

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

**SÜBSTİTÜE İMİN BİLEŞİKLERİ VE  
BUNLARIN Co(II), Ni(II), Cu(II) VE Zn(II)  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Sümevra TUNA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

150076

**ELAZIĞ , 2004**

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

**SÜBSTİTÜE İMİN BİLEŞİKLERİ VE  
BUNLARIN Co(II), Ni(II), Cu(II) VE Zn(II)  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**SümeYra TUNA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP )Yönetim Birimi tarafından desteklenmiştir.

**ELAZIĞ , 2004**

T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SÜBSTİTÜE İMİN BİLEŞİKLERİ VE  
BUNLARIN Co(II) , Ni(II) ,Cu(II) VE Zn(II)  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Sümevra TUNA

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, ...../...../2004 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile başarılı/başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Mehmet KAYA

Üye : Yrd. Doç. Dr. Esat GÜZEL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa KARATEPE

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 06.10.2004 tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

## TEŞEKKÜR

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

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

Yüksek lisans tezimi proje olarak destekleyen Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (FÜBAB )'a teşekkür ederim (Proje No :874).



## İÇİNDEKİLER

|                                                                                  |      |
|----------------------------------------------------------------------------------|------|
| İÇİNDEKİLER.....                                                                 | V    |
| ŞEKİLLER LİSTESİ.....                                                            | VII  |
| TABLolar LİSTESİ.....                                                            | VIII |
| ÖZET.....                                                                        | IX   |
| ABSTRACT.....                                                                    | X    |
| SİMGELER LİSTESİ.....                                                            | XI   |
| KISALTMALAR LİSTESİ.....                                                         | XII  |
| 1.GİRİŞ .....                                                                    | 1    |
| 2.GENEL BİLGİLER.....                                                            | 3    |
| 2.1. Koordinasyon Bileşikleri.....                                               | 3    |
| 2.1.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı.....                                   | 7    |
| 2.1.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi.....                                    | 8    |
| 2.2. Schiff Bazları (İminler).....                                               | 9    |
| 2.2.1. Schiff Bazlarının Tarihçesi.....                                          | 9    |
| 2.2.2. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması.....                                  | 9    |
| 2.2.3. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri.....                               | 11   |
| 2.2.4. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri.....                               | 11   |
| 2.2.5. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi.....                               | 12   |
| 2.2.6. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri.....                                  | 13   |
| 2.2.7. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması.....                                 | 15   |
| 2.2.8. Schiff Bazı Oluşumunda Kondenzasyon.....                                  | 17   |
| 2.2.9. Schiff Bazlarının Reaksiyonları.....                                      | 18   |
| 2.2.10. Schiff Bazlarının Stereokimyası.....                                     | 19   |
| 2.2.11. Schiff Bazlarının Koordine Edici Yetenekleri.....                        | 20   |
| 2.2.12. Schiff Bazlarının Önemi.....                                             | 20   |
| 2.3. Schiff Bazlarının Metal kompleksleri.....                                   | 21   |
| 2.3.1. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri.....            | 21   |
| 2.3.2. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması.....                        | 22   |
| 2.3.3. Schiff Bazı Komplekslerinin Biyolojik Aktiviteleri.....                   | 23   |
| 2.3.4. Schiff Bazlarının Sentezinde Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri..... | 24   |
| 2.3.5. Schiff Bazlarında Metal-Şelat Komplekslerinin Sentezi.....                | 25   |
| 2.3.6. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları.....                        | 25   |
| 2.4. Literatür Araştırması.....                                                  | 26   |

|                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.5. Çalışmanın Amacı ve Önemi.....                                                                 | 28 |
| 3. MATERYAL VE METOD.....                                                                           | 29 |
| 3.1. Kullanılan Materyaller.....                                                                    | 29 |
| 3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....                                                             | 29 |
| 3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....                                                            | 29 |
| 3.1.3. Kullanılan Çözücülerin Saflaştırılması.....                                                  | 30 |
| 3.2. Deneysel Kısım .....                                                                           | 31 |
| 3.2.1. p-Aminoasetofenonoksim'in sentezi.....                                                       | 31 |
| 3.2.2. 4-Metoksisalisiliden p-Aminoasetofenonoksim'in sentezi.....                                  | 31 |
| 3.2.3. $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ 'nin Sentezi .....                                               | 32 |
| 3.2.4. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2]$ 'nin Sentezi.....                                                | 32 |
| 3.2.5. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ 'nin Sentezi.....                                                | 32 |
| 3.2.6. 3-Hidroksisalisiliden p-Aminoasetofenonoksim'in sentezi.....                                 | 33 |
| 3.2.7. $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ 'nin Sentezi.....                                                | 34 |
| 3.2.8. $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ 'nin Sentezi.....                                                | 34 |
| 3.2.9. $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2]$ 'nin Sentezi.....                                                | 34 |
| 4. SONUÇLAR.....                                                                                    | 36 |
| 4.1. 4-Metoksisalisiliden p-Aminoasetofenon Oksim Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu.....  | 36 |
| 4.2. 3-Hidroksisalisiliden p-Aminoasetofenon Oksim Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu..... | 38 |
| 5. TARTIŞMA.....                                                                                    | 47 |
| KAYNAKLAR.....                                                                                      | 50 |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Pridoksal (B <sub>6</sub> vitamini).....                                         | 12 |
| Şekil 2.2. Schiff bazlarının tercih edilen konformasyonu.....                               | 19 |
| Şekil 2.3. Aminofenol ve o-aminobenzoik asit'ten elde edilen Schiff bazları.....            | 20 |
| Şekil 4.1. (L <sup>1</sup> H) ligandının IR spektrumu.....                                  | 40 |
| Şekil 4.2. (L <sup>1</sup> H) ligandının <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....                  | 40 |
| Şekil 4.3. (L <sup>1</sup> H) ligandının <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....                 | 40 |
| Şekil 4.4. Co(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> kompleksinin IR spektrumu.....                  | 41 |
| Şekil 4.5. Cu(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> kompleksinin IR spektrumu.....                  | 41 |
| Şekil 4.6. Zn(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> kompleksinin IR spektrumu.....                  | 41 |
| Şekil 4.7. Zn(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....  | 42 |
| Şekil 4.8. Zn(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu..... | 42 |
| Şekil 4.9. (L <sup>1</sup> H) ligandı ve komplekslerinin termogramları.....                 | 43 |
| Şekil 4.10. (L <sup>2</sup> H) ligandının IR spektrumu.....                                 | 44 |
| Şekil 4.11. (L <sup>2</sup> H) ligandının <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....                 | 44 |
| Şekil 4.12. (L <sup>2</sup> H) ligandının <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....                | 44 |
| Şekil 4.13. Co(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> kompleksinin IR spektrumu.....                 | 45 |
| Şekil 4.14. Ni(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> kompleksinin IR spektrumu.....                 | 45 |
| Şekil 4.15. Cu(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> kompleksinin IR spektrumu.....                 | 45 |
| Şekil 4.16. (L <sup>2</sup> H) ligandı ve komplekslerinin termogramları.....                | 46 |

## TABLÖLAR LİSTESİ

|                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1.</b> Bazı geometrik yapılar ve öngörülen hibritleşmeler.....                                    | 5  |
| <b>Tablo 2.2.</b> Farklı geometrilerin kristal alanda d orbital enerji seviyeleri.....                       | 6  |
| <b>Tablo 2.3.</b> Amonyak türevleri ve aldehit-ketonlara etkimeleri ile oluşan Schiff bazlarının adları..... | 15 |
| <b>Tablo 4.1.</b> ( $L^1H$ ) ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri.....                   | 36 |
| <b>Tablo 4.2.</b> ( $L^1H$ ) ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri.....                            | 37 |
| <b>Tablo 4.3.</b> ( $L^1H$ ) ligandı ve $Zn^{+2}$ kompleksinin $^1H$ -NMR spektrum verileri.....             | 37 |
| <b>Tablo 4.4.</b> ( $L^2H$ ) ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri.....                   | 38 |
| <b>Tablo 4.5.</b> ( $L^2H$ ) ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri.....                            | 39 |
| <b>Tablo 4.6.</b> ( $L^2H$ ) ligandının $^1H$ -NMR spektrum verileri.....                                    | 39 |



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### SÜBSTİTÜE İMİN BİLEŞİKLERİ VE BUNLARIN Co(II) , Ni(II) ,Cu(II) VE Zn(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

SümeYra Tuna

Fırat Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

2004, Sayfa:54

Bu çalışmada, 4-metoksisalisilaldehit ve 3-hidroksisalisilaldehit'in p-aminoasetofenonoksim ile reaksiyonundan 4-metoksisalisiliden-p-aminoasetofenonoksim ( $L^1H$ ) ve 3-hidroksisalisiliden-p-aminoasetofenonoksim ( $L^2H$ ) ligandları hazırlandı. Bu Schiff bazı ligandları ile  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Zn^{+2}$  asetatları reaksiyona sokularak kompleksleri elde edildi. Schiff bazları ve komplekslerinin yapıları, elementel analiz, IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz (TGA) ile aydınlatıldı. Komplekslerde Schiff bazlarının metal iyonuna imin azotu ve karbonil oksijeninden bağlanarak iki dişli şelat olarak davrandığı ve yine bütün komplekslerde M:L oranının 1:2 olduğu görüldü.

**Anahtar Kelimeler:** Schiff bazları, imin bileşikleri, geçiş metal kompleksleri

## ABSTRACT

Master Thesis

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LIGANDS CONTAINING SUBSTITUE IMINE COMPOUNDS AND THEIR Co(II), Ni(II), Cu(II) AND Zn(II) COMPLEXES

Sümeýra TUNA

Firat University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

2004,Page:54

In this study, the ligands of 4-methoxysalicyliden- p-aminoacetophenoneoxime ( $L^1H$ ) and 3-hydroxysalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime ( $L^2H$ ) were prepared by the reaction of 4-methoxysalicylaldehyde and 3-hydroxysalicylaldehyde with p-aminoacetophenoneoxime. The complexes were prepared by the reaction of these Schiff base ligands with  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  and  $Zn^{+2}$  acetate. Schiff bases obtained have been characterized by their elemental analyses, IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, magnetic susceptibility and thermogravimetric analyses (TGA). All of the Schiff bases were found to be bidentate ligands involving the imino nitrogen and carboxyl oxygen atoms in the complexes. Metal to ligand ratio were found to be 1:2 for all of the complexes.

**Keywords:** Schiff bases, imine compounds, transition metal complex

## SİMGELER LİSTESİ

|                      |                           |
|----------------------|---------------------------|
| $\alpha$             | : Alfa                    |
| R                    | : Alkil                   |
| $\beta$              | : Beta                    |
| $\mu_{\text{eff}}$   | : Efektiv manyetik moment |
| $\sigma$             | : Delta                   |
| $^{\circ}\text{C}$   | : Derece santigrad        |
| $\nu$                | : Frekans                 |
| gr                   | : Gram                    |
| ml                   | : Mililitre               |
| mmol                 | : Milimol                 |
| ppm                  | : Milyonda bir            |
| $\Lambda_{\text{M}}$ | : Molar iletkenlik        |
| nm                   | : Nanometre               |
| <i>o</i>             | : Orto                    |
| <i>p</i>             | : Para                    |
| $\pi$                | : Pi                      |
| cm                   | : Santimetre              |
| $\delta$             | : Sigma                   |
| %                    | : Yüzde                   |

## KISALTMALAR LİSTESİ

|                     |                                                      |
|---------------------|------------------------------------------------------|
| AcO                 | : Asetat                                             |
| Ar                  | : Aril                                               |
| Arom.               | : Aromatik                                           |
| B.M.                | : Bohr magneton                                      |
| DTA                 | : Diferansiyel termal analiz                         |
| DSC                 | : Diferansiyel taramalı kalorimetri                  |
| DMF                 | : Dimetil formamid                                   |
| DMGO                | : Dimetil glioksim                                   |
| DMSO                | : Dimetil sülfoksit                                  |
| DMSO-d <sub>6</sub> | : Dötero dimetil sülfoksit                           |
| CDCl <sub>3</sub>   | : Dötero kloroform                                   |
| D <sub>2</sub> O    | : Döteryum oksit                                     |
| E.n.                | : Erime noktası                                      |
| EtOH                | : Etil alkol                                         |
| EDTA                | : Etilendiamin tetra asetikasit                      |
| IR                  | : Infrared spektroskopisi                            |
| <sup>13</sup> C-NMR | : Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi |
| L                   | : Ligand                                             |
| M                   | : Metal                                              |
| Me                  | : Metil                                              |
| M                   | : Molarite                                           |
| M.A.                | : Molekül ağırlığı                                   |
| Salen               | : N.N'-etilenbis-salisiledendiimin                   |
| <sup>1</sup> H-NMR  | : Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi    |
| TGA                 | : Termogravimetrik analiz                            |
| THF                 | : Tetrahidrofur                                      |

## 1. GİRİŞ

Anorganik kimya, periyotlar çizelgesindeki yüzü aşkın elementin özellik ve davranışlarını inceleyen bir bilim dalıdır. Elementlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki çeşitlilik nedeniyle, kapsamı çok geniş bir alana yayılmıştır ki anorganik kimyanın sınırlarını belirlemek güçtür. Özellikle Birinci Dünya Savaşı esnasında anorganik maddelere duyulan ihtiyaç, araştırmaların bu alana yönelmesine neden olmuştur.

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalı koordinasyon kimyasıdır. Bunun nedeni; yeni teorilerin ortaya çıkması ve koordinasyon bileşiklerinin geniş kullanım alanlarının bulunmasıdır[1]. On sekizinci yüzyılda keşfedilen ilk koordinasyon bileşiği olan Prusya mavisi ile bu bileşikler incelenmeye başlanmıştır; fakat bu bileşikler anlaşılana dek yaklaşık bir yüzyıl geçmiştir.

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk bilimsel çalışmalar Alfred Werner tarafından yapılmıştır[1]. Werner'in koordinasyon bileşiklerini açıklamadaki başarısı, elektrolitik ayrışma ve yapı ilkeleri kuramını uygulamasından kaynaklanır. Geçiş metallerinin ikiden fazla anyon veya molekül ile çevrili olduğu bileşiklere koordinasyon bileşikler denir. Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve diğer gruplara bağlı olan atom veya iyon merkez atomu veya iyonu denir. Merkez atomu genellikle geçiş elementleridir. Merkez atomuna bağlı olan ve yapısında ortaklanmamış elektron çiftleri ihtiva eden nötr moleküllere veya anyonlara ligand denir. Akua( $H_2O$ ), amin( $NH_3$ ) nötr ligandlara, kloro( $Cl^-$ ), siyano ( $CN^-$ ), nitro ( $NO_2^-$ ) gibi iyonlarda diğer tür ligandlara örnektir. Bunlarda ortak olan özellik, metal katyonu ile koordine kovalent bağ meydana getirecek ortaklanmamış elektron çiftine sahip olmasıdır. Koordinasyon bileşiklerindeki ligandlar çok az ayrıcalık dışında Lewis bazlarıdır. Metal komplekslerinde bulunan ligandlardan doğrudan metale bağlı olan atoma ise donör atom denir. Metalin iki veya daha fazla donör atoma sahip ligandlar ile reaksiyonu sonucunda bir veya birden çok halkalı bileşikler oluşmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda oluşan koordinasyon bileşiğine 'şelat' denir. Şelatlar komplekslerde dayanıklılık sağlar. Çünkü ligand komplekste metale birden fazla yerden bağlanır.

Metal katyonuna bağlanacak tek bir atom taşıyan ligandlara monodentat (tek dişli), iki atom taşıyan ligandlara bidentat (iki dişli) ligandlar denir. Metal katyonuna bağlanacak üç, dört veya daha fazla atom taşıyan ligandlara polidentat ligand denir.

Bir kompleksin oluşumu ve çeşitli özellikleri, bir taraftan reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, diğer taraftan donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomlara bağlı olarak hareket eden elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bu nedenle koordinasyon bileşikler organik ve anorganik karakterlerin bileşimi olarak ortaya çıkarlar.

Koordinasyon bileşikler ile ilgili çalışmalar 1950 yılından itibaren daha da artmıştır. Özellikle koordinasyon bileşiklerinin; endüstride, tıpta, ilaç sanayisinde, polimer teknolojisinde, boya

sanayisinde, biyolojik olayların açıklanmasında, suların sertliğinin giderilmesi gibi pek çok alanda kullanılması bu alana olan ilgiyi artırmıştır [1-6].

Schiff bazları da koordinasyon kimyasında çok sık kullanılan ligandlardır. Bu ligandlar genellikle aldehit ve ketonların primer aminlerle kondenzasyonu sonucu oluşur ve oluşan bu Schiff bazları kompleks hazırlamada oldukça önemli gruplardır. Halen bilinen ligandların sayısı oldukça fazla olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür [7]. Günümüzde alifatik ve aromatik aminlerin salisilaldehit ve türevleri ile oluşturduğu Schiff bazlarının metal kompleksleri üzerine yapılmış çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar daha çok kolay reaksiyona girmeleri nedeni ile geçiş metalleri ile altılı halka sistemlerini oluşturan alifatik ve aromatik aminler ile yapılmıştır [8].

Schiff bazlarının ve komplekslerinin pratik hayatımızdaki önemi gün geçtikçe artmaktadır. Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek bir çok Schiff bazı bulunmuştur [9]. Özellikle son on yılda  $N_2O_2$  dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgisi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır [10]. Bunun sebebi Schiff bazı metal şelatlarının molekül yapılarıdır. Bundan başka elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur [11]. Ayrıca bir kısım Schiff bazı kompleksleri değişik uygulama alanları bulmaktadır. Örneğin, platin komplekslerinin anti-tümör aktivite göstermesi [12], kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması ve taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanılması [13], Mangan ve Rutenyum komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği [14] demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir [10].

Bu çalışmada, öncelikle *p*-aminoasetofenon'un EtOH/H<sub>2</sub>O ortamında hidroksilamin hidroklorür ve sodyum asetat ile tepkimesinden *p*-aminoasetofenonoksim sentezlenmiştir. Daha sonra aromatik aldehit (*4*-metoksisalisilaldehit ,*3*-hidroksisalisilaldehit) ile *p*-aminoasetofenonoksim bileşiğinin tepkimesinden 2 tane ligand ve bu ligandların Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri ile de 6 tane kompleksi olmak üzere toplam 8 tane yeni Schiff bazı bileşiği elde edilmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerinin yapıları elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz ile aydınlatılmıştır.

## 2.GENEL BİLGİLER

### 2.1.Koordinasyon Bileşikleri

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalı koordinasyon kimyasıdır. Bunun nedeni; yeni teorilerin ortaya çıkması ve koordinasyon bileşiklerinin geniş kullanım alanlarının bulunmasıdır[1].

Koordinasyon kimyası bütün kimya dallarının kesim noktasında bulunan bir daldır. Gelişmesi çoğu zaman bu bilim dallarının gelişmesine bağlı kalmış ve de gecikmiştir. Ayrıca geçen yüzyılın bir ürünü olan Valans Bağ Teorisi de bu bilim dallarının geç gelişmesinin başka bir nedeni olmuştur.

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk bilimsel çalışmalar Alfred Werner tarafından yapılmıştır[1]. Werner'in koordinasyon bileşiklerini açıklamadaki başarısı, elektrolitik ayrışma ve yapı ilkeleri kuramını uygulamasından kaynaklanır. A. Werner ve Sophus Mads Jorgensen laboratuvar çalışmalarının yanında teorik çalışmalarda ağırlık vermişlerdir.  $\text{CoCl}_3 \cdot \text{NH}_3$  ampirik formülüne sahip farklı özelliklerde bulunan komplekslerdeki klorür iyonlarının aktifliklerinin farklı olduğu Werner tarafından belirlenmiştir. Werner'in çalışmalarından çıkardığı en önemli sonuç bu komplekslerde koordinasyon sayısının aynı olduğu ancak  $\text{Cl}^-$  ve  $\text{NH}_3$  ligandlarının yer değiştirdiğini tespit etmesidir. Yine yapılan çalışmalarla komplekslerin geometrileri belirlenmiştir. Bu çalışmaların yapıldığı sırada Valans Bağ Teorisi gibi modern teoriler henüz geliştirilmediğinden kompleks oluşumunun açıklanmasında Lewis'in Oktet Kuralı bu alana uygulanmaya çalışılmıştır. Bu teoriye göre, iki atom arasında iki elektron ortaklaşa kullanılırsa, bir bağ oluşur ve iki atom birbirine bağlanır. Atom etrafında sekiz elektron bulunduğu zaman oktet yapısı tamamlanmış olur. Bu uygulamayı yapan N.V. Sidwick'e göre ligandlar elektron verebilen birer Lewis bazıdır ve metal iyonları bu elektronları alan birer Lewis asitidir. Kompleks oluşumunu sağlayan kararlılığın ise elektron konfigürasyonunun soygazlara benzemesi ile mümkün olduğu düşünülmüştür.

Komplekslerin geometrileri, yapıları, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin aydınlatılması için birçok çalışma yapılmıştır. Komplekslerin geometrileri açıklanırken X-ışınları difraksiyonu yöntemi kullanılmış ve çalışmalarla geçiş metal komplekslerinin yapılarını, metalin elektron dizilişi, değeriği ve enerjileri bakımından bağ oluşumuna katılabilecek orbital sayısı, elektronların çiftlenmiş veya çiftlenmemiş olmaları, ligandların özellikleri, ligandların büyüklükleri ve sterik etkilerinin etkilediği belirlenmiştir.

