salisilidenetilamin üzerine yapılan çalışmalarda asetonitril içerisinde alınan spektrumda karbonil frekansının 1680  $\text{cm}^{-1}$  geldiği gösterilmiştir (Küçükumlu, 2010). Bu da keto karakterin artmasıyla karbonil frekansının yükseldiğini göstermektedir.

IR spektrumlarında azometin grubu dışında moleküle bağlı diğer grupların titreşimlerini de gözlemek mümkündür. Nitro grubunun bağlı olması durumunda 1550-1500  $\text{cm}^{-1}$  ve 1360-1290  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde iki kuvvetli absorpsiyon gösterir. Molekül içi hidrojen bağlı sistemlerde 3200-2500  $\text{cm}^{-1}$  arasında zayıf ve yayvan bir pik meydana gelirken moleküller arası hidrojen bağlı sistemlerde 3550-3450  $\text{cm}^{-1}$  arasında absorpsiyon gözlenmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimleri 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde ortaya çıkarken aromatik C=C gerilme titreşimleri 1600-1585  $\text{cm}^{-1}$  ve 1500-1400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde ve  $\text{CH}_2$  için alifatik C-H asimetrik gerilmesi 2926  $\text{cm}^{-1}$  ve simetrik C-H gerilmesi



2853  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3$  için asimetric C-H gerilmesi 2962  $\text{cm}^{-1}$  ve simetric C-H gerilmesi 2872  $\text{cm}^{-1}$  gözlenir. Aromatik halkaya klor bağlanmasıyla oluşan C-Cl bağı gerilme titreşimi 1096-1089  $\text{cm}^{-1}$ , florun varlığında C-F gerilme titreşimi 1250-1100  $\text{cm}^{-1}$ , C-Br gerilme titreşimi 1090-1025  $\text{cm}^{-1}$  ve C-I gerilme titreşimi de 1080-1025  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gelmektedir (Silverstein vd., 1981; George ve McIntyre, 1987; Gündüz, 1988; Köksal, 1996).

### 1.17.3. NMR

Aromatik azometinlerin NMR çalışmaları, azot ve hidroksi grubu arasındaki hidrojen bağına yöneliktir. Ancak Hammett,  $\sigma$  p sabiti ile azometin protonunun kimyasal kaymasına süstitüent etkilerini ilişkilendirmiştir ve aldehit halkasındaki para süstitüentlerle bir ilişkisinin varlığı gösterilmiştir. Azometinlerin NMR spektrumları, aromatik aldehit halkasında para süstitüsyonunun, süstitüentlerin konjugatif etkisi ile aynı doğrultuda azometin protonunun kimyasal kaymasında değişiklik oluşturduğunu göstermektedir. Jeong ve arkadaşları sentezledikleri 1,2-bis(naphthylideneimino) ethane isimli Schiff bazına ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında azometin protonunu 9.16 ppm, karbonunu ise 177,6 ppm de tespit etmişlerdir.

## **2. YAPILAN ÇALIŞMALAR**

### **2.1. Araç Gereç**

#### **2.1.1. Saflaştırma**

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

### **2.2. Kimyasallar**

Bakır(II) perklorat, Nikel(II) perklorat, Kobalt(II) perklorat Fluka Chemie AG (Buchs, Switzerland), 2-Aminotiyofenol, Salisilaldehit, Etanol, Dötörodimetilsülfoksit ve Dötörokloroform Merck (Darmstadt, Germany) ve Dietileter 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 Rize Üniversitesinde alındı.

## 2.4. Deneyler

### 2.4.1. 2,2'-{dithiobis[2,1phenylenenitrilo(*E*)methylylidene]} diphenol Ligandı (H<sub>2</sub>L) ve Komplekslerinin sentezi

#### 2.4.1.1. 2,2'-{dithiobis[2,1phenylenenitrilo(*E*)methylylidene]} diphenol Ligandı (H<sub>2</sub>L) Sentezi (4)

2-Aminotiyofenol (5 g, 78 mmol) (1) ve 10 ml etanol geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Çözeltinin karıştırılması esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. Bu işlemden sonra çözelti oda sıcaklığında kristalleşmeye bırakıldı. Oluşan sarı renkli toz kristaller vakum filtresinde süzüldü ve elde edilen 4 g 2,2'-ditiyoanilin maddesi (2) Etanol ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu.

Elde edilen 4 g 2,2'-ditiyoanilin maddesi (2) 1:2 oranında salisilaldehit (3) ile etanolde geri soğutucu altında 5 saat manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak kaynatıldı. Reaksiyon, ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 6,32 g % 80 verimle schiff bazı ligandı (4), H<sub>2</sub>L elde edildi.

#### 2.4.1.2. 2,2'-{dithiobis[2,1phenylenenitrilo(*E*)methylylidene]} diphenol Ligandının(H<sub>2</sub>L) Bakır (II) Kompleksinin Sentezi (5)

Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, (0,73g, 2 mmol)'in etanoldeki çözeltisi (25 mL), ligandın (0.456 g, 1 mmol) etanoldeki çözeltisi (25 mL)'ne ilâve edildi. Karışım geri soğutucu altında 5 saat manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak kaynatıldı. Reaksiyon, ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. Karışım süzüldü ve elde edilen koyu kahve renkli bakır kompleksi kristalleri sırası ile su, etanol ve dietileter ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. 0,65 g % 55 verimle bakır (II) kompleksi elde edildi.

**2.4.1.3. 2,2'-{dithiobis[2,1phenylenenitrilo(*E*)methylylidene]} diphenol  
Ligandının (H<sub>2</sub>L) Nikel (II) Kompleksinin Sentezi (6)**

Cl<sub>2</sub>NiO<sub>8</sub>.6H<sub>2</sub>O, (0,73g, 2 mmol)'in etanoldeki çözeltisi (25 mL), ligandın (0.456 g, 1 mmol) etanoldeki çözeltisi (25 mL)'ne ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 5 saat manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak kaynatıldı. Reaksiyon, ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. Karışım süzüldü, elde edilen pembe renkli nikel kompleksi kristalleri sırası ile su, etanol ve dietileter ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. 0,77 g % 65 verimle nikel (II) kompleksi elde edildi.

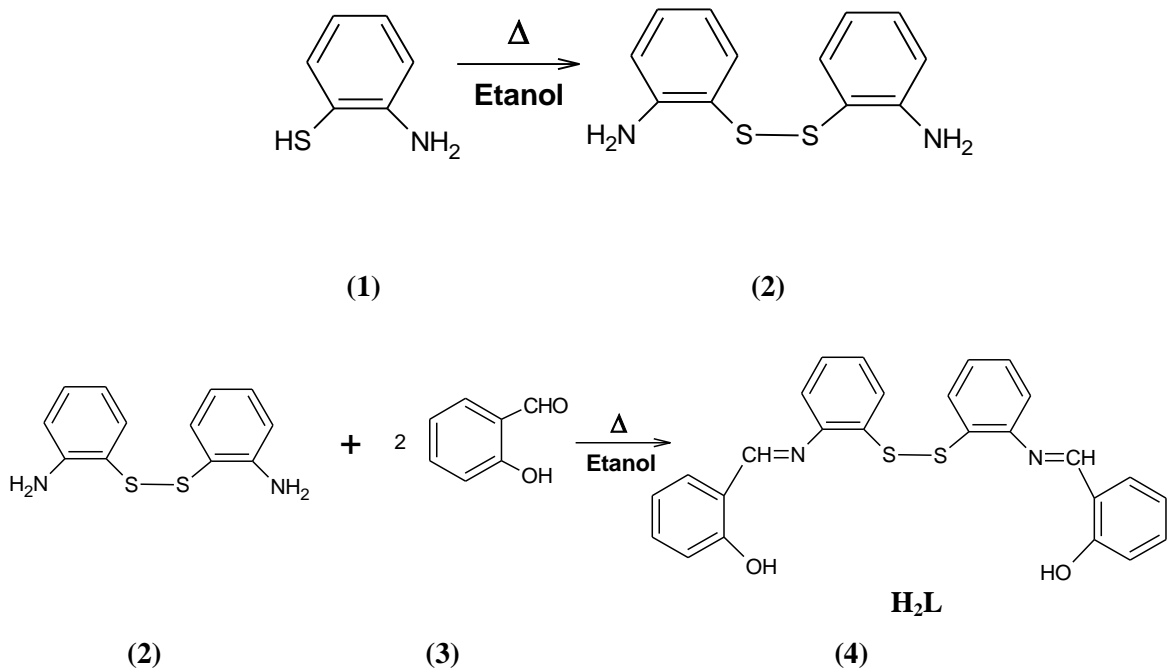
**2.4.1.4. 2,2'-{dithiobis[2,1phenylenenitrilo(*E*)methylylidene]} diphenol  
Ligandının (H<sub>2</sub>L) Kobalt(II) Kompleksinin Sentezi (7)**

CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, (0,47g, 2 mmol)'in etanoldeki çözeltisi (25 mL), ligandın (0.456 g, 1 mmol) etanoldeki çözeltisi (25 mL)'ne ilâve edildi. Karışım geri soğutucu altında 5 saat manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak kaynatıldı. Reaksiyon, ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. Karışım süzüldü, elde edilen yeşil renkli kobalt kompleksi kristalleri sırası ile su, etanol ve dietileter ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. 0,5 g % 55 verimle kobalt (II) kompleksi elde edildi.

