



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



DOKTORA TEZİ

BAZI YENİ SCHİFF BAZLARI VE BENZİMİDAZOLLER İLE Co(II), Ni(II),
Cu(II), Zn(II) VE Pd(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ
İNCELENMESİ

DİLDORA PARDAEVA

DANIŞMAN
Prof. Dr. AYDIN TAVMAN

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Programı

Haziran, 2024

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve bilimsel etik kuralları içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını ve her türlü hukuki sorumluluğu aldığımı kabul ederim.

DİLDORA PARDAEVA



Bu çalışmayı yapmamı isteyen, her zaman bana güvenen ve bu çalışmanın güzel sonucunu görmek isteyen annem Rano ve babam Abraykul'un ruhlarına ithaf ediyorum.



BÜTÇE DESTEKLERİ

BAZI YENİ SCHIFF BAZLARI VE BENZİMİDAZOLLER İLE Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) VE Pd(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ İNCELENMESİ

Çalışma, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje No: FDK-2022-36370) ve TÜBİTAK tarafından (Proje No: 123Z795) desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında emeği geçen, bana her türlü desteği sağlayan ve akademik tecrübelerini benimle paylaşan sevgili hocam Prof. Dr. Aydın Tavman'a içten en derin minnettarlıklarımı sunuyorum.

Ayrıca, yapıcı yaklaşımları ve süreçteki yönlendirmeleriyle çalışmanın tamamlanmasına büyük katkı sağlayan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ahmet Orhan Görgülü ve Prof. Dr. Yasemin Kurt'a gönülden teşekkürlerimi iletiyorum. Tez süresi boyunca laboratuvar çalışmalarında her türlü destek ve tecrübesiyle bana yardımda bulunan değerli hocalarım İstanbul Üniversitesi Eczacılık fakültesi öğretim üyeleri Prof. Dr. A. Seher Birteksöz Tan, Doç. Dr. Mayram Hacıoğlu ve Ar. Gör. Dr. Fatıma Nur Yılmaz'a; Sinop Üniversitesi Sağlık Bilimleri Fakültesi öğretim üyesi Prof. Dr. Onur Şahin'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışma sürecindeki değerli katkıları için İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyeleri Doç. Dr. Demet Gürbüz, Doç. Dr. Sinem Ortaboy Sezer ve Doç. Dr Adem Çınarlı'ya içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca, hayatımın öğrencilik döneminde bana sevgi ve desteklerini esirgemeyen kızım Nodira Abdugarimova ve oğlum Jamshid Abdugarimov'a da en derin teşekkürlerimi iletiyorum.

Temmuz 2024

Dildora Pardaeva

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI.....	ii
BÜTÇE DESTEKLERİ	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ	xi
TABLO LİSTESİ.....	xviii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	xix
ÖZET	xx
ABSTRACT	xxii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE	4
2.1. SCHİFF BAZLARI	4
2.2. SCHİFF BAZLARININ ELDE EDİLMESİ	5
2.3. SCHİFF BAZI LİGANDLARI.....	7
2.4. SCHİFF BAZLARININ METAL KOMPLEKSLERİ.....	9
2.5. SCHİFF BAZLARININ BİYOLOJİK AKTİVİTE ÖZELİKLERİ	11
2.5.1. ANTİMALARYAL AKTİVİTE	11
2.5.2. ANTİBAKTERİYEL AKTİVİTE	12
2.5.3. ANTİFUNGAL AKTİVİTE	13
2.5.4. ANTİVİRAL AKTİVİTE	15
2.6. SCHİFF BAZLARININ Zn ²⁺ KOMPLEKSLERİ	15
2.7. SCHİFF BAZLARININ Ni ²⁺ KOMPLEKSLERİ.....	16
2.8. SCHİFF BAZLARININ Cu ²⁺ KOMPLEKSLERİ	17
2.9. SCHİFF BAZLARININ Co ²⁺ KOMPLEKSLERİ.....	18
2.10. SCHİFF BAZLARININ Pd ²⁺ KOMPLEKSLERİ.....	19
2.11. SCHİFF BAZLARININ KOMPLEKSLERİNİN BİYOLOJİK AKTİVİTELERİ ...	20
2.12. BENZİMİDAZOL	21
2.12.1. BENZİMİDAZOL TÜREVİ BİLEŞİKLERİN ÖZELLİKLERİ.....	22
2.12.2. BENZİMİDAZOLLARIN SENTEZLENME REAKSİYONLARI	23
2.13. BENZİMİDAZOL TÜREVİ BİLEŞİKLERİN KULLANIM ALANLARI VE BİYOLOJİK AKTİFLİKLERİ	25

3. YÖNTEM	28
3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR	28
3.2. ANALİZ İÇİN KULLANILAN CİHAZLAR	29
3.2.1. ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTE	30
3.2.2. ANTİVİRAL AKTİVİTE TESTİ	31
3.3. SCHİFF BAZI SENTEZİ	31
3.3.1. 2-{(E)-[(5-TERS-BUTİL-2-HİDROKSİFENİL)İMİNO]METİL}-4,6-DİKLOROFENOL (H ₂ SB ¹) ELDE EDİLMESİ	32
3.3.2. 2,4-DİKLORO-5-{(E)-[(5-KLORO-2-HİDROKSİFENİL)İMİNO]METİL}FENOL (H ₂ SB ²) BİLEŞİĞİN ELDE EDİLMESİ	32
3.3.3. 2,4-DİKLORO-6-{(E)-[(2-HİDROKSİ-5-METİLFENİL)İMİNO]METİL}FENOL (H ₂ SB ³) BİLEŞİĞİN ELDE EDİLMESİ	33
3.3.4. 4-TERS-BUTİL-2-{(E)-[(2-HİDROKSİ-3-METOKSİFENİL)METİLİDEN]AMİNO}FENOL (H ₂ SB ⁴) BİLEŞİĞİN ELDE EDİLMESİ	33
3.3.5. 4-TERS-BUTİL-2-{(E)-[(4-KLOROFENİL)METİLİDEN]AMİNO}FENOL (H ₂ SB ⁵) BİLEŞİĞİN ELDE EDİLMESİ	34
3.4. SCHIFF BAZI KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ	34
3.5. BENZİMİDAZOL LİGANDLARININ SENTEZİ	34
3.5.1. 2-(5-TERS-BUTİL-1H-BENZİMİDAZOL-2-İL)-4,6-DİKLOROFENOL (HBz ¹) SENTEZİ	35
3.5.2. 2,4-DİKLORO-6-(5-KLORO-1H-BENZİMİDAZOL-2-İL)FENOL (HBz ²) SENTEZİ	36
3.5.3. 2-(6-TERS-BUTİL-1H-BENZİMİDAZOL-2-İL)-6-METOKSİFENOL (HBz ³) SENTEZİ	36
3.5.4. 2,4-DİKLORO-6-(5-METİL-1H-BENZİMİDAZOL-2-İL)FENOL (HBz ⁴) SENTEZİ	36
3.5.5. 6-TERS-BUTİL-2-(4-KLOROFENİL)-1H-BENZİMİDAZOL (BZ ⁵) SENTEZİ	37
3.6. BENZİMİDAZOL TÜREVLERİNİN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ	37
4. BULGULAR	38
4.1. 2,4-DİKLORO-6-{(E)-[(5-KLORO-2-HİDROKSİFENİL)İMİNO]METİL}FENOL (H ₂ SB ¹)	38
4.2. 2-{(E)-[(5-TERS-BUTİL-2-HİDROKSİFENİL)İMİNO]METİL}-4,6-DİKLOROFENOL (H ₂ SB ²)	50
4.3. 2-{(E)-[(5-METİL-2-HİDROKSİFENİL)İMİNO]METİL}-4,6-DİKLOROFENOL (H ₂ SB ³)	61
4.4. 4-TERS-BUTİL-2-[[E)-(2-HİDROKSİ-3-METOKSİFENİL)METİLİDEN]AMİNO}FENOL (H ₂ SB ⁴)	67

4.5. 4-TERS-BUTİL-2-{[(E)-(4-KLOROFENİL)METİLİDEN]AMİNO}FENOL (HSB ⁵)	74
4.6. 2-(5-TERS-BUTİL-1H-BENZİMİDAZOL-2-İL)-4,6-DİKLOROFENOL (HBz ¹).....	80
4.7. 2,4-DİKLORO-6-(5-KLORO-1H-BENZİMİDAZOL-2-İL)FENOL (HBz ²).....	86
4.8. 2-(6-TERS-BUTİL-1H-BENZİMİDAZOL-2-İL)-6-METOKSİFENOL (HBz ³)	93
4.9. 2,4-DİKLORO-6-(5-METİL-1H-BENZİMİDAZOL-2-İL)FENOL (HBz ⁴).....	99
4.10. 6-TERT-BUTİL-2-(4-KLOROFENİL)-1H-BENZİMİDAZOL (Bz ⁵)	100
4.11. ANTİBAKTERİYEL VE ANTİFUNGAL AKTİVİTE.....	101
5. TARTIŞMA.....	106
5.1. KÜTLE SPEKTROMETRİ.....	106
5.2. KRİSTAL YAPI.....	106
5.3. KOMPLEKSLERİN YAPILARININ İNCELENMESİ	107
5.4. İNFRARED SPEKTROSKOPİ.....	109
5.5. NMR SPEKTROSKOPİ.....	112
5.6. UV-VİSİBLE SPEKTROSKOPİ	114
5.7. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ	115
5.8. FLORESANS SPEKTROSKOPİSİ	120
5.9. ANTİBAKTERİYEL VE ANTİFUNGAL AKTİVİTE.....	121
5.10. ANTİVİRAL AKTİVİTE.....	122
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	124
7. KAYNAKLAR.....	126
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI	139
ETİK KURUL İZİN YAZISI	140
KURUM İZİN YAZILARI.....	141
ÖZGEÇMİŞ.....	142

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1 Benzimidazol molekülü.....	2
Şema 2.1 Schiff bazı oluşum sentezi	5
Şema 2.2 Benzaldehit ve anilin reaksiyonundan Schiff bazı oluşumu.....	6
Şema 2.3 ‘İmin’ oluşumu reaksiyonu.....	6
Şema 2.4 Schiff bazlarının kendi içinde polimerleşmesi	7
Şema 2.3.1 Schiff bazlarının sınıflandırılması	8
Şekil 2.3.1 Schiff bazların NO, ONO, NS, ONS ve N2O2 ligand tipleri.....	8
Şema 2.4.1 Schiff bazının metal iyonları sentezi	10
Şema 2.4.2 Ftalonitrilden ftalosiyanine geçiş reaksiyonu	10
Şekil 2.4.1 Dört dişli Schiff bazlarının bakır(II) komplekslerine ait örnekler	11
Şekil 2.5.1 Antimalaryal aktiviteye sahip Ancistrocladinin formülü	11
Şekil 2.5.2 Yüksek anti-sıtma aktivitesini gösteren 5-nitroizkinolin türevi bileşik	12
Şekil 2.5.2 5-kloro-salisilaldehit-Schiff bazı türevlerinin formülleri.....	12
Şekil 2.5.3 N-salisildien-2-hidroksianilinin formülü.....	12
Şekil 2.5.4 İsatinden türetilmiş Schiff bazının formülü	13
Şekil 2.5.4 2,4-dikloro-5-florofenil grubu içeren Schiff bazları bileşiğinin formülü.....	13
Şekil 2.5.5. Piperonil türevi Schiff bazları bileşiklerinin formülü	13
Şekil 2.5.6 İsatın türevi Schiff bazları bileşiklerinin formülü	14
Şekil 2.5.7 Piperonil türevi Schiff bazları bileşiklerinin formülü	14
Şekil 2.5.8 Nistatin-dekstran türevi bir Schiff bazı	15
Şekil 2.5.9. 1-Amino-3-hidroksiguanidin tosilat türevi formülü.....	15

Şekil 2.6.1, Benziliden para-nitroanilin ve 2,2-bipiridil'in karışık Schiff bazı ligandı ile Zn(II) oluşturduğu kompleksin yapısı.....	16
Şekil 2.7.1 Bis yapılı Schiff bazı nikel(II) kompleksi	17
Şekil 2.8.1 Salisilaldiminlerin bakır(II) kompleksleri	18
Şekil 2.9.1 (E)-N'-(2-hidroksi-3-metoksi-benziliden)izonikotinohidrazid yeni kobalt(II) kompleksi	18
Şekil 2.10.1 (E)-N'-(piridin-2-ilmetilen)izonikinohidrazit Pd(II) kompleksi.....	20
Şekil 2.12.1. Benzimidazol kimyasal yapı gösterimi	22
Şekil.2.11.2 (1)-1,2,5-Trimetilbenzimidazol ve (2)-1,2,6-Trimetilbenzimidazol tautomerik yapıları.....	23
Şekil 2.12.2.o-diaminobenzen türevleri.....	23
Şema- 2.12.3. 2,5-Dimetilbenzimidazol sentezi.....	23
Şema- 2.12.4 1,2-benzendiaminin aldehitlerle yoğunlaştırılmasıyla benzimidazol sentezi.....	24
Şema-2.12.5 o-diaminobenzen türevi benzimidazol sentezi	24
Şema-2.12.6 o-Fenilendiamin ve aldehit reaksiyonu ile benzimidazol sentezi.....	24
Şema 2.12.7 o-fenilendiaminlerin ve karboksilik asit reaksiyon sonucu benzimidazol sentezi	25
Şekil 2.13.1. Benzimidazol esaslı antelmintik ilaçlar.....	26
Şekill.2.13.2 Benzimidazol esaslı antelmintik ilaçlar	26
Şekil 2.13.3.Benzimidazol içeren antiülser ilaçlar	27
Şema 3.3.1 Çalışmada elde edilen yeni Schiff bazlarının formülleri	32
Şema 3.3.1. H ₂ SB ¹ 'in sentez reaksiyonu	32
Şema 3.3.2 H ₂ SB ² 'nin sentez reaksiyonu	33
Şema 3.3.3 H ₂ SB ³ 'ün sentez reaksiyonu	33
Şema 3.3.4 H ₂ SB ⁴ 'ün sentez reaksiyonu	33
Şema 3.3.5 H ₂ SB ⁵ 'in sentez reaksiyonu	34
Şema 3.5. Çalışmada elde edilen benzimidazol türevlerinin kimyasal yapıları	35

Şema 3.5.1 4- <i>ters</i> -Butil-1,2-diaminobenzen ile 3,5-dikloro-salisilaldehitin reaksiyonuyla HBz ¹ bileşiğinin sentez reaksiyonu	35
Şema 3.5.2 4-Kloro-1,2-diaminobenzen ile 3,5-dikloro-salisilaldehitin reaksiyonuyla HBz ² bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	36
Şema 3.5.3 4- <i>ters</i> butil fenildiamin ve 3-metoksi-salisilaldehit reaksiyonuyla HBz ³ bileşiğinin (benzimidazolilfenol türevi) sentez reaksiyonu.....	36
Şema 3.5.4 4-metil-1,2-diaminobenzen ve 3,5-dikloro-2-hidroksibenzaldehit reaksiyonuyla HBz ⁴ bileşiğinin (benzimidazolilfenol türevi) sentez reaksiyonu.....	37
Şema 3.5.5 4- <i>ters</i> - Butil-1,2-diaminobenzen ve 4-klorobenzaldehit reaksiyonuyla Bz ⁵ bileşiğinin (benzimidazolilfenol türevi) sentez reaksiyonu.....	37
Şekil 4.1.1. H ₂ SB ¹ 'in kimyasal yapısı	38
Şekil 4.1.2 H ₂ SB ¹ 'in ESI-MS spektrumu	39
Şekil 4.1.3 H ₂ SB ¹ 'in IR spektrumu	39
Şekil 4.1.4 H ₂ SB ¹ 'in ¹ H-NMR spektrumu.....	40
Şekil 4.1.5 H ₂ SB ¹ 'in ¹³ C-NMR (APT) spektrumu	40
Şekil 4.1.7 H ₂ SB ¹ 'in atom numaralandırma şemasını gösteren molekül yapısı	41
Şekil 4.1.8 H ₂ SB ¹ kristalindeki 1D düzleminde supramoleküler ağ	41
Şekil 4.1.9 H ₂ SB ¹ komplekslerinin IR spektrumları	45
Şekil 4.1.10 H ₂ SB ¹ komplekslerinin UV-visible spektrumları	46
Şekil 4.1.11 H ₂ SB ¹ komplekslerinin TGA eğrileri.....	47
Şekil 4.1.12 [Zn(SB ¹)(H ₂ O)] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.1.13 [Zn(SB ¹)(H ₂ O)] kompleksinin ¹³ C-NMR (APT) spektrumu.....	48
Şekil 4.1.14 K[Pd(SB ¹)Cl] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	49
Şekil 4.1.15 K[Pd(SB ¹)Cl] kompleksinin ¹³ C-NMR (APT) spektrumu.....	49
Şekil 4.2. H ₂ SB ² 'nin kimyasal yapısı	50
Şekil 4.2.1 H ₂ SB ² 'nin ESI-MS spektrumu	50
Şekil 4.2.2 H ₂ SB ² 'nin FTIR spektrumu	51
Şekil 4.2.3 H ₂ SB ² 'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	51

Şekil 4.2.4 H ₂ SB ^{2'} 'nin ¹³ C-NMR (APT) spektrumu	52
Şekil 4.2.5 H ₂ SB ^{2'} 'nin UV-visible spektrumu	52
Şekil 4.2.6 H ₂ SB ^{2'} 'nin atom numaralandırma şemasını gösteren molekül yapısı	53
Şekil 4.2.7 H ₂ SB ^{2'} 'nin kristal yapısının S(6), R22(9) ve R42(14) halkalarının oluşumunu ve hidrojen bağlarını gösteren kısmı	54
Şekil 4.2.8 H ₂ SB ² komplekslerinin IR spektrumları	57
Şekil 4.2.9 H ₂ SB ² komplekslerinin UV-visible spektrumları	58
Şekil 4.2.10. H ₂ SB ² komplekslerinin TGA eğrileri.....	59
Şekil 4.2.11. [Zn(SB ²)(H ₂ O)] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	59
Şekil 4.2.12. [Zn(SB ²)(H ₂ O)] kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	60
Şekil 4.2.13. K[Pd(SB ²)Cl] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	60
Şekil 4.2.14. K[Pd(SB ²)Cl] kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu	61
Şekil 4.3 2-{(E)-[(5-metil-2-hidroksifenil)imino]metil}-4,6-diklorofenol (H ₂ SB ³)	61
Şekil 4.3.1 H ₂ SB ³ 'ün kütle spektrumu	62
Şekil 4.3.2 H ₂ SB ³ 'ün FTIR spektrumu.....	62
Şekil 4.3.3 H ₂ SB ³ 'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	63
Şekil 4.3.4 H ₂ SB ³ 'ün ¹³ C-NMR (APT) spektrumu	63
Şekil 4.3.5 [Zn(SB ³)(H ₂ O)]·3H ₂ O kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	65
Şekil 4.3.6. [Zn(SB ³)(H ₂ O)]·3H ₂ O kompleksinin ¹³ C-NMR (APT) spektrumu	66
Şekil 4.3.7.K[Pd(SB ³)Cl] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	66
Şekil 4.3.8 K[Pd(SB ³)Cl] kompleksinin ¹³ C-NMR (APT) spektrumu.....	67
Şekil 4.4 4- <i>ters</i> -butil-2-{{(e)-(2-hidroksi-3-metoksifenil)metiliden}amino}fenol (H ₂ SB ⁴).....	67
Şekil 4.4.1 H ₂ SB ⁴ 'ün kütle spektrumu	68
Şekil 4.4.2 H ₂ SB ⁴ 'ün FTIR spektrumu.....	68
Şekil 4.4.3 H ₂ SB ⁴ 'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	69
Şekil 4.4.4 H ₂ SB ⁴ 'ün ¹³ C-NMR (APT) spektrumu	69

Şekil 4.4.5 H ₂ SB ⁴ 'ün moleküler (ORTEP) yapısı.	71
Şekil 4.4.6 H ₂ SB ⁴ kimyasal yapısı ve isimlendirmesi.....	71
Şekil 4.4.7 H ₂ SB ⁴ komplekslerinin IR spektrumları	73
Şekil 4.5.1 4- <i>ters</i> -butil-2-{{(e)-(4-klorofenil)metiliden}amino}fenol	74
Şekil 4.5.2 HSB ⁵ 'in kütle spektrumu	74
Şekil 4.5.3 HSB ⁵ 'in FTIR spektrumu.....	75
Şekil 4.5.3 HSB ⁵ 'in ¹ H-NMR spektrumu.....	75
Şekil 4.5.4 HSB ⁵ 'in ¹³ C-NMR (APT) spektrumu	76
Şekil 4.5.5 HSB ⁵ 'in için moleküler (ORTEP) yapısı	77
Şekil 4.5.6 HSB ₅ kristalinde z-açısından kristal paketleme şeması	77
Şekil 4.5.7 HSB ⁵ komplekslerinin IR spektrumları.....	80
Şekil 4.6.1 2-(5- <i>ters</i> -butil-1 <i>H</i> -benzimidazol-2-il)-4,6-diklorofenol (HBz ¹)	80
Şekil 4.6.2 HBz ¹ 'in kütle spektrumu	81
Şekil 4.6.3 HBz ¹ 'in IR spektrumu	81
Şekil 4.6.4 HBz ¹ 'in ¹ H-NMR spektrumu	82
Şekil 4.6.5 HBz ¹ 'in floresans spektrumu.....	82
Şekil 4.6.6 HBz ¹ komplekslerinin IR spektrumları	85
Şekil 4.6.7 HBz ¹ komplekslerinin floresans spektrumları.....	85
Şekil 4.6.8 [Zn(Bz ¹)Cl(H ₂ O)]·2H ₂ O kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	86
Şekil 4.6.9 [Pd(Bz ¹)Cl(H ₂ O)] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	86
Şekil 4.7.1 2,4-Dikloro-6-(5-kloro-1 <i>H</i> -benzimidazol-2-il)fenol (HBz ²).....	87
Şekil 4.7.2 HBz ² 'nin kütle spektrumu	87
Şekil 4.7.3 HBz ² 'nin FTIR spektrumu	88
Şekil 4.7.4 HBz ² 'nin ¹ H-NMR spektrumu	88
Şekil 4.7.5 HBz ² 'nin floresans spektrumu	89
Şekil 4.7.5 HBz ² komplekslerinin IR spektrumları	91

Şekil 4.7.6 HBz ² komplekslerinin floresans spektrumları.....	92
Şekil 4.7.7 [Pd(Bz ²)Cl(H ₂ O)] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	93
Şekil 4.8 2-(6- <i>tert</i> -butil-1 <i>H</i> -benzimidazol-2-il)-6-metoksifenol (HBz ³)	93
Şekil 4.8.1 HBz ³ bileşiğinin kütle spektrumu	94
Şekil 4.8.2 HBz ³ bileşiğinin infrared spektrumu	94
Şekil 4.8.3 HBz ³ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	95
Şekil 4.8.4 HBz ³ bileşiğinin floresans spektrumu	95
Şekil 4.8.5 HBz ³ komplekslerinin infrared spektrumları	98
Şekil 4.8.6 HBz ³ komplekslerinin floresans spektrumları.....	99
Şekil 4.8.7 [Pd(Bz ³)Cl(H ₂ O)]'in ¹ H-NMR spektrumu	99
Şekil 4.9.1 2,4-Dikloro-6-(5-metil-1 <i>H</i> -benzimidazol-2-il)fenol (HBz ⁴).....	100
Şekil 4.9.2 HBz ⁴ 'ün floresans spektrumu.....	100
Şekil 4.10.1 6- <i>tert</i> -Butil-2-(4-klorofenil)-1 <i>H</i> -benzimidazol (Bz ⁵).....	100
Şekil 4.10.2 Bz ⁵ 'in floresans spektrumu	101
Şekil 5.2 H ₂ SB ¹ 'in keto yapısı.....	107
Şekil 5.4.1 H ₂ SB ¹ ve komplekslerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları	111
Şekil 5.4.2 HBz ² ve Zn(II) kompleksinin FTIR spektrumları	111
Şekil 5.5.1 H ₂ SB ¹ ile Zn(II) kompleksinin, [Zn(SB ¹)H ₂ O], DMSO-d ₆ içerisindeki ¹ H-NMR spektrumları.....	112
Şekil 5.5.2 H ₂ SB ³ ile (altta) Zn(II) kompleksinin (üstte) ¹ H-NMR spektrumları.	113
Şekil 5.5.3 HBz ² 'deki molekül-içi hidrojen bağının oluşumu	114
Şekil 5.6.1. H ₂ SB ¹ ve komplekslerinin etilalkol içerisindeki UV-visible spektrumları.....	115
Şekil 5.6.2. H ₂ SB ² ve komplekslerinin etilalkol içerisindeki UV-visible spektrumları.....	115
Şekil 5.7.1. H ₂ SB ¹ komplekslerinin TGA eğrileri.....	116
Şekil 5.7.2. K[Pd(SB ¹)Cl] (solda) ve [Cu(SB ²)(H ₂ O)] (sağda) komplekslerinin TGA ve DTA eğrileri.....	117

Şekil 5.7.3. H_2SB^1 ve H_2SB^2 komplekslerindeki koordinasyon bağlarını gösteren önerilen yapılar (R: Cl, ters-Bu; M: Co(II), x:1; Ni(II) ve Zn(II) için x:0)	118
Şekil 5.7.4. H_2SB^3 'ün metal kompleksleri için önerilen yapılar (M: Co, Ni, Cu, Zn)	118
Şekil 5.7.5. HSB^5 'in Ni(II) ve Pd(II) kompleksleri için önerilen bağlanma şekilleri	118
Şekil 5.7.6 HSB^5 'in Pd(II) kompleksinin $\{[Pd(SB^5)Cl(H_2O)]\}$ top-çubuk modeli ile gösterilişi	118
Şekil 5.7.8 HBz^2 'nin Co ve Cu(II) komplekslerinde 1:2 yapı (solda). Co(II) kompleksinin top-çubuk modeli ile gösterilişi (sağda).....	119
Şekil 5.7.9 HBz^3 'ün Cu(II) kompleksindeki dimerik oluşum için önerilen yapı (solda). Ni(II), Zn(II) ve Pd(II) kompleksleri için önerilen yapı (sağda)	119
Şekil 5.7.10'de HBz^3 'ün dimerik (homobimetalik) yapılu Cu(II) kompleksi için önerilen yapının top-çubuk modeli ile gösterilişi.	119
Şekil 5.8.1. Benzimidazolilfenol ligandlarının karşılaştırmalı floresans spektrumları	120
Şekil 5.8.2. HBz^3 ve komplekslerinin karşılaştırmalı floresans spektrumları	121

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 1. H ₂ SB ¹ için kristal verileri ve yapı iyileştirme parametreleri.....	42
Tablo 2. H ₂ SB ¹ kristali için seçilmiş bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °).....	42
Tablo 3. H ₂ SB ¹ kristali için hidrojen bağ parametreleri (Å, °)	42
Tablo 4. H ₂ SB ² için kristal verileri ve yapı iyileştirme parametreleri.....	53
Tablo 5. H ₂ SB ² kristali için seçilmiş bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °).....	53
Tablo 6. H ₂ SB ² kristali için hidrojen bağ parametreleri (Å, °)	54
Tablo 7. H ₂ SB ⁴ için kristal verileri ve yapı iyileştirme parametreleri.....	69
Tablo 8. H ₂ SB ⁴ kristali için hidrojen bağı parametreleri (Å, °).....	70
Tablo 9. H ₂ SB ⁴ kristali için seçilmiş bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °).....	70
Tablo 11. HSB5 kristali için seçilmiş bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °).....	77
Tablo 12. Çalışmada elde edilen bileşiklerin (ligand ve kompleksler) bakteri ve mantarlara karşı gösterdikleri antimikrobiyal aktivite (MİK) değerleri (µg/mL)	102
Tablo 13. Tez kapsamında yer alan bileşiklerin Parainfluenza Tip-2 virüsüne karşı antiviral aktiviteleri.....	104
Tablo 14. Çalışmada yer alan ligandların MIC cinsinden antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri (µg/mL)	122

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
μ_{eff}	: Efektif manyetik moment

Kısaltmalar	Açıklama
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
EtOH	: Etil Alkol
EtO	: Etoksi
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
IR	: Infrared Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-vis	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
BM	: Bohr manyetonu

ÖZET

[DOKTORA TEZİ]

[BAZI YENİ SCHIFF BAZLARI VE BENZİMİDAZOLLER İLE Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) VE Pd(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ İNCELENMESİ]

[DİLDORA PARDAEVA]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Programı

[Danışman: Prof. Dr. AYDIN TAVMAN]

Azot içeren heterosiklik bileşikler, fizyolojik olarak aktif maddelerin sentezinde önemli bir rol oynayan biyokimyasal yapılardır. Anorganik kimya araştırmacıları için, model sistemleri kullanarak biyolojik olarak önemli çeşitli reaksiyonları incelemek ilgi çekici çalışma alanıdır. Schiff bazları, benzimidazol türevleri ve benzeri bileşikler, kimya ve tıp alanlarında önemli rol oynamaktadır. Özellikle, benzimidazol türevleri tıbbi kimyada ayrıcalıklı yapılar arasındadır ve geniş biyolojik aktiviteleri nedeniyle ilaç keşif ve geliştirmede sıkça kullanılmaktadır. Bu tür bileşiklerin geniş farmakolojik özellikleri, onları potansiyel ilaç adayları haline getirir ve çeşitli hastalıkların tedavisinde önemli rol oynamalarını sağlar. Örneğin, benzimidazol türevleri antimikrobiyal, antiviral, antitümöral ve anti-inflamatuar aktiviteler gösterebilirler. Ayrıca, Schiff bazları ve benzimidazol türevleri, nörodejeneratif hastalıklar gibi çeşitli sağlık sorunlarının tedavisinde de potansiyel olarak kullanılabilirler.

Benzimidazol türevleri ve Schiff bazları, kompleks oluşturma özelliklerini incelemek için potansiyel ligandlardır. Bu bileşiklerin çeşitli hetero atomları ve fonksiyonel grupları içermesi, geçiş metalleri ile çeşitli kompleksler oluşturabilmelerini sağlar. Ayrıca, bu bileşiklerin farklı tautomerik formları da kompleks oluşumunu etkileyebilir ve çeşitli metal iyonları ile farklı koordinasyon yapılarına sahip kompleksler oluşturabilirler. Bu özellikler, metal komplekslerinin sentezi, yapısal analizi ve potansiyel uygulamalarının araştırılmasında önemli bir role sahiptir.

Bu doktora tezinde, tersiyer butil, klor, metoksi gibi sübstitüentler içeren yeni Schiff bazları ve benzimidazolilfenol bileşiklerinin bilinen sentez metotlarıyla elde edilmesi ve bunların Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Pd(II) iyonları ile reaksiyona sokulmak suretiyle komplekslerinin elde edilmesi ve elde edilen kompleks bileşiklerin yapılarının ve çeşitli özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda beş adet yeni Schiff bazı ve benzimidazolilfenol bileşiği ve bu bileşiklerin (ligand) metal tuzlarıyla oluşturdukları 40 adet kompleks bileşik elde edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında, çeşitli ligandlar ve bunların metal tuzları ile oluşturduğu kompleks bileşiklerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Schiff bazları H_2SB^1 , H_2SB^2 , H_2SB^3 , H_2SB^4 , HSB^5 ve benzimidazol türevleri HBz^1 , HBz^2 , HBz^3 ligandları kullanılmıştır. Bu ligandlar, metal tuzları ile 1:1 ve 2:1 oranlarında reaksiyona girmişlerdir. Çalışmada, elde edilen bileşiklerin elementel analizi, FTIR, NMR, UV-görünür spektroskopisi, kütle spektrometrisi (MS) analizleri, molar iletkenlik ve magnetik moment ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen veriler, ligandların yapısal özelliklerini ve bileşiklerin kimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Özellikle, elementel analiz ile bileşiklerin elementel bileşimi doğrulanmış, FTIR ve NMR spektroskopisi ile ligandların ve bileşiklerin yapısal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, tek kristal X-ışını kristalografisi analizi kullanılarak H_2SB^1 , H_2SB^2 , H_2SB^4 ve HSB^5 ligandlarının kristal yapıları belirlenmiştir. Bu kapsamlı analizler, elde edilen ligand ve bileşiklerin kimyasal özelliklerinin derinlemesine anlaşılmasına katkı sağlamıştır. Çalışmada elde edilen ligand ve komplekslerin antibakteriyel, antifungal ve antiviral aktiviteleri de test edilerek sübstitüentler ve metal iyonlarının bu özellikleri nasıl etkilediği incelenmiştir.

06.06.2024, 142 sayfa.

Anahtar kelimeler: Benzimidazol, Schiff bazı, kompleks, antimikrobiyal etki, spektroskopi

ABSTRACT

[Ph.D. THESIS]

**[SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME NEW SCHIFF BASES AND
BENZIMIDAZOLES AND THEIR Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) AND Pd(II)
COMPLEXES]**

[DILDORA PARDAEVA]

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Program of Inorganic Chemistry

[Supervisor : Prof. Dr. Aydın Tavman]

Complex heterocyclic compounds containing nitrogen are biochemical entities that play a significant role in the targeted synthesis of physiologically active substances. For inorganic chemistry researchers, examining various biologically important reactions using model systems presents a great opportunity. Schiff bases, benzimidazole derivatives, and similar compounds play important roles in both chemistry and medicine. Particularly, benzimidazole derivatives are privileged structures in medicinal chemistry and are frequently utilized in drug discovery and development due to their wide range of biological activities. The broad pharmacological properties of such compounds render them potential drug candidates and enable them to play a significant role in the treatment of various diseases.

For instance, benzimidazole derivatives can exhibit antimicrobial, antiviral, antitumoral, and anti-inflammatory activities. Additionally, Schiff bases and benzimidazole derivatives have the

potential to be used in the treatment of various health issues, such as neurodegenerative diseases.

Benzimidazole derivatives and Schiff bases are potential ligands for studying complex formation properties. The presence of various hetero atoms and functional groups in these compounds enables them to form various complexes with transition metals. Moreover, the different tautomeric forms of these compounds can also influence complex formation, leading to complexes with different coordination structures with various metal ions. These properties play an important role in the synthesis, structural analysis, and exploration of potential applications of metal complexes. In this doctoral thesis, the aim was to synthesize new Schiff bases and benzimidazolylphenol compounds containing tertiary butyl, chloro, methoxy, and other substituents using known synthesis methods. These compounds were then reacted with Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), and Pd(II) salts to obtain complexes, and the structures and various properties of the resulting complex compounds were investigated. In this context, a total of five new Schiff bases and benzimidazolylphenol compounds, along with their corresponding metal complexes, were synthesized, resulting in a total of 40 complex compounds. The obtained ligands and compounds were subjected to various analyses including melting point determination, elemental analysis, FTIR, NMR, UV-visible spectroscopy, mass spectrometry, molar conductivity measurements, and magnetic moment analysis. It was observed that Schiff base ligands H₂SB¹, H₂SB², H₂SB³, H₂SB⁴, HSB⁵, and benzimidazole derivative ligands HBz¹, HBz², HBz³ reacted with metal salts in 1:1 and 2:1 ratios, and their molecular weights were confirmed through elemental analysis. Peaks corresponding to Schiff bases and benzimidazole derivatives were observed in the infrared and NMR spectra and tabulated. Single crystals of the ligands H₂SB¹, H₂SB², H₂SB⁴ and HSB⁵ were obtained and their crystal structures were examined. Additionally, magnetic moment measurement results provided important contributions to understanding the geometries and structural properties of the complex compounds. UV-visible spectroscopy data indicated intramolecular charge transfer transitions in the ligands, while in the complexes, transitions from the ligands to the metals were observed. Furthermore, the antibacterial, antifungal, and antiviral activities of the obtained ligands and complexes were tested to investigate how substituents and metal ions affected these properties.

Date: 06.06.2024, 171 pages.