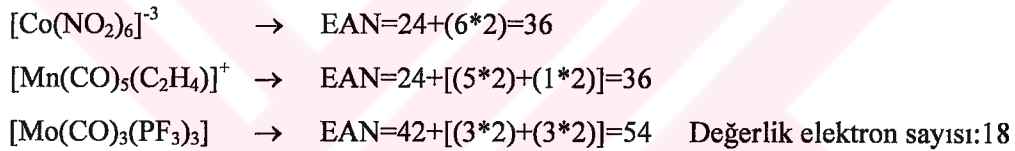
Werner'in koordinasyon bileşiklerinin yapıları konusundaki çalışmalarından sonra kimyasal bağların aydınlatılması için çeşitli kuramlar önerilmiştir. Bunlardan Etkin Atom Numarası (EAN) Kuralı ve 18 Elektron Kuralı gözlemlere dayanarak önerilmiştir. Bileşiklerin kararlı olup olmadığını gösteren bu kurallara ancak bazı koordinasyon bileşikleri uymaktadır.

Kimyasal bağların aydınlatılması amacıyla önerilen üç büyük kuram vardır. Değerlik Bağı kuramı (VBT), Kristal Alan Kuramı (KAT) ve Molekül Orbitali Kuramı (MOT). Valans bağ kuramının bugün yalnızca tarihsel önemi vardır. Kristal alan ve molekül orbital kuramlarının ikisi de halen kullanılmaktadır.

**1. EAN ve 18 Elektron Kuralı :** Lewis tarafından 1916 yılında önerilen ve p bloku elementlerine uygulanan Oktet kuralına benzer şekilde, 1927 yılında Sidgwick tarafından ‘kararlı koordinasyon bileşiklerinin çoğunda merkez atomu etrafında 18 değerlik elektronu bulunur’ şeklinde ‘18 Elektron Kuralı’ adı verilen bir kural önerilmiştir. Geçiş elementlerinin beş tane d, bir tane s ve üç tane p olmak üzere toplam dokuz tane değerlik orbitali bulunduğundan, bu orbitaller toplam 18 tane elektronla tam dolar ve takip eden soygazın elektron yapısına ulaşılır. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atomunun toplam elektron sayısı 36 (Kr), 54 (Xe) veya 86 (Rn)’ya eşit olmalıdır. Buna etkin atom numarası (EAN) denir.

Hidrojen, alkil ve aril grubunun etkin atom numarasına katkısı 1 iken Lewis bazlarının (Cl<sup>-</sup>, PR<sub>3</sub>, NR<sub>3</sub>...) 2, nitrozil’in 3, benzenin 6’dır.

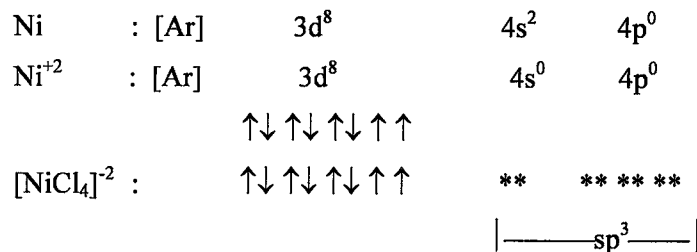
**Örnek :**



**2. Değerlik Bağı Kuramı (VBT) :** Değerlik Bağı teorisi 1931’de Linus Pauling tarafından geliştirilmiştir. Kurama göre ligandlar ile merkez atomu arasında kovalent bağlar oluşmaktadır. Ortaklaşa kullanılan elektron çiftinde ligandlardan geldiği varsayıldığından bağlara koordine kovalent bağlar denilmiştir. Buna göre ligandlar Lewis bazı, merkez atomu veya iyonu ise Lewis asitidir. Merkez atomunda da hibritleşmenin olduğu kabul edilir. Komplekslerin oluşumu bir seri teorik ve matematiksel basamakla açıklanır. Buna göre ligantların etkisinde kalan merkez atomu atomik orbitalleri, ligant sayısı kadar merkez orbital oluşturacak şekilde melezleşir. Bu elektronca boş melez orbitaller, uzayda belirli doğrultularda yönlendirilerek ele geçecek bileşiğin geometrisini de tayin eder ve σ-bağı vermek üzere ligant orbitalleriyle girişim yaparak kompleksi oluşturur[15].

**Örnek :**

[NiCl<sub>4</sub>]<sup>-2</sup> kompleksine VBT’yi uygulayalım.



Bazı geometrik yapılar ile bunlar için öngörülen hibritleşmeler Tablo 2.1.'de birer örnek ile verilmiştir.

**Tablo 2.1. Bazı Geometrik Yapılar ve Öngörülen Hibritleşmeler**

| <b>Koordinasyon Sayısı</b> | <b>Geometri</b>    | <b>Hibritleşme</b>      | <b>Örnek</b>                      |
|----------------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| 2                          | Doğrusal           | sp                      | $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$    |
| 3                          | Düzlem üçgen       | $\text{sp}^2$           | $[\text{HgI}_3]^-$                |
| 4                          | Tetrahedral        | $\text{sp}^3$           | $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$        |
| 4                          | Kare düzlem        | $\text{dsp}^2$          | $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$   |
| 5                          | Üçgen çift piramit | $\text{dsp}^3$          | $[\text{CuCl}_5]^{3-}$            |
| 5                          | Kare piramit       | $\text{dsp}^3$          | $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$   |
| 6                          | Oktahedral         | $\text{d}^2\text{sp}^3$ | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ |

VBT, komplekslerin magnetik özelliklerini açıklamasına rağmen komplekslerin yapılarını açıklamada yetersiz kalmaktadır. Bu yetersizlikler;

- Nitel açıklamalarla sınırlı kalmaktadır.
- Geometrinin belirlenmesinde manyetik özellikler hakkındaki verilere gereğinden çok ağırlık vermektedir.
- Komplekslerin karakteristik özelliklerinden olan renkleri ve spektroskopik özellikleri hakkında hiçbir açıklamasının olmamasıdır.

**3. Kristal Alan Kuramı :** 1929 yılında H. Bethe ve 1932'de J.H. Van Vleck Kristal Alan Kuramını geliştirmişlerdir. KAT'a göre komplekslerde merkez atomu ile ligandlar arasındaki etkileşim tümüyle elektrostatiktir. Ligandlar, eksi yüklü noktalar. Kompleksteki kimyasal bağlar iyonik karakterdedir. KAT'a göre, her ligant etrafında negatif elektriksel alan oluşturur. Bu ligantlar merkez atomu tarafından çekilirken, aynı zamanda birbirlerini iteceklerinden, 4 ligant tetrahedral veya kare düzlem, 6 ligant ise oktahedral geometrili elektriksel alan oluşturacaklardır.

Alanda meydana gelen yarılmalardan dolayı Kristal alan yarılma enerjisi ( $10 Dq$ ) söz konusudur. Kristal alan yarılma enerjisini koordinasyon sayısı, geometri, merkez atomu, ligantlar ve spektrokimyasal seri etkilemektedir.

Değişik simetrilerin kristal alan etkisindeki d orbitallerinin enerji seviyeleri Tablo 2.2'de özetlenmiştir.

**Tablo 2.2.** Farklı Geometrilerin Kristal Alanda d Orbital Enerji Seviyeleri

| Koordinasyon | Geometri           | $dz^2$ | $dx^2-y^2$ | $dxy$ | $dzx$ | $dzy$ |
|--------------|--------------------|--------|------------|-------|-------|-------|
| 2            | Lineer             | +10,28 | -6,28      | -6,28 | +1,14 | +1,14 |
| 3            | Trigonal Düzlem    | -3,21  | +5,46      | +5,46 | -3,86 | -3,86 |
| 4            | Tetrahedral        | -2,67  | -2,67      | +1,78 | +1,78 | +1,78 |
| 4            | Kare Düzlem        | -4,28  | +2,28      | +2,28 | -5,14 | -5,14 |
| 5            | Trigonal Bipiramit | +7,07  | -0,82      | -0,82 | -2,72 | -2,72 |
| 5            | Kare Piramit       | +0,86  | -9,14      | -0,86 | -4,57 | -4,57 |
| 6            | Oktahedral         | +6,00  | +6,00      | -4,00 | -4,00 | -4,00 |

Bu veriler incelendiğinde alan etkisi ile bazı d orbitallerinin kısmen daha kararlı oldukları ve elektronların bu orbitallere yerleşmesi ile kompleks oluşumunda enerjinin düşebileceği kolayca anlaşılabilir. Bu da kompleksin kararlılığının belli bir enerji ile ifade edilmesini doğurur.

Kristal alandaki bir iyonun elektron dizilişinde eşit şiddetli küresel alandaki sisteme göre gözlenen kararlılığa kristal alan kararlılık enerjisi (KAKE) denir. Bu enerji ne kadar büyükse kompleks o kadar karardır. Komplekslerde KAKE arttıkça termodinamik kararlılık da artar. KAKE, bileşiklerin örgü enerjisi, hidrasyon enerjisi, iyon yarıçapı, oluşum sabiti, indirgenme potansiyelleri gibi büyüklükleri etkiler.

Kristal alan teorisinin başarısız/yetersiz kaldığı durumlarda vardır. KAT, metal ile ligant arasındaki  $\pi$ -etkileşimini kabul etmez.  $M \rightarrow L$  veya  $L \rightarrow M$  karakterli yük aktarım spektrumlarını KAT açıklayamaz. NMR ve ESR çalışmaları, ligantlar üzerinde değişik miktarda tek elektron yoğunluğu bulunduğunu göstermektedir. Bu sonuç, elektronların ortaklaşa kullanıldığını yani kovalent karakterli bağların oluştuğunu gösterir.  $[Ni(CO)_4]$  kompleksinde Ni ve CO sıfır yükseltgenme basamaklı olduğundan metal-ligant etkileşimi elektrostatik değildir. Spektrokimyasal seride negatif yüklü ligantların ( $OH^-$ ), nötral moleküllerden ( $H_2O$  gibi) daha kuvvetli olması gerekir. Oysa  $H_2O$  ligandı, birçok negatif yüklü liganttan daha kuvvetlidir. Spektrokimyasal seri, sadece elektrostatik yaklaşımla açıklanamamaktadır.

**4. Molekül Orbitali Kuramı :** Metal ve ligantlar arasında kovalent bağ oluştuğunu kabul eder. Ligantlar ile merkez atomu etkileştikten sonra atom orbitalleri yerlerini molekül orbitallerine bırakmaktadır. Molekül orbitali kuramı, Kristal alan kuramından daha kapsamlıdır. Molekül orbitali kuramında bağ yapan molekül orbitallerine elektron yerleşmesi moleküle kararlılık kazandırır. MOT enerji diyagramında ,kompleksin altı tane bağ yapan molekül orbitali ( $a_{1g}, e_g, t_{1u}$ ) ve altı tane de bağa karşı molekül orbitali ( $a_{1g}^*, e_g^*, t_{1u}^*$ )'dır. Bağ yapan altı molekül orbitaline 12 elektron yerleşirse molekül kararlılık kazanır.

### 2.1.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı

Komplekslerin çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklerini etkileyen faktörlerden biride bunların yapılarıdır. Komplekslerde koordinasyon sayısı iki ile dokuz arasında değişir. Ancak koordinasyon sayısı dört ve altı olan kompleksler daha yaygındır[11].

İki koordineli bileşiklerin sayıları sınırlıdır. Bunlar genellikle 1B grubu metallerinin +1 yüklü iyonlarıdır. Bunların fazla kararlı olmadıkları bilinmektedir. İki koordineli yapıların lineer olması beklenir.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{AgCl}_2]^-$ ,  $[\text{Hg}(\text{CN})_2]^-$  kompleksleri örnek olarak verilebilir. Doğrusal olan bu bileşiklerin merkez atomlarında sp hibritleşmesinin olduğu varsayıldığından koordinasyon sayısı kolaylıkla artabilir.

Koordinasyon sayısı 3 olan metal komplekslerine çok az rastlanır. Bu komplekslerde merkez atomunun  $\text{sp}^2$  hibritleşmesi yaptığı düşünülür. En yaygın yapı, düzlem üçgendir. Bunlara en iyi örnek Au(I) ve Cu(I) iyonlarının  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$  ve  $[\text{Cu}(\text{SPPH}_3)_3]^+$  kompleksleridir[11].

Koordinasyon sayısı 4 olan çok sayıda kompleks vardır. Bu bileşikler için iki geometri vardır. Bunlardan biri düzgün dörtyüzlü diğeri ise kare düzlemdir. Düzgün dörtyüzlü yapıda merkez atomunun  $\text{sp}^3$  hibritleşmesi, kare düzlem yapıda ise  $\text{dsp}^2$  hibritleşmesi yaptığı varsayılır. Genellikle ligandların küçük olması durumunda kare düzlem geometri oluşur. Bu geometrinin kolay oluştuğu bazı metal iyonları  $d^8$  elektron konfigürasyonuna sahip Ni(II), Pd(II), Pt(II) ve Au(III)'dür.

Beş koordinasyonlu komplekslere çok az rastlanır ancak sayıları son zamanlarda gittikçe artmaktadır. Dörtlü ve altılı koordinasyon arasında geçiş olması ve katalitik tepkimelerde kısa ömürlü ara bileşikler olarak gözlenmeleri beş koordinasyonlu bileşiklerin önemini arttırmaktadır. İki farklı geometri gözlenebilir. Bunlardan birisi üçgen çift piramit diğeri ise kare piramittir.  $\text{dsp}^3$  hibritleşmesi yaptıkları varsayılır.  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  bu komplekslere örnektir.

En çok karşılaşılan koordinasyon sayısı 6'dır. Bu yapılarda beklenen ideal geometri oktahedraldir.  $d^2\text{sp}^3$  hibritleşmesi yaptığı varsayılır. Cr(III), Co(III) gibi iyonlar hemen hemen bütün komplekslerinde bu yapıyı gösterirler. Oktahedral komplekslerde genellikle cis-trans izomeri şekli görülür.

Az rastlanılan bir koordinasyon sayısı da 7'dir. Bu yapı, kararlılıklarının azalması, bağların zayıflaması, ligand-ligand etkileşiminin olması, kristal alan kararlılık enerjisinin düşmesi gibi nedenlerden dolayı çok azdır.  $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$  veya  $[\text{NbOF}_6]^{3-}$  kompleksleri beşgen çift piramit yapısındadır.

Son yıllarda kompleks sayısı artan bir yapıda 8 koordineli olanlarıdır. Bu yapının oluşumunda metal katyonunun büyüklüğü önemli rol oynar. Daha çok lantanit ve aktinitlerde bu komplekslere rastlanır. Daha yüksek koordineli kompleksler çok azdır.

### 2.1.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili çalışmalar 1950 yılından itibaren daha da artmıştır. Özellikle koordinasyon bileşiklerinin; endüstride, tıpta, ilaç sanayisinde, polimer teknolojisinde, boya sanayisinde, biyolojik olayların açıklanmasında, suların sertliğinin giderilmesi gibi pek çok alanda kullanılması bu alana olan ilgiyi artırmıştır.

Günümüzde koordinasyon bileşiklerinin, biyolojik sistemlerdeki önemi gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle gün geçtikçe çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmalardaki etkinliğinin tespit edilmesi bu bileşikler üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B<sub>12</sub> vitamini ve B<sub>12</sub> koenziminin yapısını açıklamakta, model bileşik olarak kobalt atomu ile kompleks yapıcı bileşik olarak da dimetilglioksim kullanılmış olması ilgiyi artırmıştır.

Koordinasyon bileşiklerinin endüstride de kullanım alanları vardır. Endüstride uygulanan birçok katalizör esas itibarıyla koordinasyon bileşiktir. Örneğin; Zeigler-Natta katalizörü alüminyum ve titan komplekslerinden oluşur ve düşük baskı etilen polimerizasyonu bu katalizör ile gerçekleştirilmektedir.

Co(III) gibi kimi yükseltgenme basamaklarının kararlı kılınmasında kompleks oluşumundan yararlanılır. Nitel analizde NH<sub>3(aq)</sub> ile AgCl katısının, fotoğrafçılıkta Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3(aq)</sub> ile AgBr<sub>(k)</sub> çözünmesini ve EDTA gibi kelatlaştırıcı ile iyonların uzaklaştırılması koordinasyon bileşiklerinde diğer uygulamaları kapsamaktadır.

Hayat için en temel olan porfirinde koordinasyon bileşiklerinin biyolojik uygulamaları arasındadır. Bugün bazı vic-dioksim komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, yarı iletkenlerin imalinde kullanılması ve bazılarının da sıvı kristal özelliğe sahip olması, bu konular üzerindeki çalışmaların artmasına neden olmuştur[1-6].

## 2.2. Schiff Bazları (İminler)

### 2.2.1. Schiff Bazlarının Tarihçesi

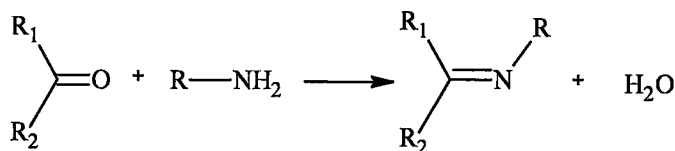
İlk defa 1864 yılında H. Schiff tarafından primer aminlerle (R-NH<sub>2</sub>) aldehit ve ketonların reaksiyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff bazları (imin) (RCH=NR) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve bu ligandların kompleks oluşturma özellikleri epeyce incelenmiştir [15,16]. İçinde C=N grubu bulunan bileşikler olduğundan ligand olarak 1831 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmışlardır. Yine bu yıllarda çeşitli Schiff bazlarının ligandlarını sentezleyerek bu ligandların bakır komplekslerini elde etmeyi başarmışlardır. İmin bileşikleri ile ilgili ilk çalışma, Anselmino tarafından Berichte'de yayınlanmıştır. Bogert, Beal ve Amend, Colombia Üniversitesinde ilk heterohalkalı imin bileşiklerini sentezlemişlerdir[17]. Bu bileşikler hakkındaki çalışmalar, Shepard ve Ticknor'un imin bileşiklerinin farmakolojik aktivitelerinden bahsettikleri çalışmanın yayınlanmasından[18] sonra çalışma sahaları artmıştır. Biyolojik aktivitelerinin önemi ve kullanım alanlarının giderek artmasından dolayı bu konu ile ilgili çalışmalar giderek artmaktadır.

### 2.2.2. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

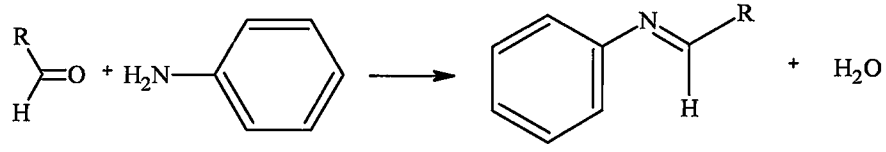
Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri; salisilaldehit,  $\beta$ -diketonlar, fenonlar, pridoksal, *o*-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetil piridin, 4-propanoil pirazolen, diformil fenol ve piruvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, aminoprinler, alkil aminler ve amino asitlerdir [19].

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

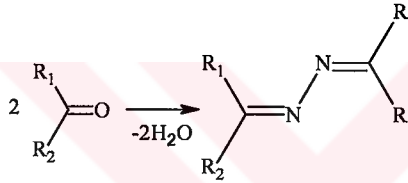
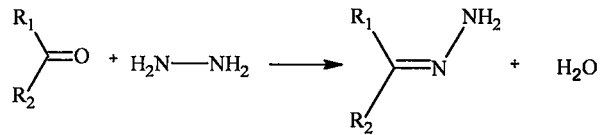
#### Primer Bir Aminden Meydana Gelen İminler:



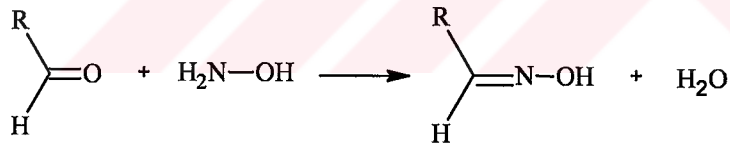
**Anilinden Meydana Gelen Aniller:**



**Hidrazinden Meydana Gelen Hidrazon ve Azinler:**



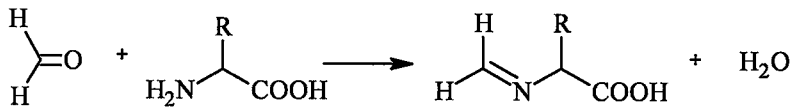
**Hidroksil Aminden Meydana Gelen Oksimler (Oksi-iminler):**



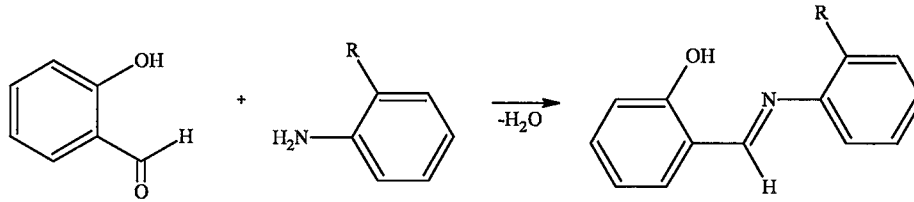
Bu oksimler aldehitden meydana gelmişlerse aldoksim, ketondan türemişler ise ketoksim adını alırlar [20].

**Aminoasitlerden Meydana Gelen İminler:**

Schiff bazları, aminoasitlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucu da meydana gelirler.