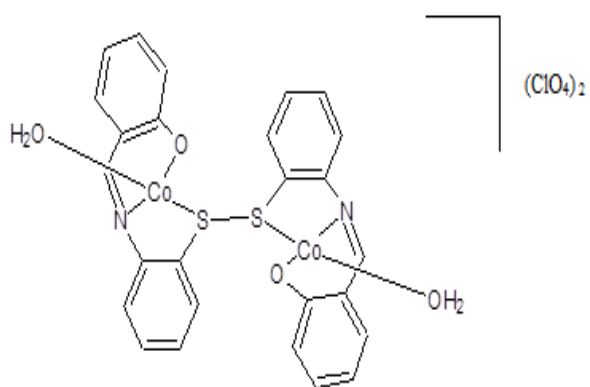
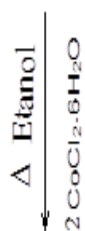
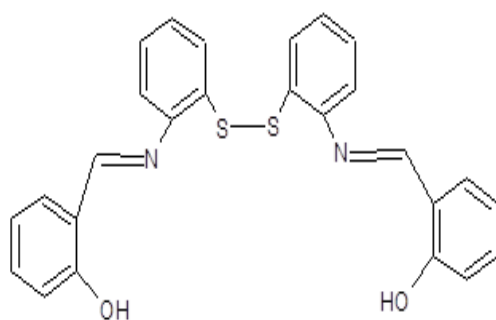
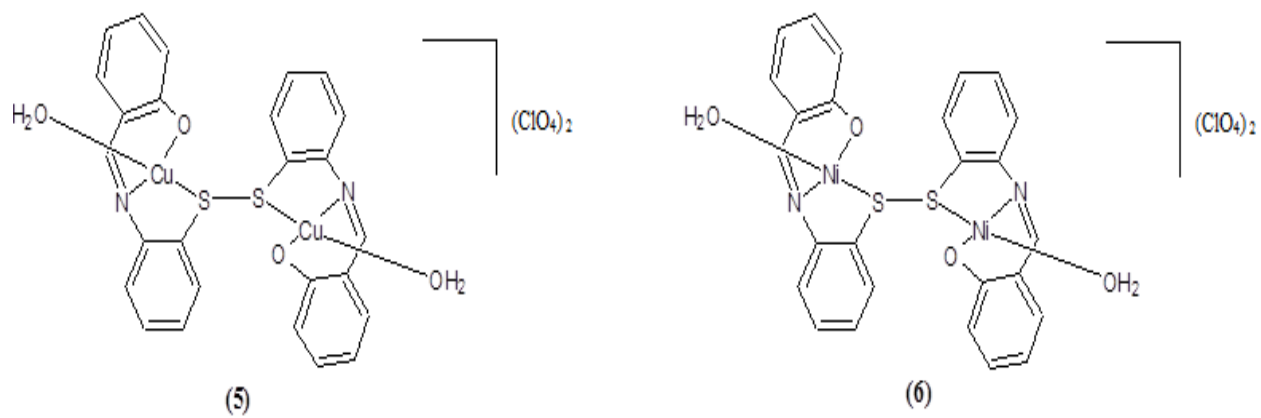
### 3. BULGULAR

#### 3.1. 2,2'-{dithiobis[2,1phenylenenitrilo(*E*)methylylidene]} diphenol Ligandının (H<sub>2</sub>L) (4) ve Komplekslerinin Sentezi

2-Aminotiyofenol'ün (1) etanol ile geri soğutucu altında kaynatılması sonucu elde edilen 2,2'-ditiyoanilin (2) maddesinin stokiometrik oranda salisilaldehit (3) ile etanol eşliğinde tekrar kaynatılmasıyla 2,2'-{dithiobis[2,1phenylenenitrilo(*E*)methylylidene]} diphenol (4) elde edildi. Spektroskopik ve fiziksel ölçüm sonuçları önerilen yapıyı doğrulamaktadır.



2,2'-{dithiobis[2,1phenylenenitrilo(*E*)methylylidene]} diphenol (4) ve bakır(II), nikel(II), kobalt(II) kompleksleri (5, 6, 7) hazırlandı. Bu bileşiğin ve komplekslerinin spektroskopik verileri tespit edildi. Tablo 4'te <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri, Tablo 5'de IR değerleri, Tablo 6'da manyetik moment ve Uv-Vis spektrum değerleri verilmiştir.



(7)

Tablo 4. H<sub>2</sub>L (4) <sup>1</sup>H NMR spektrum değerleri (TMS /CDCl<sub>3</sub>)

	Ar-H	N=CH	OH
<sup>1</sup> H (δ/p.p.m.)	6,8-7,7	8,6	12,8

Tablo5. H<sub>2</sub>L (4) ve Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin IR spektrum değerleri

Bileşik	-Ar-H	-C=N	-OH	M-LH <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> L (4)	2849,36	1613,88	3434,98	-
Cu (H <sub>2</sub> L) (5)	3056,52	1603,65	3435,88	472
Ni (H <sub>2</sub> L) (6)	3058,11	1589	3370	457
Co (H <sub>2</sub> L) (7)	3058,69	1602	3336,86	455

Tablo 6. H<sub>2</sub>L (4) ve metal komplekslerinin (5, 6, 7) Uv-Vis spektrumu (DMSO) ve manyetik moment değerleri

Bileşik	E.N. °C	Verim %	Renk	μ <sub>eff</sub> (BM)	Kütle	Sol. λ <sub>maks</sub>
H <sub>2</sub> L (4)	195	80	Sarı	-	456 M <sup>+</sup>	279, 338, 366
Cu <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L) (5)	*	55	Koyu kahve	1.80	615 M <sup>+</sup>	275, 291,344, 416, 577
Ni <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L) (6)	*	65	Pembe	Diam.	605 M <sup>+</sup>	223, 277, 292, 322, 345, 422, 755
Co <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L) (7)	*	55	Yeşil	3.90	597 M <sup>+</sup>	280, 300, 325, 365, 420, 635

(\*) Perklorat tuzları potansiyel patlayıcı olduğu için komplekslerin erime noktaları belirlenememiştir.

## 4. TARTIŞMA

### 4.1. 2,2'-{dithiobis[2,1phenylenenitrilo(*E*)methylidene]} diphenol Ligandının (H<sub>2</sub>L) (4) ve Komplekslerinin Sentezi

H<sub>2</sub>L'nin (4) ve Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerine ait <sup>1</sup>H-NMR, IR, Uv-Vis ve Manyetik moment değerleri Tablo 4, 5 ve 6'da verilmiştir.

Ligandın IR spektrumunda görüleceği gibi 1613 cm<sup>-1</sup>'deki C=N karakteristik çifte bağı titreşim bandı, 2849 cm<sup>-1</sup>'deki Ar-H ve 3434 cm<sup>-1</sup>'deki molekül içi geniş ve yayvan bantlar gözlenmiştir. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda 6,8-7,7 ppm'deki multiplet Ar-H (16H), 8,6 ppm'deki singlet N=CH (2H) ve 12,8 ppm'deki hidrojen bağı yaparak aşağı alana kaymış singlet OH protonları (2H) varlığına yorumlanmıştır.

Ligand ve komplekslerin IR spektrumları birbirine benzer olup, ancak fonksiyonel grupların titreşim frekanslarında (5-25 cm<sup>-1</sup>) kaymalar görülmüştür. Bu durum metal komplekslerinin oluştuğunu doğrulamaktadır ( Canpolat vd., 2007). H<sub>2</sub>L (4) ligandında C=N karakteristik bağı 1613 cm<sup>-1</sup>'de gözlenirken bakır kompleksinde 1603 cm<sup>-1</sup>'de, nikel kompleksinde 1589 cm<sup>-1</sup>'de ve kobalt kompleksinde 1602 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmektedir .

Ligand ve metal komplekslerinin Uv-Vis spektrumları DMSO'da alınmıştır. Ligand ve metal komplekslerinde 275, 300, 320 nm civarlarında λ<sub>max</sub> gözlemlenmiştir. Bu değerler π→π\* geçişine, 350 nm'de gözlenen n →π\* geçişine, 420 nm civarlarında gözlenen λ<sub>max</sub> ise yük transferi geçişlerine yorumlanmıştır.

Bakır kompleksinde 577 nm, nikelde 600 nm, kobalt kompleksinde ise 700 nm'de gözlenen sinyaller d-d geçişlerine karşılık gelmektedir. Bu durumda Ni(II) kompleksinin kare düzlem, Cu(II) bozunmuş kare düzlem ve Co (II) kompleksinin ise tetrahedral yapıda olduğuna yorumlanmıştır ( Canpolat vd., 2007).

Ligand ve metal komplekslerinin kütle spektrum değerleri Tablo 6'da verilmiştir. Metal komplekslerinin kütle spektrumları önerilen yapıları doğrulamaktadır. Oda sıcaklığında komplekslerin manyetik duyarlılıkları ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda nikel kompleksinin diamanyetik olduğu gözlemlenmiştir. Bakır kompleksi 1.80 BM, kobalt kompleksi ise 3,90 BM olarak ölçüldü. Bu değerler bakır kompleksinde çiftleşmemiş tek elektronun, kobalt kompleksinde ise çiftleşmemiş üç elektrona karşılık gelmektedir. Bu



sonuçlardan da, Ni(II) kompleksinin kare düzlem, Cu(II) bozunmuş kare düzlem ve Co (II) kompleksinin ise tetrahedral yapıda olduğuna yorumlanmıştır ( Canpolat vd., 2007).