Keywords: Benzimidazole, Schiff base, complex, antimicrobial effect, spectroscopy

1. GİRİŞ

Schiff bazları, aldehit veya ketonların birincil aminlerle reaksiyona girmesi sonucu oluşan organik bileşiklerdir ve bu bağ yapısı, koordinasyon kimyasında umut vadeden bir alanı temsil eder. Schiff bazları, metal kompleksleriyle koordinasyon reaksiyonlarına girerek çeşitli kompleks bileşiklerin oluşmasına olanak tanır. Bu komplekslerin sentezlenmesi genellikle kolaydır ve Schiff bazları, koordinasyon bileşiklerinde sıkça kullanılan ligandlar arasında yer alır.

Bu özellikler, Schiff bazları ve onların metal komplekslerinin koordinasyon kimyasındaki önemini ve potansiyelini belirtir. Bu komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu, çeşitli analiz teknikleriyle gerçekleştirilir ve sonuçlar, ligandların yapısını ve kompleks bileşiklerin kimyasal özelliklerini anlamak için kullanılır. Bu bağlamda, Schiff bazları ve türevlerinin koordinasyon kimyasındaki rolü, hem temel bilim araştırmalarında hem de uygulamalı alanlarda ilgi çekmektedir.

Metal kompleksleri, bir merkezi metal iyonu ile bir veya daha fazla ligandın (Schiff bazları dahil) koordinasyonu ile oluşan kimyasal bileşiklerdir. Bu komplekslerin oluşumu, merkezi metal iyonunun boş koordinasyon yerlerini ligandlar tarafından işgal etmesiyle gerçekleşir. Schiff bazları, genellikle merkezi metal iyonları ile koordinasyon yapabilen bidentat ligandlar olarak kullanılır. Bu ligandlar, merkezi metal iyonu ile iki koordinasyon bağı oluştururlar.

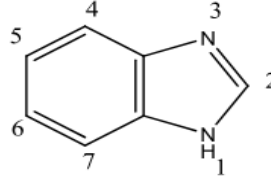
Metal kompleksleri, birçok endüstriyel, biyolojik ve tıbbi uygulama alanlarına sahiptirler. Örneğin, metal kompleksleri, manyetik özellikleri nedeniyle manyetik rezonans görüntüleme için kullanılabilirler [1].

1969 yılında Rosenberg ve çalışma grubu tarafından cis- platin [$\text{cis-PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$] sentezlenmesi ve daha sonra bu bileşiğin güçlü antikanserojen etkili olduğunun belirlenmesi ve klinikte kullanılmaya başlanmasından sonra, çok sayıda antitümör aktivite sentez çalışmalarının yapıldığı görülmektedir [2].

Benzimidazol, bir aromatik bileşik türüdür ve çeşitli biyolojik aktivitelere sahip birçok türevi vardır. Benzimidazol halkası, bir hidrojen atomu ile bir azot atomu arasındaki bir bağlantıdan oluşur ve bu yapı, birçok farklı türevin sentezlenmesi için bir temel olarak kullanılabilir.

Benzimidazol türevlerinin antiparazitik, antiviral, antitümör, antifungal, anti-enflamatuar, analjezik ve antidiyabetik gibi çeşitli farmakolojik etkilere sahip olduğu bilinmektedir. Bu bağlamda, sentezlenen yeni bir benzimidazol bileşiğinin antioksidan aktiviteleri çeşitli testlerle incelenmiş ve orta düzeyde antioksidan etki gösterdiği bulunmuştur [3].

Şekil 1.1’de benzimidazol molekülü üzerindeki 1, 2 ve 5(6) numaralı konum süstitüsyonları, antimikrobiyal etki açısından umut verici sonuçlar elde etmede önemli bir rol oynar.



Şekil 1.1 Benzimidazol molekülü

1 ve 6 numaralı konumlarda alkil, 5’nci konumda nitro grubu bulunan benzimidazol türevlerinin mikroorganizmalara karşı etkili olduğu belirtilmektedir [4].

Diğer bir çalışmada 2 numaralı konumda bulunan 2-piridil grubu ile 5 numaralı konumda bulunan metoksi, etoksi, triflorometil, nitro ve klor gruplarının önemli antibakteriyel etkilere sahip süstitüentler olduğu ortaya konmuştur [5].

Benzimidazol komplekslerinin birçok özelliği mevcuttur, örneğin stabilite, solubilité ve reaktivite gibi. Bu komplekslerin özellikleri, ligandın yapısına, kullanılan metalin türüne ve kompleksin hazırlanma yöntemine bağlıdır.

Kobalt ve çinko kompleksleri ise, özellikle ilaçların sentezinde kullanılmaktadır. 1-(4-klorobenzil) veya 1-(4-bromobenzil) grupları içeren 5(6)-Metil veya nitro benzimidazol ligandları ve bunların çinko(II) ve kobalt(II) kompleksleri yüksek sitotoksik ve antimikrobiyal aktivite göstermiştir [6].

Benzimidazoller yaygın olarak kullanılmaktadır. Veteriner ilaçları (albendazol, fenbendazol, flubendazole, mebendazol, oksibendazol fungusitler olarak (benomil, karbendazim ve tiabendazol) ilaçları kullanılmaktadır [7].

Bu çalışmanın hedefi, yeni Schiff bazı yapılarının incelenmesi, bunların metal komplekslerinin sentezi ve komplekslerin özelliklerinin detaylı bir şekilde araştırılmasıdır. Ayrıca, yeni benzimidazol türevi yapıların incelenmesi, bunların komplekslerinin sentezi ile komplekslerin özelliklerinin incelenmesi de bu çalışmanın amaçları arasındadır. Bu kapsamlı araştırma, hem Schiff bazlarına hem de benzimidazol türevlerine dayalı komplekslerin kimyasal, yapısal ve biyolojik özelliklerini daha iyi anlamak ve belirlemek üzere tasarlanmıştır.

Tez konusunun kapsamı, tersiyer butil, klor, metoksi gibi süstitüentler içeren yeni Schiff bazları ve benzimidazolilfenol bileşiklerinin bilinen sentez metotlarıyla elde edilmesi ve bunların Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Pd(II) tuzları ile (perklorat veya klorür tuzları) reaksiyona sokulmak suretiyle komplekslerinin elde edilmesi ve elde edilen kompleks bileşiklerin yapılarının ve çeşitli özelliklerinin incelenmesidir.

Benzimidazol bileşiklerinin sentezinde literatürde mevcut iki farklı yöntemden yararlanmak suretiyle tarafımızca geliştirilmiş modifiye bir yöntem uygulandı [8,9]. Bu bileşiklerin yapıları IR, NMR, kütle analizi, UV-Vis ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatıldı. Komplekslerin yapıları FTIR, NMR, UV-vis, manyetik moment, molar iletkenlik, floresans özellik ve elementel analiz yöntemleriyle incelendi.

Benzimidazol, floresan özellik gösteren bir heterosiklik bileşiktir. Bu bileşiğin türevleri de benzer özellikleri sergileyebilir ve genellikle organik sentezlerde kullanılırlar. Çalışmada, benzimidazol türevlerinin metal komplekslerinin de floresan özellikler sergilediği gözlemlenmiştir. Bu kompleksler, gelecekte floresan sensörler, biyolojik görüntüleme ve ilaç geliştirme gibi birçok alanda potansiyel uygulamalara sahip olabilirler. Metal kompleksleri, benzimidazol türevlerinin floresan özelliklerini artırabilir veya azaltabilir. Bu etki, kompleksin metal iyonunun özelliklerine, ligandın özelliklerine ve kompleksin kimyasal ortamına bağlıdır. Bu bileşiklerin kullanımı ve uygulama alanları hakkında daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir.

Schiff bazları, uygun 2-aminofenol türevleri ile aldehitleri 1:1 mol oranlarında reaksiyona sokularak elde edildi ve yapıları FTIR, ¹H- ve ¹³C-NMR, UV-vis, MS ve X-ışını tek kristal

analizi yöntemleriyle incelendi. Çalışmamızda, H_2SB^1 , H_2SB^2 , H_2SB^4 ve HSB^5 ligandlarının ek kristalleri elde edilerek X-ışını kırınım analizi sonuçları elde edilmiştir. Ayrıca, metal perklorat tuzları (Cu, Ni, Co, Zn, Pd) kullanılarak kompleksleri elde edildi. Elde edilen komplekslerin yapılarının belirlenmesi için FTIR, NMR, UV, MS gibi spektroskopik yöntemler ile molar iletkenlik, manyetik moment gibi ölçümler kullanıldı.

Schiff bazları genellikle antibakteriyel özelliklere sahiptirler. Özellikle, bazı Schiff bazı metal komplekslerinin (örneğin Co(II), Ni(II), Zn(II) gibi) *E. coli*, *S. aureus* ve *P. aeruginosa* gibi çeşitli bakteri türleri üzerinde inhibe edici etkilere sahip olduğu gözlemlenmiştir [10]. Bu etkinin temel nedeni, bu bileşiklerin bakteri hücre duvarını veya membranını bozarak bakteri ölümüne neden olmalarıdır. Ancak, her Schiff bazının kendine özgü kimyasal ve yapısal özelliklere sahip olduğu ve dolayısıyla antibakteriyel etkilerinin de bu özelliklere bağlı olarak değişebileceği önemlidir.

Bu bağlamda, bu çalışmada, Schiff bazları ve bunların metal komplekslerinde antibakteriyel, antiviral ve antifungal aktivitelerin gözlemlendiği belirtilmektedir.

Schiff bazları ve metal iyonları birbirleriyle kolayca kompleks oluşturma özelliğine sahiptirler. Bu kompleksler genellikle simetrik yapılar gösterebilirler ve sadece yoğunluk, sertlik ve manyetik özelliklerle değil, aynı zamanda çeşitli uygulamalarla da ilişkilendirilebilirler. Örneğin, bazı metal kompleksleri, katalitik reaksiyonlar ve biyomedikal uygulamalar gibi alanlarda kullanılabilirler.

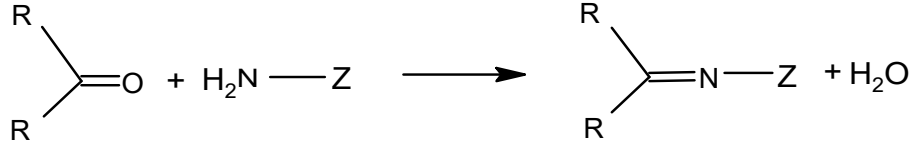
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. SCHIFF BAZLARI

Schiff bazları, organik kimyada ve koordinasyon kimyasında önemli bir yere sahip olan bileşiklerdir. Temel olarak aldehitlerin veya ketonların birincil aminlerle reaksiyonu sonucu oluşan imin grubunu içeren organik moleküllerdir. Schiff bazları, adını Alman kimyager Hugo Schiff'ten almıştır, çünkü ilk kez 1864 yılında bu tür bileşikleri çalışmış ve raporlamıştır [11].

Schiff bazlarının kavramsal çerçevesini anlamak için şu noktalara dikkat edilebilir:

Yapı: Schiff bazları, genellikle aldehitlerin veya ketonların birincil aminlerle (RNH₂) reaksiyonu sonucu oluşurlar. Bu reaksiyonda, (Şema 2.1) aldehit veya ketonun karbonil grubundaki oksijen atomu, birincil aminin azot atomu ile bir imin bağı oluşturur. Schiff bazları RCH=NR' genel formülüyle de gösterilir. Bu formülde R ve R' alkil veya aril gruplarını temsil eder.



Şema 2.1 Schiff bazı oluşum sentezi

Burada R₁, aldehit veya ketonun hidrojenli kısmını, R₂ ise birincil aminin organik kısmını temsil eder. R₁ ve R₂ grupları, farklı organik moleküllerle değişebilir, bu nedenle çeşitli Schiff bazları elde edilebilir.

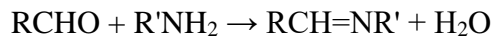
Schiff bazları, kolayca hidrolize uğrayabilecekleri için, sentezlerinin susuz ortamda gerçekleştirilmesi gerekir. Reaksiyon sırasında oluşan suyun uzaklaştırılması verimi artırır. Bu durum, diaril ve alkil ketimlerin hidrolize karşı daha az dayanıklı olduğunu, aldiminlerden ve dialkil ketaminlerden daha az stabil olduklarını göstermektedir [12].

2.2. SCHIFF BAZLARININ ELDE EDİLMESİ

Schiff bazları, organik kimyada aldehit veya ketonlar ile birincil aminler arasında oluşan azotlu bileşiklerdir. Sentezleri, imin oluşumunu içeren bir kimyasal reaksiyon ile gerçekleşir. Schiff bazları, bir aldehitin veya ketonun karbonil grubunun, birincil aminin azot atomuyla birleşmesiyle meydana gelir. Schiff bazlarının sentezlenme reaksiyonlarına örnekler:

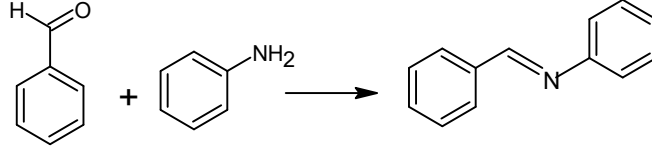
1. Aldehit ve Birincil Amin Arasındaki Schiff Bazı Sentezi:

Bu reaksiyon, bir aldehidin birincil amine karşı verdiği tepkime sonucunda oluşan Schiff bazıdır. Genel reaksiyon şeması şu şekildedir:



Burada R ve R', alifatik veya aromatik hidrokarbon zincirleri veya diğer gruplar olabilir. Bu reaksiyon, aldehitin karbonil grubunun, birincil amindeki azot atomuyla reaksiyona girerek çift bağ oluşturması ile gerçekleşir.

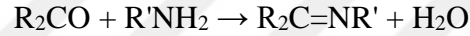
Benzaldehit (C_6H_5CHO) ve anilin ($C_6H_5NH_2$) arasındaki reaksiyon sonucunda, N-benziliden anilin ($C_6H_5CH=NC_6H_5$) Schiff bazı oluşur (Şema.2.2.).



Şema 2.2 Benzaldehit ve anilin reaksiyonundan Schiff bazı oluşumu

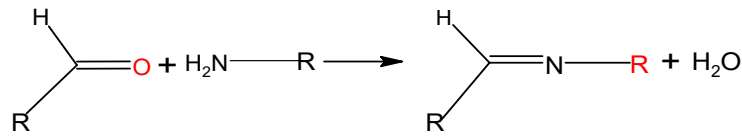
2. Keton ve Birincil Amin Arasındaki Schiff Bazı Sentezi:

Ketonlar da aldehitler gibi Schiff bazları ile reaksiyona girebilirler. Bu reaksiyon da bir aldehitin sentezlenme reaksiyonuna benzerdir, ancak karbonil grubu bir ketondan gelir.



Burada R ve R', alifatik veya aromatik hidrokarbon zincirleri veya diğer gruplar olabilir. Karbonil grubunun, birincil amindeki azot atomuyla reaksiyona girerek çift bağ oluşturması ile Schiff bazı sentezlenir.

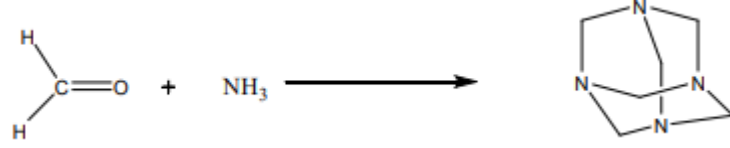
Amonyak, aldehit veya ketonlarla reaksiyona girerek iminlerin oluşumuna yol açar (Şema 2.3). Sentez aşamasında Schiff bazları, çeşitli aldehit, keton ve amin bileşiklerinin bir araya gelmesiyle geniş bir ürün yelpazesi sunarlar. Günümüzde, daha yeni ve daha iyi düzenlenmiş Schiff bazlarının sentezi üzerine çalışmalar yürütülmektedir [13]. Bu çalışmalar, daha etkili ve özgün Schiff bazı yapılarının elde edilmesini hedeflemektedir.



Şema 2.3 'İmin' oluşumu reaksiyonu

Ancak, bu bileşikler genellikle kararsızdır ve polimerleşme eğilimindedirler. Birçok imin türü, azot atomu üzerinde hidrojen içerdiğinden kendiliğinden polimerleşebilir (Şema 2.4). Örneğin, formaldehit ve amonyağın reaksiyon ürünü olan bir hekzaamin, diğer alifatik aldehitlerin

amonyak ile reaksiyonu sonucu heksahidrotriyonize bileşiklerinin oluşmasına benzer şekilde polimerleşme eğilimindedir [14].



Şema 2.4 Schiff bazlarının kendi içinde polimerleşmesi

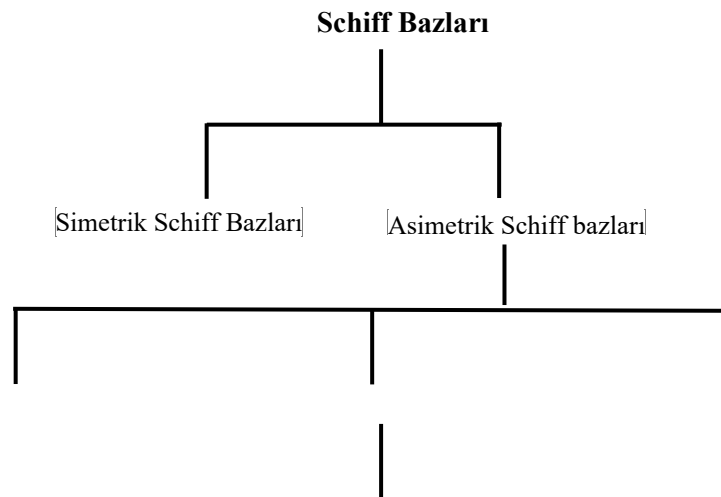
Schiff bazları, değişik çözücüler kullanılarak ve uygun reaksiyon şartları sağlanarak elde edilebilir. Schiff bazı sentezinde en yaygın kullanılan çözücü etil alkoldür. Bunun yanında reaksiyonun gerçekleştiği ortama MgSO₄ gibi su çekici maddelerin ilavesi ile Schiff bazı oluşumu kolaylaştırılabilir [15].

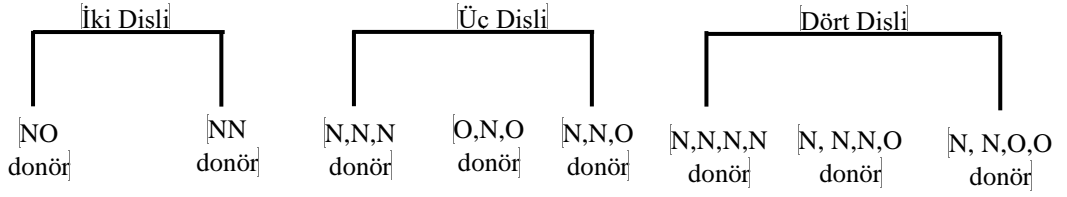
Reaksiyon mekanizmasının ilk aşamasında, bir hidroksil aminin oluşmasıyla başlayarak, ardından suyun uzaklaştırılmasıyla Schiff bazı meydana gelir. Genel olarak, hidroksil aminin henüz oluşmadığı bir aşamada su kaybı kendiliğinden gerçekleşir [16].

Ayrıca, aminin fazlası kullanıldığı durumlarda, alkiliden-bisamin oluşumu gerçekleşebilir. Ancak, bu bisaminler kararsızdır ve amin grubunu kaybederek aldehit ile reaksiyona girerek Schiff bazına dönüşürler [17].

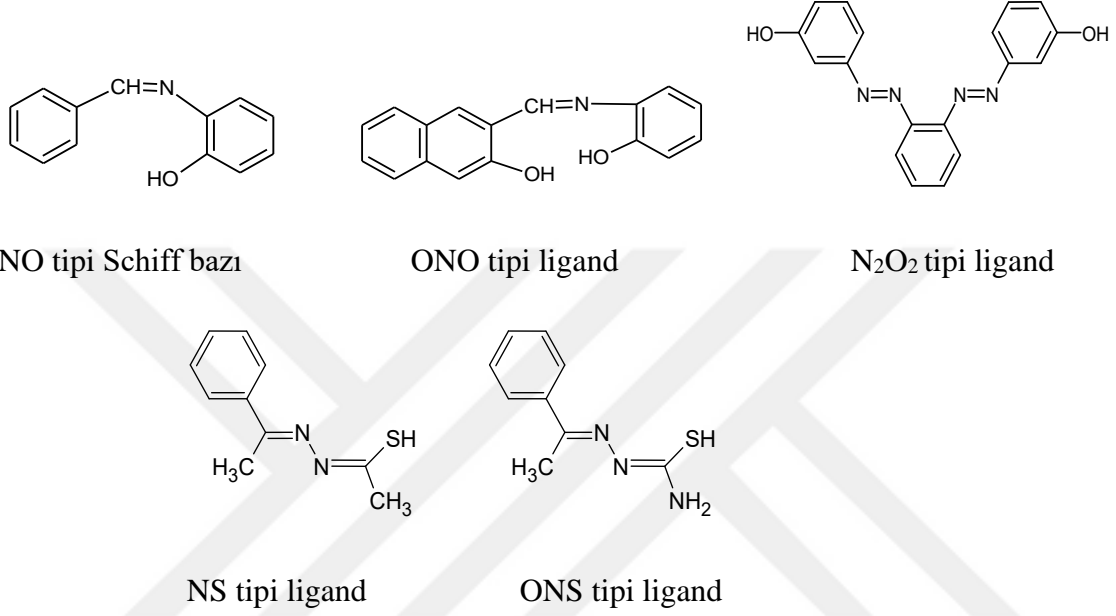
2.3. SCHİFF BAZI LİGANDLARI

Diaminler ile elde edilen Schiff bazları genel olarak, simetrik ve simetrik olmayan (asimetrik) olmak üzere iki farklı türde ürün oluşumuna yola açar. Simetrik ve simetrik olmayan Schiff bazları da taşıdıkları donör atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak kendi içlerinde NO, N₂O₂, ONO tipi ligand olarak gruplara ayrılırlar [18]. Schiff bazları aşağıdaki şemada gösterildiği gibi sınıflandırılabilir:



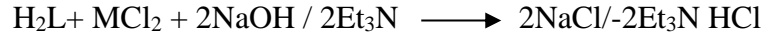


Şema 2.3.1
Schiff bazlarının sınıflandırılması



Şekil 2.3.1 Schiff bazların NO, ONO, NS, ONS ve N₂O₂ ligand tipleri

Bağlanma, bu gruplara adını veren atomlar (O, N ve S) üzerinden gerçekleşir ve OH ve SH gibi grupların varlığında hidrojen çıkışı ile gerçekleşebilir. Bu reaksiyonun kolaylaşması için genellikle trietilamin veya sodyum metoksit gibi zayıf bazlar kullanılarak bazik bir ortam oluşturulur [19]. Reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



Schiff bazları 1950'li yıllardan itibaren koordinasyon kimyasında yer almaya başlamış olup spektrokimyasal seride kuvvetli ligandlar arasında bulunmaktadır. Schiff bazları koordine olma özelliği gösterdikleri için redoks potansiyellerine etkileri bulunmaktadır. Bazı Schiff bazlarında yer alan -O-H---N-H hidrojen bağı, görülen en kısa hidrojen bağı olarak tespit edilmiştir [20].

Ligandın yapısına, donör atomlarının sayısına, ligand ile metal tuzunun mol oranlarına bağlı olarak farklı yapılarda kompleksler elde etmek mümkündür. Oluşan kompleksteki metal

atomlarının sayısına bağılı olarak mononükleer, dinükleer veya polinükleer yapıda kompleksler elde edilebilir. Komplekste bir tane metal atomu bulunuyorsa buna homonükleer kompleks, komplekste iki adet aynı tür metal atomu varsa binükleer, iki farklı metal atomları bulunuyorsa heteronükleer kompleks şeklinde tanımlanır. İki'den fazla metal iyonu varsa polinükleer ifadesi kullanılır.

2.4. SCHIFF BAZLARININ METAL KOMPLEKSLERİ

Schiff bazı ligandlarını içeren çelat yapıdaki metal komplekslerinin elde edilmesi için genellikle üç yöntem kullanılmaktadır:

1. Metal tuzu ile Schiff bazının doğrudan etkileşmesi,
2. Aldehit ve amin bileşikleriyle metal tuzunun her üçünün aynı anda reaksiyona sokulması (template kondensasyon),
3. Aldehit komplekslerinin aminlerle reaksiyonu [21].

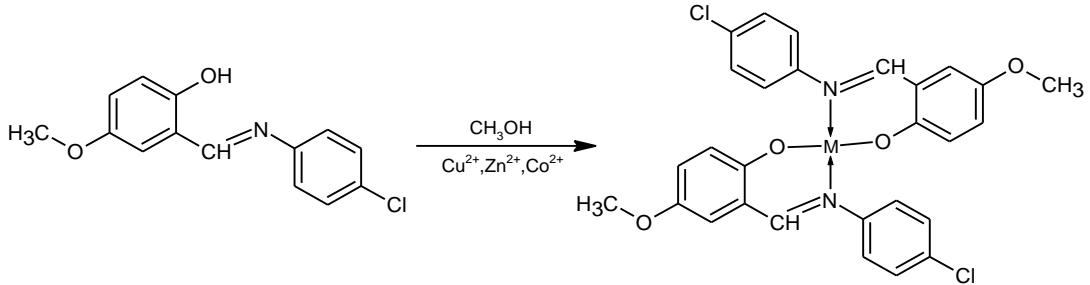
Schiff bazlarının bazı metal komplekslerinde sıvı kristal özelliği tespit edilmiştir [22, 23].

Fareler üzerinde yapılan çalışmalarla, 4-hidroksi salisilaldehit ve L-alaninden oluşan Schiff bazının bakır(II), çinko(II), nikel(II) ve kobalt(II) komplekslerinin *Ehrlie Ascites Carcinoma* virüsüne karşı antikanser aktivitesinin oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir [24].

Schiff bazları ve bunların bakır(II), kobalt(II) ve çinko(II) komplekslerinin *S. aureus*, *B. subtilis*, *E. coli* ve *P. aeruginosa* gibi bakteriler ile *A. niger* ve *R. bataticola* mantarları üzerindeki aktiviteleri incelenmiş ve metal komplekslerinin, serbest ligandlara kıyasla daha etkili oldukları gözlenmiştir [25].

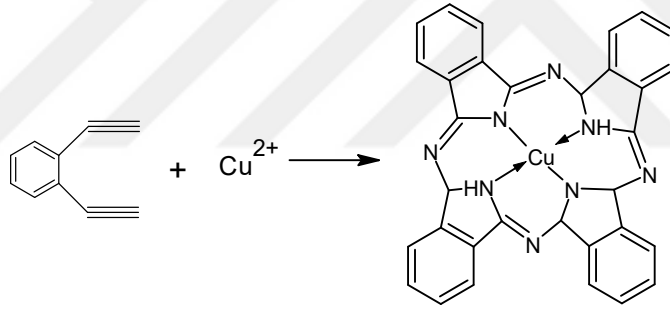
Schiff bazlarının lantan(III) ve europyum(III) komplekslerinin antitümör etkiye sahip olmaları nedeniyle antikanser çalışmalarında etkileri incelenmektedir. Özellikle bakır(II) komplekslerinin antitümör, antiviral, antibakteriyel ve antifungal aktivite gösterdiği bildirilmiştir [26]. Nitro ve halojen grubu bulunduran Schiff bazlarının platin(II) komplekslerinin antitümör etki gösterdiği rapor edilmiştir [27].

Metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi gibi faktörler de kompleksin kararlılığını etkilemektedir [28]. Şema 2.4.1'de 4-klorofenilimino-4-metoksisalisildiminin metal komplekslerinin sentezi gösterilmiştir [29].



Şema 2.4.1 Schiff bazının metal iyonları sentezi

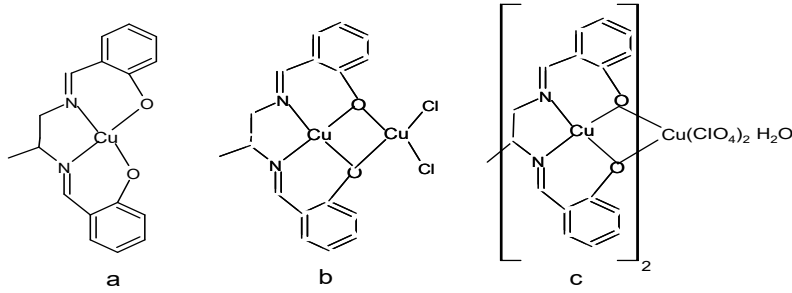
Bazı imin bileşikleri metal iyonları olmadan gerçekleşmez. Örneğin, Şema 2.4.2'de ftalonitrilden ftalosiyanın bileşiklerinin elde edilmesinde bakır(II) gibi bir metal iyonunun kalıp (template) etkisine ihtiyaç duyulur [30 - 32].



Şema 2.4.2 Ftalonitrilden ftalosiyanine geçiş reaksiyonu

Bakır içeren Schiff bazı kompleksleri antibakteriyel aktivite sergiler ve hidroksi grubu içeren Schiff bazı komplekslerinin yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmüştür [33]. Ayrıca, aminoasit Schiff bazlarının ve onların Ni(II) komplekslerinin *S. aureus*, *E. coli*, *S. typhi*, *B. abortus*, *M. luteus*, *L. monocytogenes*, *S. epidermidis* ve *C. albicans* gibi mikroorganizmalara karşı antibakteriyel ve antifungal aktivite sergilediği ve aynı zamanda böceklere karşı toksik etki gösterdiği tespit edilmiştir [34].

Salisildiaminler gibi dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri Şekil 2.4.12'te görüldüğü gibi tek çekirdekli, iki çekirdekli ve üç çekirdekli kompleks yapıları oluşturabilmektedir. Kompleks b ve c'de fenolik oksijen atomları köprü oluşturmak suretiyle iki Cu(II) iyonunu birbirine bağlamakta ve böylece bir oksijen ligandı çift dişli gibi davranmaktadır [35].



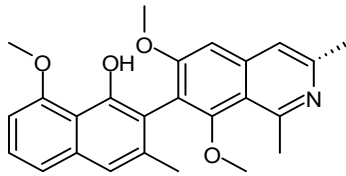
Şekil 2.4.1 Dört dişli Schiff bazlarının bakır(II) komplekslerine ait örnekler

2.5. SCHİFF BAZLARININ BİYOLOJİK AKTİVİTE ÖZELİKLERİ

2.5.1. ANTİMALARYAL AKTİVİTE

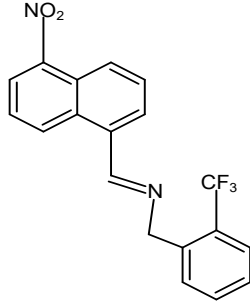
Schiff bazları, antimalaryal ajanların tasarımında ilginç yapılar olabileceğini göstermiştir. Antimalaryal ajanlar olarak, azin bazlı ligandlar ve palladyum kompleksleri, Plasmodium parazitiine karşı etkili olabilirler. Bu kompleksler, parazitin yaşam döngüsünde belirli aşamaları hedefleyerek veya parazitin hücrel işlevlerini bozarak çalışabilirler [36].

Ancistrocladinin (Şekil 2.5.1), Ancistrocladaceae ve Dioncophyllaceae familyalarından bitkiler tarafından üretilen bir sekonder metabolittir ve moleküler yapısında bir imin grubu bulunur. Bileşik 1'in *P. falciparum* K1 ve 3D7'ye karşı etkili olduğu gösterilmiştir [37].



Şekil 2.5.1 Antimalaryal aktiviteye sahip Ancistrocladinin formülü

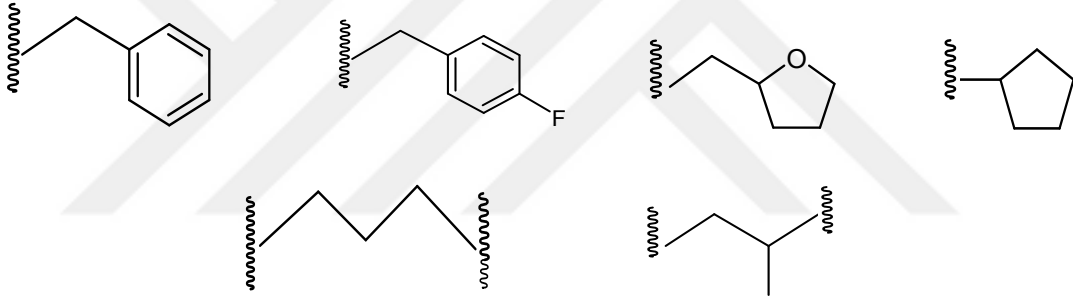
1995 yılında Rathelot ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada Schiff bazı-fonksiyonlu 5-nitroizokinolinlerin sentezini tanımlamış ve bu bileşiklerin bir *ACC Niger klorokin dirençli P. falciparum* suşuna karşı in vitro aktivitesini araştırmışlardır. Sentezlenen 5-nitroizokinolin türevleri arasında Schiff bazı 5 (Şekil 2.5.2), en etkili antimalaryal ajan olmuştur. Bileşiğin, *P. falciparum* büyümesini %50 oranında inhibe etmek için gereken konsantrasyonu (IC₅₀) 0.7 lg/mL olarak bulunmuştur. Aynı deneysel koşullar altında, klorokin için IC₅₀ değeri 0.1 lg/mL olarak belirlenmiştir ve bu bileşiklerin arasında en yüksek aktiviteyi gösteren türün olduğunu belirtmiştir [38].



Şekil 2.5.2 Yüksek anti-sıtma aktivitesini gösteren 5-nitroizkinolin türevi bileşik

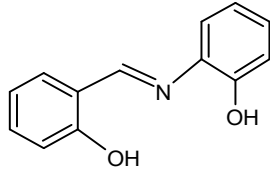
2.5.2. ANTİBAKTERİYEL AKTİVİTE

Son zamanlarda, 5-kloro-salisilaldehit ve birincil aminlerin kondenzasyonundan bir dizi Schiff bazı sentez edilmiş ve antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. Şekil 2.5.2’de 5-kloro-salisilaldehit-Shiff bazı türevleri *Pseudomonas fluorescens*, *Escherichia Coli*’ye *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*’a en bakteri türüne karşı en aktif olanlardır [39].



Şekil 2.5.2 5-kloro-salisilaldehit-Shiff bazı türevlerinin formülleri

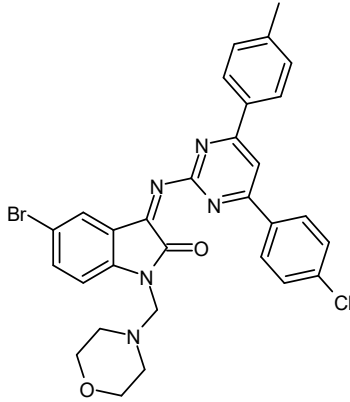
N-(salisilidin)-2-hidroksianilin (Şekil 2.5.3), *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv’ye karşı etkili bir bileşiktir ve 8 µg/mL’lik bir MIC değeri sergilemektedir [40].



Şekil 2.5.3 N-salisildien-2-hidroksianilin formülü

İsatinden türetilmiş Schiff bazlarının antibakteriyel etki gösterdiği rapor edilmiştir [41] (Şekil.2.5.4). Pandeya ve meslektaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda, klinik öneme sahip yirmi sekiz bakteri kullanılmıştır. Yazarlar, isatinden türetilmiş Schiff bazı incelenen tüm patojen bakterilere karşı sentezlenen bileşikler arasında en etkili bileşik olarak açıklamışlardır.

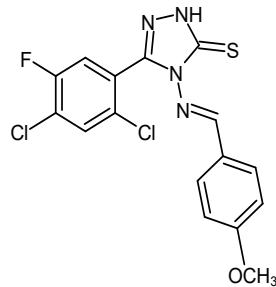
Bileşiği karşı etkili olarak belirlenmiştir. Literatürde diğer isatin türevi Schiff bazları da tanımlanmıştır, ancak belirgin antibakteriyel aktivitelere sahip değillerdir [42].