### Sübstitüe Aromatik Aminlerden Türeyenler:



#### 2.2.3. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

Karbon-azot çift bağı etrafındaki dönmenin karbon-karbon çift bağındakine göre kolay olması stereoizomerlerin birbirine dönüşebilmesini sağlar. Bunun nedeni ise; daha elektronegatif olan azotun azometin bağında polarizasyona neden olmasıdır. Fakat Schiff bazlarının stereoizomerlerinin aralarında çok az enerji farkı olması nedeniyle birkaç istisna dışında izole edebilmek mümkün değildir. Eğer azometin grubundaki azot atomunda elektronegatif bir grup var ise (oksimler ve hidrazonlardaki gibi) elektronegatif grubun azot atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesi, polarizasyonun azalmasına, dolayısıyla kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Azot atomunda elektronegatif bir grubun bulunması durumunda azometin bağı etrafındaki dönme kolaylığını azaltır ve böyle stereoizomerler izole edilebilirler [21].

Azot atomunda hidrojen içermedikleri için Schiff bazları kararlıdır. Salisilaldimin bileşiğinin *o*-pozisyonundaki hidroksil grubunun protonunun ayrılması sonucu hidrojen üzerindeki negatif yük anyonik bir uç meydana getirir. Bu fenolik oksijen, bağı bulunduğ u benzen halkasıyla kısmi bir çift bağ özelliğ i göstererek rezonansa girer ve halkayı elektronca zenginleştirir. Bu durum, aromatik halka üzerinde elektron veren veya çeken sübstitüentleri de rezonans nedeniyle etkiler. Bu nedenle bir elektron çifti bulunan azot üzerinde de negatif yük birikimi oluşur [22].

#### 2.2.4. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Azometin bileşiğinin kararlılığ ı azot atomunda elektronegatif bir sübstitüent bulunduğ unda artmaktadır. Örnek olarak; azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimler ile  $\text{-NH}$  grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil yada aril sübstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize çok daha dayanıklıdırlar. Schiff bazları mutlak olarak alkalilere karşı kararl ı oldukları halde özellikle düşük pH aralıklarında hidrolize olurlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğ ine ayrılırlar. Eğer azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminler kullanılırsa reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz gerçekleşmeyeceğ i için yüksek verimle izole edilebilirler.

Ayrıca azometin grubunun reaktivitesine etki eden faktörlerden biri de indüktif etkidir. Orto ve para süstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdır. Bunun nedeni fenol $\leftrightarrow$ imin, keto $\leftrightarrow$ imin tautomerizmidir.

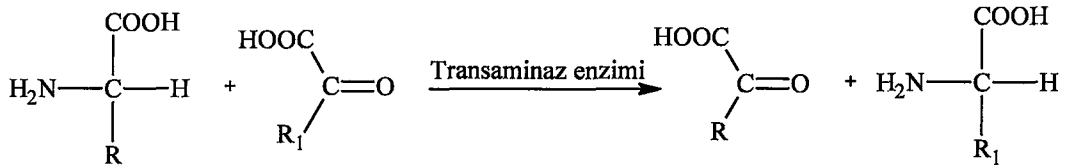
Keto-amin halindeki *o*- ve *p*- süstitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Orto ve para metoksi süstitüentli diaril ketiminlerde oldukça yavaş hidrolizlenirler. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi mümkün değildir. Rezonans yapabildikleri için hidrolize karşı dayanıklıdır.

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

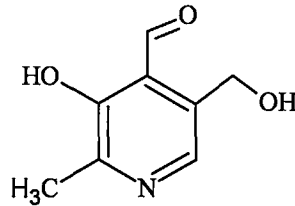
Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça immobil bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşmede bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır. Bu şekilde tautomerizm, pridoksal ve  $\alpha$ -aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik bir öneme sahiptir [21].

## 2.2.5. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi

Schiff bazlarının en önemli biyolojik aktivitesi amino asit biyosentezinde oynadıkları roldür. Schiff bazları  $\alpha$ -aminoasitlerin,  $RCH(NH_2)COOH$ , biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir.  $\alpha$ -Aminoasitler organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda alınması zorunlu aminoasit içermemesi halinde organizma bazı durumlarda ihtiyaç fazlası bir aminoasiti transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu aminoasite dönüştürür. İhtiyaç fazlası aminoasitin amino grubu, bir seri imin ara ürünü üzerinden bir keto-aside taşınır[23].



Ayrıca Schiff bazı verebilen N-alkil-Salisilaldehit yapısı pridoksal (Şekil 2.1) için önemli özellikleri olan temel moleküllere ışık tutmuştur.



Şekil 2.1.Pridoksal (B<sub>6</sub> Vitamini)

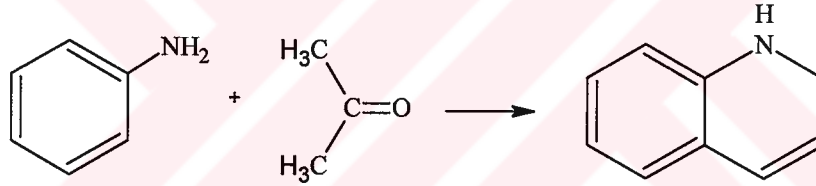
Pridoksal, fosfat ile birleşerek pridoksal fosfatı oluşturur ki buda aldehit grubu ile enzim içindeki aminoasit, Schiff bazı meydana getirir. Ayrıca fosfat grubu da enzimin başka bir yerine bağlanır, böylece enzim sistemine bir aminoasit etki ederek Schiff bazı bağını açar ve kendisi bağlanır ve yeni bir Schiff bazı oluşur. Oluşan Schiff bazı hidroliz olur ve pridoksamini oluşturur [24].

#### 2.2.6. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

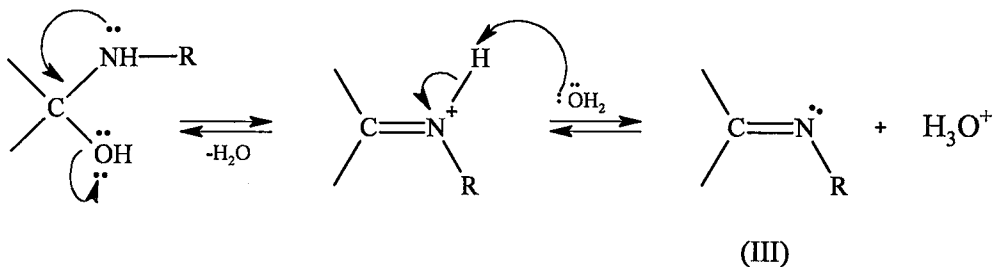
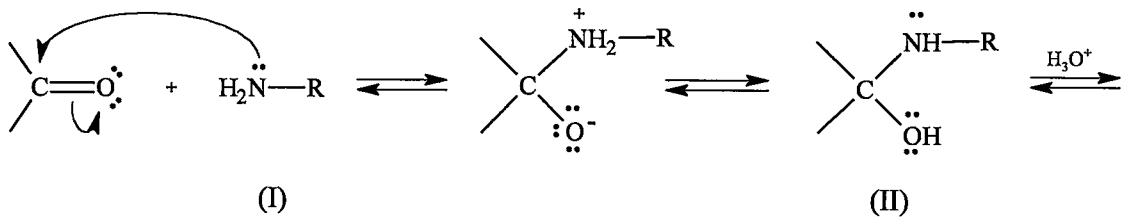
Aldehit veya ketonların aminlerle kondenzasyon reaksiyonundan  $H_2O$ 'nun ayrılması ile karbon-azot çift bağı ( $C=N$ ) oluşmaktadır.

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

Aromatik ketonlardan Schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Katalizör olarak asidik katalizörler kullanılmaktadır. Ancak bunun içinde kuvvetli asidik ortam gereklidir. Küçük moleküllü aldehitlerden oluşan Schiff bazları doymamış karakterli olduklarından polimerizasyona uğrar ve siklik trimer bileşiklerini meydana getirirler [21]. Örnek olarak asetonun aromatik aminlerle süstitüe dihidrokinolin vermesi verilebilir.

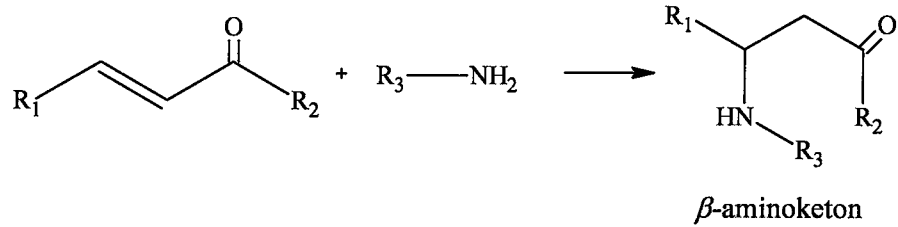


Karbonil bileşiklerinin hidrazin türevleri ile reaksiyonu çok kolay yürüyen bir reaksiyondur ve karbonil bileşiklerinin tanınması için kullanılır. Çünkü oluşan ürünler kristallenmesi kolay ve erime noktası kesin olan bileşiklerdir.

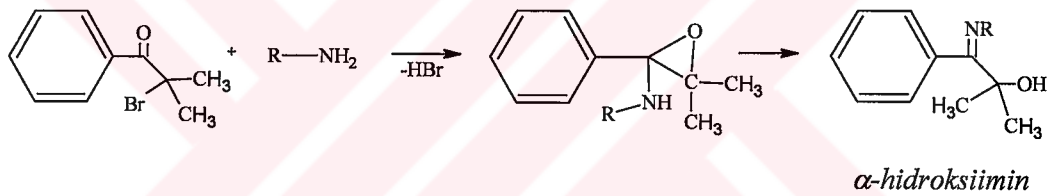


I; amonyak türevidir, karbonil grubu ile etkileşerek bir alkol (II) oluşturur ve su kaybederek Schiff bazını (III) verir. Karbonil bileşiklerinin amonyak türevleriyle kondenzasyonu asitlerle katalizlenir. Fakat güçlü asitlerle kataliz etkin değildir.

$\alpha$ - $\beta$  doymamış ketonlar ise aminlerle veya amonyakla azometin bileşikleri vermezler. Fakat çift bağa katılma sonucu  $\beta$ -aminoketonlar oluşur.

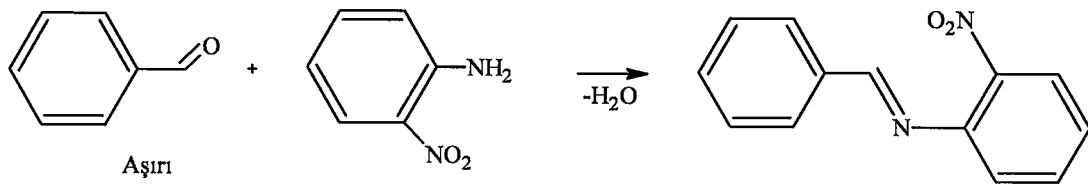


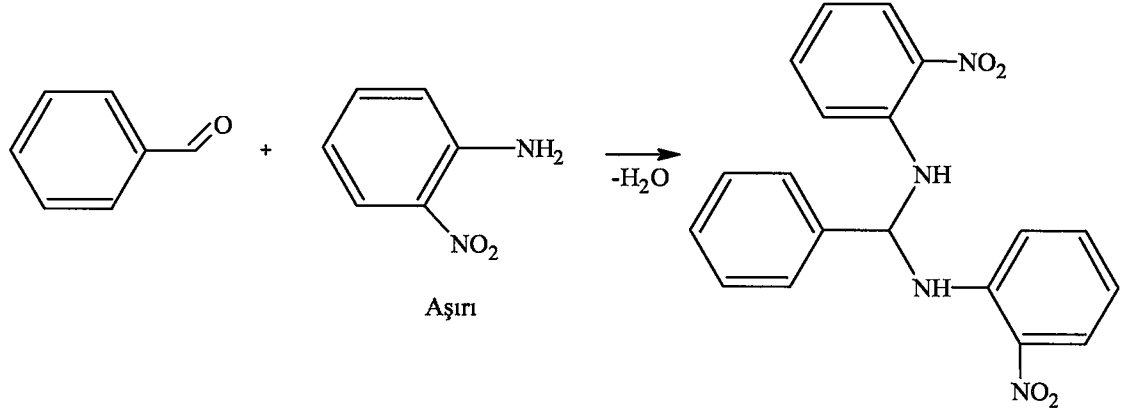
$\alpha$ -Bromoketonlar alkil aminlerle epoksit ara kademesi üzerinden yürüyen bir reaksiyonla  $\alpha$ -hidroksiiminleri verirler.



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

Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehit oranlarının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin; keton hidrazon hazırlamak güçtür, fakat aşırı hidrazin kullanılarak hazırlanabilir veya *o*-nitroanilin aşırı benzaldehit ile ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelir. Aynı reaksiyon *o*-nitroanilinin aşırısı ile yapıldığında Schiff bazı oluşmamaktadır. [21].



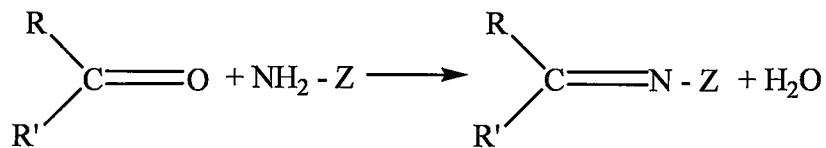


**Tablo 2.3.** Amonyak türevleri ve aldehit-ketonlara etkimeleri ile oluşan bazı Schiff bazlarının adları

|                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array} + \text{NH}_2 - \text{Z} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{N} - \text{Z} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ |                                                                   |
| <u><b>NH<sub>2</sub>-Z</b></u>                                                                                                                                                                                                                                             | <u><b>R<sub>2</sub>C=N-Z</b></u>                                  |
| Hidroksilamin                                                                                                                                                                                                                                                              | Ketoksim/Aldoksim                                                 |
| Anilin                                                                                                                                                                                                                                                                     | Keton anil/Aldehit anil                                           |
| Hidrazin                                                                                                                                                                                                                                                                   | Keton hidrazon/aldehit hidrazon                                   |
| Semikarbazit                                                                                                                                                                                                                                                               | Keton semikarbazon/Aldehit semikarbazon                           |
| Fenilhidrazin                                                                                                                                                                                                                                                              | Keton fenilhidrazon/Aldehit fenil hidrazon                        |
| p-Nitrofenil hidrazin                                                                                                                                                                                                                                                      | Keton p-Nitrofenil hidrazon/Aldehit p-Nitrofenil hidrazon         |
| 2,4-Dinitrofenil hidrazin                                                                                                                                                                                                                                                  | Keton 2,4-Dinitrofenil hidrazon/Aldehit 2,4-Dinitrofenil hidrazon |

### 2.2.7. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaşır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Asit katalizörü reaksiyonda önemli rol oynar.

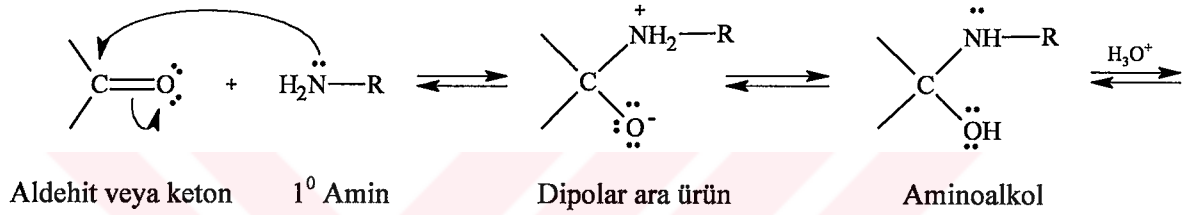


$\text{NH}_2\text{-Z}$ ; amonyak türevidir ve karbonil grubu ile etkileşerek  $\alpha$ -karbonunda süstitüe amino grubu taşıyan bir alkol oluşturur ve su kaybederek Schiff bazını verir.

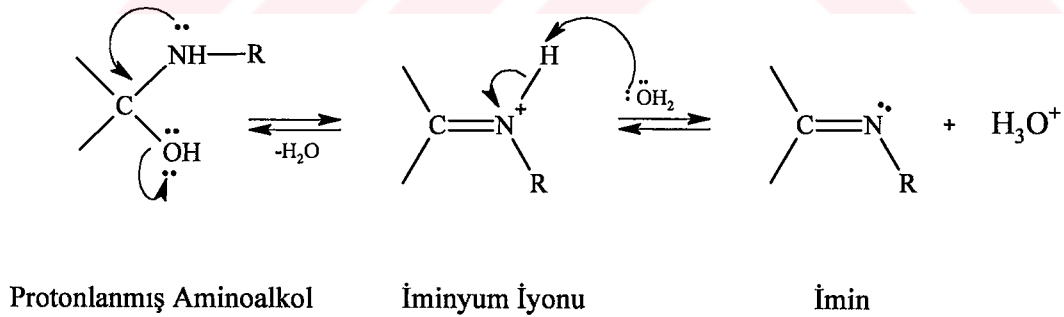
Önemli basamak , protonlanmış alkolün bir su kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf ayrılan bir grubu ( $-\text{OH}$ ) iyi ayrılan bir gruba ( $\text{OH}_2^+$ ) çevirir. Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi önemli oranda protonlanır ki buda ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkendir.

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

Katalizörün önemi aşağıdaki imin oluşumu için önerilen mekanizma incelenerek anlaşılabilir.



Amin karbonil grubuna katılarak bir dipolar düzgün dörtyüzlü ara ürün oluşturur. Ara ürünün azotundan oksijene molekül içi proton aktarımı amino alkolü oluşturur.



Oksijenin protonlanması için ayrılan bir grup oluşturur. Bir su molekülünün kaybıyla iminyum iyonu oluşur. Bir protonun suya aktarılması imini oluşturur.

### 2.2.8. Schiff Bazı Oluşumunda Kondenzasyon

Kondenzasyon iki veya daha fazla sayıda molekülün, aralarında  $H_2O$ ,  $ROH$ ,  $NH_3$ ,  $RNH_2$ ,  $H_2S$ ,  $RSH$ ,  $HCl$  v.b. gibi küçük bir molekülün ayrılmasıyla birleşmesidir. Schiff bazı oluşturan bu kondenzasyon reaksiyonlarında kullanılan ve karbonil grubunun reaktifleri, daima  $-NH_2$  grubu içeren ve birer amonyak türevi olan primer aminler ( $R-NH_2$ ), hidrazin ( $H_2N-H_2N$ ), fenilhidrazin ( $C_6H_5-NH-NH_2$ ) ve semikarbazid ( $H_2N-NH-CO-NH_2$ ) gibi amin türevleri ile hidroksilamin ( $H_2N-OH$ ) dir [26].

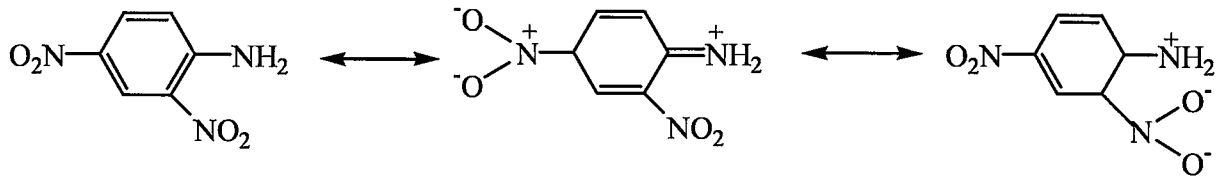
İmin bileşiklerinin oluşumunda kuvvetli asitlerden kaçınmalı, zayıf asitler kullanılmalıdır. N-R veya N-Ar süstitüe yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde hidroliz olmaya yatkındırlar.

Kondenzasyon reaksiyonları genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde gerçekleştirilir. Böylece hidroliz olayının önüne geçilmiş olur.

$\alpha$ -pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehitler genelde başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçta teşekkül etmiş iminler daha sonra dimerik ve polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminler ile alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar. Tersiyer alifatik aldehitler, oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyon sırasında oluşan suyun uzaklaştırılması gerekmeksizin çok kolay kondenzasyon yapabilirler.  $\alpha$ -pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar.

Ketonlar, imin vermek hususunda aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi;yüksek reaksiyon sıcaklığıyla çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi bir verimle Schiff bazları elde edilebilir.

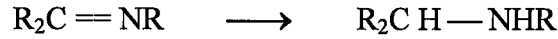
Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici süstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerde olursa reaksiyon hızı yükselir



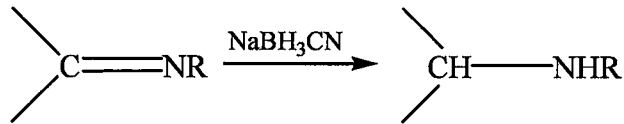
( Azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılır)

### 2.2.9. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

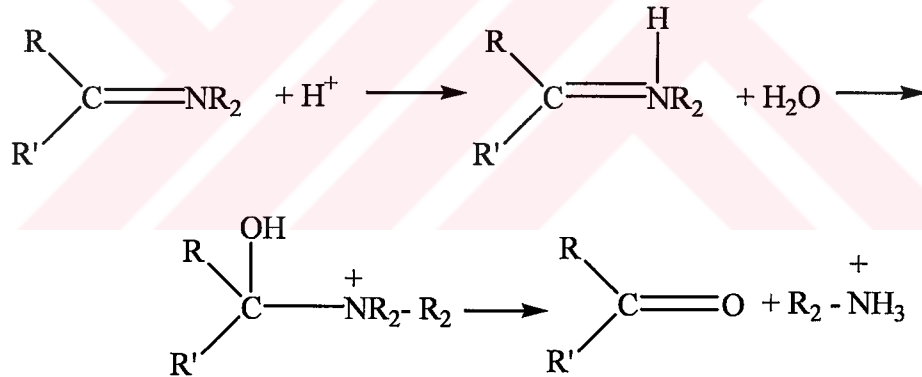
1- İmin bileşiklerine nikel katalizörlüğünde Hidrojen eklenmesi sonucu sekonder aminler oluşur.