H<sub>2</sub>L (4) ligandının erime noktası 195°C olarak belirlenirken, metal komplekslerinin erime noktaları 300°C üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

Sarı renkli H<sub>2</sub>L (4) ligandının Ni(II), Cu (II) ve Co (II) tuzlarıyla etkileşimi sonucu pembe renkli Ni(II) kompleksi, koyu kahve renkli Cu(II) kompleksi ve yeşil renkli Co(II) kompleksi oluştuğu gözlenmiştir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen 2,2'-{dithiobis[2,1phenylenenitrilo(*E*)methylidene]} diphenol ligandının (H<sub>2</sub>L) (4) ve bu ligandın dinükleer Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri hazırlanmış ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Biyolojik molekülerden, aktif bölgelerinde metal iyonları içeren proteinler biyosistemlerdeki fonksiyonları açısından ilgi çekicidirler. Bu konuda en çok incelenmiş bakır proteinleri olan hemosiyanin ve tirozinaz sırasıyla oksijen taşınmasında ve tirozinin oksidasyonu için O<sub>2</sub> 'i aktive etmede rol oynamaktadırlar. Dolayısıyla oksijen taşıyan proteinlere model olabilecek veya yerine geçebilecek (moleküler mimik) bakır komplekslerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi üzerine bir çok çalışma mevcuttur. Birçok dinükleer kompleksin oksijen taşınması gibi fonksiyonları araştırılmıştır. Homodinükleer bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonuna da özel bir ilgi gösterilmektedir. Bu kompleksler sadece bir enzim mimiği değil aynı zamanda moleküler mıknatıs özelliğine de sahiptirler. Ayrıca metal komplekslerinin antibakteriyel ve antibiyotik aktiviteleri de yaygın olarak araştırılmaktadır. Yapılan bu araştırmaların bir çoğunda da önemli sayılabilecek derecede aktiflik gösteren kompleks bileşiklerde bilinmektedir. (Karaböcek vd., 2012)

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

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

Bu çalışmada sentezlenen bileşikler ve spektroskopik yöntemlerle yapısı belirlenen dinükleer Cu(II), Ni(II) ve Co (II) kompleksleri çeşitli proteinlerde mevcut olan Tip 2 ve Tip 3 türden yapılara örnek teşkil etmektedir. Ancak sentezlenen bu bileşiklerin herhangi bir biyokimyasal fonksiyona sahip olup olmadığı detaylı biyokimyasal çalışmalar sonucunda ortaya konulabilir. Yapılar ile ilgili elde edilen bilgiler spekülasyon model olabileceklerini desteklemektedir. Bu bileşiklerin aktivite çalışmaları daha sonraki çalışmalarda araştırılacaktır. Dolayısıyla sentezlenen metal bileşiklerinin çeşitli endüstriyel alanlarda ve tıp alanında kullanılabilir hale getirilmesi durumunda ülkemize sağlayacağı ekonomik ve bilimsel katkılar söz konusudur.

## 6. KAYNAKLAR

- Allan, J. R., 1992. Structural and Thermal Studies Of The Colorocomplexes Of Cobalt, Nickel and Copper With 2,6-Diaminopyridine and Assessment Of Their Suitability As Antistatic Additives For Polyethylene, Thermochimica Acta, 208, 125-131.
- Bekaroğlu, Ö., 1972. Koordinasyon Kimyası., Kurtuluş Matbaası, İstanbul.
- Black, D. S. C. ve Hartshorn, A. J., 1972-1973. Coord. Chem. Rev., 9, 219- 274.
- Burger, K. ve Ruff, F., 1965. Infrared and Ultra-Violet Spectrophotometric Study Of The Dimethylglyoxime Complex Of Transition Metals, J. Inorg. Ucl. Chem., 27, 179.
- Burger, K., 1973. Organic Reagents In Metal Analysis. Pergamon Press, 54, 267, Newyork.
- Canpolat, E., Kaya, M. ve Öztürk, Ö.F., 2007. Studies on mononuclear chelates derived from substitute Schiff-base ligands (part 6). Synthesis and characterization of a new 3-ethoxysalicylidene-p-aminoacetophenoneoxime and its Complexes with Cobalt (II), nickel (II), zinc(II), J. Coordination Chemistry, 60, 2621-2627.
- Costamagna, J., Vargas, J., Latorre, R., Alvarado, A. ve Mena, G., 1992. Coordination Compounds of Copper, Nickel and Iron with Schiff Bases Derived from Hydroxynaphthaldehydes and Salicylaldehydes, Coordination Chemistry Reviews, 119, 67-88.
- Cozzi, P.G., Papa, A. ve Umani-Ronchi, A., 1996. Tetrahedron Letters. 37, 26, 4613-4616.
- Çelik, C., Tümer, M. ve Serin, S., 2002. Complexes of Tetradentate Schiff Base Ligands with Divalent Transition Metals, Synt. And React. Inorg. and Met.-Org. Chem., 32, 10, 1839-1854.
- Duman, H., 2007. 1,10-Fenantrolin Türevi Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Spektroskopik ve Termal Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Djebbar, S., Benali, O. ve Deloume, J.P., 2001. Synthesis, Characterization and Electrochemical Behaviour Of Cobalt (II) and Cobalt (II) O<sup>-2</sup> Complexes, Respectively, With Linear and Tripodal Tetradentate Ligands Derived From Schiff Bases, Journal Of Molecular Structure, 569, 121-128.
- Erşahin, F. 2007. 3-Metil Salisilaldehitten Elde Edilen Schiff Bazları Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, O.M.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Fessenden Ralph J. ve Fessenden Joan S., 1990. Organic Chemistry.

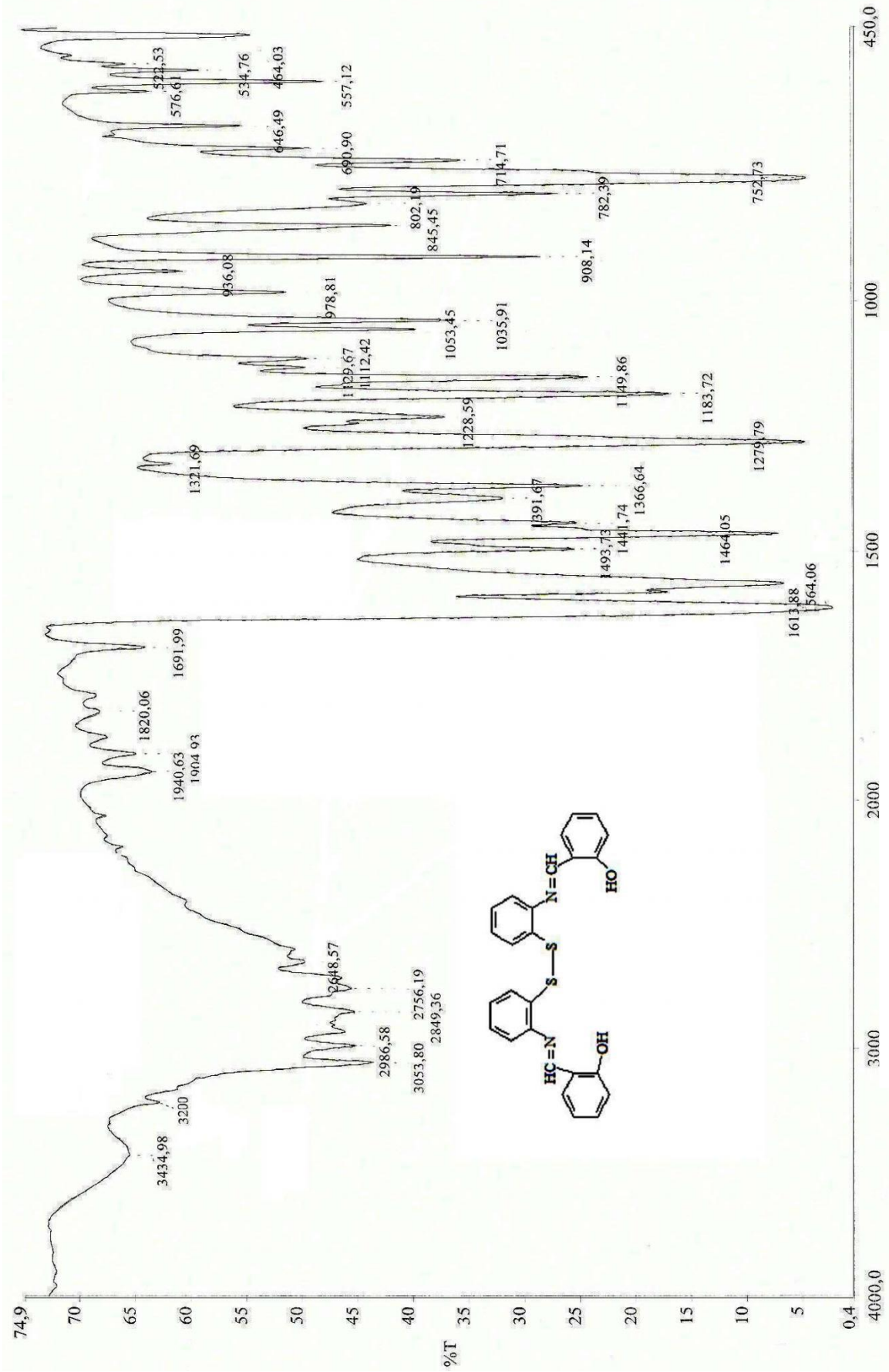
- Fessenden, Ralph J. ve Fessenden Joan S., 2001. Organik Kimya 6. Baskı.
- Filarowski, A., Głowiak, T. ve Koll, A., 1999. Strengthening Of The Intramolecular O...H...N Hydrogen Bonds In Schiff Bases as a Result Of Steric Repulsion, *Journal Of Molecular Structure* 484, 75-89.
- Freedman, H. H, 1961. Intramolecular H-Bonds. A Spectroscopic Study Of The Hydrogen Bond Between Hydroxyl and Nitrogen, *J. Am. Chem. Soc.*, 83,13, 2900-2905.
- George, W.O. ve McIntyre, P.S., 1987. *Infrared Spect.*, John Wiley & Sons, London.
- Greenwod, N.N. ve Earnshaw, A., 1985. *Chemistry Of The Elements*, 15, 9, 1542, Pergamon Press Oxford.
- Gaber, M. ve Issa, R. M., 1989. *Thermochimica Acta* 155, 309-316.
- Goodisman, J., Kirk, C. ve Dabrowiak, J. C., 1997. Kinetic Analysis of Drug Cleavage of Closed- Circular DNA, *Biophysical Chem.*, 69, 249-268.
- Gül, A., Ertaş, M., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö., 1987. Synthesis of a Novel [10]Ferrocenophanedioxime with Bridge Heteroatoms and Its Ni(II) Complexes. *Journal Of Organometallic Chemistry*, 335, 1, 105-108.
- Hayvalı, Z., Gündüz, N., Kılıç, Z. ve Weber, E., 1999. Synthesis and Characterization Of New Bis(Crown Ether) Of Schiff Base Type Containing Recognition Sites For Sodium and Nickel Guest Cations, *J. Prakt. Chem.*, 341, 6, 568-573.
- Hökelek, T., Gündüz, N., Hayvalı, Z. ve Kılıç, Z., 1995. "Schiff Bases and Their Complexes With Metal Ions, 51, 880-884.
- Hadjoudis E., Moustakali-Mavridis, I., ve Mavridis A., 1978. Crystal and Molecular Structure Of Some Thermochromic Schiff Bases *Acta Cryst.* 34, 3709-3715.
- Hadjoudis, E., Vittorakis, M. ve Moustakali-Mavridis, I., 1987. Photochromism and Thermochromism Of Schiff Bases In The Solid State and In Rigid Glasses, *Tetrahedron Letters* 43,7, 1345-1360.
- Kunkely, H. ve Vogler, A., 2001. Photochemistry Of N, N'-Bis (3,5-Di Tertbutylsalicylidene)-1,2-Diaminocyclohexane and Its Co (II) Complex In Chloroform, *Journal Of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry*, 138,51-54.
- Klonberg, F., Muetterties, E.L. ve Guggenberger, L.J., 1968. *Inorganic Chemistry*, 7, 2273.
- Karabağ, E.T., 1988. Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Araştırılması, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi.