şekil 2.5.4 İsatinden türetilmiş Schiff bazının formülü

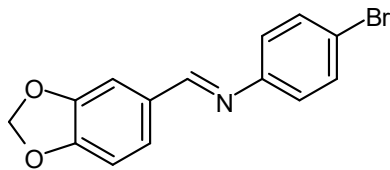
2.5.3. ANTİFUNGAL AKTİVİTE

2,4-Dikloro-5-florofenil grubu içeren Schiff bazları bileşiğinin (şekil 2.5.4), klinik öneme sahip mantarların, örneğin *A. fumigatus*, *A. flavus*, *T. mentagrophytes* ve *P. marneffe'i'nin* büyümesini engellediği gösterilmiştir. Bu bileşiğinin MIC değerleri 6.3-12.5 $\mu\text{g/mL}$ aralığında bulunmuş ve bunların referans flukonazole kadar etkili olduklarını göstermiştir [43].



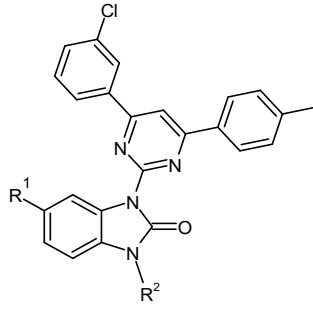
şekil 2.5.4 2,4-dikloro-5-florofenil grubu içeren Schiff bazları bileşiğinin formülü

Piperonil türevi Schiff bazları bileşiğikleri (şekil 2.5.5) mikromlar konsantrasyonlarda bazı mantarlara karşı etkili olmuştur. *Trichophyton rubrum*'un (MIC = 820-980 μM) ve *E. floccosum*'un (MIC = 200-930 μM) büyümesini engellemiştir [44].



şekil 2.5.5. Piperonil türevi Schiff bazları bileşiğiklerinin formülü

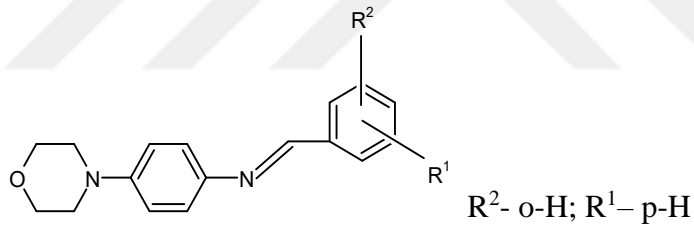
Şekil 2.5.6' de İstatin türevi Schiff bazları bileşikleri *M. audouinii* (MIC değerleri 2.4 ile 9.7 $\mu\text{g/mL}$ arasında değişen) ve *M. gypseum*, *C. albicans*, *A. niger*, *C. neoformans*, *T. mentagrophytes*, *E. floccosum* ve *H. capsulatum*'un büyümesini de MIC değerleri 10 $\mu\text{g/mL}$ 'den yüksek ve 79 $\mu\text{g/mL}$ 'den düşük olmak üzere engellemiştir [45].



R1:H, R2: Cl

Şekil 2.5.6 İstatin türevi Schiff bazları bileşiklerinin formülü

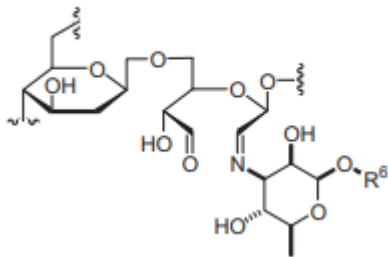
Başka bir çalışmada, Panneerselvam ve arkadaşları [46], (Şekil 2.5.7) 20 $\mu\text{g/mL}$ konsantrasyonunda tedavi edilmiş *C. albicans* ve *A. niger* 'in büyümesinin tehlikeye girdiğini göstermiştir.



R²- o-H; R¹- p-H

Şekil 2.5.7 Piperonil türevi Schiff bazları bileşiklerinin formülü

Şekil 2.5.8'de Domb ve meslektaşları, nistatin-dekstran türevi bir Schiff bazı sentezini tanımlamışlardır. Nistatin-dekstran türevi Schiff bazı, nistatinin kendisinden daha az etkili olsa da eski normal hücrelere karşı çok daha az toksik olduğu ve 20 $\mu\text{g/mL}$ 'de *C. albicans* ve *C. neoformans*'ın büyümesini engellediği gözlenmiştir [47].

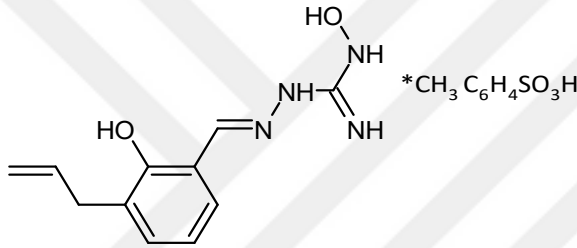


Şekil 2.5.8 Nistatin-dekstran türevi bir Schiff bazı

2.5.4. ANTİVİRAL AKTİVİTE

Mevcut antiviral ajanların tam olarak etki etmediği bir gerçek olup, bu durumun muhtemelen virüs mutasyonlarının yüksek hızından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Ayrıca, çeşitli yan etkilerden herhangi birini de gösterebilirler.

Salisilaldehit Schiff bazlarına sahip olan 1-amino-3-hidroksiguanidin tosilat, yeni antiviral ajanların tasarımı için iyi bir platform olabilir [48]. Şekil 2.5.9'de, farklı 1-amino-3-hidroksiguanidin tosilat türevlerinden oluşan bir dizi içerisinde, bileşik fare hepatit virüsü (MHV) karşısında çok etkili olduğu gösterilmiştir. 3.2 μM gibi düşük konsantrasyonlarda bile MHV'nin büyümesini %50 inhibe edebilir [49].



Şekil 2.5.9. 1-Amino-3-hidroksiguanidin tosilat türevi formülü

Sriram ve meslektaşları [49], abakavir türetilmiş Schiff bazlarının yani abakavir prodrug serisidir sentezlediler ve antiviral aktivitesini rapor ettiler. Abakavir insan immün yetmezlik virüsü (HIV) ve AIDS'i tedavi etmek için kullanılır ve GlaxoSmithKline'in ticari adı Ziagen altında bulunur. Bu bileşikler, insan immün yetmezlik virüsü tip 1'e (HIV-1) karşı önemli ölçüde etkili. Bu abakavir türetilmiş Schiff bazlarının insan lösemik hücrelerini (CEM) HIV-1'in sitopatik etkisine karşı %50 koruma sağlamak için gereken etkili konsantrasyonu (EC50) 6 μM 'den düşük bu da yeni anti-HIV-1 tasarımları için bir öncü bileşik olarak potansiyelini göstermektedir [49].

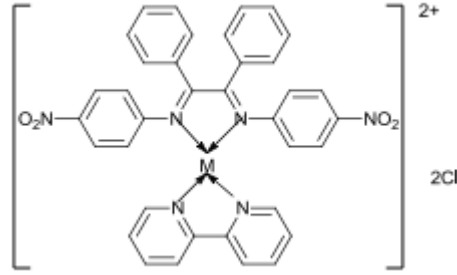
2.6. SCHİFF BAZLARININ Zn^{2+} KOMPLEKSLERİ

Zn(II) , Schiff bazı ile nikel ve bakırdan sonra en çok kompleks meydana getiren metaldir [50]. Çinkonun 4, 5 ve 6'lı koordinasyon bileşikler bulunur. 4'lü koordinasyona sahip olanlar tetrahedral, 5'li koordinasyona sahip olanlar kare piramit ve üçgen çift piramit, 6'lı koordinasyona sahip olanlar ise oktahedral kompleksler meydana getirir [51]. Schiff bazları ile Zn^{2+} komplekslerinin sentezi, genellikle organik sentez yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilir

ve sentez sonucunda elde edilen komplekslerin yapıları spektroskopik ve kristalografik yöntemlerle analiz edilir. Schiff bazlarının Zn^{2+} kompleksleri, özellikle biyolojik ve katalitik sistemlerde önemli rol oynarlar. Zn^{2+} iyonu, küçük bir iyon olmasına rağmen, çeşitli proteinlerin yapısında ve fonksiyonlarında önemli bir rol oynar. Bu sistemlerde Zn^{2+} iyonları tetrahedral bir çevrede bulunurlar [52].

İnsan vücudunda demirden sonra en yaygın geçiş elementi olan çinko, canlı sistemlerde birçok önemli biyolojik işlemi gerçekleştirir [53]. Çinko eksikliği Parkinson ve Alzheimer hastalıkları gibi çeşitli nörolojik problemlere yol açmaktadır [54,55].

Kulandaisamy ve Palanimurugan benziliden para-nitroanilin ve 2,2-bipiridil'in karışık Schiff bazı ligandı ile $Zn(II)$ geçiş metal kompleksini sentezlediler. Bu bileşikler, spektroskopi teknik analizleri ile karakterize edildi, böylece bu kompleks kare düzlem geometriye sahip olduğu tespit edildi. Şekil 2.6.1'da Schiff bazlarını $Zn(II)$ kompleksi, antimikrobiyal aktivite gösterdi. Bu aktivite, daha büyük lipofilisitesine bağlandı [56].



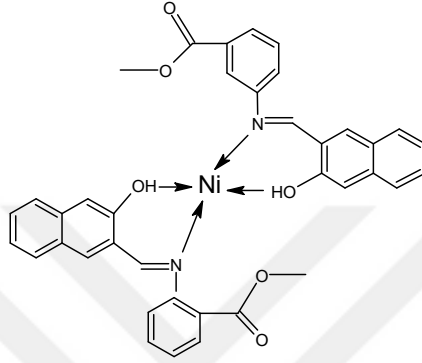
Şekil 2.6.1, Benziliden para-nitroanilin ve 2,2-bipiridil'in karışık Schiff bazı ligandı ile $Zn(II)$ oluşturduğu kompleksin yapısı

2.7. SCHIFF BAZLARININ Ni^{2+} KOMPLEKSLERİ

Nikel kompleksleri, katalizörler, manyetik malzemeler, ilaçlar ve biyolojik sistemler gibi çeşitli uygulamalarda önemli bir role sahiptir. Schiff bazları, çift bağları içeren yapıları sayesinde metal iyonları ile kompleks oluşturma eğilimindedirler. Ni^{2+} iyonları d^8 düzende olduğundan sp^3 hibritleşme yaparak dört yüzlü, dsp^2 hibritleşmesi yaparak kare düzlem ve $sp^3 d^2$ hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıda kompleksler oluştururlar [52].

Nikel kompleksleri, katalizörler olarak kullanılabilecek önemli bileşiklerdir. Özellikle organik kimyada, nikkelle katalize edilen reaksiyonlar çeşitli sentezler için kullanılır. Ayrıca, nikkelden türetilen Schiff bazı kompleksleri, manyetik malzemeler, ilaçlar ve biyolojik uygulamalar gibi

diğer alanlarda da potansiyel uygulamalara sahip olabilir. Belirli bir Schiff bazının Ni^{2+} ile kompleks oluşturmasının spesifik özellikleri, kullanılan ligandın ve koordinasyon geometrisinin niteliğine göre farklılık gösterebilir. Bu nedenle, nikel komplekslerinin araştırılmasında çeşitli ligandlar ve koordinasyon modları kullanılarak kapsamlı bir yaklaşım gereklidir. Örneğin, [(E)-metil-2-(((3-hidroksinaftalin-2-il)metilen)amino)benzoat] ve $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ reaksiyona sokularak bis yapılı bir kompleks elde edilmiştir (Şekil 2.7.1) [57].

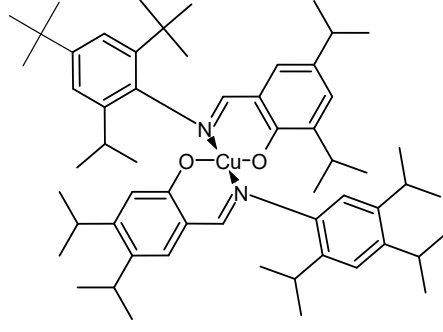


Şekil 2.7.1 Bis yapılı Schiff bazı nikel(II) kompleksi

2.8. SCHIFF BAZLARININ Cu^{2+} KOMPLEKSLERİ

Schiff bazlarının bakır(II) ile kompleks oluşturması, bakır(II) iyonunun N ve O atomları gibi elektron verici gruplarla etkileşime girmesi sonucu gerçekleşir. Bakır iyonunun $2+$ yüklü olması, d orbitalleri üzerinde uygun boşlukların bulunmasını sağlar ve bu boşluklar, Schiff bazlarından gelen elektron çiftleri ile dolabilmektedir. Cu^{2+} kompleksleri, bakır iyonunun $2+$ yüklü olduğu kompleks bileşiklerdir ve Schiff bazları ile oluşturulan bu tür kompleksler genellikle biyoinorganik kimya, metalloproteinler ve kataliz gibi alanlarda önemlidir. Cu^{2+} komplekslerinin genellikle kare düzlem $trans-N_2O_2$ tipinde olduğu bildirilmiştir [52].

Bir eser element olan bakırın biyolojik fonksiyonları ve bakır komplekslerinin birçok biyolojik aktivite göstermeleri nedeniyle, Schiff bazı ligandları ile bakır(II)'nin oluşturduğu komplekslerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılması son derece önem kazanmıştır. Bu nedenle salisilaldiminlerin $Cu(II)$ kompleksleri sentezlenmiştir [20] (Şekil 2.8.1). Salisilaldimin ligandları ile elde edilen $Cu(II)$ komplekslerinin biyolojik açıdan fiziksel ile kimyasal hareketlerinin incelenmesi sonucunda, bileşiklerin yapısında yer alan tersiyer butil gruplarının molekülün her iki tarafında da yer alması ile antikanser aktiviteyi artırması yönünde bir katkı sağlayacağı ortaya konmuştur [58].

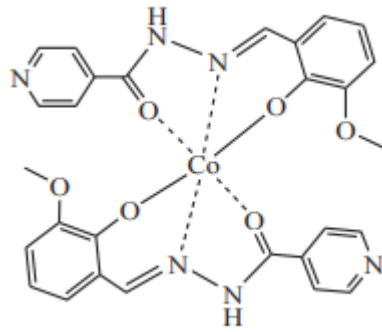


Şekil 2.8.1 Salisilaldiminlerin bakır(II) kompleksleri

2.9. SCHIFF BAZLARININ Co^{2+} KOMPLEKSLERİ

Co^{2+} kompleksleri ise kobalt(II) iyonunun +2 yüklü olduğu kompleks bileşiklerdir ve Schiff bazları ile oluşturulan bu tür kompleksler de önemli katalitik ve koordinasyon kimyası çalışmalarında yer alabilirler.

Kobaltın koordinasyon kimyası, Schiff bazlarından türetilen kobalt(II) ve kobalt(III) komplekslerinin biyolojik olarak aktif olduğu bildirildiğinden oldukça ilgi çekicidir [59]. Kobalt Schiff bazı kompleksleri, yalnızca B12 Vitamini modellerine dahil olmaları ve oksijen taşıyıcı özellikleri nedeniyle değil, aynı zamanda ilginç manyetik ve spektroskopik ve ayrıca çeşitli metal-ligand etkileşimleri nedeniyle de önemli bir koordinasyon bileşikler sınıfıdır [60]. Kobalt(II) kompleksleri olan (E)-N'-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)izonikotinohidrazid yeni kobalt(II) kompleksi sentezi yapılmıştır ve kobalt(II) kompleksinin *S. pombe*'ye karşı antibakteriyel aktivitesi araştırılmıştır (Şekil 2.9.1).



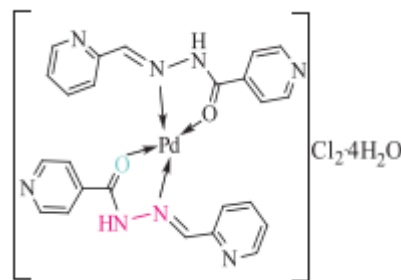
Şekil 2.9.1 (E)-N'-(2-hidroksi-3-metoksi-benziliden)izonikotinohidrazid yeni kobalt(II) kompleksi

2.10. SCHIFF BAZLARININ Pd²⁺ KOMPLEKSLERİ

Pd(II) kompleksleri ise paladyum(II) iyonunun 2+ yüklü olduğu kompleks bileşiklerdir. Schiff bazlarında bulunan N ve O gibi elektron verici atomlar vasıtasıyla Pd(II) gibi metal iyonları ile kolayca koordinasyon bağı oluşturular. Paladyum(II) iyonu d¹⁰ elektron yapıya sahip olup, 4 koordinasyon boşluğuna sahiptir. Schiff bazları bu boşluklara koordinasyon yaparak Pd(II) komplekslerini oluşturabilirler. Pd(II) kompleksleri, katalitik olarak kullanılacak önemli bileşiklerdir. Organik sentez reaksiyonlarında katalizör olarak, çapraz eşleşme reaksiyonları gibi çeşitli reaksiyon tiplerinde etkin bir şekilde kullanılabilirler.

Paladyum(II) kompleksleri aynı zamanda biyolojik sistemlerde de önemli bir rol oynayabilir ve bazı ilaçlarda da kullanılan aktif bileşenler olabilirler. Mizoroki-Heck eşleşme reaksiyonunda katalitik aktiviteyi arttırmak için Pd(II) komplekslerinin 120-140°C gibi sıcaklıklarda daha yüksek katalitik aktivite sağladığı görülmektedir [61]. Birçok bilimsel çalışma, geçiş metali Schiff bazı komplekslerinin hem homojen hem de heterojen ortamlardaki katalitik aktivitelerine dikkat çekmektedir [62,63]. Bu komplekslerin aktiviteleri kimyasal, biyokimyasal, endüstriyel, klinik ve analitik alanlarda oldukça kullanılmaktadır [64,65]. Paladyum komplekslerinin sitotoksik aktiviteleri, koordineli ligandların paladyum merkezine değiştirilmesiyle ayarlanabilir ve artırılabilir [66]. Paladyum katalizli Suzuki-Miyaura çapraz bağlanma reaksiyonu, 1979'daki ilk keşfinden bu yana birçok kimya endüstrisinde ve farmasötik uygulamalarda kullanılan biaryl bileşiklerinin sentezi için verimli ve etkili bir yöntem olarak kullanılmıştır. Paladyum merkezi etrafındaki ligandın yapısı, katalitik çaprazlama aktivitelerinin belirlenmesinde çok önemli bir etkiye sahiptir [67,68].

Turan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yeni Pd(II)-Schiff bazı kompleksi sentezlenmiş (Şekil 2.10.1) ve sentezlenen kompleksin Mizoroki-Heck ve Suzuki-Miyaura çapraz bağlanma reaksiyonlarını katalize ettiği gözlenmiştir. Ayrıca antioksidan ve enzim inhibitör aktiviteleri araştırılmıştır [69].



Şekil 2.10.1 (E)-N'-(piridin-2-ilmetilen)izonikinohidrazit Pd(II) kompleksi

2.11. SCHIFF BAZLARININ KOMPLEKSLERİNİN BİYOLOJİK AKTİVİTELERİ

Schiff bazları, N_2O_2 donör atomlarıyla çeşitli geçiş metal komplekslerinin sentezi için kullanılan çok yönlü ligandlardır. Bu kompleksler, antimikrobiyal [69], antioksidan [70], antitümör [71], anti-enflamatuar [72], ve DNA parçalanması [73], gibi çeşitli etkinlikler sergilemişlerdir.

Halo-atomları içeren azometin ligandları özellikle dikkat çekicidir çünkü tıpta, biyokimyada ve fizyolojide yaygın olarak kullanılmaktadır [74]. Araştırmacılar, bunları diyabet, mikrobiyal enfeksiyonlar, kanser, inflamasyon ve kardiyovasküler hastalıklar dahil bir dizi hastalığı hedefleyen ilaçlarda önemli bileşenler olarak tanımlamışlardır [75]. Bu azometin metal komplekslerinin yapısal özellikleri, güçlü ve zayıf hidrojen bağları ile π - π yığılma etkileşimleri aracılığıyla önemli ölçüde farmakolojik etkinliklerine katkıda bulunur [76].

Anita ve arkadaşları yaptığı bir çalışmada azometin (Z)-2-(2-metil-1-fenilpropiliden) hidrazin-1-karbotioamid ile Mn(II) ve Co(II) metal komplekslerini Antikanser testleri, karaciğer hepatomu, meme, serviks, kolon ve lösemi gibi birçok insan kanser hücre hattına karşı test edildi. Sonuçlar, metal komplekslerinin, ligandan daha üstün antimikrobiyal, antitüberküloz ve antikanser aktiviteler sergilediğini gösterdi, bu da onların umut verici terapötik ajanlar olarak potansiyellerini işaret etti [77].

Schiff bazların farklı metal kompleksleri sayısız aktivite [78] göstermiştir. Ayrıca, Schiff bazların metal kompleksleri üzerine yapılan çeşitli çalışmalar bunların anti-Alzheimer ajanları olarak kullanımlarını [79] ve diyabet tedavisindeki potansiyellerini [80] göstermiştir. Bazı SB türevleri a-glikosidaz inhibisyonu ve antiglikasyon aktivitesi göstermiştir [81].

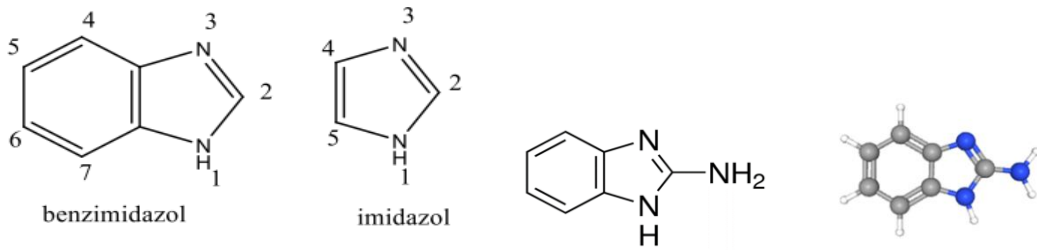
Bazı Schiff bazları ve metal kompleksleri, bakteri ve mantarlar üzerinde antimikrobiyal aktivite gösterebilirler. Bu özellik, potansiyel antibiyotik ve antifungal ajanlar olarak kullanılmalarını sağlar. Schiff bazları ve metal komplekslerinin antifungal aktiviteleri, kullanılan metal iyonlarına, moleküler yapıya ve hedeflenen mantar türlerine bağlı olarak değişebilir. Bazı araştırmalar, özellikle Candida ve Aspergillus gibi önemli mantar türlerine karşı antifungal aktivite gösterdiklerini göstermektedir. Bazı metal iyonları (örneğin bakır, çinko, gümüş) mantar hücreleri üzerinde toksik etkiler gösterebilir ve böylece antifungal aktiviteyi artırabilirler [82].

Bazı metal kompleksleri ve Schiff bazları, kanser hücrelerinin büyümesini engelleyerek antitümör aktivite gösterebilirler. Bu nedenle, kanser tedavisi için potansiyel terapötik ajanlar olarak araştırılırlar. Pilatin bazlı metal kompleksleri tüm dünyada antitümör ilaçları olarak kullanılmaktadır [83]. Pt metalin toksik özellikleri başka metal kompleksler ile çalışmayı sürdürmektedirler. Pek çok araştırma Co(II) komplekslerinin kanser proteinlerini hedefleme potansiyeline sahip olduğunu ileri sürdü. Schiff bazı Co(II) kompleksleri özellikle Hela ve MCF-7 gibi kanser hücrelerine karşı cis-platinden daha etkili antikanser aktiviteye sahip olduğunu ispatladılar [84].

Bazı Schiff bazları ve metal kompleksleri, serbest radikallerin neden olduğu oksidatif stresi azaltarak antioksidan aktivite gösterebilirler. Günümüzde, doğal antioksidanlara kıyasla sentetik antioksidanlar daha yaygın olarak kullanılır çünkü daha ucuz ve etkilidirler [85]. Yeni bir Schiff bazı olan N-(4-feniltiyazol-2-il)-2-(tiyofen-2-ilmelen) hidrazinkarboksamid ve M(II) kompleksleri (M= Ni, Cu, Zn ve Co), önemli antioksidan aktivitelere sahip olduğu rapor edilmiştir [86]. Schiff bazı: (Z)-2-(2-metoksibenzilidenamino)-3-metilbutanoik asit ve bunun nikel(II) ve kobalt(II) ile kompleksleri elde edilmiş ve bunların antioksidan aktiviteleri DPPH yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar, Ni(II) kompleksinin diğer sentezlenen komplekslere kıyasla daha yüksek bir antioksidan olduğunu ortaya koymuştur [87]. Çalışmalar Schiff bazların Cu(II) kompleksleri diğer metal komplekslere Co, Zn ve Ni' ye kıyasla iyi bir temizleme aktivitesine sahip olduğunu göstermektedir [88].

2.12. BENZİMİDAZOL

Benzimidazol, heterosiklik bir bileşik sınıfına ait olan ve benzene halkası ile bir imidazol halkasının birleşiminden oluşan bir organik bileşiktir (Şekil 2.12.1). Kimyasal formülü $C_7H_6N_2$ 'dir. Benzimidazol, kaynaşmış benzol ve imidazol halkalarının birleşiminden oluşan bisiklik heteroaromatik bir bileşiktir. Benzimidazoller zayıf bazik özellik gösterirler ve bu nedenle seyreltik asitlerde çözünürler. Benzimidazolun pKa değeri $pK_{a1}=5.30$ ve $pK_{a2}=12,3$ olarak bulunmuştur. Benzimidazoller genellikle sulu alkali çözeltilerde çözünür ve N-metalik bileşikler oluştururlar. Benzimidazolların asidik özellikleri, imidazollerin özelliklerine konjugasyondur, bundan dolayı oluşan rezonans, imidazol halkasının kararlılığını artırmakta ve böylece imidazol azotunun bazik karakteri azalmaktadır [89].



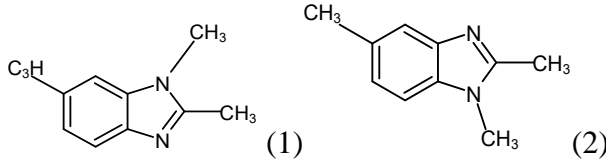
Şekil 2.12.1. Benzimidazol kimyasal yapı gösterimi

2.12.1. BENZİMİDAZOL TÜREVİ BİLEŞİKLERİN ÖZELLİKLERİ

Benzimidazol türevi bileşikler, benzimidazol halkasının çeşitli fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş versiyonlarıdır. Benzimidazol bileşikleri, yapılarında iki farklı azot atomu içerir. Bu azot atomlarına genellikle aşağıdaki şekilde isimler verilir:

İmin Azotu veya Pirolo Azotu: Benzimidazol halkasında bulunan ve hidrojen atomu taşıyan azot, "imino azotu" veya "pirolo azotu" olarak adlandırılır. Bu azot, halkanın imidazol kısmında yer alır ve genellikle Benzimidazolların bazik özelliklerinden sorumludur. Benzimidazol türevleri genellikle yüksek erime ve kaynama noktalarına sahiptirler. Bunun nedeni, benzimidazol halkasının yapısındaki konjuge çift bağlar ve aromatik özelliklerdir, bu da moleküllerin kararlılığını artırır. Ayrıca, Benzimidazolların polar çözücülerde iyi çözüldüğü ancak apolar çözücülerde az çözüldüğü nedeni, benzimidazolun bazik özelliklerinden kaynaklanır; hidrojen bağları veya diğer polar etkileşimler, polar çözücülerde çözünmeyi kolaylaştırırken, apolar çözücülerde bu tür etkileşimler olmadığından çözünürlük azalır. Bu özellikler, benzimidazol türevlerinin kimyasal ve biyolojik sistemlerdeki çözünürlüğünü ve etkileşimlerini etkiler [90].

Benzimidazolların tautomerik özellikleri, yapılan çalışmalarda ortaya çıkarılmıştır [91]. Özellikle, serbest $-N=$ ve $-NH-$ grupları içeren benzimidazol türevlerinde, azot atomu üzerinde prototropik tautomerik gözlenmiştir. Bu tautomerizasyon, $-NH-$ grubunun hidrojen atomunu $-N=$ grubuna transfer etmesi veya tersi şeklinde gerçekleşebilir. Benzimidazol türevlerindeki tautomerik özellikler ve imino azotunun varlığı, moleküler yapıların tanımlanmasını zorlaştırabilir. Bu durumda, bir simetri düzlemine sahip olmayan benzimidazol türevlerinin kesin bir yapı belirlemek için çeşitli analitik ve spektroskopik teknikler kullanılabilir, bu tür bileşiklerle çalışırken, yapıların değişkenliği ve tautomerik geçişler göz önünde bulundurulmalıdır [92]. Örneğin Şekil 2.11.2'de 1,2,5-Trimetil-benzimidazol ile 1,2,6-Trimetilbenzimidazol tautomerik yapıları gösterilmiştir [93].

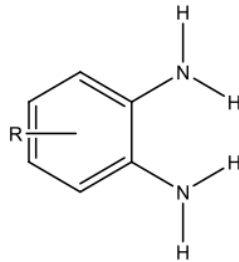


Şekil.2.11.2 (1)-1,2,5-Trimetilbenzimidazol ve (2)-1,2,6-Trimetilbenzimidazol tautomerik yapıları

Benzimidazollerde, imino hidrojenin yerini bir substitüentin alması sonucu ortaya çıkan psödo asidik karakter önemlidir. Normalde, imino hidrojeni ($-NH$) asidik bir hidrojen olarak kabul edilir çünkü bir proton verme eğilimindedir. Ancak, benzimidazollerde bu hidrojenin yerine bir sübstitüentler gelirse, imino hidrojenin asidik karakteri kısmen veya tamamen ortadan kalkabilir. Bu durum, benzimidazolün normalde beklenen asidik özelliklerini etkiler veya değiştirir. Bu tür reaksiyonlar, Benzimidazolların kimyasal özelliklerinin anlaşılmasında ve sentezlerinde önemli bir rol oynar [94].

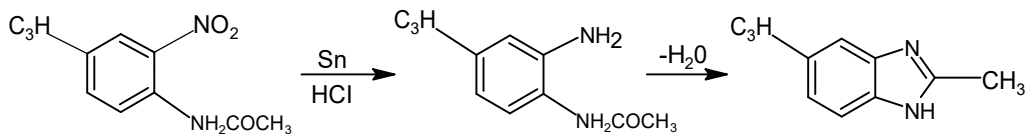
2.12.2. BENZİMİDAZOLLARIN SENTEZLENME REAKSİYONLARI

Benzimidazol türevleri, çeşitli sentez yöntemleri kullanılarak elde edilebilir. Bu türevlerin sentezlenme reaksiyonları genellikle benzimidazol halkasının oluşturulması ve yan zincirlerin eklenmesini içerir Şekil 2.12.2’de gösterilmektedir. Benzimidazol sentezinde farklı yöntemler olsa da çoğunlukla reaksiyon orto yönünde diamin içeren benzen türevleri ile başlar (Şekil 2.12.2).



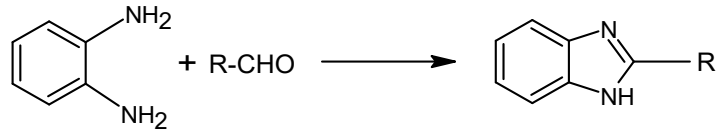
Şekil 2.12.2.o-diaminobenzen türevleri

İlk benzimidazol sentezi, 2-nitro-4-metilasetanilidin indirgenmesi ve dehidrasyonu sonucu 2,5-dimetilbenzimidazolün eldesidir [95] (Şema-2.12.3).



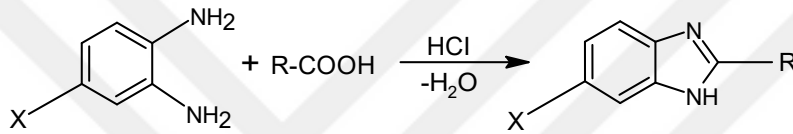
Şema- 2.12.3. 2,5-Dimetilbenzimidazol sentezi

1,2-benzendiaminin aldehitlerle yoğunlaştırılmasıyla benzimidazol sentezi. Bu reaksiyon için ZnO-NP katalizörü kullanılarak 1,2-benzendiamin ve çeşitli aldehitlerden bilyeli öğütme tekniği ile benzimidazol sentezi gerçekleştirildi (Şema- 2.12.4) [96].



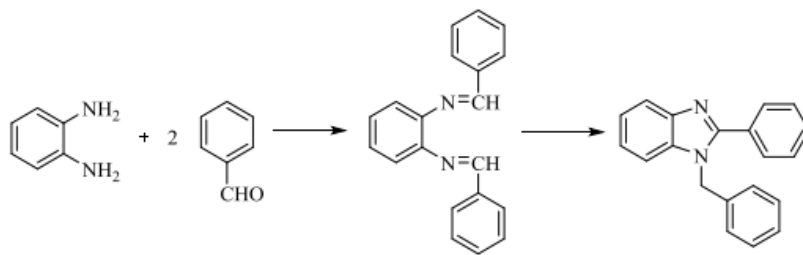
Şema- 2.12.4 1,2-benzendiaminin aldehitlerle yoğunlaştırılmasıyla benzimidazol sentezi

o-Diaminobenzenin karboksilik asit (veya türevleri) ile kondenzasyon reaksiyonu derişik HCl ortamında gerçekleşir [97] (Şema-2.12.5).



Şema-2.12.5 o-diaminobenzen türevi benzimidazol sentezi

Aldehit ya da ketonlar kullanıldığı takdirde bu reaksiyon, bir mol o-fenilendiaminin iki mol aldehit ile bir Schiff bazı ara ürünü oluşturarak gerçekleşir (Şema-2.12.6). Bu işlemde, o-fenilendiamin ve aldehitler arasında kondensasyon reaksiyonu meydana gelir ve bir Schiff bazı oluşur. Daha sonra, bu Schiff bazı bir siklizasyon reaksiyonuyla 1-benzil-2-fenilbenzimidazol bileşiğine dönüşür [98].



Şema-2.12.6 o-Fenilendiamin ve aldehit reaksiyonu ile benzimidazol sentezi

Şema 2.12.7’de o-fenilendiaminlerin çoğu karboksilik asitle kolayca reaksiyona girerek 2-sübstitüe-benzimidazoller verdiğini, genellikle çok iyi verimlerle ortaya çıkarmıştır. Reaksiyon genellikle reaktanların birlikte bir buhar banyosunda ısıtılması, geri akış altında veya yükseltilmiş bir sıcaklıkta birlikte ısıtılması veya kapalı bir tüpte ısıtılması yoluyla gerçekleştirilir [99].

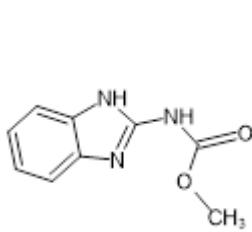


Şema 2.12.7 o-fenilendiaminlerin ve karboksilik asit reaksiyon sonucu benzimidazol sentezi

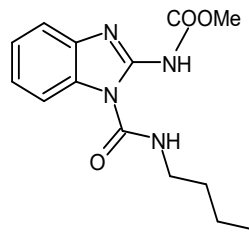
Bu yöntemler, benzimidazol türevlerinin sentezlenmesi için kullanılan temel reaksiyonlardan sadece birkaçıdır. Literatürde birçok başka sentez yöntemi ve modifikasyonu da bulunmaktadır. Sentetik kimyacılar, spesifik türevleri sentezlemek veya belirli işlevsel grupları hedefleyen farklı sentez yöntemleri seçerek istedikleri benzimidazol türevlerini sentezleyebilirler. Bu sentezlerde seçilen reaksiyonlar, kullanılan reaktifler ve koşullar, hedeflenen türe ve bileşiğin yapısına bağlı olarak değişebilir.

