

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

**HETEROSİKLİK VE AMİNO ASİT TÜREVİ İKİ YENİ  
SCHIFF BAZI LİGANDI ve GEÇİŞ METAL  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU**

Talat BARAN

Tez Danışmanı:

Doç.Dr. Kerim SERBEST

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİMDALI**

**RİZE, 2009**

T.C.  
RİZE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HETEROSİKLİK VE AMİNO ASİT TÜREVİ İKİ YENİ SCHIFF  
BAZI LİGANDI ve GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU

Talat BARAN  
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Kerim SERBEST

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİMDALI

Rize, 2009

T.C.  
RİZE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİMDALI

HETEROSİKLİK ve AMİNO ASİT TÜREVİ İKİ YENİ SCHIFF BAZI LİGANDI ve  
GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU

Talat BARAN

YÜKSEK LİSANS



Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12/06/2009

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 03/07/2009

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Kerim SERBEST

Jüri Üyesi : Doç. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Selçuk DEMİR

Enstitü Müdürü : Doç. Dr. Kerim SERBEST

RİZE, 2009

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında beni yönlendiren, tüm bilgi ve deneyimlerini hoş görüşüyle harmanlayıp önüme sunan değerli hocam Doç.Dr. Kerim SERBEST 'e sonsuz şükranlarımı sunuyorum.

Bütün çalışmalarım boyunca maddi ve manevi olarak desteğini her zaman hissettiğim Arş. Gör. Kaan KARAOĞLU, Arş. Gör. Mustafa EMİRİK, Arş. Gör. Musa ÖZİL, Arş. Gör. Dr. Serdar ÜLKER, Arş. Gör. Cihan KANTAR'a, Kimyager Mehtap BİLİCİ, Kimyager Adem DEMİR, Kimyager Nuray YILMAZ, Kimyager Erkan YILMAZ'a ve RİZE ÜNİVERSİTESİ Kimya Bölümünün değerli öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 1007T383 numaralı proje olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna teşekkür ederim.

Ayrıca beni bugünlere getirmek için büyük emek sarf eden, özverileriyle varlıklarıyla en büyük desteğim olan çok değerli aileme sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Talat BARAN

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	IV
SUMMARY.....	V
SEMBOLLER VE KISALMALAR DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
EK ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Schiff Bazlarının Reaksiyonları.....	5
1.2. Schiff Bazlarının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	7
1.2.1. Sulu Ortamın Etkisi.....	7
1.2.2. Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi.....	7
1.2.3. Schiff Bazlarının İzomerleri.....	8
1.2.4. pH'ın Etkisi.....	8
1.2.5. Schiff Bazlarının Tautomerizmi.....	9
1.2.6. Hidrojen Bağı.....	13
1.2.7. Schiff Bazlarının Stereokimyası.....	14
1.3. Triazol ve Türevleri.....	15
1.4. Amino Asitler.....	16
1.4.1. Amino asit tanımı.....	16
1.4.2. Standart Amino Asitler .....	16
1.4.3. Standart Amino Asitlerin Sınıflandırılmaları .....	18
1.4.4. Amino Asitlerin Kimyasal Tepkimeleri.....	22
1.4.4.1. Schiff bazı oluşturma.....	22
1.4.4.2. Asitamid (peptit) oluşumu.....	22
1.4.4.3. Metillenme .....	23
1.4.4.4. Sanger tepkimesi .....	23
1.4.4.5. Van Slyke reaksiyonu .....	23
1.4.4.6. Sörensen titrasyonu .....	24

1.4.4.7.	Aromatik asitlere bağlanma.....	24
1.5.	Schiff bazı kompleksleri.....	26
1.5.1.	Schiff Bazlarının Zn(II) Kompleksleri.....	26
1.5.2.	Schiff Bazlarının Cu(II) Kompleksleri.....	28
1.5.3.	Schiff bazlarının Ni(II) Kompleksleri.....	31
1.5.4.	Schiff bazlarının Mn(II) Kompleksleri .....	34
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	37
2.1.	Kimyasallar.....	37
2.2.	Cihazalar .....	37
2.3.	Deneyler.....	38
2.3.1.	1,2,4-Triazol-{{(1E)-[2-({4-({1-[(E)-(1,2,4-triazolimino)metil]-2 naftil }okso)-2,3-bis [({1-[(E)-(1,2,4-triazol imino) metil]-2-naftil}okso )metil] büt-2-en-1-il}okso)-1-naftil] metilene} amine Sentezi , L <sup>1</sup> , (2).....	38
2.3.1.1.	L <sup>1</sup> (2) Ligandının Metal Komplekslerinin Sentezi .....	38
2.3.1.1.1	[Mn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ], (2a) Kompleksinin Sentezi.....	38
2.3.1.1.2	Ni <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ], (2b) Kompleksinin Sentezi.....	39
2.3.1.1.3.	Cu <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ],(2c) Kompleksinin Sentezi.....	40
2.3.1.1.4	Zn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ], (2d) Kompleksinin Sentezi.....	41
2.3.2.	3-Fenil propiyonik asit -{{(1E)- [2- ({{4-({1- [3-Fenil propiyonik - 2 asit imino) metil] 2naftil}okso)-2,3-bis[1-(E) [(3-Fenil propiyonik-2asit imino)-metil] 2naftil }okso ) metil] büt-2-en-1-il}okso) - naftil] metilene} amin Potasyum Tuzunun Sentezi, L <sup>2</sup> , (3).....	42
2.3.3.	L <sup>1</sup> (2) Ligandının Metal Komplekslerinin Sentezi.....	42
2.3.3.1.	Mn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ], (3a) Kompleksinin Sentezi.....	42
2.3.3.2.	[Ni <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ], (3b) Kompleksinin Sentezi.....	43
2.3.3.3.	[Cu <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ], (3c) Kompleksinin Sentezi.....	44
2.3.3.4.	[Zn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ], (3d) Kompleksinin Sentezi.....	44
3.	BULGULAR.....	46
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	57
4.1.	IR Spektrumları ve Bağlanma Modları .....	57
4.1.1.	NMR Spektrumları.....	59
4.1.2.	Elektronik Spektrumlar ve Manyetik Momentler.....	59
4.1.3.	DSC ve XRD .....	61

4.1.4.	Molar İletkenlik.....	61
4.1.5.	Kütle Spektrumları, ( $L^2$ ).....	62
	EKLER.....	69
	ÖZGEÇMİŞ.....	93

## ÖZET

Bu çalışmada 4-amino-1,2,4 triazol ve DL-fenil alaninden türetilen heterosiklik ve amin asit türevi iki yeni makrosikilik Schiff bazı ligandı sentezlendi daha sonra ligandların binükleer Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlendi. Bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, ESI kütle spektroskopisi, UV-VIS, molar iletkenlik, manyetik moment, X- Işını toz kırınım yöntemi teknikleri kullanılarak belirlendi.

Anahtar Kelime: Schiff Bazı, Amino asit, Triazol, Binüclüer metal kompleks, NMR IR.



## **SUMMARY**

### **THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION TWO NEW OF HETEROCYCLIC AND AMINO ACID DERIVATIVES SCHIFF BASES AND THEIR TRANSITION METAL COMPLEXES**

Herein, we report two novel heterocyclic and amino acid based macrocyclic Schiff bases derived from 4-amino-1,2,4 triazole and DL-phenylalanine and their binuclear Mn(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes. The structures of the compounds have been proposed by elemental analyses, spectroscopic data i.e. IR,  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$  NMR, Uv-vis, electrospray ionisation mass spectra, powder XRD, molar conductivities and magnetic susceptibility measurements.

Keyword: Schiff base, Amino acid, Triazole, Binuclear metal complex, NMR, IR.

## **SEMBOLLER VE KISALMALAR DİZİNİ**

DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMF	: N,N-dimetil-formamit
UV	: Ultraviyole Görünür Spektroskopisi
IR	: Infrared Spektroskopisi
XRD	: X- Işını toz kırınım yöntemi
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Schiff bazı oluşumuna ait genel reaksiyon.....	1
Şekil 2.	İmin oluşum mekanizması.....	2
Şekil 3.	Transaminasyon tepkimesi mekanizmasında Schiff bazı ara ürünleri.....	4
Şekil 4.	Pridoksal (B6 Vitamini).....	5
Şekil 5.	Pridoksal fosfattan pridoksamin oluşumu.....	5
Şekil 6.	İmin bileşiklerinden sekonder amin sentezi.....	6
Şekil 7.	İmin bileşiklerinde ikincil amin eldesi.....	6
Şekil 8.	Schiff bazlarının hidrolizi.....	6
Şekil 9.	Kishner indirgenmesi.....	6
Şekil 10.	Ketonlardan Schiff bazı eldesi.....	7
Şekil 11.	Kondenzasyon reaksiyonlarının pH'a bağlılığını gösteren mekanizma.....	8
Şekil 12.	Keto-Amin ve Fenol-İmin tautomerisi.....	9
Şekil 13.	Tautomerleşme sonucu rezonans kararlılığı.....	10
Şekil 14.	Para metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan Schiff bazının keto-imintautomerleşmesi.....	11
Şekil 15.	Schiff bazlarının enerjetik olarak tercih edile düzlemsel olmayan konformasyonu.....	14
Şekil 16.	Triazol türevleri.....	15
Şekil 17.	Standart amino asit.....	17
Şekil 18.	Amino asitlerin karakteristik titrasyon eğrileri. ....	20
Şekil 19.	Amino Asitlerin Aldehitlerle Oluşturduğu Schiff Bazları.....	22
Şekil 20.	Amino Asitlerin Aldehitlerle Oluşturduğu Schiff Bazları.....	22
Şekil 21.	Peptit oluşumu.....	23
Şekil 22.	Betain oluşumu.....	23
Şekil 23.	Sanger tepkimesi.....	23
Şekil 24.	Van slyke reaksiyonu.....	24
Şekil 25.	Sörensen titrasyon.....	24
Şekil 26.	Benzoil glisin oluşum reaksiyonu.....	25
Şekil 27.	Karbamino Asit oluşumu.....	25
Şekil 28.	Üramin asiti oluşumu.....	25

Şekil 29.	Hidantoin oluşumu.....	25
Şekil 30.	Zn(II)'nin tetrahedral geometrisi ve hibritleşmesi.....	26
Şekil 31.	N,N'-bis [2-hidroksi- 3- metoksi- N - (p-metilfenil) benzilamin]-2,6 diasetilpridin imin Schiff bazı.....	27
Şekil 32.	Zn(II)'nin oktahedral geometrisi ve hibritleşmesi.....	27
Şekil 33.	2-hidroksiimino-3-(2-imino-4-feniltiyazolil)-bütan Schiff bazı.....	28
Şekil 34.	Cu(II)'nin tetrahedral geometrisi ve hibritleşmesi.....	29
Şekil 35.	N,N'-bis-[5-X-salisilaldin]-2,2-diaminodibenzil Schiff bazı.....	29
Şekil 36.	Cu(II)'nin oktahedral geometrisi ve hibritleşmesi.....	30
Şekil 37.	Oktahedral Cu kompleksleri.....	30
Şekil 38.	Cu(II)'nin karadüzlem geometrisi ve hibritleşmesi.....	31
Şekil 39.	Karedüzlem Cu kompleksleri.....	31
Şekil 40.	Ni (II)'nin tetrahedral geometrisi ve hibritleşmesi.....	32
Şekil 41.	Tetrahedral Ni(II) kompleksi.....	32
Şekil 42.	Ni (II)'nin oktahedral geometrisi ve hibritleşmesi.....	33
Şekil 43.	Oktahedral Ni kompleksi.....	33
Şekil 44.	Ni (II)'nin karedüzlem geometrisi ve hibritleşmesi.....	34
Şekil 45.	Karedüzlem Ni kompleksleri.....	34
Şekil 46.	Mn(II)'nin tetrahedral geometrisi ve hibritleşmesi.....	35
Şekil 47.	Mn(II)'nin oktahedral geometrisi ve hibritleşmesi.....	35
Şekil 48.	Oktahedral Mn kompleksi.....	36
Şekil 49.	L <sup>1</sup> (2) Ligandının sentez reaksiyonu.....	38
Şekil 50.	[Mn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] (2a) sentez reaksiyonu ve önerilen yapısı.....	39
Şekil 51.	[Ni <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] (2b) sentez reaksiyonu ve önerilen yapısı.....	40
Şekil 52.	[Cu <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] (2c) sentez reaksiyonu ve önerilen yapısı.....	40
Şekil 53.	[Zn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] (2d) sentez reaksiyonu ve önerilen yapısı.....	41
Şekil 54.	L <sup>2</sup> (3) ligandının sentez reaksiyonu.....	42
Şekil 55.	[Mn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , (3a) kompleksinin sentezi ve önerilen yapısı..	43
Şekil 56.	[Ni <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , (3b) kompleksinin sentezi ve önerilen yapısı..	44
Şekil 57.	[Cu <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , (3c) kompleksinin sentezi ve önerilen yapısı..	44
Şekil 58.	[Zn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , (3d) kompleksinin sentezi ve önerilen yapısı..	45
Şekil 59.	L <sup>2</sup> ligandı (3) ve Cu (3c) kompleksinin UV spekturumu .....	49
Şekil 60.	L <sup>1</sup> ligandı, (2) şematik kütle fragmentasyonu.....	52

Şekil 61.	$[\text{Zn}_2\text{L}^1\text{ClO}_4]_4$ kompleksinin, ( <b>2d</b> ) şematik kütle fragmentasyonu.....	53
Şekil 62.	$\text{L}^2$ ligandının ( <b>3</b> ) şematik kütle fragmentasyonu.....	54
Şekil63.	$[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinin, ( <b>3c</b> ) şematik kütle fragmentasyonu.....	55
Şekil 64.	$\text{L}^1$ ligandı ( <b>2</b> ) ve Cu(II) kompleksinin ( <b>2c</b> ) XRD spekturumu.....	56
Şekil 65.	$\text{L}^2$ ligandı ( <b>3</b> ) ve komplekslerinin ( <b>3b-3d</b> ) XRD spektrumu.....	56

## EK ŞEKİLLER DİZİNİ

Ek Şekil 1.	Tetranaftaldehit ( <b>1</b> ) IR spektrumu.....	70
Ek Şekil 2.	L <sup>1</sup> ( <b>2</b> ) ligandının IR spektrumu.....	71
EkŞekil 3.	[Mn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ], ( <b>2a</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....	72
EkŞekil 4.	[Ni <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ], ( <b>2b</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....	73
EkŞekil 5.	[Cu <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ], ( <b>2c</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....	74
EkŞekil 6.	[Zn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ], ( <b>2d</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....	75
EkŞekil 7.	L <sup>2</sup> ( <b>3</b> ) ligandının IR spektrumu.....	76
EkŞekil 8.	[Mn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , ( <b>3a</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....	77
EkŞekil 9.	[Ni <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , ( <b>3b</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....	78
EkŞekil 10.	[Cu <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , ( <b>3c</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....	79
EkŞekil 11.	[Zn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , ( <b>3d</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....	80
EkŞekil 12.	L <sup>1</sup> ( <b>2</b> ) ligandının 1H NMR spektrumu.....	81
EkŞekil 13.	[Zn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ], ( <b>2d</b> ) 1H NMR spektrumu.....	82
EkŞekil 14.	L <sup>1</sup> ( <b>2</b> ) ligandının kütle spektrumu.....	83
EkŞekil 15.	[Mn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ], ( <b>2a</b> ) kompleksi kütle spektrumu.....	84
EkŞekil 16.	[Ni <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ], ( <b>2b</b> ) kompleksi kütle spektrumu.....	85
EkŞekil 17.	[Cu <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ], ( <b>2c</b> ) kompleksi kütle spektrumu.....	86
EkŞekil 18.	[Zn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ], ( <b>2d</b> ) kompleksi kütle spektrumu.....	87
EkŞekil 19.	L <sup>2</sup> ( <b>3</b> ) ligandının kütle spektrumu.....	88
EkŞekil 20.	[Mn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , ( <b>3a</b> ) kompleksinin kütle spektrumu.....	89
EkŞekil 21.	[Ni <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , ( <b>3b</b> ) kompleksinin kütle spektrumu.....	90
EkŞekil 22.	[Cu <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , ( <b>3c</b> ) kompleksinin kütle spektrumu.....	91
EkŞekil 23.	[Zn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , ( <b>3d</b> ) kompleksinin kütle spektrumu.....	92

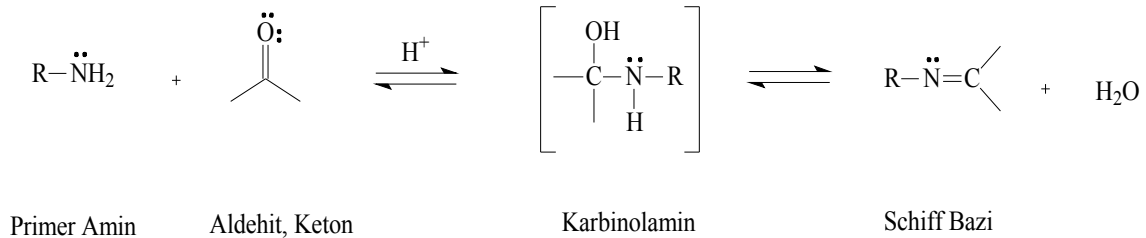
## TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.	Hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarının çeşitli çözücülerdeki %Amid ve $^1\text{CH}=\text{CH}$ değerleri.....	10
Tablo 2.	Çeşitli Çözücülerdeki para metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan Schiff bazının $^1\text{JNH}$ ve $^{31}\text{CH-NH}$ (Hz) değerleri (298 K).....	11
Tablo 3.	Değişik çözeltilerdeki Para metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan schiff bazının $^{13}\text{C}$ Kimyasal kaymaları.....	12
Tablo 4.	Ekstrapole edilmiş kimyasal kaymalar (ppm).....	12
Tablo 5.	Amino asitler ve kısaltmaları.....	17
Tablo 6.	Standart Amino Asitlerin Sınıflandırılması.....	18
Tablo 7.	Amino Asitlerin İyonlaşma Sabitleri.....	21
Tablo 8.	Schiff bazı ligandlarının DMSO- $d_6$ çözücüsündeki NMR verileri (ppm).....	46
Tablo 9.	Schiff bazı ligandları ve komplekslerinin elektronik geçişleri.....	47
Tablo 10.	Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel özellikleri.....	50
Tablo 11.	Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR bandları ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	51

## 1. GENEL BİLGİLER

İlk kez 1864'te Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondensasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren ligandlara "Schiff Bazları" denir. Çok esnek ve değişken yapısal özelliklerinden dolayı çok sayıda Schiff bazı ve kompleksi sentezlenmiş ve incelenmiştir [1]. Schiff bazları koordinasyon kimyası alanına 1932 yılında ilk def girmiştir. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşması sırasında metal iyonuna bir veya daha fazla elektron çifti verebilmektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur [2]. Schiff bazları  $RCH=NR_1$  genel formülüyle gösterilebilir, bu formülde R ve  $R_1$  alkil veya aril süstitüentleridirler.

Aldehitler ve ketonlar primer aminler ile ( $RNH_2$ ) tepkime vererek iminler ( $RCH=NR$  veya  $R_2C=NR$ ) diye adlandırılan karbon-azot ikili bağına sahip bazik bileşikleri oluştururlar (Şekil 1) [3]. Asit katalizörlüğünde gerçekleşen bu reaksiyon sonucunda (E) ve (Z) izomerlerinin bir karışımı olan ürün oluşabilir. Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları aldol reaksiyonlarına çok benzemektedir. İmin oluşumu, küçük bir molekül veya suyun ayrılması ile iki veya daha fazla organik bileşikleri birleştiren kondenzasyon reaksiyonlarına örnektir [3]. Yapıda bulunan R grupları ne kadar çok elektron çekici ve rezonans özelliği gösterirse imin bileşiği de o kadar kararlı olur.

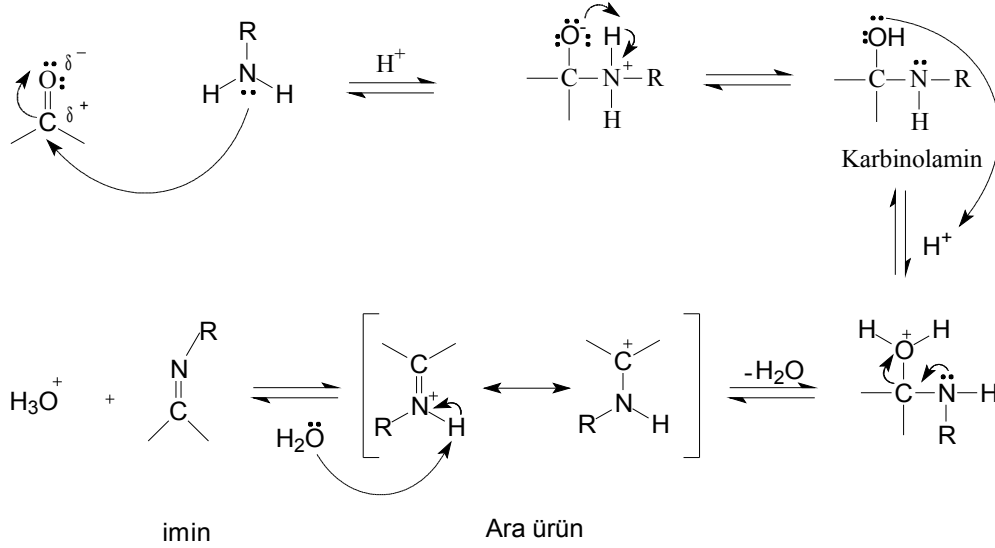


Şekil 1. Schiff bazı oluşumuna ait genel reaksiyon

İmin oluşumu, pH'a bağımlı bir reaksiyondur; çok düşük ve çok yüksek pH'da reaksiyon yavaş gerçekleşmektedir. Şekil 2'de gösterildiği gibi, önerilen mekanizma bir



karbinolamin ara ürünü varlığında gerçekleşmektedir. İmin oluşmasının mekanizması iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamakta, nükleofilik amin kısmi elektronca yoksun karbonil karbonuna katılır, oksijen azot üzerindeki protonu koparır ve karbinolamin ara ürünü oluşur.

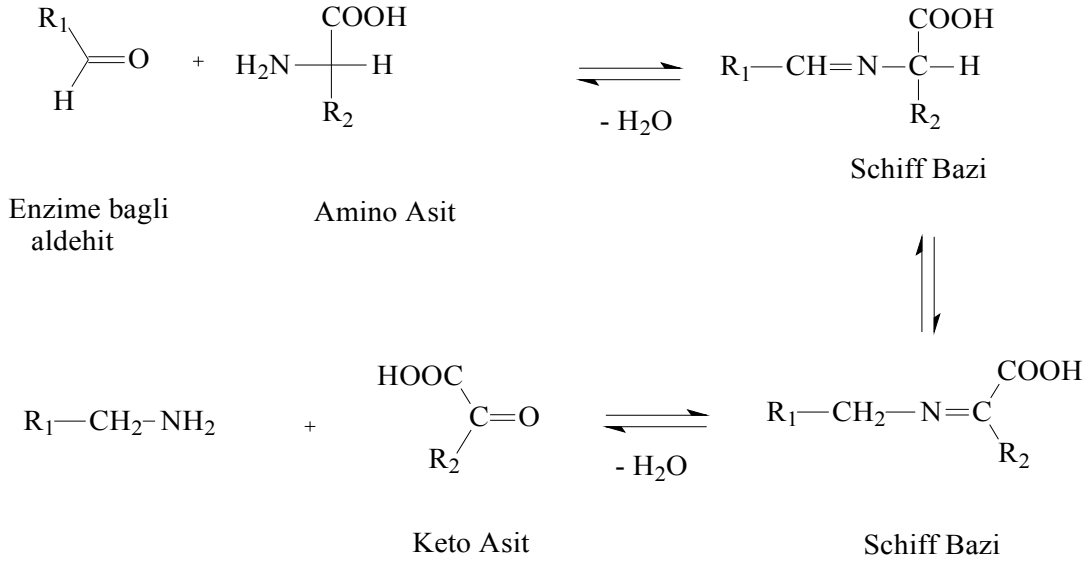


Şekil 2. İmin oluşum mekanizması

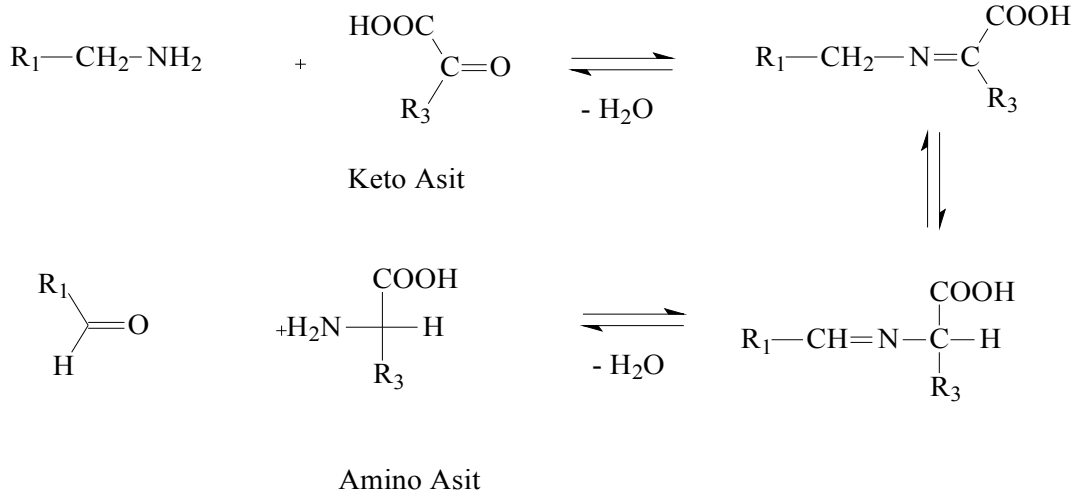
Mekanizmanın ikinci basamağında, karbinolamindeki, -OH grubu asit tarafından protonlanarak, zayıf bir ayrılan grubu (-OH grubu) iyi bir ayrılan gruba (-OH<sub>2</sub> grubu) çevirir. Suyun ayrılması ile azotta pozitif yük ve okteti tamamlanmış kararlı rezonans yapıda imin oluşmaktadır [3]. Reaksiyonda hidronyum iyonu derişimi çok yüksek ise reaksiyon daha yavaş ilerler, çünkü amin önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürütmesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak daha yavaş yürür, çünkü hidronyum iyonu derişimi azalması ile protonlanmış amin alkol derişimi azalmaktadır [4]. Uygun pH'da (pH=3-5) aminin bir kısmı protonlanmıştır, ancak nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin ve su ayrılması gerçekleşmesi için gerekli asit de vardır.

Schiff Bazları biyolojik aktivitelerinden dolayı kimyanın çeşitli alanları ve biyokimya açısından önemlidir. Ayrıca, fotokromizm (ışığa ile etkileşince renk değiştirme) özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri

ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına yol açmıştır [5]. Genelde renkli maddeler olmaları nedeniyle (fenilen mavisi ve naftol mavisi gibi) boya endüstrisinde geniş kullanım alanlarına sahiptir. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılırlar. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturuıcı gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır [6]. Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı ve kimyasal aracı olarak da kullanılabilirler. Schiff bazları birçok önemli bileşiğin (arendiazonyum nitratları, N-arilarenkarboksiamidler, aminler ve siyanoaminler,  $\beta$ -lactamlar, vb.) hazırlanmasında ara üründür [7]. Schiff bazlarıyla hem katalitik hidrojenasyon hem de kimyasal reaktiflerle istenilen aminlere indirgenebilirler. Böylece daha komplike aminler de elde edilebilir. Ayrıca salisilaldehidin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazları gazolin içinde metal deaktivatörü olarak kullanılır. Polisiloksan ve PVC'nin stabilizasyonu için disalisilidenpropilendiamin kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu Schiff bazının nikel şelatının termoplastik reçineler için ışık tabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu bildirilmiştir [8]. Tüm bu kullanım alanlarının yanında biyolojik ve yapısal önemleridende dolayı üzerinde çok çalışılan bileşiklerdir [9, 10]. Özellikleri arasında en çok önemli olanı biyolojik sistemlerdeki aktiviteleridir. Özellikle heterosiklik tiyosemikarbazitler ve onların metal kompleksleri antitümör, bakteriyal ve antiviral aktivite gibi potansiyel tedavi yöntemlerinde kullanımı için üzerinde çokça çalışılan bileşiklerdir. En ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biri aminoasit biyosentezinde oynadıkları roldür.  $\alpha$ -Amino asitlerin ( $RCH(NH_2)COOH$ ) biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir.  $\alpha$ -Amino asitler, organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda amino asit içermemesi halinde organizma ihtiyaç fazlası bir amino asidi transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu amino aside dönüştürür. Bu işlemde ihtiyaç fazlası amino asidin amino grubu bir keto-aside taşınır. Organizma için çok önemli olan bu transaminasyon tepkimesinin bir dizi Schiff bazı ara ürünü üzerinden yürüdüğü düşünülür (Şekil 3) [11].

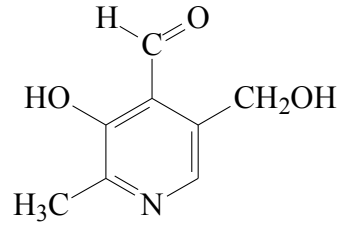


R<sub>1</sub>: Enzim



Şekil 3. Transaminasyon tepkimesi mekanizmasında Schiff bazı ara ürünleri

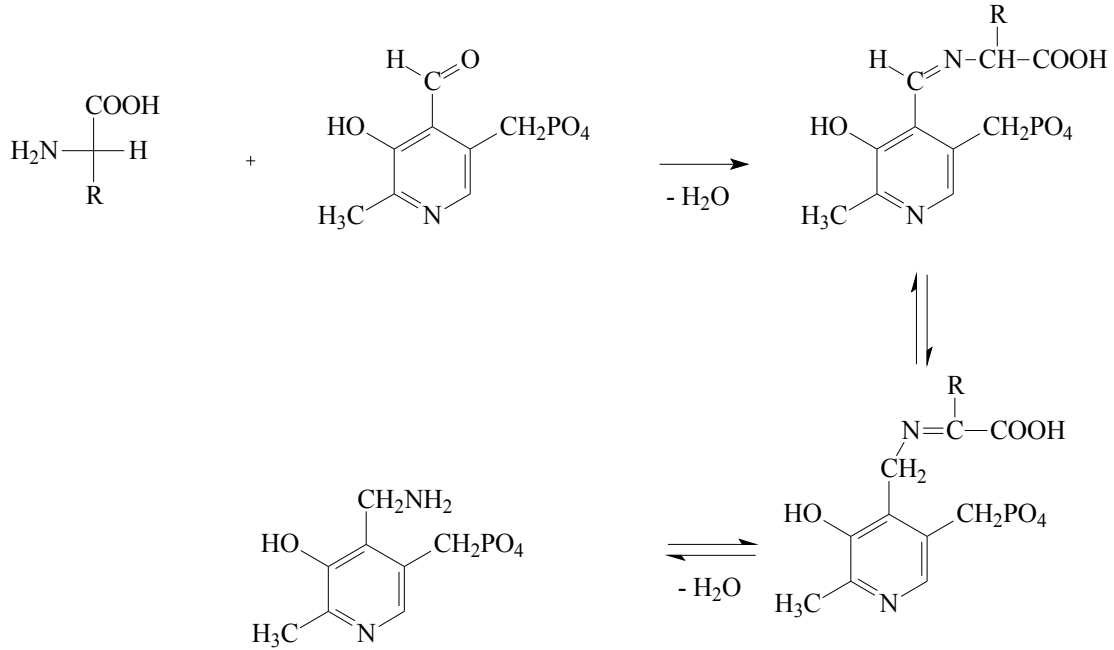
Ayrıca Schiff bazı verebilen n-alkil-salisilaldehit yapısı pridoksal gibi önemli özellikleri olan temel moleküllere ışık tutmuştur.



Şekil 4. Pridoksal (B6 Vitamini)

Pridoksal (Şekil 4), fosfat ile birleşerek pridoksal fosfatı oluşturur. Bu pridoksal fosfatın aldehit grubu ile enzim içindeki amino asit, bir Schiff bazı meydana getirir. Ayrıca fosfat grubu da enzimin başka bir yerine bağlanır. Bu şekildeki bir enzim sistemine bir aminoasit etki ederek Schiff bazı bağını açar ve kendisi bağlanır. Böylece yeni bir Schiff bazı oluşur. Oluşan Schiff bazı hidroliz olarak amino asitlerden bir keto-asit, pridoksal fosfattan pridoksamin oluşturur (Şekil 5).

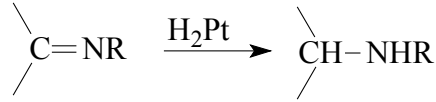
Reaksiyon şu şekildedir;



Şekil 5. Pridoksal fosfattan pridoksamin oluşumu

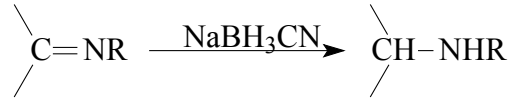
### 1.1. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

a. İmin bileşiklerine nikel katalizörlüğünde hidrojen eklenmesi sonucu sekonder aminler oluşur (Şekil 6).



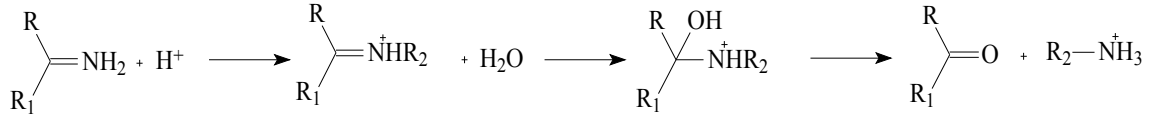
Şekil 6. İmin bileşiklerinden sekonder amin sentezi

**b.** İmin bileşiklerine metal hidrür olan sodyum siyanoborhidrür ( $\text{NaBH}_3\text{CN}$ ) kullanılıncı imin indirgenir ve ikincil amin oluşur (Şekil 7).



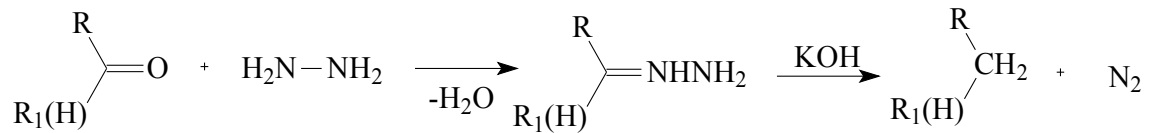
Şekil 7. İmin bileşiklerinde ikincil amin eldesi

**c.** Schiff bazları asidik ortamda hidroliz edildiklerinde karbonil grubu ve amonyum iyonu oluşur (Şekil 8).



Şekil 8. Schiff bazlarının hidrolizi

**d.** Kishner indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve bir baz ile muamele edilerek yaklaşık  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılır. Reaksiyon sonunda bir alkan ve azot gazı oluşur (Şekil 9).

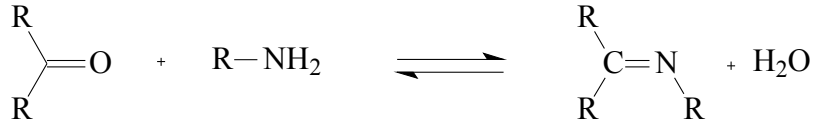


Şekil 9. Kishner indirgenmesi.

## 1.2. Schiff Bazlarının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

### 1.2.1. Sulu Ortamın Etkisi

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonununundan oluşan N-alkil ve aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır.  $\alpha$ - pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehitler (formaldehit gibi) çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçtan beri teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar.  $\alpha$ - pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilirler. İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir (Şekil 10) [12].



Şekil 10. Ketonlardan Schiff bazı eldesi.

### 1.2.2. Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici süstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür ( $\text{NO}_2$  gibi gruplar). Çünkü azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılır [13].

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron itici grupların olması durumunda (aldehit gibi) reaksiyon hızı artar. Buna ek olarak, aromatik aminlerde halkaya elektron veren gruplar olması nedeniyle ( $-\text{OH}$  gibi) reaksiyon hızı yükselir [12].