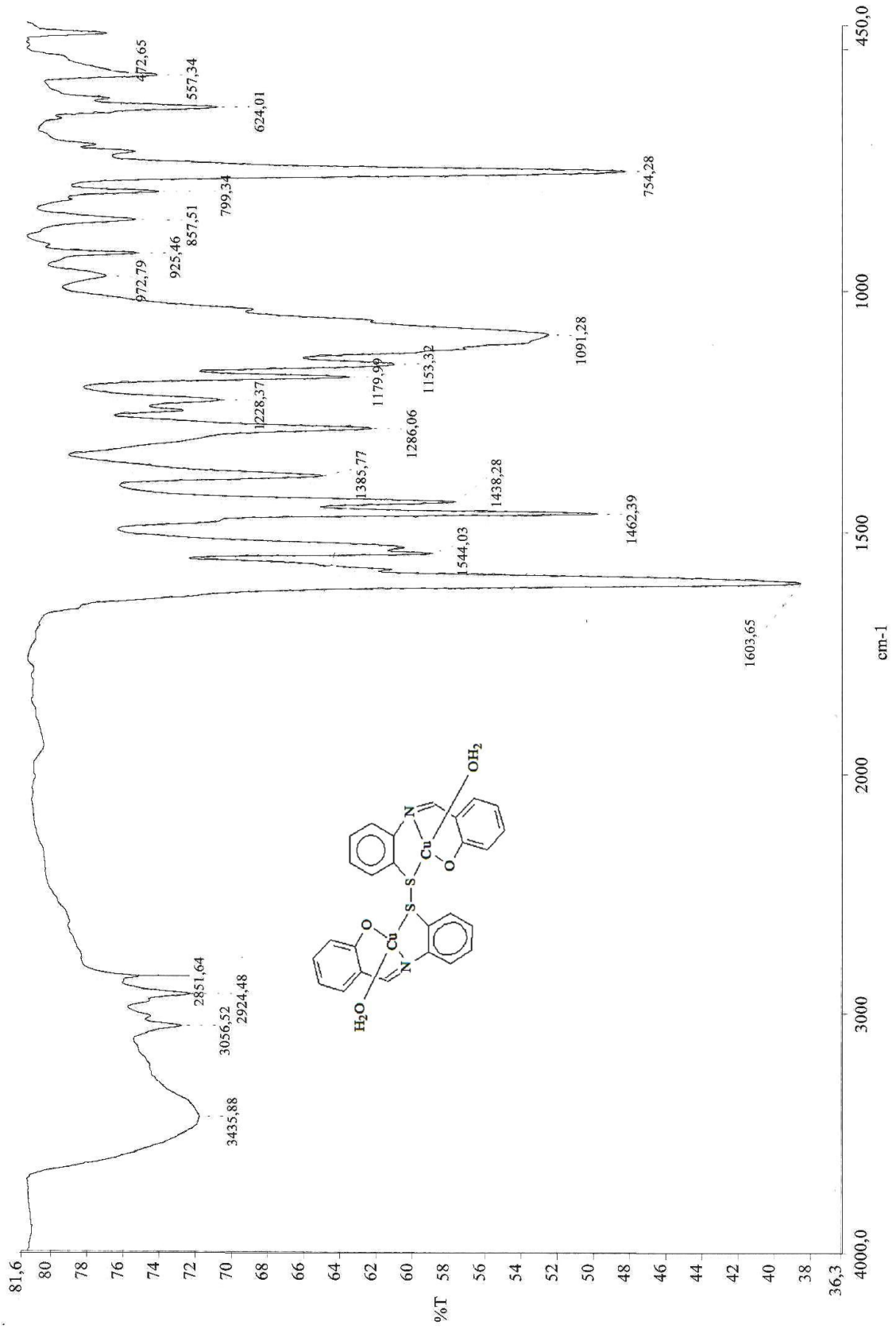
- Karaböcek, S., Senses E., Karaböcek N. ve Karaoğlu S.A., 2012. Synthesis, Structural and biochemical activity of pyridine substituted pyrrole ligands and their mononuclear Cu (II), Ni (II), Co (II) complexes A. Journal Chemistry, 24, 1, 188-192.
- Küçükdumlu, A., 2010. Bazı Oksim ve Schiff Bazları ile Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Katmahindi, M., Dhathathreyan, A. and Unnainair, B., 2000. Chemical Physics Letters. 324, 43-47.
- Köksal, H., 1996. Geçiş Metallerinin Naftilsalisilaldiminlerle Kompleks Bileşiklerinin Sentezi, Yapı ve Spektral Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü., Fen Bil. Enst., Kahramanmaraş.
- Lu, X., Qin, S. Y., Zhou, Z. Y. ve Yam, V. W. W., 2003. Synthesis, Structure, and Ion-Binding Studies Of Cobalt (II) Complexes With Aza-Crown Süstitüted Salicylaldimine Schiff Base Ligand, Inorganica Chimica Acta, 346, 25, 49-56.
- 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.
- Mederos, A., Domínguez, S., Hernández-Molina, R., Sanchiz J. ve Brito, F., 1999. Coordinating Ability Of Ligands Derived From Phenylenediamines Coordination Chemistry Reviews, 193-195, 857-911.
- Murty, A.S.N. ve Reddy, A.R., 1981. Proc. Indian Acad. Chem. Sci., 90, 519.
- Mıkuraya, M., Sasaki, T., Anjiki, A. Ikenoue, S. ve Tokui, T., 1992. The Chemical Society Of Japan., 65, 334-339.
- Nelsen, D., L., White, S., P. ve Gagne, M., R., 2005. Synthesis and Characterization of Bifunctional Compounds, Organometallics. 24, 5479-5483.
- Olie, G. H. ve Olive, S., 1984. The Chemistry Of The Catalyzes Hydrogenation Of Carbon Monoxide, Springer, Berlin, 152.
- Oskay, E., 1979. Denel Organik Kimya, Hacettepe Üni., Ankara, Pergamon Press Ltd., Purification of Laboratory Chemicals, New York, USA.
- Özelcanat, Ç., 2008. Yeni Tip Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ç.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Öztürk, N.S., 1998. Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Park, S., Mathur, V. K. ve Planalp, Roy P., 1998. Polyhedron, 17, 2-3, 325-330, Elsevier Ltd.