2.13. BENZİMİDAZOL TÜREVİ BİLEŞİKLERİN KULLANIM ALANLARI VE BİYOLOJİK AKTİFLİKLERİ

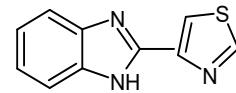
Benzimidazol ve türevleri, farmakoloji ve kimya alanlarında önemli bir araştırma konusudur ve yeni bileşiklerin sentezlenmesi ve biyolojik aktivitelerinin keşfi hala devam etmektedir. Benzimidazol, ilaç geliştirme çalışmalarında sıklıkla tercih edilen bir heterosiklik halkadır. Antimikrobiyal etkili Benomil, karbendazim, fuberidazol ve tiabendazol, piyasada fungisidal ajan olarak kullanılan benzimidazol türevleridir (Şekil 2.13.1). Vasantha ve arkadaşları bir dizi N-ariliden-2-(2,4-diklorofenil)-1-propil-1H-bebenzo[dimidazol-5-karbohidrazid türevlerinin sentezini ve bu bileşiklerin antimikrobiyal aktivite açısından değerlendirilmesini gösterdi. Bileşiklerin, bakteri ve mantar suşlarına karşı $3.12 \mu\text{g mL}^{-1}$ MİK değeri ile umut verici bir antibakteriyel ve antifungal ajan olduğu ortaya çıktı [100].



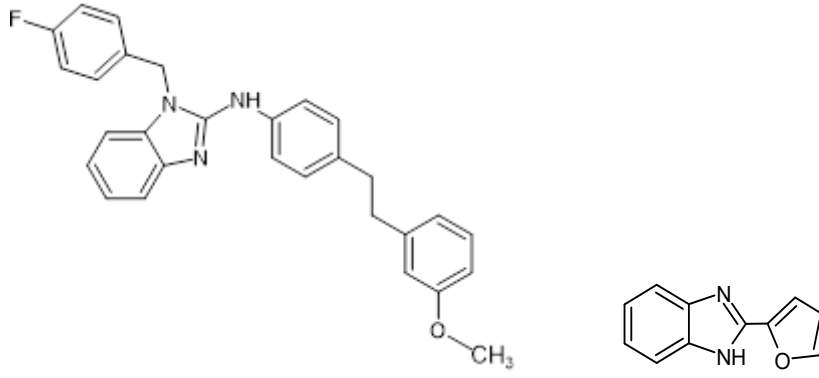
Karbendazim



Benomil



Tiabendazol

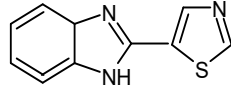


Astemizol

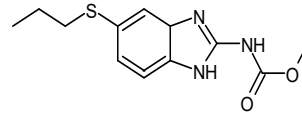
Flubendazole

Şekil 2.13.1. Benzimidazol esaslı antelmintik ilaçlar

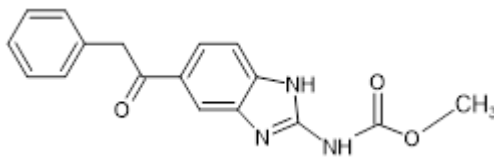
Albendazol, siklobendazol, fenbendazol, flubendazole, mebendazol, oksfendazol, tiyabendazol, oksibendazol, triklabendazol gibi birçok benzimidazol piyasada antelmintik ajan olarak geliştirilmiştir (Şekil 2.13.2). Bu ilaçlar, bağırsaklarda ve diğer vücut bölgelerinde yaşayan parazittik solucanları etkili bir şekilde öldürebilirler. Sreena ve arkadaşları o-fenilendiamin ve asit arasındaki yoğunlaşma reaksiyonuyla benzimidazol türevlerini sentezledi ve bunları antelmintik aktivite açısından taradı. Test edilen bileşiklerin tümü, standart piperazin sitratla karşılaştırıldığında önemli antelmintik aktivite sergiledi [101].



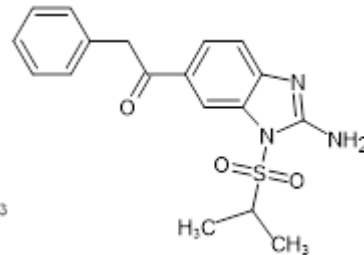
Tiabendazole



Albendazol



Mebendazol

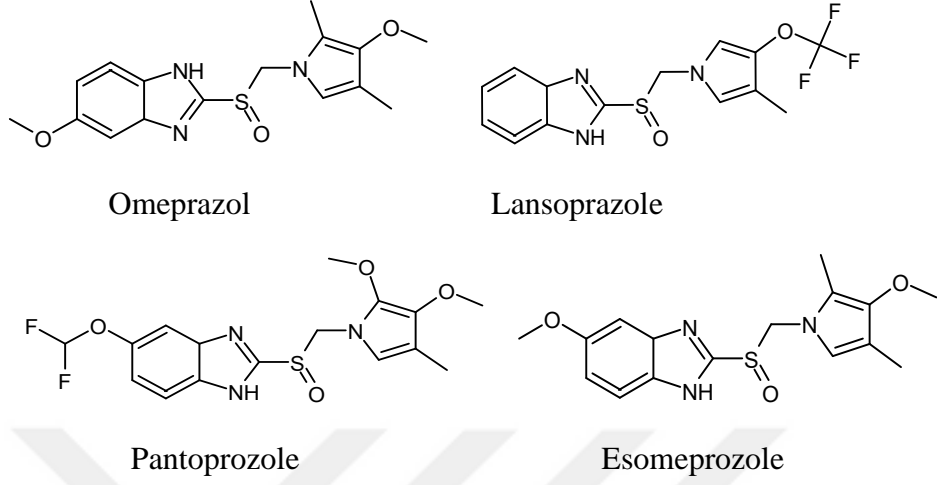


Evroksim

Şekil.2.13.2 Benzimidazol esaslı antelmintik ilaçlar

Omeprazol ve Eesomeprazol gibi proton pompası inhibitörleri de benzimidazol türevlerine örnektir (Şekil 2.13.3) ve mide asidini düzenleyerek mide ülserleri ve mide ekşimesi gibi gastrointestinal sorunların tedavisinde kullanılırlar. Benzimidazol türevi ilaçlar içerisinde en

eskilerden biri olan Esomeprazol mide asit salgısını güçlü bir şekilde bloke eder. Aynı etkiye sahip Omeprazol, benzimidazol sülfoksit yapılı bir ön ilaçtır [102].



Şekil 2.13.3. Benzimidazol içeren antiülser ilaçlar

Benzimidazol halka sistemi üzerinde yapılan çalışmalarda, antimikrobiyal aktiviteyi etkileyen faktörlerin başında 1, 2, 5 ve 6. konumlara yapılan sübstitüsyonlar gelmektedir. Bu konumlar, molekülün biyolojik etkinliğini ve farmakokinetik özelliklerini belirlemektedir. Örneğin, bu konumlara yapılan sübstitüsyonlar, molekülün lipofilisini, hidrofobik etkileşimlerini ve hedeflenen mikroorganizmalar üzerindeki etkisini değiştirebilmektedir. Bu sübstitüsyonlar genellikle molekülün antibakteriyel veya antifungal aktivitesini artırabilir veya azaltabilirler. Örneğin, bazı sübstitüentler bakteriyel hücre duvarını hedefleyebilir veya fungal hücre zarını etkileyebilir, böylece antimikrobiyal etkiyi artırabilmektedirler. Diğer yandan, bazı sübstitüentler ise molekülün hedeflenen mikroorganizmalarla etkileşimini azaltabilir veya etkisiz hale getirebilmektedirler. Bu nedenle, benzimidazol türevlerinin antimikrobiyal aktivitesini anlamak ve optimize etmek için 1, 2, 5 ve 6 numaralı konumlara yapılan sübstitüsyonların önemi büyüktür [103].

3. YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR

Tez çalışmasında kullanılan kimyasalların listesi ve bunların kaynakları:

1. Etil alkol (absolute alcohol) - Sigma-Aldrich
2. Metil alkol - Sigma-Aldrich, $\geq 99.8\%$
3. Asetonitril - Sigma-Aldrich
4. DMF (Dimetilformamid) - Sigma-Aldrich
5. H_3BO_3 (Borik asit) - Sigma-Aldrich
6. 2-amino-4-tertbutilfenol - Sigma-Aldrich
7. P-klorbenzaldehit - Sigma-Aldrich
8. 2-amino-4-metilfenol - Sigma-Aldrich
9. Salisilaldehit - Sigma-Aldrich
10. 2-amino-4-klorofenol - Sigma-Aldrich
11. 2-amino-4-tertbutilfenol - Sigma-Aldrich
12. 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit - Sigma-Aldrich
13. 3-metoksisalisilaldehit - Sigma-Aldrich
14. 4-tertbutil-o-benzendiamin - Sigma-Aldrich
15. Bakır(II) perklorat ($Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$) - Sigma-Aldrich
16. Kobalt(II) perklorat ($Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$) - Sigma-Aldrich
17. Paladyum(II) klorür ($PdCl_2$) - Sigma-Aldrich
18. Çinko(II) perklorat ($Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$) - Sigma-Aldrich
19. Nikel(II) perklorat ($Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$) - Sigma-Aldrich

Bu maddelerin yüksek saflıkta olduğu için ek saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

3.2. ANALİZ İÇİN KULLANILAN CİHAZLAR

Sentezi gerçekleştirilen ligand ve bileşiklerin karakterizasyonunda aşağıda verilen cihazlar ve yöntemler kullanılmıştır.

Erime noktası tayini için Buchi M-560 Melting Point Apparatus erime noktası cihazı kullanılmıştır. Elementel analiz için ThermoFinnigan Flash EA 1112 ve LECO combustionalyzer CHNS-932 cihazlarında sentezlenen bileşiklerin yüzde C, H ve N değerleri ölçülmüştür.

Bruker Optics Vertex 70 spektrometresi kullanılarak ATR (Attenuated Total Reflection) tekniği ile FTIR (Fourier Transform Infrared) ölçümü yapılmıştır. Bu ölçümler, 400 ile 4000 cm^{-1} aralığında gerçekleştirilmiştir. Floresans spektrumları RF-5301 PC Spectrofluorofotometre cihazı ile kuartz hücrelerde EtOH çözücüsü ile 1 mL, 10^{-4} M'lik derişimde alınmıştır.

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrometrisi analizleri Varian Unity Inova 500 NMR spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde hem proton (^1H) NMR hem de karbon-13 (^{13}C) NMR spektrumları alınmıştır. Kimyasal kayma değeri ppm (milyonda bir kısım) olarak ve DMSO- d_6 referansına göre alınmıştır.

Kütle spektrometrisi (MS) analizleri The Electron Spray Ionization-Mass Spectrometry (ESI-MS) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde pozitif iyon modu tercih edilmiştir. Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX LC/MS/MS cihazı kullanılmıştır.

UV-Visible spektrumu, Shimadzu UV-2600 UV-Vis-Spektrometresi ile kuartz hücrelerde DMSO çözücüsü ile 1 mL, 10^{-2} - 10^{-3} M'lik derişimde alınmıştır.

Kompleks bileşiklerin molar iletkenlik ölçümleri WTW Cond315i conductivitymeter cihazı ile DMF çözücüsünde $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta yapılmıştır. Bileşiklerin magnetik moment ölçümleri MK1 SherwoodScientific cihazı ile oda sıcaklığında Gouy metoduna göre yapılmıştır.

Single kristal verileri 296 K 'de Bruker- D8QUEST diffraktometre kullanılarak elde edilmiştir. Bu diffraktometre, grafik-monokromatik Mo-K α radyasyonunu kullanmaktadır. Yapının çözümü SHELXS-2013 kullanılarak doğrudan yöntemlerle yapılmış ve ardından SHELXL-2013 kullanılarak F2'de tam matris en küçük kareler yöntemiyle rafine edilmiştir. Tüm hidrojen olmayan atomlar, anizotropik parametrelerle rafine edilmiştir.

Analizde kullanılan prosedürler aşağıdaki gibidir:

Veri toplama: Bruker APEX2

Moleküler grafikler: MERCURY

Materyali yayına hazırlamak için kullanılan yazılım: WinGX

3.2.1. ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTE

Ligandlar ve komplekslerin Gram negatif ve Gram pozitif bakterilere karşı denemeleri ve Minimum İnhibitör Konsantrasyon (MİK) değerlerinin belirlenmesi açıklanmaktadır. Ayrıca, kullanılan mikrodilüsyon yöntemi ve deney koşulları aşağıda gibidir;

Deneme Organizmaları: Bakteriler: *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352, *Proteus mirabilis* ATCC 14153, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853.

Mantarlar: *Candida albicans* ATCC 10231, *Candida parapsilosis* ATCC 22019, *Candida tropicalis* ATCC 750.

MİK Değerlerinin Belirlenmesi İçin Kullanılan Yöntem: CLSI (Clinical and Laboratory Standards Institute) tarafından yayınlanan mikrodilüsyon yöntemi 96 kuyulu steril mikropalaklar kullanılmıştır. Mikropalakların 1 numaralı sütunu hariç diğer sütunlara Mueller Hinton Broth besiyeri eklenmiştir. 1 ve 2 numaralı sütunlara Schiff bazları ve Benzimidazolların metal kompleksleri eklenmiştir. Referans antibiyotikler: siprofloksasin (bakteriler için) ve amfoterisin B (mantarlar için). Mikroorganizmaların konsantrasyonu: Bakteriler için 1×10^6 kob/ml, mantarlar için ise 1×10^3 kob/mL 37°C 'lik bir inkübatörde 24 ila 48 saat aralığında bir süre

boyunca inkübe edilmiştir. Sonuçlar İnkübasyon süresi sonunda üreme olmayan en düşük konsantrasyonlar MİK değerleri olarak kabul edilmiştir [104].

3.2.2. ANTİVİRAL AKTİVİTE TESTİ

Parainfluenza Tip-2 virüsü (PIV-2) için yapılan deneyim VERO (ATCC) hücre dizisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney aşağıdaki adımlarla yapılmıştır:

Hücre Kültürü Hazırlığı: Afrika yeşil maymun böbrek hücre dizisi (VERO, ATCC) kullanılmıştır. Hücreler, %10 fetal sığır serumu (FBS; Sigma) içeren Dulbecco'nun modifiye Eagle's (Wisent, MULTICELL) ortamında kültürlenmiştir. Kültür ortamı, 100 U/mL penisilin ve 100 µg/mL streptomisin ile takviye edilmiştir. Kültürler, %5 CO₂ atmosferi altında 37°C'de tutulmuştur [105].

Virüs Enfeksiyonu: VERO hücreleri, oyuk başına 100 PFU (Plak Oluşturan Birim) PIV-2 ile enfekte edilmiştir. Bir oyuk, kontrol olarak bırakılmıştır.

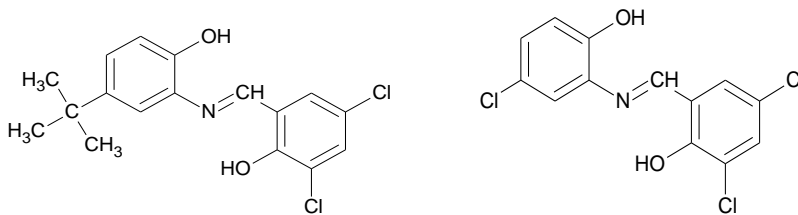
Deney Yürütme: Numunelerin antiviral aktiviteleri diğer oyuklarda test edilmiştir. Virüs bulaşmış kontrol kuyucuğu %100 olarak kabul edilmiş ve diğer numunelerle karşılaştırılarak etkinlik sonuçları yüzde olarak hesaplanmıştır.

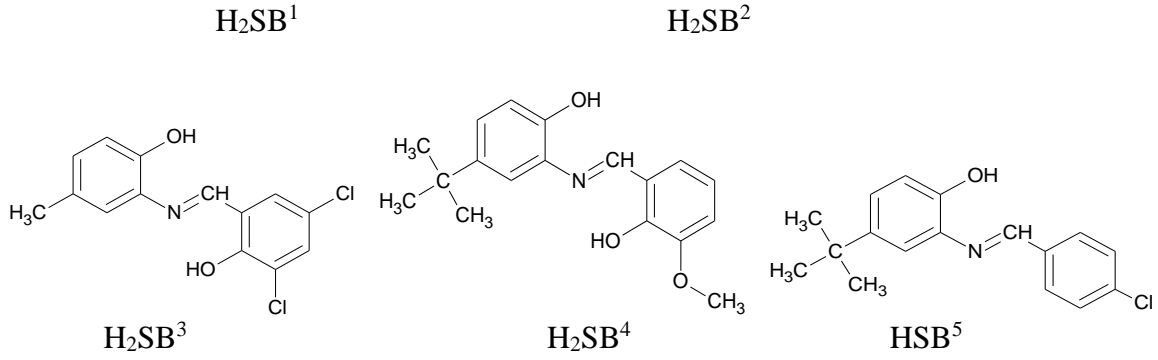
Sonuçlar: Plak oluşumu testine dayalı olarak elde edilen sonuçlar, virüsün hücreler üzerindeki etkisini göstermektedir. Kontrol değeri, virüs bulaşmış kuyucukların ortalama sonuçlarını temsil ederken, diğer numunelerin etkinliği bu kontrol değeriyle karşılaştırılmıştır.

3.3. SCHİFF BAZI SENTEZİ

Schiff bazı ligandının sentezi aşamasında literatürde bulunan farklı yöntemler denenmiştir. Bu farklı yöntemlerde aynı bir amaç gözlemlenmiştir. Bu Schiff bazı sentezinde ortamdan suyu uzaklaştırmak, denge reaksiyonunu ürünler yönüne kaydırarak verimi arttırmaktır.

Gerçekleştirilen tez çalışmasında 5 adet Schiff Bazı ligandı elde edilmiştir (Şema 3.3.1)



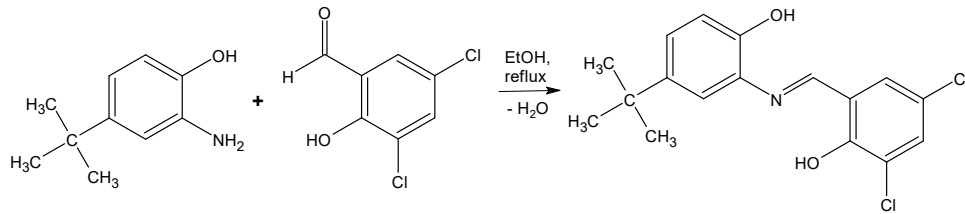


Şema 3.3.1 Çalışmada elde edilen yeni Schiff bazlarının formülleri

Bütün analizler sentezi İÜC Anorganik kimya bölümü laboratuvarında gerçekleşti. İlk adımda, kullanılacak birincil amin ve aldehitler hazırlandı. Birincil amin ve aldehit, uygun bir çözücü içinde karıştırıldı ve reaksiyonun gerçekleşmesi için uygun sıcaklıkta belirli bir süre boyunca kaynatıldı. Bu reaksiyon, birincil aminin aldehit veya keton ile imin bağını oluşturmasıyla gerçekleşti. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, elde edilen Schiff bazı ürünü, çözücünden genellikle buharlaştırılma tekniği kullanılarak yapıldı. Elde edilen Schiff bazı ürünü saflığını artırmak ve kristal elde etmek için saflaştırıldı.

3.3.1. 2-{(E)-[(5-TERS-BUTİL-2-HİDROKSİFENİL)İMİNO]METİL}-4,6-DİKLOROFENOL (H_2SB^1) ELDE EDİLMESİ

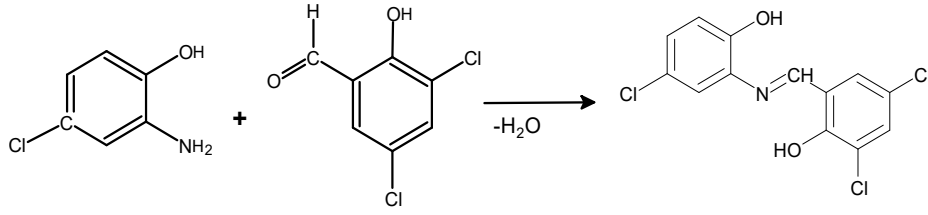
Şema 3.3.1'de uygun 2-aminofenol türevi ile salisilaldehit 1:1 mol oranlarında olacak şekilde etilalkolde geri soğutucu altında reaksiyona sokuldu: 4-terciyer-butil-2-aminofenol (0.330 g, 2 mmol) ile 3,5-dikloro-salisilaldehit (0.382 g, 2 mmol) yaklaşık 20 mL saf etilalkolde çözüldü ve karışım geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığında bekletilen karışımdan oluşan kristaller süzülerek ayrıldı ve oda sıcaklığında kurutuldu.



Şema 3.3.1. H_2SB^1 'in sentez reaksiyonu

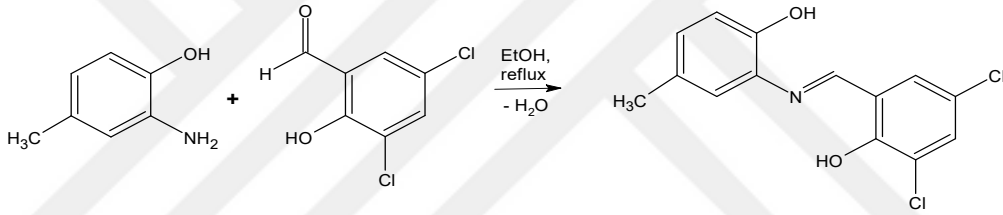
3.3.2. 2,4-DİKLORO-5-{(E)-[(5-KLORO-2-HİDROKSİFENİL)İMİNO]METİL}FENOL (H_2SB^2) BİLEŞİĞİN ELDE EDİLMESİ

3,5-Diklorosalisilaldehit (0.382 g, 2 mmol) ve 4-kloro-2-aminofenol (0.287 g, 2 mmol) ayrı ayrı 10 ml etanolde çözüldü, sonra karıştırılarak 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı (Şema 3.3.2). Karışım oda sıcaklığında bekletildi, birkaç gün içerisinde turuncu kristaller oluştuğu görüldü. Oluşan kristaller süzülerek ayrıldı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Şema 3.3.2 H₂SB²'nin sentez reaksiyonu

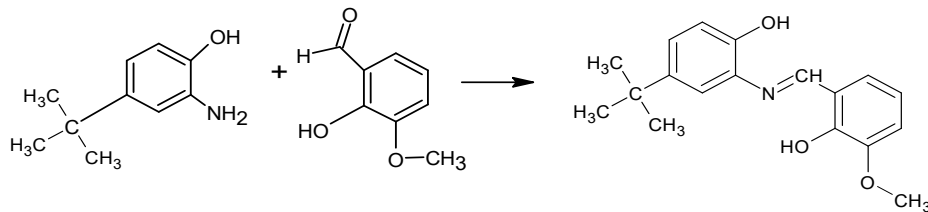
3.3.3. 2,4-DİKLORO-6-{(E)-[(2-HİDROKSİ-5-METİLFENİL)İMİNO]METİL}FENOL (H₂SB³) BİLEŞİĞİN ELDE EDİLMESİ

2-Amino-4-metilfenol ile 3,5-diklorosalisilaldehit 1:1 mol oranlarında olacak şekilde etilalkolde geri soğutucu altında reaksiyona sokuldu: Sentez için 2-amino-4-metilfenol (0.492 g, 2 mmol) ile 3,5-dikloro-salisilaldehit (0.764 g, 2 mmol) yaklaşık 30 ml saf etilalkolde çözüldü karışım geri soğutucu altında kaynatıldı (Şema 3.3.3). Oda sıcaklığında bekletilen karışımdan oluşan kristaller süzülerek ayrıldı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Şema 3.3.3 H₂SB³'ün sentez reaksiyonu

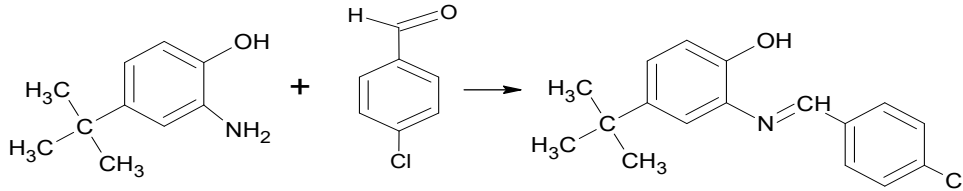
3.3.4. 4-TERS-BUTİL-2-{(E)-[(2-HİDROKSİ-3-METOKSİFENİL)METİLİDEN] AMİNO}FENOL (H₂SB⁴) BİLEŞİĞİN ELDE EDİLMESİ

3-Metoksi-salisilaldehit (0.304 g, 2 mmol) ve 2-amino-4-*ters*-butilfenol (0.33 g, 2 mmol) ayrı ayrı 10 ml etanolde çözüldü, sonra karıştırılarak 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. (Şema 3.3.4) Karışım oda sıcaklığında bekletildi, birkaç gün içerisinde kırmızı kristaller oluştuğu görüldü. Oluşan kristaller süzülerek ayrıldı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Şema 3.3.4 H₂SB⁴'ün sentez reaksiyonu

3.3.5. 4-TERS-BUTİL-2-{(E)-[(4-KLOROFENİL)METİLİDEN]AMİNO}FENOL (HSB⁵) BİLEŞİĞİN ELDE EDİLMESİ

4-tersiyer-butil-2-aminofenol (0.330 g, 2 mmol) ile 4-klorobenzaldehit (0.281 g, 2 mmol). ayrı ayrı 10 ml etanolde çözüldü, sonra karıştırılarak 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı (Şema 3.3.5). Karışım oda sıcaklığında bekletildi, birkaç gün içerisinde kırmızı kristaller oluştuğu görüldü. Oluşan kristaller süzülerek ayrıldı ve oda sıcaklığında kurutuldu.



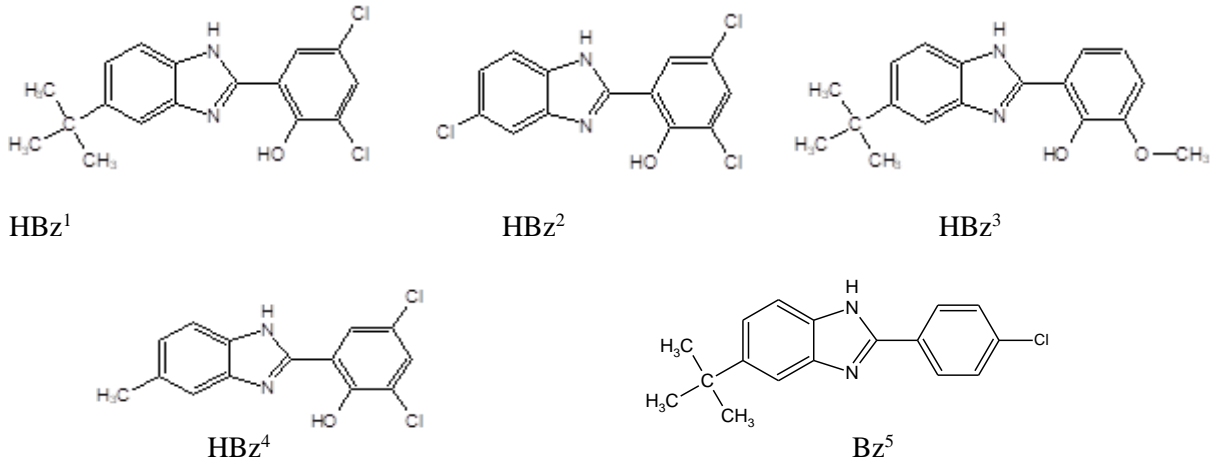
Şema 3.3.5 HSB⁵'in sentez reaksiyonu

3.4. SCHIFF BAZI KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Schiff bazları ligandların (H₂SB¹, H₂SB², H₂SB³, H₂SB⁴, HSB⁵), çinko(II) perklorat Zn(ClO₄)₂·6H₂O), bakır(II) perklorat Cu(ClO₄)₂·6H₂O, kobalt(II) perklorat Co(ClO₄)₂·6H₂O), nikel(II) perklorat Ni(ClO₄)₂·6H₂O ve paladyum(II)klorür (PdCl₂) ile kompleksleri elde edilmiştir. Bu reaksiyon sonucunda Schiff bazları, metal iyonları ile kompleks oluşturdular. Bu kompleksleşme, metal iyonunun koordinasyon bağlı ligandların (Schiff bazı gibi) elektron çiftlerini kabul etmesiyle gerçekleşti. Ligand ve metal tuzlarının 1:1 ve 1:2 reaksiyona girdiği yapılan test ve analizler sonucu anlaşıldı. Reaksiyon TLC ile takip edildi, sentez süresi yaklaşık 2-3 saat sürmektedir. Saflaştırma için kristallenme yöntemi, farklı çözücüler (asetonitril, metanol, etanol) ve farklı çözücü karışımlarıyla denendi. Fakat kristallendirme işlemi sonucunda safsızlıklar giderilse de 'single' kristal elde edilemedi.

3.5. BENZİMİDAZOL LİGANDLARININ SENTEZİ

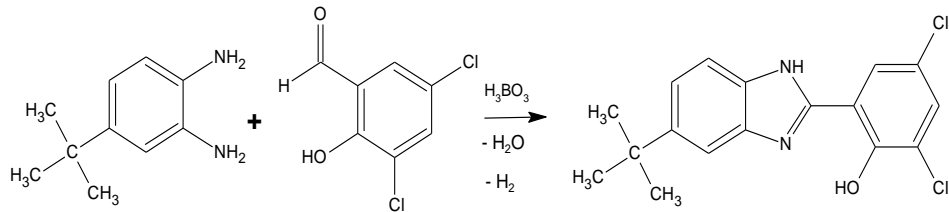
Benzimidazol ligandının sentezi aşamasında, literatürde bulunan çeşitli yöntemler denenmiştir. Bu yöntemler arasında, benzimidazol türevlerinin sentezi genellikle diaminobenzen ve aldehit arasındaki kondenzasyon reaksiyonuyla gerçekleştirilirdi. Benzimidazol sentezi bir denge tepkimesi olmasına rağmen, benzimidazol bileşiklerinin suda çözünmedikleri ve çöktükleri için, meydana gelen su, oluşan benzimidazolün çökmesine sebep olur ve bu sayede ortamda benzimidazol miktarı azaldığı için denge ürünler lehine kayar. Gerçekleştirilen tez çalışmasında elde edilen 5 adet benzimidazol türevi ligand Şema 3.5.'te gösterilmiştir.



Şema 3.5. Çalışmada elde edilen benzimidazol türevlerinin kimyasal yapıları

3.5.1. 2-(5-TERS-BUTİL-1H-BENZİMİDAZOL-2-İL)-4,6-DİKLOROFENOL (HBz¹) SENTEZİ

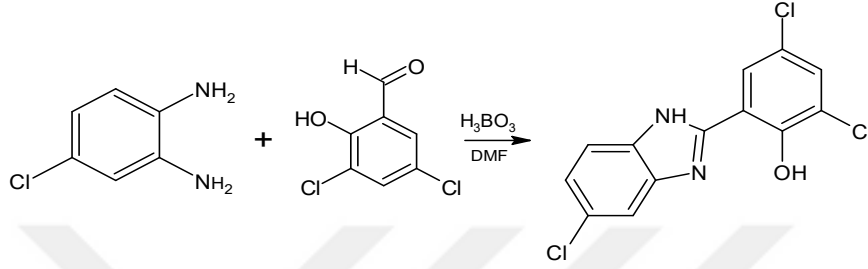
Benzimidazol bileşiklerinin sentezinde literatürde mevcut iki farklı yöntemden yararlanmak suretiyle tarafımızca geliştirilmiş bulunan modifiye bir yöntem uygulandı [106-107-108]. 4-*ters*-Butil-1,2-diaminobenzen (656 mg, 4 mmol) ile 3,5-dikloro-2-hidroksibenzaldehit (764 mg, 4 mmol) ve 200 mg H₃BO₃ (katalizör) 20 mL DMF’te çözüldü ve karışım yaklaşık 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı (Şema 3.5.1). Daha sonra oda sıcaklığına soğumaya bırakılan karışımın üzerine hacminin 5 katı kadar su ilave edilerek ürünün çökmesi sağlandı. Çökelti süzülerek ayrıldı, etil alkolde çözülerek aktif kömürle muamele edildikten sonra süzülen çözeltiden alkolün yaklaşık yarısı vakumda buharlaştırılarak uzaklaştırıldı. Konsantre çözeltiye hacmi iki katına çıkacak şekilde su ile ilave edilerek buzdolabında (0-5°C) bir gece bekletildi. Çöken benzimidazol bileşiği süzülerek ayrıldı. Ürün 60-70°C’de etüvde 2-3 saat tutularak kurutuldu.



Şema 3.5.1 4-*ters*-Butil-1,2-diaminobenzen ile 3,5-dikloro-salisilaldehitin reaksiyonuyla HBz¹ bileşiğinin sentez reaksiyonu

3.5.2. 2,4-DİKLORO-6-(5-KLORO-1H-BENZİMİDAZOL-2-İL)FENOL (HBz²) SENTEZİ

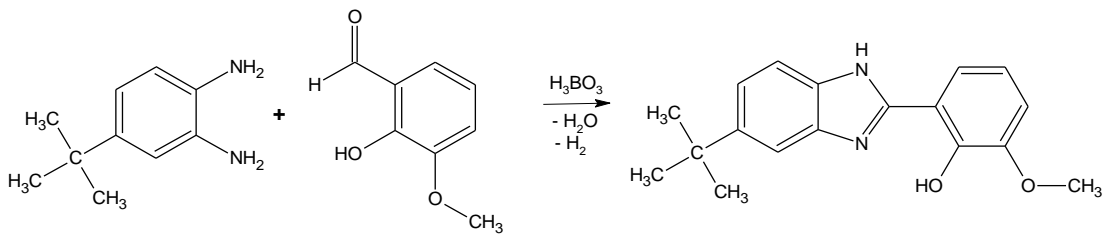
HBz², HBz¹'in sentez yöntemine benzer bir şekilde sentezlendi. Bu amaçla, 4-kloro-1,2-diaminobenzen (571 mg, 4 mmol) ile 3,5-dikloro-2-hidroksibenzaldehit (764 mg, 4 mmol) ve 200 mg H₃BO₃ (katalizör) 20 mL DMF içinde çözüldü ve karışım 3 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonuç olarak, kirli beyaz renkli katı bir bileşik elde edildi. (Şema 3.5.2)



Şema 3.5.2 4-Kloro-1,2-diaminobenzen ile 3,5-dikloro-salisilaldehitin reaksiyonuyla HBz² bileşiğin sentez reaksiyonu

3.5.3. 2-(6-TERS-BUTİL-1H-BENZİMİDAZOL-2-İL)-6-METOKSİFENOL(HBz³) SENTEZİ

Sentez için 4-ter-butil-1,2-diaminobenzen (658 mg, 4 mmol) ile 3-metoksi-salisilaldehit (608 mg, 4 mmol) kullanılarak benzimidazol türevi sentezlenmiştir. 30 mL dimetilformamid (DMF) çözücü olarak kullanıldı ve 200 mg H₃BO₃ katalizör olarak eklendi. (Şema 3.5.3) Karışım 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonuç olarak, kirli beyaz renkli bir katı elde edilmiştir. Bu sentez yöntemi, hedeflenen benzimidazol türevinin başarıyla sentezlendiğini gösterdi.