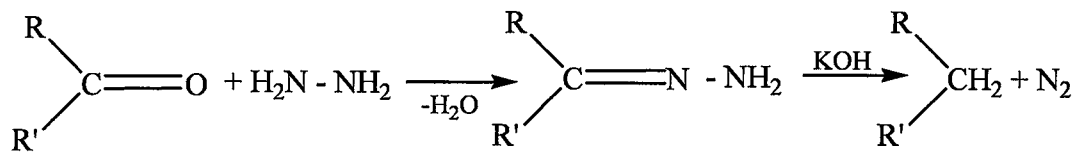
2- İmin bileşiklerine metal hidrür olan sodyum siyanoborhidrür ( $NaBH_3CN$ ) kullanılıncı imin indirgenir ve ikincil amin oluşur.



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

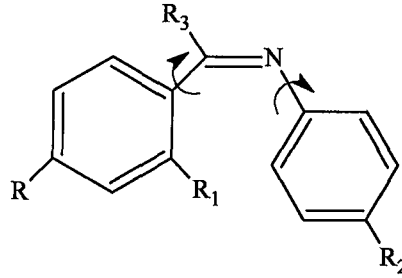


4- Kischer indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve baz ile muamele edilerek yaklaşık  $200^\circ C$ 'ye ısıtılır. Reaksiyon sonunda bir alkan ve azot gazı oluşur.



### 2.2.10. Schiff Bazlarının Stereokimyası

Schiff bazlarının enerjetik olarak tercih edilen konformasyonu düzlemsel olmayan konformasyonudur. N-Ar sübstitüe olanlar genellikle C=N düzlemi ile  $\varphi_2$  açısı ile döndürülmüş iken, aldehit aromatik halkalı azometin grubu ile aynı konumdadır ( $\varphi_1=0^\circ$ ). (Şekil 2.2)



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

Şekil 2.2. Schiff bazlarının tercih edilen konformasyonu

Sterik ve elektronik etkilerin toplamı ile Schiff bazlarının düzlemsel olmayan yapıları hesaplanabilmektedir. Örneğin amin tarafındaki  $R_2$  grubu elektron çekici bir grup ise  $\varphi_2$  açısı büyümekte, elektron verici ise  $\varphi_2$  açısı küçülmektedir. Orto hidroksi sübstitüe olanlarda OH grubu molekülün konformasyonuna az bir etki etmektedir. Örneğin N-fenilbenzaldiminde ( $R = R_1 = R_2 = R_3 = H$ )  $\varphi_2$  açısı  $55.2^\circ$  iken, N-fenilsalisilaldimin de ( $R = R_2 = R_3 = H, R_1 = OH$ ) açı  $49^\circ$  bulunmuştur. Bu açı katı halde ve çözeltide pek değişmemektedir.

Schiff bazlarının yapılarını tautomerik transformasyonlar ve farklı tiplerde oluşan hidrojen bağları belirlemektedir[27]. Orto pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı ( $O-H \cdots N$  veya  $O \cdots H-N$ ) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı sübstitüe gruba bağlı olmayıp sadece kullanılan aldehitin türüne bağlıdır [28].

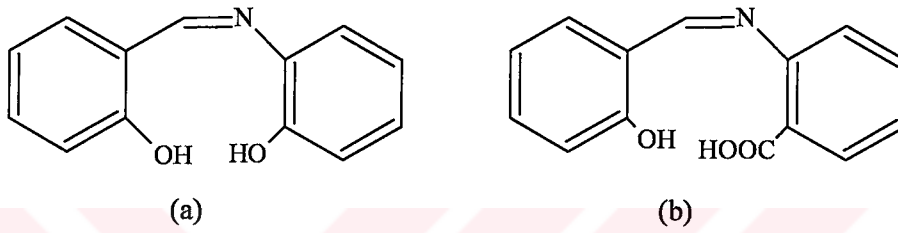
Hidrojen bağının varlığı IR, NMR,  $^1H$ -NMR, X-ışınları kristallografisi gibi yöntemlerle bulunabilir. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde  $3600\text{ cm}^{-1}$  de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde  $2300-3300\text{ cm}^{-1}$  arasında geniş bir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

Schiff bazlarındaki  $O-H \cdots N$  hidrojen bağının varlığı, orto sübstitüe OH grubu bulunduran ve bulundurmayan bir seri Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ile baziklikleri karşılaştırılarak bulunmuştur [30].

### 2.2.11. Schiff Bazlarının Koordine Edici Yetenekleri

Schiff bazlarının içerdği azometin grubunun azot atomunun koordine edici özelliği komplekslerin oluşumunda rol oynamaktadır. Aromatik aldehytlerin orto konumunda asidik grupların varlığı koordinasyon bileşimini kararlı kılar. Örneğin, Salisilaldiminler ve türevlerinin kompleksleri iyi bilinen ve üzerinde çok çalışılmış olan komplekslerdir.

Aromatik monoaminlerde özellikle orto konumunda asidik protona sahip gruplar varsa 1:1, L:M kompleksi oluşabilir ve metalin koordinasyonu metale bağlı olarak su molekülü veya iyonlar tarafından doldurulabilir ve nötral kompleksler oluşturulabilir. Salisilaldehit ile *o*-aminofenol (a) veya *o*-aminobenzoik asit (b) ile olan komplekslerinin oluşumu buna örnektir. (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Aminofenol ve *o*-aminobenzoik asit'ten elde edilen Schiff bazları

### 2.2.12. Schiff Bazlarının Önemi

Schiff bazları, bazı ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetik, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerinde çok çalışılan bileşiklerdir [31,34]. Ayrıca Salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-R ve N-Ar salisilidenaminler çok komplike bir sistem olan pridoksal ve B<sub>1</sub> vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı bir modeldir [35].

Kemoterapik özelliği nedeniyle ilaç sanayinde ve endüstride kullanma alanının olduğu bilinmektedir. Özellikleri arasında en çok önemli olanı biyolojik sistemlerdeki aktiviteleridir. Bu aktiviteleri de eser elementlerle yaptıkları şelatlardan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak; çok geniş farmokolojik aktiviteye sahiptirler [21,36].

Schiff bazları, genelde renkli ve saydam katılardır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilmektedir. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılabilmektedir. Bunun yanında özellikle biyokimya ve analitik kimya açısından da gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, antitümör oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem

taşımaktadır [37,38]. Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı olarak da kullanılabilir. Schiff bazları kesin erime noktalarına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olmaları nedeniyle metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadırlar. Ayrıca Schiff bazları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir [21].

### 2.3. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

#### 2.3.1. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri

Ligandlar; merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. İmin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır.

Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu Azometin sistemi de  $\pi$  orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun  $d$ -metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuç da; azot atomunun da bulunduğu bu grup hem  $\sigma$  donör hem de  $\pi$  donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının bir nedenidir.

Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör; molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ki, bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır [21].

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

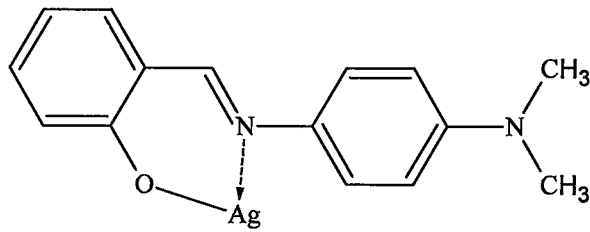
Amin veya karbonil bileşikler beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonu ile kararlı bileşik yapabilirler [32]. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü,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

Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları düzlemsel, tetragonal, tetrahedral veya oktahedral geometrilerde olabilmektedir.

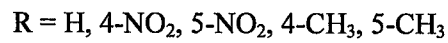
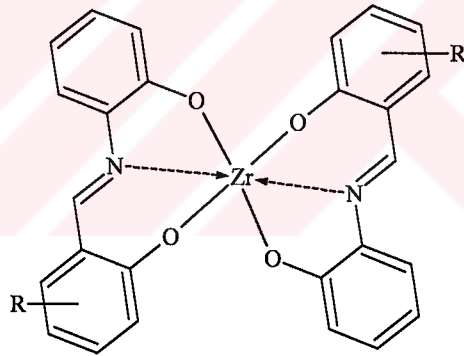
### 2.3.2. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması

Schiff bazlarının metal komplekslerinin sınıflandırılması bileşiğin sahip olduğu donör atomlar dikkate alınarak yapılır. En çok rastlanan metal kompleksleri; N-O, O-N-O, O-N-S, N-N-O, O-N-N-O, N-N-N-N donör atom sistemine sahip olanlardır. Şimdi bunları bazı örneklerle ele alalım.

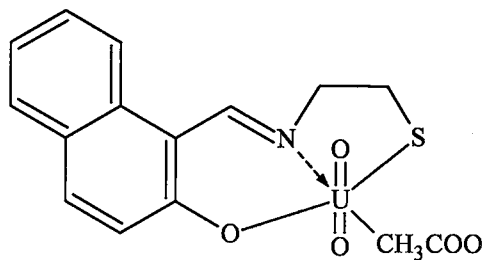
#### N-O Tipi Ligand Kompleksleri ;



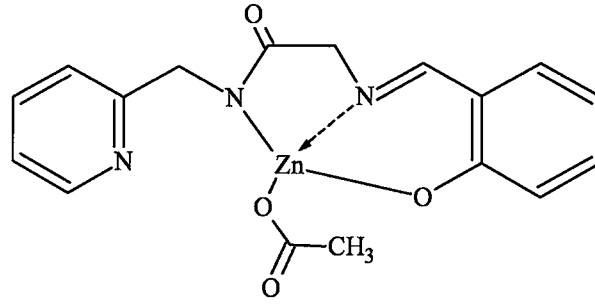
#### O-N-O Tipi Ligand Kompleksleri ;



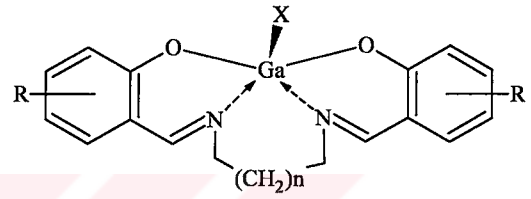
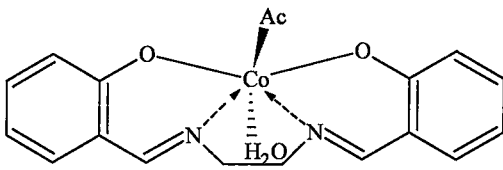
#### O-N-S Tipi Ligand Kompleksleri ;



### N-N-O Tipi Ligand Kompleksleri ;

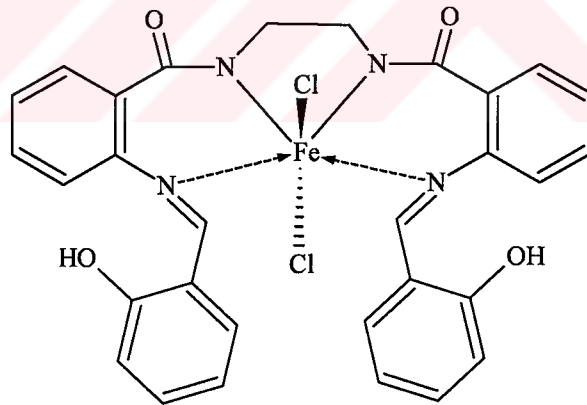


### O-N-N-O Tipi Ligand Kompleksleri ;



$$n = 0, 1, 2, X = Cl^-, NO_3^-$$

### N-N-N-N Tipi Ligand Kompleksleri ;



### **2.3.3. Schiff Bazı Komplekslerinin Biyolojik Aktiviteleri**

Schiff bazları biyolojik sistemler için oldukça önemli bileşiklerdendir. Gerek organizma için önemli  $\alpha$ -amino asitlerin elde edilmesi sırasındaki rolü, gerekse bazı Schiff bazlarının ve bunların bazı metal komplekslerinin sahip olduğu antitümör, antikanser ve antimikrobiyal özellikler nedeniyle

oldukça büyük bir öneme sahiptirler. Salisilaldehit ile propan, bütan, pentan diaminden türeyen Schiff bazının Galyum kompleksi kanser kemoterapisinde kullanılmaktadır [41].

Biyolojik sistemlerde önemi olan Schiff bazlarından en çok bilineni Salen'dir. Salisilideniminato kobalt(II) bileşiğinin değişik şartlarda  $N_2O$  ile verdiği reaksiyonlar incelendiğinde, monomer oksijenin katıldığı yeni bir Co-Salen kompleksi elde edilebilir. Bu kompleksler monomerik oksijen taşıyıcı rol oynarken  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  komplekslerinin dönüşümlü oksijen taşıyıcısı olmadığı anlaşılmıştır.

Salisilaldehit ile 2-süstitüe anilinlerden türeyen Schiff bazları ve  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  iyonlarını içeren metal şelatlarının antiülser ve antitümör etki gösterdiği bilinmektedir[42]. Kompleksler için antitümör aktivite sıralaması  $Ni > Cu > Zn > Co$  şeklindedir [21]. Ayrıca Salisilaldehit'in L-alanin, L-asparagin ve L-histidin ile oluşturduğu Schiff bazları ve bu Schiff bazlarının  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  ve  $Sn^{+4}$  komplekslerinin DNA ile etkileşmesi sonucundan potansiyel antitümör ajanları olduğu belirlenmiştir. Bu etki incelendiğinde bağlanma sabitleri ve antineoplastik oran arasında bir paralellik olduğu bulunmuştur [43].

Bir çok Schiff bazı metal kompleksinin mikroorganizmalar üzerindeki tesirleri bilinmektedir. Bunlardan; 2-klorobenzaldehit ve glisinden türeyen  $Cu^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  ve  $Ni^{+2}$  komplekslerinin antifungal aktivitelerini ölçen testlerin sonucunda bu bileşiklerin *gypseum*, *floccosum*, *canis* ve *rubrum* mantarlarına engel oldukları gösterilmiştir [44].

2-Salisilhidrazonbenzotiazol Schiff bazı Germanyum metali ile 2:1 oranında birleşerek oluşturduğu kompleksin antifungal ve antibakteriyel özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir [45]. Ayrıca bu ligandların ve metal komplekslerinin Gram pozitif (*Staphylococcus aureus*), Gram negatif (*Escherichia coli*) bakterilerine ve *Aspergillus niger*, *Aspergillus nidulense*, *Candida albicans* türü mantarlarına karşı etkili olduğu belirlenmiştir [46].

#### 2.3.4. Schiff Bazlarının Sentezinde Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin kondenzasyon reaksiyonu metal iyonları varlığından etkilenir. Metal iyonları, reaksiyon sonunda oluşan Schiff bazı ile kompleks verebileceği gibi, kondenzasyon reaksiyonundaki bir ara ürünü yakalayarak reaksiyon ürününün farklı olmasına yol açabilmektedirler.

Örneğin; metilaminin metal iyonları varlığında  $\alpha$ -diketonlarla kondenzasyonu Schiff bazı verecek şekilde olurken, metal iyonları bulunmadığı takdirde  $\alpha$ -diiminler polimerik kondenzasyon ürünlerine dönüşürler.

Burada metal iyonları, reaksiyon yönlendirici ve stereokimyasal seçici rol oynamaktadır. Metal iyonları ligandları kompleks oluşturacak şekilde biraraya getirip, reaksiyonu o yönde yönlendirmektedir(Kinetik Template Reaksiyonları).

### 2.3.5. Schiff Bazlarında Metal-Şelat Komplekslerinin Sentezi

$MN_2O_2$  veya  $MN_4$  koordinasyon küresini içeren metal-şelat komplekslerinin sentezinde üç yöntem kullanılabilir. Bunlar:

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

Metallerin susuz ortamda anodik yükseltgenme temeline dayanan elektrokimyasal yöntemle de bazı ligand sentezleri yapılabilir.

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

### 2.3.6. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Süstitue *o*-hidroksi anilinin salisilaldehit ile elde edilen Schiff bazı ligandının Zr kompleksinin tekstil materyali boyayabilme özelliği incelenmiştir.

2-Hidroksi-1-naftaldehit ile 2-amino-5-nitrofenolün glikol yada glikoleter içerisindeki reaksiyonundan oluşan Schiff bazının  $Cr^{+3}$  kompleksi boya sanayinde çok kullanılmaktadır [47]. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstilde boyar madde olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite gösterdiğinden tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [48,49]. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında [50], bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak [51] kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında [52], polimer teknolojisinde polimerler için antistatik madde olarak [53] ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden uçak sanayiinde dijital saatlerin göstergelerinde [21] ve daha birçok sanayi dalında kullanılırlar.

## 2.4. Literatür Araştırması

İlk kez 1864'te H. Schiff tarafından primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff bazları (iminler) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin sentezleri ve yapılarının aydınlatılması ile ilgili çalışmalar 1940'lı yıllarda başlamıştır. Bu çalışmalardan bazıları şunlardır;

**HISKEY, R.G., (1963):** Aldehit olarak para sübtitüe benzaldehit türevleri ile amino asit olarak glisin, alanin, valin, fenilalanin, sistin, serin v.s kullanılarak alkollü ortamda Schiff bazlarının sodyum tuzlarını sentezlemişlerdir [54].

**WEUFFEN, W., (1967):** Nikotinoloksibenzaldehitin çeşitli türevleri ile anilin, 4-kloranilin ve 4-rodananilin'den Schiff bazlarını sentezlemişler ve bunların antibakteriyel ve antifungal etkilerini incelemişlerdir [55].

**ISSAA, I., (1976):** Bazı hidroksi aromatik aldehitlerin benzilamin ile oluşturduğu Schiff bazlarının pKa'larını polarografik olarak belirlemişler ve sübtitüentin pKa'ya olan etkisini araştırmışlardır [56].

**OVCHINNIKOV, I.V., (1984):** Sübtitüe aromatik aldehit ile sübtitüe aromatik primer aminden meydana gelen imin bileşiklerini sentezleyerek, bunların  $\text{Cu}^{+2}$  komplekslerini hazırlamışlardır [57].

**CASELLATO, U., (1990):** 2,3-Dihidroksibenzaldehit ile 1,5-diamino-3-azapentan ve 1,5-diamino-3-tiyapentan'ın kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazlarının  $\text{UO}_2(\text{VI})$  ile altı dişli binükleer komplekslerini hazırlamışlardır [58].

**WU, Z.S., (1990):** 4-Hidroksisalisilaldehit ve L-alanin'den oluşan Schiff bazının  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  ve  $\text{Co}^{+2}$  komplekslerini sentezlemişlerdir. Schiff bazının üç dişli ligand olarak fonksiyon gösterdiği ve metal iyonuna fenolik oksijen, azometin azotu ve karboksilat oksijeni üzerinden koordine olduğu sonucuna varmışlardır.  $\text{Co}^{+2}$  kompleksleri dışında  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$  komplekslerinin *Ehrlich Ascites Carcinoma* virüsüne karşı antikanser aktivitesinin oldukça yüksek olduğunu fareler üzerinde yaptıkları deneylerle gözlemlemişlerdir [59].

**REDDY, K.P., (1991):** 2-Hidroksibenzaldehit ile önce alkil veya alkiloksi halojenürleri etkileştirerek yeni aldehit ve keton türevlerini sentezlemişler ve bu maddeler ile sübtitüe alifatik ve aromatik primer aminden meydana gelen imin bileşiklerini sentezleyerek bunların  $\text{Cu}^{+2}$  komplekslerini hazırlamışlardır [60].

**AGARWAL, R.K., (1993):** 4-Metoksibenzaldehit, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, ve 4-aminoantipirinden türetilmiş Schiff bazlarını [4-[(N-4-metoksibenzaliden)amino]antipirin ve 4-[(N-4-hidroksi-3-metoksibenzaliden)amino]antipirin] sentezlemişler ve bu ligandlar ile çeşitli kompleksler sentezlemişlerdir [61].

**DURACKOVA, Z., (1995):** Aminobenzaldehitlerden türetilmiş Schiff bazları ile N-kordinasyonlu  $\text{Cu}^{+2}$  komplekslerinin DNA'nın sarmal zincirinin ayrılmasına etkisini incelemişlerdir. Komplekslerin kuvvetli kimyasal nükleaz olduklarını söylemişlerdir [62].

**ALI, O.A.M., (2003) :** salisilaldehit ile 2-anisol'den elde ettikleri Schiff bazı ligandı ile 6B grubu elementlerinin komplekslerinin sentezlenmiştir[63].

**DE CLERCQ, B., (2003) :** Salisilaldehit türevleri ile 1,3-dimetil-4,5-dihidroimidazol-2-yliden elde ettikleri Schiff bazı ligandı ile Ru komplekslerinin vinil monomerlerinin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)'nu incelemişlerdir[64].

**KWIATKOWSKI, E., (2003):** Aromatik *o*-hidroksi aldehitler ve *o*-hidroksi ketonlar ile N-metil-1,2-diaminoetan ve 2-metil-1,2-diaminopropan kullanarak elde ettikleri Schiff bazı ligandlarının VO(IV) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bileşiklerin katalitik özelliklerini incelemişlerdir [65].