- Patel, V., K., Vasanvala ve Jejurkar, C.R., 1989. Indian J. Of Chem. 28, August, 719-721.
- Patai S., 1970. Chemistry Of The Carbon-Nitrojen Double Bond, 238-47, Wiley, New York.
- Peker, E. ve Serin, S., 2004. Synt. and React. inorg. and Met.-Org. Chem. 34 5 859-872.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E. ve Tsumaki, T., 1932. Thcyliche Orthokondesierte Nebenvaleanzringe, Annalen Der Chemie, 492, 81-127.
- Rahaman, S. H., Choowdhury, H., Bose, D., Ghosh, R., Chen-Hsing, G. ve Barindra Kumar Ghosh, H., 2005. Polyhedron, 24, 1755 – 1763, Elsevier Ltd.
- Schiff, H., 1869. Untersuchungen Über Salicinderivate, Annalen Der Chemie, 150-197.
- Serin, S. ve Tunçel, M., 2003. Synt. and React. inorg. and Met.-Org. Chem. 33, 6, 985-998.
- Serin, S. ve Gök, Y., 1988. Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanabilirliğinin İncelenmesi, 12, 3, 325-331.
- Syamal, A. ve Mauraya, M.R., 1986. Synth. React İnorg. Met.-Org.
- Silverstein, R.M., Bassier, G.C. ve Morrill, T.C., 1981. Spectrometric Identification Of Organic Compounds, Fourt Edition, John Wiley, Canada.
- Thaker, B.T. ve Purnima, B.T., 1986. Revue Roumanie De Chirnie, 31, 5, 529-532, Roumanian Academy.
- Tong, J., Zhang, Y., Li, Z. ve XiA , C., 2006. Journal Of Molecular Catalysis A. Chemical 249, 47-52.
- Witkop, B. ve Beiler T.W., 1954. Studies On Schiff Bases In Connection With The Mechanism Of Transamination, J. Of The. Am. Chem. Soc. 76, 5589.
- Zihsen, W., Zhipping, L. ve Zhenhuan, Y., 1993. Transition Met Chem., 8, 291.

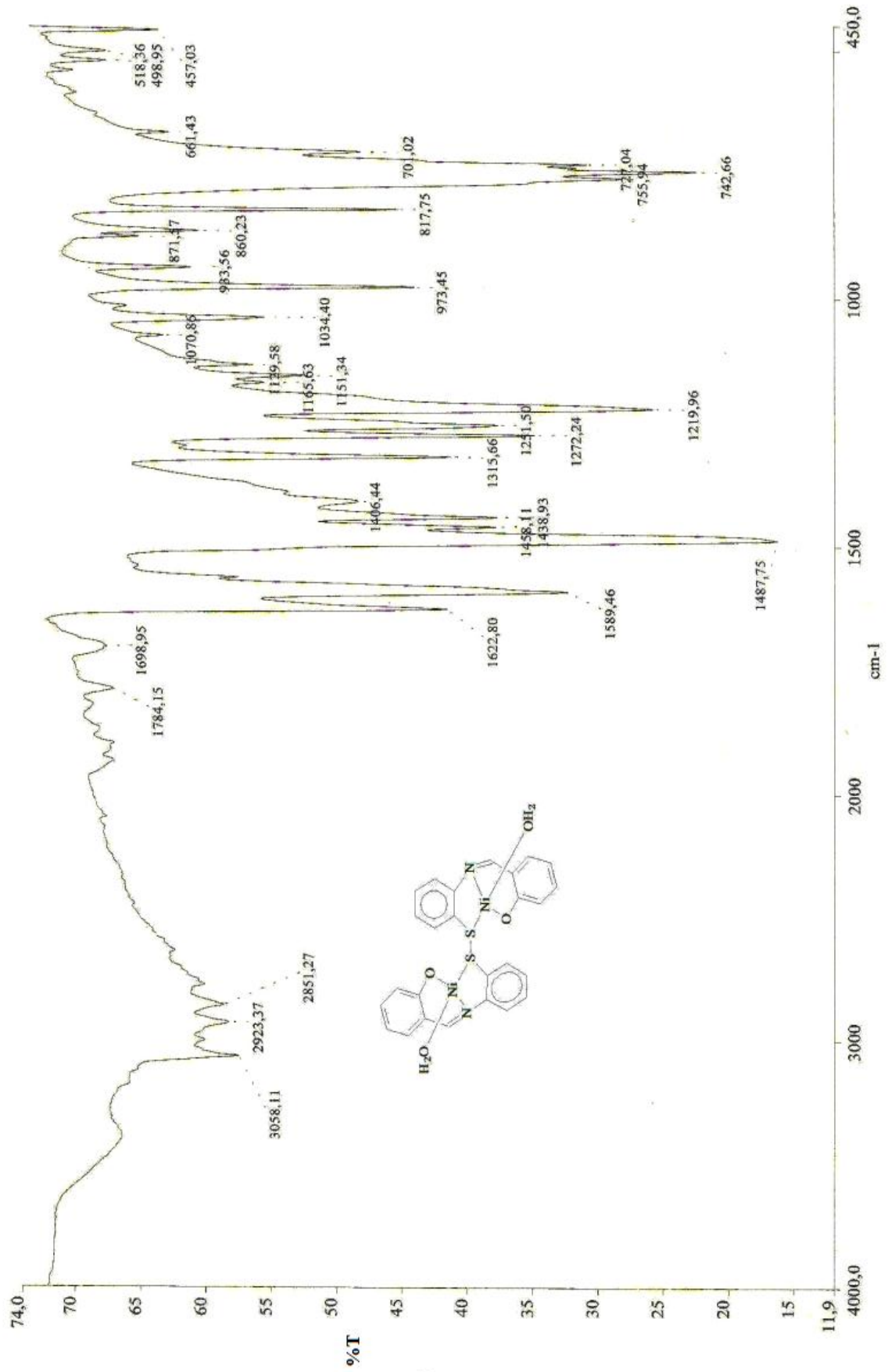
## **7. EKLER**



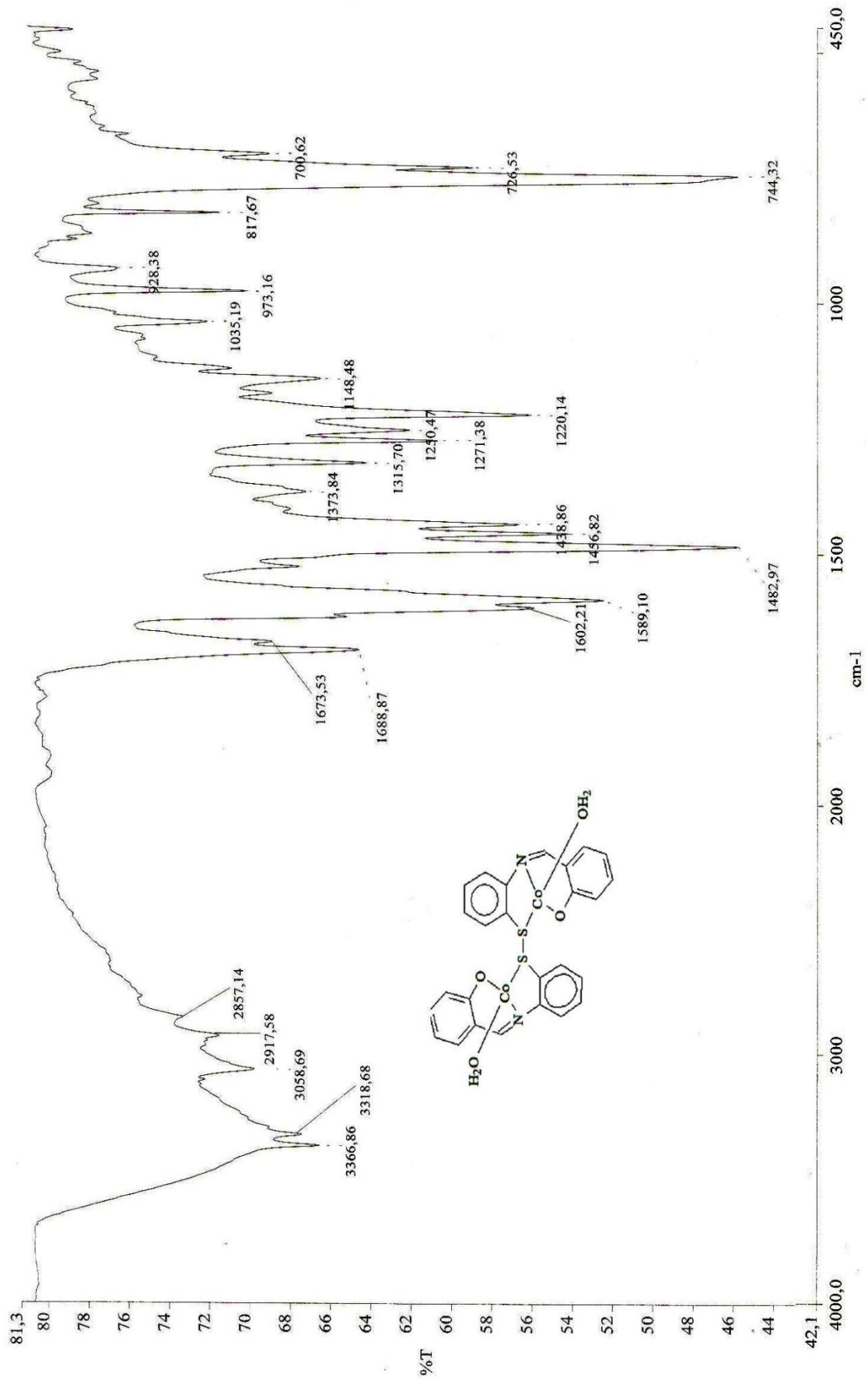
Ek Şekil 1. H<sub>2</sub>L (4) Ligandının IR spektrumu