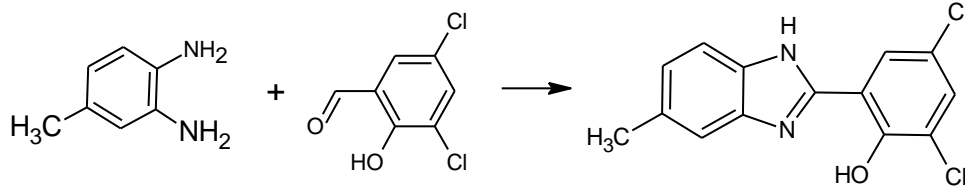


Şema 3.5.3 4-terbutil fenildiamin ve 3-metoksi-salisilaldehit reaksiyonuyla HBz³ bileşiğin (benzimidazolifenol türevi) sentez reaksiyonu

3.5.4. 2,4-DİKLORO-6-(5-METİL-1H-BENZİMİDAZOL-2-İL)FENOL (HBz⁴) SENTEZİ

Bu çalışmada, 4-metil-1,2-diaminobenzen ve 3,5-dikloro-2-hidroksibenzaldehit arasındaki kondenzasyon reaksiyonu yoluyla benzimidazol türevi sentezlendi. Bu amaçla, 4-Metil-1,2-

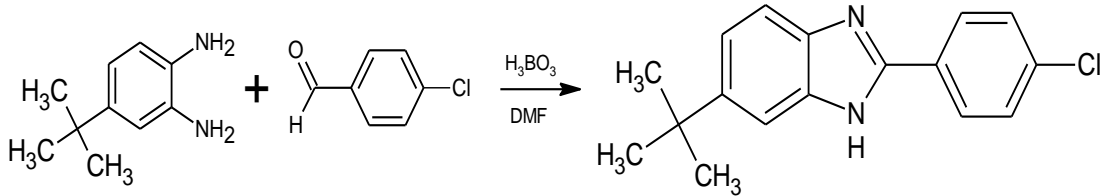
diaminobenzen (488 mg, 4 mmol) ile 3,5-dikloro-2-hidroksibenzaldehit (764 mg, 4 mmol) birlikte 20 mL dimetilformamid (DMF) çözücüsünde çözdürüldü. Karışıma ayrıca 200 mg H_3BO_3 katalizör olarak eklenmiştir (Şema 3.5.4). Reaksiyon, 3 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılarak gerçekleştirildi. Bu süreçte, oluşan ürünün saflaştırılması yapıldı.



Şema 3.5.4 4-metil-1,2-diaminobenzen ve 3,5-dikloro-2-hidroksibenzaldehit reaksiyonuyla HBz^4 bileşiğin (benzimidazolilfenol türevi) sentez reaksiyonu

3.5.5. 6-TERS-BUTİL-2-(4-KLOROFENİL)-1H-BENZİMİDAZOL (Bz^5) SENTEZİ

Bu sentez sürecinde, HBz^{11} 'in sentez yöntemine benzer şekilde 4-ter-butil-1,2-diaminobenzen (656 mg, 4 mmol) ile 4-klorobenzaldehit (560 mg, 4 mmol) ve 200 mg H_3BO_3 (katalizör) 20 mL DMF içinde çözüldü Şema 3.5.5 de reaksiyon gösterilmiştir. Karışım 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonuç olarak, kirli beyaz renkli bir katı madde elde edildi.



Şema 3.5.5 4-ter-butil-1,2-diaminobenzen ve 4-klorobenzaldehit reaksiyonuyla Bz^5 bileşiğin (benzimidazolilfenol türevi) sentez reaksiyonu

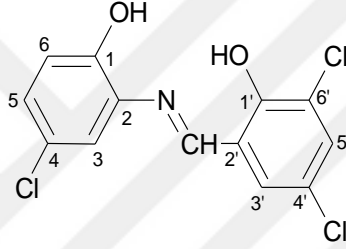
3.6. BENZİMİDAZOL TÜREVLERİNİN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Benzimidazol türevlerinin (HBz^1 , HBz^2 ve HBz^3), çinko(II)perklorat $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, bakır(II) perklorat $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, kobalt(II) perklorat $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, nikel(II) perklorat $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ve paladyum(II) klorür ($PdCl_2$) ile metal kompleksleri elde edilmiştir. Benzimidazol türevi ve metal tuzu, uygun bir çözücü içinde çözüldü. Çözücü olarak genellikle etil alkol veya metil alkol tercih edildi. Benzimidazol türevi ve metal tuzu çözeltisi karıştırıldı ve geri soğutucu altında kaynatıldı. Sentez süresi yaklaşık 2-3 saat sürmektedir. Reaksiyon

sonunda oluşan çökelti süzülüp ayrıldı. Eğer çökelti oluşmadıysa, birkaç gün oda sıcaklığında bekletilerek çökelti oluşması sağlandı. Saflaştırma için kristalleşme yöntemi kullanıldı ve farklı çözücüler (asetonitril, metanol, etanol) çözücü karışımlarıyla denendi. Ancak, kristalleşme işlemi sonucunda safsızlıklar giderilse de 'single' kristal elde edilemedi.

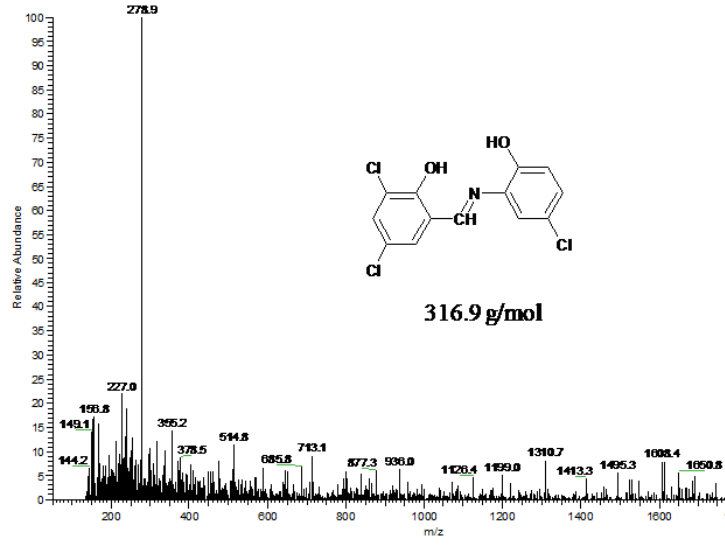
4. BULGULAR

4.1. 2,4-DİKLORO-6-{(E)-[(5-KLORO-2-HİDROKSİFENİL)İMİNO]METİL}FENOL (H₂SB¹)

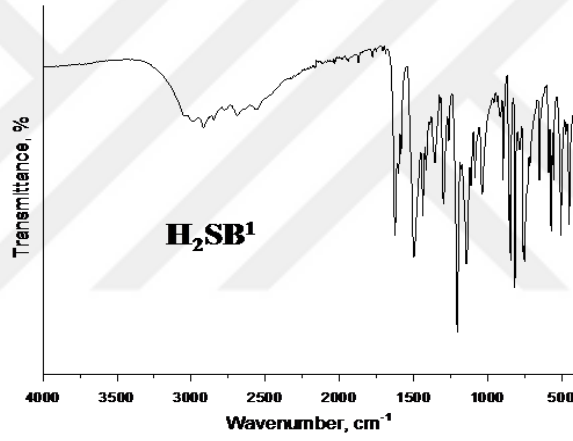


Şekil 4.1.1. H₂SB¹'in kimyasal yapısı

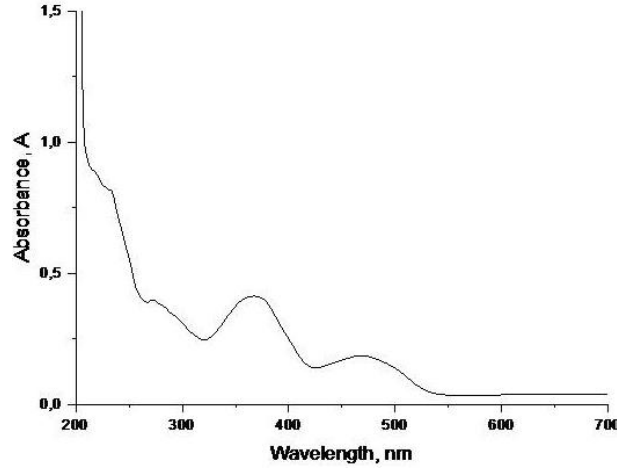
C₁₃H₈Cl₃NO₂. MW: 316.57 g/mol. Turuncu-kırmızı katı. Verim: %85. E.N.: 263 °C. Kütle spektroskopisi (m/z, %): 278.9 ([M-Cl-2H]⁺, 100) (Şekil 4.1.1). FTIR Spektroskopisi (cm⁻¹): 3050 – 2600 br (Hidrojen bağı), 3052 m v(CH)_{ar}, 1625 m v(C=N)_{imin.}, 1603 m v(C=C)_{ar}, 1494 m, 1437 m, 1298 m, 1206 s v(C–O), 1145 m, 1038 m, 846 m, 816 m δ(CH)_{ar}, 751 m, 650 m, 572 m, 506 m, 450 m (Şekil 4.1.2). ¹H-NMR (ppm): 10.41 s (1H, OH), 9.10 s (1H, N=CH), 7.72 d (1H, J=2.6, H3'), 7.66 d (1H, J=2.6, H5'), 7.61 d (1H, J=2.6, H6), 7.25 dd (1H, J=8.7, 2.5, H4), 7.03 d (1H, J=8.7, H3) (Şekil 4.1.3). ¹³C-NMR (ppm): 161.2, 158.4, 150.7, 133.8, 132.8, 131.0, 128.8, 123.8, 123.0, 121.5, 120.5, 119.3, 118.4 (Şekil 4.1.4). UV-vis (çözücü: EtOH, λ_{max}/nm): 205 m, 235 m,br, 273 m,br, 367 m,br, 471 m,br, 500 sh (Şekil 4.1.5).



Şekil 4.1.2 H₂SB¹'in ESI-MS spektrumu



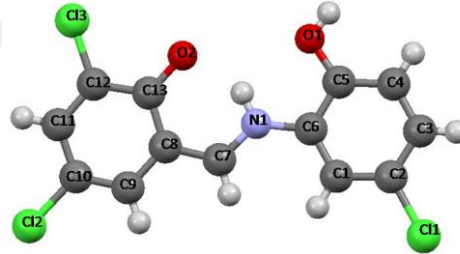
Şekil 4.1.3 H₂SB¹'in IR spektrumu



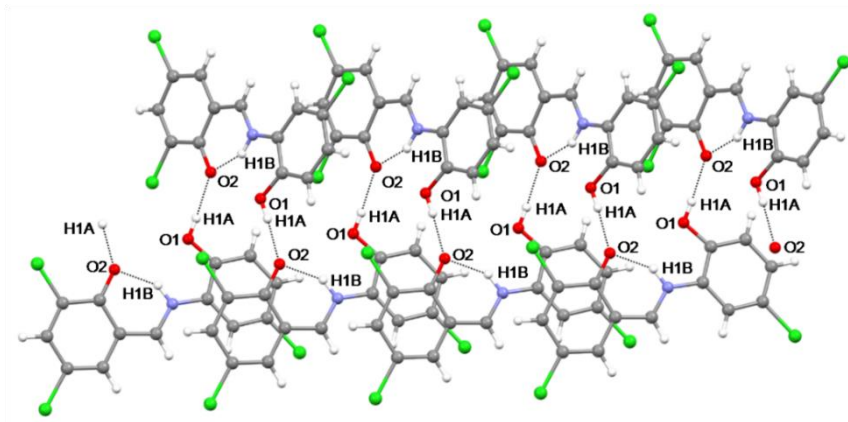
Şekil 4.1.6 H₂SB¹'in UV-visible spektrumu

H₂SB¹'İN KRİSTAL YAPISI

H₂SB¹'in kristal verileri ve yapı iyileştirme parametreleri Tablo 1'de verilmiştir. Bazı önemli bağ mesafeleri ve bağ açıları Tablo 2'de, hidrojen bağı parametreleri Tablo 3'te yer almaktadır. H₂SB¹'in moleküler yapısı Şekil 4.1.6'da ve moleküler düzlemler ve moleküller arası hidrojen bağları Şekil 4.1.7'de verilmiştir.



Şekil 4.1.7 H₂SB¹'in atom numaralandırma şemasını gösteren molekül yapısı



Şekil 4.1.8 H₂SB¹ kristalindeki 1D düzleminde supramoleküler ağ

Tablo 1. H₂SB¹ kristaline ait veriler ve yapı iyileştirme parametreleri

Ampirik formül	C ₁₃ H ₈ Cl ₃ NO ₂
Formül ağırlığı	316.55
Kristal sistem	Ortorombik
Renk	Turuncu
Uzay grubu	<i>Pbca</i>
<i>a</i> (Å)	14.5718 (15)
<i>b</i> (Å)	6.2285 (5)
<i>c</i> (Å)	28.615 (3)
<i>V</i> (Å ³)	2597.1 (4)
<i>Z</i>	8
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1.619
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.70
<i>θ</i> range (°)	2.8-27.7
Measured refls.	21490
Independent refls.	2412
<i>R</i> _{int}	0.131
<i>S</i>	1.06
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2	0.071/0.129
<i>Δρ</i> _{max} / <i>Δρ</i> _{min} (eÅ ⁻³)	0.35/-0.42
CCDC	2194774

Tablo 2. H₂SB¹ kristali için seçilmiş bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °)

N1—C7	1.305 (6)	N1—C6	1.397 (6)
C13—O2	1.284 (6)	C5—O1	1.341 (6)
C3—C2	1.385 (7)	C11—C2	1.739 (5)
C4—C5—O1	125.7 (5)	C6—C5—O1	115.9 (5)
C12—C13—O2	122.8 (5)	C8—C13—O2	121.1 (4)
C6—N1—C7	130.2 (4)	N1—C6—C1	123.3 (4)

Tablo 3. H₂SB¹ kristali için hidrojen bağ parametreleri (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1—H1A...O2 ⁱ	0.82	1.81	2.625 (5)	176
N1—H1B...O2	0.86 (2)	1.79 (3)	2.552 (5)	146

Simetri kodları: (i) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$

H₂SB¹ KOMPLEKSLERİ

H₂SB¹'in Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Pd(II) kompleksleri elde edilmiştir. Kompleksleri elde etmek için Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) perklorat tuzları ve 2KCl+PdCl₂ (K₂PdCl₄) kullanılmıştır. Saf etilakoldeki uygun metal çözeltisi (örneğin 366 mg of Co(ClO₄)₂·6H₂O, 5 mL) ile ligand çözeltisi (1 mmol, yani 317 mg H₂SB¹, 10 mL) karıştırılarak yaklaşık 3 saat geri

soğutucu altında kaynatıldı. K_2PdCl_4 çözeltisi 1 mmol (177 mg) ile 2 mmol KCl (150 mg) 10 mL etilalkol+su karışımında (7:3, v/v) karıştırılarak hazırlandı. Reaksiyon sonunda Cu(II) ve Pd(II) tuzları ligand ile hemen çökelti oluştururken, diğer metal tuzları bir kaç gün içerisinde çökelti verdiler. Oluşan çökelti süzülerek ayrıldı, az miktarda teknik metilalkol ile yıkanarak oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Elde edilen kompleks bileşiklere ait fizikokimyasal ve spektral veriler aşağıdadır.

[Co(SB¹)(H₂O)]·H₂O: Koyu kırmızı katı. Verim: %70. Bozunma sıcaklığı (Dec.p.): >225 °C. $C_{13}H_{10}Cl_3NO_4Co$ için hesaplanan değerler (%): C, 38.14; H, 2.45; N, 3.43. Elementel analiz (%): C, 38.80; H, 2.84; N, 3.40. MA: 409.50 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}): 1.43 BM. Molar iletkenlik: $20.0 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$. FTIR spektroskopisi (cm^{-1}): 3510 m,br $\nu(H_2O)$, 3243 m,br $\nu(OH)$, 3074 w $\nu(CH)_{ar.}$, 1621 m $\nu(C=N)_{imin.}$, 1576 m $\nu(C=C)_{ar.}$, 1495 m, 1409 m, 1365 m, 1253 m, 1213 m $\nu(C-O)$, 1140 m, 1079 m, 913 m, 860 m, 816 m $\delta(CH)_{ar.}$, 745 m, 668 m, 607 m, 576 m, 528 m, 498 m, 412 m (Şekil 4.1.8). UV-vis spektroskopisi (çözücü: EtOH, λ_{max}/nm): 205 m, 210 sh, 252 m,br, 301 w, 439 m,br, 471 sh (Şekil 4.1.9). TGA (sıcaklık, °C: kütle kaybı, %): 50: 4.3; 75: 5.1 (1 mol H₂O); 100: 5.5; 150: 7.7; 200: 10.4 (2 mol H₂O); 250: 21.6; 300: 37.1; 350: 51.9; 400: 55.6; 450: 58.6; 500: 65.7 (Şekil 4.1.10). DTA (°C): 212, 233, 475.

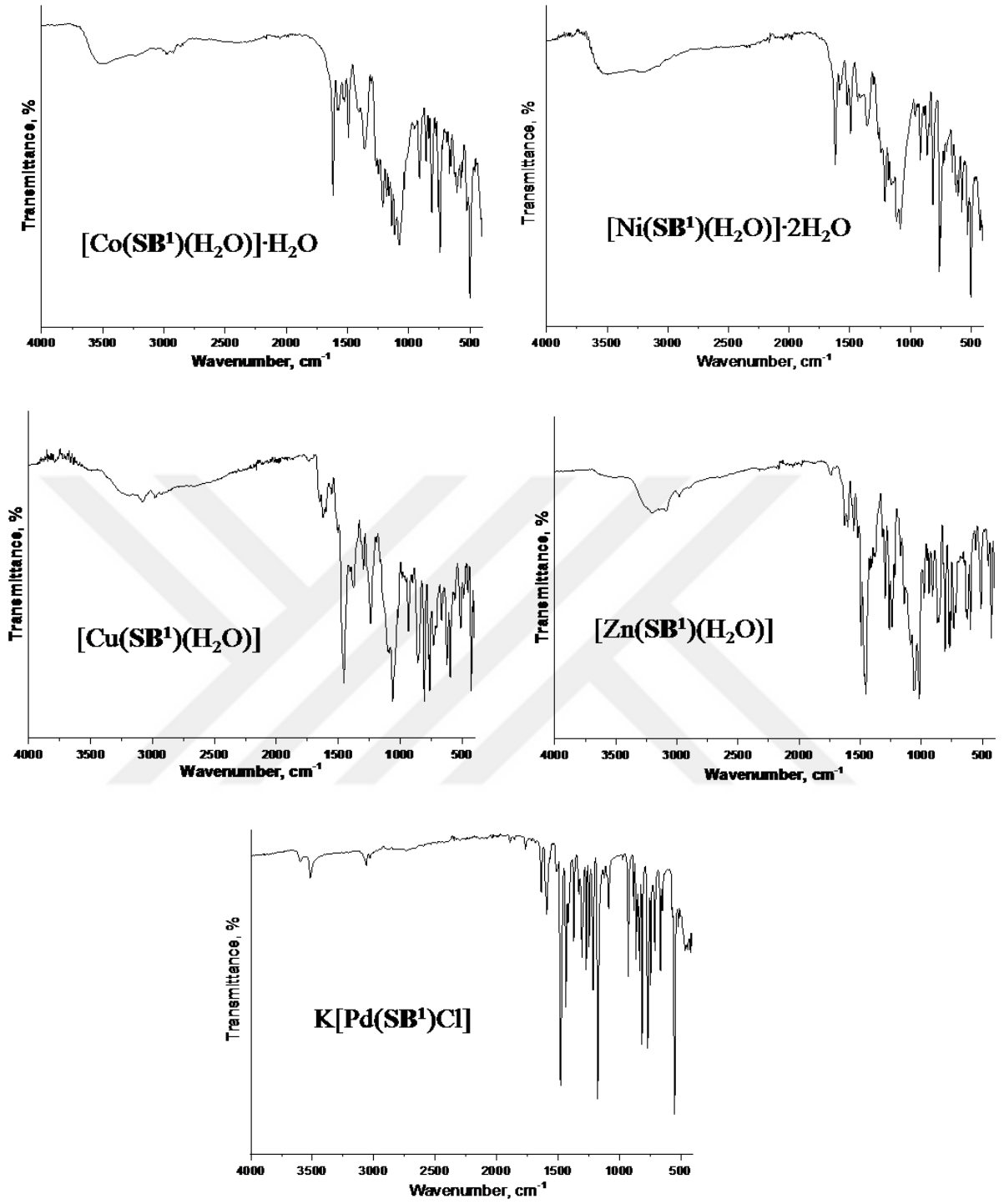
[Ni(SB¹)(H₂O)]·2H₂O: Koyu sarı renkli katı. Verim: 67%. Dec.p.: >251 °C. $C_{13}H_{12}Cl_3NO_5Ni$ için hesaplanan değerler (%): C, 36.55; H, 2.84; N, 3.27. Elementel analiz (%): C, 35.50; H, 2.51; N, 3.03. MA: 427.31 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}): 2.34 BM. Molar iletkenlik: $34.1 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$. FTIR spektroskopisi (cm^{-1}): 3510 $\nu(H_2O)$, 3220 m,br $\nu(OH)$, 3071 m,br $\nu(CH)_{ar.}$, 1622 m $\nu(C=N)_{imin.}$, 1588 m $\nu(C=C)_{ar.}$, 1492 m, 1355 m, 1211 m $\nu(C-O)$, 1118 m, 1083 m, 921 m, 862 m, 815 m $\delta(CH)_{ar.}$, 760 s, 625 m, 532 m, 504 m, 425 m. UV-vis spektroskopisi (λ_{max}/nm , çözücü: EtOH): 206 s, 210 m, 240 m, 294 m,br, 310 w, 443 m,br, 467 sh. TGA (sıcaklık, °C: kütle kaybı, %): 50: 7.2; 75: 8.4 (2 mol H₂O); 100: 8.9; 150: 13.2 (3 mol H₂O); 200: 14.8; 300: 34.3; 400: 41.5; 500: 63.7. DTA (°C): 260, 445, 513.

[Cu(SB¹)(H₂O)]: Haki yeşili katı. Verim: %76. Dec.p.: >300 °C. $C_{13}H_8Cl_3NO_3Cu$ için hesaplanan değerler (%): C, 39.43; H, 2.05; N, 3.55. Elementel analiz (%): C, 41.00; H, 1.88; N, 3.50. MA: 396.12 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}): 1.23 BM. Molar iletkenlik: $2.3 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$. FTIR spektroskopisi (cm^{-1}): 3194 m,br $\nu(OH)$, 3086 m,br $\nu(CH)_{ar.}$, 1625 m $\nu(C=N)_{imin.}$, 1597 w $\nu(C=C)_{ar.}$, 1504 m, 1458 s, 1374 m, 1298 m, 1242 m $\nu(C-O)$, 1093 m, 1065 s, 936 m, 860 m, 807 s $\delta(CH)_{ar.}$, 764 m, 734 m, 668 m, 597 m, 513 m, 490 m, 425 m. UV-vis

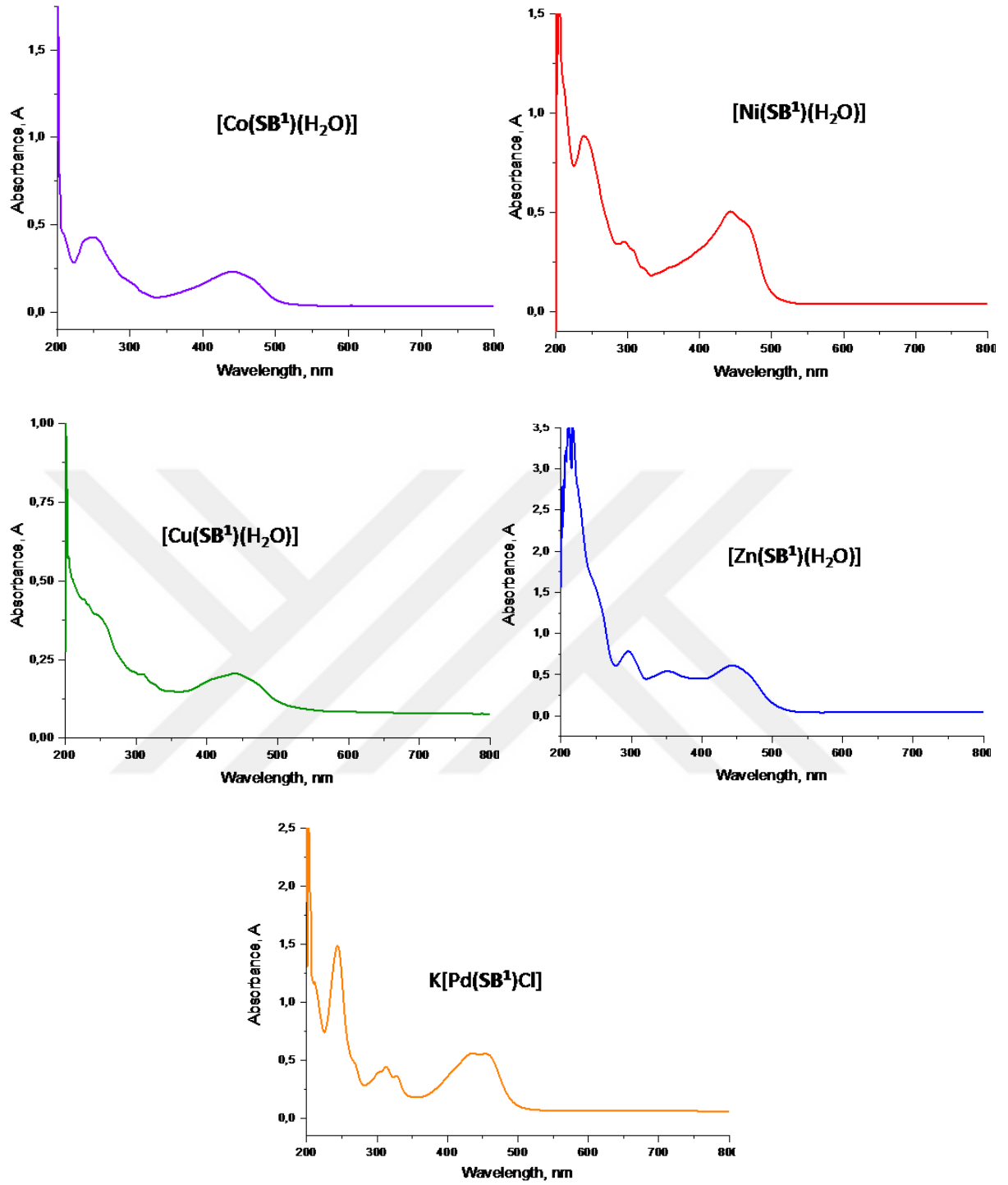
spektroskopi (λ_{\max}/nm , çözücü: EtOH): 203 s, 207 m, 250 sh, 311 w, 411 sh, 442 m, br. TGA (sıcaklık, °C: kütle kaybı, %): 50: 0.7; 75: 1.5; 100: 2.1; 150: 3.7; 200: 4.7 (1 mol H₂O); 300: 17.2; 400: 32.1; 500: 81.7. DTA (°C): 270, 418.

[Zn(SB¹)(H₂O)]: Koyu sarı renkli katı. Verim: %72. Dec.p.: >350 °C. C₁₃H₈Cl₄NO₃Zn için hesaplanan değerler (%): C, 39.24; H, 2.04; N, 3.53. Elementel analiz sonuçları (%): C, 40.40; H, 1.95; N, 3.38. MA: 398.01 g/mol. Molar iletkenlik: 4.5 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR spektroskopi (cm^{-1}): 3205 m, br $\nu(\text{OH})$, 3086 m $\nu(\text{CH})_{\text{arom.}}$, 1632 m $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imin.}}$, 1602 m $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{arom.}}$, 1554 m, 1496 m, 1455 s, 1405 m, 1297 m, 1241 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1140 m, 1093 m, 1019 s, 937 m, 873 m, 806 m $\delta(\text{CH})_{\text{arom.}}$, 773 m, 737 m, 624 m, 596 m, 514 m, 428 m. ¹H-NMR spektroskopi (ppm): 8.98 s (1H, N=CH), 7.67 d (1H, J=2.4, H3), 7.48 d (2H, J=2.9, H5+H6'), 7.04 dd (1H, J=8.7, 2.6, H4'), 6.70 s, br (H3') (Şekil 4.1.11). ¹³C-NMR (ppm): 164.2, 163.7, 153.6, 138.8, 133.1, 131.9, 126.6, 125.6, 121.4, 121.0, 117.6, 115.3, 110.1 (Şekil 4.1.12). UV-vis spektroskopi (λ_{\max}/nm , çözücü: EtOH): 207 s, 210 m, 260 sh, 297 m, br, 381 m, br, 446 m, br, 471 sh. TGA (sıcaklık, °C: kütle kaybı, %): 50: 0.8; 75: 1.2; 100: 1.7; 150: 2.8; 200: 4.4 (1 mol H₂O); 300: 5.4; 400: 7.2; 500: 46.4. DTA (°C): 455, 470.

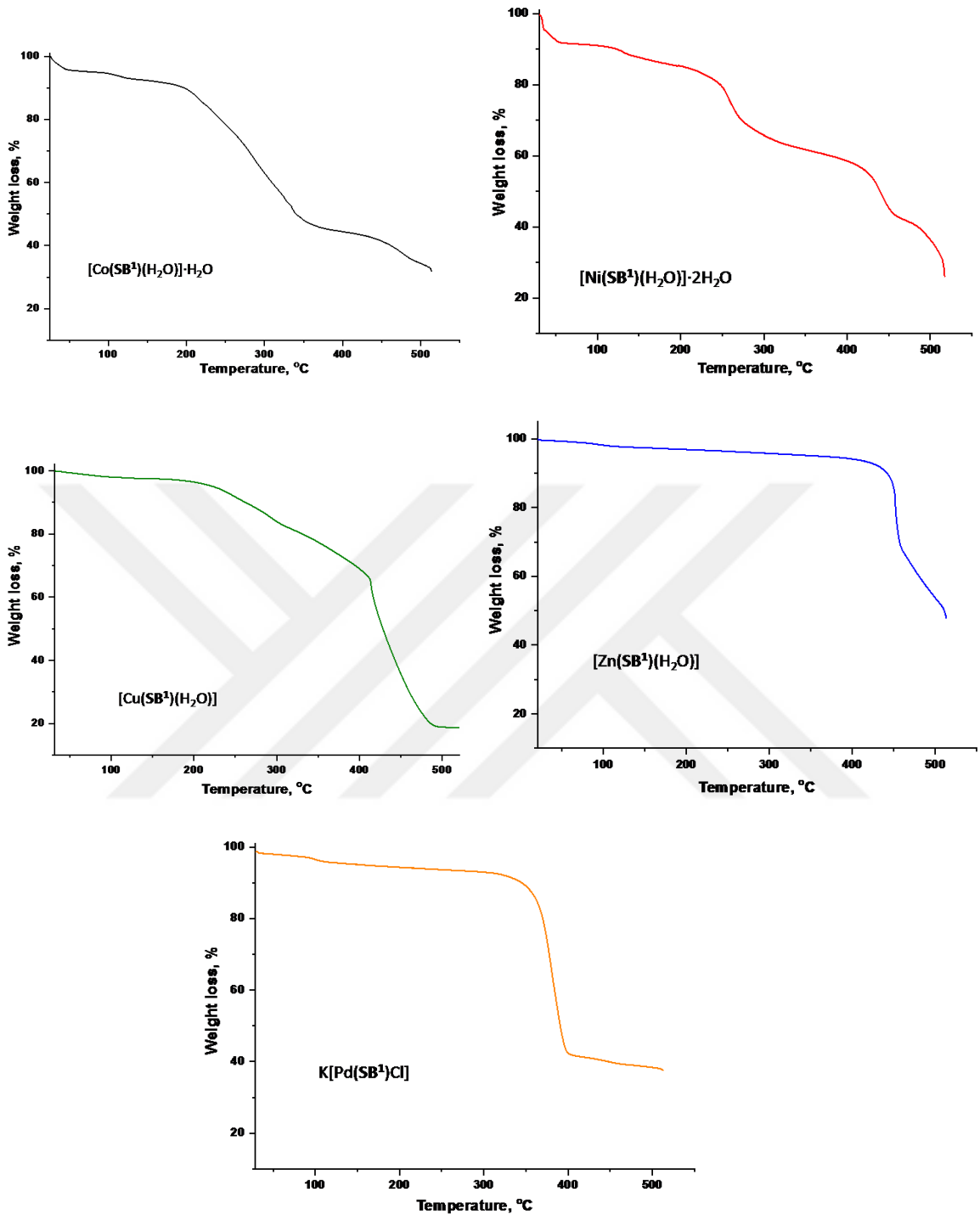
K[Pd(SB¹)Cl]: Açık kahve renkli katı. Verim: %73 Dec.p.: >350 °C. C₁₃H₆Cl₄KNO₂Pd için hesaplanan değerler (%): C, 31.50; H, 1.23; N, 2.84. Elementel analiz (%): C, 30.90; H, 1.56; N, 2.84. MA: 495.51 g/mol. Molar iletkenlik: 30.0 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR spektroskopi (cm^{-1}): 3065 m $\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 1636 m $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imin.}}$, 1592 m $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar.}}$, 1480 s, 1432 m, 1371 m, 1269 m, 1215 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1177 s, 1087 m, 925 m, 833 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 767 m, 710 m, 663 m, 550 s, 464 m, 422 m. ¹H-NMR spektroskopi (ppm): 8.77 s (1H, N=CH), 7.97 d (1H, J=2.2, H3), 7.71 d (1H, J=2.6, H5), 7.56 d (1H, J=2.6, H6'), 7.03 dd (1H, J=8.8, 2.3, H4'), 6.70 d (1H, J=8.8, H3') (Şekil 4.1.13). ¹³C-NMR (ppm): 167.3, 156.9, 147.4, 140.3, 132.4, 128.9, 126.2, 123.2, 119.3, 119.1, 118.2, 116.8, 116.5 (Şekil 4.1.14). UV-vis spektroskopi (λ_{\max}/nm , çözücü: EtOH): 207 s, 212 m, 245 m, 270 sh, 301 sh, 314 m, br, 329 m, br, 436 m, br, 455 m, br. TGA (sıcaklık, °C: kütle kaybı, %): 50: 0.8; 75: 1.1; 100: 1.4; 150: 2.6; 200: 4.8; 300: 7.3; 400: 57.7; 500: 61.5. DTA (°C): 380.