## 2.5. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Schiff bazları ve kompleksleri, tarım alanında, ilaç sanayinde, boya sanayinde, plastik sanayinde, sıvı kristal teknolojisinde, polimer teknolojisinde, antitümör , antibakteriyal, biyolojik ve endüstriyel gibi pek çok alanlarda uygulamaları vardır. Bunun yanında özellikle biyokimya ve analitik kimya açısından da gittikçe artan bir öneme sahiptir.

Ligand olarak kullanılan Schiff bazlarıyla elde edilen çeşitli metal kompleksleri koordinasyon kimyasının gelişmesinde önemli rol oynamaktadır. Schiff bazları ile ilgili çalışmaların gördüğü ilgi günden güne artmakta ve yeni uygulama alanları bulmaktadır. Schiff bazlarının metal kompleksleri ile ilgili çalışmalar oldukça fazladır.

Bu çalışmada, 4-metoksisalisilaldehit ve 3-hidroksisalisilaldehit'in p-aminoastofenonoksim ile tepkimesinden imin yapılarına geçilmesi ve elde edilen Schiff bazı ligandlarının  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  metalleri ile komplekslerinin sentezleri amaçlanmıştır.

Sonuç olarak literatürde kaydına rastlanmayan 2 yeni ligand ve bu ligandların 6 tane kompleksi izole edildi. Sentezlenen Schiff bazı ligandları ve komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında; elementel analiz, IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz yöntemleri kullanıldı.

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Kullanılan Materyaller

##### 3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. IR spektrumları bölümümüzdeki Mattson 1000 FT-IR spektrofotometresi ile KBr kullanılarak  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  aralığında alındı.
2. Element analizleri LECO-932 CHNSO model element analizi cihazı ile TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarında yapıldı.
3.  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları Bruker DPX-400 ,400 MHz yüksek performanslı dijital FT-NMR spektrometresi ile  $\text{CDCl}_3$  ve DMSO kullanılarak TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarında yapıldı.
4. Termogravimetrik analizleri bölümümüzdeki Shimadzu model TGA cihazı ile yapıldı.
5. Magnetik süsseptibilite ölçümleri bölümümüzdeki Sherwood Scientific MKI model magnetik süsseptibilite cihazı ile oda şartlarında yapıldı.
6. Cam malzemeler (çeşitli ebatlarda balonlar, soğutucular, damlatma hunileri, huniler, erlenmayerler, beherler, kılcal borular) ,elektronik terazi, evaporatör ,magnetik ve mekanik karıştırıcılar, soğutucular, etüv, süzgeç kağıdı kullanıldı.

##### 3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. Hidroksilamin Hidroklorür : p-aminoasetofenonoksım'in sentezinde kullanılmıştır.Merck firmasından temin edilmiştir.
2. Sodyum Asetat : p-aminoasetofenonoksım'in sentezinde kullanılmıştır.Merck firmasından temin edilmiştir.
3. 4-Metoksisalisilaldehit :  $\text{L}^1\text{H}$  Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır.
4. 3-Hidroksisalisilaldehit :  $\text{L}^2\text{H}$  Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır.
5. p-Toluen-4-sülfonik asit monohidrat :  $\text{L}^1\text{H}$  Schiff bazının sentezinde katalizör olarak kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
6. Kobalt (II) asetattetrahidrat  $[\text{Co}(\text{AcO})_2.4\text{H}_2\text{O}]$  : Ligandların mononükleer komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
7. Nikel (II) asetattetrahidrat  $[\text{Ni}(\text{AcO})_2.4\text{H}_2\text{O}]$  : Ligandların mononükleer komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
8. Bakır (II) asetatmonohidrat  $[\text{Cu}(\text{AcO})_2.\text{H}_2\text{O}]$  : Ligandların mononükleer komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
9. Çinko (II) asetatdihidrat  $[\text{Zn}(\text{AcO})_2.2\text{H}_2\text{O}]$  : Ligandların mononükleer komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
- 10.Etil alkol, aseton ve su : Komplekslerin ve ligandların sentezinde ve kristallendirilmesinde çözücü olarak kullanılmıştır.

### **3.1.3.Kullanılan Çözücülerin Saflaştırılması**

#### **3.1.3.1.Etil Alkol**

Ticari alkolden mutlak alkol hazırlamak için saf CaO bir elektrik fırınında 6 saat 900 °C’de ısıtıldı.1000 ml ticari alkole 250 gr CaO ilave edildi.Geri soğutucu altında 6 saat kaynatılarak bir gece dinlenmeye bırakıldı ve damıtıldı.

#### **3.1.3.2.Aseton**

Aseton birkaç kere az miktarda potasyum permanganat üzerinde geri soğutucu altında devamlı mor renk kalana kadar kaynatıldı.Susuz potasyum karbonat üzerinden kurutuldu, kurutucu üzerinden süzüldü ve ayrımsal damıtıldı.

#### **3.1.3.3.Tetrahidrofuran**

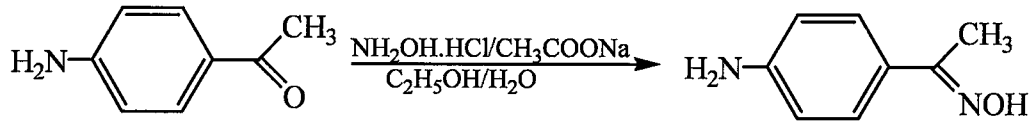
Dibi yuvarlak bir cama tetrahidrofuran konuldu.Balona küçük parçalar halinde Na ve az miktarda benzofenon katıldı.Geri soğutucu altında mavi renk oluşuncaya kadar kaynatıldı ve destile edildi.



### 3.2. Deneyisel Kısım

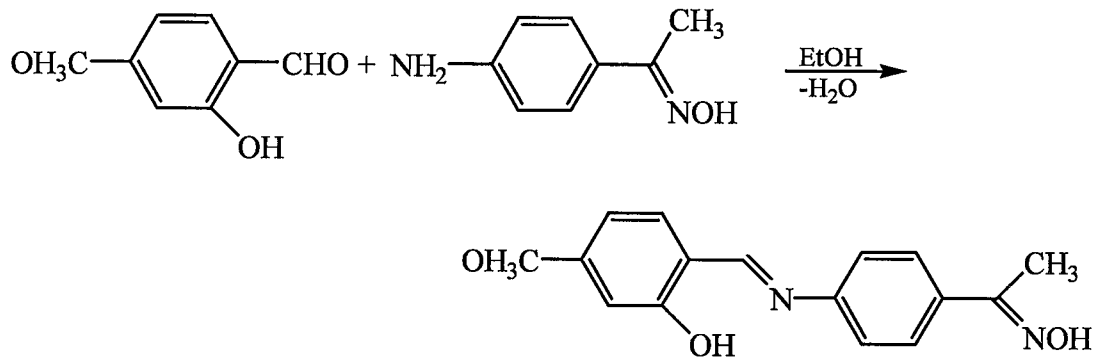
#### 3.2.1. p-Aminoasetofenonoksim'in Sentezi

p-Aminoasetofenon (1,352 gr, 10 mmol), hidroksilamin hidroklorür (1,042 gr, 15 mmol) sodyum asetat trihidrat (2,041 gr, 15 mmol), iki ağızlı 100 ml'lik bir reaksiyon balonuna bırakıldı. İçerisine 40 ml etil alkol ve 20 ml su ilave edilerek geri soğutucu altında sıcaklığı 150 °C'yi geçmeyecek şekilde 12 saat kaynatıldı. Reaksiyon karışımı soğutuldu ve kristallendirildi. Vakum uygulanarak oda şartlarında kurutuldu. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O (M.A :150,178 gr/mol), beyaz kristaller.



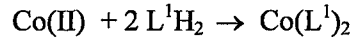
#### 3.2.2. 4-Metoksisalisiliden p-aminoasetofenonoksim [L<sup>1</sup>H] 'in Sentezi

p-Aminoasetofenonoksim (0,76 gr, 5 mmol) 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözelti üzerine 4-metoksisalisilaldehit (0,75 gr, 5 mmol) ve 0,01 mg p-toluen sülfonik asit'in 20 ml mutlak alkoldeki çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C'de 4 saat devam edildi. Oluşan ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen sarı kristaller kurutuldu. C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M.A.:284,310 gr/mol), verim : %60, koyu sarı.



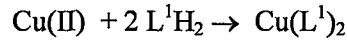
### 3.2.3. [Co(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]'nin Sentezi

4-metoksisalisiliden p-aminoasetofenonoksim (0,114 gr, 0,4 mmol) 10 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye kobalt(II)asetattetrahidrat (0,05 gr, 0,2 mmol)'ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C'de 12 saat devam edildi. Oluşan ürün bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Su ve soğuk etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. CoC<sub>32</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (M.A. :625,537 gr/mol), verim : %51, açık turuncu.



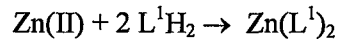
### 3.2.3. [Cu(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]'nin Sentezi

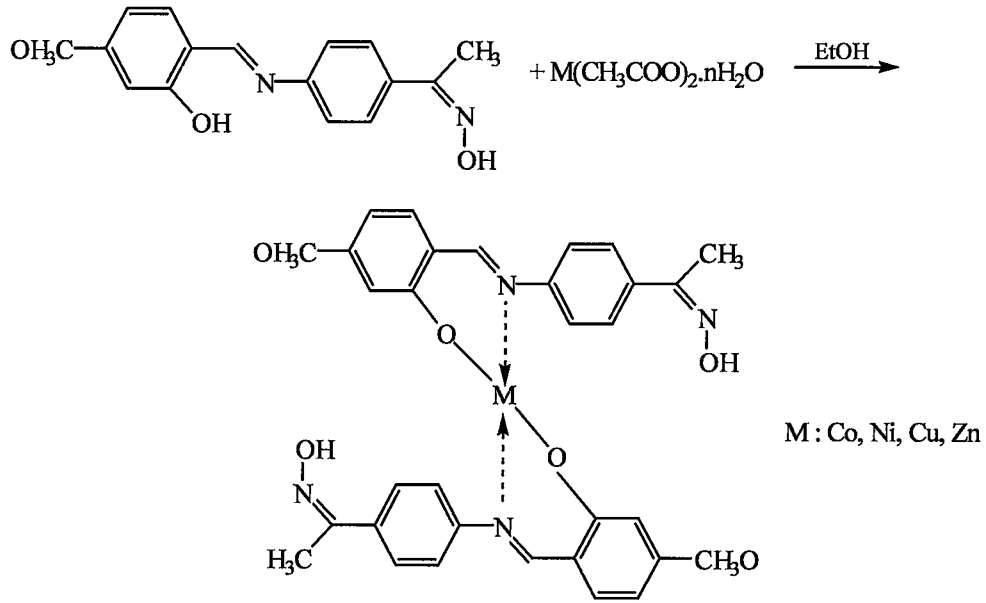
4-metoksisalisiliden p-aminoasetofenonoksim (0,114 gr, 0,4 mmol) 10 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye bakır(II)asetatmonohidrat (0,04 gr, 0,2 mmol)'ın 20 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C'de 10 saat devam edildi. Oluşan açık kahve renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Su ve soğuk etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. CuC<sub>32</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (M.A. :630,150 gr/mol), verim : %49, açık kahve.



### 3.2.4. [Zn(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]'nin Sentezi

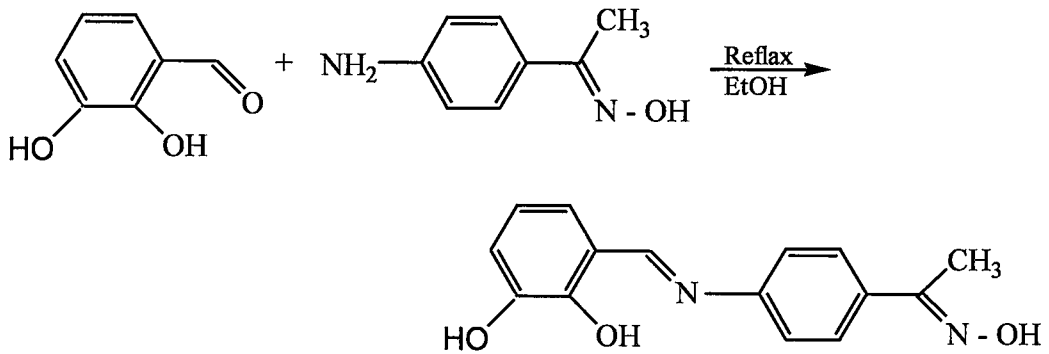
4-metoksisalisiliden p-aminoasetofenonoksim (0,142 gr, 0,5 mmol) 10 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye çinko(II)asetatdihidrat (0,055 gr, 0,25 mmol)'ın 20 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C'de 10 saat devam edildi. Oluşan açık sarı renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Su ve soğuk etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. ZnC<sub>32</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (M.A. :631,994 gr/mol), verim : %50 , açık sarı.





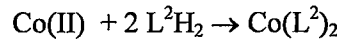
### 3.2.5. 3-Hidroksisalisiliden p-aminoasetofenonoksim [L<sup>2</sup>H]'in Sentezi

p-Aminoasetofenonoksim (0,76 gr, 5 mmol) 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözelti 100 ml'lik iki ağızlı bir balona konuldu. Bir beherde 3-hidroksisalisilaldehit (0,66 gr, 5 mmol) 20 ml etil alkolde çözüldü ve bir damlatma hunisiyle balona damlatıldı. Vişne rengindeki çözelti geri soğutucu altında 60 °C'de 4 saat karıştırıldı. Oluşan ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Elde edilen ürün kurutuldu. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M.A. :270,283 gr/mol), verim : %72, vişne renkli.



### 3.2.6. [Co(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]'nin Sentezi

3-Hidroksisalisiliden p-aminoasetofenonoksim (0,108 gr, 0,4 mmol) 10 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye kobalt(II)asetattetrahidrat (0,05 gr, 0,2 mmol)'ın 15 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C'de 10 saat devam edildi. Oluşan ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Su ve soğuk etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. CoC<sub>30</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (M.A. :669.516 gr/mol), verim : %63, koyu kiremit.



### 3.2.7. [Ni(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]'nin Sentezi

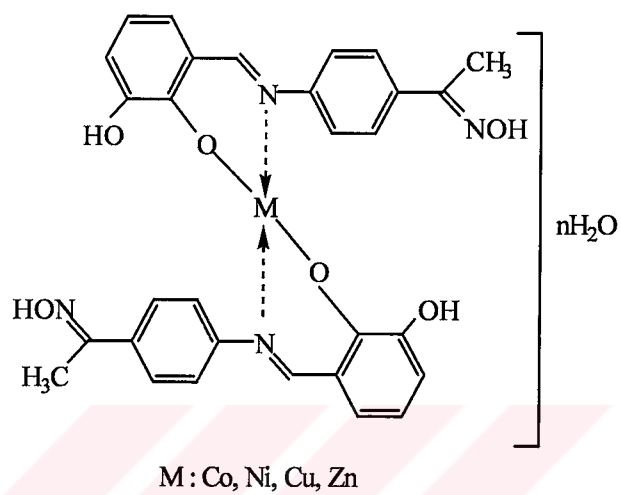
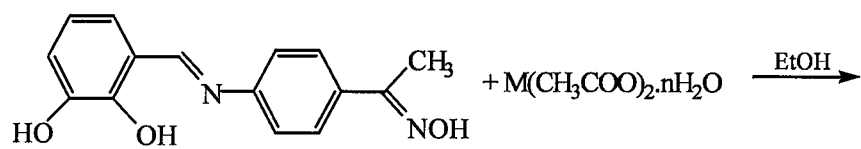
3-Hidroksisalisiliden p-aminoasetofenonoksim (0,108 gr, 0,4 mmol) 15 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye nikel(II)asetattetrahidrat (0,05 gr, 0,2 mmol)'ın 15 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C'de bir gün devam edildi. Buz banyosunda suda çöktürme işlemiyle ürün çöktürüldü ve birkaç gün dinlendirildikten sonra süzüldü. Su ve soğuk etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. NiC<sub>30</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (M.A. :651.315 gr/mol), verim : %58, koyu kahve.



### 3.2.8. [Cu(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]'nin Sentezi

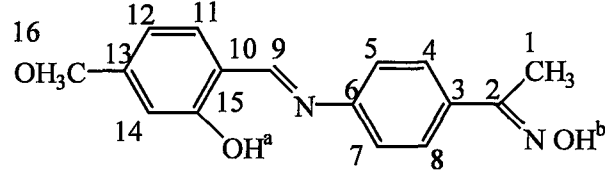
3-Hidroksisalisiliden p-aminoasetofenonoksim (0,108 gr, 0,4 mmol) 15 ml mutlak etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözeltiye bakır(II)asetatmonohidrat (0,04 gr, 0,2 mmol)'ın 10 ml sıcak etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C'de 10 saat devam edildi. Oluşan kahve renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Su ve soğuk etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu. CuC<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (M.A. : 602,097 gr/mol), verim : %53, kahverengi.



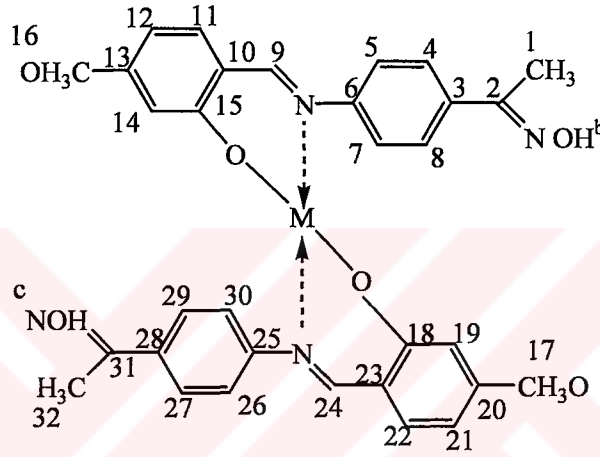


#### 4. SONUÇLAR

##### 4.1. 4-Metoksisisaliden-p-Aminoasetofenon Oksim Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu



$L^1H$



M :  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$

$Co(L^1)_2$ ,  $Cu(L^1)_2$  ve  $Zn(L^1)_2$

Tablo 4.1. ( $L^1H$ ) ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

| Bileşik     | Formül                 | M.A.<br>(gr/mol) | Renk            | $\mu_{eff}$ | Verim<br>(%) | Elementel Analizi,%<br>Hesaplanan (Bulunan) |                |                |
|-------------|------------------------|------------------|-----------------|-------------|--------------|---------------------------------------------|----------------|----------------|
|             |                        |                  |                 |             |              | C                                           | H              | N              |
| $L^1H$      | $C_{16}H_{16}N_2O_3$   | 284.310          | Koyu<br>sarı    | —           | 60           | 67.59<br>(67.77)                            | 5.68<br>(5.75) | 9.85<br>(9.89) |
| $Co(L^1)_2$ | $CoC_{32}H_{30}N_4O_6$ | 625.537          | Açık<br>turuncu | 4.23        | 51           | 61.44<br>(61.44)                            | 4.83<br>(4.51) | 8.96<br>(8.96) |
| $Cu(L^1)_2$ | $CuC_{32}H_{30}N_4O_6$ | 630.150          | Açık<br>kahve   | 1.76        | 49           | 60.99<br>(61.30)                            | 4.81<br>(4.04) | 8.89<br>(9.53) |
| $Zn(L^1)_2$ | $ZnC_{32}H_{30}N_4O_6$ | 631.994          | Açık<br>sarı    | Dia         | 50           | 60.81<br>(60.80)                            | 4.78<br>(4.12) | 8.86<br>(9.12) |

**Tablo 4.2.** ( $L^1H$ ) ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri

| Bileşik     | $\nu(C=N)^a$ | $\nu(C=N)^b$ | $\nu(C-O)$ | $\nu(N-O)$ |
|-------------|--------------|--------------|------------|------------|
| $L^1H$      | 1620         | 1595         | 1265       | 1004       |
| $Co(L^1)_2$ | 1613         | 1596         | 1273       | 1004       |
| $Cu(L^1)_2$ | 1611         | 1597         | 1271       | 1003       |
| $Zn(L^1)_2$ | 1610         | 1597         | 1269       | 1002       |

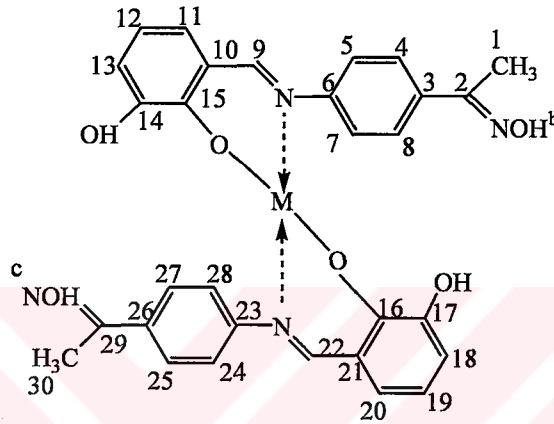
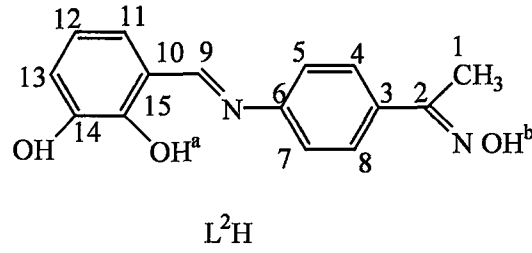
a: Schiff bazı grubuna ait , b. Oksim grubuna ait