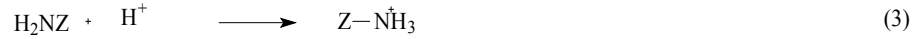
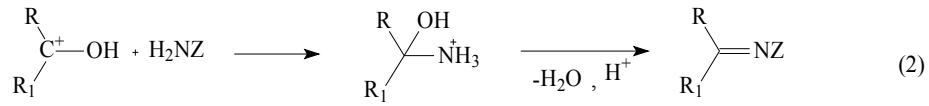
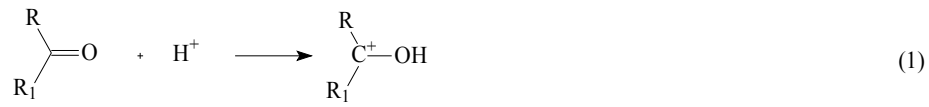
### 1.2.3. Schiff Bazlarının İzomerleri

Azometinler syn ve anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Alkenlerdeki cis-izomerine karşı olan izomere syn- ve trans- izomerine karşı olan izomere anti-izomeri

denir. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması nedeniyle bunların izolasyonu hemen hemen imkansızdır. Azometinlerin analizinde başka kimyasal metodlar olarak, IR, UV-VIS, kütle, NMR ve Fotokimyasal metodlar kullanılır [12].

#### 1.2.4. pH'ın Etkisi

Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma–ayırılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH'a bağlılığını gösteren mekanizma Şekil 11'de gösterilmiştir.

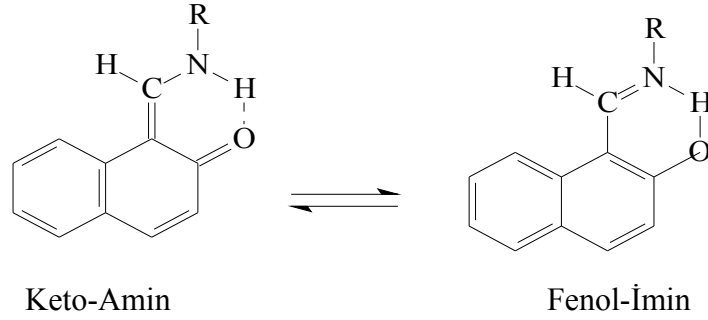


Şekil 11. Kondenzasyon reaksiyonlarının pH'a bağlılığını gösteren mekanizma.

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

### 1.2.5. Schiff Bazlarının Tautomerizmi

Orto hidroksi grup içeren aldehytlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tür tautomerik form mevcuttur (Şekil-13). Bu iki tautomerik formun varlığı  $^{13}\text{C}$ -NMR [12,14],  $^1\text{H}$ -NMR, UV spektroskopik yöntemleri ve X-ışınları kristallografisi yöntemi ile [15] belirlenmiştir (Şekil 12).



Şekil 12. Keto-Amin ve Fenol-İmin tautomerisi.

Bu bileşiklerde tautomerleşme ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1961 yılında 1-hidroksi naftaldimin bileşiklerinde gösterilmiştir [16]. Daha sonraki 2-hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik (a: R= Amonyak, b: R= Metil amin, c: R= Fenil amin) aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında yapılan çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın formunun kloroform gibi polar çözücülerde keto, apolar çözücülerde ise fenol formunun olduğu UV ve  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopik yöntemleri ile bulundu, [17,18]. Bileşiklerin bulunan % keto formları Tablo 1'de verilmiştir. Keto formunun polar çözücülerde baskın form olduğu, polar çözücüde alınan UV spektrumunda 400 nm den büyük dalda boylarında yeni bir absorpsiyon bandının oluşması ile gözlenmiştir [39]. 1-(N-fenilformimidol)-2-naftol bileşiğinin mutlak alkolde alınan UV spektrumunda 430-480 nm arasında absorpsiyon bandı gözlenmiş, sikloheksanda alınan UV spektrumunda ise 430-480 nm arasındaki bandın kaybolduğu ve 350-400 nm arasında yeni bir absorpsiyon bandının oluştuğu gözlenmiştir [18].

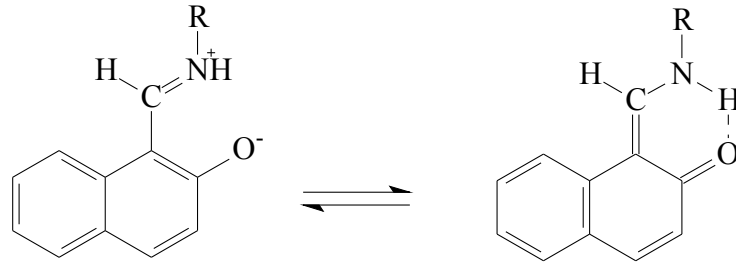


Tablo 1. Hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarının çeşitli çözücülerdeki %Amid ve  $^1\text{CH}=\text{CH}$  değerleri

Bileşik	Çözücü	%Keto	$^1\text{CH}=\text{CH}$
a	$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$	96	9.7
b	$\text{CDCl}_3$	73	9.55
	$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$	66	9.45
	$\text{CCl}_4$	22	9.25
c	$\text{CDCl}_3$	38	9.3
	$\text{CCl}_4$	14	9.25

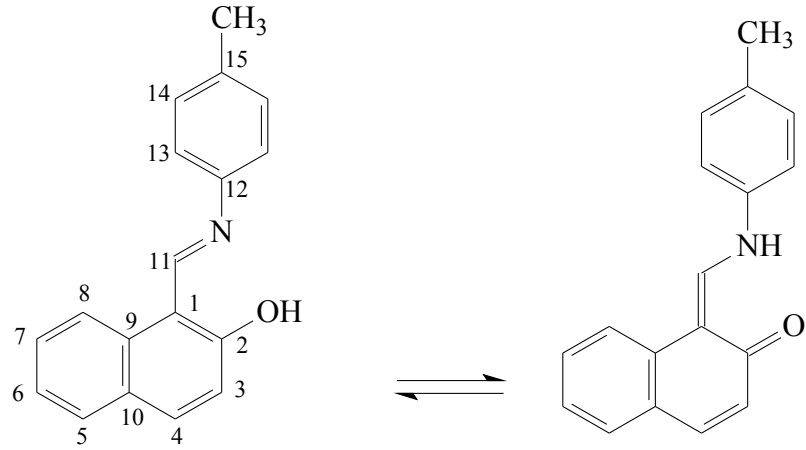
a: R= Amonyak, b: R= Metil amin, c: R= Fenil amin

Tautomerleşme sonucu, naftalin halkasından birisinin aromatikliğini kaybetmesi, rezonans enerjisini 80-90 kJ/mol kadar azaltır (Şekil 13) [12].



Şekil 13. Tautomerleşme sonucu rezonans kararlılığı.

Keto-amin, fenol-imin tautomerleşmesine çözücünün ve sıcaklığın etkisi, para metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan Schiff bazında (Şekil 14) UV ve  $^1\text{H}$ -NMR yöntemleri ile bulunan oranları, Tablo 2 de,  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kaymaları ise Tablo 3'de verilmiştir [12].



Şekil 14. Para metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan schiff bazının keto-imintautomerleşmesi.

Tablo 2. Çeşitli Çözücülerdeki para metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan Schiff bazının  $^{15}\text{N}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NH(Hz) değerleri (298 K).

Çözücü	$^{15}\text{N}$	$^{13}\text{C}$ -NH(Hz)	% Keto-amin	
			NMR ile	UV ile
DMSO- $d_6$	-	-	-	-
$\text{CDCl}_3$	35.5	4.49	39	39
$\text{CD}_3\text{CN}$	27.3	3.50	30	32
Aseton- $d_6$	22.6	2.70	23	-
Benzen- $d_6$	16.9	1.65	14	17
Sikloheksan	-	-	-	6

Tablo 3. Değişik çözeltilerdeki Para metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan schiff bazının <sup>13</sup>C Kimyasal kaymaları.

	CDCl <sub>3</sub>	DMSO-d <sub>6</sub>	CDCN <sub>3</sub>	Aseton-d <sub>6</sub>	Benzen-d <sub>6</sub>
C1	108.6	108.5	109.7	109.9	109.6
C2	170.8	170.9	170.2	198.9	167.3
C3	118.7	120.4	120.7	120.7	119.6
C4	136.5	136.8	137.1	136.7	135.7
C5	127.9	128.1	128.9	128.8	127.8
C6	123.3	123.5	124.4	124.2	123.4
C7	129.3	129.1	130.0	129.9	129.5
C8	122.5	122.4	122.7	122.1	121.4
C9	133.2	133.3	134.3	134.3	133.6
C10	127.1	126.7	128.0	128.3	127.9
C11	153.3	154.7	156.6	156.8	156.0
C12	142.2	141.2	143.7	144.4	144.8
C13	119.9	120.4	121.4	121.4	120.9
C14	130.2	130.2	131.0	130.9	130.2
C15	136.4	136.1	137.7	137.3	136.3
Me	20.9	20.7	21.0	21.0	20,9

Tablo 4. Ekstrapole edilmiş kimyasal kaymalar (ppm)

	C2	C11	C12
Keto-amin	174.5	149.9	136.6
Fenol-imin	167.3	168.1	146.4

<sup>13</sup>C-NMR spektrum verilerindeki özellikle C2, C11 ve C12 deki 7.2, 18.3 ve 9.8 ppm lik kaymalar tautomerleşmeden kaynaklanmaktadır. İki tautomerik form arasındaki enerji farkı oldukça az bulunmuştur (Tablo 4). Keto-amin ve fenol-imin tautomerleşmesi sıcaklığa da bağlıdır. 213 K ile 273 K arasında CDCl<sub>3</sub> çözeltilisinde yapılan <sup>1</sup>H-NMR çalışmasında iki form arasındaki  $\Delta H^0 = -12.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  bulunmuştur ve keto-amin formu daha karardır.

$^3\text{CH-NH}$  değeri keto-amin formu için ekstrapole edildiğinde 11.6 Hz ölçülmüş ve kuvvetli hidrojen bağının etkisi ile iki protonun trans pozisyonunda olduğu anlaşılmıştır [12].

### 1.2.6. Hidrojen Bağı

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

Salisilaldimin komplekslerinin X-ışınları kristallografisi ile yapılarının aydınlatılması konusunda pek çok çalışma yapılmasına rağmen serbest ligandları oldukça az çalışılmıştır. Benzer bileşik olan 2-hidroksi-1-naftaldimin bileşiklerinde yapılan çalışmalarda [19] çok kuvvetli O...H-N şeklinde (Bağ uzunluğu 1.936 Å) hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak bileşik keto formuna kaymaktadır. Enol-imin formunda C-O bağının uzunluğu 1.362 Å iken keto-amin formunda C=O bağının uzunluğu 1.222 Å bulunmuştur. Ayrıca bu etkiden dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı görülmüştür.

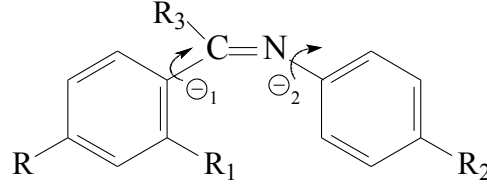
Hidrojen bağının varlığı IR,  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopik yöntemleri ile de bulunmuştur. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde  $3600\text{ cm}^{-1}$  de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde  $2300-3300\text{ cm}^{-1}$  arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir [20].

Schiff bazlarındaki O-H...N hidrojen bağının varlığı, orto süstitüe OH grubu bulunduran ve bulundurmeyen bir seri Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ile baziklikleri karşılaştırılarak bulunmuştur [21]. Bu seride orto hidroksi aromatik aldehit ve orto hidroksi aromatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında hidrojen bağının iki OH grubu arasında O-H...O şeklinde olduğu ve OH grubu bulundurmeyen Schiff bazları ile aynı veya yakın bazik özelliğe sahip olduğu görülmüştür. O-H...N hidrojen bağı oluşturan tek OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise yarı nötralizasyon potansiyel değerinin büyüdüğü yani iki OH grubu bulunduran ve hiç bulundurmeyen Schiff bazlarına göre bazlık kuvvetinin azaldığı gözlenmiştir.

Molekül içi hidrojen bağının oluşmasıyla beşli ya da altılı halka oluşmaktadır. Altılı halkanın, beşli olana göre daha sağlam olduğu sonucu spektroskopik olarak bulunmuştur [22].

### 1.2.7. Schiff Bazlarının Stereokimyası

Schiff bazlarının enerjetik olarak tercih edile düzlemsel olmayan konformasyonudur. Şekil de gösterildiği gibi N-Ar süstitüe olanlar genellikle C=N düzlemi ile  $\theta_2$  açısı ile döndürülmüş iken, aldehit aromatik halkalı azometin grubu ile aynı konumdadır ( $\theta_1=0^\circ$ ). Bu konformasyon kuantum mekaniği hesaplamaları ile doğrulanmıştır (Şekil 15) [22].

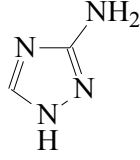


Şekil 15. Schiff bazlarının enerjetik olarak tercih edile düzlemsel olmayan konformasyonu.

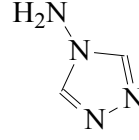
Schiff bazlarının düzlemsel olmayan yapıları sterik ve elektronik etkilerinin toplamı ile hesaplanabilmektedir. Örneğin amin tarafındaki R<sub>2</sub> grubu (Şekil 16 ) elektron çekici bir grup ise  $\theta_2$  açısı büyümekte, elektron verici ise  $\theta_2$  açısı küçülmektedir. Orto hidroksi süstitüe olanlarda OH grubu molekülün konformasyonuna az bir etki etmektedir. Örneğin N-fenilbenzaldiminde ( $R=R_1=R_2=R_3=H$ )  $\theta_2$  açısı  $55.2^\circ$  iken, N-fenilsalisilaldiminde ( $R=R^2=R^3=H$ ,  $R^1=OH$ ) açı  $49^\circ$  bulunmuştur [22]. Bu açı katı halde ve çözeltilde pek değişmemektedir. N-fenil-2-Hidroksi-1-Naftaldimin için kristalde  $41.3^\circ$  iken, dioksan çözeltilisinde  $48^\circ$  olarak ölçülmüştür [22]. Schiff bazlarının yapılarını tautomerik transformasyonlar ve farklı tiplerde oluşan hidrojen bağları belirlemektedir.

### 1.3. Triazoller ve Türevleri

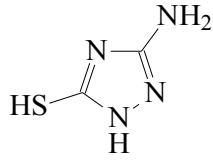
Triazol, yapısında üç azot atomu bulunduran, beş-üyeli halkaya sahip bir organik yapıdır (Şekil 16).



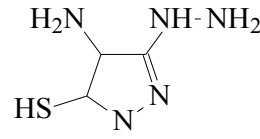
3-Amino 1H  
1,2,4-Triazol



4H-4-Amino  
1,2,4-Triazol



3-Amino- 5-Merkapto  
1,2,4-Triazol



3-Hidrazino-4-Amino  
5-Merkapto-1,2,4-Triazol

Şekil 16. Triazol türevleri.

Sistemik mantar enfeksiyonlarının tedavisi 1953 yılında amfoterisin B'nin keşfi ile mümkün olmuştur. Daha sonra bunu, 1957' de flusitozin, 1960' lardan sonra da azoller ve türevleri ile triazoller izlemiştir [23].

Triazoller; bitkilerin büyüme, gelişme ve metabolizma faaliyetlerinde etkili olan [23], onların abiyotik ve biyotik etmenlere karşı koyma yeteneklerini önemli derecede etkileyen bileşiklerdir. Triazoller, herbisit ve sistemik fungusit türevleridir [23].

Triazol ve türevlerinden elde edilen Schiff bazlarının , endüstrisinde, antifungal, antibakteriyel, antikanser, antiviral [24, 25] ve çeşitli biyolojik aktivitelerinden dolayı çok geniş kullanım alanına sahip olduğu bilinmektedir[26, 27]. Özellikle; HIV (human immunodeficiency virus), HPV (human papilloma virus) tipi virüsleri ile savaşmada önemli sonuçlar alınmıştır. Böyle metal kompleksleri; testis, ovaryum, gırtlak, beyin ve mesane tümörlerinin tedavisinde de en iyi sonuçları vermektedirler.

1,2,4-triazoller farmakolojik aktivite göstermektedirler. Triazoller; kemoterapide kullanılan ilaçlardır. Deterjan özelliğine sahip bazı antibiyotik ve antiseptikler, sitoplazma geçirgenliğini artırarak hücre için yaşamsal önemi olan bileşiklerin dışarı sızmasına neden olarak bakterisid etki oluştururlar [28]. Bunlar gelişimini tamamlamış bakterileri de

öldürürler. Bu gruptaki ilaçlardan biri de triazollerdir. Oksijen, nitro, sülfür gibi sübstitüentler içeren triazol türevleri; bundan başka bakır gibi metallerde korozyonu önlemek amacıyla, en yaygın olarak kullanılan inhibitör türlerindedir [29]. Bazı triazollerin diğer bir kullanım alanı da tekstil sanayidir. Optik beyazlatıcı olarak kullanılırlar. Özellikle yapısı selüloz veya polyester olan kumaşların beyazlatılmasında kullanılırlar.

#### **1.4. Amino Asitler**

##### **1.4.1. Amino asit tanımı**

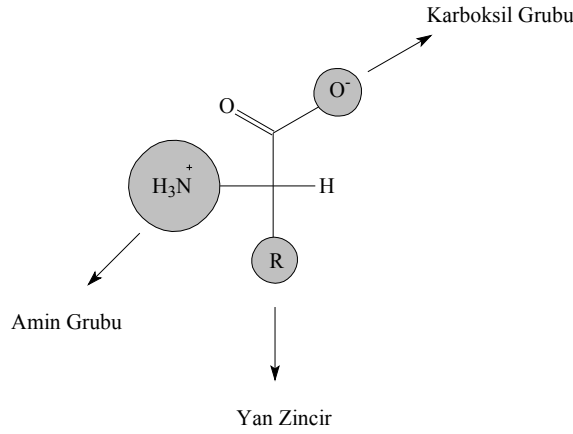
Amino asitler, yapılarında hem amino grubu ( $-NH_2$ ) hemde karboksil grubu ( $-COOH$ ) içeren bileşiklerdir. Doğada 300 kadar farklı amino asit bulunmaktadır. Amino asitlerin standart amino asitler diye bilinen 20 tanesi, karakteristik sayı ve diziliş sırasında bir düz zincirde birbirlerine kovalent olarak bağlanarak proteinleri oluştururlar. Standart amino asitler, DNA tarafından kodlanan ve proteinleri oluşturan birimlerdir.

Bir standart amino asit polipeptit zinciri yapısına girdikten sonra bir düzenlenmeye uğrarsa standart olmayan amino asitler diye bilinen bazı amino asitler oluşabilir. Örneğin prolin, kollajen içerisinde hidrokisproline okside olur. Birçok enzim aktivitesi, serin, treonin ve tirozin birimlerinin fosforilasyonu ile düzenlenir. Glikoproteinlerde serin, treonin, asparajin amino asitlerine, galaktoz, glukoz, mannoz, diğer şekerler veya oligo sakkaritler bağlanmıştır. Tiroglobülin yapısındaki tirozin, tiroit hormonlarına dönüştürülür.

Proteinlerin yapısında bulunmayan fakat hücrede çok değişik biyolojik fonksiyonlara sahip amino asitler de vardır.

##### **1.4.2. Standart Amino Asitler**

Standart amino asitler, aynı karbon atomuna bağlanmış bir amino grubu ve bir karboksil grubu içerirler. Fizyolojik pH'da, amino grubu proton taşır ve pozitif yüklüdür; karboksil grubundan ise proton ayrılmıştır ve negatif yüklüdür.



Şekil 17. Standart amino asit.

Standart amino asitlerde (Şekil 17), amino ve karboksil gruplarının bağlı olduğu karbon atomu  **$\alpha$ -karbon atomu** diye anılır. R grubu bir zincirde ek karbonlar içeriyorsa bu karbonlar  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  gibi harflerle belirtilirler.

Tablo 5. Amino asitler ve kısaltmaları

Amin o asit	Kısaltma		Amino asit	Kısaltma	
Glisin	Gly	G	Treonin	Thr	T
Alanin	Ala	A	Sistein	Cys	C
Valin	Val	V	Metiyonin	Met	M
Lösün	Leu	L	Asparajin	Asn	N
İzolösün	Ile	I	Glutamin	Gln	Q
Prolin	Pro	P	Aspartat	Asp	D
Fenilalanin	Phe	F	Glutamat	Glu	E
Tirozin	Tyr	Y	Lizin	Lys	K
Triptofan	Trp	W	Arjinin	Arg	R
Serin	Ser	S	Histidin	His	H

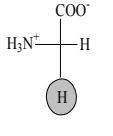
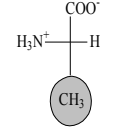
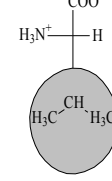
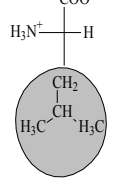
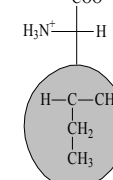
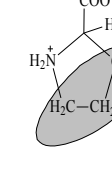
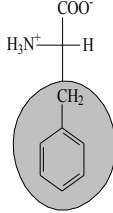
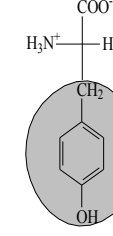
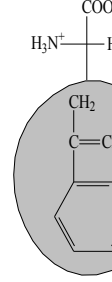
#### 1.4.3. Standart Amino Asitlerin Sınıflandırılmaları

Standart amino asitler birbirlerinden yan zincirlerindeki yani R gruplarındaki yapı, büyüklük, elektrik yükü, amino asidin sudaki çözünürlüğüne etkisi bakımından farklıdırlar



(Tablo 6). Bazı amino asitler, fizyolojik pH'da, amino grubundaki pozitif yüke ve karboksil grubundaki negatif yüke ek olarak yan zincirde de bir yük taşımaktadırlar. Bazı yan gruplar polar iken bazı yan gruplar apolardır. Amino asitlerin fonksiyonları ve protein yapısındaki rolleri, yan zincirlerinin kimyasal özellikleri ile bağlantılıdır.

Tablo 6. Standart Amino Asitlerin Sınıflandırılması.

Amino asit sınıfı	Sınıf üyesi amino asitler		
Apolar, alifatik R grubu amino asitler	 <p>Glisin</p>	 <p>Alanin</p>	 <p>Valin</p>
	 <p>Lösin</p>	 <p>Izolösin</p>	 <p>Prolin</p>
Genellikle apolar, aromatik R guruplu amino asitler	 <p>Fenil Alanin</p>	 <p>Trosin</p>	 <p>Triptofan</p>

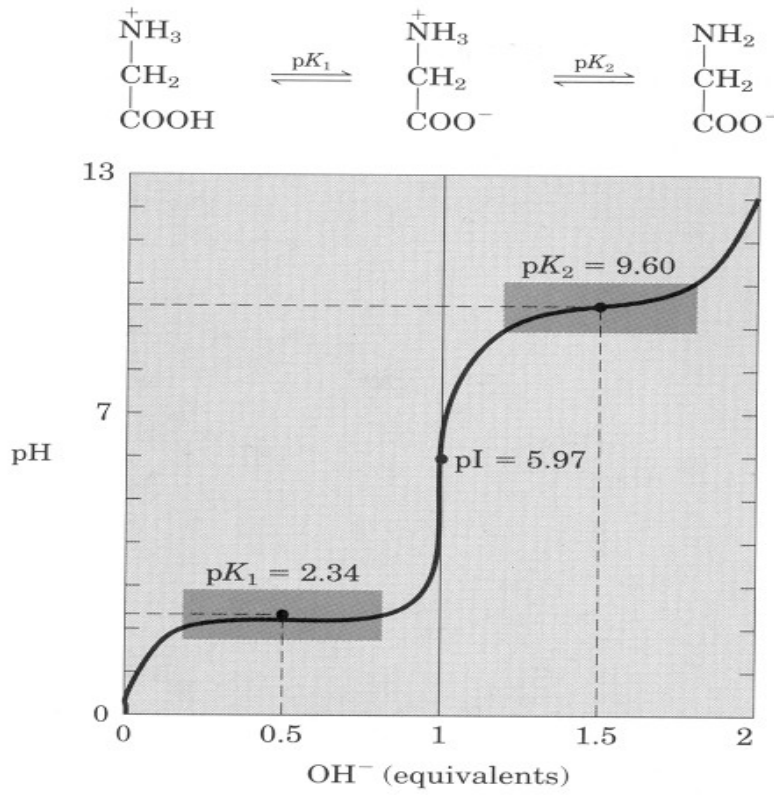
Tablo 6'nın devamı

<p>Polar, fakat yüksüz R gruplu amino asitler</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{COO}^- \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}</math> <p>Serin</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{COO}^- \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}</math> <p>Treonin</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{COO}^- \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{SH} \end{array}</math> <p>Sistein</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{COO}^- \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{S} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}</math> <p>Metionin</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{COO}^- \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{O} \end{array}</math> <p>Asparagin</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{COO}^- \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{O} \end{array}</math> <p>Glutamin</p> </div> </div>
<p>Negatif yüklü R gruplu amino asitler</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{COO}^- \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COO}^- \end{array}</math> <p>Aspartat</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{COO}^- \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COO}^- \end{array}</math> <p>Glutamat</p> </div> </div>
<p>Pozitif yüklü R gruplu amino asitler</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{COO}^- \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{NH}_3^+ \end{array}</math> <p>Lisin</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{COO}^- \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{C}=\text{NH}_2^+ \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}</math> <p>Arginin</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{COO}^- \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}=\text{NH} \\    \quad \backslash \\ \text{HC} \quad \text{N}=\text{NH} \end{array}</math> <p>Histidin</p> </div> </div>

Amino asitler, hem karboksil grubu hem amino grubunun proton vermek üzere iyonlaşması nedeniyle, karakteristik titrasyon eğrileri verirler. İyonize olabilen bir yan zincir içermeyen bir amino asit titre edilirse iki adet pKa değeri gözlenir (Şekil 18); birinci değer (pKa<sub>1</sub>) α-karboksil grubuna, ikinci değer (pKa<sub>2</sub>) α-amino grubuna aittir.

Amino asitlerin pK<sub>1</sub> değeri (–COOH grubunun pK'sı), 1,8-2,4 arasında değişir; pK<sub>2</sub> değeri (–NH<sub>3</sub> grubunun pK'sı) da 8,8-11,0 arasında değişir. pKa<sub>1</sub>'den düşük pH

değerlerinde amino asidin her iki grubu da proton taşır; amino grubu pozitif yük taşırken karboksil grubu sıfır yük taşır ve dolayısıyla molekül üzerindeki net yük pozitifdir. pH arttıkça karboksil grubundan proton ayrılır, yükü sıfırdan negatife değişir; pH'ın  $pK_{a1}$ 'e eşit olduğu durumda, sıfır yüklü karboksil grupları ile negatif yüklü karboksil gruplarının sayısı birbirine eşittir. pH artmaya devam ederse negatif yüklü karboksil gruplarının sayısı da artar ve pH,  $pK_{a1}$  ve  $pK_{a2}$  arasında bir pI değerine ulaştığında negatif yüklü karboksil gruplarının sayısı, pozitif yüklü amino gruplarının sayısına eşit ve dolayısıyla molekül üzerindeki net yük sıfır olur.



Şekil 18. Amino asitlerin karakteristik titrasyon eğrileri.

Çözeltideki bir amino asit molekülü üzerinde net yükün sıfır olduğu pH değeri, izoelektrik nokta (pI) olarak adlandırılır;  $pI = (pK_{a1} + pK_{a2})/2$ . pH değeri pI değerinden itibaren de artmaya devam ederse bu defa amino grubundaki proton ayrılır (Tablo 7).

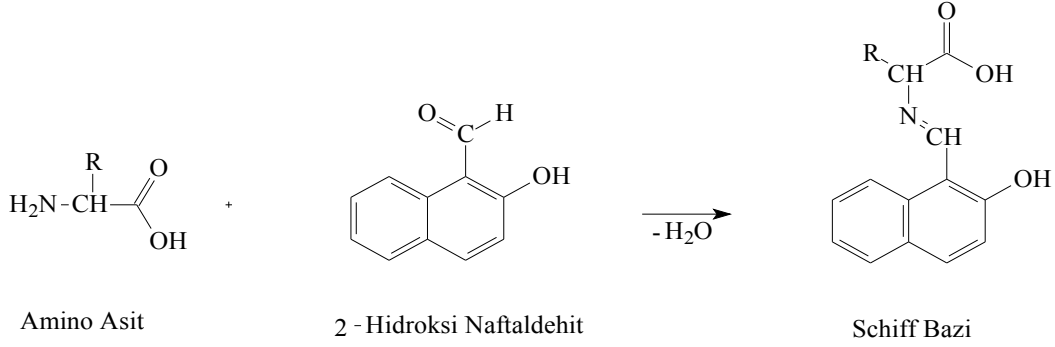
Tablo 7. Amino Asitlerin İyonlaşma Sabitleri.

<b>Amino Asit (A.A)</b>	<b>pK<sub>1</sub></b>	<b>pK<sub>2</sub></b>	<b>pK<sub>R</sub></b>	<b>pI</b>
<b>Apolar alifatik A.A</b>				
Glisin	2.34	9.60	-	5.97
Alanin	2.34	9.69	-	6.01
Valin	2.32	9.62	-	5.97
Lösin	2.36	9.60	-	5.98
Izolösin	2.36	9.68	-	6.02
Prolin	1.99	10.96	-	6.48
<b>Aromatik A.A</b>				
Fenil alanin	1.83	9.13	-	5.48
Tirozin	2.2	9.11	10.07	5.66
Triptofan	2.38	9.39	-	5.89
<b>Polar A.A</b>				
Serin	2.21	9.15	13.6	5.68
Treonin	2.11	9.62	13.60	5.87
Sistein	1.96	8.18	10.28	5.07
Metionin	2.28	9.21	-	5.74
Asparagin	2.02	8.80	-	5.41
Glutamin	2.17	9.13	-	5.65
<b>Asidik A.A</b>				
Aspartat	1.88	9.60	3.65	2.77
Glutamat	2.19	9.67	4.25	3.22
<b>Bazik A.A</b>				
Lizin	2.19	8.95	10.53	9.74
Arginin	2.17	9.04	12.48	10.76
Histidin	1.82	9.17	6.0	7.59

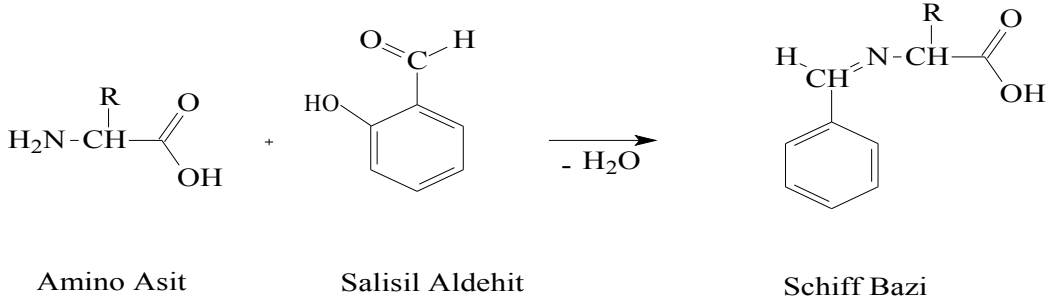
#### 1.4.4. Amino Asitlerin Kimyasal Tepkimeleri

##### 1.4.4.1. Schiff bazı oluşturma

Amino asitlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucunda Schiff bazı ( $-N=CH-$ ) oluşabilir (Şekil 19- 20).



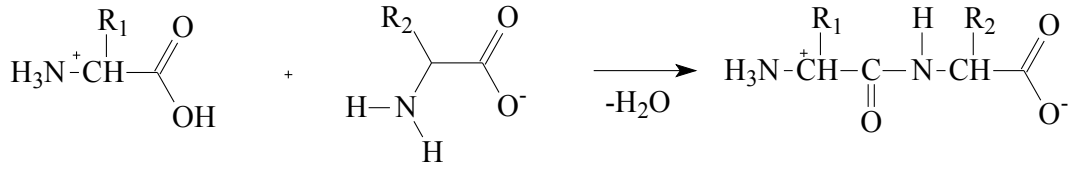
Şekil 19. Amino Asitlerin Aldehitlerle Oluşturduğu Schiff Bazları.



Şekil 20. Amino Asitlerin Aldehitlerle Oluşturduğu Schiff Bazları.

##### 1.4.4.2. Asitamid (peptit) oluşumu

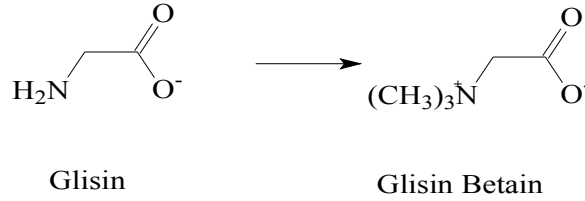
Bir amino asidin  $-NH_2$  grubu ile bir başka amino asidin  $-COOH$  grubu arasından su çıkışıyla iki amino asit arasında peptit bağı oluşur ve böylece peptitler meydana gelir (Şekil 21).



Şekil 21. Peptit oluşumu.

#### 1.4.4.3. Metillenme

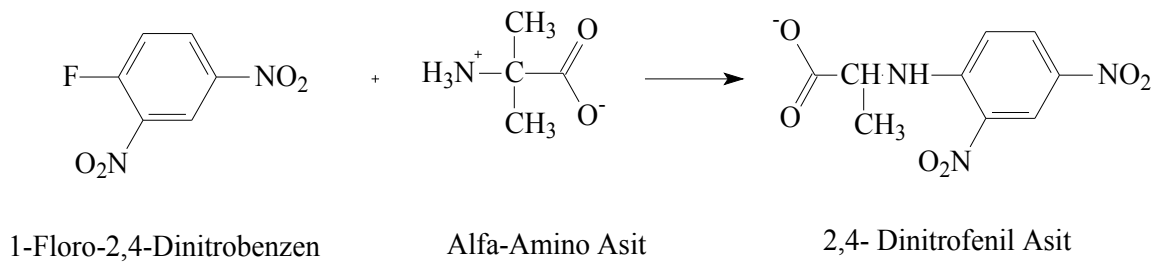
Amino asitler zwitterion durumunda iken,  $-\text{NH}_3^+$  grubundaki 3 hidrojenin yerine  $-\text{CH}_3$  grupları geçerek betainler oluşur ( Şekil 22).



Şekil 22. Betain oluşumu

#### 1.4.4.4. Sanger tepkimesi

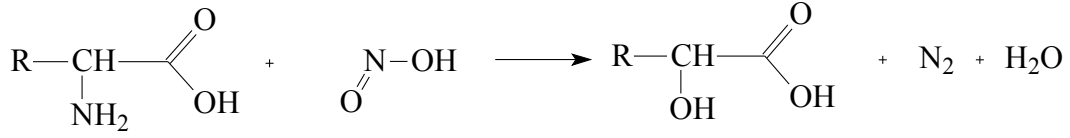
Amino asitlerin amino grupları, 1-fluoro-2,4-dinitrobenzen ile açık sarı bir bileşik olan 2,4-dinitrofenilamino asit oluşturur (Şekil 23).



Şekil 23. Sanger tepkimesi.

#### 1.4.4.5. Van Slyke reaksiyonu

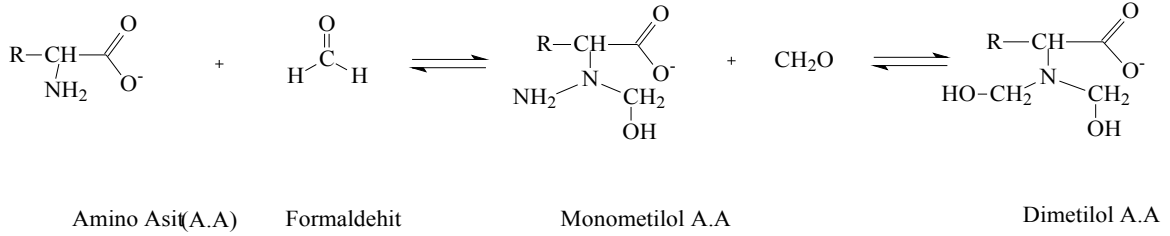
Amino asitler, nitroz asitle reaksiyona girerek azot gazı açığa çıkmasına neden olurlar (Şekil 24).



Şekil 24. Van slyke reaksiyonu.

#### 1.4.4.6. Sörensen titrasyonu

Amino asitler, nötral veya hafif alkalik çözeltilerde formaldehit ile reaksiyona girerek mono- veya dimetilol türevleri meydana getirirler (Şekil 25).