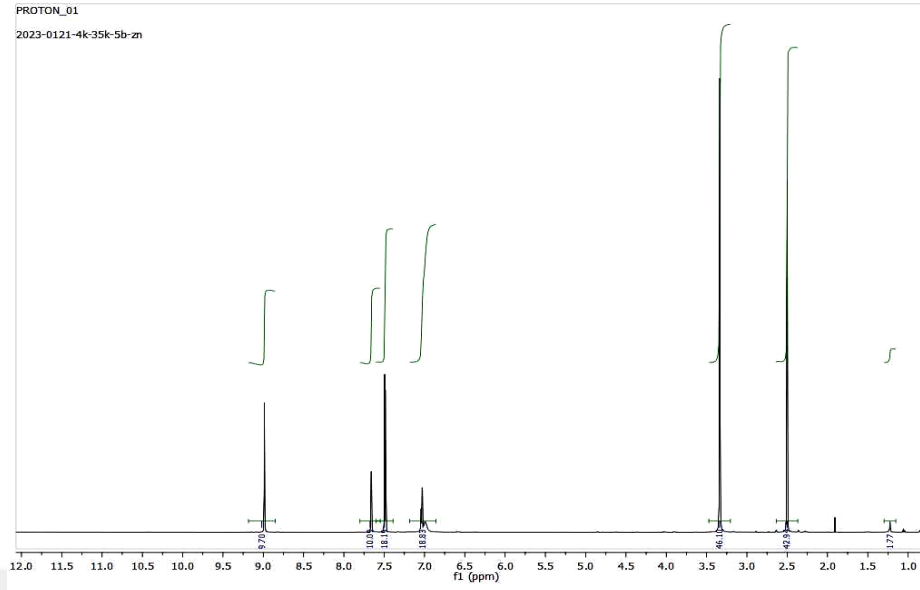
Şekil 4.1.9 H₂SB¹ komplekslerinin IR spektrumları



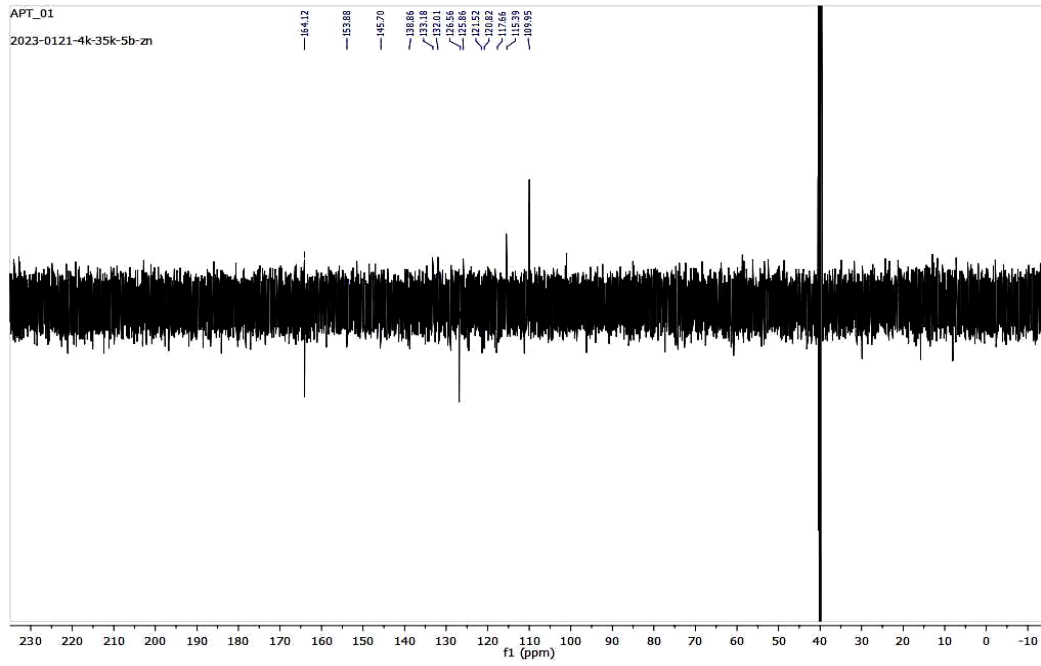
Şekil 4.1.10 H_2SB^1 komplekslerinin UV-visible spektrumları



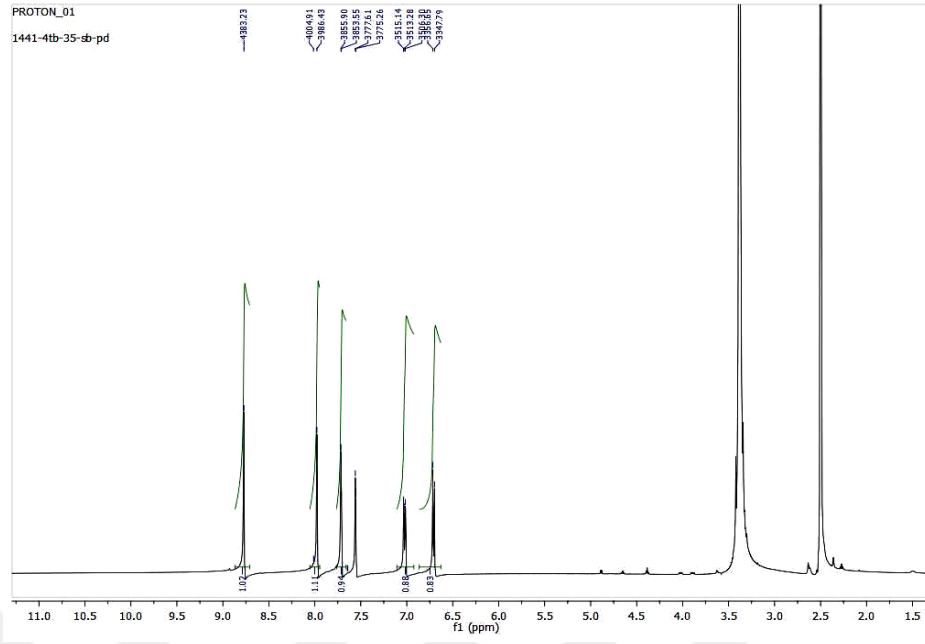
Şekil 4.1.11 H₂SB¹ komplekslerinin TGA eğrileri



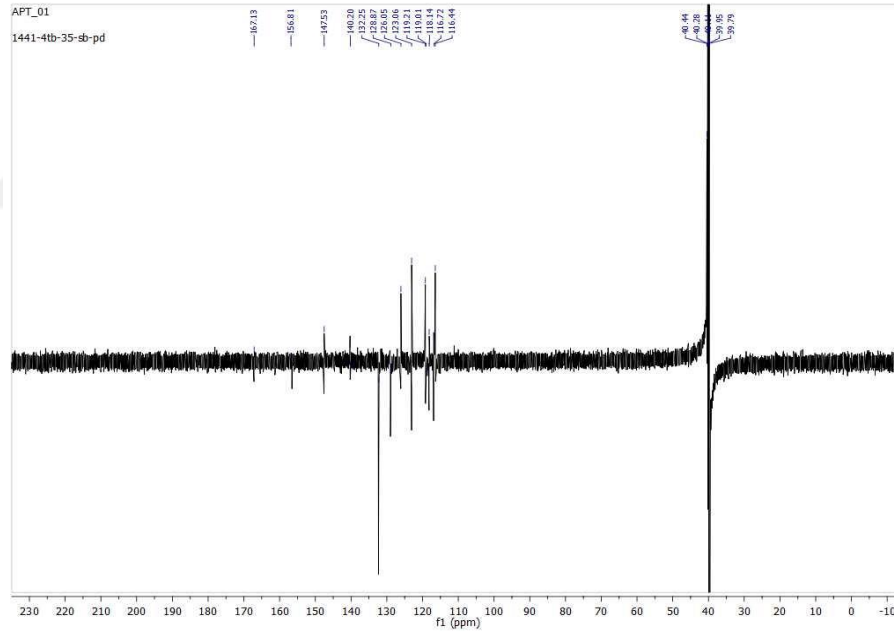
Şekil 4.1.12 $[\text{Zn}(\text{SB}^1)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.1.13 $[\text{Zn}(\text{SB}^1)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin ^{13}C -NMR (APT) spektrumu

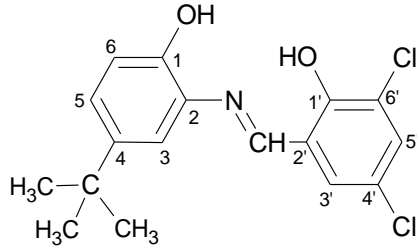


Şekil 4.1.14 K[Pd(SB¹)Cl] kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



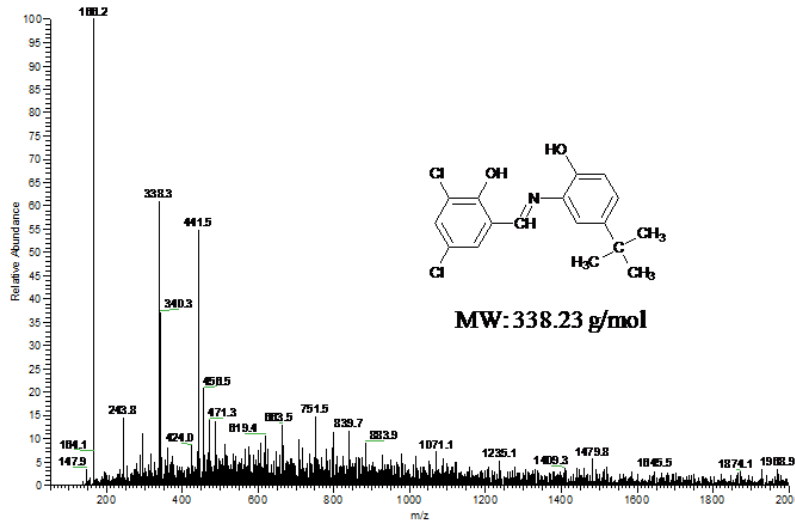
Şekil 4.1.15 K[Pd(SB¹)Cl] kompleksinin ¹³C-NMR (APT) spektrumu

4.2. 2-{(E)-[(5-TERS-BUTİL-2-HİDROKSİFENİL)İMİNO]METİL}-4,6-DİKLOROFENOL (H₂SB²)

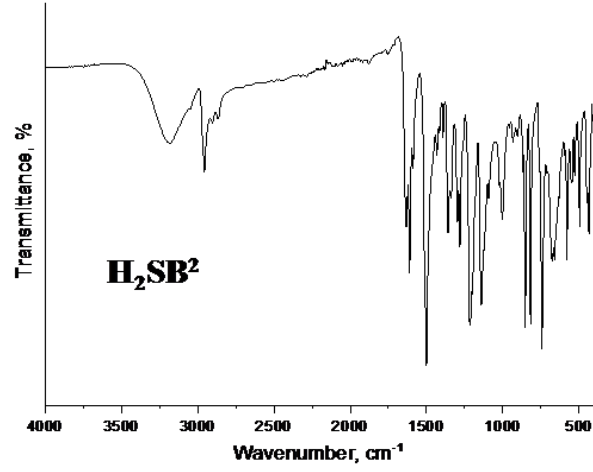
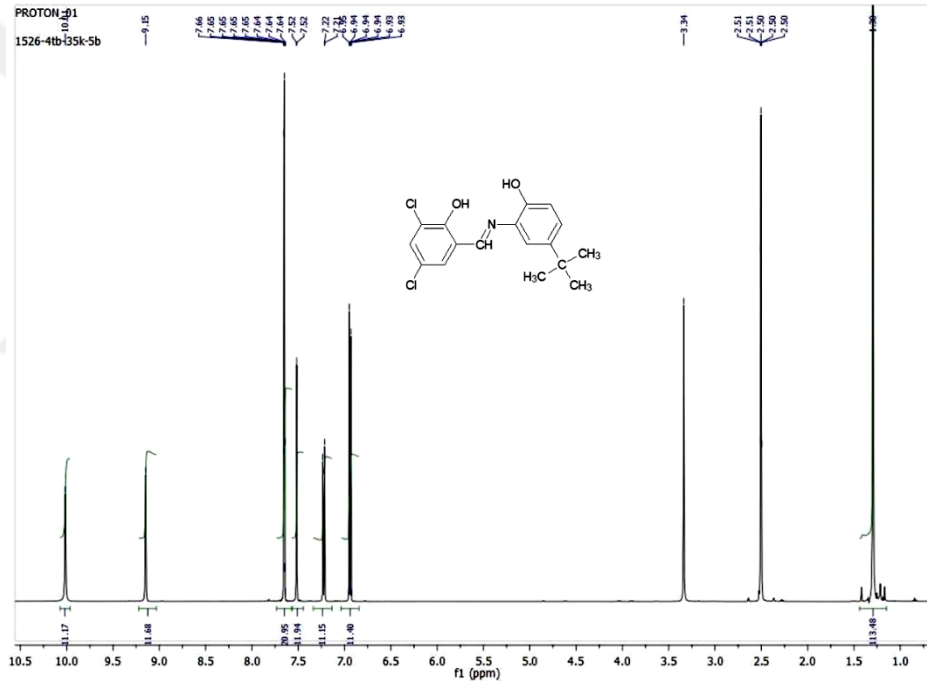


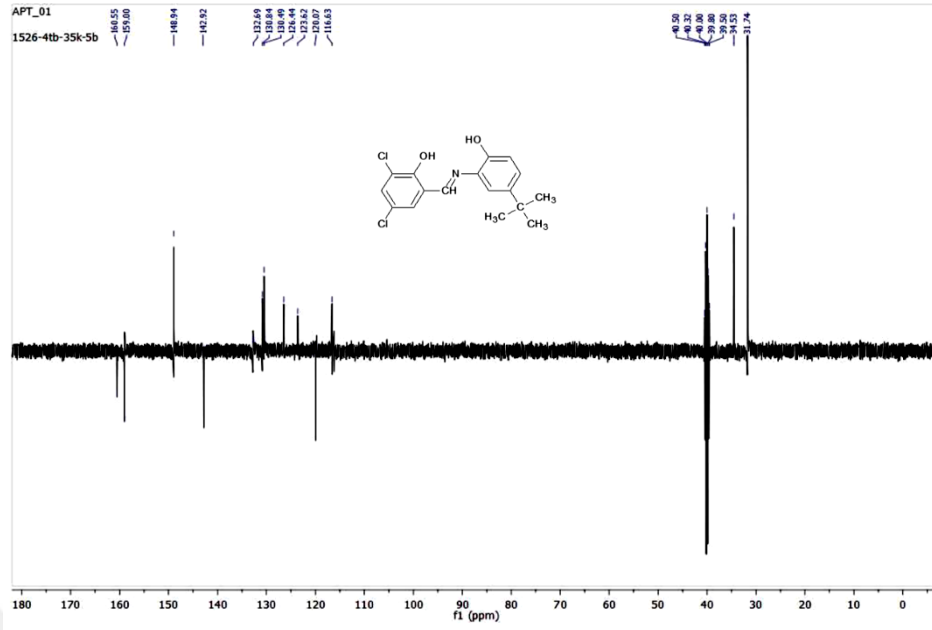
Şekil 4.2. H₂SB²'nin kimyasal yapısı

C₁₇H₁₇Cl₂NO₂. MW: 338.24 g/mol. Turuncu katı. Verim: %86. E.N.: 238 °C. Kütle spektroskopisi (m/z, %): 338.4 ([M]⁺, 61.0) (Şekil 4.2.1). FTIR Spektroskopisi (cm⁻¹): 3186 m,br v(OH), 3052 m v(CH)_{ar}, 2958 m v(CH)_{al}, 1634 m v(C=N)_{imin}, 1610 m v(C=C)_{ar}, 1504 s, 1360 m, 1285 m, 1216 m v(C-O), 1140 m, 1006 m, 851 m, 822 m δ(CH)_{ar}, 756 m, 680 m, 580 m, 500 m, 436 m (Şekil 4.2.2). ¹H-NMR (ppm): 10.02 s (1H, OH), 9.14 s (1H, N=CH), 7.66 d (1H, J=2.6, H3'), 7.63 d (1H, J=2.4, H5'), 7.52 d (1H, J=2.4, H6), 7.23 dd (1H, J=8.3, 2.6, H4), 6.95 d (1H, J=8.3, H3), 1.31 s (9H, -C(CH₃)₃) (Şekil 4.2.3). ¹³C-NMR (ppm): 160.4, 158.9, 149.0, 142.7, 132.7, 130.7, 130.4, 126.4, 123.5, 119.9, 119.8, 116.5, 116.1, 34.6, 31.6 (Şekil 4.2.4). UV-vis (λ_{max}/nm, çözücü: EtOH): 206 s, 214 m, 243 m,br, 304 m,br, 364 m,br, 467 m,br (Şekil 4.2.5).

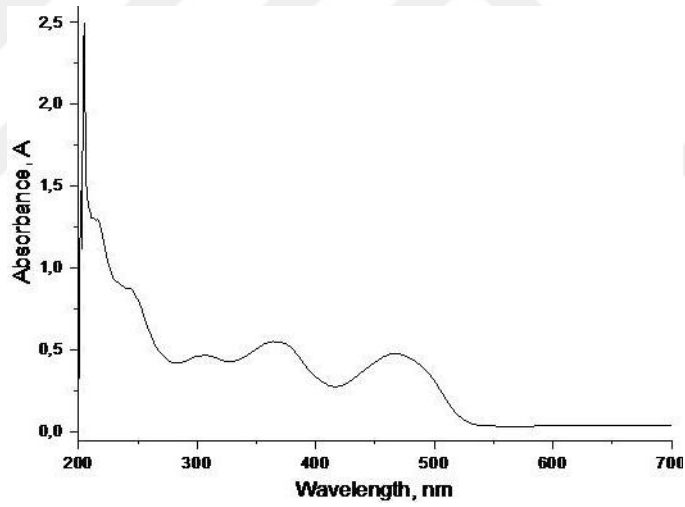


Şekil 4.2.1 H₂SB²'nin ESI-MS spektrumu

Şekil 4.2.2 H₂SB²'nin FTIR spektrumuŞekil 4.2.3 H₂SB²'nin ¹H-NMR spektrumu



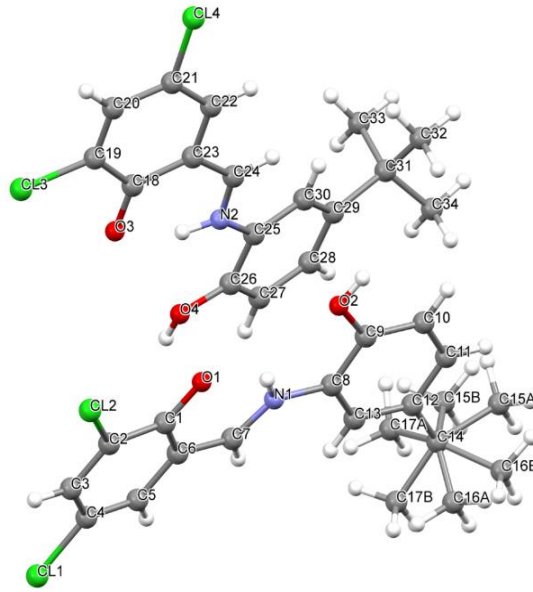
Şekil 4.2.4 H₂SB²'nin ¹³C-NMR (APT) spektrumu



Şekil 4.2.5 H₂SB²'nin UV-visible spektrumu

H₂SB²'NİN KRİSTAL YAPISI

H₂SB²'nin kristal verileri ve yapı iyileştirme parametreleri Tablo 4'te verilmiştir. Bazı önemli bağ mesafeleri ve bağ açıları Tablo 5'te, hidrojen bağı parametreleri Tablo 6'da yer almaktadır. H₂SB¹'in moleküler yapısı Şekil 4.2.6'da ve moleküler düzlemler ve moleküller arası hidrojen bağları Şekil 4.2.6'de verilmiştir.



Şekil 4.2.6 H₂SB²'nin atom numaralandırma şemasını gösteren molekül yapısı

Tablo 4. H₂SB² kristaline ait veriler ve yapı iyileştirme parametreleri

Ampirik formül	C ₁₇ H ₁₇ Cl ₂ NO ₂
Formül ağırlığı	338.21
Kristal sistem	Monoklinik
Renk	Turuncu
Uzay grubu	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> (Å)	15.212 (3)
<i>b</i> (Å)	22.032 (5)
<i>c</i> (Å)	9.9638 (19)
<i>V</i> (Å ³)	3329.4 (12)
<i>Z</i>	8
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1.349
Measured refls.	107364
Independent refls.	6179
<i>R</i> _{int}	0.072
<i>S</i>	1.16
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	0.094/0.192
Δρ _{max} /Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	0.66/-0.36
CCDC	2194769

Tablo 5. H₂SB² kristali için seçilmiş bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °)

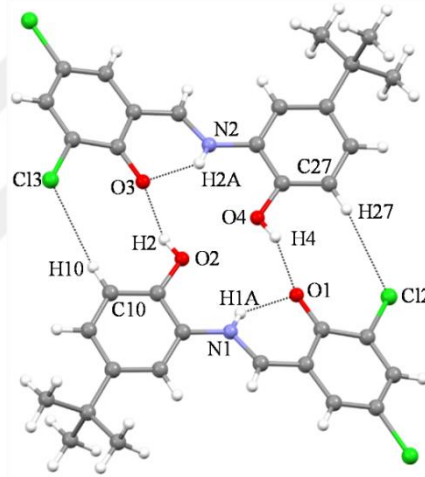
O1—C1	1.271 (6)	O2—C9	1.352 (6)
N1—C8	1.407 (6)	C29—C31	1.523 (8)
C4—Cl1	1.743 (5)	C5—C4	1.343 (7)
Cl2—C2	1.729 (5)	C7—N1	1.302 (6)
C2—C1—O1	124.3 (4)	C6—C7—N1	123.8 (5)
C8—C9—O2	116.3 (4)	C10—C9—O2	125.4 (5)

N1—C8—C13	122.7 (5)	C8—N1—C7	127.9 (4)
C6—C1—O1	121.4 (4)	C8—C9—O2	116.3 (4)

Tablo 6. H_2SB^2 kristali için hidrojen bağ parametreleri (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C10—H10...Cl2 ⁱ	0.93	2.71	3.616 (6)	165
C27—H27...Cl3 ⁱⁱ	0.93	2.80	3.706 (6)	165
O2—H2...O1 ⁱ	0.82	1.92	2.665 (5)	150
O4—H4...O3 ⁱⁱ	0.82	1.88	2.664 (5)	158
N1—H1A...O1	0.87 (2)	1.93 (4)	2.607 (5)	135
O1—H1...Cl3	0.82	2.24	3.047 (3)	166
O2—H2B...Cl3 ⁱⁱ	0.82	2.23	3.045 (3)	173

Simetri kodu: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+$



Şekil 4.2.7 H_2SB^2 'nin kristal yapısının S(6), R22(9) ve R42(14) halkalarının oluşumunu ve hidrojen bağlarını gösteren kısmı

H_2SB^2 KOMPLEKSLERİ

H_2SB^2 'nin komplekslerin elde edilme prosedürü H_2SB^1 kompleksleriyle hemen hemen aynı olup elde edilen komplekslerle ilgili fizikokimyasal ve spektral veriler bilgileri aşağıda verilmiştir:

[Co(SB²)(H₂O)]·H₂O: Kırmızımsı kahve katı. Verim: %67. Dec.p.: >300 °C. C₁₇H₁₉Cl₂NO₄Co için hesaplanan değerler (%): C, 47.34; H, 4.45; N, 3.24. Elementel analiz (%): C, 46.82; H, 4.28; N, 3.07. MA: 431.17 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}) = 1.55 BM. Molar iletkenlik: 22.0 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR spektroskopi (cm^{-1}): 3485 m,br $\nu(\text{H}_2\text{O})$, 3230 m,br $\nu(\text{OH})$, 3070 w $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$,

2960 m $\nu(\text{CH})_{\text{al}}$, 1640 m $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imin}}$, 1614 m $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$, 1492 m, 1435 m, 1364 m, 1251 m, 1225 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1120 m, 1092 m, 1077 s, 823 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$, 785 m, 737 m, 624 m, 546 m, 500 m, 442 m, 423 m (Şekil 4.2.8). UV-vis spektroskopisi ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, çözücü: EtOH): 205 s, 208 m, 250 m,br, 280 sh, 440 m,br, 471 sh (Şekil 4.2.9). TGA (sıcaklık, °C: kütle kaybı, %): 50: 1.9; 75: 2.7; 100: 3.6 (1 mol H₂O); 150: 5.7; 200: 8.2 (2 mol H₂O); 250: 9.0; 300: 12.2; 350: 21.1; 400: 25.6; 450: 47.5; 500: 58.7 (Şekil 4.2.10). DTA (°C): 222, 316, 427.

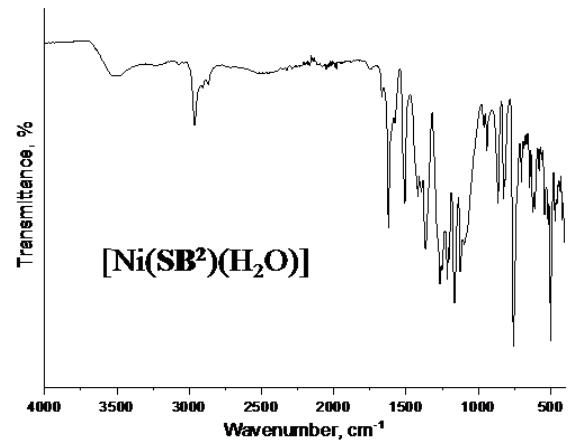
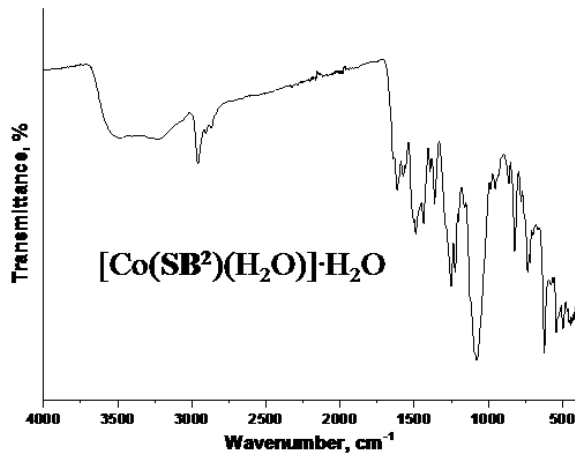
[Ni(SB²)(H₂O)]: Koyu sarı renkli katı. Verim: %70. Dec.p.: >300 °C. C₁₇H₁₇Cl₂NO₃Ni için hesaplanan değerler (%): C, 49.46; H, 4.14; N, 3.38. Elementel analiz (%): C, 49.30; H, 4.21; N, 3.21. MA: 412.89 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}) = 2.27 BM. Molar iletkenlik: 22.0 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR spektroskopisi (cm^{-1}): 3286 m,br $\nu(\text{OH})$, 3072 m $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$, 2966 m $\nu(\text{CH})_{\text{al}}$, 1624 m $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imin}}$, 1581 m $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$, 1510 m, 1417 m, 1366 m, 1267 m, 1215 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1200 m, 1163 m, 1124 m, 937 m, 863 m, 823 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$, 756 s, 623 m, 543 m, 500 s, 471 m, 420 m. UV-vis spektroskopisi ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, çözücü: EtOH): 205 s, 211 m, 238 m,br, 300 m,br, 313 m,br, 327 m, 375 sh, 442 m,br, 470 m,br. TGA (sıcaklık, °C: kütle kaybı, %): 50: 1.2; 75: 1.5; 100: 1.7; 150: 4.7 (1 mol H₂O); 200: 7.5; 250: 10.2; 300: 20.2; 350: 40.1; 400: 58.9; 450: 73.1; 500: 81.3. DTA (°C): 398, 455.

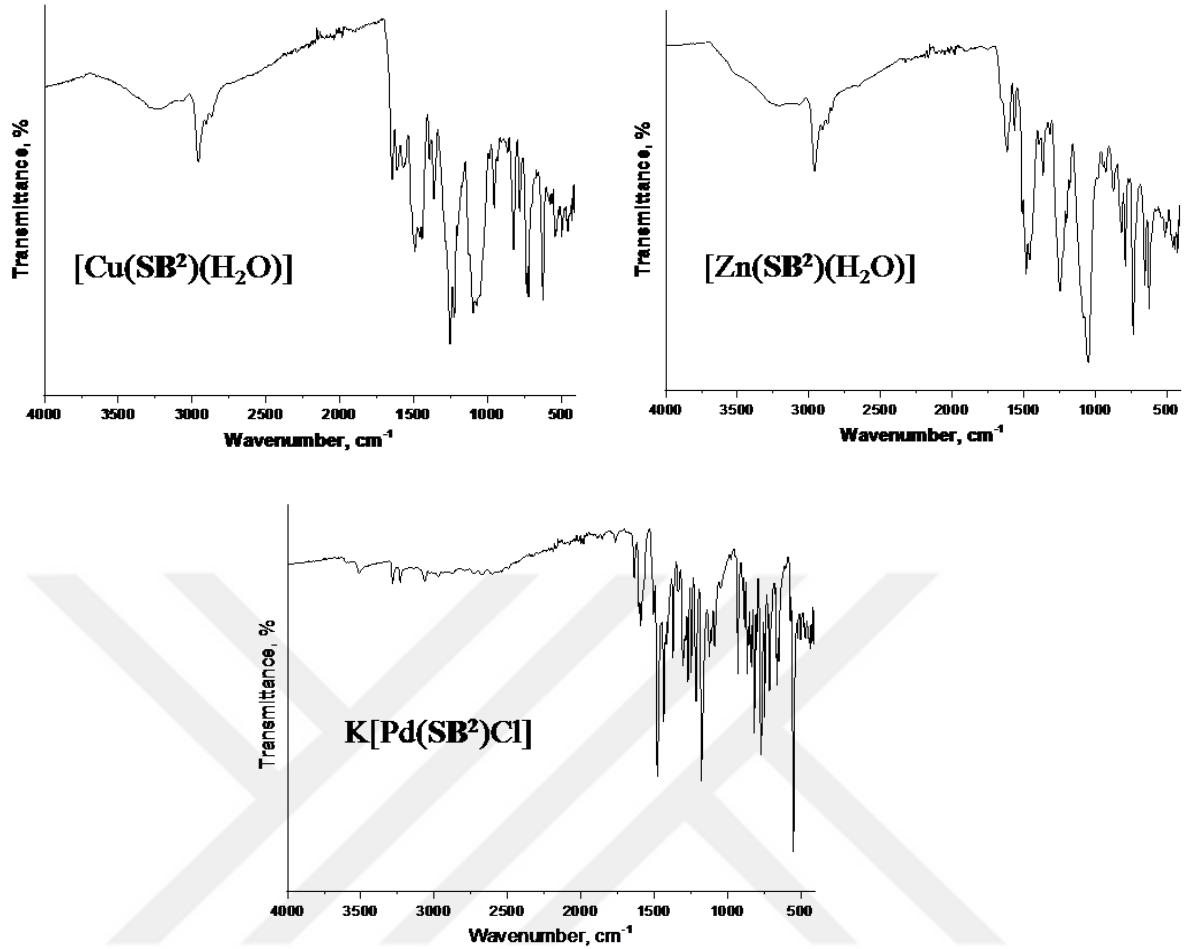
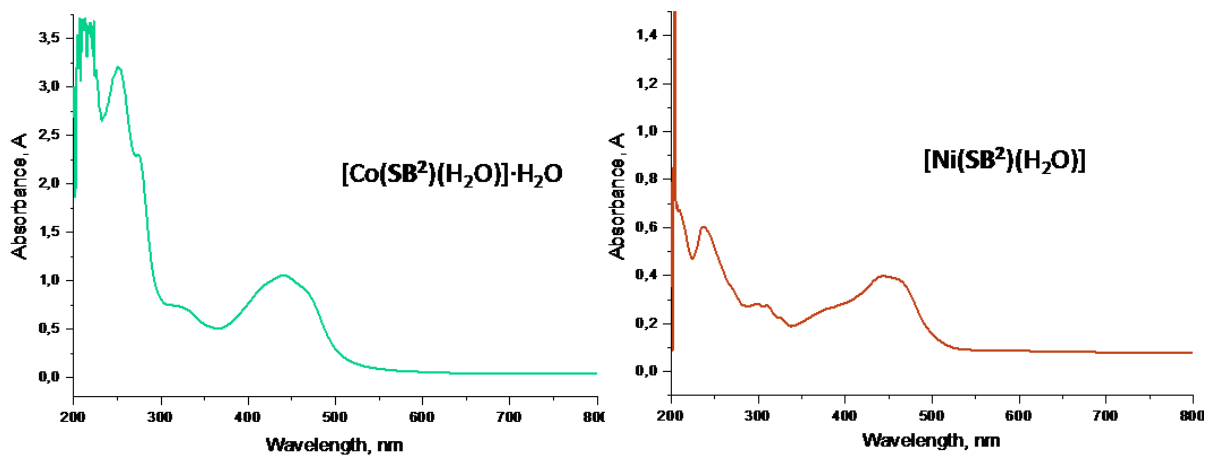
[Cu(SB²)(H₂O)]: Haki yeşil renkli katı. Verim: %77. Dec. p.: >350 °C. C₁₇H₁₇Cl₂NO₃Cu için hesaplanan değerler (%): C, 48.88; H, 4.11; N, 3.34. Elementel analiz sonuçları (%): C, 49.20; H, 3.86; N, 3.27. MA: 417.79 g/mol. Molar iletkenlik: 3.0 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. Manyetik moment (μ_{eff}) = 1.12 BM. FTIR spektroskopisi (cm^{-1}): 3226 m,br $\nu(\text{OH})$, 3068 m $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$, 2956 m $\nu(\text{CH})_{\text{al}}$, 1644 m $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imin}}$, 1609 m $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$, 1566 m, 1491 s, 1443 m, 1362 m, 1255 s, 1221 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1097 m, 955 m, 822 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$, 736 m, 623 m, 543 m, 498 m, 455 m, 430 m. UV-vis spektroskopisi ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, çözücü: EtOH): 204 s, 211 m, 238 m, 270 m,br, 314 w, 450 m,br, 483 m,br. TGA (sıcaklık, °C: kütle kaybı, %): 50: 0.5; 75: 0.9; 100: 1.5; 150: 4.5 (1 mol H₂O); 200: 4.7; 250: 5.7; 300: 6.2; 350: 7.3; 400: 31.2; 450: 43.4; 500: 57.6. DTA (°C): 363, 430, 507.

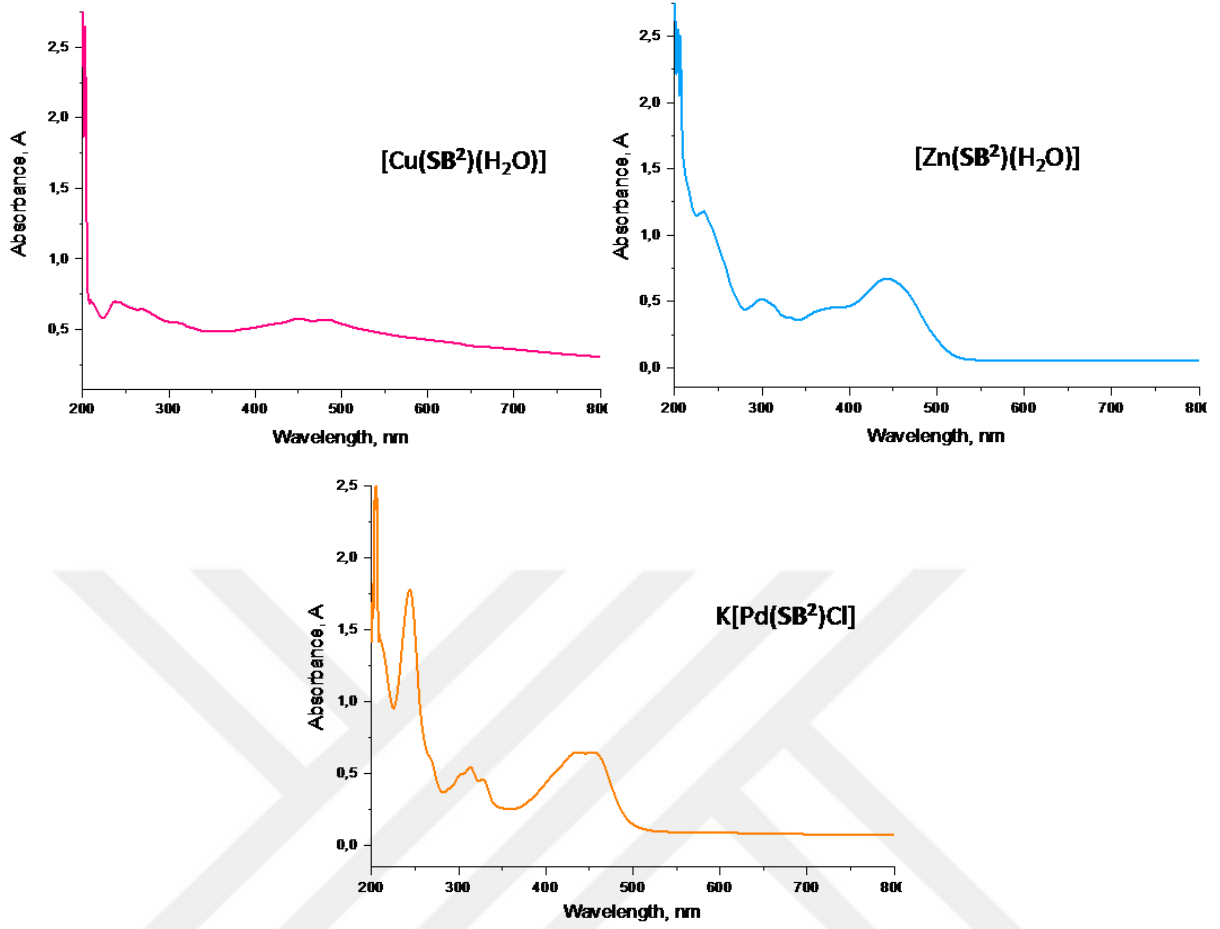
[Zn(SB²)(H₂O)]: Açık kahve renkli katı. Verim: %67. Dec.p.: >250 °C. C₁₇H₁₇Cl₂NO₃Zn için hesaplanan değerler (%): C, 48.67; H, 4.09; N, 3.35. Elementel analiz sonuçları (%): C, 47.90; H, 3.14; N, 3.24. MA: 419.63 g/mol. Molar iletkenlik: 20.9 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR spektroskopisi (cm^{-1}): 3225 m,br $\nu(\text{OH})$, 3066 w,br $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$, 2967 m $\nu(\text{CH})_{\text{al}}$, 1655 m $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imin}}$, 1617 m $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$, 1564 m, 1483 m, 1456 m, 1365 m, 1244 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1196 m, 1082 m, 1047 s, 872 m, 790 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$, 734 s, 653 m, 621 m, 514 m, 457 m, 423 m. ¹H-NMR spektroskopisi (ppm): 8.95

(1H, N=CH), 7.57 s (1H, H3), 7.53 s (1H, H5), 7.40 s (1H, H6'), 7.08 s,br (1H, H4'), 6.88 s,br (1H, H3'), 1.28 s (9H, -C(CH₃)₃) (Şekil 4.2.11). ¹³C-NMR (ppm): 164.9, 163.8, 138.9, 137.0, 134.9, 133.7, 131.5, 127.2, 122.5, 120.8, 115.4, 114.7, 113.4, 32.5, 31.7 (Şekil 4.2.12). UV-vis spektroskopi (λ_{\max} /nm, çözücü: EtOH): 205 s, 207 s, 216 sh, 234 m,br, 301 m,br, 332 w, 368 m,br, 443 m,br, 468 sh. TGA (sıcaklık, °C: kütle kaybı, %): 50: 0.3; 75: 1.6; 100: 1.9; 150: 3.8 (1 mol H₂O); 200: 11.4; 250: 28.0; 300: 40.0; 350: 44.8; 400: 54.5; 450: 61.3; 500: 79.3. DTA (°C): 246, 350, 483.