**Tablo 4.3.** ( $L^1H$ ) ligandı ve  $Zn^{+2}$  kompleksinin  $^1H$ -NMR spektrum verileri

| Bileşik     | $-OH^a$         | $-OH^b$         | $-CH=N$        | Ar-H                 | $-OCH_3$       | $-CH_3$        |
|-------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------------|----------------|----------------|
| $L^1H$      | 13.85<br>(s,1H) | 10.94<br>(s,1H) | 8.66<br>(s,1H) | 7.65-6.44<br>(m,7H)  | 3.75<br>(s,3H) | 2.12<br>(s,3H) |
| $Zn(L^1)_2$ | —               | 11.19<br>(s,2H) | 8.76<br>(s,2H) | 7.67-6.31<br>(m,14H) | 3.75<br>(s,6H) | 2.15<br>(s,6H) |

s: singlet , d: dublet , t: triplet , m: multiplet

#### 4.2. 3-Hidroksisalisiden-p-Aminoasetofenon Oksim Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu



Tablo 4.4. ( $L^1H$ ) ligandı ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

| Bileşik                   | Formül                    | M.A.<br>(gr/mol) | Renk            | $\mu_{eff}$ | Verim<br>(%) | Elementel Analizi,%<br>Hesaplanan(Bulunan) |                |                  |
|---------------------------|---------------------------|------------------|-----------------|-------------|--------------|--------------------------------------------|----------------|------------------|
|                           |                           |                  |                 |             |              | C                                          | H              | N                |
| $L^2H$                    | $C_{15}H_{14}N_2O_3$      | 270.283          | Vişne           | —           | 72           | 66.65<br>(66.81)                           | 5.22<br>(5.75) | 10.36<br>(10.36) |
| $[Co(L^2)_2] \cdot 4H_2O$ | $CoC_{30}H_{34}N_4O_{10}$ | 669.516          | Koyu<br>kiremit | 4.52        | 63           | 54.56<br>(53.82)                           | 5.03<br>(5.07) | 8.47<br>(8.36)   |
| $[Ni(L^2)_2] \cdot 3H_2O$ | $NiC_{30}H_{32}N_4O_9$    | 651.315          | Koyu<br>kahve   | 2.27        | 58           | 55.32<br>(55.17)                           | 4.95<br>(5.57) | 8.60<br>(8.62)   |
| $Cu(L^2)_2$               | $CuC_{30}H_{26}N_4O_6$    | 602.097          | Kahverengi      | 1.34        | 53           | 59.85<br>(59.95)                           | 4.35<br>(4.91) | 9.31<br>(9.08)   |

**Tablo 4.5.** ( $L^2H$ ) ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri

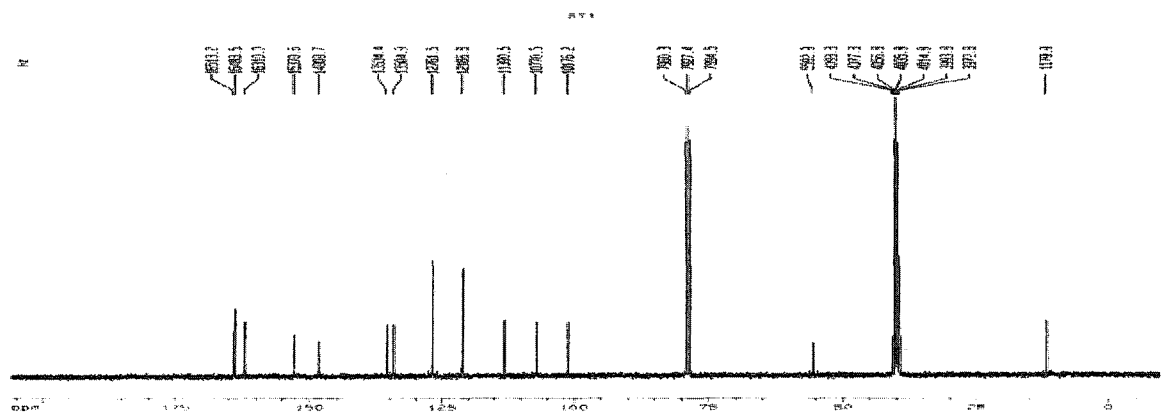
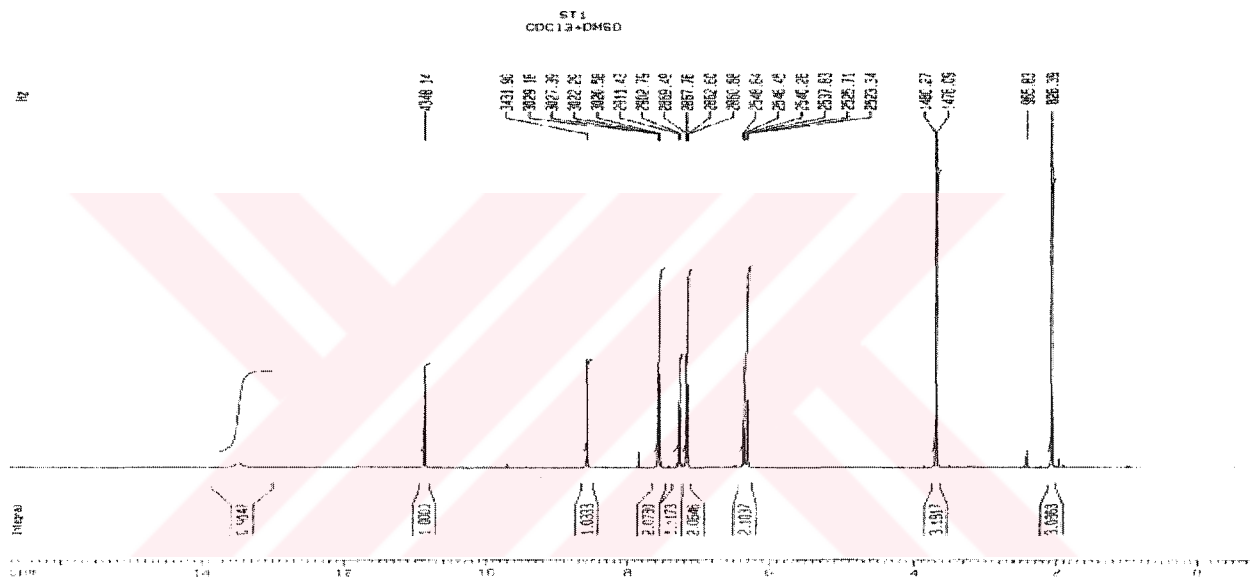
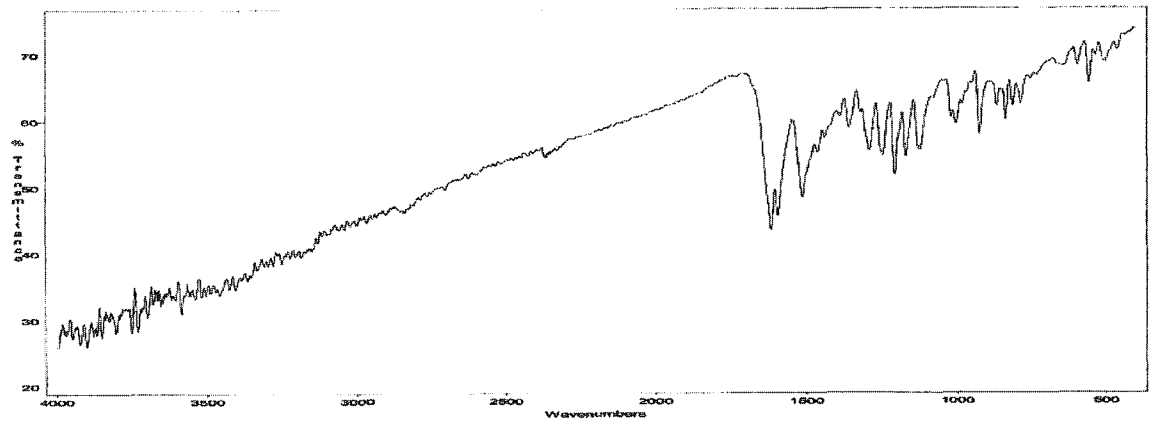
| Bileşik             | $\nu(C=N)^a$ | $\nu(C=N)^b$ | $\nu(C-O)$ | $\nu(N-O)$ |
|---------------------|--------------|--------------|------------|------------|
| $L^2H$              | 1622         | 1595         | 1210       | 1005       |
| $[Co(L^2)_2].4H_2O$ | 1615         | 1595         | 1215       | 1004       |
| $[Ni(L^2)_2].3H_2O$ | 1617         | 1598         | 1218       | 1003       |
| $Cu(L^2)_2$         | 1618         | 1597         | 1217       | 1003       |

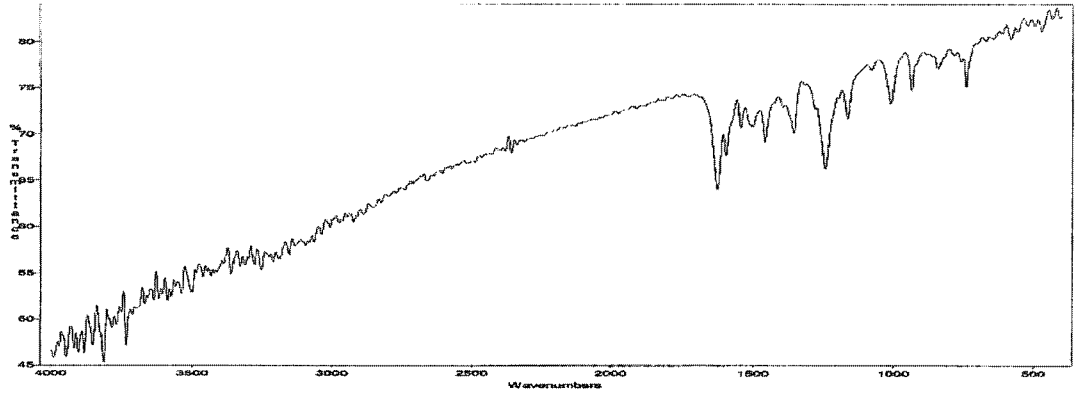
a: Schiff bazı grubuna ait , b: Oksim grubuna ait

**Tablo 4.6.** ( $L^2H$ ) ligandının  $^1H$ -NMR spektrum verileri

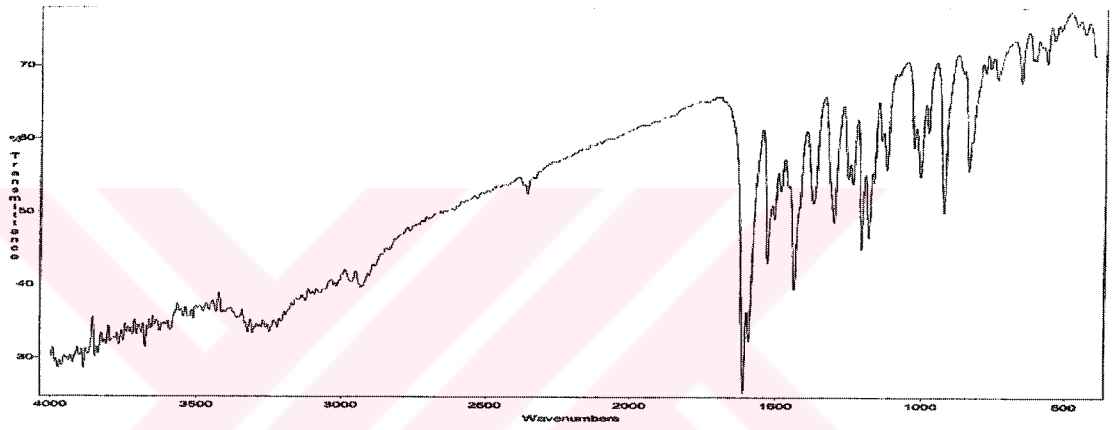
| Bileşik | $-OH^a$         | $-OH^b$         | $-CH=N$        | $H^c$          | Ar-H                | $-CH_3$        |
|---------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|---------------------|----------------|
| $L^1H$  | 13.37<br>(s,1H) | 11.46<br>(s,1H) | 9.53<br>(s,1H) | 8.93<br>(s,1H) | 7.76-6.79<br>(m,7H) | 2.16<br>(s,3H) |

s: singlet , m: multiplet

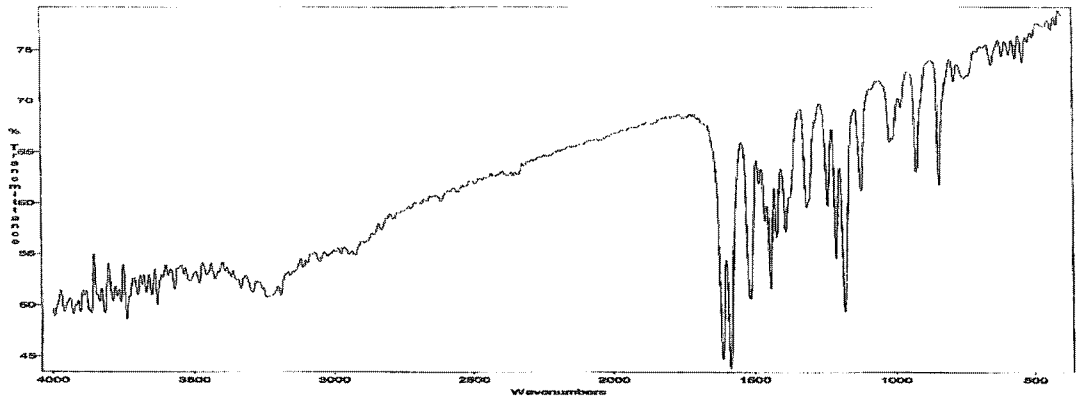




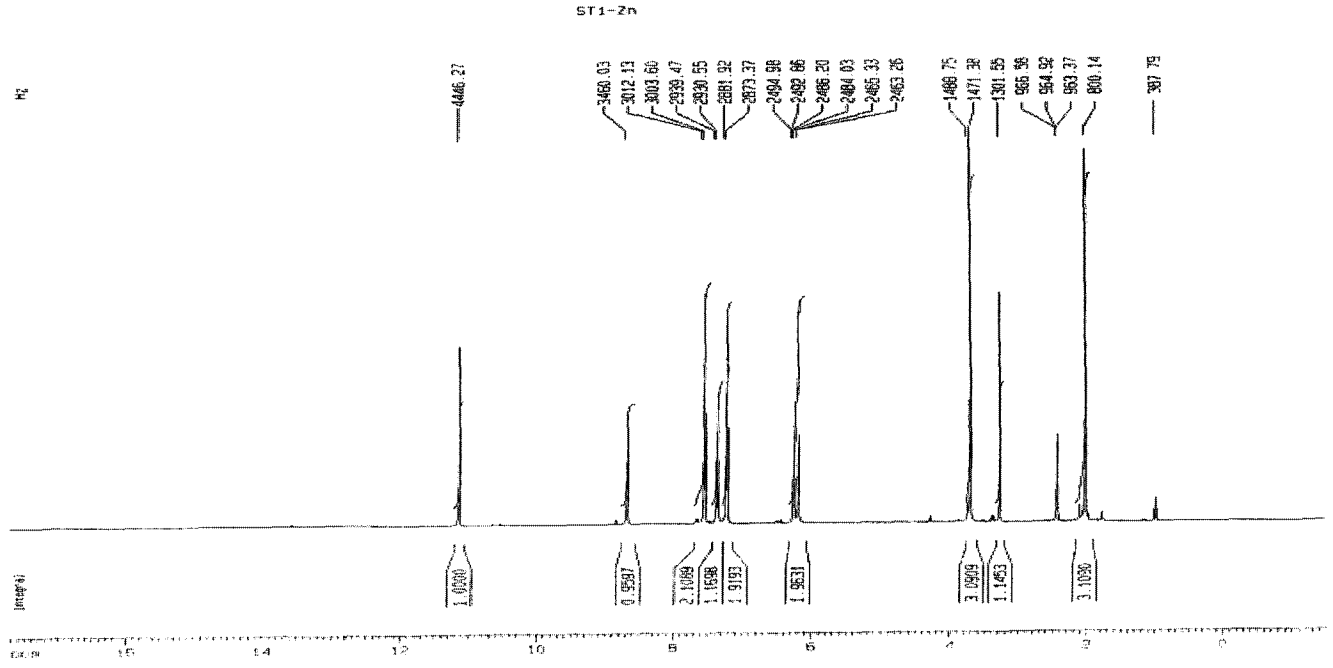
Şekil 4.4.  $\text{Co}(\text{L}^1)_2$  Kompleksinin IR Spektrumu



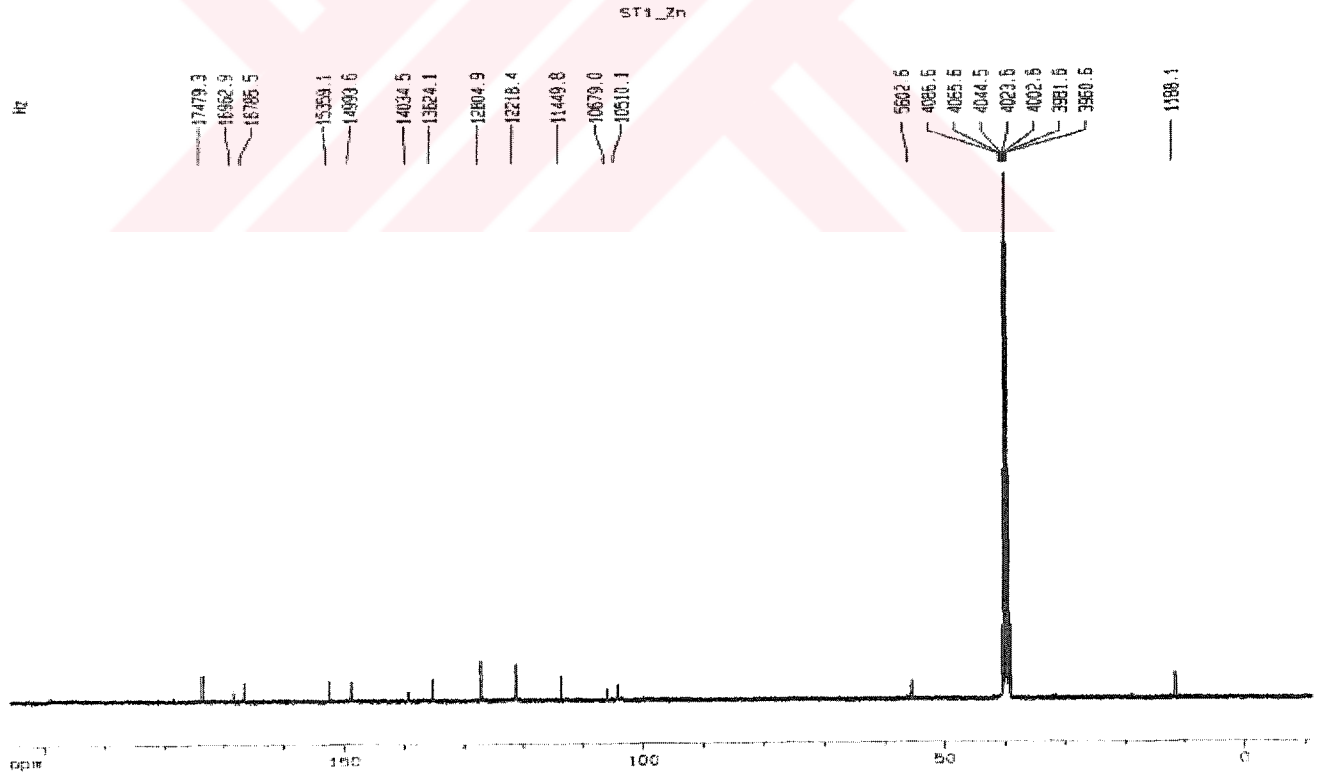
Şekil 4.5.  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$  Kompleksinin IR Spektrumu