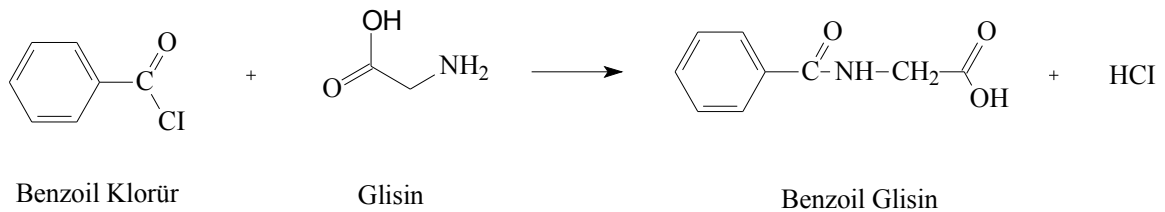


Şekil 25. Sörensen titrasyonu.

Bundan sonra karboksil grubu standart alkali ile titre edilebilir; böylece bir amino asit çözeltilisinde bulunan karboksil grubu miktarı tayin edilir; karboksil grubu tayininden yararlanılarak da bir çözeltilide bulunan amino asit miktarı saptanabilir.

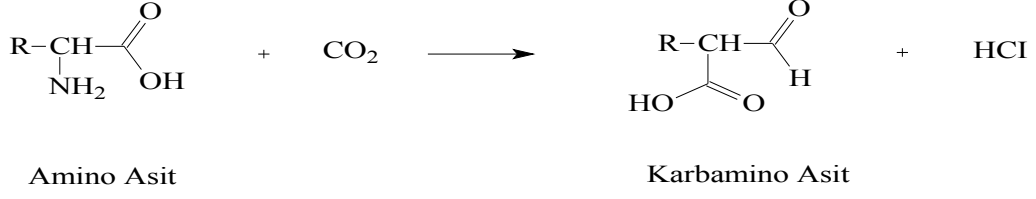
#### 1.4.4.7. Aromatik asitlere bağlanma

Aromatik asitlerle bağlanma sonucu benzoil glisin oluşur (Şekil 26). Böylece zararlı maddelerin organizmadan atılması sağlanır. Benzoil glisin ot yiyen hayvanlarda üreden sonra idrarla atılan en önemli azotlu maddedir; benzol türevleri organizmada benzoik asite dönüşebildiklerinden ve bitkiler benzol türevleri yönünden zengin olduklarından bitkisel besinlerle beslenmede, hippurik asit atılımı yüksek düzeyde olur.



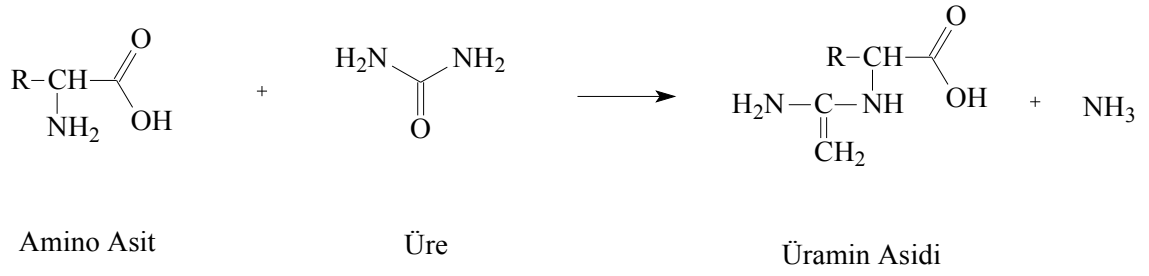
Şekil 26. Benzoil glisin oluşum reaksiyonu.

Amino asitlerin amino gruplarına karbondioksit bağlanarak karbamino asitler meydana gelir (Şekil 27).



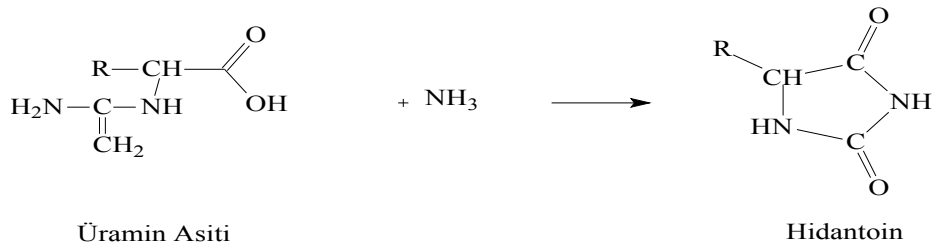
Şekil 27. Karbamino Asit oluşumu.

Amino asitlerin amino gruplarına bir üre molekülü eklenirse üramin asitleri meydana gelir, bu arada bir amonyak molekülü ayrılır (Şekil 28).



Şekil 28. Üramin asiti oluşumu

Üramin asidindeki amino grubu ile karboksil grubu arasından bir molekül su ayrılmasıyla da hidantoinler oluşur (Şekil 29).



Şekil 29. Hidantoin oluşumu.

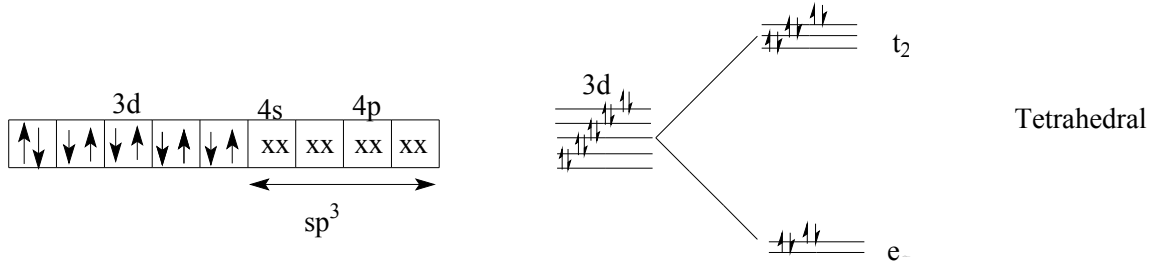


## 1.5. Schiff bazı kompleksleri

### 1.5.1. Schiff Bazlarının Zn(II) Kompleksleri

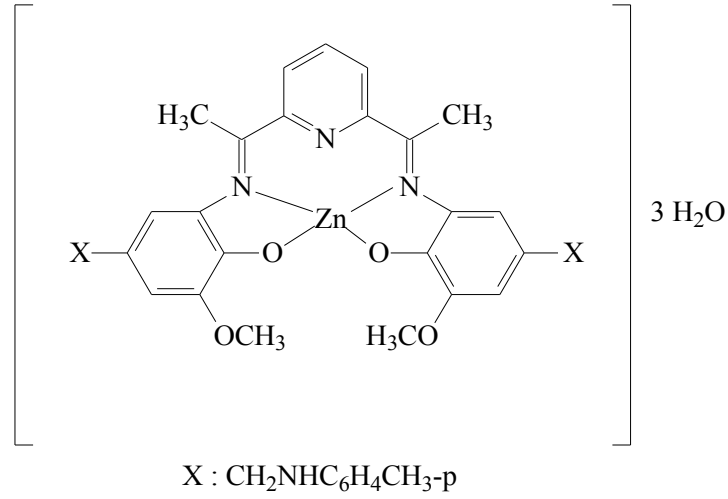
Schiff Bazlarının Zn(II) Kompleksleri antibakteriel aktivite gösterdiklerinden dolayı bu komplekslerle ilgili araştırmalar artmaktadır.  $Zn^{+2}$  iyonu bir çok biyolojik proseste çok önemli rol oynar. Bilinen yaklaşık yirmi tane çinko enzimi vardır. Bunların büyük bir kısmı hidroliz reaksiyonlarında yer alırlar. Bu sistemlerde Zn(II) iyonları donör atomlarla (N ve O gibi) dörtlü koordine olur ve koordinasyon geometrileri yalancı tetrahedral (pseudo tetrahedral) yapıdadır.

Zn(II) iyonları  $d^{10}$  sisteminde olduğu için  $sp^3$  hibritleşmesi yaparak tetrahedral yapıda ve  $sp^3d^2$  hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıda kompleksler verirler. Hibritleşme türü ve kristal alan yarılımları Şekil 30'da verilmiştir.



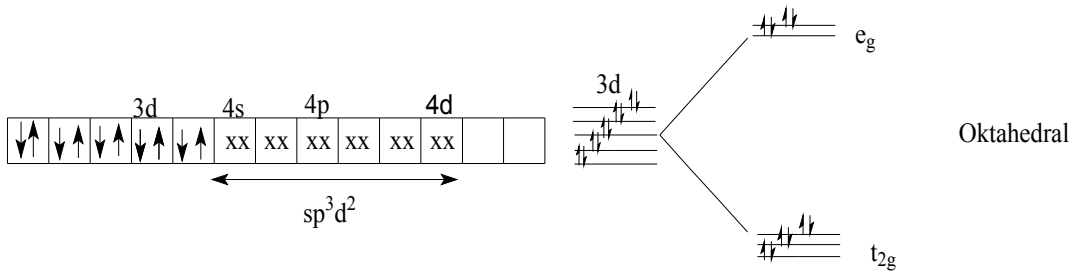
Şekil 30. Zn(II)'nin tetrahedral geometrisi ve hibritleşmesi.

Mehmet TMER N-(*p*-Toludin)-2-hidroksi-3-metoksi-5-aminobenzilamin ile 2,6-diasetilpridin'i, etanol ve kloroform (1:1) ortamında etkileştirerek N,N'-bis[2-hidroksi-3-metoksi-N-(*p*-metilfenil)benzilamin]-2,6-diasetilpridinimin Schiff bazını elde etmiştir (Şekil 31). Daha sonra elde ettiği bu Schiff bazını  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ile etkileştirerek elde ettiği kompleksi FTIR, elementel analiz, manyetik süsseptibilite, elektronik spektrum,  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR, molar iletkenlik, kütle spektrumu verilerinden yararlanarak karakterize etmiş ve yapısını aşağıdaki gibi tetrahedral olarak önermiştir [30].

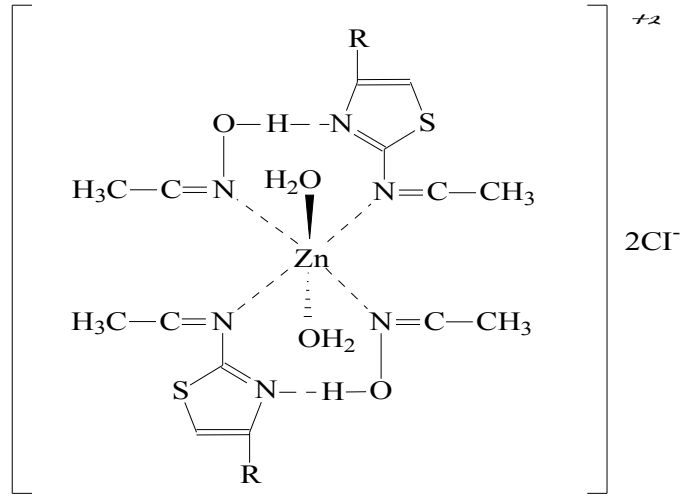


Şekil 31. N,N'-bis [2-hidroksi- 3- metoksi- N - (p-metilfenil) benzilamin]-2,6 diasetilpidrin imin Schiff bazı.

P. P. Hankare ve arkadaşları 2-aminotiyazol ile diasetilmono oksimi mutlak etanol ortamında reflux ederek 2-hidroksiimino-3-(2-imino-4-feniltiyazolil)-bütan Schiff bazını elde etmişler ve elde ettikleri bu ligandın çinko kompleksini hazırlayarak yapısını, elementel analiz, manyetik süseptibilite, molar iletkenlik, FTIR, UV, X-ray, TGA ile aydınlatmışlardır ve kompleksin geometrisinin oktahedral olduğunu bulmuşlardır [31]. Kompleksin yapısı ve kristal alan yarıлма diyagramı Şekil 32-33'de verilmiştir.



Şekil 32. Zn(II)'nin oktahedral geometrisi ve hibritleşmesi.

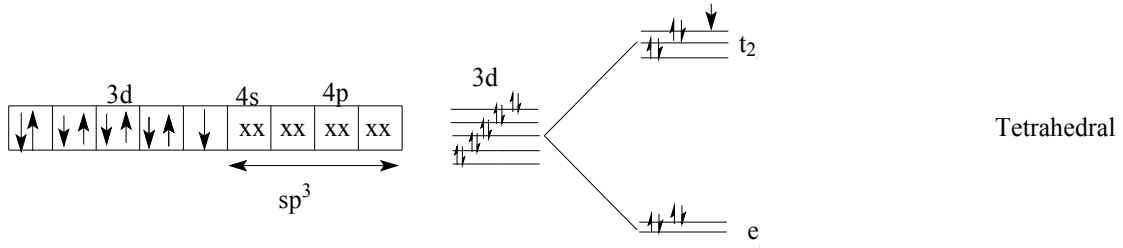


Şekil 33. 2-hidroksiimino-3-(2-imino-4-feniltiyazolil)-bütan Schiff bazı.

### 1.5.2. Schiff Bazlarının Cu(II) Kompleksleri

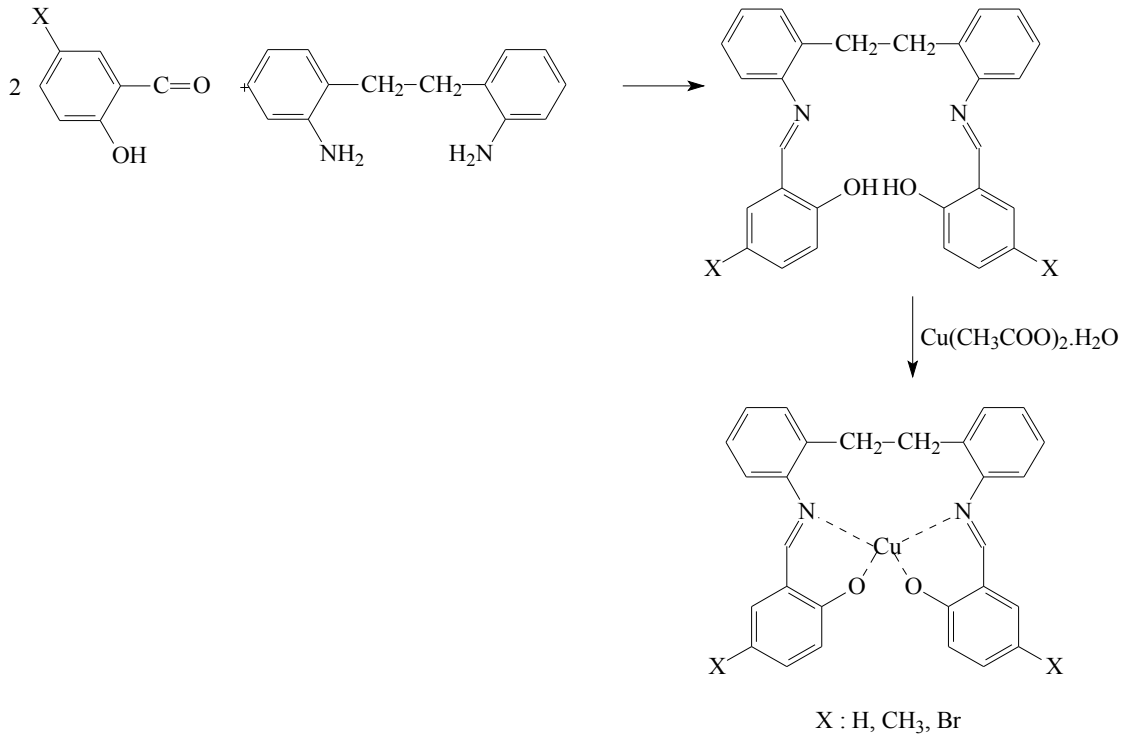
Schiff bazlarının Cu(II) kompleksleri ile ilgili çalışmalar 1930 lu yıllarda başlamıştır. Bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite göstermelerinden dolayı çalışmalar artan bir şekilde devam etmektedir [32]. Cu(II) kare düzlem, tetrahedral ve oktahedral yapıda kompleksler verebilir. Koordinasyon sayısı dört olan metal komplekslerinde, kare düzlem veya tetrahedral yapının olup olmadığı manyetik süsseptibilite ölçümlerinden büyük ölçüde anlaşılır. Fakat Cu(II)  $d^9$  sisteminde olduğundan, kompleks her iki halde de paramanyetiktir. Bundan dolayı manyetik süsseptibilite ölçümleri bir yarar sağlamaz. Literatürde kare düzlem trans  $N_2O_2$  tipinde olduğu ve çözeltide yalancı tetrahedral komplekslerin oluştuğu gösterilmiştir [33].

Tetrahedral geometri, Cu(II)'nin büyük hacimli ligandlarla yapmış olduğu katı haldeki komplekslerinde görülmektedir [22]. Hibritleşme türleri ve kristal alan yarılımları Şekil 34'de gösterilmiştir.



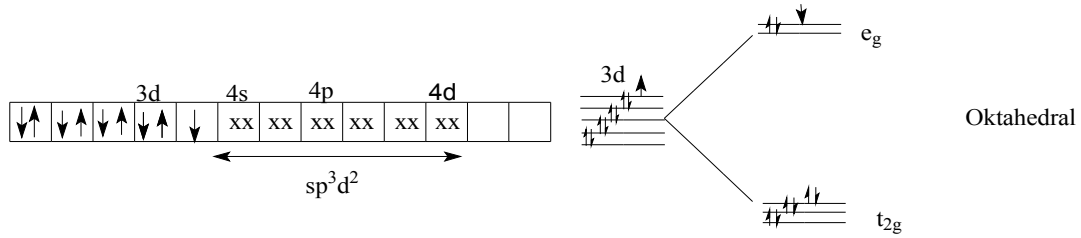
Şekil 34. Cu(II)'nin tetrahedral geometrisi ve hibritleşmesi.

N. V. Thakkar ve R.M. Patil salisilaldehit türevlerini 2,2-diaminodibenzil'i mutlak etanol ortamında etkileştirerek N,N'-bis-[5-X-salisilaldin]-2,2-diaminodibenzil (X = H, CH<sub>3</sub>, Br) Schiff bazını elde etmişlerdir (Şekil 35). Elde ettikleri bu ligandları Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O ile reaksiyona sokarak bu ligandın bakır kompleksini elde etmişlerdir. Kompleksin yapısını elementel analiz, elektriksel iletkenlik, manyetik süsseptibilite, IR, UV, TGA ile aydınlatmışlar ve geometrisinin aşağıda gösterildiği gibi tetrahedral olduğunu bulmuşlardır [34].

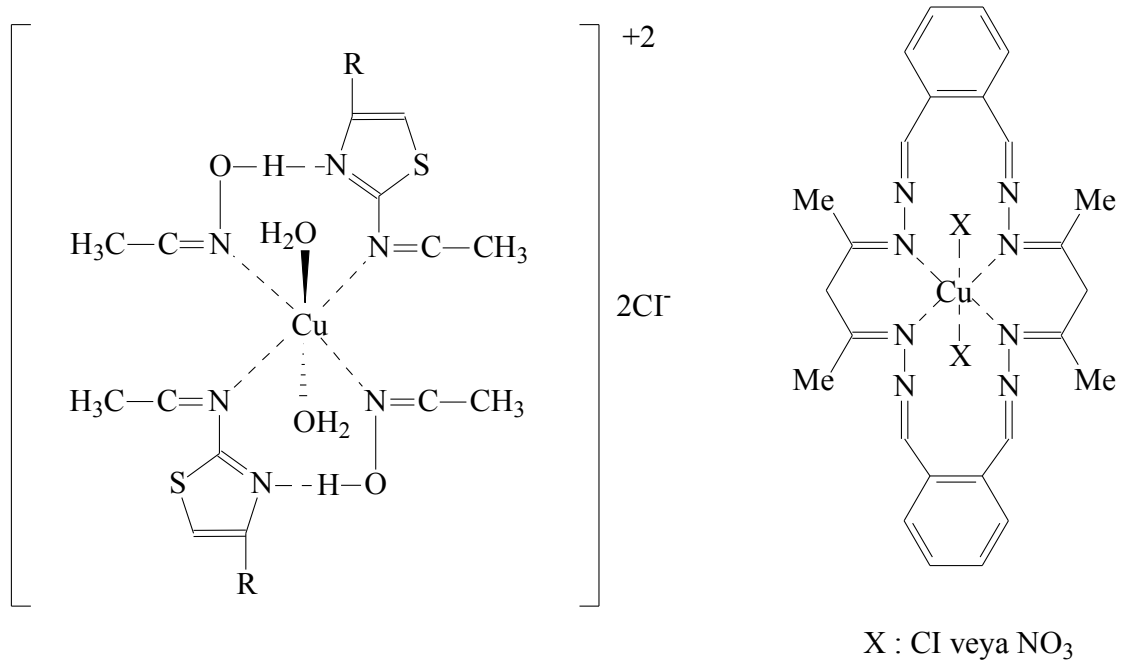


Şekil 35. N,N'-bis-[5-X-salisilaldin]-2,2-diaminodibenzil Schiff bazı.

P. P. Hankare ve arkadaşları ile Tahir Ali Khan ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu ligandların bakır kompleksleri, Oktahedral bakır kompleksine örnek olarak verilebilir [52, 53]. Komplekslerin yapısı ve kristal alan yarıma diyagramı Şekil 36-37'de gösterilmiştir.

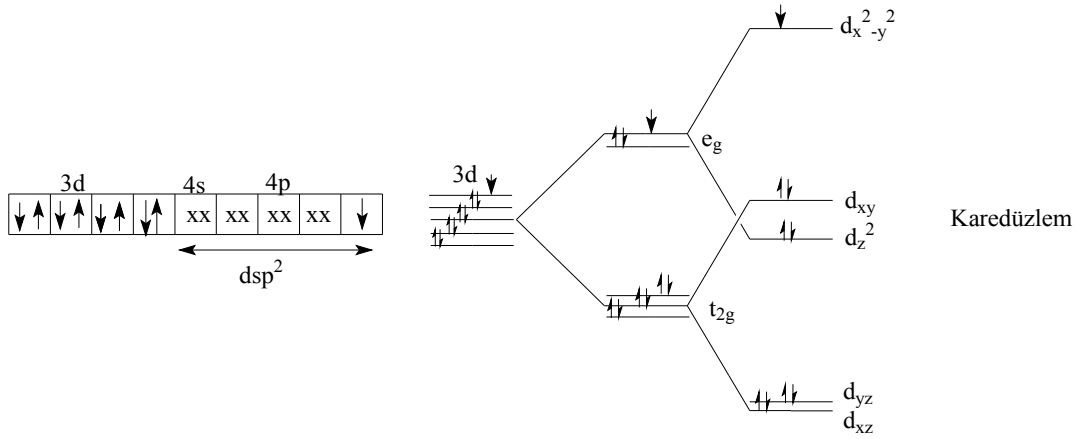


Şekil 36. Cu(II)'nin oktahedral geometrisi ve hibritleşmesi.

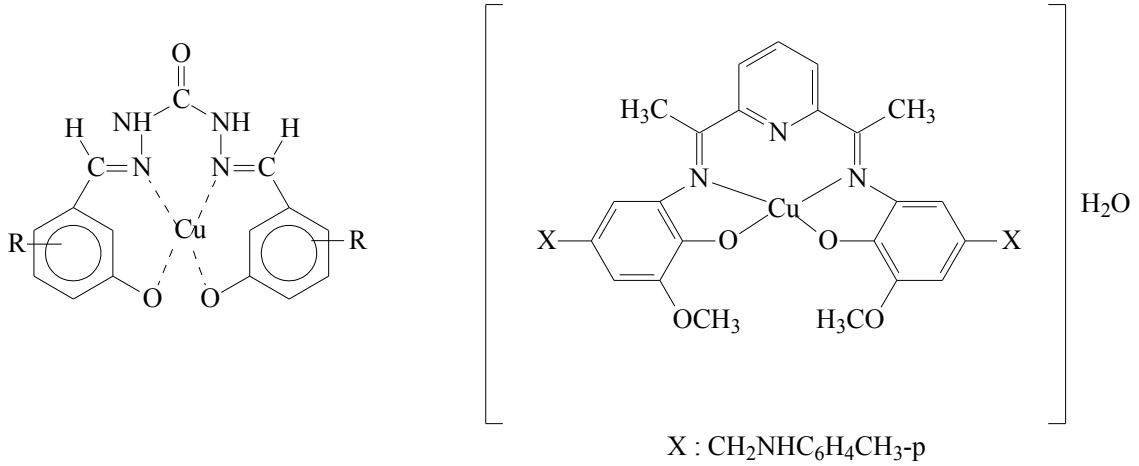


Şekil 37. Oktahedral Cu kompleksleri.

D.U. Warad ve arkadaşları ile Mehmet Tümer'in sentezlediği ligandların bakır kompleksleri kare düzlem geometrisine sahiptir [30]. Komplekslerin yapıları ve kristal alan yarıma diyagramı Şekil 38-39'da gösterilmiştir.



Şekil 38. Cu(II)'nin karedüzlem geometrisi ve hibritleşmesi.

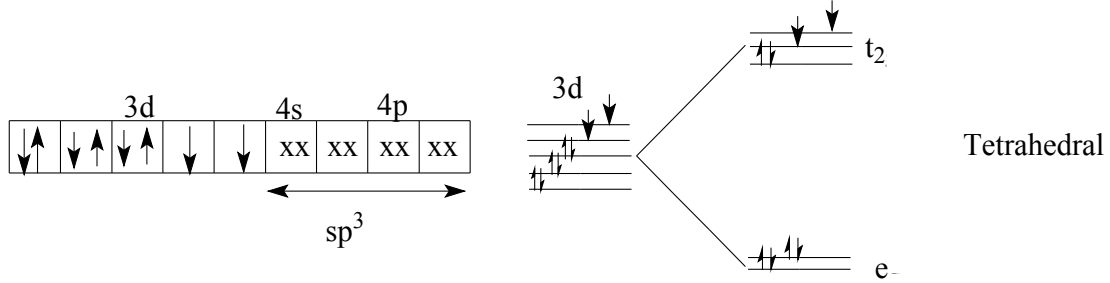


Şekil 39. Karedüzlem Cu kompleksleri.

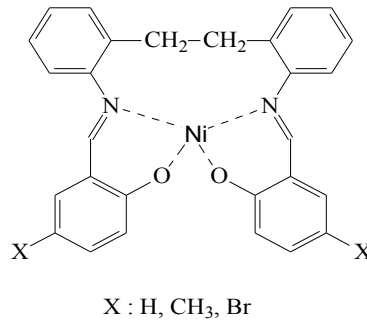
### 1.5.3. Schiff bazlarının Ni(II) Kompleksleri

Çok dişli Schiff bazlarının Ni(II) komplekslerinin kimyası ilgi çekicidir. Çünkü bu metal birçok yükseltgenme basamağı gösterir [35, 36]. Farklı oksidasyon basamağına sahip böyle kompleksler biyoinorganik kimyada ve redoks enzim sistemlerinde kuvvetli bir role sahiptir [37, 38] ve biyolojik sistemlerin aktif yönleri için temel modeller sağlayabilir [39, 40] veya katalizör olarak davranır [41, 42]. Ni<sup>+2</sup> kompleksleri d<sup>8</sup> yapısındadır ve sp<sup>3</sup> hibritleşmesi yaparak tetrahedral; dsp<sup>2</sup> hibritleşmesi yaparak kare düzlem; ya da sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup> hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıda olabilir. Hangi tür geometriye sahip olduğu elementel analiz, manyetik süsseptibilite ve X-ışınları ile belirlenebilir. Kristal alan yarılmaları Şekil 40'da gösterilmiştir.

N. V. Thakkar ve R.M. Patil'in sentezlediği ligandın nikel kompleksi tetrahedral yapıdadır [34]. Kompleksin yapısı Şekil 41'de gösterilmiştir.

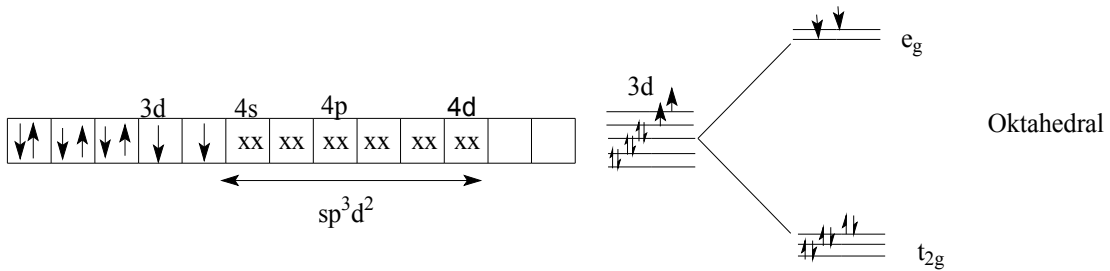


Şekil 40. Ni (II)'nin tetrahedral geometrisi ve hibritleşmesi.

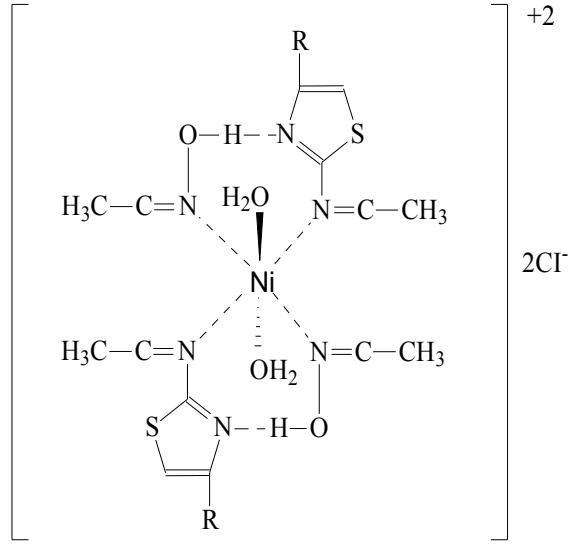


Şekil 41. Tetrahedral Ni(II) kompleksi

P. P. Hankare ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu ligandların nikel kompleksleri, Oktahedral nikel kompleksine örnek olarak verilebilir [31]. Kompleksin yapısı ve kristal alan yarıлма diyagramı Şekil 42-43'de verilmiştir.

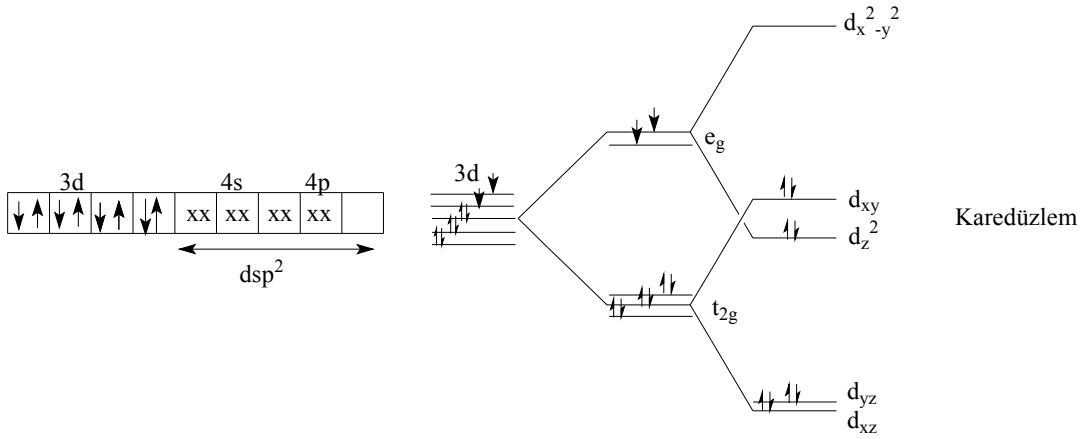


Şekil 42. Ni (II)'nin oktahedral geometrisi ve hibritleşmesi.



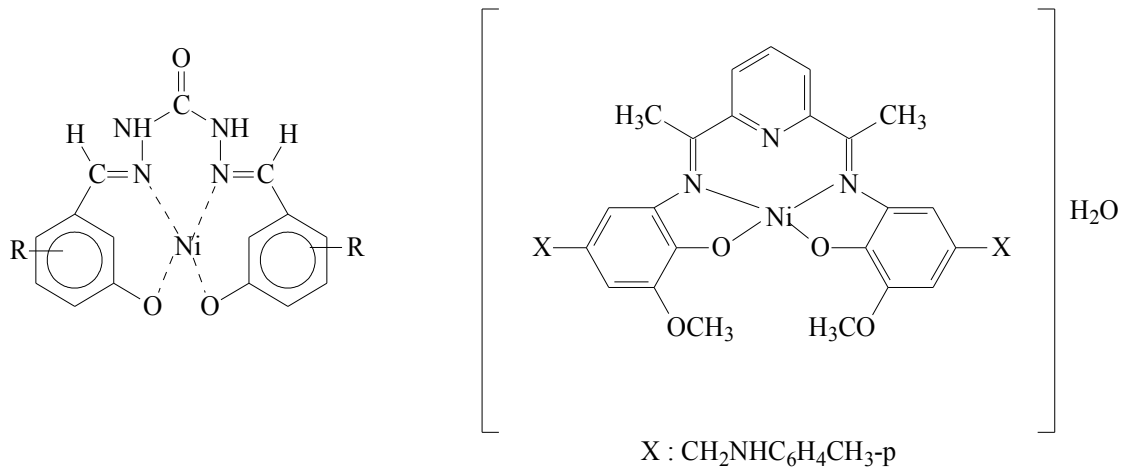
Şekil 43. Oktahedral Ni kompleksi.

D.U. Warad ve arkadaşları ile Mehmet Tümer'in sentezlediği ligandların nikel kompleksleri kare düzlem geometrisine sahiptir [30]. Komplekslerin yapıları ve kristal alan yarılımları Şekil 44-45'de gösterilmiştir.



Şekil 44. Ni (II)'nin karedüzlem geometrisi ve hibritleşmesi.

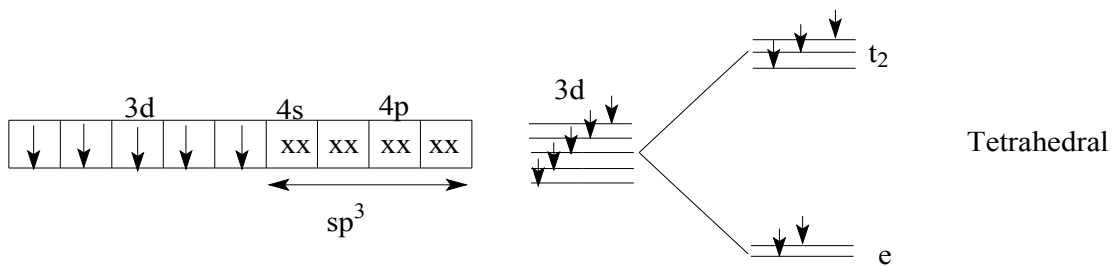




Şekil 45. Karedüzlem Ni kompleksleri.

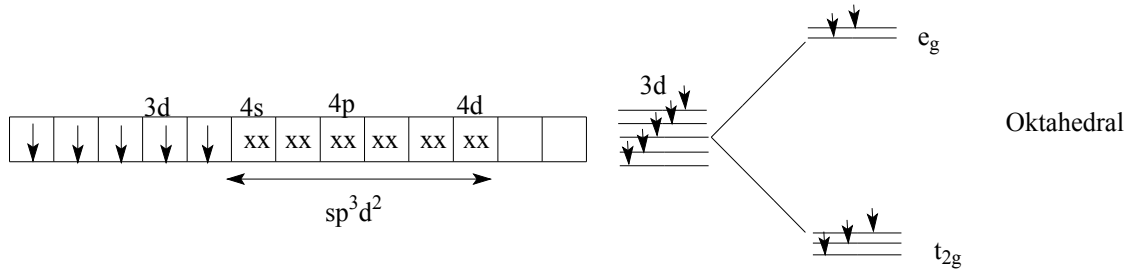
#### 1.5.4. Schiff bazlarının Mn(II) Kompleksleri

Mangan iyonları birçok mikroorganizmalarda, bitkilerde, hayvanlarda biyolojik redoks enzim sistemlerinde önemli rol oynar ve kimi durumlarda katalizör olarak işlev görür [43, 44]. Mangan iyonları bir çok yükseltgenme basamağına sahiptir [44]. Hatta son yıllarda Mn(III) komplekslerinin artan bir şekilde çalışıldığı literatürlerde görülmektedir [19].  $Mn^{+2}$  iyonları  $d^5$  yapısındadır ve  $sp^3$  hibritleşmesi yaparak tetrahedral veya  $sp^3d^2$  hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıda kompleksler oluşturabilir. Hangi yapıda olduğu elementel analiz ve manyetik ölçümler yapılarak bulunabilir. Hibritleşme türleri ve kristal alan yarılımları aşağıda belirtilmiştir.