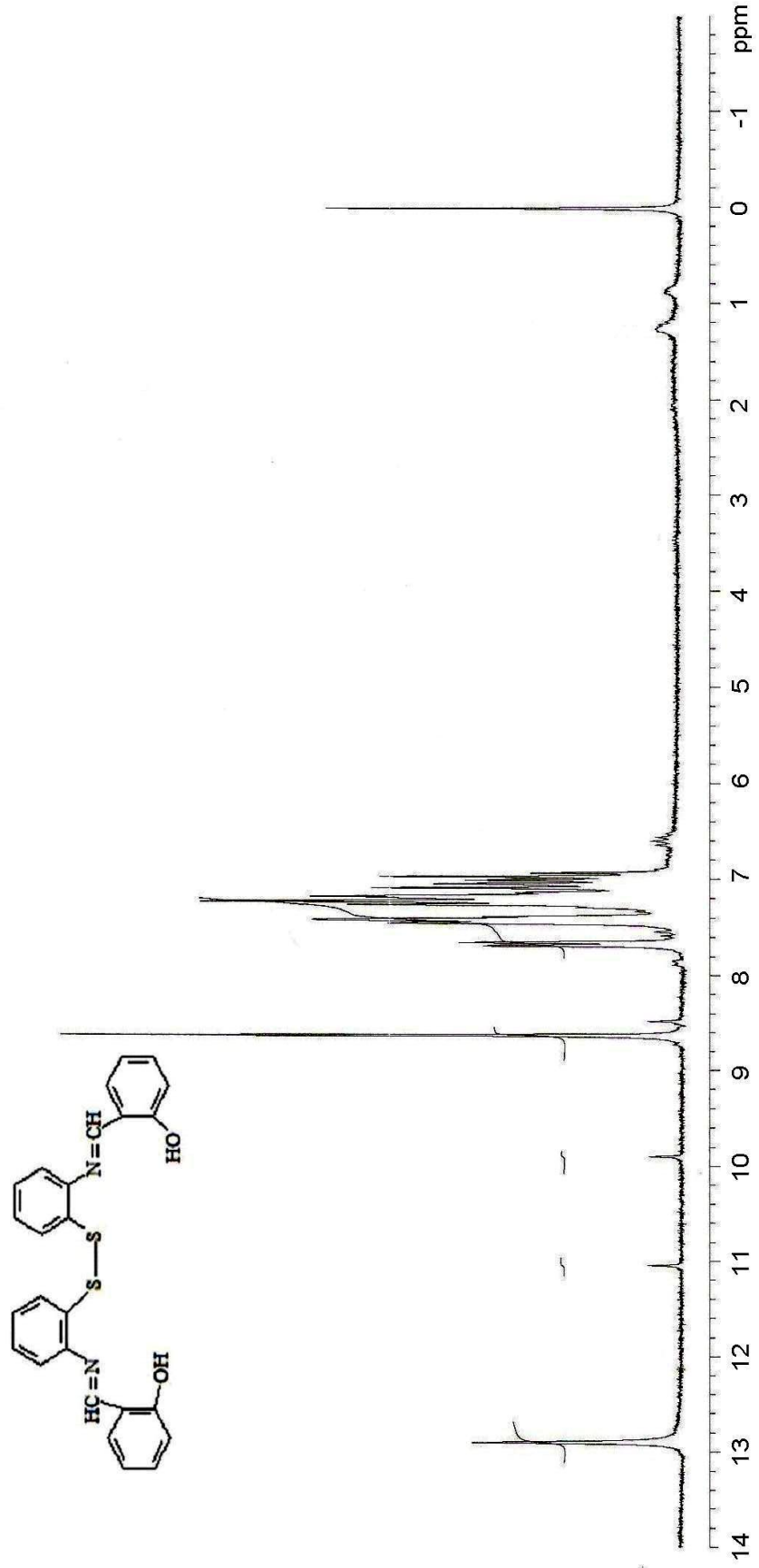
Ek Şekil 2.  $H_2L$  Ligandının bakır kompleksinin (5) IR spektrumu