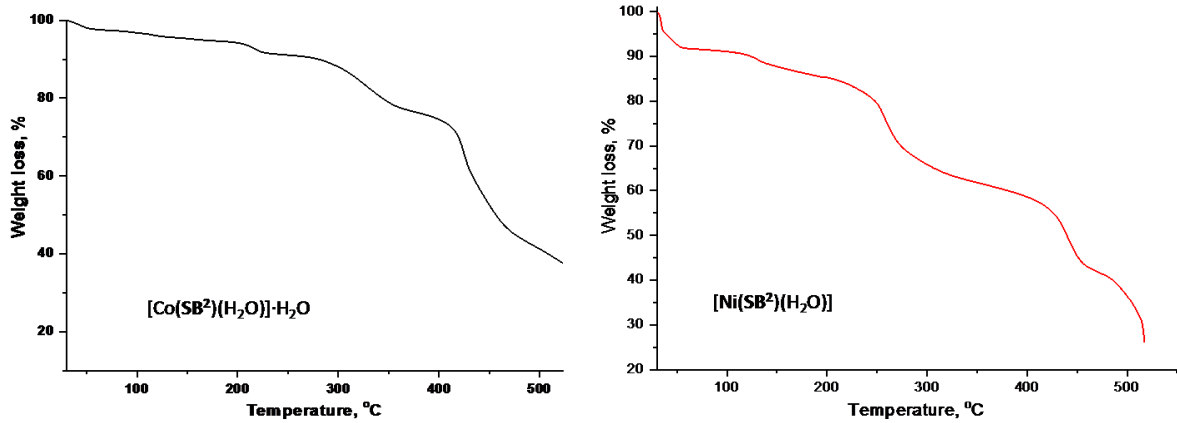
K[Pd(SB²)Cl]: Açık kahve renkli katı. Verim: %71. Dec. p.: >200 °C. C₁₇H₁₅Cl₃KNO₂Pd için hesaplanan değerler (%): C, 39.47; H, 2.91; N, 2.70. Elementel analiz sonuçları (%): C, 39.11; H, 3.07; N, 2.67. MA: 517.20 g/mol. Molar iletkenlik: 27.1 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR spektroskopi (cm⁻¹): 3062 m v(CH)_{ar.}, 2970 m v(CH)_{al.}, 1638 m v(C=N)_{imin.}, 1595 m v(C=C)_{ar.}, 1481 s, 1438 m, 1373 m, 1307 m, 1218 m v(C-O), 1176 s, 1089 m, 927 m, 835 m δ (CH)_{ar.}, 772 m, 743 m, 665 m, 550s, 463m, 447m, 421 m (Şekil 4.2.8). ¹H-NMR spektroskopi (ppm): 8.76 s (1H, N=CH), 7.85 s (2H, H3+H5), 7.54 s (1H, H6'), 7.08 d (1H, J=9.4, H4'), 6.63 d (1H, J=8.9, H3'), 1.31 s (9H, -C(CH₃)₃) (Şekil 4.2.13). ¹³C-NMR (ppm): 166.4, 156.4, 139.1, 137.2, 132.6, 131.5, 126.0, 123.6, 118.0, 117.3, 116.6, 113.9, 112.5, 32.7, 31.9 (Şekil 4.2.14). UV-vis spektroskopi (λ_{\max} /nm, çözücü: EtOH): 206 s, 215 m, 245 m, 270 sh, 301 sh, 316 m,br, 330 sh, 437 m,br, 457 m,br. TGA (sıcaklık, °C: kütle kaybı, %): 50: 0.2; 75: 0.6; 100: 1.2; 150: 3.6; 200: 21.2; 250: 34.7; 300: 44.2; 350: 54.3; 400: 56.8; 450: 56.8; 500: 56.9. DTA (°C): 213, 280.

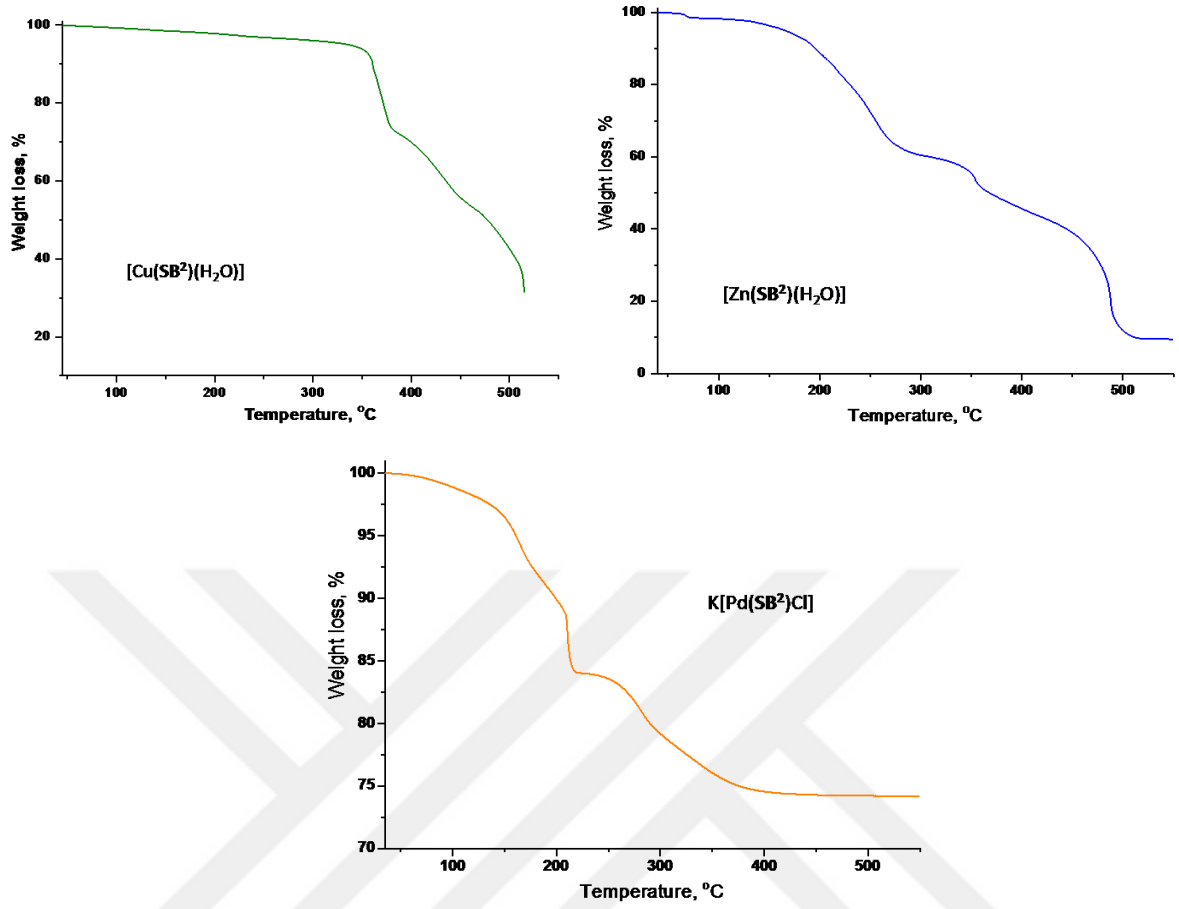


Şekil 4.2.8 H₂SB² komplekslerinin IR spektrumları

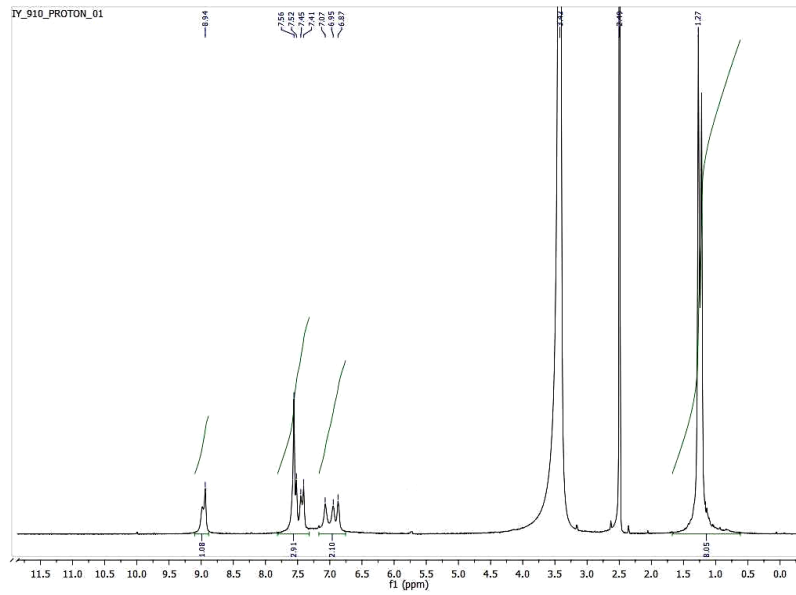


Şekil 4.2.9 H₂SB² komplekslerinin UV-visible spektrumları

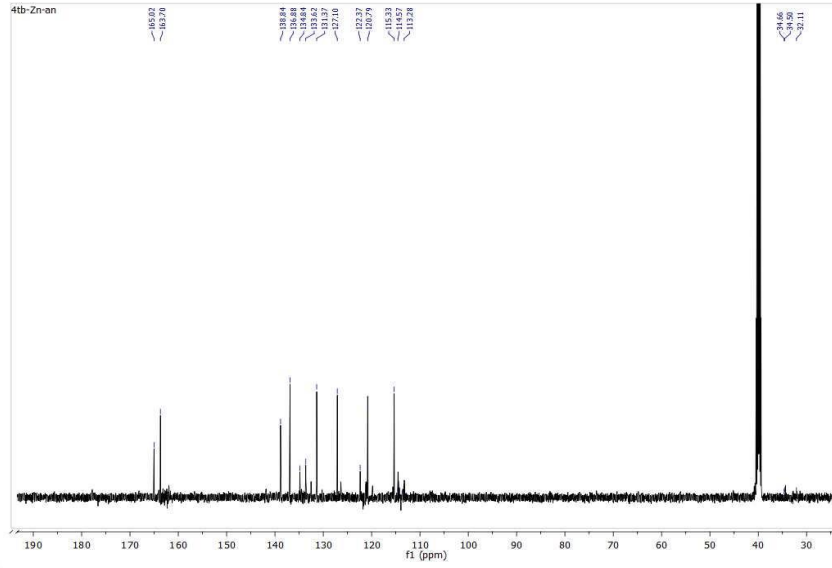




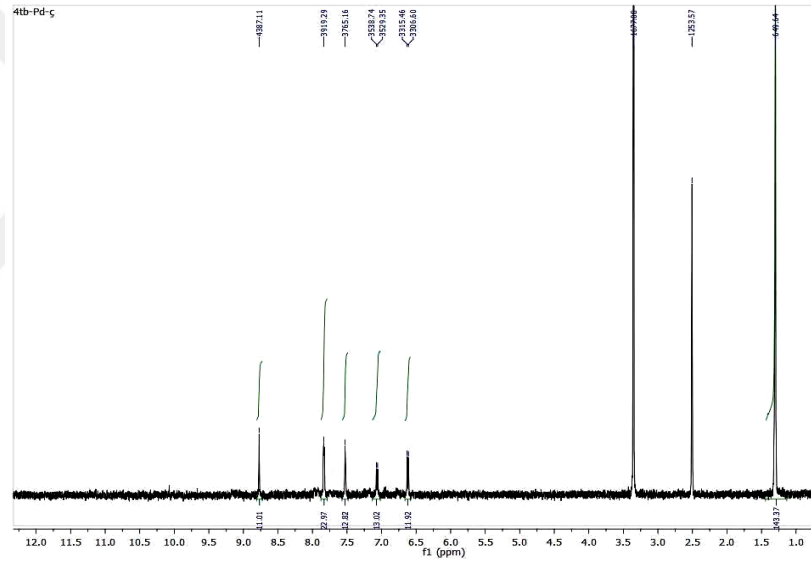
Şekil 4.2.10. H₂SB² komplekslerinin TGA eğrileri



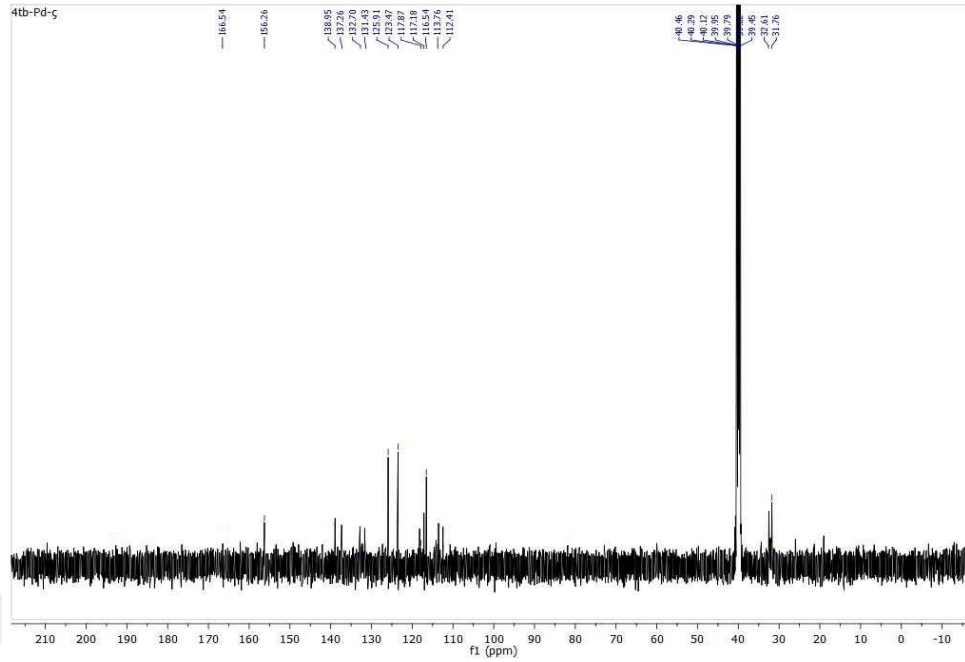
Şekil 4.2.11. [Zn(SB²)(H₂O)] kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.2.12. $[\text{Zn}(\text{SB}^2)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

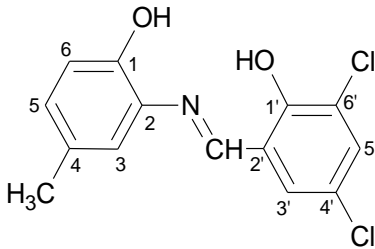


Şekil 4.2.13. $\text{K}[\text{Pd}(\text{SB}^2)\text{Cl}]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.2.14. K[Pd(SB²)Cl] kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu

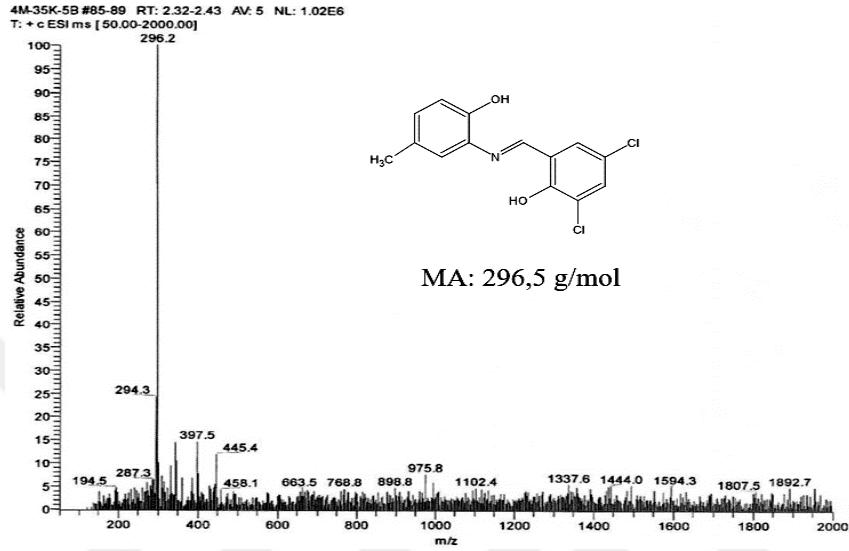
4.3. 2-{(E)-[(5-METİL-2-HİDROKSİFENİL)İMİNO]METİL}-4,6-DİKLOROFENOL (H₂SB³)



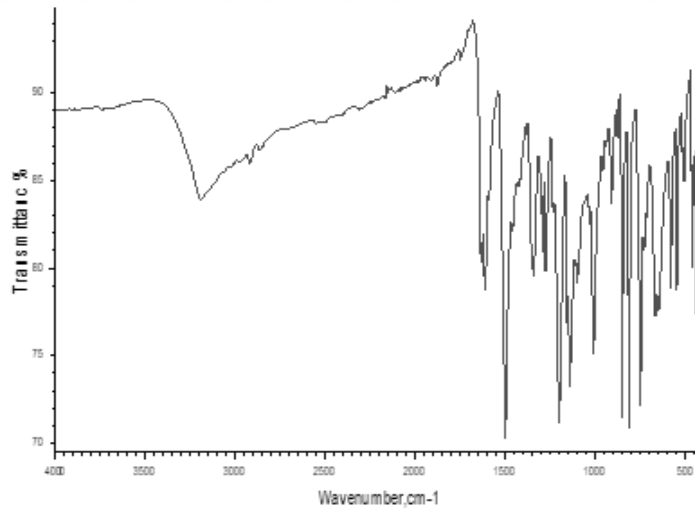
Şekil 4.3 2-{(E)-[(5-metil-2-hidroksifenil)imino]metil}-4,6-diklorofenol (H₂SB³)

Turuncu renkli katı bileşik. Verim: 2.13 g (72%). E.N.: 250 °C. Elementel analiz sonuçları: C, 56.65; H, 3.81; N, 4.82%. C₁₄H₁₁Cl₂NO₂ kapalı formülü için hesaplanan değerler (MA: 296.16 g/mol); C, 56.78; H, 3.74; N, 4.73%. Kütle spektroskopisi (ESI, m/z): 292.2 ([M]⁺, 100%), 298.2 ([M+2]⁺, 67.0%) (Şekil 4.3.1). FTIR (cm⁻¹): 3192 m,br v(OH), 3065 m v(CH)_{ar.}, 2922 m v(CH)_{al.}, 1636 m v(C=N), 1615 m v(C=C), 1498 s, 1343 m, 1277 m, 1200 m v(C-O), 1141 m, 1011 m, 851 m, 811 s δ(CH)_{ar.}, 750 m v(C-Cl), 667 m, 582 m, 547 m, 462 m, 435 m (Şekil 4.3.2). ¹H-NMR (ppm): 9.97 s (1H, OH₂), 9.07 s (1H, N=CH), 7.66 d (H, J=2.9, H_{3'}), 7.60 d (1H, J=2.9, H_{5'}), 7.34 d (1H, J=1.0, H₃), 7.01 dd (1H, J=8.5, 8.3, 1.5, 1.4, H₅), 6.90 d (1H, J=8.3, H₆), 2.27 s (3H, -CH₃) (Şekil 4.3.2). ¹³C-NMR (ppm, 125 MHz): 160.4 (N=CH), 158.9

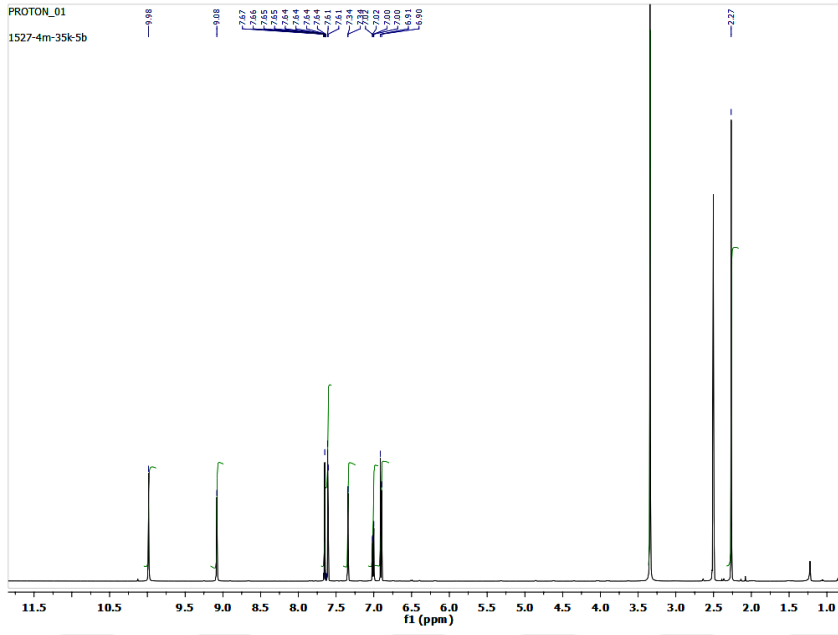
(C–OH(2)), 149.1 (C–OH(1')), 132.8 (C–N=CH), 130.9 (C–CH₃), 130.7 (C4'), 130.1 (C5), 129.0 (C6'), 123.6 (C5'), 120.1 (C3'), 119.8 (C3), 119.6 (C1'), 117.0 (C6), 20.7 (CH₃) (Şekil 4.3.3). UV-vis (çözücü: EtOH, λ_{\max} /nm): 205 m, 216 m, 244 sh, 306 w,br, 361 m,br, 469 m,br, 497 sh.



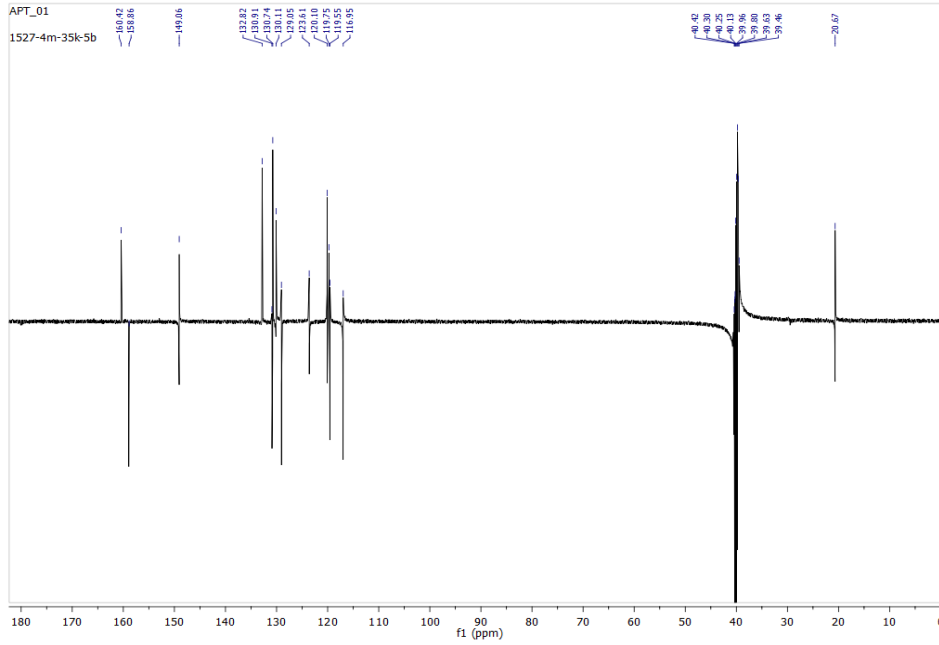
Şekil 4.3.1 H₂SB³'ün kütle spektrumu



Şekil 4.3.2 H₂SB³'ün FTIR spektrumu



Şekil 4.3.3 $H_2SB^{3'}$ 'ün 1H -NMR spektrumu



Şekil 4.3.4 $H_2SB^{3'}$ 'ün ^{13}C -NMR (APT) spektrumu

$H_2SB^{3'}$ ÜN KOMPLEKSLERİ

H₂SB³⁺'ün komplekslerine ait bilgiler aşağıda verilmiştir:

[Co(**HSB³⁺**)₂]**·2H₂O**: Kahverengi katı, verim: %67. Bozunma sıcaklığı: 228 °C. C₂₈H₂₆Cl₄N₂O₆Co için hesaplanan değerler (%): C, 48.93; H, 3.81; N, 4.08. Elementel analiz (%): C, 48.10; H, 3.69; N, 3.80. MA: 687.3 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}): 3.54 BM. Molar iletkenlik: 29.0 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR spektroskopisi (cm^{-1}): 3225 m,br, 3067 m,br $\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 2925 m $\nu(\text{CH})_{\text{imin.}}$, 1623 m $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1586 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1471 m, 1435 m, 1293 m, 1207 s $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1162 m, 1085 m, 845 m, 816 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 751 m, 652 m, 547 m, 508 m, 452 m. UV-vis (çözücü: EtOH, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 205 m, 210 sh, 252 m,br, 301 w, 441 m,br, 471 sh.

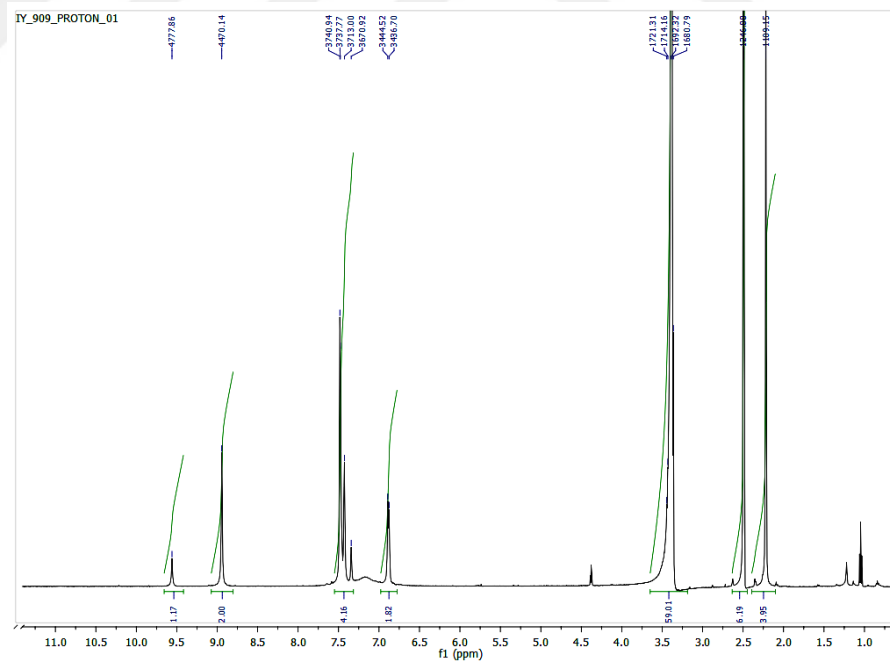
[Ni(**SB³⁺**)(H₂O)₃]**·H₂O**: Yeşilimsi sarı renkli katı. Verim: 64%. Bozunma sıcaklığı: 243 °C. C₁₄H₁₇Cl₂NO₆Ni için hesaplanan değerler (%): C, 39.58; H, 4.03; N, 3.30. Elementel analiz sonuçları (%): C, 38.80; H, 3.69; N, 3.53. MA: 424.9 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}): 2.47 BM. Molar iletkenlik: 11.3 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR spektroskopisi (cm^{-1}): 3286 m,br 3069 w $\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 2964 m $\nu(\text{CH})_{\text{al.}}$, 1621 m $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1576 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1519 m, 1419 m, 1394 m, 1367 m, 1270 m, 1215 m, 1162 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1128 m, 941 m, 864 m, 826 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 753 s $\nu(\text{C}-\text{Cl})$, 645 m, 542 m, 500 m, 462 m, 417 m. UV-vis (çözücü: EtOH, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 208 m, 215 m, 241 m,br, 258 sh, 301 w,br, 356 w, 440 m,br.

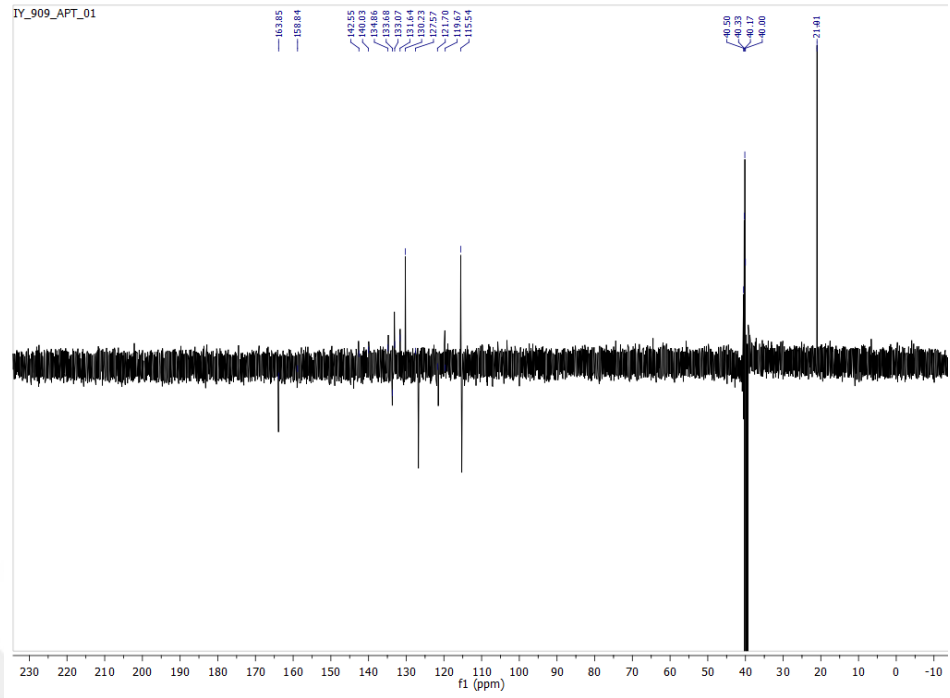
[Cu(**SB³⁺**)(H₂O)]: Haki yeşil renkli katı. Verim: 78%. Bozunma sıcaklığı: 358 °C. C₁₄H₁₁Cl₂NO₃Cu için hesaplanan değerler (%): C, 44.76; H, 2.95; N, 3.73. Elementel analiz verileri (%): C, 46.40; H, 2.72; N, 3.74. MW: 375.7 g/mol. Molar iletkenlik: 3.5 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. Manyetik moment (μ_{eff}): 1.17 BM. FTIR spektroskopisi (cm^{-1}): 3261 m,br, 3067 w $\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 2926 m $\nu(\text{CH})_{\text{al.}}$, 1613 m $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1599 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1495 m, 1443 s, 1373 m, 1269 m, 1232 m, 1202 m, 1173 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 944 m, 854 m, 819 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 773 s $\nu(\text{C}-\text{Cl})$, 758 m, 664 m, 577 m, 556 s, 505 m, 451 m, 407 m. UV-vis (çözücü: EtOH, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 202 s, 212 m, 238 m, 270 sh, 312 w,br, 435 m,br, 454 m,br, 558 w,br.

[Zn(**SB³⁺**)(H₂O)]**·3H₂O**: Koyu sarı renkli katı. Verim: 71%. Bozunma sıcaklığı: 246 °C. C₁₄H₁₇Cl₂NO₆Zn için hesaplanan değerler (%): C, 39.00; H, 3.97; N, 2.95. Elementel analiz sonuçları (%): C, 40.40; H, 3.90; N, 2.76. MA: 431.60 g/mol. Molar iletkenlik: 21.0 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR spektroskopisi (cm^{-1}): 3271m,br, 3075 w $\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 2923 m $\nu(\text{CH})_{\text{al.}}$, 1648 w $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1602 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1493 m, 1437 s, 1370 m, 1304 m, 1258 m, 1202 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1170 m, 949 m, 816 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 768 s $\nu(\text{C}-\text{Cl})$, 536 m, 498 m, 415 m. ¹H-NMR (ppm): 8.94 s (1H, N=CH), 7.48 d (1H, J=3.2, H4'), 7.43 s (1H, H6'), 7.34 s (1H, H3), 7.17 s,br (1H, H5), 6.88 d

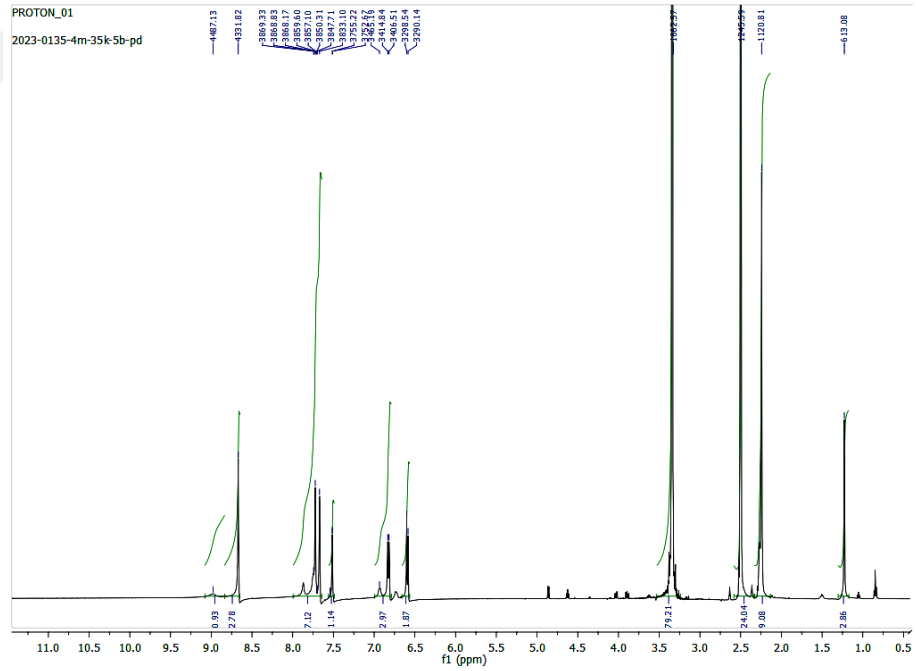
(1H, J=8.3, H6), 2.22 s (3H, CH₃) (Şekil 4.3.5). ¹³C-NMR (ppm): 163.9 (N=CH), 158.8 (C–OH(2)), 142.6 (C–OH(1')), 140.0 (C–N=CH), 134.9 (C–CH₃), 133.7 (C4'), 133.1 (C5), 131.6 (C6'), 130.2 (C5'), 127.6 (C3'), 121.7 (C3), 119.6 (C1'), 115.5 (C6), 21.0 (CH₃) (Şekil 4.3.6). UV-vis (çözücü: EtOH, λ_{max}/nm): 205 m, 211 m, 236 m,br, 299 w,br, 360 w, 432 m,br, 497 sh.