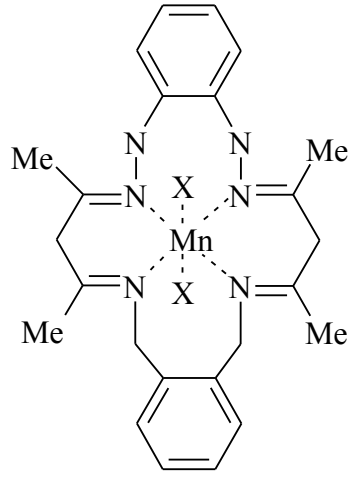


Şekil 46. Mn(II)'nin tetrahedral geometrisi ve hibritleşmesi.

Tahir Ali Khan ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu ligandın Mangan kompleksi, oktahedral yapıdadır [45]. Kompleksin yapısı ve kristal alan yarılma diyagramı Şekil 47-48'de gösterilmiştir.



Şekil 47. Mn(II)'nin oktahedral geometrisi ve hibritleşmesi.



X : Cl veya  $\text{NO}_3$

Şekil 48. Oktahedral Mn kompleksi

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kimyasallar

Potasyum hidroksit, 4 – Amino 1,2,4 Triazol, fenil alanin, bakır(II) perklorat, nikel(II) perklorat, çinko(II) perklorat, mangan(II) perklorat, etanol, metanol, dietileter, dimetilformamit, DMSO, DMSO-d<sub>6</sub>, ince tabaka plakalar ve diğer bütün kimyasallar Merck (Darmstadt, Germany) firmasından temin edilmiştir. 2,2'-[2,3- bis(1-foril-2-naftiloksümetil)-büt-2-en-1,4-diildioksi]bis(naftalen-1-karbaldehit) bileşiği literatüre göre sentezlenmiştir [46].

### 2.2. Cihazalar

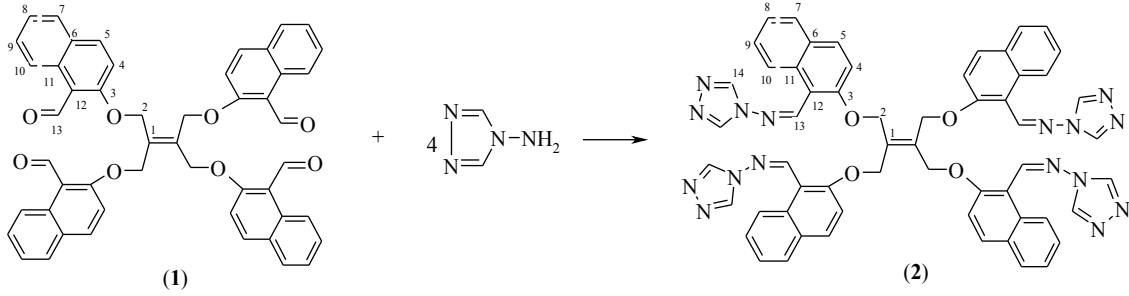
NMR Spektrofotometresi	: Varian Gemini 200 Mhz, (K.T.Ü, Trabzon)
Infrared Spektrofotometresi	: Perkin Elmer Spectrum 100
UV-VIS Spektrofotometresi	: Shimadzu 1601-PC
Kütle Spektrometresi	: VG 7070 ESI-MS Spectrometer, (K.T.Ü, Trabzon)
Kütle Spektrometresi	: MS-MS Spectrometer, (İnönü Üniversitesi, Malatya)
Manyetik Duyarlılık	: Sherwood Scientific MK1
Kondüktometre	: Hanna EC-215
Erime noktası tayini	: Barnstead/Electrothermal 9100
XRD	: Rigoku-DMAX IIIC 40 kv 30mA, (K.T.Ü, Trabzon)
Elementel Analizi	: LECO (CHNS), (İnönü Üniversitesi, Malatya)
ICP	: Spectro Genesisi

### 2.3. Deneyler

**2.3.1. 1,2,4-Triazol-{{(1E)-[2-({4-({1-[(E)-(1,2,4-triazolimino)metil]-2 naftil } okso)-2,3-bis [({1-[(E)-(1,2,4-triazol imino) metill]-2-naftil}okso )metil] büt-2-en-1-il}okso)-1-naftil] metilene} amine Sentezi , L<sup>1</sup>, (2)**

Tetratriazol türevi makroasiklik Schiff bazı ligandı 2,2'-[2,3- bis (1-foril-2-naftiloksümetil)-büt-2-en-1,4-diildioksi] bis (naftalen-1-karbaldehit), (L<sup>1</sup>) (1.5 g, 1.9 mmol)'in ekivalent miktardan biraz fazla 4-amino-1,2,4-triazole (0.8 g, 9.5 mmol) ile 160 °C'de yağ banyosunda su çıkışı tamamlanıncaya kadar karıştırılarak ısıtılması sonucu elde edilmiştir. Elde edilen ham ürün 1 saat etanol içerisinde karıştırılarak kaynatıldı ve

süzülerek reaksiyon fazlası amino triazol uzaklaştırıldı. Daha sonra birkaç kez daha etanol ve petrol eteri ile sırası ile yıkandı, ve önce etüvde sonra daha sonra ve desikatörde CaCl<sub>2</sub> üzerinde kurutuldu. E.n. 166, Verim %70.

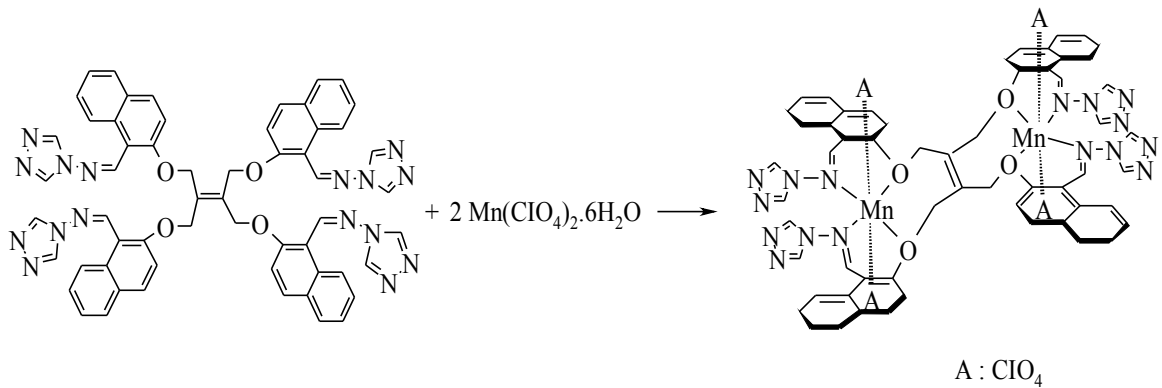


Şekil 49. L<sup>1</sup> (2) Ligandının sentez reaksiyonu.

### 2.3.1.1. L<sup>1</sup> (2) Ligandının Metal Komplekslerinin Sentezi

#### 2.3.1.1.1 [Mn<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>], (2a) Kompleksinin Sentezi

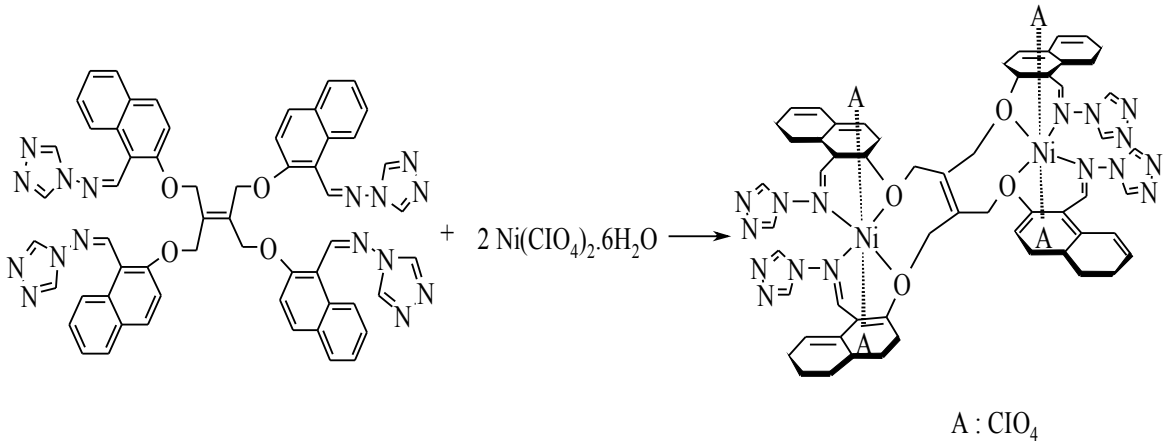
1,2,4-Triazol-{{(1E)-[2-({4-({1-[(E)-(1,2,4-triazolimino)metil]-2 naftil }okso)-2,3-bis [({1-[(E)-(1,2,4-triazolimino) metil]-2-naftil}oksi) metil] büt-2-en-1-il}oksi)-1-naftil] metilen} amin (L<sup>3</sup>) (0.2 g, 0.194 mmol) 6 ml DMSO'daki sıcak çözeltisine Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, (0.1408 g, 0.389 mmol)'nın 6 ml DMSO' daki çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 8 saat süre ile kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımına yavaş yavaş sıcak saf su ilavesi yapıldı, çökmenin başladığı anda su ilavesi kesildi. Karışım bir süre oluşan açık kahverengi çökeleğin olgunlaşması için bekletildi, çöken madde süzüldü ve sırasıyla etil alkol, dietil eterle yıkandı. Daha sonra vakum altında CaCl<sub>2</sub> üzerinde desikatörde kurutuldu. E.n: 220°C, Verim %56



Şekil 50. [Mn<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] (2a) sentez reaksiyonu ve önerilen yapısı.

### 2.3.1.1.2 Ni<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>], (2b) Kompleksinin Sentezi

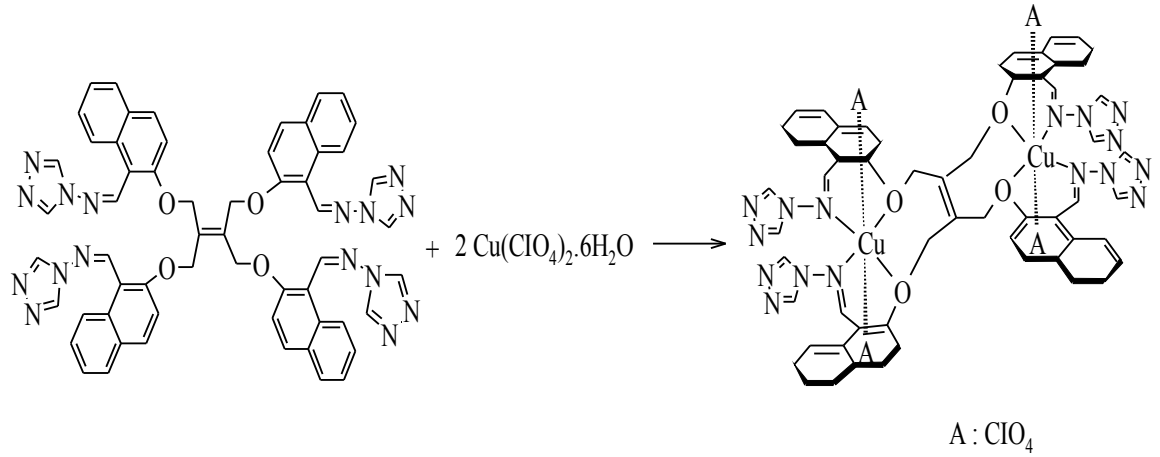
1,2,4-Triazol-{{(1E)-[2-({4-({1-[(E)-(1,2,4-triazolimino)metil]-2 naftil}okso)-2,3-bis [({1-[(E)-(1,2,4-triazolimino) metil]-2-naftil}oksi )metil] büt-2-en-1-il}oksi)-1-naftil] metilen} amin (*L*<sup>3</sup>) (0.2 g; 0.194 mmol) 6 ml DMSO'daki sıcak çözeltilisine Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, (0.1422 g, 0.389 mmol)'nın 6 ml DMSO' daki çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 8 saat süre ile kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımına yavaş yavaş sıcak saf su ilavesi yapıldı, çökmenin başladığı anda su ilavesi kesildi. Karışım bir süre oluşan kahverengi çökeleğin olgunlaşması için bekletildi, çöken madde süzüldü ve sırasıyla etil alkol, dietil eterle yıkandı. Daha sonra vakum altında CaCl<sub>2</sub> üzerinde desikatörde kurutuldu. E.n: 261°C, Verim %66.



Şekil 51. [Ni<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] (2b) sentez reaksiyonu ve önerilen yapısı.

### 2.3.1.1.3. Cu<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>],(2c) Kompleksinin Sentezi

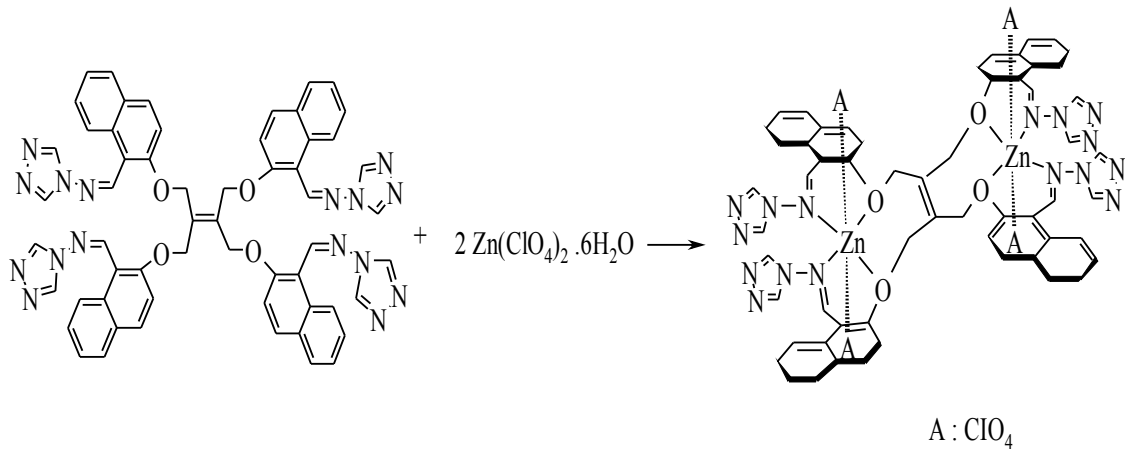
1,2,4-Triazol-{{(1E)-[2-({4-({1-[(E)-(1,2,4-triazolimino)metil]-2naftil}okso)-2,3-bis [({1-[(E)-(1,2,4-triazolimino) metil]-2-naftil}oksi )metil] büt-2-en-1-il}oksi)-1-naftil] metilen} amin (*L*<sup>3</sup>) (0.2 g; 0.194 mmol) 6 ml DMSO'daki sıcak çözeltilisine Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, (0.1441 g, 0.389 mmol)'nın 6 ml DMSO' daki çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 8 saat süre ile kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımına yavaş yavaş sıcak saf su ilavesi yapıldı, çökmenin başladığı anda su ilavesi kesildi. Karışım bir süre oluşan koyu yeşil çökeleğin olgunlaşması için bekletildi, çöken madde süzüldü ve sırasıyla etil alkol, dietil eterle yıkandı. Daha sonra vakum altında CaCl<sub>2</sub> üzerinde desikatörde kurutuldu. E.n: 215°C, Verim %67.



Şekil 52. [Cu<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] (**2c**) sentez reaksiyonu ve önerilen yapısı.

#### 2.3.1.1.4 Zn<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, (**2d**) Kompleksinin Sentezi

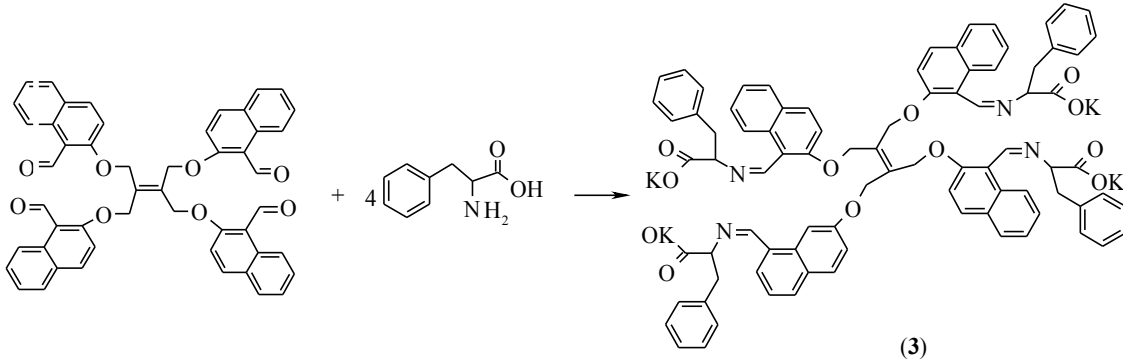
1,2,4-Triazol-{{(1E)-[2-({4-({1-[(E)-(1,2,4-triazolimino) metil]-2-naftil}okso)-2,3-bis [({1-[(E)-(1,2,4-triazolimino) metil]-2-naftil}oksi )metil] büt-2-en-1-il}oksi)-1-naftil] metilen} amin (*L*<sup>3</sup>) (0.2 g; 0.194 mmol) 6 ml DMSO'daki sıcak çözeltisine Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, (0.1449 g, 0.389 mmol)'nın 6 ml DMSO' daki çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 8 saat süre ile kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımına yavaş yavaş sıcak saf su ilavesi yapıldı, çökmenin başladığı anda su ilavesi kesildi. Karışım bir süre oluşan açık sarı çökeleğin olgunlaşması için bekletildi, çöken madde süzüldü ve sırasıyla etil alkol, dietil eterle yıkandı. Daha sonra vakum altında CaCl<sub>2</sub> üzerinde desikatörde kurutuldu. E.n: 209°C, Verim %65.



Şekil 53. [Zn<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] (**2d**)sentez reaksiyonu ve önerilen yapısı.

### 2.3.2. 3-Fenil propiyonik asit -{(1E)- [2- ({4-({1- [3-Fenil propiyonik - 2 asit imino) metil] 2naftil}okso)-2,3-bis[1-(E) [(3-Fenil propiyonik-2acid imino)-metil] 2naftil }okso ) metil] büt-2-en-1-il}okso) - naftil] metilen} amin Potasyum Tuzunun Sentezi, L<sup>2</sup>, (3)

100 ml bir balona 5,36 mmol (0,3001g) potasyum hidroksidin 15 cm<sup>3</sup> metanol çözeltisine fenilalanin (0,884 g, 5.36 mmol) ilave edilerek oda sıcaklığında karıştırıldı. Tamamen çözünme olduktan sonra 2,2'-[2,3- bis (1-foril-2-naftiloksimetil)-büt-2-en-1,4-diildioksi] bis (naftalen-1-karbaldehit (L<sup>1</sup>) (1.0238 g, 1,34 mmol) 50 cm<sup>3</sup> diklorometan daki sıcak çözeltisi reaksiyon karışımına ilave edilerek 8 gün 40 °C kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi kloroform-etanol (40:1) çözücü sistemi kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile takip edilmiştir. Reaksiyon sonunda açık sarı çöken madde süzülerek alındı ve dietiler ve petrol eteri ile yıkanarak madde desikatöre konularak kurutuldu. E.N : 192 °C. Verim : %80.



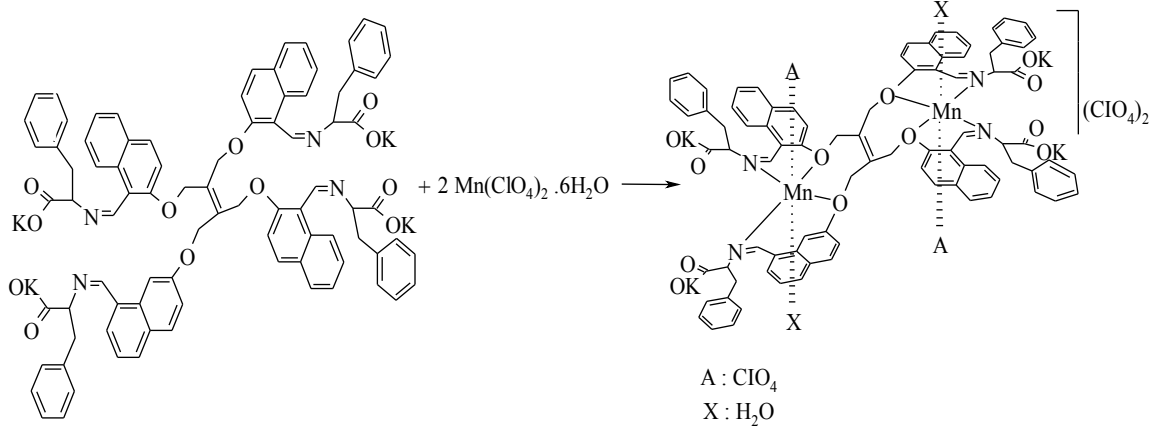
Şekil 54. L<sup>2</sup> (3) ligandının sentez reaksiyonu.

### 2.3.3. L<sup>1</sup> (2) Ligandının Metal Komplekslerinin Sentezi

#### 2.3.3.1. Mn<sub>2</sub>L<sup>2</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (3a) Kompleksinin Sentezi

3-Fenil propiyonik asit -{(1E)- [2- ({4-({1- [3-Fenil propiyonik - 2 asit imino) metil] 2naftil}okso)-2,3-bis[1-(E) [(3-Fenil propiyonik-2-acid imino)-metil] 2 naftil}okso ) metil] büt-2-en-1-il}okso) - naftil] metilen} amin potasyum tuzun (L<sup>3</sup>), (0.1505 g, 0.1 mmol) 20 mL 40 °C CH<sub>3</sub>OH'daki sıcak çözeltisine, Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0.0724 g, 0.2 mmol)'nın 10 ml CH<sub>3</sub>OH' daki çözeltisi damla damla ilave edildilerek 40 °C 'de bir gece karıştırıldı. Reaksiyon sonunda açık sarı çöken madde krozeden süzülerek sırasıyla etil alkol ve dietil

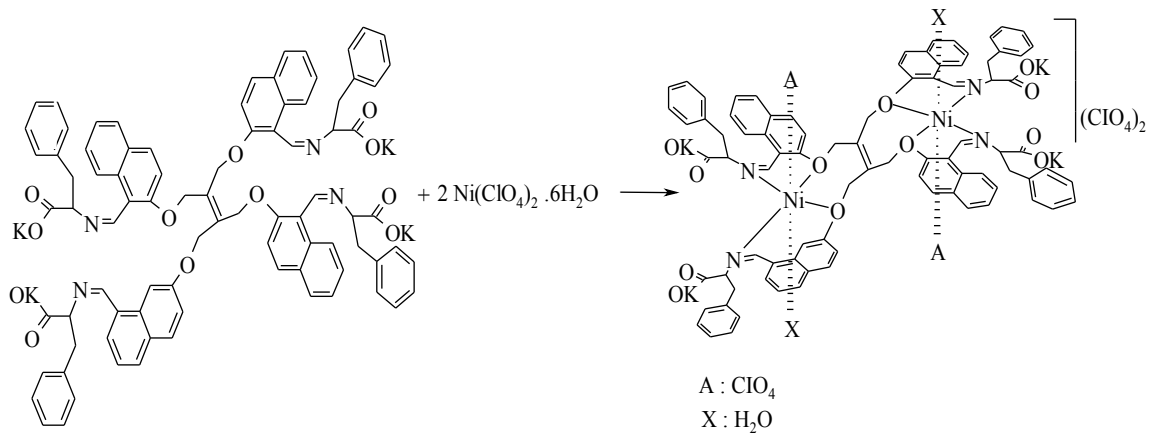
eterle yıkanarak vakum altında  $\text{CaCl}_2$  üzerinde desikatörde kurutuldu. E.n:  $205^\circ\text{C}$  Verim: %73.



Şekil 55.  $[\text{Mn}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ , (**3a**) kompleksinin sentezi ve önerilen yapısı.

### 2.3.3.2. $[\text{Ni}_2\text{L}^2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2]$ , (**3b**) Kompleksinin Sentezi

3-Fenil propiyonik asit -{(1E)- [2- ({4-({1- [3-Fenil propiyonik - 2 asit imino) metil] 2naftil}okso)-2,3-bis[1-(E) [(3-Fenil propiyonik-2-acid imino)-metil] 2 naftil}okso ) metil] büt-2-en-1-il}okso) - naftil] metilen} amin potasyum tuzun ( $\text{L}^3$ ), (0.1505 g, 0.1 mmol) 20 mL  $40^\circ\text{C}$   $\text{CH}_3\text{OH}$ 'daki sıcak çözeltisine,  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.073 g, 2 mmol)'nın 10 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ 'daki çözeltisi damla damla ilave edilerek  $40^\circ\text{C}$  de bir gece karıştırıldı. Reaksiyon sonunda açık yeşil çöken madde krozeden süzülerek sırasıyla etil alkol ve dietil eterle yıkanarak vakum altında  $\text{CaCl}_2$  üzerinde desikatörde kurutuldu. E.n:  $223^\circ\text{C}$  Verim: %65.

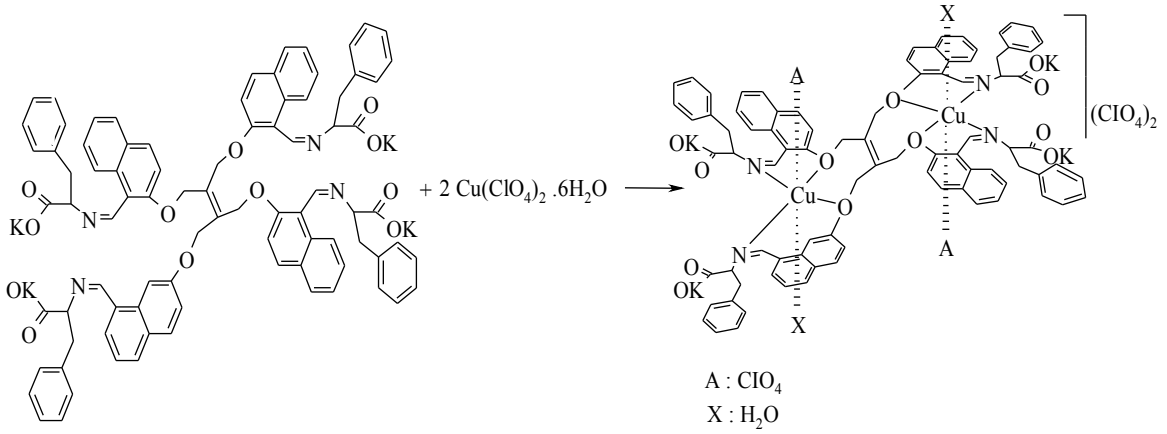


Şekil 56.  $[\text{Ni}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ , (**3b**) kompleksinin sentezi ve önerilen yapısı.



### 2.3.3.3. $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2]$ , (3c) Kompleksinin Sentezi

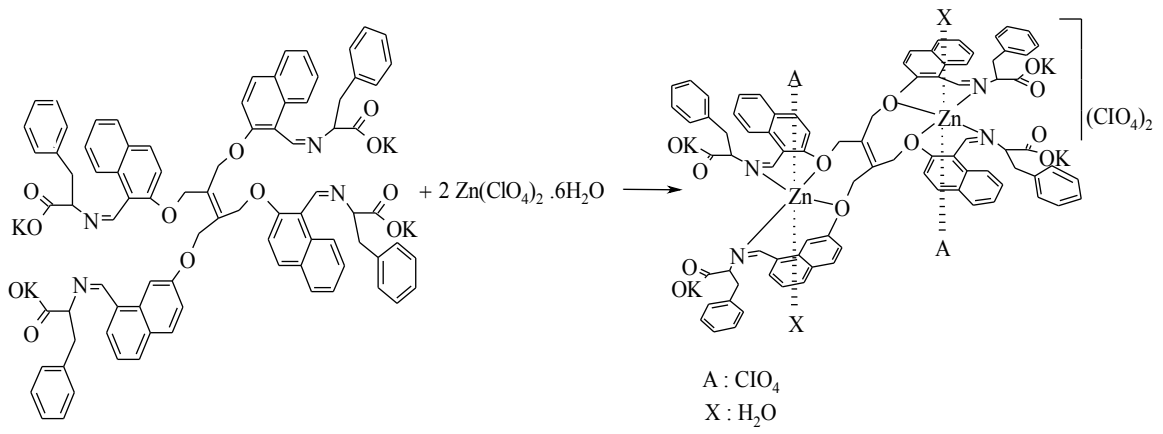
3-Fenil propiyonik asit - {(1E)- [2- ( {4-({1- [3-Fenil propiyonik - 2 asit imino) metil] 2naftil} okso)-2,3-bis[1-(E) [(3-Fenil propiyonik-2-acid imino)-metil] 2 naftil} okso ) metil] büt-2-en-1-il} okso) - naftil] metilen} amin potasyum tuzun ( $\text{L}^3$ ), (0.1505 g, 0.1mmol) 20 mL  $\text{CH}_3\text{OH}$ 'daki sıcak çözeltisine,  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.074 g, 0.2 mmol)'nın 10 ml 40 °C  $\text{CH}_3\text{OH}$ 'daki çözeltisi damla damla ilave edilerek 40 °C de bir gece karıştırıldı. Reaksiyon sonunda koyu yeşil çöken madde krozeden süzülerek sırasıyla etil alkol ve dietil eterle yıkanarak vakum altında  $\text{CaCl}_2$  üzerinde desikatörde kurutuldu. E.n: 223°C Verim: %60.



Şekil 57.  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ , (3c) kompleksinin sentezi ve önerilen yapısı.

### 2.3.3.4. $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2]$ , (3d) Kompleksinin Sentezi

3-Fenil propiyonik asit - {(1E)- [2- ( {4-({1- [3-Fenil propiyonik - 2 asit imino) metil] 2naftil} okso)-2,3-bis[1-(E) [(3-Fenil propiyonik-2-acid imino)-metil] 2 naftil} okso) metil] büt-2-en-1-il} okso) - naftil] metilen} amin potasyum tuzun ( $\text{L}^3$ ), (0.1505 g, 0.1mmol) 20 mL 40 °C  $\text{CH}_3\text{OH}$ 'daki sıcak çözeltisine,  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.0745 g, 0.2 mmol)'nın 10 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ 'daki çözeltisi damla damla ilave edilerek 40 °C de bir gece karıştırıldı. Reaksiyon sonunda açık sarı çöken madde krozeden süzülerek sırasıyla etil alkol ve dietil eterle yıkanarak vakum altında  $\text{CaCl}_2$  üzerinde desikatörde kurutuldu E.n: 232°C, Verim: %62.



Şekil 58.  $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**3d**) kompleksinin sentezi ve önerilen yapısı.

### 3. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 10 yeni madde sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, UV-vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, elementel analiz, kütle spektroskopisi, molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık verileri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spektrumları DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde kaydedilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları ATR ve KBr disk teknikleri kullanılarak alınmış ve analiz için karakteristik titreşim frekansları değerlendirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları ESI (electron spray ionization) tekniği kullanılarak alınmıştır. Sentezlenen ligant ve komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan analitik veriler Tablo 8-11' de verilmiştir.