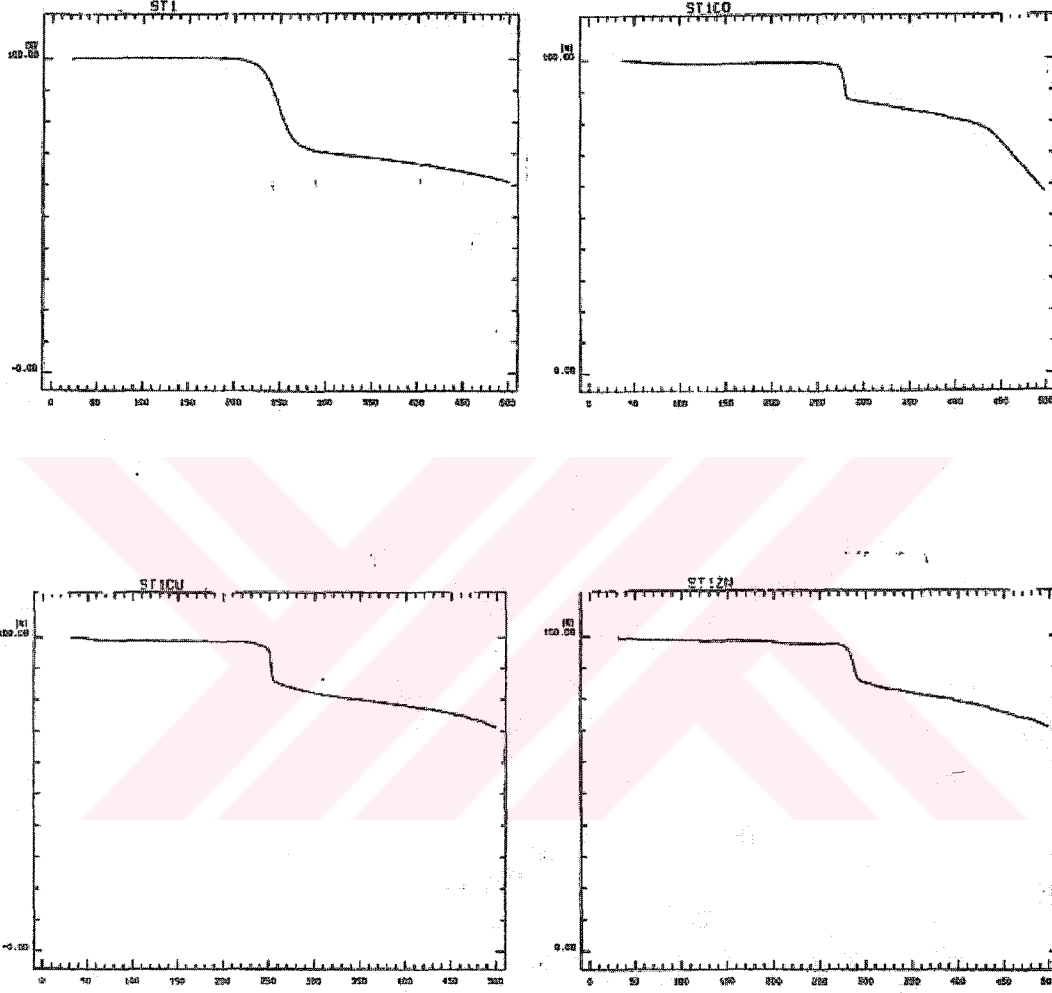
Şekil 4.6.  $\text{Zn}(\text{L}^1)_2$  Kompleksinin IR Spektrumu



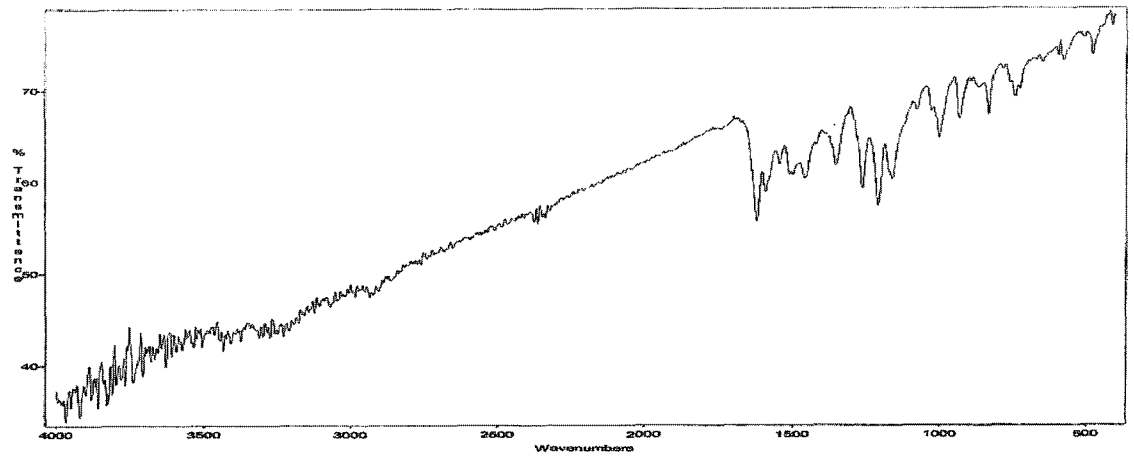
Şekil 4.7.  $\text{Zn}(\text{L}^1)_2$  Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



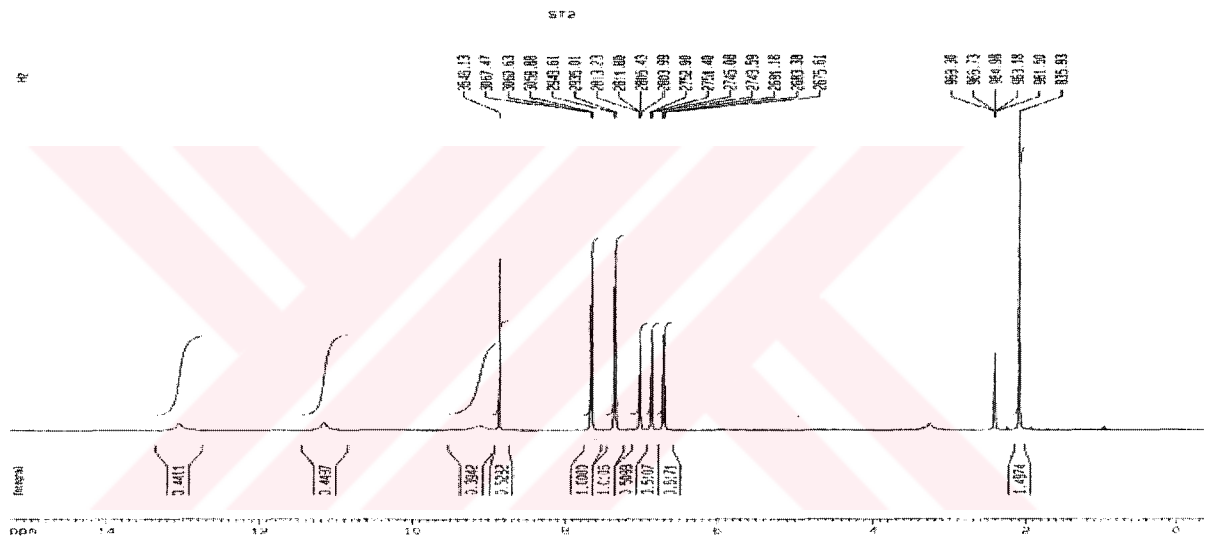
Şekil 4.8.  $\text{Zn}(\text{L}^1)_2$  Kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



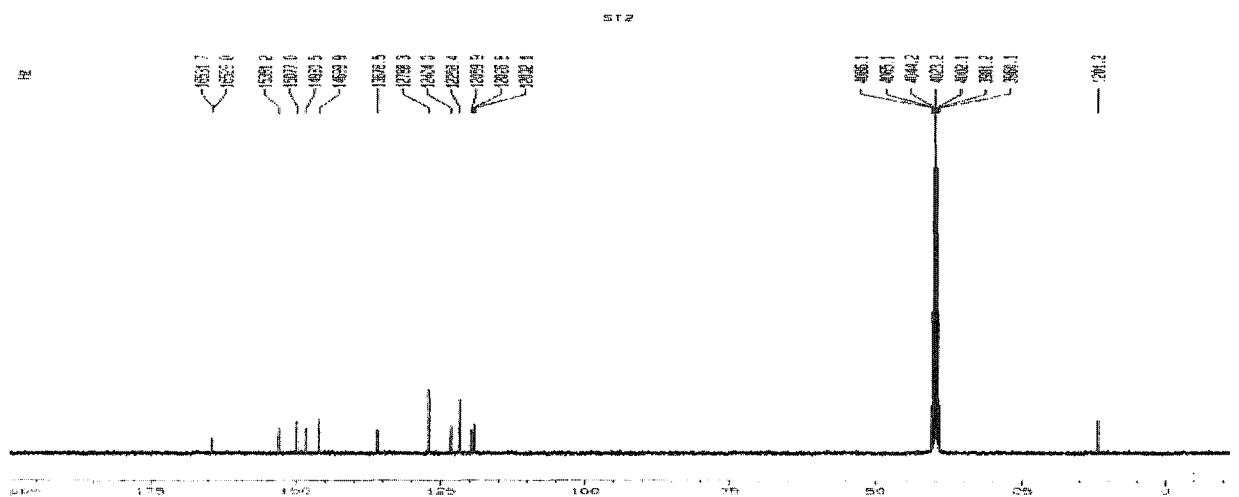
Şekil 4.9. ( $L^1H$ ) Ligandı ve Komplekslerinin Termogramları



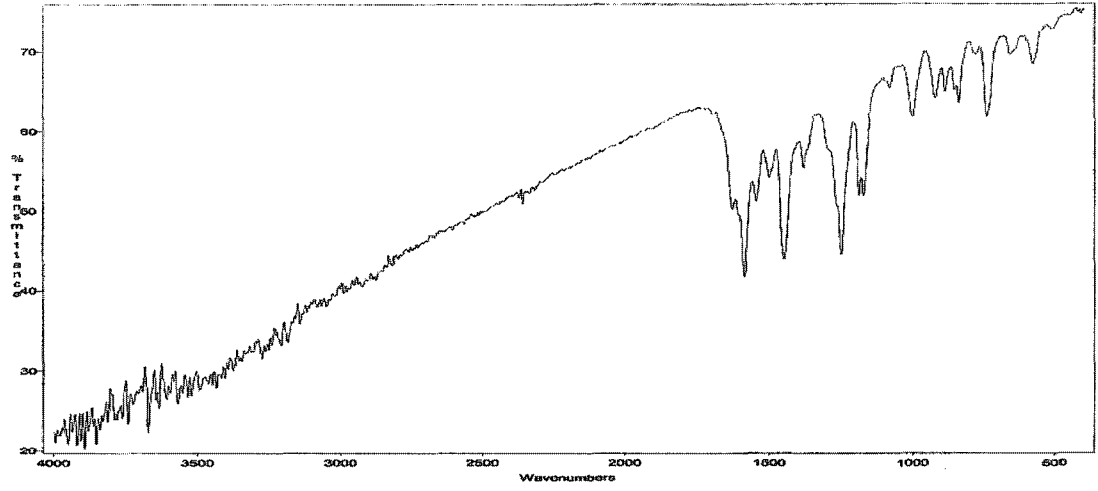
**Şekil 4.10. ( $L^2H$ ) Ligandının IR Spektrumu**



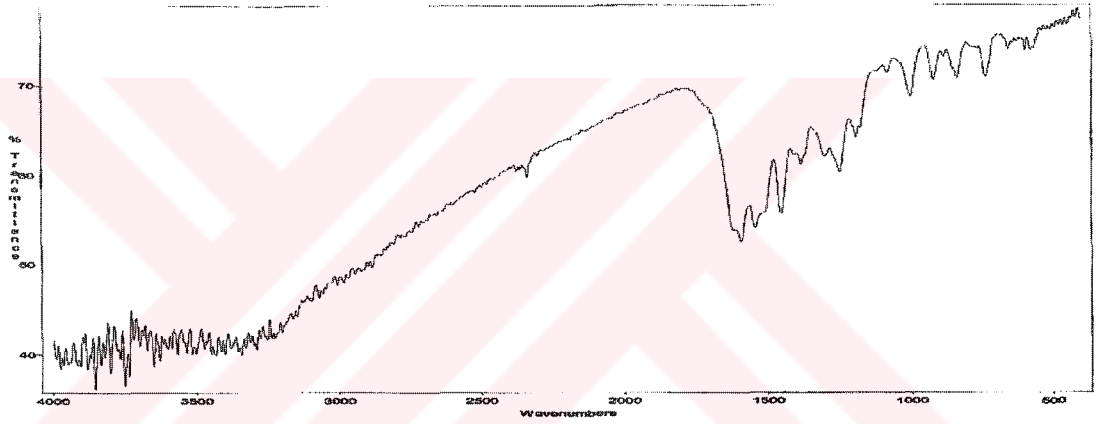
**Şekil 4.11. (L<sup>2</sup>H) Ligandının <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu**



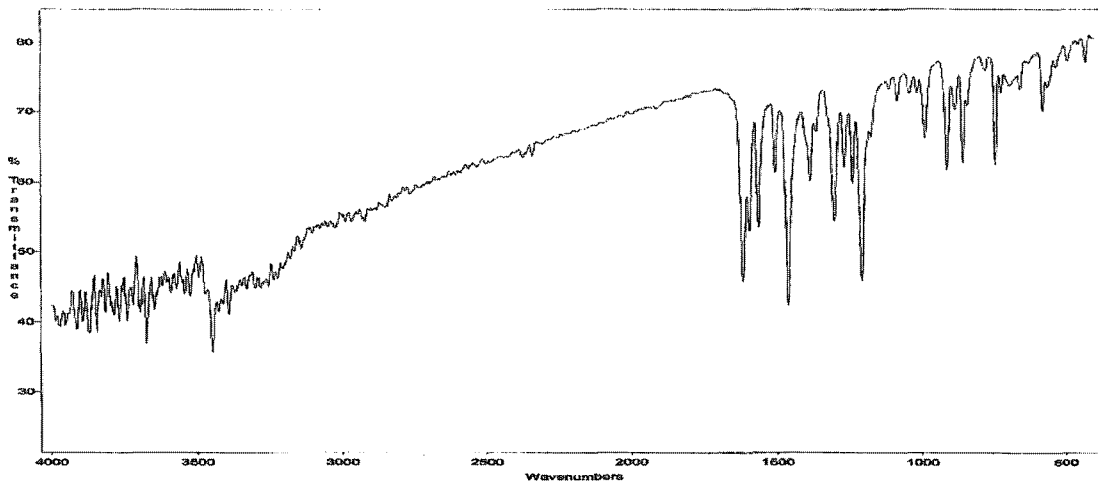
**Şekil 4.12. (L<sup>2</sup>H) Ligandının <sup>13</sup>C-NMR Spektrum**



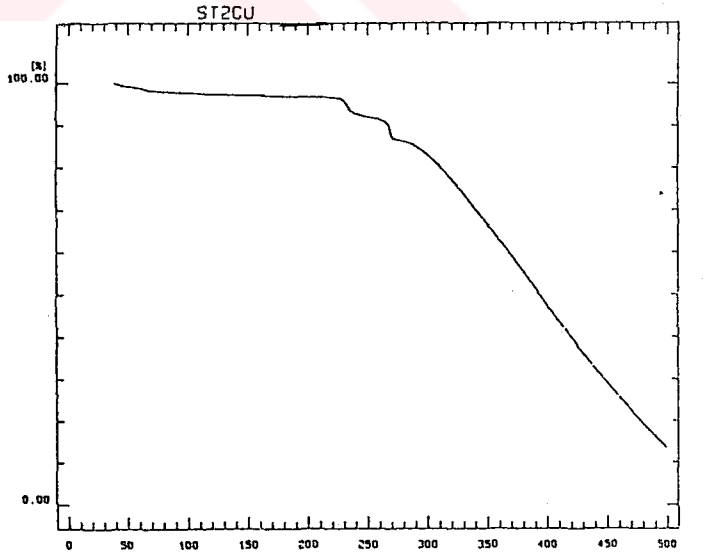
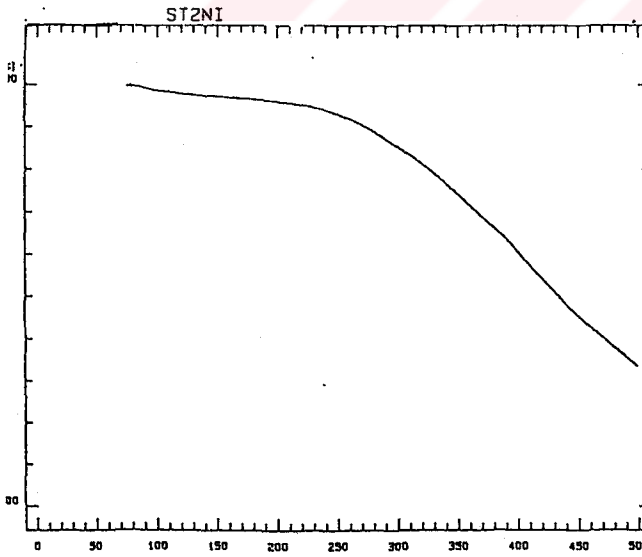
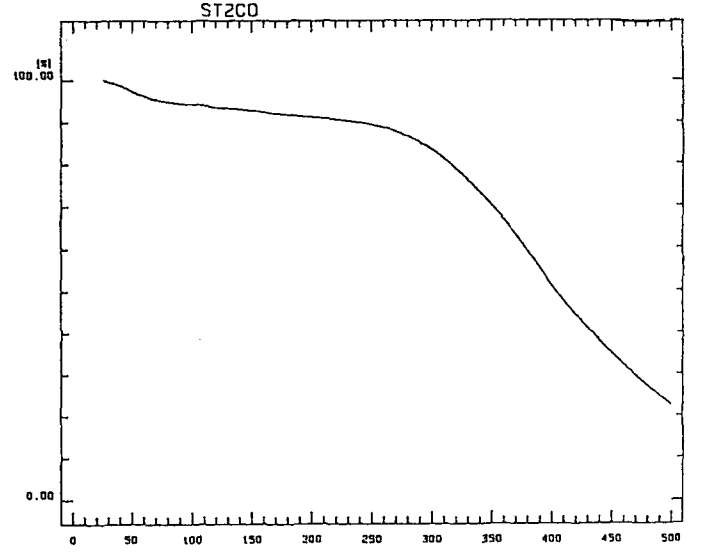
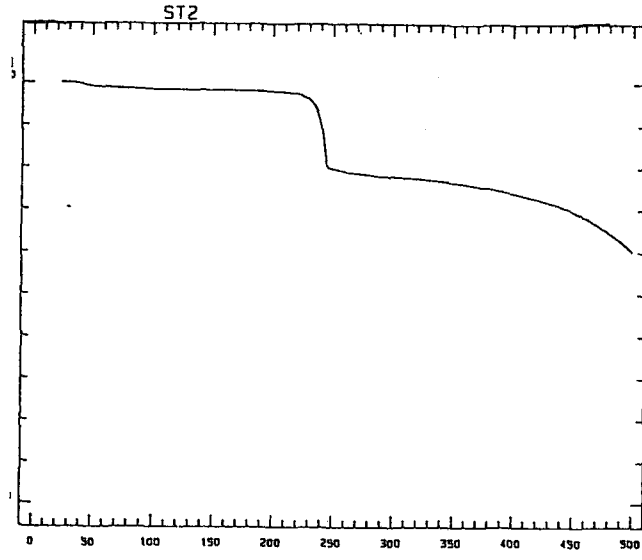
Şekil 4.13.  $\text{Co}(\text{L}^2)_2$  kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.14.  $\text{Ni}(\text{L}^2)_2$  kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.15.  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$  kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.16. ( $L^2H$ ) Ligandı ve Kompleksinin Termogramları

## 5.TARTIŞMA

Bu çalışmada öncelikle p-aminoasetofenonoksim literatürde belirtilen yöntemle göre sentezlenmiştir[66]. Daha sonra deneysel bölümde belirtildiği gibi p-aminoasetofenonoksim'in, 4-metoksisalisilaldehit ve 3-hidroksisalisilaldehit ile reaksiyonundan literatürde kaydına rastlanmayan 2 yeni Schiff bazı ligandı ve bu ligandlarının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazı ligandlarının ve komplekslerinin yapıları elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, magnetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Sentezlenen Schiff bazı ligandlarının DMSO, THF, DMF, alkol, aseton gibi çözücülerdeki çözünürlüğü yüksektir. n-hekzan, petrol eteri, eter, CCl<sub>4</sub> gibi çözücülerde çözünmemektedir. Metanol, kloroform, asetonitril, etil asetat, xylene gibi çözücülerde ise kısmen çözünmektedir.

Ligandların Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin DMSO, THF, DMF, alkol, aseton gibi çözücülerdeki çözünürlüğü yüksek olup eter, n-hekzan, petrol eteri, CCl<sub>4</sub> gibi çözücülerde çözünmemektedir. Metanol, kloroform, asetonitril, etil asetat, xylene gibi çözücülerde ise kısmen çözünmektedir.

L<sup>1</sup>H ligandının infrared spektrumunda 1620 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında gözlenen azometin (CH=N) grubu ile ilgili absorpsiyon bandı, kompleks bileşiklerin spektrumlarında azometin azotunun metal iyonlarının koordinasyonuna iştirak ettiğinin bir göstergesi olarak düşük frekanslara kaymıştır(1610-1613 cm<sup>-1</sup>) [67]. Aynı şekilde 1265 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan (C-O) grubuna ait olan titreşim bandı kompleks bileşiklerin spektrumlarında metal iyonlarıyla fenolik oksijen arasında koordinatif bağlar oluşturduğunun açık bir göstergesi olarak yüksek frekanslara kaymıştır(1269-1272 cm<sup>-1</sup>) [68]. L<sup>1</sup>H ligandında oksim grubuna ait olan O-H, C=N, ve N-O gerilme titreşimleri ligandınkiyle hemen hemen aynı yerlerde gözlenmiştir. Bu da oksimin azot ve oksijen atomlarının metal iyonları ile koordinasyona girmedikini göstermektedir (Tablo 4.2).

L<sup>1</sup>H ligandının CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub> karışımında alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde 13.85 ppm'de bir protonluk singlet gözlenmiştir. D<sub>2</sub>O ilavesiyle bu pikin ortadan kalkması bu pikin fenolik (-OH) grubu protonlarına ait olduğunu göstermektedir[69]. Spektrumda 8.66 ppm'de azometin protonuna ait singlet gözlenirken, metoksi (-OCH<sub>3</sub>) protonuna ait singlet 3.75 ppm'de, -CH<sub>3</sub> protonu 2.12 ppm'de ve aromatik halkaya ait protonlar 6.31-7.65 ppm'de gözlenmiştir[70]. Oksim grubu N-OH protonu 10.94 ppm'de gözlenmektedir[71]. (Tablo 4.3).