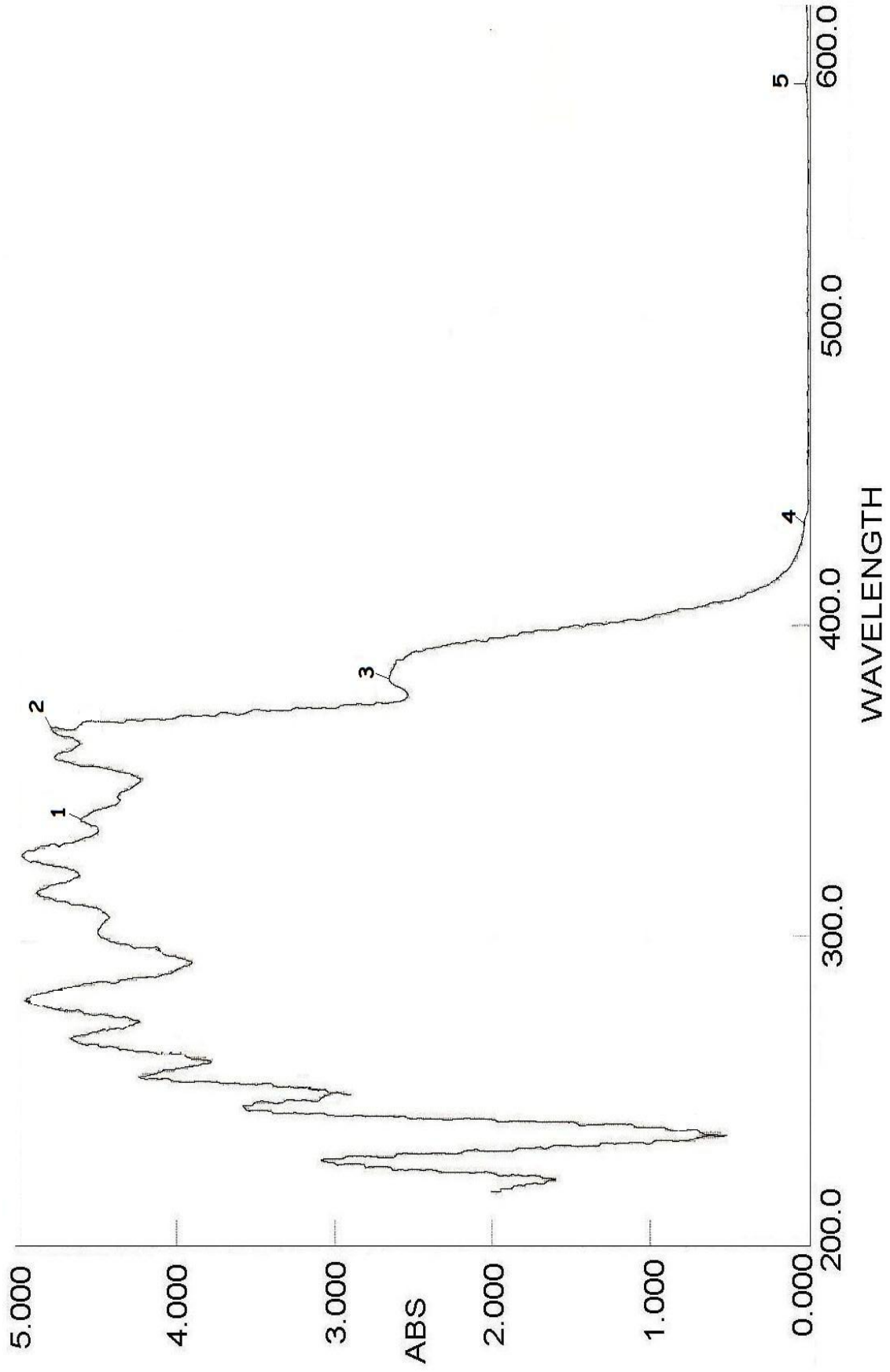


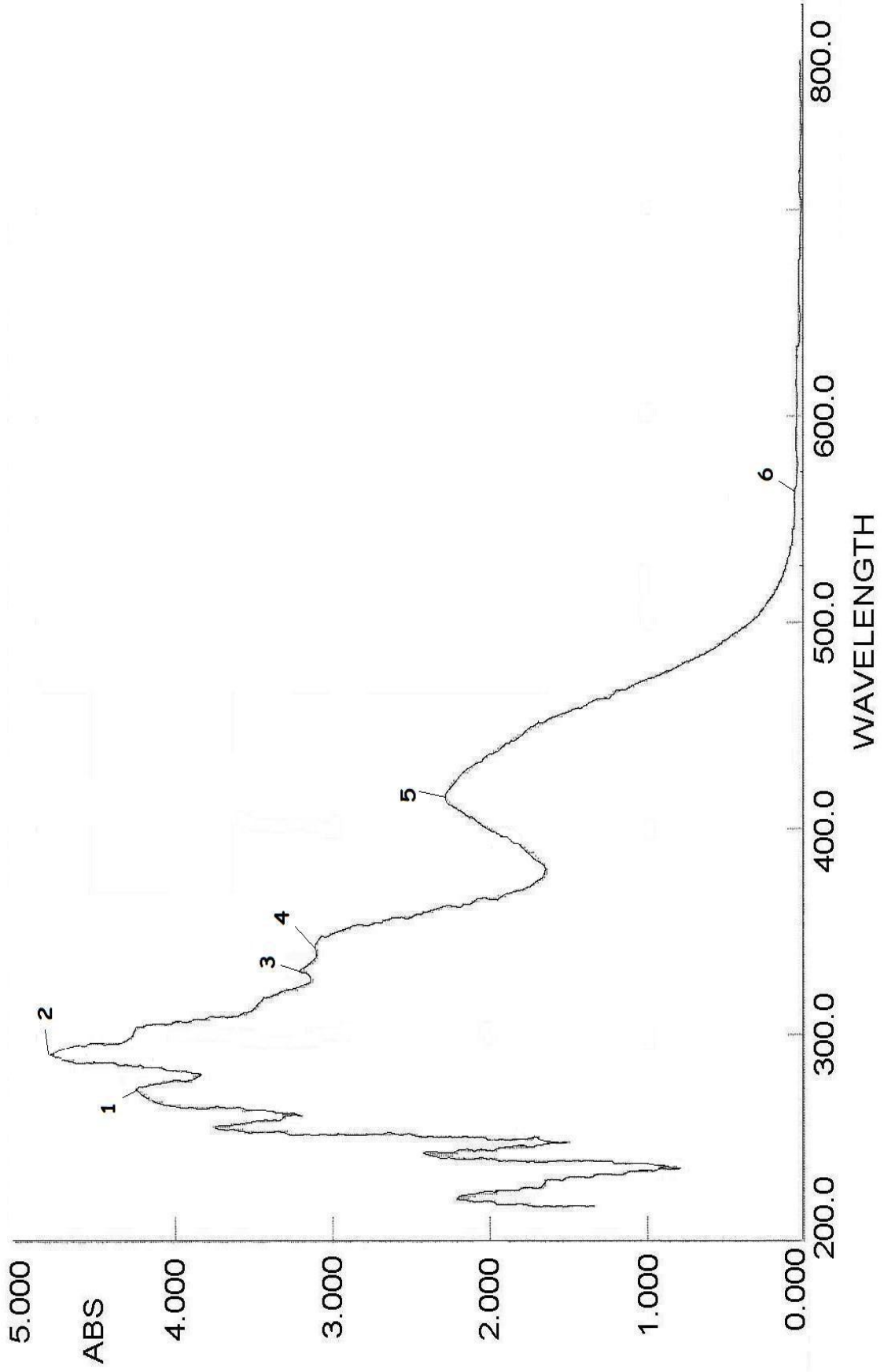
Ek Şekil 3. H<sub>2</sub>L Ligandının nikel kompleksinin (6) IR spektrumu



Ek Şekil 4.  $H_2L$  Ligandının kobalt kompleksinin (7) IR spektrumu

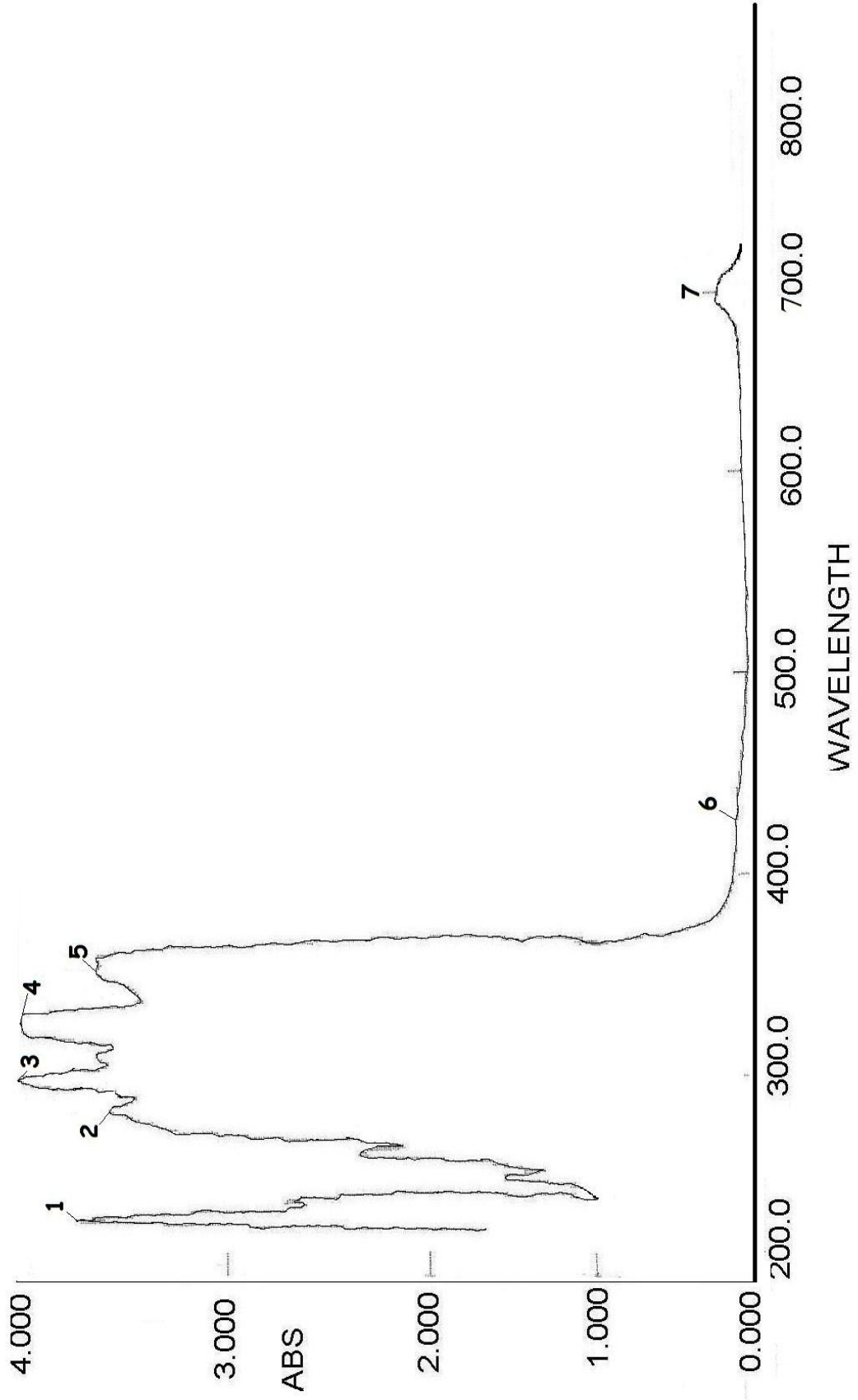
Ek Şekil 5. H<sub>2</sub>L (4) Ligandının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Ek Şekil 6. H<sub>2</sub>L (4) Ligandının UV spektrumu



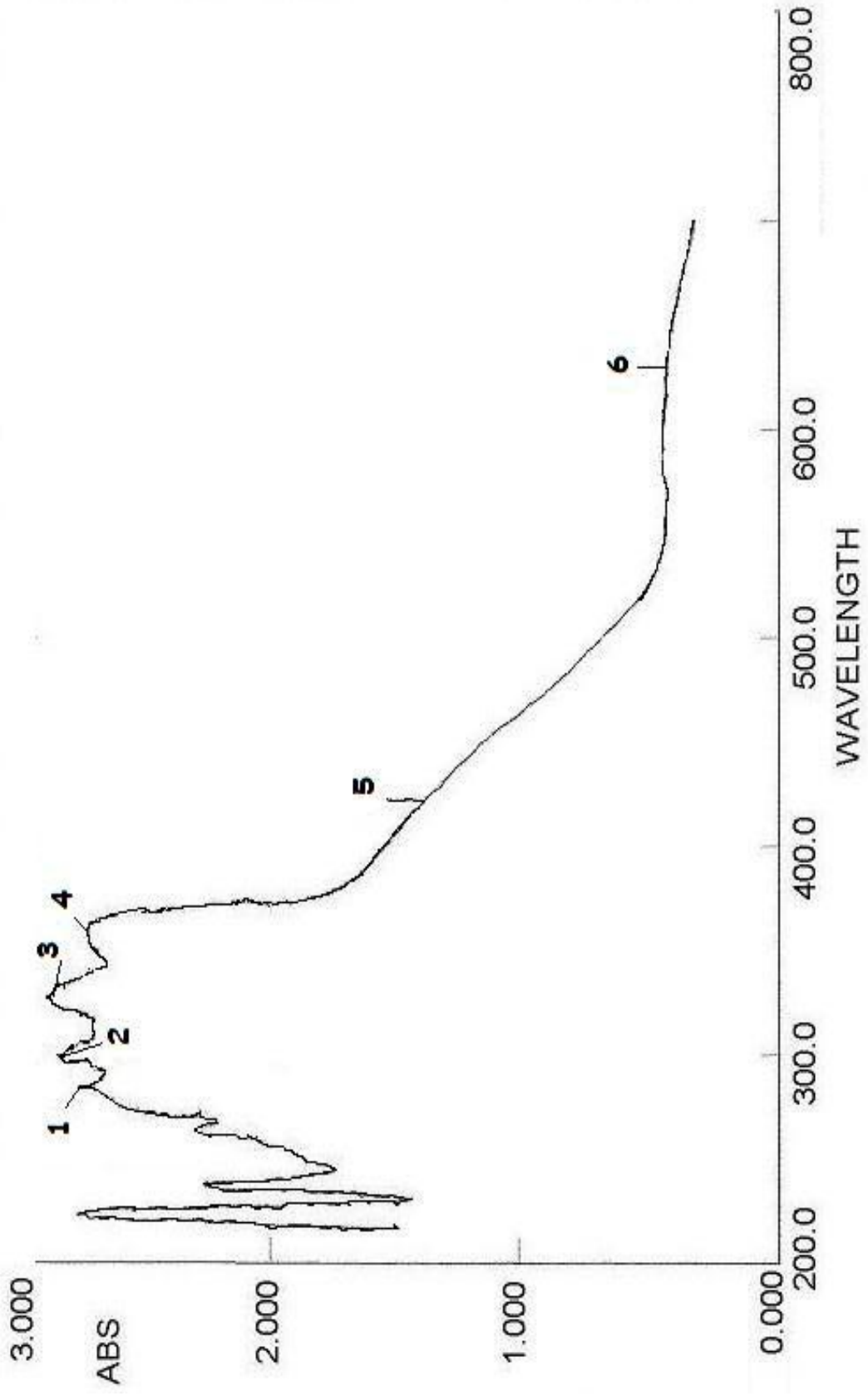
Ek Şekil 7. H<sub>2</sub>L Ligandının bakır kompleksinin (5) UV spektrumu