Tablo 8. Schiff bazı ligandlarının DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsündeki NMR verileri (ppm)

<sup>1</sup> H NMR L <sup>2</sup> (3)	<sup>1</sup> H NMR L <sup>1</sup> (2)	<sup>1</sup> H NMR L <sup>1</sup> (2d)	<sup>13</sup> C NMR L <sup>1</sup> (1)
2.92 d. (Ph-CH <sub>2</sub> , 8H)	9.064 s. (-HC=N, 4H)	5.235, 5.45 (-OCH <sub>2</sub> -,	C-1 135.32
4.074 t. (Ph-CH, 4H)	8.772, 8.736 d. (-HC=N, 8H)		C-2 66.12
5.342 s. (O-CH <sub>2</sub> , 8H)	8H, triazole, Ar-H,4H)	7.849-7.401 m. (Ar-	C-3 154.30
7.775, 7.018 m. (Ar,	7.914, 7.864 d. (Ar, 4H,)	20H)	C-4 113.68
40H)	7.775, 7.734 d. (Ar, 4H,)	7.896 s. (HC=N, 2H)	C-5 135.35
8.551 s. (-HC=N, 4H)	7.647, 7.602 d. (Ar, 4H,)	8.178 s. (HC=N, 2H)	C-6 130.97
9.098 d. (Ar, 4H)	7.571, 7.538, 7.496 t.	8.756-8.719 d. (Het.	C-7 129.17
	(Ar, 4H)	8H)	C-8 123.80
	7.451, 7.417, 7.378 t.	8.947 s. (Ar-H)	C-9 125.49
	(Ar, 4H)	9.009 s. (Ar-H)	C-10 128.71
	5.45 s (O-CH <sub>2</sub> -, 8H	9.041 s. (Ar-2H)	C-11 138.96
			C-12 112.77
			C-13 158.93
			C-14 140.65

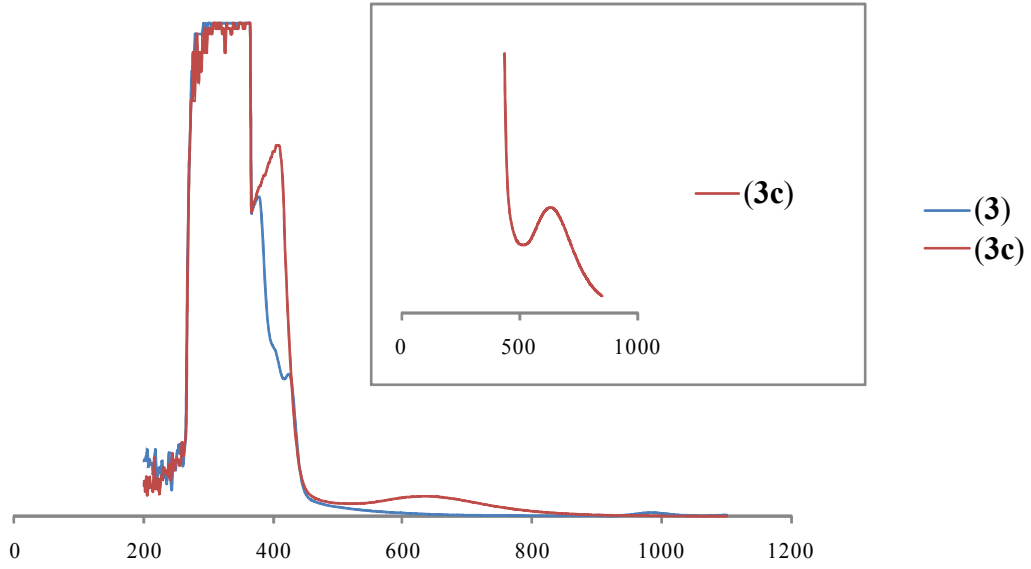
Tablo 9. Schiff bazı ligandları ve komplekslerinin elektronik geçişleri

BİLEŞİK	$\lambda_{\max}$ , nm ( $\sim M^{-1}cm^{-1}$ ) DMF de	GEÇİŞ	GEOMETRİ
L <sup>1</sup> ( <b>2</b> )	389 (1928.62) 359(2757.04), 314(2715.85), 288(2436.51), 275(2292.4), 226(251.89) 206(293.75)	$\pi \rightarrow \pi^*$	-
[Mn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ], ( <b>2a</b> )	842(44.78) 396(3009.36) 358(4143.09), 273(3731.34), 215(879.3), 200(907.8)	d-d LMCT (n $\rightarrow$ $\pi^*$ ) $\pi \rightarrow \pi^*$	Oktahedral
[Ni <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ], ( <b>2b</b> )	400(2944.34) 359(3934.74), 296(3535.51), 275(3628.6), 255(936.7), 240(840.69), 227(829.27), 203(886.756)	LMCT (n $\rightarrow$ $\pi^*$ ) $\pi \rightarrow \pi^*$	Oktahedral
[Cu <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ], ( <b>2c</b> )	853(81.13) 398(2975.56) 359(3973.61), 314(3693.06), 275(3670.58),255(900.26), 213(866.08)	d-d LMCT (n $\rightarrow$ $\pi^*$ ) $\pi \rightarrow \pi^*$	Oktahedral
[Zn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ], ( <b>2d</b> )	398 (2687.38) 359(3749.54), 313(3616.88), 287(3438.78), 275(3522.3), 256(905.38), 243(832.1)	LMCT (n $\rightarrow$ $\pi^*$ ) $\pi \rightarrow \pi^*$	Oktahedral
L <sup>2</sup> , ( <b>3</b> )	366(2536.64), 305(4038.18), 243(218.78)	$\pi \rightarrow \pi^*$	-

Tablo 9'un devamı

[Mn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , ( <b>3a</b> )	912(12.44), 485(220.73)	d-d	Oktahedral
	406 (1629.02),	LMCT (n → π*)	
	366(2597.93), 337(3899.5),	π → π*	
	305(3944.04), 248(358.55), 209(273.58)		
[Ni <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , ( <b>3b</b> )	777(7.22), 734(7.22)	d-d	Oktahedral
	418(2795.67), 412(3235.29)	LMCT (n → π*)	
	366(2623.3), 286(4038.18)	π → π*	
[Cu <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , ( <b>3c</b> )	631(172.34)	d-d	Oktahedral
	357(4127.97), 347(4127.97)	LMCT (n → π*)	
	317(4128), 307(4127.97),	π → π*	
	281(4054.92), 244(535.75)		
[Zn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , ( <b>3d</b> )	400(2628.75)	LMCT (n →	Oktahedral
	348(4136.50),	π*)	
	314(4136.50),	π → π*	
	307(4136.50),		
	276(3735.26)		

---



Şekil 59. L<sup>2</sup> ligandı (3) ve Cu (3c) kompleksinin UV spekturumu

Tablo 10. Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel özellikleri

BİLEŞİK	Renk	% Verim	E.N (°C)	[M+]	$\mu_{\text{eff}}$	$\Delta f$	%BİLEŞİM HESAPLANAN (BULUNAN)					
							C	H	N	O	K	M
L <sup>1</sup> C <sub>58</sub> H <sub>44</sub> N <sub>16</sub> O <sub>4</sub> [Cu <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]	Sarı	70	166	1051 <sup>a</sup>	-	-	83.4 (83)	5.3 (5)	5.3 (5.5)	-	-	-
Y <sub>58</sub> H <sub>44</sub> N <sub>16</sub> O <sub>20</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> [Ni <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]	Koyu yeşil	67	215	1577 <sup>b</sup>	3.1	26.76	55.9 (56.1)	3.4 (3.6)	3.4 (3.6)	-	-	8.0 (7.7)
C <sub>58</sub> H <sub>44</sub> N <sub>16</sub> O <sub>12</sub> Cl <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> [Zn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]	Kahverengi	66	261	1541	1.95	38.79	56.2 (56.5)	3.6 (3.8)	3.6 (3.3)	-	-	7.4 (7.6)
C <sub>58</sub> H <sub>44</sub> N <sub>16</sub> O <sub>12</sub> Cl <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub> [Mn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]	Açık sarı	65	209	1542 <sup>c</sup>	Dia	21.44	55.8 (56.1)	3.5 (3.2)	3.5 (3.8)	-	-	8.2 (8.0)
C <sub>58</sub> H <sub>44</sub> N <sub>16</sub> O <sub>12</sub> Cl <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> [Mn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]	Açık kahverengi	56	220	1533.76 <sup>i</sup>	5.2	21.44	56.5 (56.9)	3.6 (3.2)	3.6 (3.8)	-	-	7.0 (6.7)
L <sup>2</sup> C <sub>86</sub> H <sub>70</sub> K <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> [Mn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Sarı	80	192	1504 <sup>d</sup>	-	-	68,59 (68,02)	4,55 (4,78)	3,72 (3,60)	12,75 (12,65)	10,39 (10,0)	-
C <sub>86</sub> H <sub>72</sub> Cl <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> K <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>30</sub> [Ni <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Açık sarı	60	223	2345 <sup>e</sup>	6,1	118	50,40 (50,2)	3,54 (3,4)	2,73 (2,6)	22,25 (23,12)	7,63 (7,57)	5,36 (5,5)
C <sub>86</sub> H <sub>72</sub> Cl <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> K <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>30</sub> [Cu <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Açık yeşil	65	228	2027 <sup>f</sup>	2,43	164	50,21 (50,9)	3,53 (3,4)	2,72 (2,67)	23,33 (22,53)	7,60 (7,65)	5,71 (5,70)
C <sub>86</sub> H <sub>72</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> K <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>30</sub> [Zn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Koyu yeşil	73	205	2023 <sup>g</sup>	2,7	206	49,98 (50,35)	3,51 (3,71)	2,71 (2,67)	23,22 (23,15)	7,57 (7,47)	6,15 (6,1)
C <sub>86</sub> H <sub>72</sub> Cl <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub> K <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>30</sub>	Açık sarı	62	232	1723 <sup>h</sup>	Dia.	120	49,89 (50,24)	3,51 (3,4)	2,71 (2,67)	23,18 (22,9)	7,55 (7,6)	6,32 (6,4)

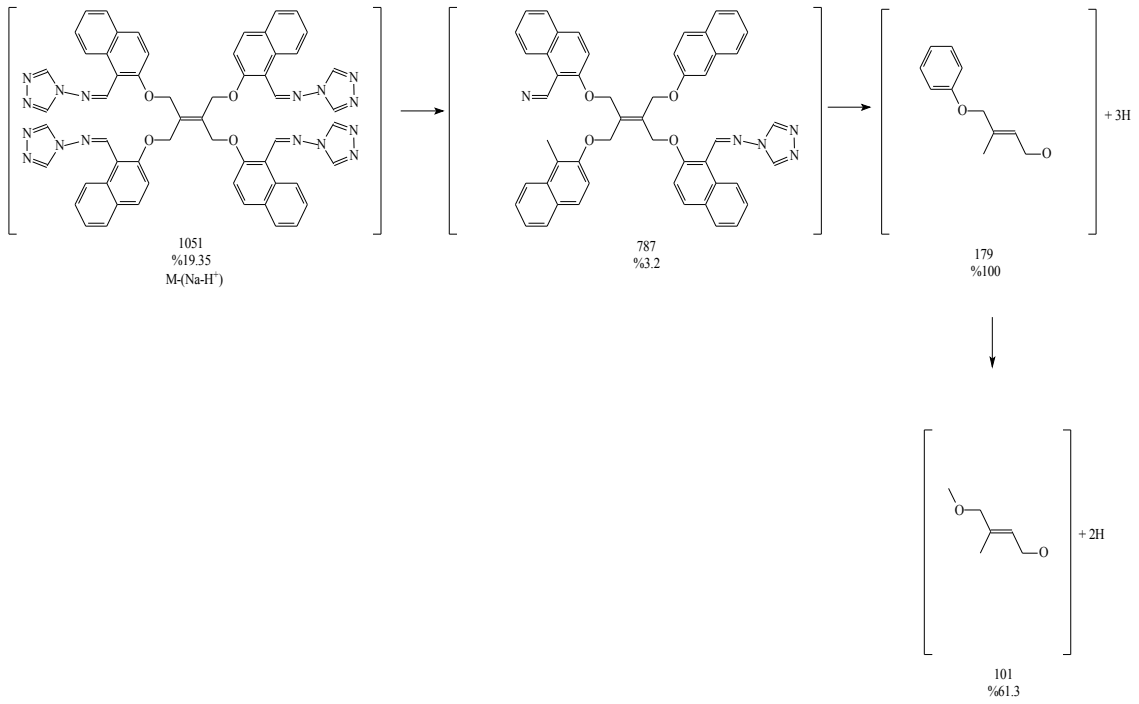
a : [M+H+Na]<sup>+</sup>, b: [M+Na-H]<sup>+</sup>, c: [M+ 2H-H<sub>2</sub>O] d: M-H, e: [M+4Py-(H<sub>2</sub>O+H)], f: [M-2H<sub>2</sub>O+6H], g: [M-7H-2H<sub>2</sub>O], h: [M-(2 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>+2OK<sup>+</sup>+4H)], i: [M-H], Dia: Diamanyetik, Molar iletkenlik ölçümleri DMF çözücüsünde yaklaşık 10<sup>-3</sup> M konsantrasyondaki çözeltilerde kaydedilmiştir. Değerler (Ω<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>) birimindedir.

Tablo 11. Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR bandları (cm<sup>-1</sup>)

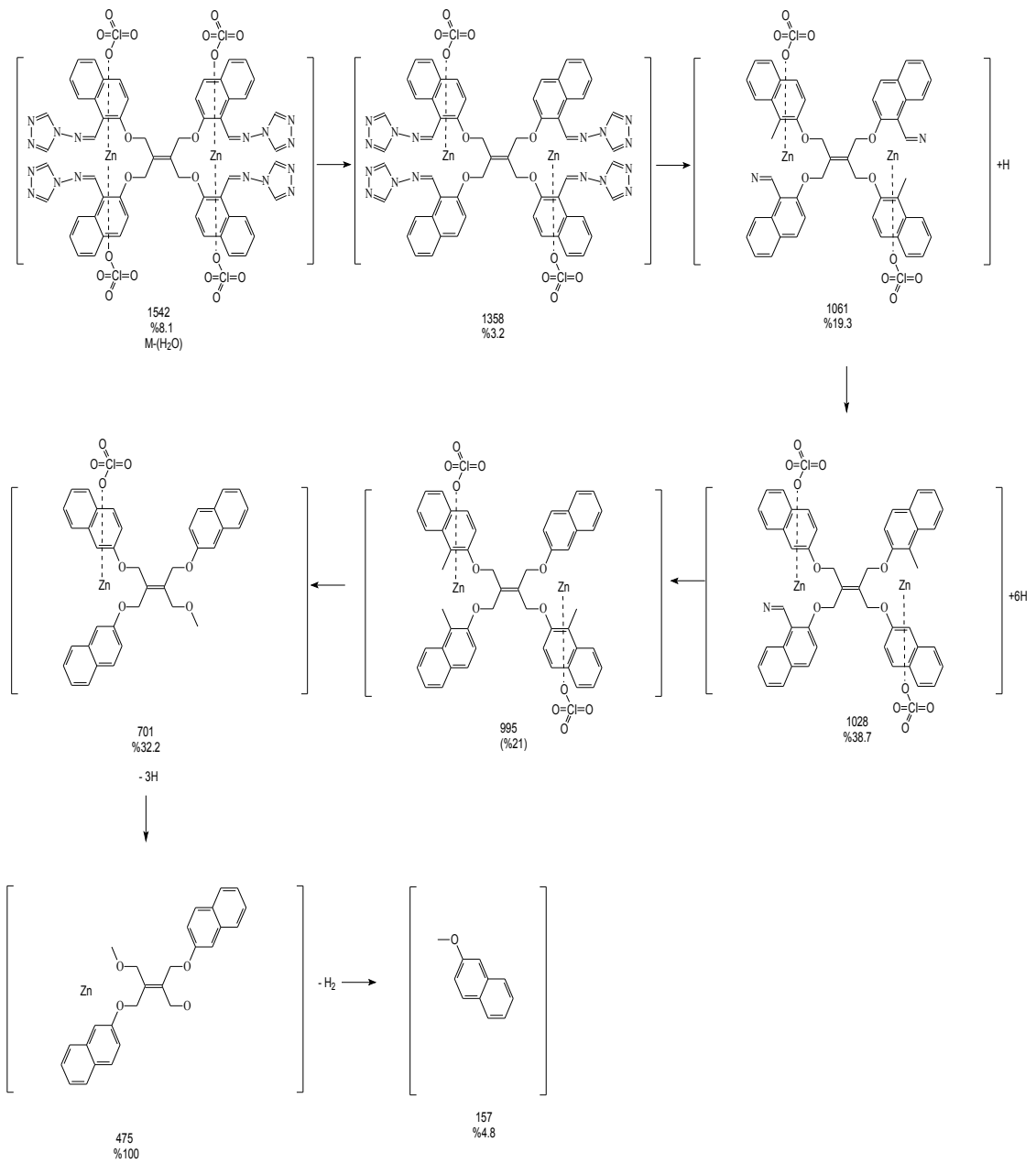
BİLEŞİK	v(OH)	v(CH=N)	v <sub>asimetrik</sub> (COO <sup>-</sup> )	v(C=C)	v <sub>simetrik</sub> (COO <sup>-</sup> )	v(C-O)	Mono subst. ph	v(ClO <sub>4</sub> )	v(M-O)	v(M-N)
L <sup>1</sup>	3413	*		1589	-	1237,12	-	-	-	-
[Mn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]	-	*	-	1589	-	1237	-	1083, 625	546	474
[Ni <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]	-	*	-	1590	-	1235	-	1084, 623	547	474
[Cu <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]	-	*	-	1590	-	1237	-	1083, 623	545	397
[Zn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]	-	*	-	1589	-	1236	-	1084, 625	547	473
L <sup>2</sup>	3429	1635	1737	1621,1590,	1382	1235,1218	699,744	-	-	-
[Mn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3430	*	1739	1621,1591,	1385	1230,1212	697,748	1083, 631	575	470
[Ni <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3430	*	1737	1621,1591,	1390	1231,1215	703,750	1088, 630	561	426
[Cu <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3436	1638	1737	1620,1590,	1363	1237 1215	700,749	1092, 626	576	462
[Zn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3436	*	1738	1623,1591	1366	1226,1215	705,75	1089, 632	569	489

\* ; (C=C)<sub>aromatik</sub> titreşimi bölgesinde bulunduğundan imin (C=N) titreşimlerinden kaynaklanan sinyali tam olarak tanımlayabilmek mümkün olmamaktadır.

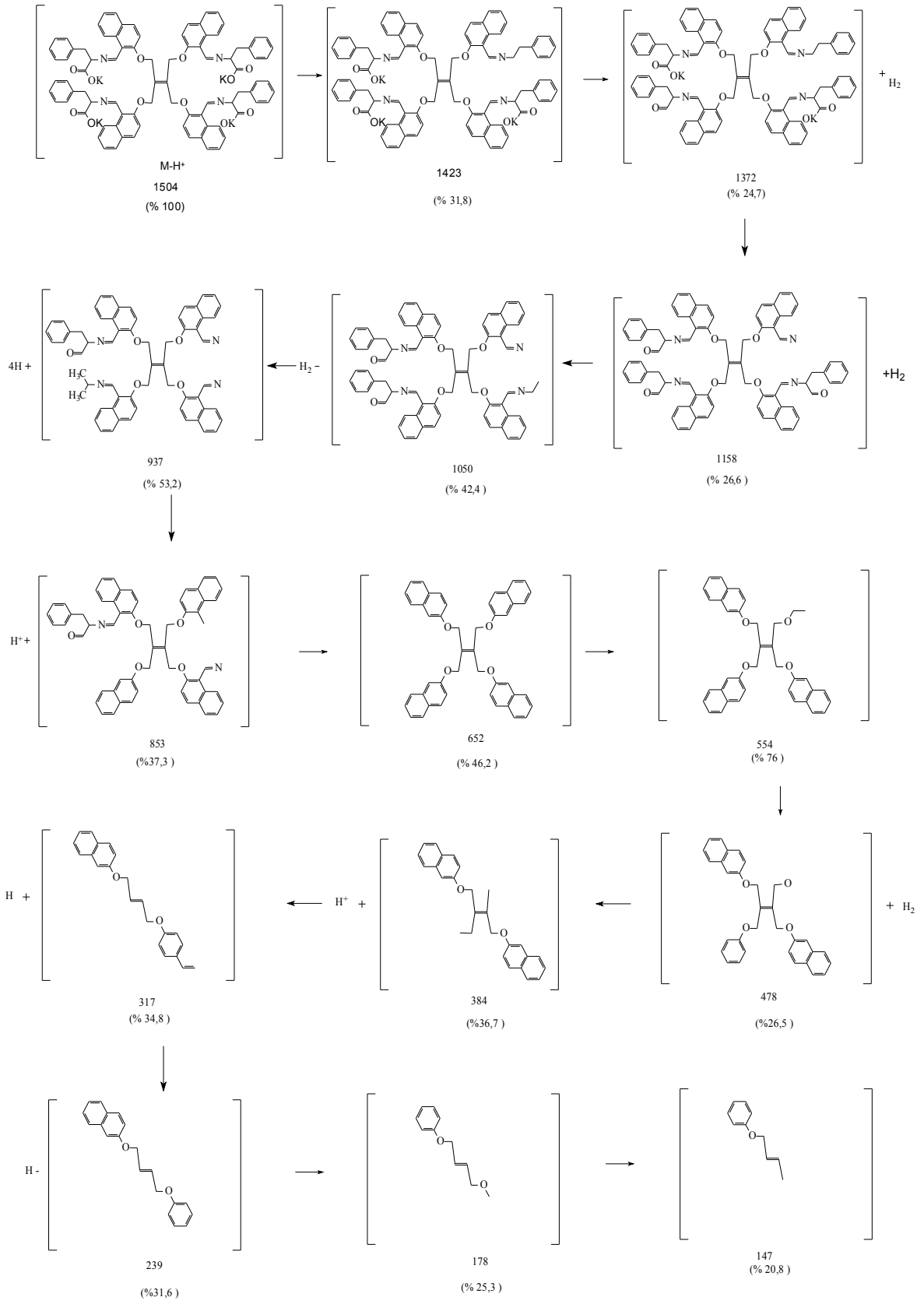




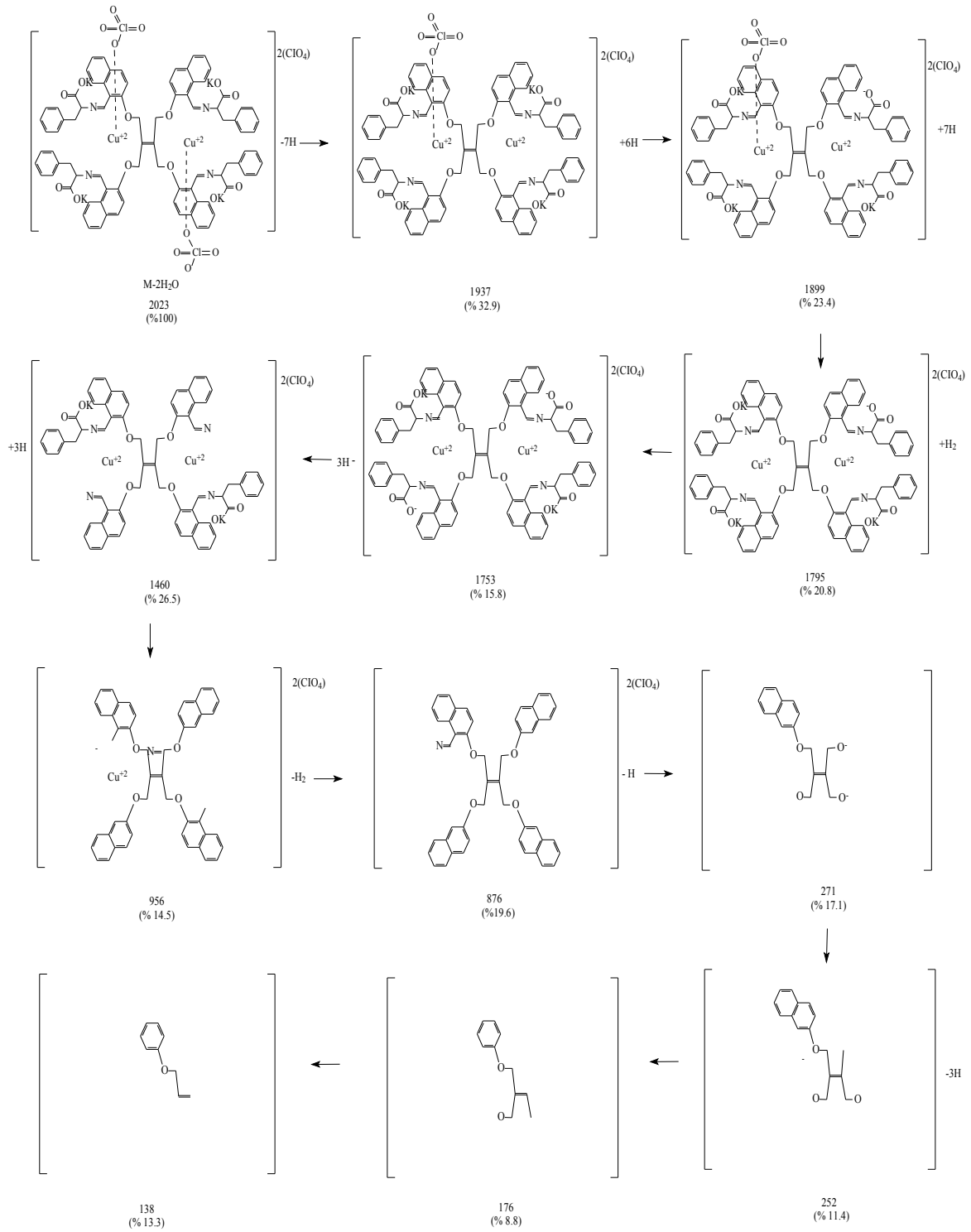
Şekil 60.  $L^1$  ligandı, (2) şematik kütle fragmentasyonu



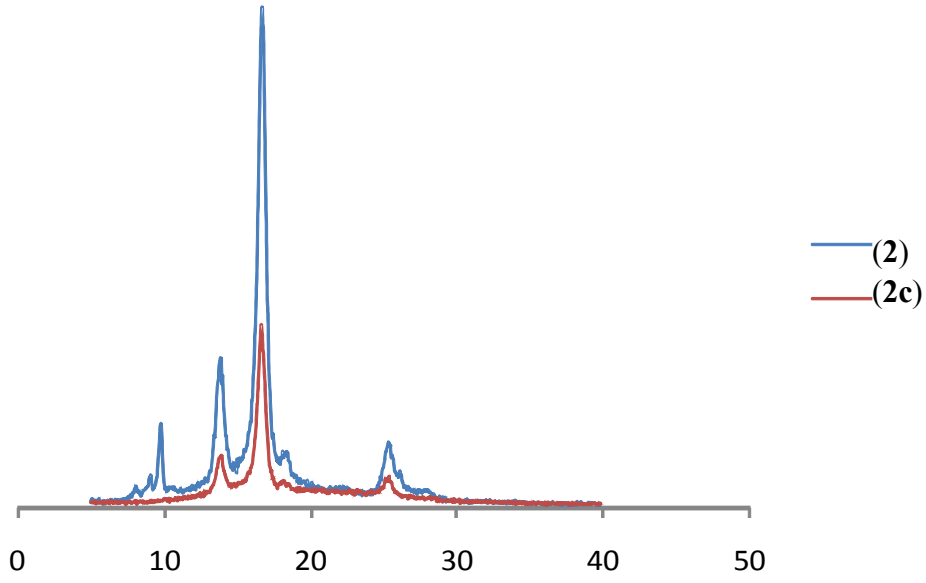
Şekil 61.  $[Zn_2L^1ClO_4]_4$  kompleksinin, (**2d**) şematik kütle fragmentasyonu



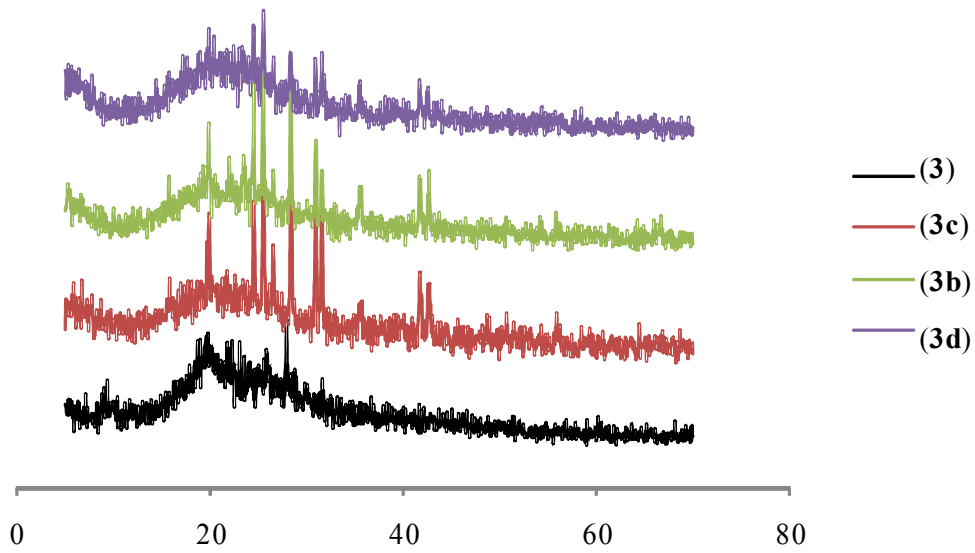
Şekil 62.  $L^2$  ligandının (3) şematik kütle fragmentasyonu



Şekil63.  $[Cu_2L^2(ClO_4)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$  kompleksinin, (3c) şematik kütle fragmentasyonu



Şekil 64.  $L^1$  ligandı (2) ve Cu(II) kompleksinin (2c) XRD spekturumu



Şekil 65.  $L^2$  ligandı (3) ve komplekslerinin (3b-3d) XRD spekturumu

#### 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Heterosiklik ve aminoasit türevi makroasiklik Schiff bazları ve komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri Tablo 10 da verilmiştir. Heterosiklik türevi Schiff bazı ligandı (2) ve kompleksler DMF, DMSO gibi polar organik çözücülerde çözünmektedir.

Fenil alanin türevi Schiff bazı ligandı (3) ise metanol, DMF, DMSO gibi polar organik çözücülerde çözünmesine karşın su ve yaygın organik çözücülerde çözünmemektedir. Kompleksleri ise oldukça polar DMF ve DMSO da çözünmekte, su ve yaygın organik çözücülerde çözünmemektedir. Schiff bazı ligandlarının ve komplekslerinin molar iletkenlikleri bileşiklerin elektrolit doğasını göstermektedir (Tablo 10).

Heterosiklik türevi Schiff bazı (2), 4-amino-1,2,4-triazol'ün tetraaftaldehit ile çözücüsüz ortamda kuru kuruya 4:1 mol oranda kondenzasyonu sonucunda elde edilmiştir. Amino asit türevi Schiff bazı (3) ise, fenilalaninin tetraaftaldehit ile diklormetan-metanol (3:1) ortamında 4:1 mol oranda kondenzasyonu sonucunda elde edilmiştir. Schiff bazları ve komplekslerinin yapıları elementel analiz, <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR, XRD, Uv-vis, IR and kütle spektrumu, manyetik alınganlık ve iletkenlik verileri ile aydınlatılmıştır. Ligandlarının önerilen yapısında karboksil fonksiyonel grubuna ilaveten bis-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donor merkezi bulunmaktadır. ICP, elementel analiz ve kütle analizleri birlikte incelendiğinde amino asit türevi Schiff bazı ligandı ve komplekslerinde mol başına dört potasyumun bulunması ligandın karboksil ucundan koordine olmadığını göstermektedir.

##### 4.1. IR Spektrumları ve Bağlanma Modları

Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr disk ve ATR teknikleri kullanılarak alınmıştır. L<sup>1</sup> ligandı (2)'nin IR spektrumunda karbonil gerilme titreşimine atfedilebilecek herhangi bir sinyalin gözlenmemesi amino triazolün tetraaldehite kondenzasyonunu göstermektedir. Ancak, başlangıç maddelerinin IR spektrumları ile karşılaştırıldığında azometin bandı (C=N)<sub>triazol</sub> ve (C=C)<sub>aromatic</sub> titreşimi bölgesinde bulunduğundan imin (C=N) titreşimlerinden kaynaklanan sinyali tam olarak tanımlayabilmek mümkün olmamaktadır. Ancak komplekslerin IR spektrumunda 1670 cm<sup>-1</sup>'lerde imin (C=N) titreşimlerinden kaynaklanan yeni pikler gözlenmiştir. İmin titreşimlerine ait olan sinyallerin daha yüksek frekanslara kayması, ligandın azometin azotu üzerinden metale koordinasyonunu

göstermektedir. L<sup>1</sup> ligandının (2) IR spektrumu 1238-1207 cm<sup>-1</sup> de keskin dubletler göstermekte ve bunlar eterik C-O titreşim modlarına karşılık gelmektedir. Bu bandların, komplekslerde için 1240-1214 cm<sup>-1</sup> aralığında yüksek/düşük frekanslara kaydığı gözlenmektedir ve bu durum eterik oksijenler üzerinden metal atomuna koordinasyonu göstermektedir. Perklorat tuzlarının (2a-2d), antisimetrik gerilmelerden ötürü gösterdikleri ~1085 cm<sup>-1</sup> merkezli triplet (v<sub>3</sub> modu) ya da geniş bir banda ilaveten 624 cm<sup>-1</sup> dolaylarında koordine perklorat iyonunu gösteren düşük enerjili bir bant daha göstermektedir (Tablo-11).

Schiff bazı (3)' ün IR spektrumunda karbonil gerilme titreşimine atfedilebilecek herhangi bir sinyalin gözlenmemesi ve 1635 cm<sup>-1</sup>'de imin (C=N) titreşimlerine atfedilen yeni bir sinyalin gözlenmesi tetraaldehit (1)'in fenil alanine kondenzasyonunu göstermektedir. Amino asit türevi bileşiklerin IR spektrumunda karboksil grubuna ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri çok karakteristiktir. Elde edilen aminoasit türevi Schiff bazının (3) IR spektrumunda 1736 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen orta şiddetteki sinyaller karboksil grubunun asimetric gerilmelerine, 1382 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen sinyaller ise simetrik gerilmelere yorumlanmıştır. Ayrıca ligandın yapısında bulunan o-fenil grubuna ait yeni ve karakteristik titreşimler 700, 745 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Ligandın IR spektrumunda 1635 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen imin (C=N) titreşimlerinin Mn(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin IR spektrumunda yoğun aromatik (C=C) titreşimlerinin olduğu düşük frekans bölgesine kayması nedeniyle tam olarak ayırt edilememektedir. Cu(II) kompleksinin IR spektrumunda ise imin (C=N) titreşimlerinin daha yüksek frekansa kaydığı gözlenmektedir (Tablo 10). Ligandın (3) IR spektrumunda 1215, 1235 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen keskin dubletler eterik C-O titreşim modlarına karşılık gelmektedir ve bu sinyallerin komplekslerin spektrumunda aşağı/yukarı frekanslara kaydığı gözlenmektedir. Kompleksin spektrumunda eterik C-O ve imin (C=N) titreşimlerinde gözlenen kaymalar ligandın metal iyonlarına imin azot atomları ve eterik oksijen atomları üzerinden dinükleer yapıda koordinasyonunu göstermektedir. Karboksil grubunun antisimetrik gerilme titreşimlerinde herhangi bir kaymanın gözlenmemesi ve elementel, ICP ve kütle analizleri doğrultusunda ligandın yapısında bulunan potasyum iyonlarının kompleks yapıda mevcudiyetini muhafaza etmesi karboksil grubunun metale koordine olmadığını doğrulamaktadır. Perklorat tuzlarının (3a-3d) kompleksleri, antisimetrik gerilmelerden ötürü 1085 cm<sup>-1</sup> dolaylarında triplet (v<sub>3</sub> modu) ya da geniş bir bant göstermektedirler ve bu durum zayıf koordine/iyonik perklorat

iyonlarını göstermektedir.  $625\text{ cm}^{-1}$  dolaylarındaki düşük enerji bandı koordine perklorat iyonunu göstermektedir. Komplekslerin IR spektrumlarında  $3429\text{-}3436\text{ cm}^{-1}$  frekans aralığında gözlenen orta şiddetteki geniş bandlar metale bağlı su moleküllerinin O-H gerilme titreşimlerine atfedilmiştir ve önerilen yapı ile uyum içerisindedir. Ligand titreşimlerinin düşük frekans bölgesinde oluşturduğu karışıklıktan ötürü M-N ve M-O titreşim bandlarının belirlenmesinde zorluklara neden olmaktadır. Bu yüzden bu modlar öneri niteliğindedir. Daha önce yapılan gözlemlerin ışığında [47, 48]  $489\text{-}426$  ve  $561\text{-}575\text{ cm}^{-1}$  gerilme frekansları sırasıyla (M-N) ve (M-O) modlarına karşılık gelmektedir. Metal komplekslerinin oluşumu ile ilgili zayıf bantlar gözlenmiştir (Tablo 11). Kompleksin yapısında bulunan potasyum miktarı ICP cihazı ile standart yöntem kullanılarak ölçülmüştür.

#### 4.1.1. NMR Spektrumları

Sentezlenen  $L^1$  ligandının (2)  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarında tetraaldehit (1)'in NMR spektrumunda  $\delta$  10.67 ppm'de gözlenen singlet kaybolmuş 9.038 ppm'de gözlenen, azometin protonlarına ait olan ve dört protona karşılık gelen yeni bir singlet gözlenmiştir. Makroasiklik Schiff bazı  $L^1$  ligandı (2) 'nin detaylı yapısı  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu verileri ile doğrulanmıştır.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektral verileri başlangıç maddesi olan tetraaldehit (1)'in verileri ile kıyaslandığında, tetraaldehitin karbonil karbonuna ait olan ve 190.72 ppm'de gözlenen pikin kaybolduğu ve  $L^1$  için 158.93 ppm' de imin (C=N) karbonuna ait yeni sinyaller gözlenmiştir.  $L^1$ 'in spektrumunda 140.30 ppm de gözlenen yeni bir sinyal triazol imin karbonlarına atfedilmiştir [49]. Ayrıca 162.84 ppm'de C3 karbonuna ait olan sinyalin  $L^2$ 'de 154.30 ppm'e kayması Schiff bazı oluşumunu doğrulamaktadır (Tablo 8).

(3) bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu DMSO- $d_6$  içerisinde alınmıştır ve elde edilen spektrumda tetraaldehit (1)'in NMR spektrumunda  $\delta$  10.67 ppm'de gözlenen singlet kaybolmuş 8.551 ppm'de gözlenen, azometin protonlarına ait olan ve dört protona karşılık gelen yeni bir singlet gözlenmiştir. Ayrıca 2.92 pp de bir dublet ve 4.074 ppm de bir triplet gözlenmiştir. Bu sinyaller sırası ile Ph- $\text{CH}_2$ - ve  $-\text{CH-N=C}$ - protonlarına atfedilmiştir. Diğer veriler deneysel kısımda gösterilmiştir ve yapı ile uyum içerisindedir (Tablo 8).



#### 4.1.2. Elektronik Spektrumlar ve Manyetik Momentler

Ligand ve komplekslerin UV-vis spektrumları DMF içerisinde alınmıştır. Elde edilen spektrumlarda üç farklı bölge tespit edilmiştir.  $L^1$  ligandı (**2**) 'nin spektrumunda 389 nm de orta derecede şiddetli ve 359-206 nm aralığında şiddetli soğurma bantları gözlenmiştir. Düşük enerji seviyelerinde gözlenen geçişler azometin grubunun  $n-\pi^*$  geçişlerine yorumlanmıştır. Daha yüksek enerji seviyelerindeki bantlar  $\pi-\pi^*$  geçişleridir. Soğurma bantlarının kompleks oluşumları ile birlikte daha yüksek dalga boylarına kaydıkları gözlemlenmiştir. Mn(II) kompleksi (**2a**) 842 nm de bir d-d geçişi içermektedir. Mn(II) iyonu başına hesap edilen manyetik moment değerleri (5.2 BM) yüksek spin oktahedral geometiyi desteklemektedir. Bütün geçişler Tablo 9 ' da verilmiştir. Ni(II) kompleksinin (**2b**) spektrumunda d-d geçişi tespit edilememiştir ve bu kompleksin ölçülen manyetik momentinin 1.95 B.M olması kompleksin dinükleer doğası ile uyum içerisindeydir. Cu(II) kompleksinin (**2c**) spektrumunda 853 nm de tek bir absorbandsın gözlenmesi ve bakır başına ölçülen 3.1 BM cinsinden manyetik alınganlık kompleksin oktahedral yapısı ile uyum içerisindeydir. Zn(II) kompleksinin (**2d**) beklendiği gibi d-d geçişi içermez ve diyamanyetikdir (Tablo 9).