L<sup>1</sup>H ligandı çinko kompleksinin CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub> karışımında alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde fenolik -OH'a ait singletin kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca ligandda 8.66 ppm'de gözlenen azometin protonuna ait singlet çinko kompleksinde 8.76 ppm'de gözlenmektedir. Bu, kompleks oluşumunun azometin azotu ve fenolik oksijen üzerinden olduğunu göstermektedir[72]. Diğer protonların kimyasal kayma değerleri ligandınkiyle hemen hemen aynıdır (Tablo 4.3).

L<sup>1</sup>H ligandının <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri ligandın yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. 164.13 ppm'de gözlenen rezonans azometin grubuna aittir.C-O karbonuna ait kimyasal

kayma 162.11 ppm'de ve C-N karbonuna ait kimyasal kayma 152.77 ppm'de gözlenmiştir[73].  $L^2H$  ligandının çinko kompleksinin  $^{13}C$ -NMR spektrumunda azometin karbonu 173.73 ppm'de gözlenmektedir. C-O karbonunun kimyasal kayma değeri 166.83 ppm'de yani daha aşağı alanda gözlenmiştir. Bu da çinko iyonunun azometin azotu ve fenolik oksijen ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir[74].

$L^1H$  ligandının Co(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde metal:ligand oranının 1:2 olduğu elementel analiz sonuçlarından anlaşılmaktadır.  $L^1H$  ligandının komplekslerinin ölçülen magnetik süüseptibilite Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramagnetik, Zn(II) kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co(II) kompleksi için  $\mu_{eff}$  değeri 4.23 B.M. iken Cu(II) kompleksi için  $\mu_{eff}$  değeri 1.76 B.M'dır. Bu sonuçlardan Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin tetrahedral geometride olduğu belirlenmiştir. Cu(II) kompleksinin ise dört koordinasyonlu olduğu söylenebilir.

$L^2H$  ligandının infrared spektrumunda  $1622\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında gözlenen azometin ( $CH=N$ ) grubu ile ilgili absorpsiyon bandı, kompleks bileşiklerin spektrumlarında azometin azotunun metal iyonlarının koordinasyonuna iştirak ettiğinin bir göstergesi olarak düşük frekanslara kaymıştır ( $1615-1618\text{ cm}^{-1}$ )[67]. Aynı şekilde  $1210\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan (C-O) grubuna ait olan titreşim bandı kompleks bileşiklerin spektrumlarında metal iyonlarıyla fenolik oksijen arasında koordinatif bağlar oluşturduğunun açık bir göstergesi olarak yüksek frekanslara kaymıştır ( $1215-1218\text{ cm}^{-1}$ )[68].  $L^2H$  ligandında oksim grubuna ait olan O-H,  $C=N$ , ve N-O gerilme titreşimleri ligandınkiyle hemen hemen aynı yerlerde gözlenmiştir. Bu da oksimin azot ve oksijen atomlarının metal iyonları ile koordinasyona girmedikini göstermektedir (Tablo 4.5).

$L^2H$  ligandının  $CDCl_3$  ve  $DMSO-d_6$  karışımında alınan  $^1H$ -NMR spektrumu incelendiğinde  $13.37\text{ ppm}$ 'de bir protonluk singlet gözlenmiştir.  $D_2O$  ilavesiyle bu pikin ortadan kalkması bu pikin fenolik ( $-OH$ ) grubu protonlarına ait olduğunu göstermektedir[69]. Spektrumda  $9.53\text{ ppm}$ 'de azometin protonuna ait singlet gözlenirken, 3 konumundaki ( $-OH$ )'a ait singlet  $8.93\text{ ppm}$ 'de,  $-CH_3$  protonunki  $2.15\text{ ppm}$ 'de gözlenirken aromatik halkaya ait protonlar  $6.78-7.76\text{ ppm}$ 'de gözlenmiştir[70]. Oksim grubu N-OH protonu ait kimyasal kayma  $10.85\text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir[71] (Tablo 4.6).

$L^2H$  ligandının  $^{13}C$ -NMR spektrum değerleri ligandın yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir.  $164.31\text{ ppm}$ 'de gözlenen rezonans azometin grubuna aittir. C-O karbonuna ait kimyasal kayma  $152.88\text{ ppm}$ 'de ve C-N karbonuna ait kimyasal kayma  $149.88\text{ ppm}$ 'de gözlenmiştir.[73]

$L^2H$  ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde metal:ligand oranının 1:2 olduğu elementel analiz sonuçlarından anlaşılmaktadır.  $L^2H$  ligandının komplekslerinin ölçülen magnetik süüseptibilite Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramagnetik olduğunu göstermektedir. Co(II) kompleksi için  $\mu_{eff}$  değeri 4.52 B.M. iken Ni(II) kompleksi için  $\mu_{eff}$  değeri 2.27 B.M ve Cu(II) kompleksi için 1.34 B.M.'dir. Bu sonuçlardan Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin tetrahedral geometride olduğu anlaşılmaktadır. Cu(II) kompleksinin ise dört koordinasyonlu olduğu söylenebilir.

Ligand ve komplekslerin yapılan termogravimetrik çalışmalarında  $[\text{Co}(\text{L}^2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde 4 mol,  $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde 3 mol hidrate su molekülünün olduğu bulunmuştur.  $[\text{Co}(\text{L}^2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde 25.7 -132 °C arasında %6.65'lik kayıp 3 mol hidrate su molekülüne ve 132-249 °C arasındaki kayıp ise % 3.91'lik olup 1 mol hidrate su molekülüne karşılık gelmektedir. Toplam kayıp % 10.56 (% 12)'dir.  $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde 78-181 °C arasında % 3.91 'lik kayıp 1.5 mol hidrate su molekülüne ve 181-248 °C arasındaki kayıp ise % 3.72 'lik olup 1.5 mol hidrate su molekülüne karşılık gelmektedir. Toplam kayıp % 7.63 (% 8.02)'dir.

Cihazda 500 °C'nin üzerinde çıkılamadığından artık oksitler ve ayrılan gruplar tam olarak hesaplanamamıştır. Diğer komplekslerde hidrate su molekülünün olmadığı görülmüştür.



## KAYNAKLAR

1. Bekaroğlu, Ö., 1972, Koordinasyon Kimyası, İ.Ü. Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul
2. Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y., and Changhai, H., 1987, *XXV. International Conference on Coordination Chemistry*, Book of Abstract, 663 p
3. Metzler and Snell, 1952, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 979
4. Pesavento, M. and Soldi, T., 1983, *Analys.*, 108, 1128-1134
5. Fay, R.C. and Howie, J.K., 1979, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 115
6. Meffin, P.J., Williams, R.L., Blascheke, R.F. and Rowland, M., 1977, *J. Pharm. Sci.*, 66, 135
7. Black, D.S.C. and Hartson, A.J., 1973, *Ligand Design and Synthesis*, *Coord. Chem. Rev.*, 9 (3-4),
8. Manassen, J., 1970, *Structure of Cobalt (II) Complexes with Quadridentate Schiff Bases in Solution and the Solid State*, *Inorg. Chem.*, 9(4), 966-968
9. Li, C.H. and Chang, T.C., 1990, *Studies on the Thermotropic Liquid-Crystalline Polymer 1. Synthesis and Properties of Polyamide-Azomethine-Ether*, *J. Polymer Science Part A-Polymer Chem.*, 28(13), 3625-3638.
10. Gaber, M., Issa, R.M., Aly, F.A. and Ayad, M.I., 1989, *Studies of Ti(IV) and Zr(IV) Chelates with N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Schiff Bases of 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde with Aromatic Diamines*, *Thermochim. Acta*, 155, 309-316.
11. Petrucci, R., Harwood, William, *General Chemistry*, Palme Yayıncılık, Altıncı Baskı, İstanbul.
12. Kudukjaworska, J., 1994, *New Platinum(II) Complexes with Schiff Base Ligands*, *Trans. Metal Chem.*, 19(3), 296-298.
13. Chen, D., Martell, A.E. and Sun, Y.Z., 1989, *New Synthesis Cobalt Schiff Base Complexes as Oxygen Carriers*, *Inorg. Chem.*, 28(13), 2647-2652.
14. Al-Quadawi, S. And Salman, S.R., 2002, *Photocatalytic Degradation of Methyl Orange as a Model Compound*, *J. Photoch. Photobio, A* 148(1-3), 161-168.
15. Tunalı, N.K. and Özkar, S., 1999, *Koordinasyon Bileşikleri*, *Anorganik Kimya*, 263-286.
16. Morley, J., 1977, *Proc. R. Soc. Med.*, 7, 32.
17. Bogert, M.T., Beal, G.D. and Amend, C.G., 1910, *Researches on Quinazolines (Twenty-Sixth Paper) the Synthesis of Some Stilbazoles, Hydrazones and Schiff Bases in the 4-Quinazolone Group*, *J. Am. Chem. Soc.*, 32, 1654-1664.
18. Shepard, N.A. and Ticknor, A.A., 1916, *Researches on Amines the Formation of Schiff Bases from  $\beta$ -Phenylethylamine and their Reduction to Alkyl Derivates of this Amine [Fifth Paper]*, 38, 381-387.
19. Forman, S.E., 1964, *Synthesis of Oximes*, *J. Org. Chem.*, 29(11), 3323-3327.
20. Öztürk, N.S., 1998, *Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

21. Yazıcı, A. ve Karabağ, E.T., 1988, *Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Araştırılması*. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi
22. Akkuş, Ö.N., 1999, Substitüe/Non-substitüe İmin Bileşiklerinin ve Onların Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
23. Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1992, *Organik Kimya Güneş Kitabevi* (Çeviri Editörü: Uyar, T.), Dördüncü Baskı, Ankara.
24. Tekman, Ş. ve Öner, N., 1994, *Genel Biyokimya Dersleri*. İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul
25. Graham Solomons, T.W. and Fryhle, C.B., 2002, *Organik Kimya, Literatür Yayıncılık* Dağıtım, Birinci Baskı, İstanbul.
26. Yalçın, B., 1999 N,N'-Bis-(2-Hidroksibenzil)Etilendiaminlerin Bazı Geçiş Metal Katyonları ile Verdikleri Komplekslerin Moleküler Oksijenle Etkileşimi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
27. Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L. and Minkin, V.I., 1993, Ligand Environment and the Structure of Schiff Base Adducts and Tetracoordinated Metal-Chelates, *Coord. Chem. Rev.*, 126(1-2), 1-69.
28. Gavranic, M., Kaitner, B. And Mestrovic, E., 1996, Intramolecular N-H---O Hydrogen Bonding, Quinoid Effect and Partial  $\pi$ -Electron Delocalization in N-Arly Schiff Bases of 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde: the Crystal Structures of Planar N-(Alpha-Naphthyl) and N-(Beta-Naphthyl)-2-Oxy-1-Naphthalimine, *J. Chem. Crystallogr.*, 26(1), 23-28.
29. Freedman, H.H., 1961, Intramolecular H-Bonds I. A Spectroscopic Study of the Hydrogen Bond Between Hydroxyl and Nitrogen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2900-2905.
30. Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Atakol, O. And Köseoğlu, F., 1991, Potentiometric Investigations of Intramolecular 9-Membered and 10-Membered Ring Hydrogen Bonds Observed in Schiff Bases, *Anal. Chim. Acta.*, 249(2), 427-431
31. Helmut, S., 1976 *Metal Ions in Biological Systems*, Marcel dekker Inc., New York, 5, 2-50 p.
32. Bush, D.H., 1967, *Helv. Chem. Acta*, 171.
33. Patai, S., 1970, *Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, New York, 238-247 p.
34. Metzler, C.M., Cahil, A. and Metzler, D.E., 1980, *J. Am. Chem. Soc.*, 102(19), 6075-6082.
35. Murthy, A.S.N. and Reddy, A.R., 1981, *Proc. Indian Acad. Chem. Sci.*, 90, 519.
36. Ansell, B.A., 1982, *Drup treatment of the Rheumtic Diseises*. 2<sup>nd</sup> Edn., ADIS Healt Science, Sdney, 186 p.
37. Burger, K., 1973, *Organic Reagents in Metal Analysis*. Pergamon Pres, New York.
38. Erturan, S., Yalçın, M., Cankurtaran, H., ve Kunt, G., 1997, XI. Kimya Kongresi, 494 p.
39. Orthmer, K., 1968, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2<sup>nd</sup> Edn., 16, 795-804.

40. Çelik, C., 1999, 2-Amino Pridin Esaslı Schiff bazları ile Onların Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
41. Gabaric, Z., Lazarevic, Z. And Koprivanac, N., 1993, Simultaneous 1<sup>st</sup>-Derivate Spectrophotometric Determination of Nickel and Manganese Complexes with 2-(2-Pyridylmethyleneamino)Phenol, *Anal. Lett.*, 26(11), 2455-2471.
42. Parashar, R.K., Sharma, R.C. and Mohan, G., 1990, Biological-Activity of Some Schiff-bases and their Metal-Complexes, *Biol. Trace Elem. Res.*, 23, 145-150.
43. Li, Z.L., Chen, J.H., Zhang, K.C., Li, M.L. and Yu, R.G., 1993, Preliminary Screening of Nonplatinum Complexes of Schiff-Bases as Antitumor Agents Using Fluorometry, *Science in China Series B-Chemistry*, 36 (2), 214-224.
44. Wang, Z., Wu, Z.S., Yen, Z.H., Le, Z.F., Zhu, X.d. and Huang, Q.H., 1994, Synthesis, Characterization and Antifungal Activity of Copper(II), Zinc(II), Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes Derived from 2-Chlorobenzaldehyde and Glycine, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 24(9), 1453-1460.
45. Tiwari, G.D., Tripathi, A., Kumari, O. And Reddy, M.V.B., 1994, Studies on 2-Salicylhydrazonobenzothiazole Metal-Chelates as Potent Antifungal and Antibacterial Drugs, *J. Indian Chem. Soc.*, 71(12), 755-756.
46. Bosnich, B., 1968, An Interpretation of the Circular Dichroism and Electronic Spectra of Salicylaldimine Complexes of Square-Coplanar Diamagnetic Nickel(II), *J. Am. Chem. Soc.*, 627-632.
47. Sharma, P.K., Handa, R.N. and Dubey, S.N., 1996, Synthesis and Characterization of Some Transition Metal Complexes of N-(2-Hydroxy-1-Naphtylidene) Amino Acids, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 26(7), 1219-1230.
48. Scovill, J.P., Klayman, D.L. and Franchino, C.F., 1982, 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 3. Complexes with Transition Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents, *J. Med. Chem.*, 25(10), 1261-1264.
49. West, D.X. and Pannell, L.K., 1989, Transition Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetylpyridine N-Oxide 2. the N-4-Dimethyl Derivate, *Trans. Metal Chem.*, 14(6), 457-462.
50. Singh, D.P and Rana, V.B., 1986, Dinuclear Trivalent Chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridged by Aromatic Diamines, *Trans. Metal Chem.*, 11(1), 23-26.
51. Tarafder, M.T.H. and Miah, M.A.L., 1986, Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands, *Inorg. Chem.*, 25(13), 2265-2268.
52. Smith, K, Hammond, M.E.W., James, D.M., Ellison, I.J. and Hutchings, M.G., 1990, Regiospecific Synthesis of 1-Substituted 1,2,4-Triazoles by Reaction of 1,2,4-Triazole with Aldehydes, *Chem. Lett.*, 3, 351-354.

53. Allan, J.R., Gardner, A.R., McCloy, B. and Smith, W.E., 1992, Structural and Thermal Studies of the Chlorocomplexes of Cobalt, Nickel and Copper with 2,6-Diaminopyridine and an Assessment of their Suitability as Antistatic Additives for Polyethylene, *Thermoch. Acta*, 208, 125-131.
54. Hiskey, R.G. and Jung, J.M., 1963, Azomethine Chemistry II. Formation of Peptides from Oxazolidine-5-Ones, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 578-582.
55. Weuffen, W. and Theus, P.M., 1967, Schiff Bases of Nicotinoyloxy Benzaldehydes with Anilines and their Bacteriostatic and Fungistatic activity, *Pharmazie*, 22(8), 428-431.
56. Issa, I.M., El-samahy, A.A. and Elway, H.S., 1976, Polarographic Studies of Some Hydroxy Aromatic Schiff Base in Solution of Varying pH, *Z. Phys. Chem.*, 257(1), 113-120.
57. Ovchinnikov, I.V., Galiametdinov, I.G., Ivanova, G.I. and Iagfarova, L.M., 1984, Liquid Crystal Complexes of Schiff Bases with Copper, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 276(1), 126-128.
58. Casellato, U., Guerriero, P., Tamburini, S., Vigato, P.A. and Graziani, R., 1990, Synthesis, Properties and Crystal-Structures of New Monobinuclear and Homobinuclear Uranyl(VI) Complexes with Compartmental Schiff Bases, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 5, 1533-1541.
59. Wu, Z.S., Gui, Z.Q. and Yen, Z.H., 1990, Synthesis, Characterization and Anticancer Activity of L-Alanine Schiff Base Complexes of Copper(II), Zinc(II), Nickel(II) and Cobalt(II), *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 20(3), 335-344.
60. Reddy, K.P. and Brown, T.L., 1991, Synthesis and Thermal-Behaviour of mesomorphic CuII Schiff Base Complexes, *J. Mater. Chem.*, 1(5), 757-764.
61. Agarwal, R.K. and Sarin, R.K., 1993, Synthesis and Spectroscopic Studies of Lanthanide(III) Perchlorates Complexes with Schiff Bases Derived from 4-Methoxybenzaldehyde-4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde and 4-Aminoantipyrine, *Polish J. Chem.*, 67(11), 1925-1931.
62. Durackova, Z., Labudova, O., Andrezalova, L., Fenikova, L., Labuda, J., Kollarova, M. and Weser, U., 1995, Nuclease-Like Activity of a Cyclic Tetrameric Schiff Base (Tetraanhydroaminobenzaldehyde) N-Coordinated Copper Complex, *International J. Biochem. & Cell Biology*, 27(12), 1341-1347.
63. Ali, O.A.M., Khalil, M.M.H., Attia, G.M., Ramadan, R.M. and Group, V.I., 2003, Dinuclear Oxo Metal Complexes of Salicylideneimine-2-Anisole Schiff Base, *Spectros. Lett.*, 36(1-2), 71-82.
64. De Clercq, B. and Verpoort, f., 2003, Atom Transfer Radical Polymerization of Vinyl Monomers Mediated by a New Class of Neutral and Cationic Ruthenium Alkylidene Catalysts Containing a 1,3-Dimesityl-4,5-Dihydroimidazol-2-Ylidene and a Schiff Base Ligand, *Polym. Bull.*, 50(3), 153-160.
65. Kwiatkowski, E., Romanowski, G., Nowicki, W., Kwiatkowski, M. and Suwinska, K., 2003, Dioxovanadium(V) Schiff Base Complexes of N-Methyl-1,2-Diaminoethane and 2-Methyl-1,2-

- diaminopropane with aromatic o-Hydroxyketones: synthesis, Characterisation, Catalytic Properties and Structure, *Polyhedron*, 22(7), 1009-1018.
66. E. Canpolat., 2003, İmin ve Oksim İçeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
  67. Amer, S.A., Gaber, M. and Issa, R.M., 1988, Synthesis and Properties of the Binuclear Vanadium(III) and Oxovanadium(IV) Chelates with Tetradentate Schiff Bases, *Polyhedron*, 7(24), 2635-2640.
  68. Saxena, A. and Tandon, J.P., 1984, Structural Features of Some Organotin(IV) Complexes of Semi-Semicarbazone and Thio-Semicarbazones, *Polyhedron*, 3(6), 681-688.
  69. Nelson, S.M., Knox, C.V., McCann M. and Drew, M.G.B., Metal-Ion Controlled Transamination in the Synthesis of Macrocyclic Schiff Base Ligands, 1. Reactions of 2,6-Diacetylpyridine and Dicarbonyl-Compounds with 3,6-Dioxaoctane-1,8-Diamine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 8, 1669-1677.
  70. Canpolat, E. and Kaya, M., 2003, The Synthesis and Characterization of Novel (E-E)-Dioxime and its Mononuclear Complexes Containing 1,3-Dioxolane Moieties, *Polish J. Chem.*, 77, 961-968.
  71. Canpolat, E. and Kaya, M., 2002, Synthesis and Characterization of a vic-Dioxime Derivate and Investigation of its Complexes with Ni(II), Co(II), Cu(II) and UO<sub>2</sub>(VI) Metals, *J. Coord. Chem.*, 55, 961-968.
  72. Huang, Y.H., Shen, H.Y. and Long, S., 2002, Synthesis, Characterization and Biological Activities of Schiff Base Complexes Derived from Methyl-Substituted Salicylaldehyde and D-Glucosamine, ML<sub>2</sub> ( M: Cu(II), Zn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) , L: 3- or 4-Methylsalicylaldehyde D-Glucoseimine), *Synth. react. Inorg. Met. Org. Chem.*, 32(9), 1611-1624.
  73. Levy, G.C. and Nelson, G.L., 1972, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemistry, Wiley-Interscience, New-York.
  74. Lindoy, L.F., Moody, W.E. and Taylor, D., 1962, Mass Spectral and Nuclear Magnetic Resonance (Proton and Carbon-13) Study of Metal Complexes of Quadridentate Ligands Derived from 1,2-Diaminoethane and Substituted Beta-Diketones; X-Ray Structure of N,N'-Ethylenbis(5,5-Dimethyl-4-Oxohexan-2-İminato) Nickel(II), *Inorg. Chem.*, 16, 1962-1968.