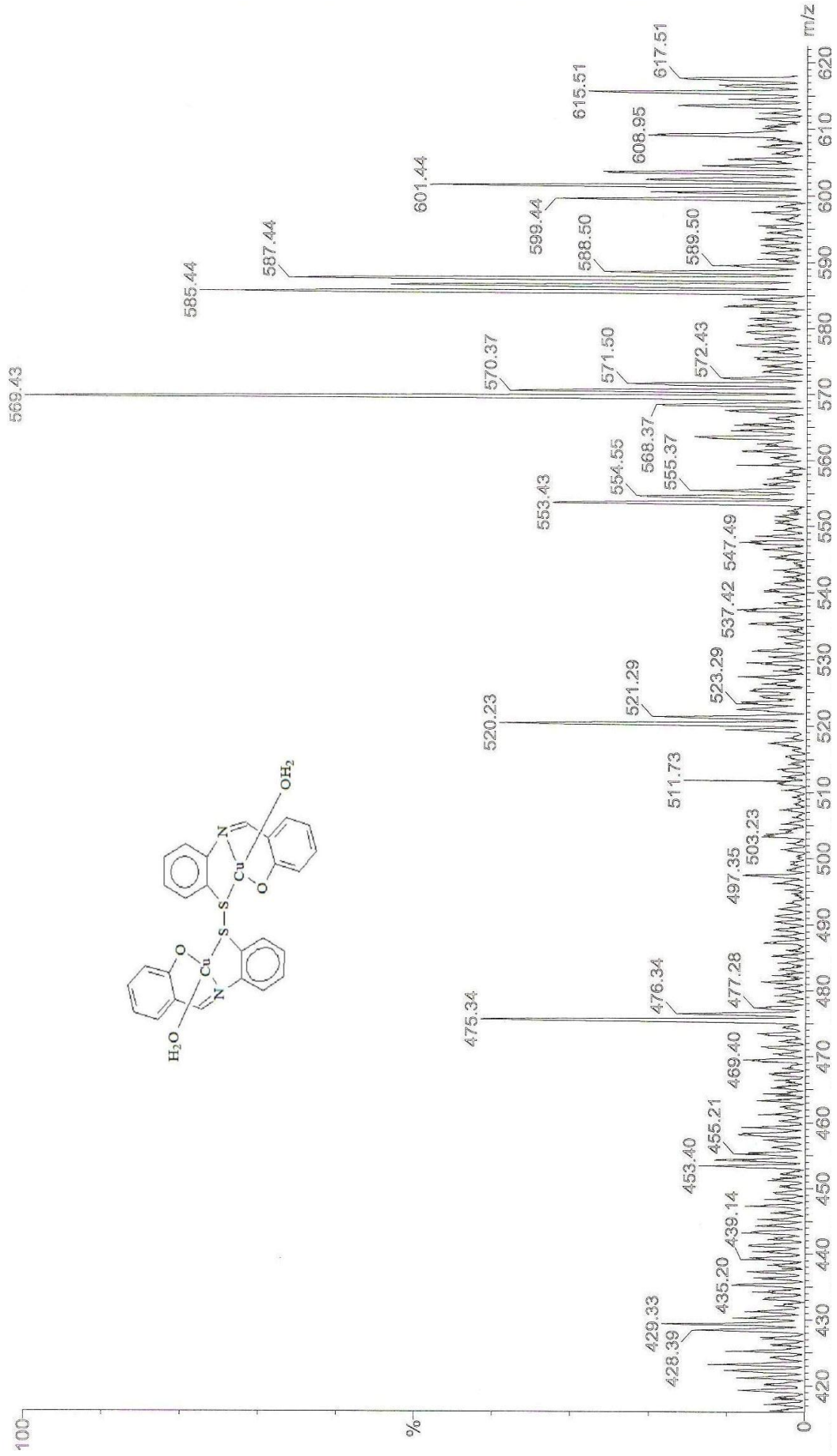


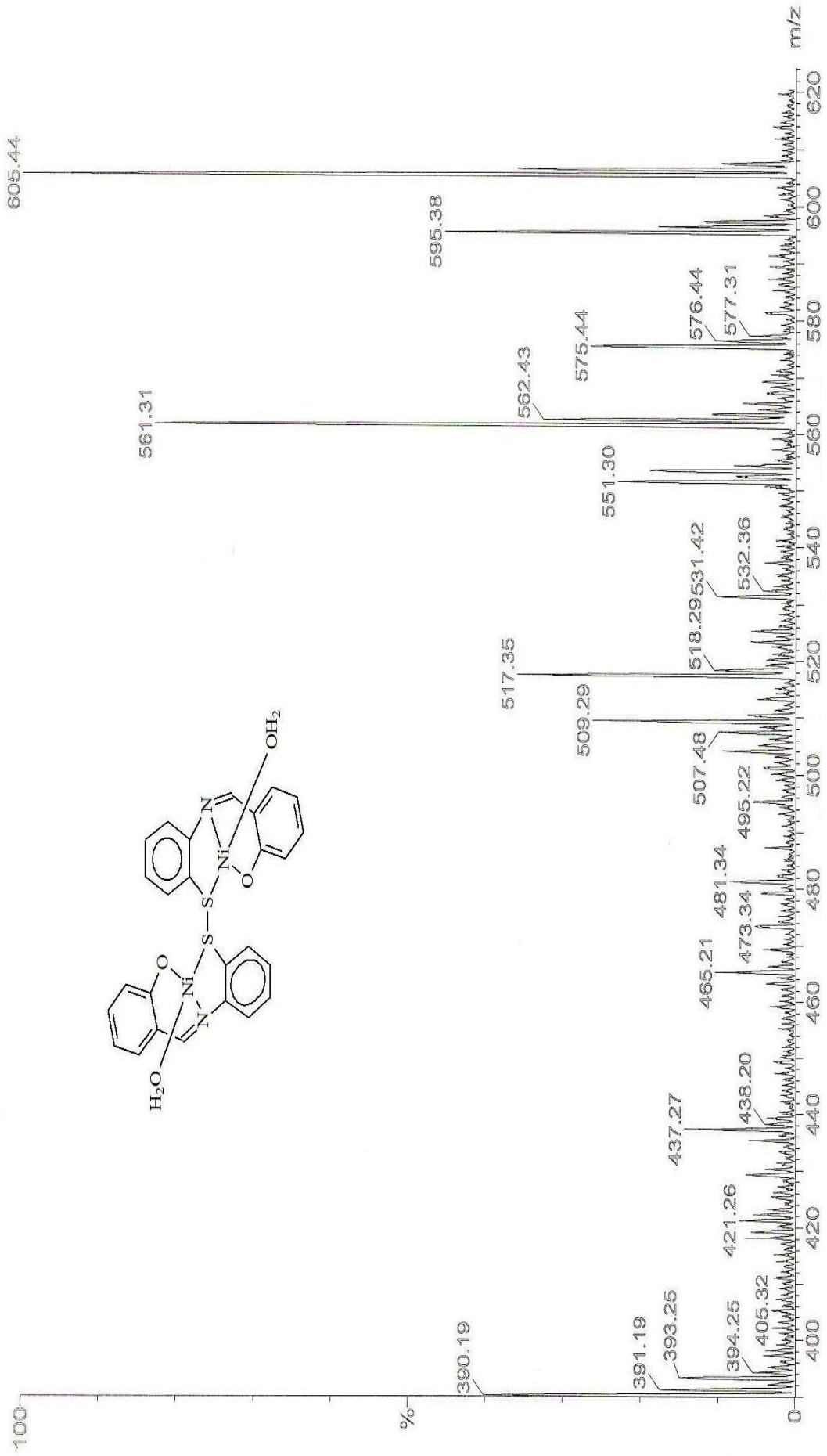
Ek Şekil 8. H<sub>2</sub>L Ligandının nikel (6) kompleksinin UV spektrumu





Ek Şekil 9. H<sub>2</sub>L Ligandının kobalt kompleksinin (7) UV spektrumu

Ek Şekil 10.  $H_2L$  Ligandının bakır kompleksinin (5) kütle spektrumu



Ek Şekil 11. H<sub>2</sub>L Ligandının nikel kompleksinin (6) kütle spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Trabzon'da doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 2008 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Rize Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden Kimyager Unvanı ile mezun oldu. 2009 yılında, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Yabancı Diller Meslek Yüksek Okulunun 1 yıllık İngilizce dil hazırlık programından mezun oldu. 2009 yılında, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. İyi derecede İngilizce bilmektedir.