$L^2$  ligandı (**3**) 'nın DMF çözeltilisi elektronik spektrumu 243, 305 ve 366 nm dalga boylarında soğurma göstermektedir. Düşük enerji seviyelerinde gözlenen geçişler azometin grubunun  $n-\pi^*$  geçişlerine yorumlanmıştır. Daha yüksek enerji seviyelerindeki bantlar fenil ve naftil gruplarının  $\pi-\pi^*$  geçişleridir. Soğurma bantlarının kompleks oluşumları ile birlikte daha yüksek dalga boylarına kaydıkları gözlemlenmiştir.  $L^2$  ligandı için 406-377 nm bölgesindeki kısmen şiddetli bantlar  $n-\pi^*$  geçişlerine atfedildi. Bu kayma Schiff bazı ligandındaki azot atomunun ortaklanmamış elektron çiftinin metal iyonuna verildiğini göstermektedir ( $M \leftarrow N$ ). Dinükleer Mn(II) (**3a**) komplekslerinin elektronik spektrumunda 485 ve 912 nm'de iki d-d geçişi gözlenmiş, oktahedral düzenlenmeye sahip Mn(II) kompleksinin spektrumunda beklenen üçüncü geçiş yoğun LMCT ve  $\pi-\pi^*$  geçişlerinin altında kaldığından yeri tam olarak belirlenememiştir. **3a** kompleksi için gözlemlenen 6.1 BM değerleri yüksek spinli oktahedral mangan geometrisi ile uyum içerisindeydir [50]. Oktahedral Ni(II) kompleksi (**3b**) 'nin elektronik spektrumunda karakteristik olarak üç geçiş gözlenir. Dinükleer Ni(II) kompleksi (**3b**) için 418, 734 ve 777 nm gözlenen düşük yoğunluklu absorpsiyon bantları kompleksin önerilen geometrisini desteklemektedir. (**3b**) kompleksi için Ni(II) iyonu başına hesap edilen manyetik moment değerleri (2.43 BM) yüksek spin oktahedral geometiyi desteklemektedir. Dinükleer Cu(II)

kompleksi (**3c**) 'nin elektronik spektrumu DMF çözültisi halinde kaydedildi. (**3c**) kompleksi için elektronik spektrum 631 nm' de geniş bir absorbands göstermektedir (Şekil 60). Bandın yeri tipik oktahedral düzenlenmedeki Cu(II) iyonunun d-d geçişlerini göstermektedir [51, 52]. (**3c**) kompleksinin oda sıcaklığında ölçülen manyetik moment değeri Cu(II) iyonları arasındaki ferromanyetik etkileşimi göstermektedir ve Cu(II) iyonlarının önerilen geometrisi ile uyum içerisindedir. Zn(II) kompleksinin (**3d**) Uv/vis spektrumu DMF çözültisi halinde alınmıştır ve 400, 348–276 nm de olmak üzere iki farklı bölgede soğurma yapmaktadır. Bu soğurma bantları sırasıyla Zn-L yük transfer geçişleri ve ligand içi geçişlere atfedilmişlerdir (Tablo 9).

#### 4.1.3. DSC ve XRD

İlave bilgi elde edebilmek için liganların ve komplekslerin toz örnekleri üzerinde XRD analizleri yapılmıştır. L<sup>1</sup> ligandı (**2**) ve onun Cu(II) kompleksinin (**2c**) toz örneklerinden elde edilen difraktogram (Şekil 65) de gösterilmiştir. Elde edilen difraktogram ligand ve Cu(II) kompleksinin kristalin doğasını göstermektedir. Cu(II) kompleksi (**2c**)'de liganda göre farklılıkların gözlenmesi metalin yapıya bağladığını desteklemektedir (Şekil 65). Mn(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin XRD analizinde herhangi bir sinyal elde edilememesi bu komplekslerin amorf yapılarını göstermektedir.

Ayrıca L<sup>1</sup> ligandı, bis-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donör atomları üzerinden metale dinükleer yapıda koordine olabileceği gibi trizaol imin grupları üzerinden metale koordine olarak polimerik yapıda kompleks oluşturma potansiyeline de sahiptir. Bu durum göz önüne alınarak komplekslerin DSC analizleri yapılmıştır ve polimerik kompleksler için karakteristik olan camsız geçiş gözlenmemiştir. Bu gözlem komplekslerin önerilen dinükleer yapısı ile uyum içerisindedir. Mn, Ni, Cu ve Zn kompleksleri için alınan termogramlar (-40°C ile 400°C sıcaklık aralığında) bu komplekslerin termal bozunma sıcaklıklarının sırası ile 254, 274, 256 ve 242 °C olduğunu göstermektedir. Buna göre komplekslerin termal kararlılığı Ni>Cu>Mn>Zn olmaktadır.

L<sup>2</sup> (**3**) ligandı ve komplekslerinden elde edilen difraktogramlar Şekil 66 'da gösterilmiştir. Difraktogram, L<sup>1</sup> ligandı ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin kristalin doğasını göstermektedir. Kompleksler için elde edilen difraktogramlarda liganda göre farklılıkların gözlenmesi metalin yapıya bağladığını desteklemektedir. Dinükleer yapıdaki Mn(II) kompleksi (**3a**) 'nın XRD analizinde herhangi bir sinyal elde edilememesi bu kompleksin amorf yapısını göstermektedir.

#### 4.1.4. Molar İletkenlik

Molar iletkenlik verileri ( $\Lambda_m$ ) 25°C de komplekslerin  $10^{-3}$  M DMF çözeltileri kullanılarak ölçülmüştür. Kompleksler (**2a-2d**) için  $21-39 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  aralığında okunan düşük iletkenlikler komplekslerin elektrolit olmayan doğasını ve buna bağlı olarak perklorat iyonlarının metale koordinasyonunu göstermektedir [53]. Bu durum IR spektral verileri ile uyum içerisinde (Tablo 10).

Potasyum tuzu halinde hazırlanan amino asit türevi Schiff bazı (**3**) 'ün molar iletkenliği  $78 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  olarak ölçülmüştür. 1:4 tipi bir elektrolit yapısında bulunan potasyum tuzu için okunan bu düşük değer, potasyum ile karboksilat oksijeni arasındaki bağın kovalent karakter yüzdesinin fazla olması ile açıklanabilir. İmin azotu üzerinden metale koordinasyon ile kovalent karakterin daha da artması beklenir. Böylece komplekslerde  $118-206 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  arasında okunan molar iletkenlik değerlerinin 1:2 elektrolit tipine uygun olacağı düşünülmektedir (Tablo 10) [54].

#### 4.1.5. Kütle Spektrumları, ( $L^2$ )

ESI kütle spektrum analizleri;  $L^1$ , (**2**) ligandı için  $m/z$  1051 (21%) [ $M+Na-H^+$ ] ana pik gözlenmekte ve şematik fragmentasyon Şekil 61 'de verilmiştir. (**2a**) bileşiği için  $m/z$  1535 (%21.2) [ $M-H$ ],  $m/z$  1440 (14.2%) [ $M-2H-(C_3H_3N_4)$ ],  $m/z$  1106 (10.5%) [ $M-2H-4(C_3H_3N_4+Mn)$ ] (**2b**) bileşiği için  $m/z$  1544 (32.3%) [ $M$ ],  $m/z$  1505 (39.8%) [ $M-H-Ni$ ],  $m/z$  1426 (33.5%) [ $M-H-2Ni$ ]. (**2c**) bileşiği için  $m/z$  1575 (8.06%) [ $M-H-Na^+$ ],  $m/z$  1330 (6.4%) [ $M+2H-(2(C_4H_5N)+CH_2+NH+Cu)$ ], (**2d**) bileşiği için  $m/z$  1542 (9.2%) [ $(M+2H-H_2O)$ ] moleküler iyon piki gözlenmekte ve şematik fragmentasyonu Şekil 62 'de verilmiştir.

Amino asit türevi ligandın potasyum tuzu, (**3**)' nun kütle spektrum (ESI) analizlerinin sonucunda;  $m/z$  1504 (100%) [ $M-H$ ]<sup>+</sup>, moleküler iyon piki gözlenmiş ve detaylı fragment analizi yapılmıştır (Şekil 63). Dinükleer Mn(II) kompleksi, (**3a**)'nın kütle spektrumu pridin çözeltili içinde alınmıştır. Elde edilen spektrumda  $m/z$  2345 (81%) [ $M+4Py-(H_2O+H)$ ]<sup>+</sup>,  $m/z$  2167 (18.3%) [ $M+2Py+4H$ ]<sup>+</sup>,  $m/z$  1666 (25.05%) [ $M-(2ClO_4^-+H_2O+2COOK+2H)$ ]<sup>+</sup> iyonlarına ait pikler önerilen yapıyı desteklemektedir. Dinükleer Ni(II) kompleksi, (**3b**)'nın kütle spektrumu diklorometan çözeltili içinde alınmıştır. Elde edilen spektrumda  $m/z$  2027 (61.4%) [ $M+6H-2H_2O$ ]<sup>+</sup>,  $m/z$  1949 (50.6%) [ $M-$

$(2\text{H}_2\text{O}+\text{OOK}+\text{H})^+$ ,  $m/z$  1796 (100%)  $[\text{M}+2\text{H}-(2\text{H}_2\text{O}+\text{K}+\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHCOOK})]^+$  iyonlarına ait pikler önerilen yapıyı desteklemektedir. Dinükleer Cu(II) kompleksi, **(3c)**'nin kütle spektrumu diklorometan çözeltisi içinde alınmıştır. Elde edilen spekturumda  $m/z$  2023 (100%)  $[\text{M}+6\text{H}-2\text{H}_2\text{O}]$  moleküler üyon piki gözlenmiş ve detaylı fragment analizi yapılmıştır (Şekil 64). Dinükleer Zn(II) kompleksi, **(3d)**'nin kütle spektrumu kloroform çözeltisi içinde alınmıştır. Elde edilen spekturumda  $m/z$  1925 (9.49%)  $[\text{M}-(2\text{OK}+2\text{H}_2\text{O}+\text{H})]$ ,  $m/z$  1723 (100%)  $[\text{M}-(2\text{ClO}_4^-+2\text{OK}^++2\text{H}_2\text{O}+4\text{H})]^+$  iyonlarına ait pikler önerilen yapıyı desteklemektedir. Bütün kütle spektrumları Schiff bazı ligandı ve komplekslerinin önerilen yapılarını desteklemektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Raman, N., Muthuraj, V., Ravichandran, S. and Kulandaisamy, A. , Synthesis, characterisation and electrochemical behaviour of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes derived from acetylacetone and p-anisidine and their antimicrobial activity, *Proc. Indian Acad. Sci.* , (2003) 115-161.
- [2] Patai, S., Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, Wiley, New York, s.238-247, 1970.
- [3] Wade, L.G., Organic Chemistry, Wiley, New York, s.818-819, 1999.
- [4] Solomons, T.W., ve Fryhle, C.B. , Organik Kimya, Literatür Yayıncılık, İstanbul, s., 2002.
- [5] Yeap, G. Y. Vd., Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of para substituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines, *Journal of Molecular Structure* , 658 (2003) 87-99.
- [6] Erturan S., Yalçın M., Cankurtaran, H., Kunt, G., XI. Kimya Kongresi, KongreÖzetleri Kitabı, (1997) 494.
- [7] C. Feri., Reaktionen der organischen Synthese, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, s.900, 1978.
- [8] Othmer, K., Encyclopedia of Chemical Technology, *Wiley* , 16 (1938) 795- 804.
- [9] Helmut, S., Metal Ions in Biological Systems, Marcel dekker Inc, New York, s.2-50 , 1976.
- [10] Metzler, C.M., Cahil, A., Metzler, D.E., Equilibriums and absorption spectra of Schiff bases., *J. Am. Chem. Soc.* , 102(19) (1980) 6075-6082.
- [11] Fessender, Ralp, J., Fessender, Joan., Organik Kimya , Güneş Yayıncılık, Ankara, s., 2001.
- [12] Greenwod, N.N., Earnshaw A., Chemistry of The Elements, Pergamon Pres, Elmford, s.1077, 1984.

- [13] Klöning, F., Muetterties, E.L., L.J., Metalloboranes. I. Metal complexes of B3, B9, B9S, B10, and B11 borane anions, *Inorganic Chemistry*, 7 (1968) 2273.
- [14] Salman, S. R., Farrant, R. D., Lindon, J.C., Carpenter, T.A., Tautomerism in 2-hydroxy-1-naphthaldehyde schiff bases in solution and the solid state investigated using <sup>13</sup>C NMR spectroscopy, *Magnetic Resonance in Chemistry*, (1993) 991-994.
- [15] Kaitner, B., Pavlonic, G., A Reinvestigation of the Quinoidal Effect in N-n-Propyl-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine, *Acta Cryst. sec. C*, 52 (1996).
- [16] Dudek, G., Holm, R.H., Spectroscopic studies of keto-enol equilibria. Part XIII. 15N-substituted imines, *J. of Chem. Soc. B*, (1971) 1356-1360.
- [17] Dudek, G.O., Dudek, E.P., Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. VII. Nitrogen-15 Substituted Schiff Bases, *J. of Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4283-4287.
- [18] Dudek, G.O., Dudek, E.P., Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. IX. N15-Substituted Anilides 1,2, *J. of Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2407-2411.
- [19] Hökelek, T., Gündüz, N., Hayvalı, Z., Kılıç, Z., Schiff Bases and Their Complexes with Metal Ions. 2-Hydroxy-N-n-propyl-1-naphthalimine (1) and Bis(2-hydroxy- O-N-n-propyl-1-naphthaliminato- N)nickel(II), *Acta Cryst. C*, 51 (1995) 880-884.
- [20] Freedman, H.H., Intramolecular H-Bonds. I. A Spectroscopic Study of the Hydrogen Bond between Hydroxyl and Nitrogen, *J. of Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2900-2905.
- [21] Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Atakol, O., Köseoğlu, F., Potentiometric investigations of intramolecular nine- and ten-membered ring hydrogen bonds observed in Schiff bases, *Analytical Chimica Acta*, 249 (1991) 427-431.
- [22] Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L., Minkin, V.I., Ligand environment and the structure of schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates, *Coord. Chem Rev.*, 126 (1993) 1-69.
- [23] Fletcher R. A., Hofstra G., Gao J., Comparative Fungitoxic and Plant Growth Regulating Properties of Triazole Derivatives, *Plant and Cell Physiology*, 27 (1986) 367-371.

[24] Todoulou O.G., Papadaki-Valiraki A., Filippatos E.C., Ikeda S., De Clercq E., Synthesis and anti-myxovirus activity of some novel N,N'-disubstituted thioureas, *Eur. J. Med. Chem.*, 29 () 127.

[25] Invidiata F.P., Simoni D., Scintu F., Pinna N., 3,6-disubstituted 1,2,4-triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazoles : Synthesis, antimicrobial and antiviral activity, *Farmaco*, 51 (1996) 659.

[26] Mohamed G.G., Sharaby C.M., Synthesis, characterization and thermal studies on metal complexes of new azo compounds derived from sulfa drugs, *Spectrochim. Acta*, A 66 (2007) 949.

[27] Singh K., Barwa M.S., Tyagi P., Eur., Synthesis and characterization of cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes with Schiff base derived from 4-amino-3-mercapto-6-methyl-5-oxo-1,2,4-triazine, *J. Med. Chem*, 42 (2007) 394.

[28] Lallan Mishra, Vishnu J. Ram and Dinesh S. Kushwaha ., Preparation and structure of cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes with 3-amino-5-( $\alpha/\beta$ )pyridyl-1, 2, 4-triazoles, 14 (1989) 384-386.

[29] Yanardağ T., Çinkonun sulu çözeltilerindeki korozyonuna organik maddelerin etkisi, Ankara Üniversitesi, s., 2004.

[30] Tümer, M., Synthesis and Spectral Characterization of Metal Complexes Containing Tetra- and Pentadentate Schiff Base Ligands, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 30 (2000) 1139-1158.

[31] Hankare, P.P., Bhoite, P.H., Battase, P.S., Garadkar K.M., Jagtap, A.H., Synthesis and Characterization of Cobalt (II), Nickel (II), Copper (II), Zinc (II), Cadmium (II), Mercury (II) complexes with 2-hydroxy imino-3-(2'-imino 4- phenylthiazolyl)-butane and 2-hydroxyimino-3-[2'imino-4-(p-tolulylthiazolyl)]-butane, *Indian J. of Chem*, 39A (2000) 1145-1149.

[32] Taylor, R., Kennard, O., Comparison of X-ray and neutron diffraction results for the N-H  $\cdots$  O=C hydrogen bond, *Acta Cryst. B*, 39 (1983) 133-138.

[33] Knoch, R., Wilk, A., Wannowius, K.J, Reinen, D., Elias, H., Spectroscopic and kinetic investigation of bis (N-alkylsalicylaldiminato) copper(II) complexes: a study on the existence of planar .dblharw. tetrahedral configuration equilibria, *Inorg. Chem*, 29 (1990) 3799-3805.

- [34] Thakkar, N.V., Patil, R.M., Synthesis of Mononuclear Metal Complexes with Some Tetradentate Schiff Base Ligands, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 30 (2000) 1159-1174.
- [35] Mondal, N., Mitra, S., Gramlich, V., Ghodsi, S. O., Abdul Malik, K.M., Synthesis, characterization and crystal structures of some four coordinated nickel(II) complexes with tridentate Schiff base ligands, *Polyhedron*, 20 (2001) 135-141.
- [36] Berkessel, A., Bolte, M., Neman, T., Seidel, L., Synthesis and X-ray Crystal Structure of the First Mononuclear Nickel(II) Alkane Thiolate Complex with a Mixed (S,N,N,O) Ligand Field, *Chem. Ber*, 129 (1996) 1183-1189.
- [37] Mondal, N., Mitra, S., Gramlich, V., Ghodsi, S. O., Abdul Malik, K.M., Synthesis, characterization and crystal structures of some four coordinated nickel(II) complexes with tridentate Schiff base ligands, *Polyhedron*, 20 (2001) 135-141
- [38] Lancaster, J. R., The Biorganic Chemistry of Nickel, VCH, New York, s.58, 1988.
- [39] Parashar, R. K., Sharma, R. C., Kumar, A., Mohan, G., Stability studies in relation to IR data of some schiff base complexes of transition metals and their biological and pharmacological studies, *Inorg. Chim. Acta*, 151 (1988), 201-208.
- [40] West, D. X., Gebremedhin, H., Butcher, R. J., Jasinski, J. P., Liberta, A. E, Structures of nickel(II) and copper(II) complexes of 2-acetylpyridine azacyclothiosemicarbazones., *Polyhedron*, 12 (1993).
- [41] Beley, M., Collin, J. P., Rupert, R., Sauvage, J. P., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by nickel cyclam<sup>2+</sup> in water: study of the factors affecting the efficiency and the selectivity of the process, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7461.
- [42] Kimura, E., Wada, S., Shionoya, M., Okazaki, Y., New Series of Multifunctionalized Nickel(II)-Cyclam (Cyclam = 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane) Complexes. Application to the Photoreduction of, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 770.
- [43] Wieghardt, K., The Active Sites in Manganese-Containing Metalloproteins and Inorganic Model Complexes, *Angew. Chem.Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1153.
- [44] Nakamura, T., Niwa, K., Usugi, S., Asada, H., Fujiwara, M., Matsushita, T., Novel dinuclear manganese(III) complexes with bi- or tridentate and bridging tetradentate Schiff base ligands: preparation, properties and catalase-like function, *Polyhedron*, 20 (2001) 191-201.



[45] Khan T.A., Hasan, S.S., Jahan N., Mohamed, A.K., Islam, K.S., Synthesis and Characterization of highly conjugated 22-membered octaazamacrocycles and their Manganese (II), Copper (II), Cobalt (II) and Zinc (II) complexes., *Indian J. of Chem.* , 39A (2000) 1090-1092.

[46] Ustabas, R., Çoruh, U., Er, M., Serbest, K., and Vázquez-López, E.M, 2,2'-[2,3-Bis(1-formyl-2-naphthyloxymethyl)but-2-ene-1,4-diyl]bis(naphthalene-1-carbaldehyde), *Acta Cryst. Sec: E* , 62 (2006).

[47] Shebl, M., Synthesis and spectroscopic studies of binuclear metal complexes of a tetradentate N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Schiff base ligand derived from 4,6-diacetylresorcinol and benzylamine, *Spectrochim. Acta A* , 70 (2008) 850.

[48] Karaoğlu, K., Baran, T., Serbest, K., Er, M., and Değirmencioğlu, İ., Two Novel Macrocyclic Schiff Bases Containing bis-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Donor Set and Their Binuclear Complexes: Synthesis, Spectroscopic and Magnetic Properties, *Journal of Molecular Structure* , 922 (2009) 39-45.

[49] Khabnadideh, Z., S., Pakshir, K., Hossaini, Z., Amiri F., Assadpour, E., *Eur. J., Med Chem*, article in press, , s., 2008.

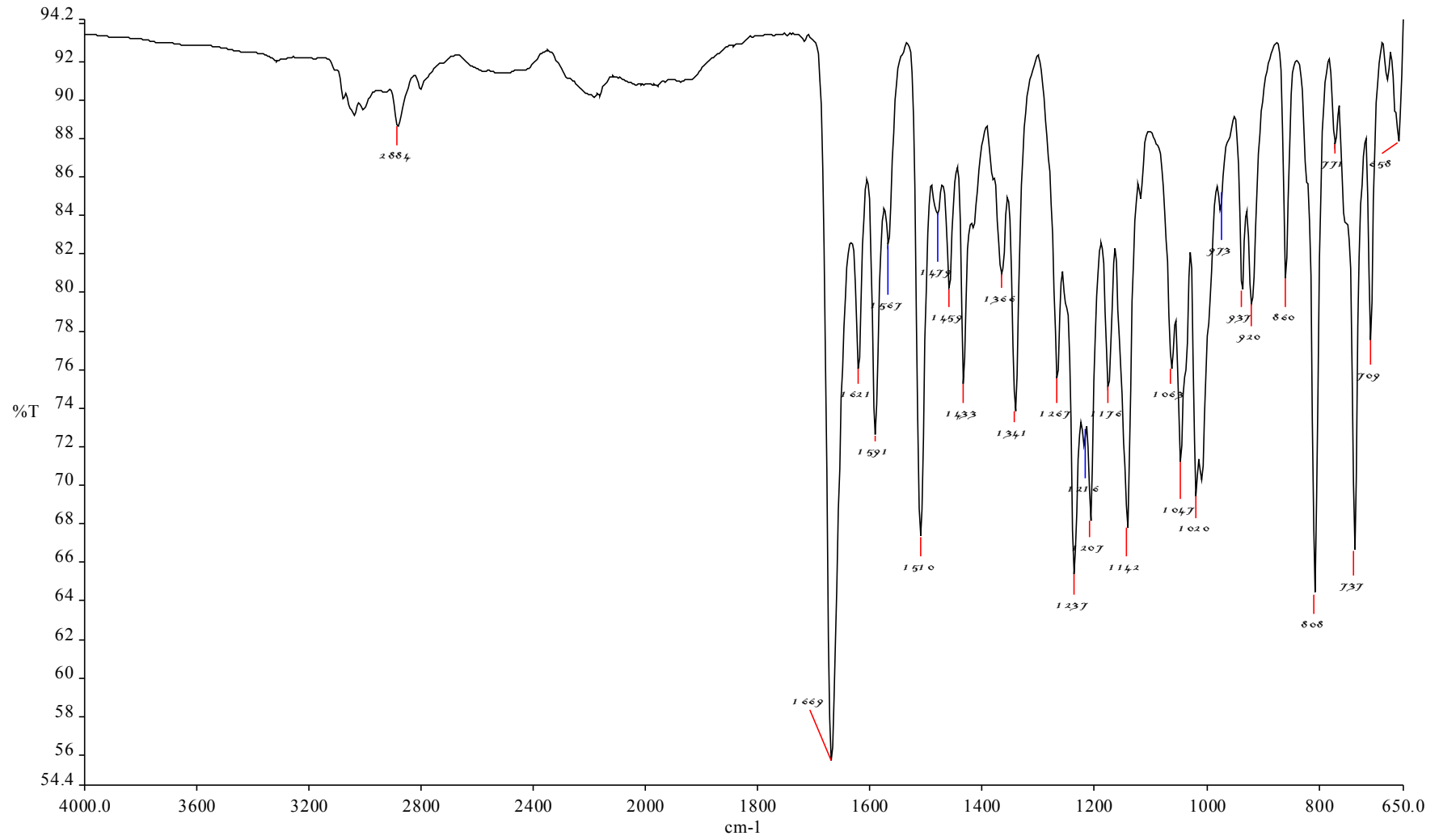
[50] Philip, V., Suni V., Kurup, M.R.P., Nethaji, M., Copper(II) complexes derived from di-2-pyridyl ketone N(4),N(4)-(butane-1,4-diyl)thiosemicarbazone: Crystal structure and spectral studies, , 25 (2006) 1931.

[51] Manonmani, J., Thirumuruhan, Ra., Kandaswamy, M., Narayanan, V., Shanmuga Sundara, Raj S., Ponnuswamy, M. N., Shanmugam, G., Fun, H. K., Synthesis of copper(II) and nickel(II) complexes using compartmental ligands: X-ray, electrochemical and magnetic studies, *Polyhedron* , 20 (2001) 3039.

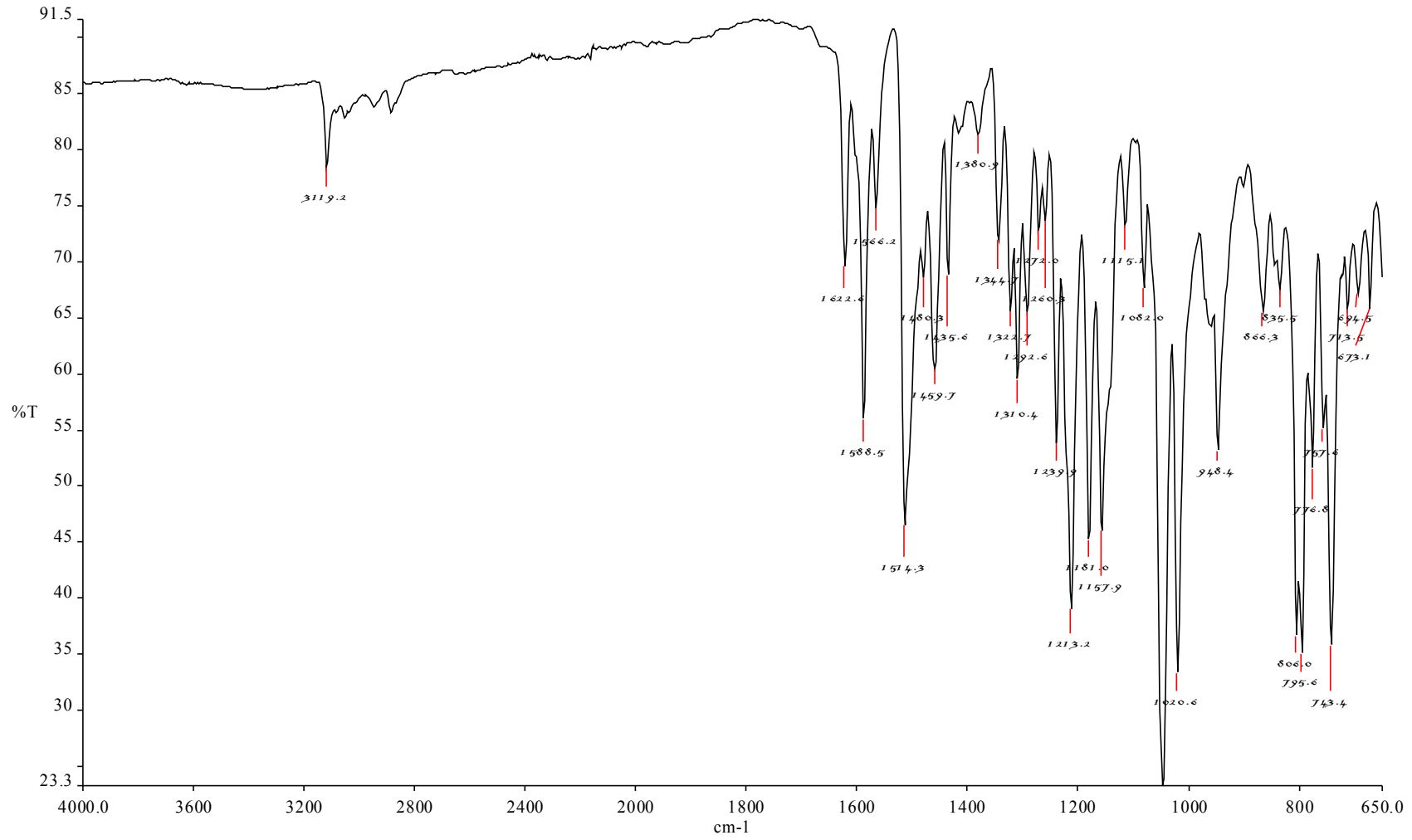
[52] Shehab A. Sallam, Adel S. Orabi, Basheir A. El-Shetary and Axel Lentz ., Copper, nickel and cobalt complexes of Schiff-bases derived from  $\beta$ -diketones , *Transition Metal Chemistry* , 27 (2002) 447.

[53] Geary, W.J., The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds, *Coord. Chem. Rev* , 7 (1971) 81.

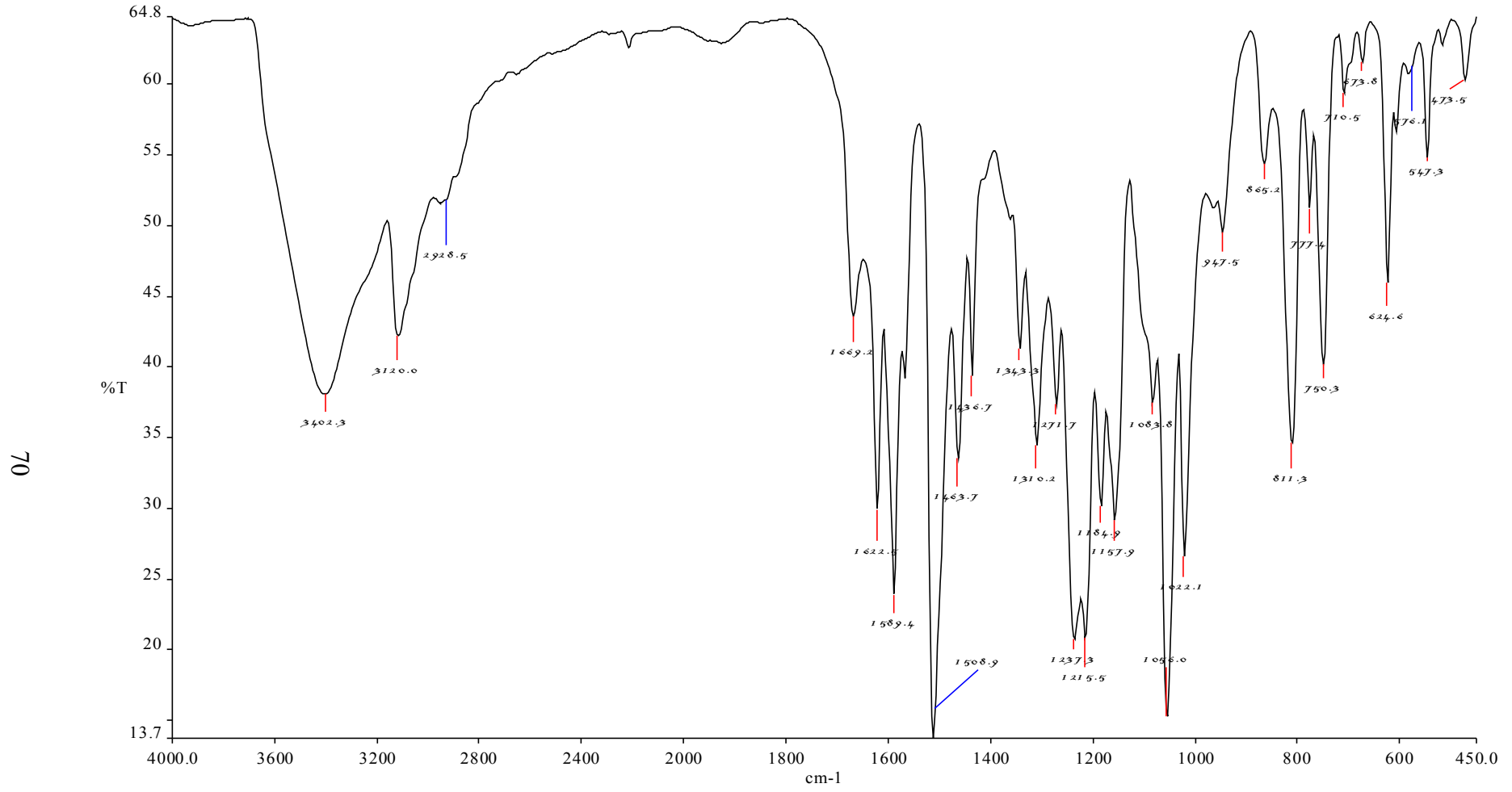
## **EKLER**



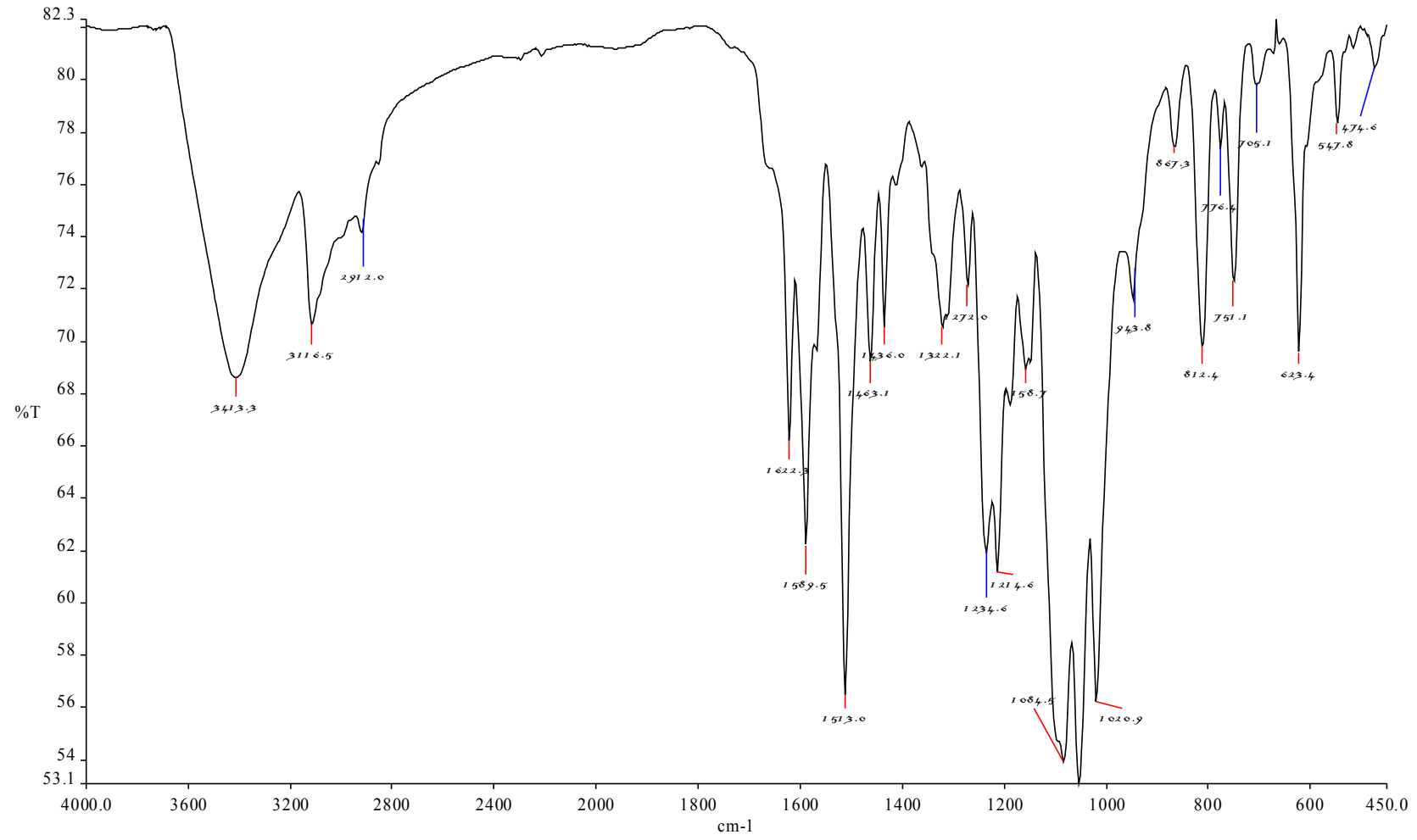
Ek Şekil 1. Tetrahydrofuran (1) IR spektrumu



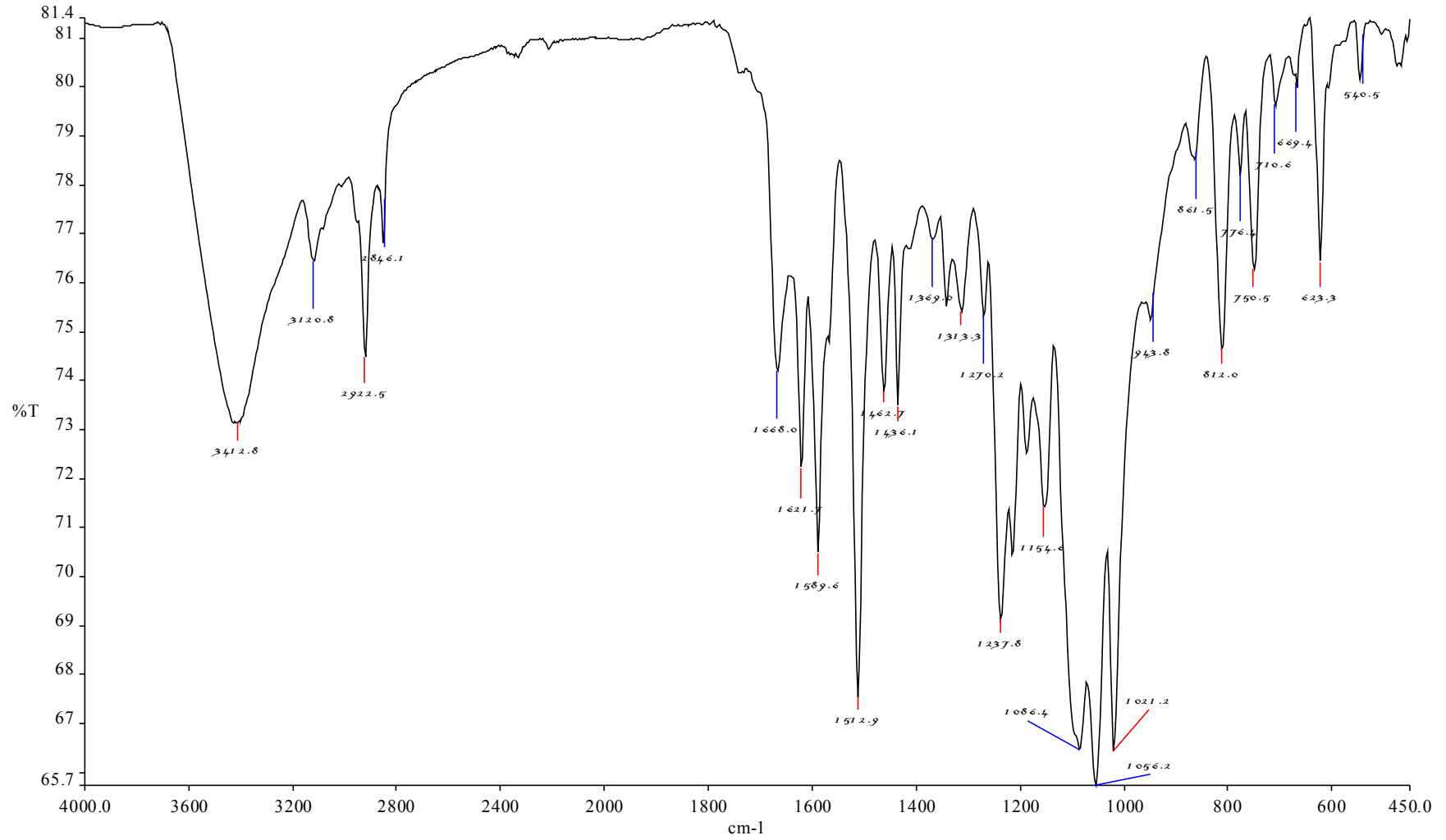
Ek Şekil 2. L<sup>1</sup> (2) ligandının IR spektrumu



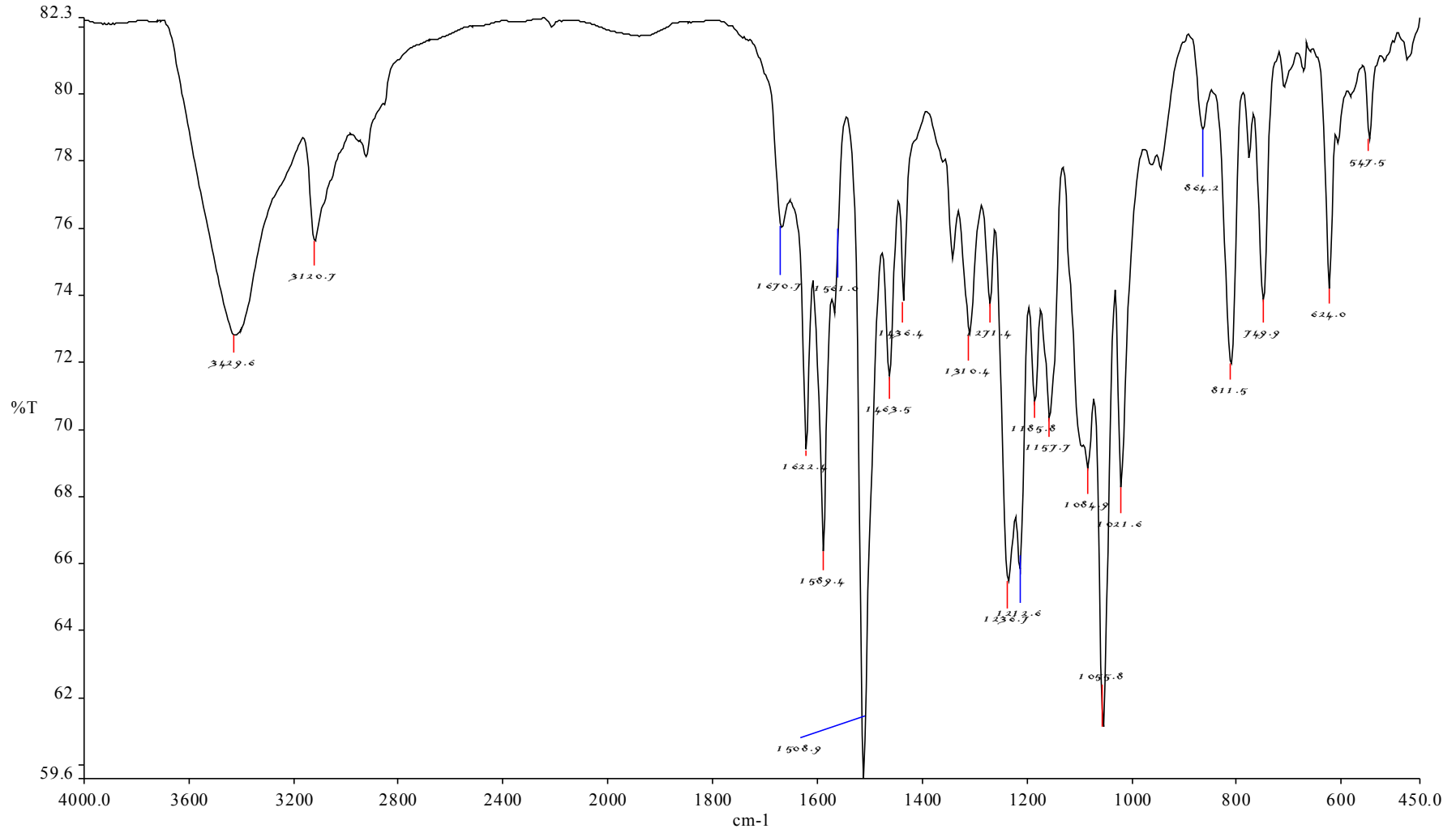
EkŞekil 3. [Mn<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>], (2a) kompleksinin IR spekturumu



EkŞekil 4. [Ni<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>], (2b) kompleksinin IR spekturumu

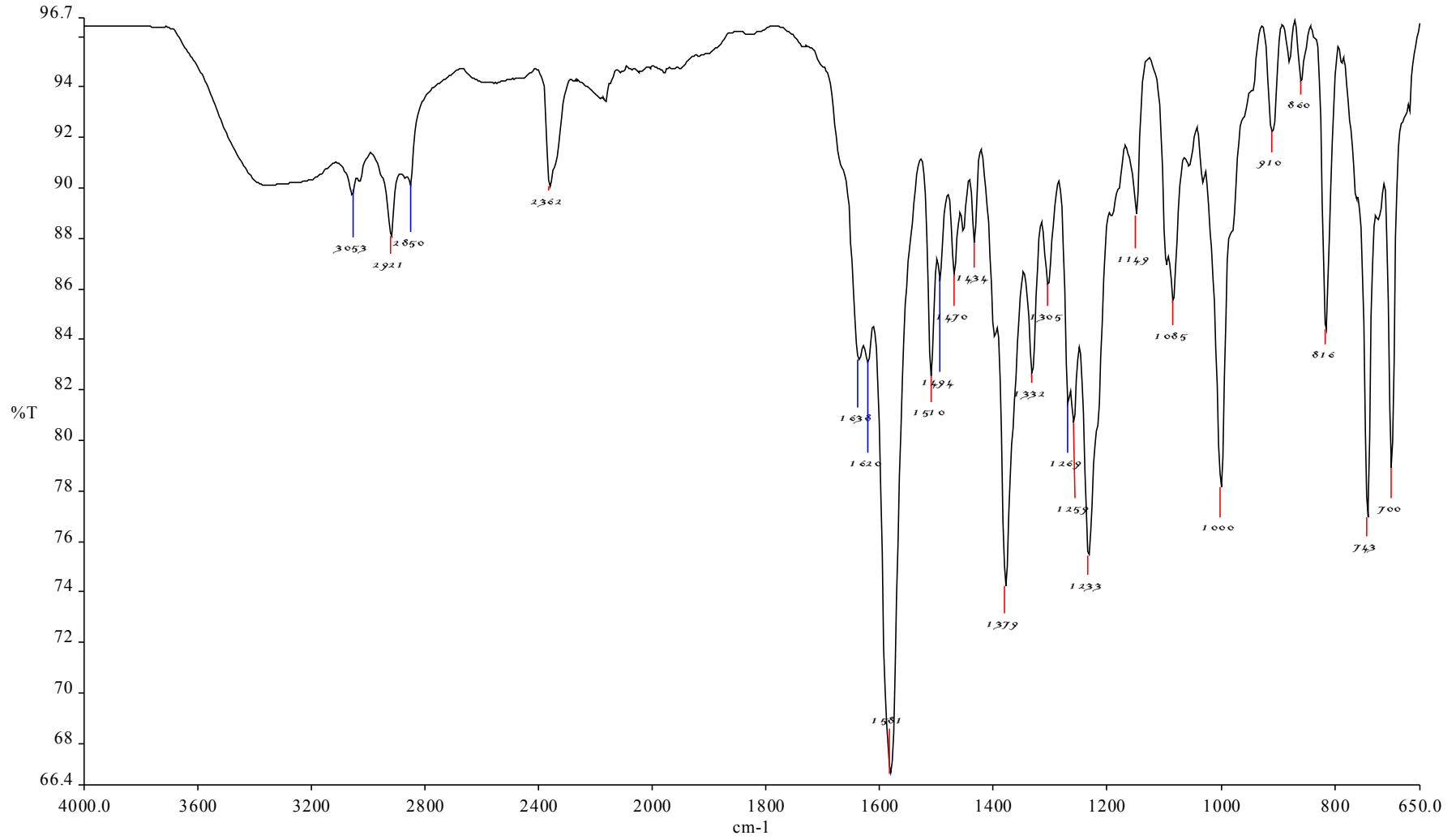


EkŞekil 5. [Cu<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>], (2c) kompleksinin IR spekturumu

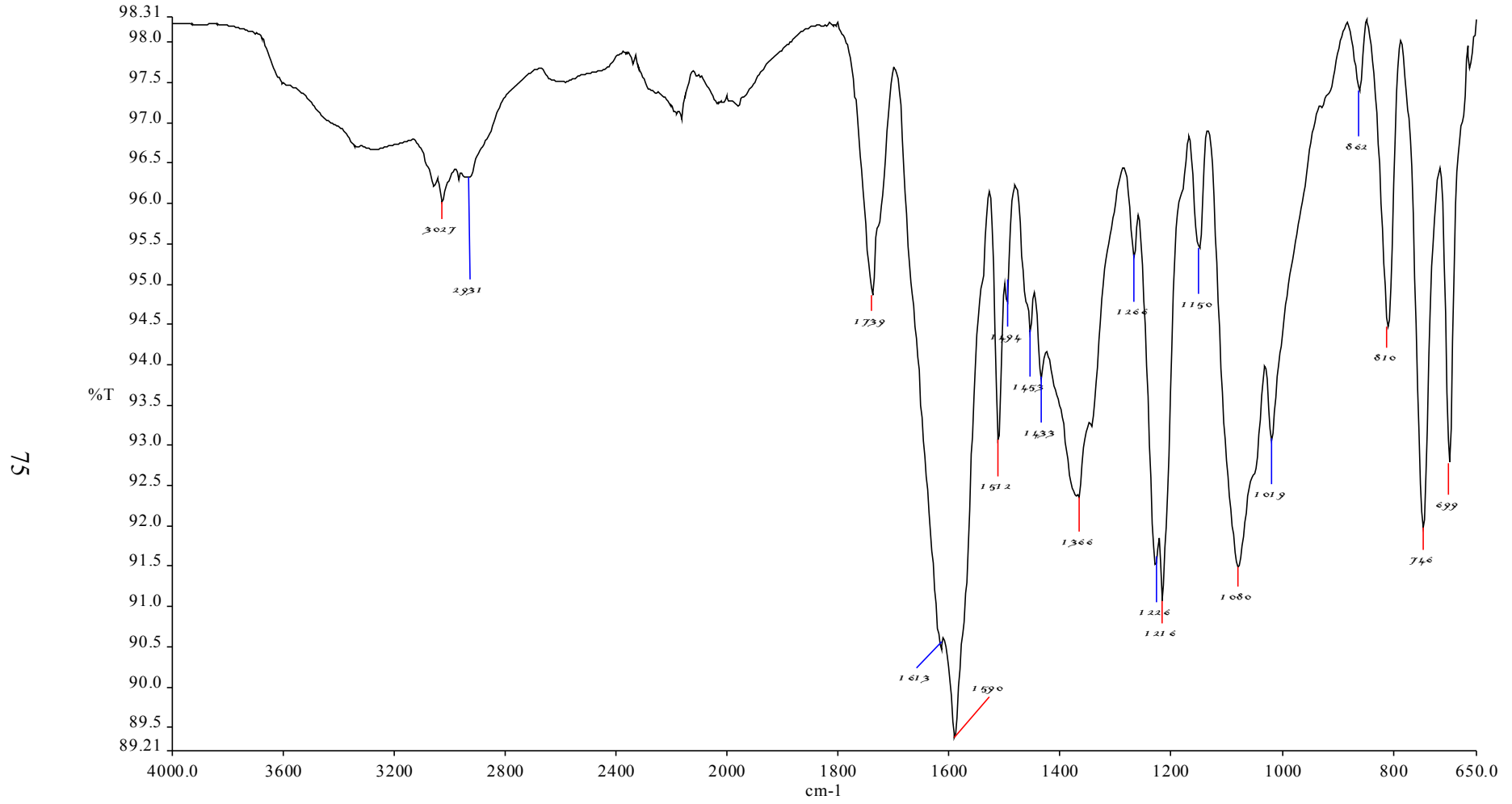


EkŞekil 6. [Zn<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] (2d) kompleksinin IR spekturumu

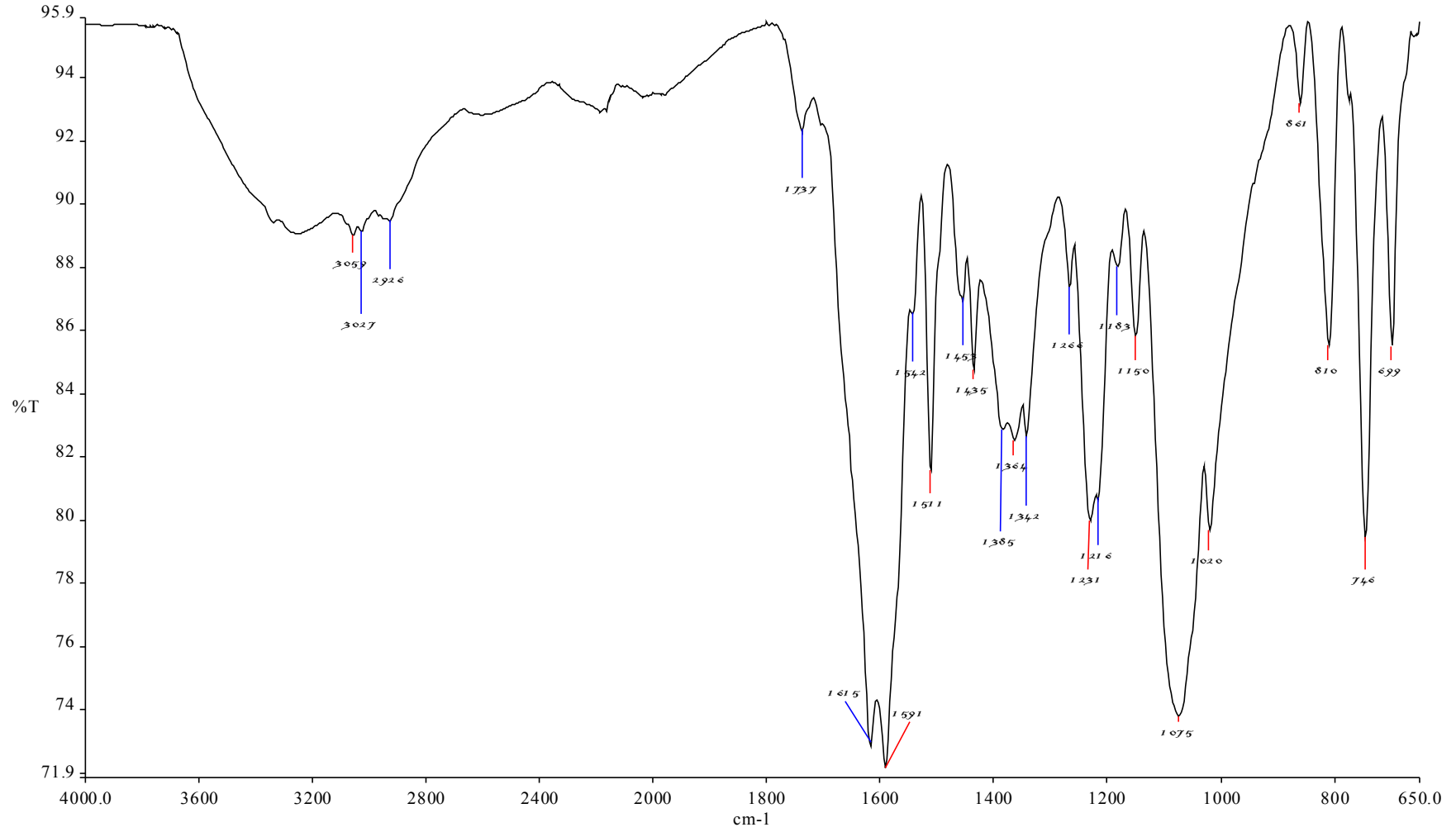




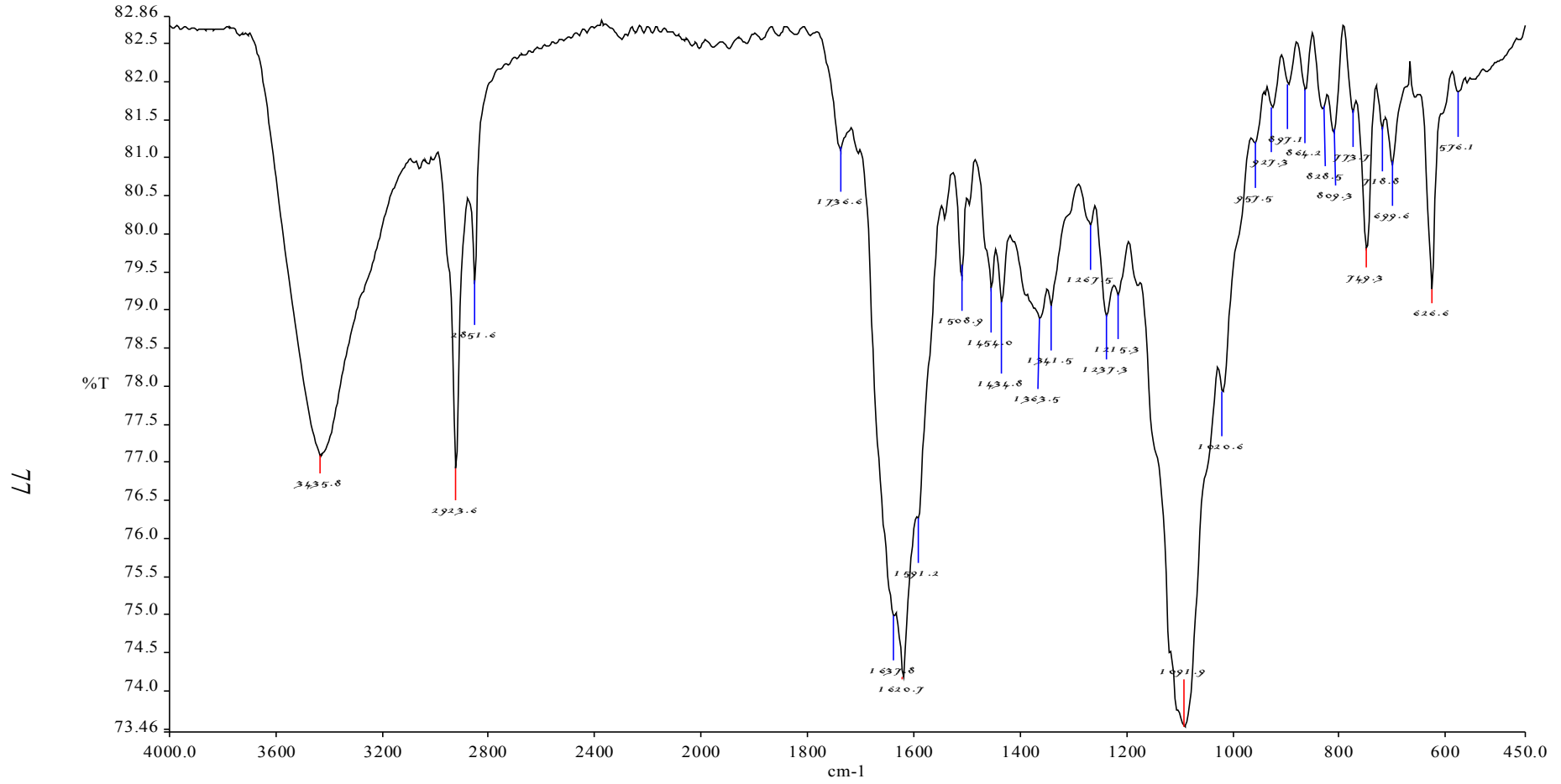
EkŞekil 7. L<sup>2</sup> (3) ligandının IR spekturumu



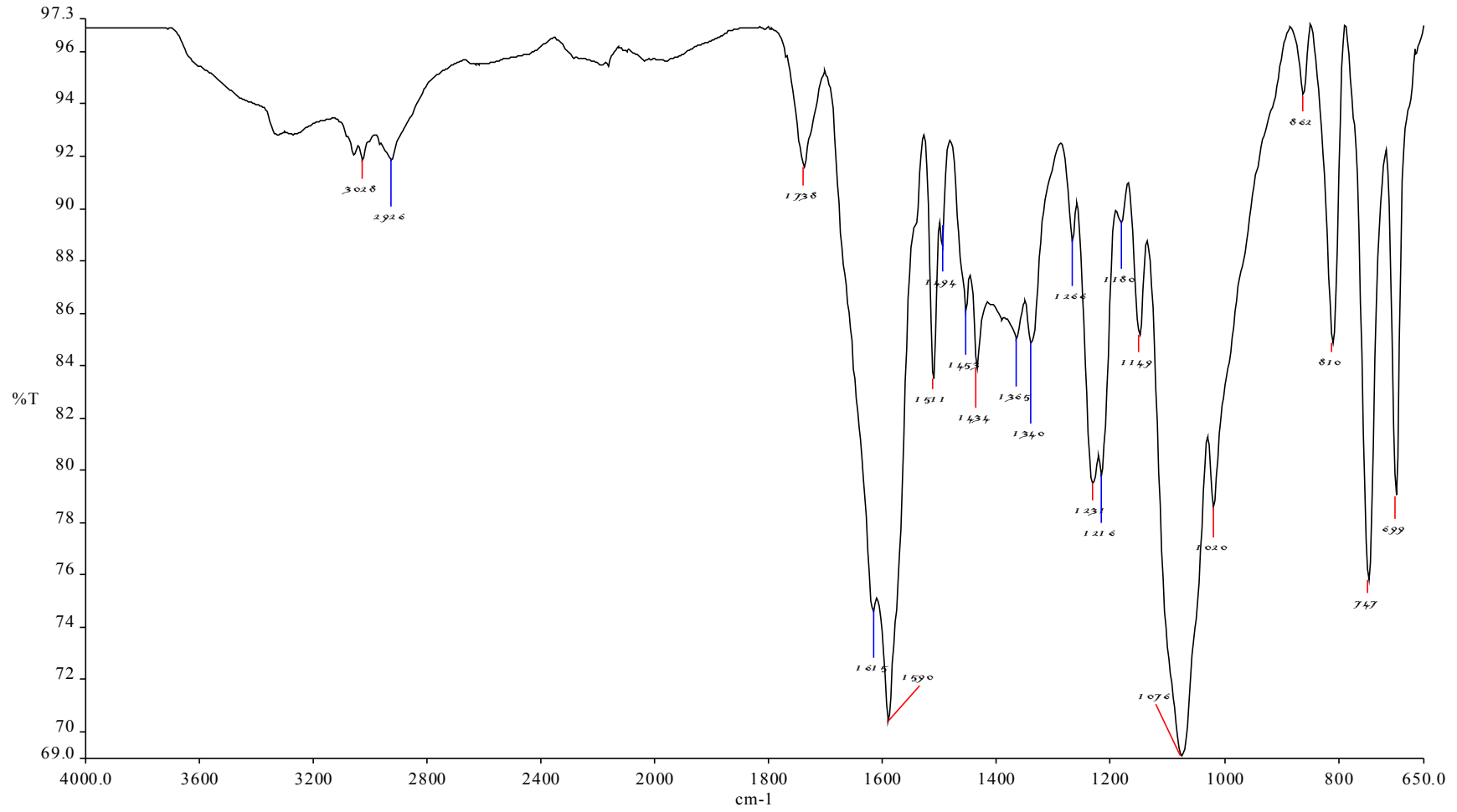
EkŞekil 8.  $[\text{Mn}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ , (3a) kompleksinin IR spekturumu



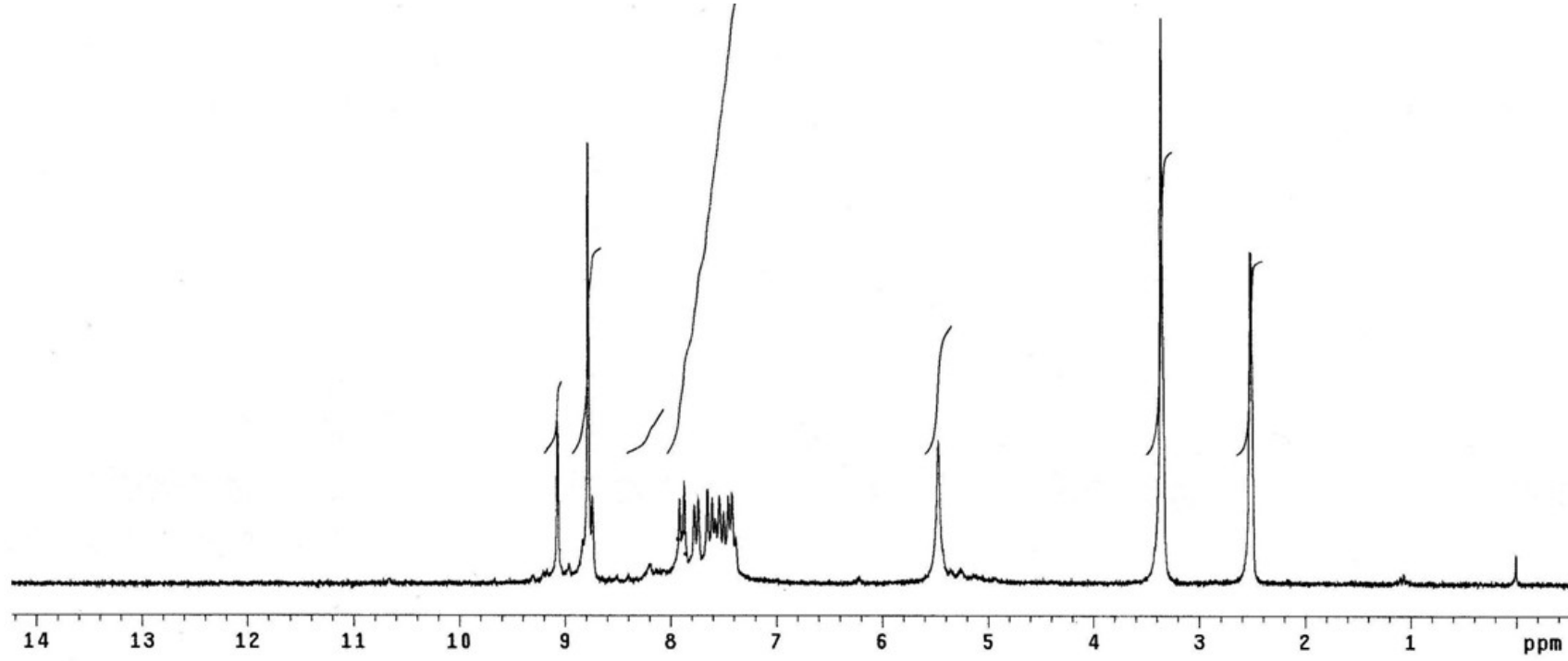
EkŞekil 9.  $[\text{Ni}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ , (**3b**) kompleksinin IR spektrumu



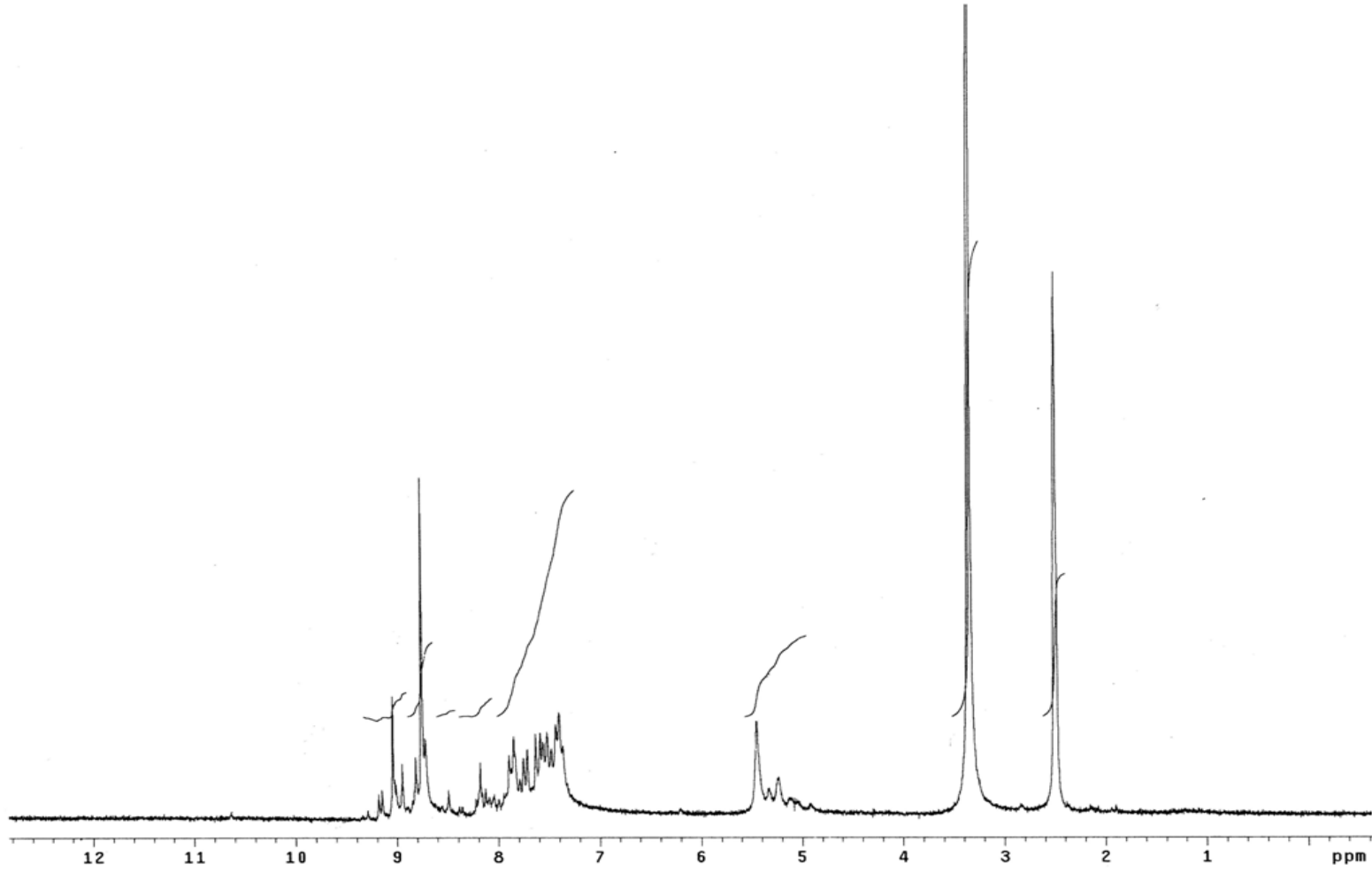
EkŞekil 10.  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ , (**3c**) kompleksinin IR spektrumu



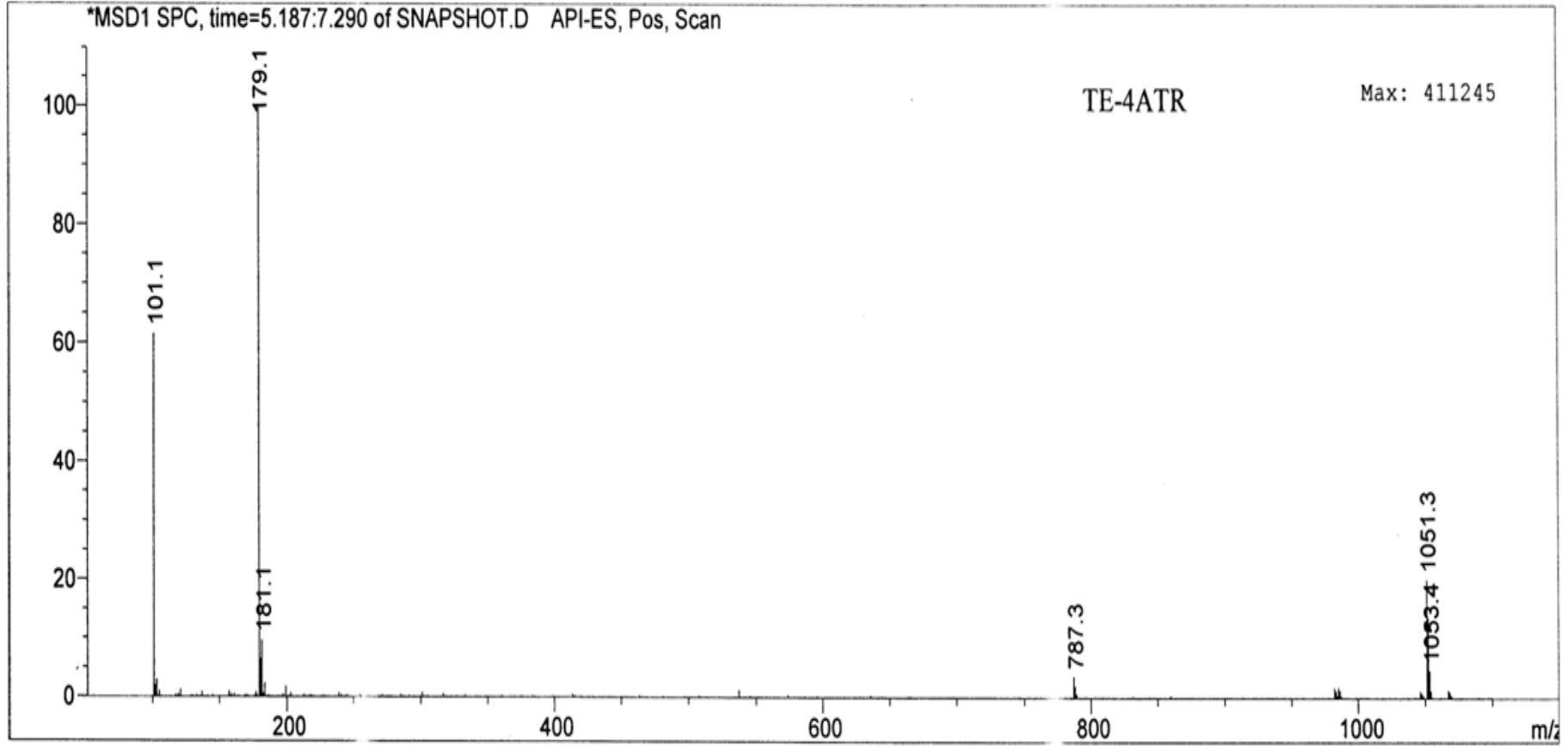
EkŞekil 11. [Zn<sub>2</sub>L<sup>2</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (3d) kompleksinin IR spekturumu



EkŞekil 12.  $\text{L}^1$  (2) ligandının  $^1\text{H}$  NMR spekturumu

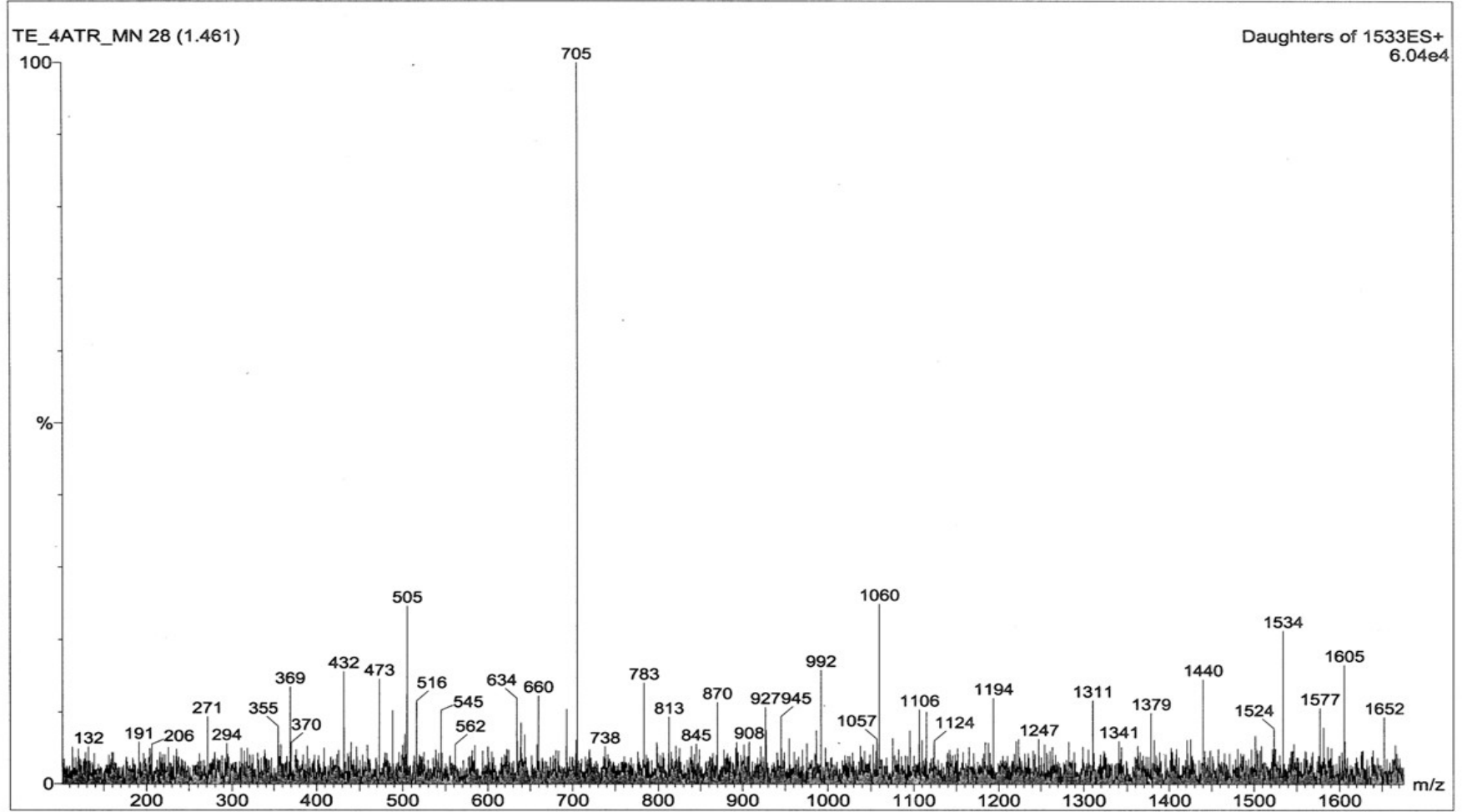


EkŞekil 13.  $[\text{Zn}_2\text{L}^1(\text{ClO}_4)_4]$ , (2d)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

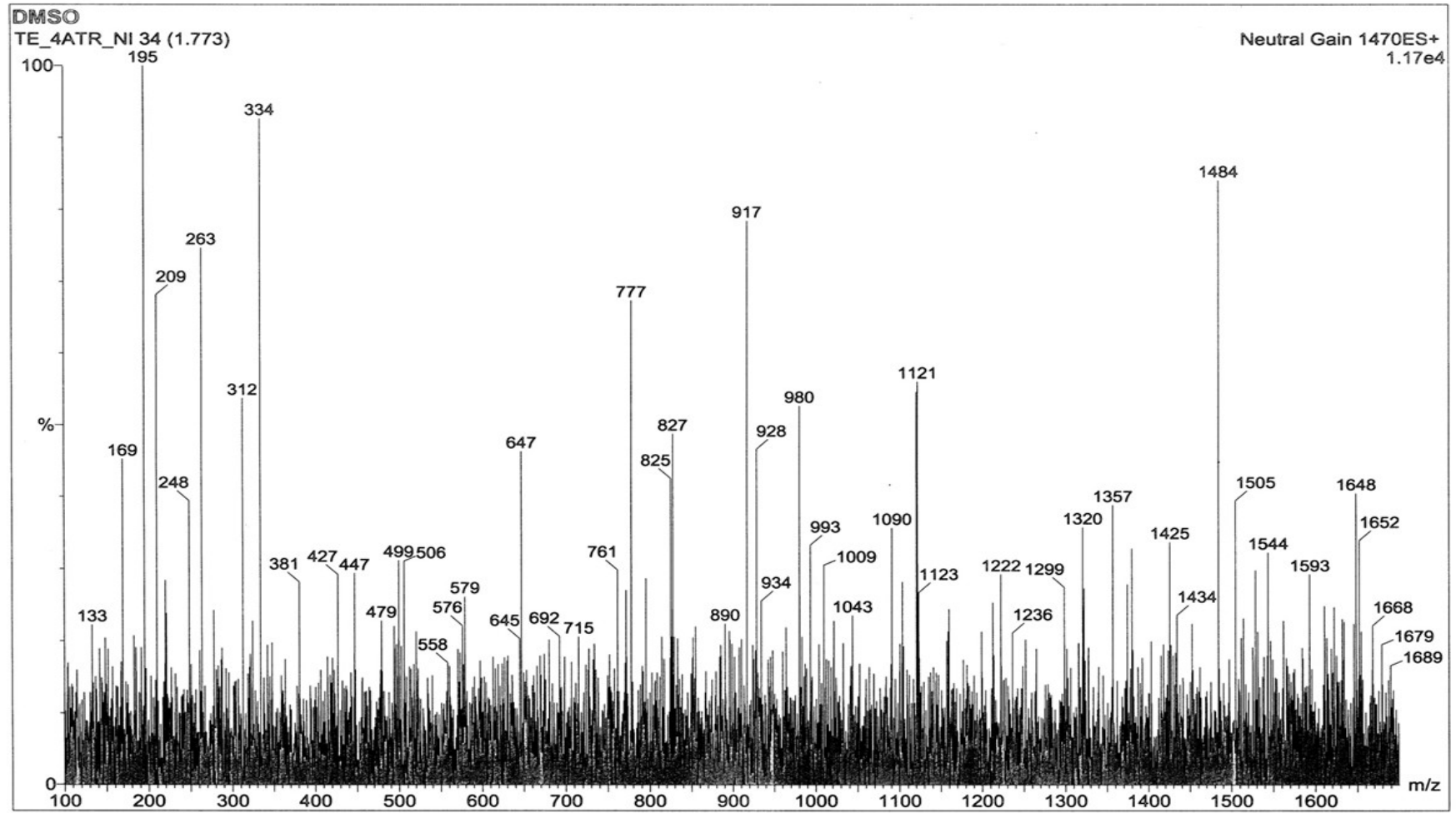


EkŞekil 14. L<sup>1</sup> (2) ligandının kütle spekturumu

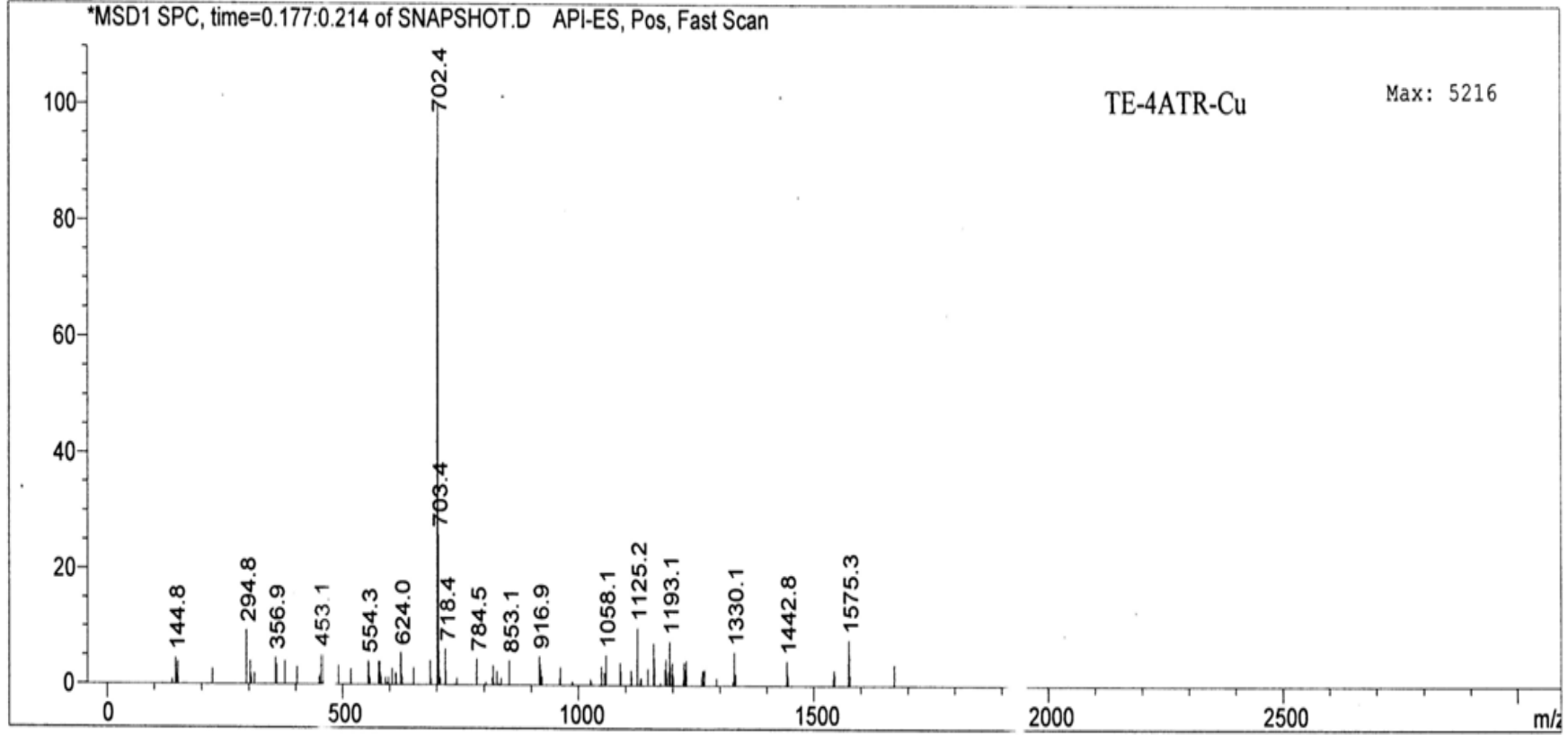




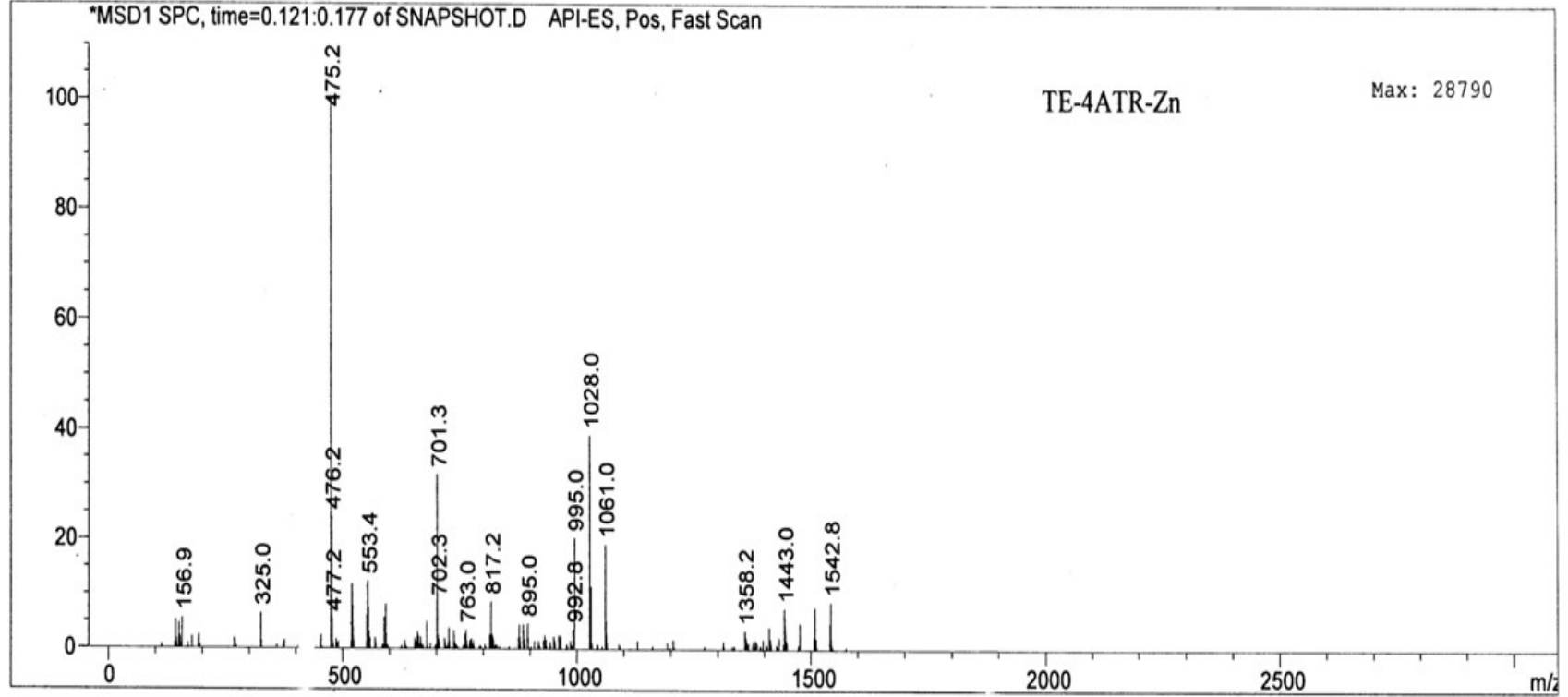
EkŞekil 15.  $[\text{Mn}_2\text{L}^1(\text{ClO}_4)_4]$ , (2a) kompleksi ktle spekturumu



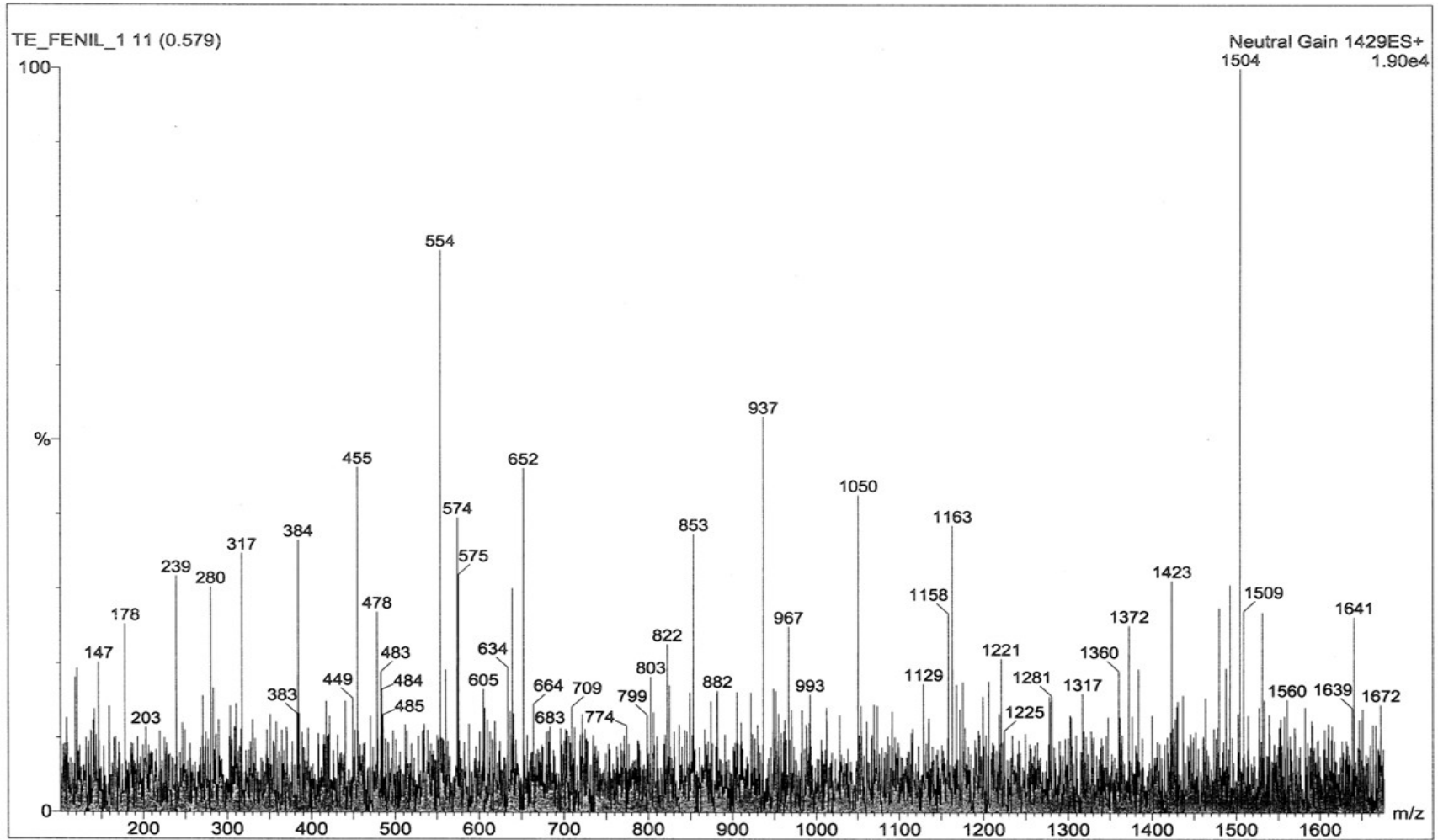
EkŞekil 16.  $[\text{Ni}_2\text{L}^1(\text{ClO}_4)_4]$ , (**2b**) kompleksi kütle spekturumu



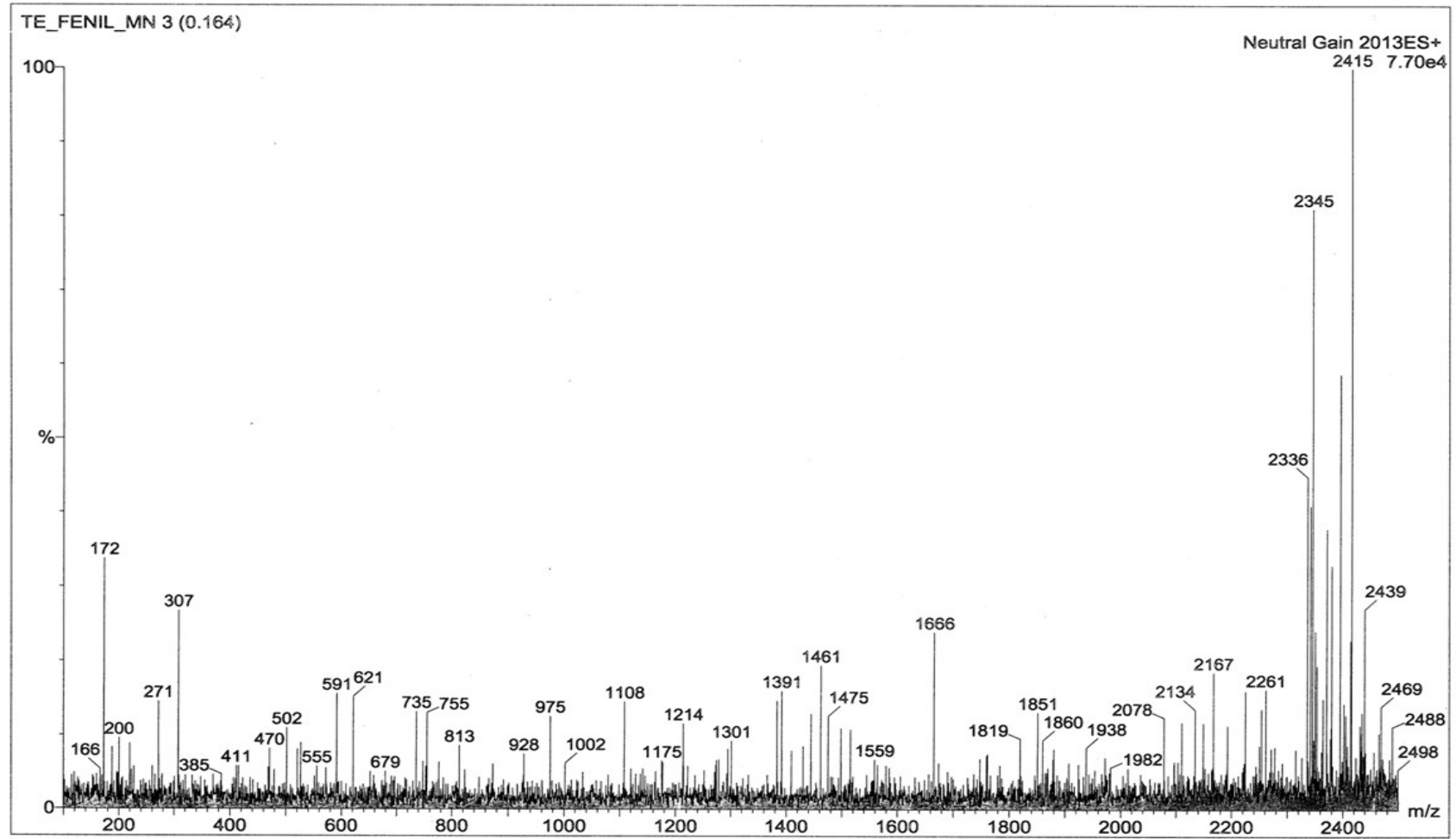
EkŞekil 17.  $[\text{Cu}_2\text{L}^1(\text{ClO}_4)_4]$ , (**2c**) kompleksi kütle spekturumu



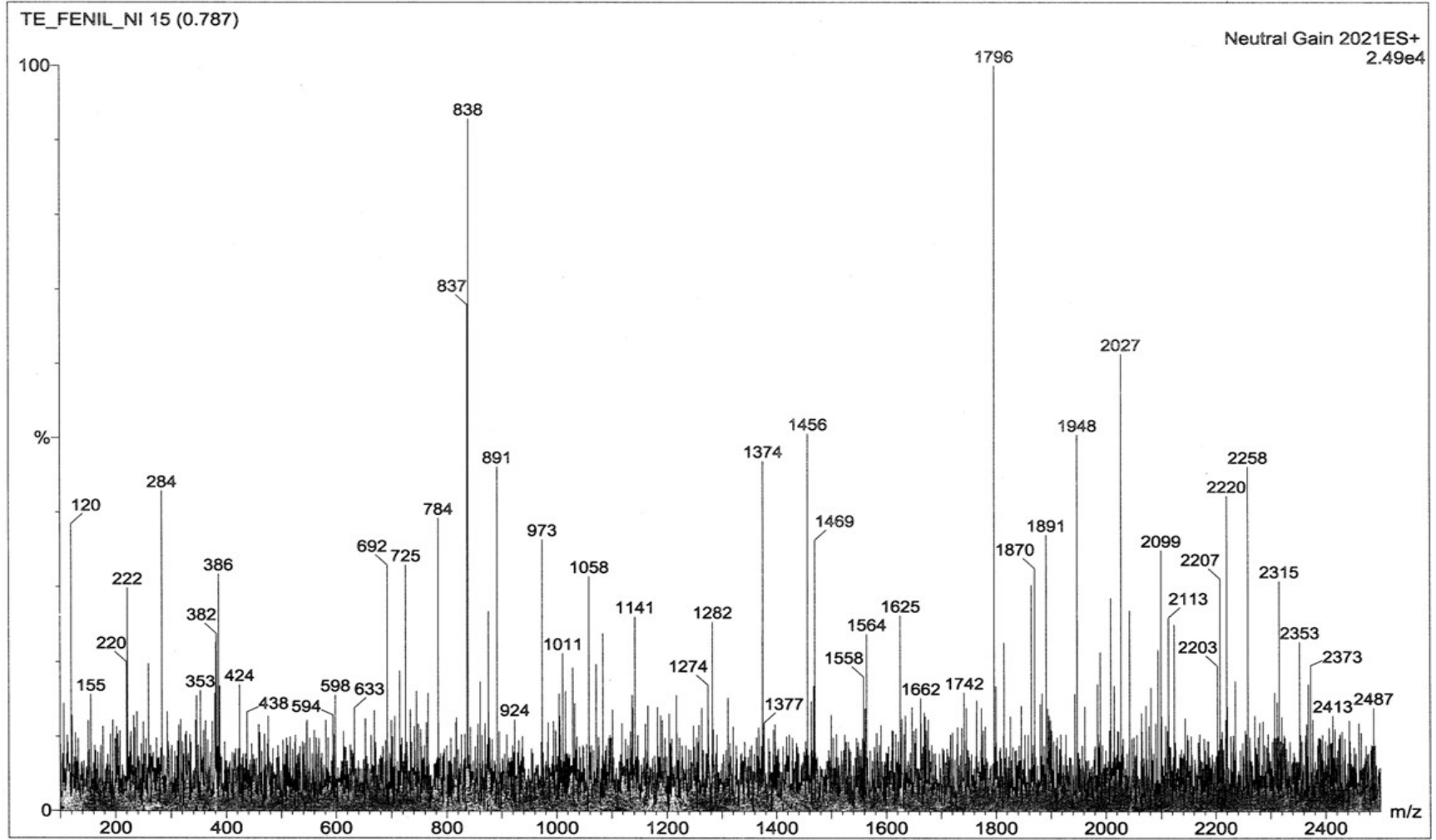
EkŞekil 18.  $[\text{Zn}_2\text{L}^1(\text{ClO}_4)_4]$ , (**2d**) kompleksi kütle spekturumu



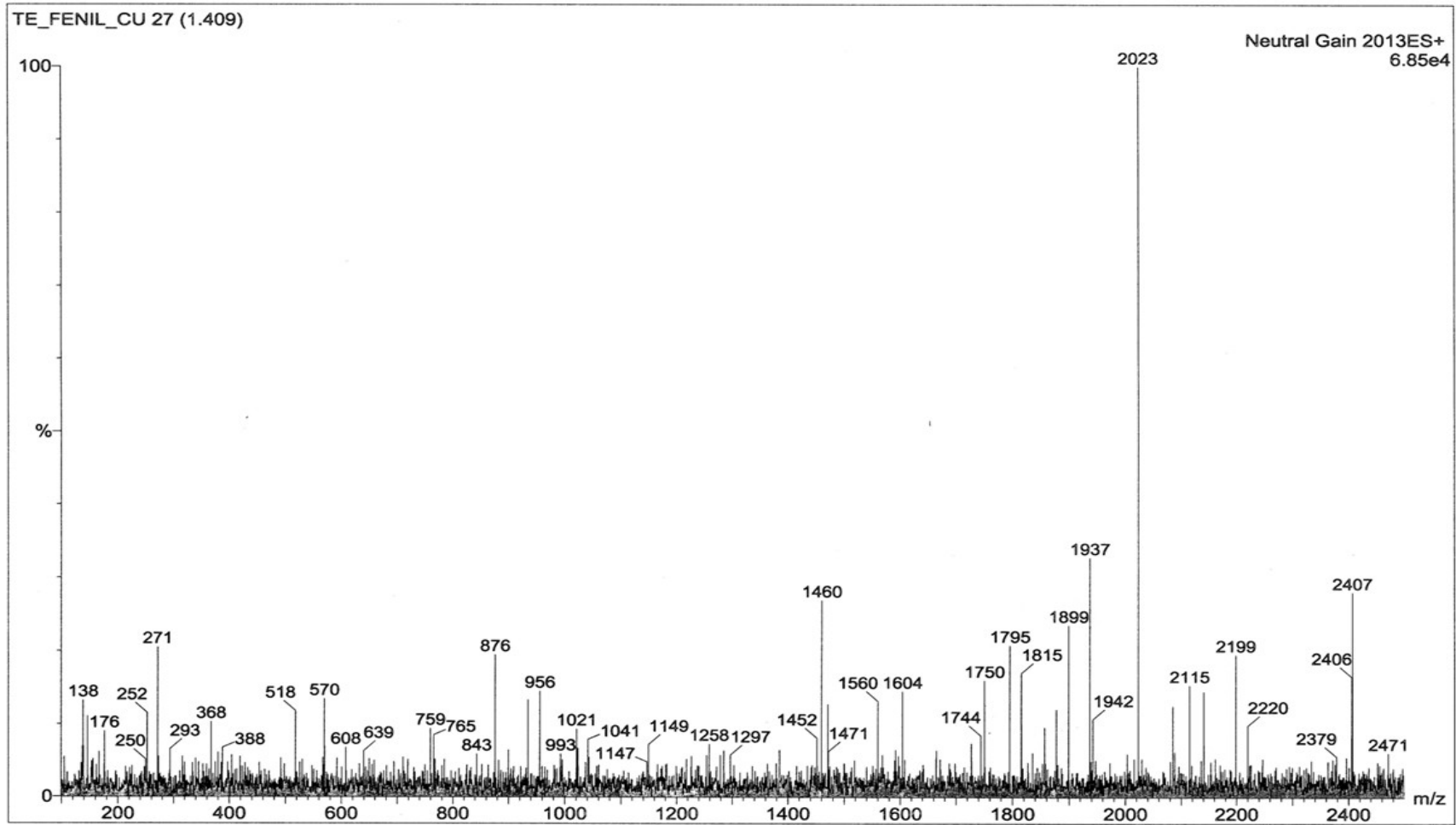
EkŞekil 19.  $L^2(3)$  ligandının kütle spekturumu



EkŞekil 20.  $[\text{Mn}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ , (**3a**) kompleksinin kütle spekturumu

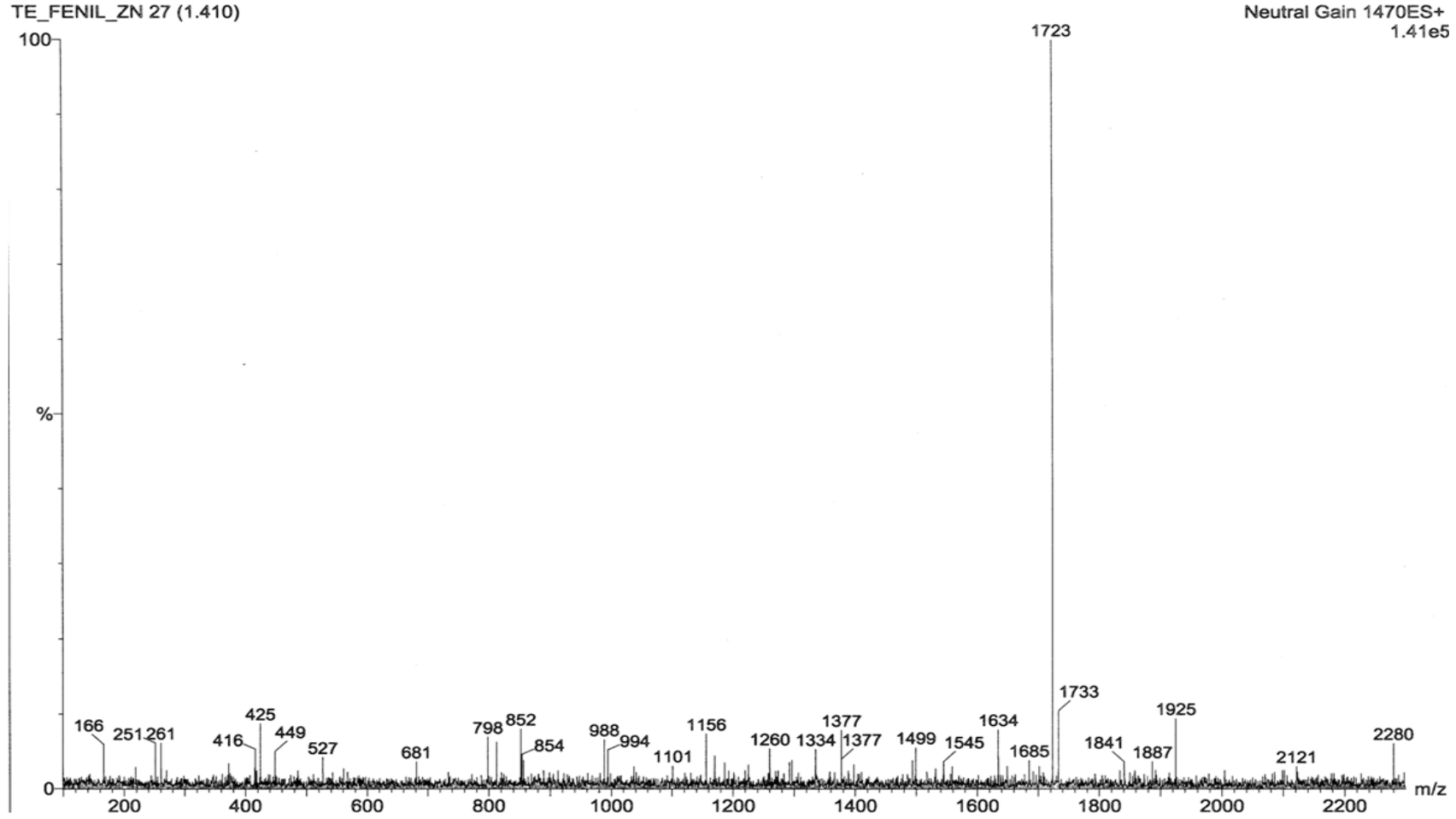


EkŞekil 21.  $[\text{Ni}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ , (**3b**) kompleksinin kütle spekturumu



EkŞekil 22.  $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ , (**3c**) kompleksinin kütle spekturumu





EkŞekil 23.  $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ , (**3d**) kompleksinin kütle spekturumu

## ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında YOZGAT'ın Sorgun ilçesinde doğdu. İlk okulunu Yavuz Sultan Selim İlköğretim Okulunda, orta ve lise eğitimini de Sorgun Lisesinde tamamladıktan sonra 2002 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Rize Fen Edebiyat fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2006 yılında lisan eğitimini tamamladı. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Tezli yüksek lisans eğitimini kazandı ve 2006-2007 Karadeniz Teknik Üniversitesi yabancı diller yüksek okulundan mezun oldu. 2007-2008 tezli yüksek lisans eğitimini Karadeniz Teknik Üniversitesinde aldıktan sonra 2008-2009 yılı Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne yatay geçiş yaptı.