K[Pd(SB³)Cl]: Açık kahve renkli katı. Verim 74%. Bozunma sıcaklığı: 355 °C. C₁₄H₉Cl₃KNO₂Pd için hesaplanan değerler (%): C, 35.39; H, 1.91; N, 2.95. Elementel analiz değerleri (%): C, 35.50; H, 2.30; N, 2.99. MA: 475.10 g/mol. Molar iletkenlik: 47.3 Ω⁻¹cm²mol⁻¹. FTIR spektroskopi (cm⁻¹): 3072 w v(CH)_{ar.}, 2926 m v(CH)_{al.}, 1610 m v(C=N), 1597 m v(C=C), 1493 s, 1256 m, 1230 m, 1178 m v(C–O), 920 m, 835 m, 813 m δ(CH)_{ar.}, 776 s v(C–Cl), 654 m, 577 m, 499 m, 441 m. ¹H-NMR (ppm): 8.66 s (1H, N=CH), 7.72 d (1H, J=2.4, H4'), 7.68 s (1H, H6'), 7.51 d (1H, J=2.4, H3), 6.82 d (1H, J=8.3, H5), 6.60 d (1H, J=8.3, H6), 2.24 s (3H, -CH₃) (Şekil 4.3.7). ¹³C-NMR (ppm): 166.3 (N=CH), 156.4 (C–OH(2)), 145.8 (C–OH(1')), 139.2 (C–N=CH), 132.2 (C–CH₃), 131.8 (C4'), 130.8 (C5), 125.9 (C6'), 123.42 (C5'), 123.37 (C3'), 118.1 (C3), 116.7 (C1'), 116.6 (C6), 20.6 (CH₃) (Şekil 4.3.8). UV-vis (çözücü: EtOH, λ_{max}/nm): 205 m, 212 m, 239 m, 302 w, 317 m, 332 m, 433 m,br, 456 m,br.

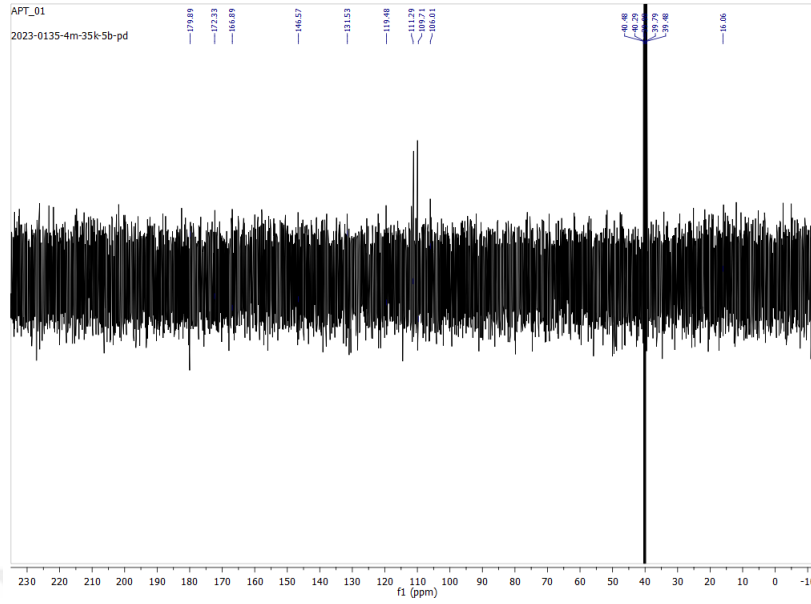




Şekil 4.3.6. $[\text{Zn}(\text{SB}^3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ^{13}C -NMR (APT) spektrumu

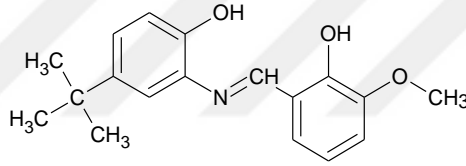


Şekil 4.3.7. $\text{K}[\text{Pd}(\text{SB}^3)\text{Cl}]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu



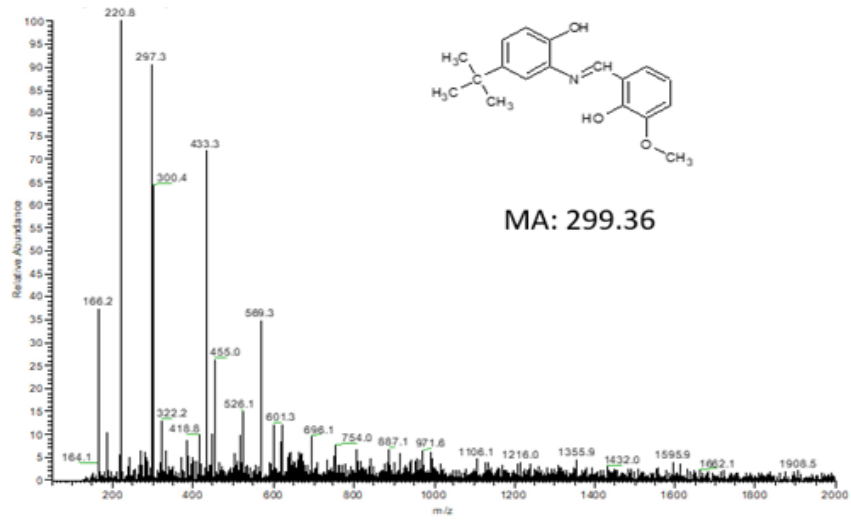
Şekil 4.3.8 K[Pd(SB³)Cl] kompleksinin ¹³C-NMR (APT) spektrumu

4.4. 4-TERS-BUTİL-2-[[*(E)*-(2-HİDROKSİ-3-METOKSİFENİL)METİLİDEN] AMİNO}FENOL (H₂SB⁴)

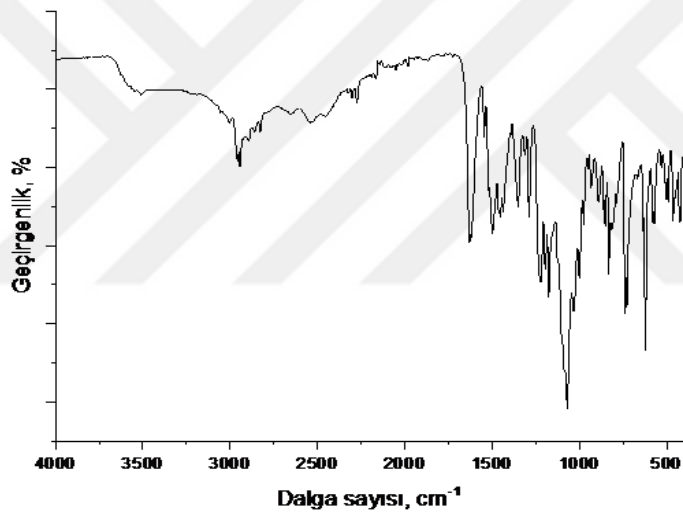


Şekil 4.4 4-*ters*-butil-2-[[*(e)*-(2-hidroksi-3-metoksifenil)metiliden]amino}fenol (H₂SB⁴)

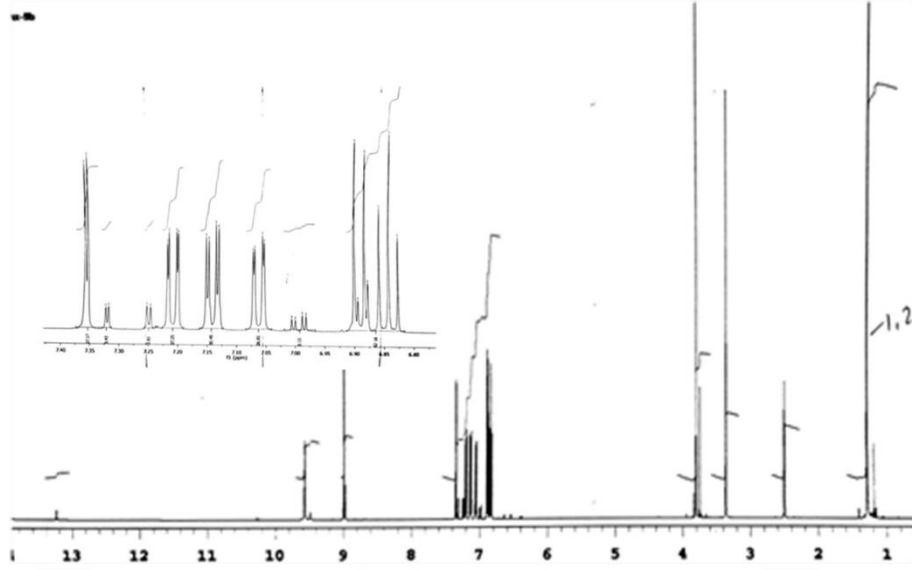
Verim: %77. E.n.: 130 °C. Molekül ağırlığı: 299.4 g/mol. Kapalı formül: C₁₈H₂₁NO₃; %C: 72.22, %H: 7.07, %N: 4.68. Kütle spektroskopisi (ESI, m/z): 297.3 ([M-2H]⁺, 90.6%), 300.4 ([M+H]⁺, 64.1%) (Şekil 4.4.1). FTIR spektroskopisi (cm⁻¹): 3500 – 2600 br, 3054 w, 2958 m, 1630 m, 1619 m, 1500 m, 1455 m, 1351 m, 1289 m, 1225 m, 1174 m, 1070 s, 831 m, 7400 m, 623 m, 572 m, 465 m, 425 m (Şekil 4.4.2). ¹H-NMR (ppm): 9.57 s (1H, OH), 9.00 s (1H, N=CH), 7.36 d (1H, J=2.4, H3), 7.21 dd (1H, J=7.9, 1.4, H5), 7.14 dd (1H, J=8.5, 2.4, H6'), 7.06 dd (1H, J=8.0, 1.4, H4'), 6.89 d (1H, J=8.5, H6), 6.84 t (1H, J=7.9, 7.9, H5'), 3.81 s (3H, OCH₃), 1.28 s (9H, *ters*-Bu) (Şekil 4.4.3). ¹³C-NMR (ppm): 161.6 (N=CH), 152.5 (C–OH(2')), 149.0 (C–OCH₃), 148.6 (C–OH(1')), 142.5 (C–C(CH₃)), 134.0 (C2), 125.2 (C5), 124.3 (C6'), 119.7 (C3), 118.2 (C6), 116.7 (C1'), 116.5 (C5'), 115.5 (C4'), 56.3 (OCH₃), 34.4 (*ters*-Bu), 31.8 (*ters*-Bu) (Şekil 4.4.4). UV-vis (çözücü: DMSO, λ_{max}/nm): 225 m, 254 m, 273 m, 376 m,br, 486 w,br.



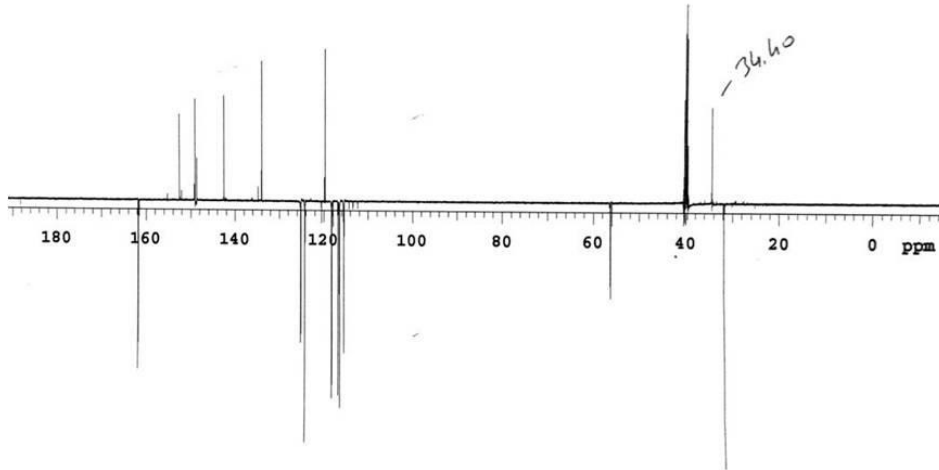
Şekil 4.4.1 H₂SB^{4'}'ün kütle spektrumu



Şekil 4.4.2 H₂SB^{4'}'ün FTIR spektrumu



Şekil 4.4.3 H₂SB⁴⁺'ün ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.4.4 H₂SB⁴⁺'ün ¹³C-NMR (APT) spektrumu

H₂SB⁴⁺'ÜN KRİSTAL YAPISI

H₂SB⁴⁺'ün tek kristali elde edilmiş ve X-ışını tek kristal kırınım (XRD) metoduyla moleküler yapısı aydınlatılmıştır. İlgili veriler Tablo 7-9'da bileşiğin moleküler yapısı Şekil 4.4.5'te verilmiştir.

Tablo 7. H₂SB⁴⁺ için kristal verileri ve yapı iyileştirme parametreleri

Kapalı formül	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃
Formül ağırlığı	299.36
Kristal sistem	Orthorhombic
Renk	Kırmızı

Space group	<i>Pbca</i>
<i>a</i> (Å)	14.2349 (10)
<i>b</i> (Å)	9.5415 (5)
<i>c</i> (Å)	24.1061 (16)
<i>V</i> (Å ³)	3274.1(4)
<i>Z</i>	8
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1.215
μ (mm ⁻¹)	0.082
θ range (°)	2.5-25.2
Measured refls.	46454
Independent refls.	3898
<i>R</i> _{int}	0.062
<i>S</i>	1.04
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2	0.059/0.154
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³)	0.19/-0.21
CCDC	2298000

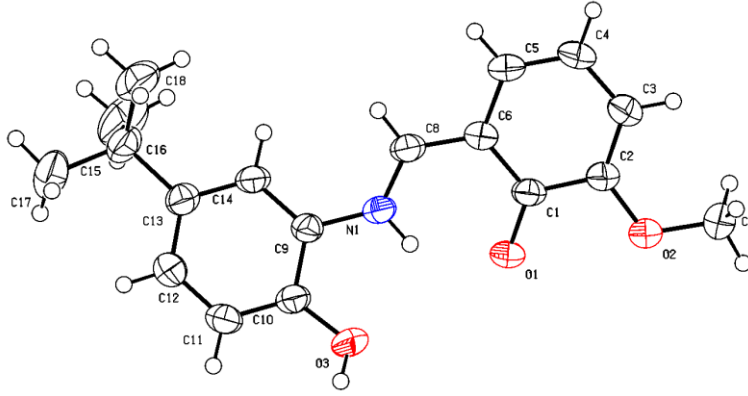
Tablo 8. H₂SB⁴ kristali için hidrojen bağı parametreleri (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H1...O1	0.88 (2)	1.88 (2)	2.598 (2)	138 (2)
O3—H3A...O1 ⁱ	0.83 (2)	1.83 (2)	2.657 (2)	178 (3)

Symmetry code: (i) $-x+1/2, y+1/2, z$.

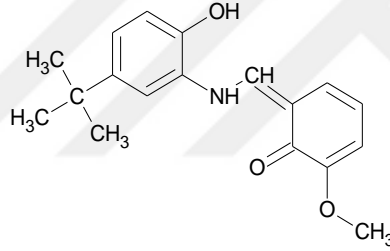
Tablo 9. H₂SB⁴ kristali için seçilmiş bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °)

C8—N1	1.305(3)	C3—C2—O2	125.58(19)
C1—O1	1.289(2)	C13—C15—C18	110.40(19)
C2—O2	1.364(2)	C13—C15—C17	111.9(2)
C6—C8	1.407(3)	C16—C15—C13	108.3(2)
C7—O2	1.420(3)	O3—C10—C11	125.82(19)
C9—C14	1.384(3)	O3—C10—C9	116.1(2)
C9—C10	1.396(3)	C14—C9—N1	123.33(18)
C9—N1	1.414(3)	C10—C9—N1	115.90(18)
C10—O3	1.353(3)	C8—N1—C9	127.13(19)
O1—C1—C6	122.17 (19)	N1—C8—C6	123.8(2)
O1—C1—C2	121.55 (18)	C2—O2—C7	117.37(17)
O2—C2—C1	113.32 (17)		



Şekil 4.4.5 H_2SB^4 'ün moleküler (ORTEP) yapısı.

X-ışını verilerinden, salisiliden tipi Schiff bazı olan H_2SB^4 'te katı halde keto yapısının geçerli olduğu görülmektedir. Bu durumda bileşiğin kimyasal yapısı ve isimlendirmesi aşağıdaki gibidir:



(6Z)-6-[[[5-*tert*-butil-2-hidroksifenil)amino]metiliden]-2-metoksisiklohekza-2,4-dien-1-on

Şekil 4.4.6 H_2SB^4 kimyasal yapısı ve isimlendirmesi

H_2SB^4 KOMPLEKSLERİ

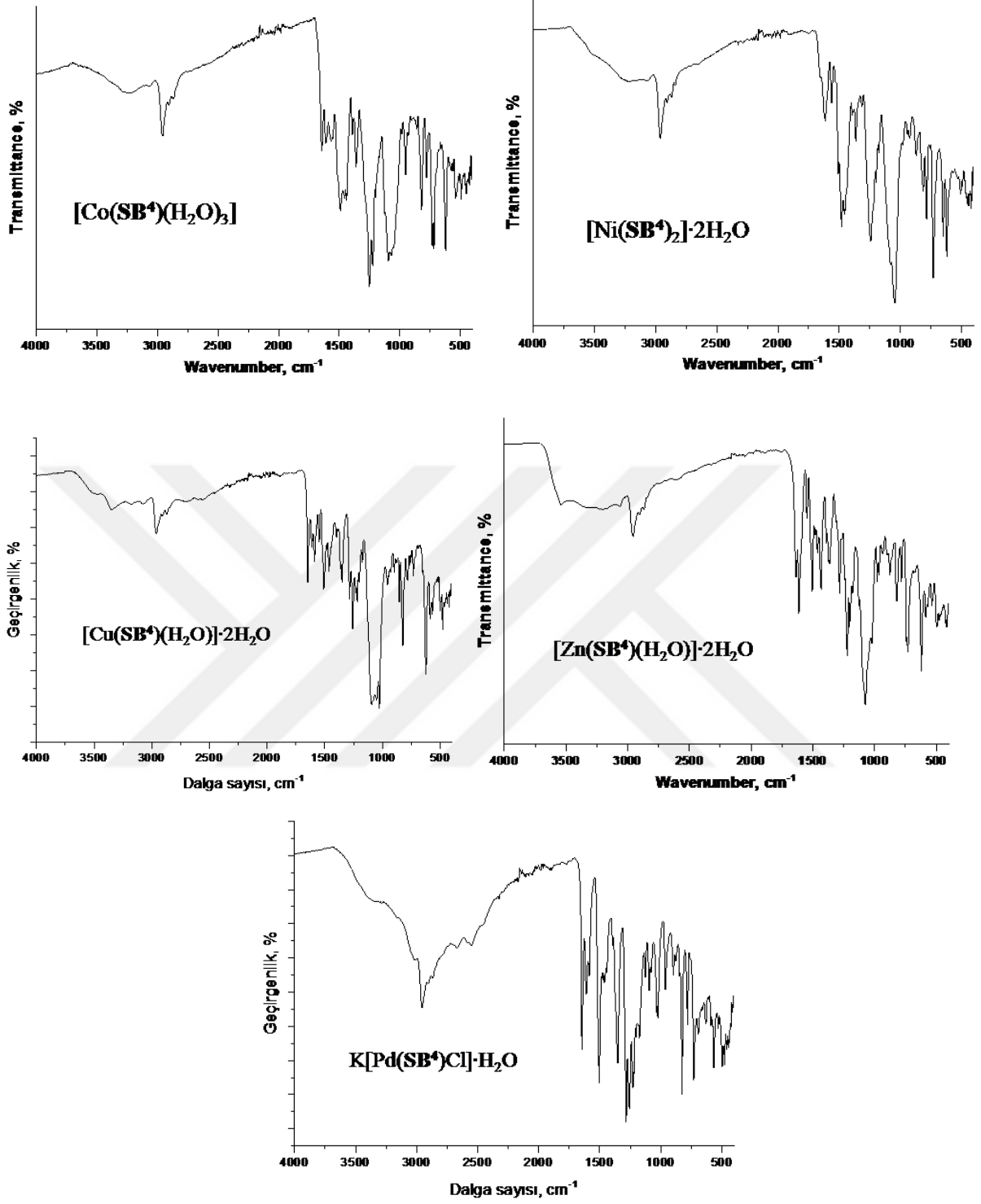
[Co(SB^4)(H_2O)₃]: Açık kahverengi katı. Verim: %70, E.N.: 235 °C. $C_{18}H_{25}NO_6Co$ için hesaplanan değerler (%): C, 52.69; H, 6.14; N, 3.41. Elementel analiz (%): C, 52.40; H, 5.44; N, 3.22. MA: 410.33 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}): 4.06 BM. Molar iletkenlik: 38.1 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$. FTIR spektroskopi (cm^{-1}): 3253 m,br $\nu(OH)$, 3066 w,br $\nu(CH)_{ar.}$, 2959 m $\nu(CH)_{al.}$, 1634 m $\nu(C=N)$, 1607 m $\nu(C=C)$, 1503 m, 1459 m, 1390 m, 1232 m $\nu(C-O)$, 1133 m, 1036 m, 967 m, 821 m $\delta(CH)_{ar.}$, 747 m, 631 m, 551 m, 477 m (Şekil 4.4.7). UV-vis (çözücü: DMSO, λ_{max}/nm): 215 m, 253 m,br, 278 m,br, 354 m,br, 464 m,br.

[Ni(**SB**⁴)₂].2H₂O: Koyu sarı katı. Verim: %71. E.N.: 208 °C. C₃₆H₄₄N₂O₈Ni için hesaplanan değerler (%): C, 62.53; H, 6.41, N, 4.05. Elementel analiz (%). C, 63.73; H, 6.46; N, 4.30. MA: 691.44 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}): 2.04 BM. Molar iletkenlik: 32.4 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR spektroskopisi (cm^{-1}): 3223 m,br $\nu(\text{OH})$, 3071 w,br $\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 2957 m $\nu(\text{CH})_{\text{al.}}$, 1633 m $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1615 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1506 m, 1441 m, 1362 m, 1298 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1222 s, 1129 m, 975 m, 820 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 732 m, 640 m, 587 m, 536 m, 496 m, 425 m. UV-vis (çözücü: DMSO, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 217 m, 255 m, 300 m,br, 343 m, 356 sh, 440 m,br.

[Cu(**SB**⁴)(H₂O)].2H₂O: Kahverengi katı. Verim: %75. E.N.: 265 °C. C₁₈H₂₅NO₆Cu için hesaplanan değerler (%): C, 52.10; H, 6.07; N, 3.38. Elementel analiz (%): C, 51.72; H, 5.94; N, 3.24; MA: 414.94 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}): 1.72 BM. Molar iletkenlik: 32.1 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR spektroskopisi (cm^{-1}): 3354 m,br $\nu(\text{OH})$, 3074 m,br $\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 2963 m $\nu(\text{CH})_{\text{al.}}$, 1643 m $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1613 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1589 m, 1509 m, 1463 m, 1352 m, 1258 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1216 m, 1026 m, 963 m, 854 m, 822 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 787 m, 622 m, 585 m, 565 m, 476 m, 422 m. UV-vis (çözücü: DMSO, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 211 m, 242 m,br, 254 m, 272 m,br, 363 m,br, 482 sh.

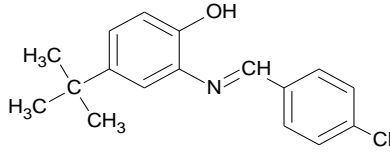
[Zn(**SB**⁴)(H₂O)].2H₂O: Koyu sarı katı. Verim: %65. E.N.: 295 °C. C₁₈H₂₅NO₆Zn için hesaplanan değerler (%): C, 51.87; H, 6.05; N, 3.36. Elementel analiz (%): C, 51.28; H, 5.82; N, 3.07. MA: 416.80 g/mol. Molar iletkenlik: 22.9 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR spektroskopisi (cm^{-1}): 3466 m,br $\nu(\text{OH})$, 3266 m,br, 3069 m,br $\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 2965 m $\nu(\text{CH})_{\text{al.}}$, 1657 m $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1623 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1565 m, 1484 s, 1367 m, 1243 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1082 m, 928 m, 875 m, 821 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 787 m, 651 m, 619 m, 536 m, 510 m, 425 m. UV-vis (çözücü: DMSO, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 211 m, 253 m,br, 279 m,br, 354 m,br, 464 sh.

K[Pd(**SB**⁴)Cl].H₂O: Koyu sarı katı. Verim: %67. E.N.: >340 °C. C₁₈H₂₁ClKNO₄Pd için hesaplanan değerler (%): C, 43.56; H, 4.26; N, 2.82. Elementel analiz: 44.70, 3.90, 2.62. MA: 496.33 g/mol. Molar iletkenlik: 83.2 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR (cm^{-1}): 3341 m,br $\nu(\text{OH})$, 3081 m,br $\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 2956 m $\nu(\text{CH})_{\text{al.}}$, 1645 m $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1607 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1586 m, 1506 m, 1460 m, 1351 m, 1281 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1226 m, 1172 m, 1098 m, 1023 m, 952 m, 898 m, 826 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 727 m, 691 m, 564 m, 498 m, 476 m, 442 m. UV-vis (çözücü: DMSO, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 233 m, 255 m, 318 m,br, 430 m,br, 451 sh.



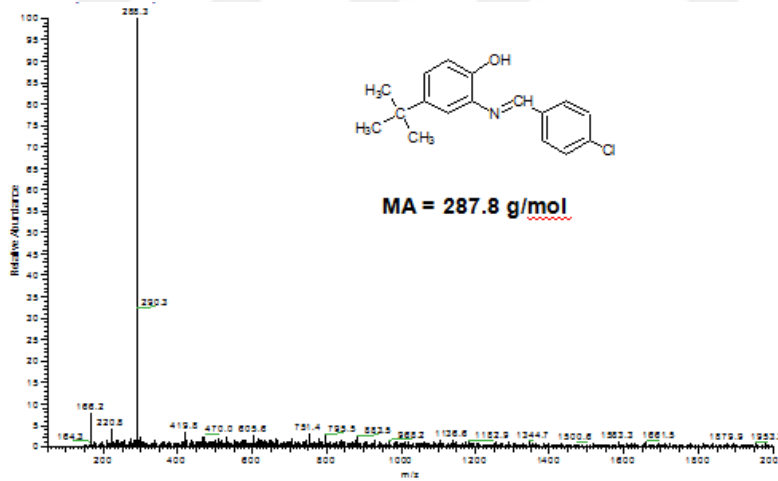
Şekil 4.4.7 H_2SB_4 komplekslerinin IR spektrumları

4.5. 4-TERS-BUTİL-2-{{(E)-(4-KLOROFENİL)METİLİDEN}AMİNO}FENOL (HSB⁵)

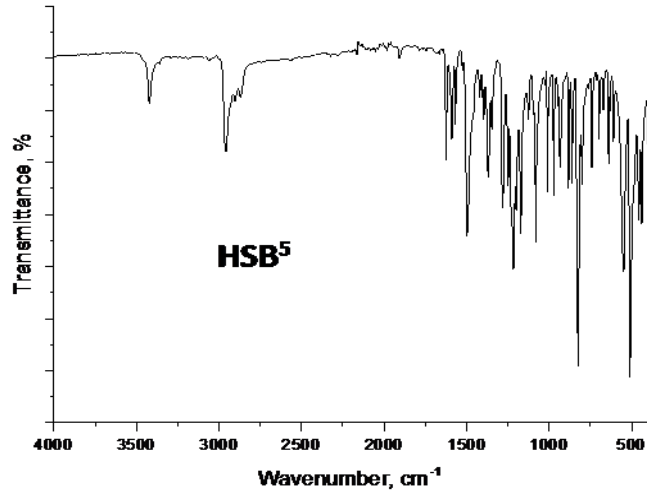


Şekil 4.5.1 4-*ters*-butil-2-{{(e)-(4-klorofenil)metiliden}amino}fenol

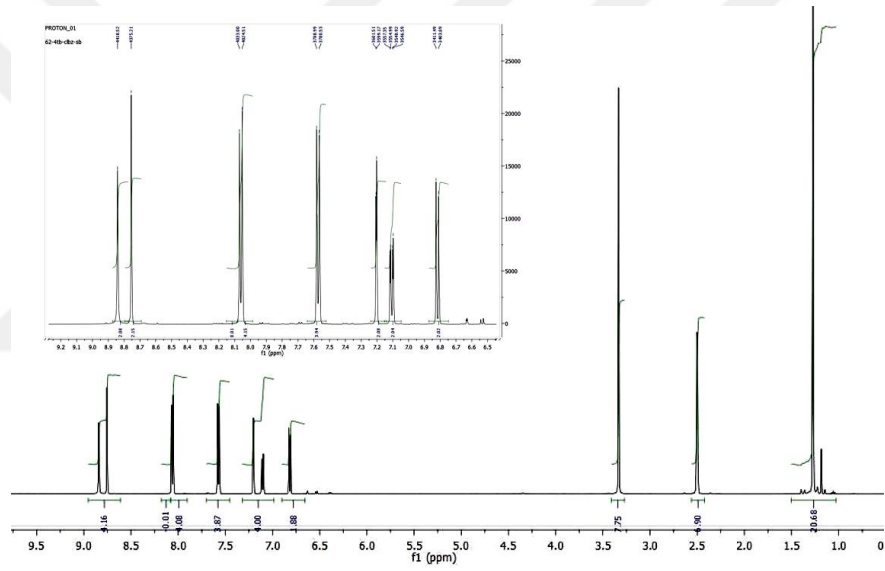
Verim: %70. E.N.: 96 °C. Molekül ağırlığı: 287.7 g/mol. Kapalı formül: C₁₇H₁₈ClNO; %C: 70.96, %H: 6.31, %N: 4.86. Kütle spektroskopi (ESI, m/z): 288.3 ([M]⁺, 100%) (Şekil 4.5.1). FTIR Spektroskopi (cm⁻¹): 3424 m v(OH), 2960 m v(CH)_{al.}, 1623 m v(C=N), 1591 m v(C=C), 1498 m, 1367 m, 1282 m, 1218 m v(C-O), 1173 m, 1082 m, 1013 m, 973 m, 885 m, 824 s δ(CH)_{ar.}, 743 m, 640 m, 549 m, 512 m, 440 m (Şekil 4.5.2). ¹H-NMR (ppm): 8.83 s (1H, OH), 8.75 s (1H, N=CH), 8.06 d (2H, J=8.3, H2'+H6'), 7.57 d (2H, J=8.3, H2'+H6'), 7.20 d (1H, J=2.4, H3), 7.10 dd (1H, J=8.8, 2.4, H5), 6.81 d (1H, J=8.8, H6), 1.27 s (9H, -C(CH₃)₃) (Şekil 4.5.3). ¹³C-NMR (ppm): 158.0 (N=CH), 149.2 (C-OH), 142.2 (C-C(CH₃)₃), 137.1 (C-N=CH), 136.1 (C-Cl), 135.8 (N=CH-C), 131.6, 130.9, 129.2, 124.7, 116.6, 116.0, 110.0, 34.25, 31.85 (Şekil 4.5.4). UV-vis (çözücü: DMSO, nm): 214 m, 261 m, 275 m, 358 m,br.



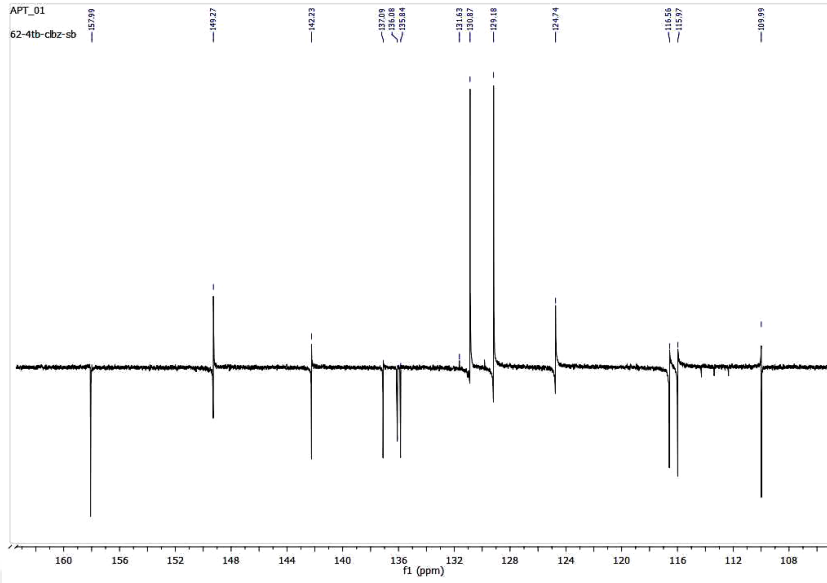
Şekil 4.5.2 HSB⁵'in kütle spektromu



Şekil 4.5.3 HSB⁵'in FTIR spektrumu



Şekil 4.5.3 HSB⁵'in ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.5.4 HSB⁵'in ¹³C-NMR (APT) spektrumu

HSB⁵'İN TEK KRİSTAL YAPISI

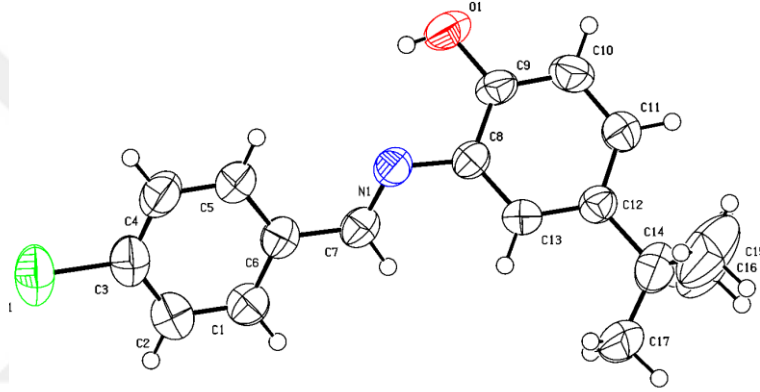
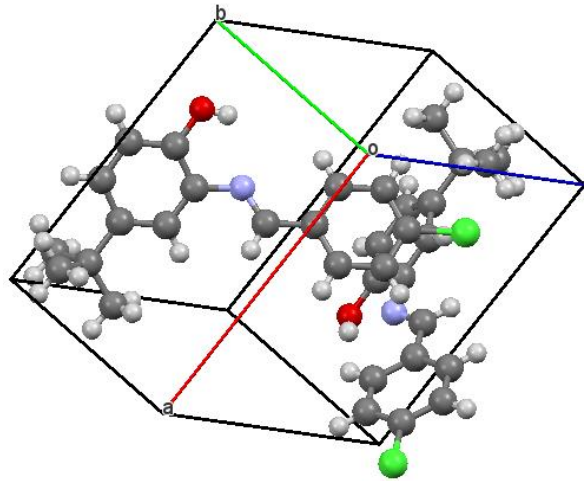
HSB⁵'in tek kristali elde edilmiş ve X-ışını tek kristal kırınım metoduyla moleküler yapısı aydınlatılmıştır. İlgili veriler Tablo 10 ve 11'de, moleküler yapısı ve paketleme şeması Şekil 4.5.5 ve 4.5.6'de verilmiştir.

Tablo 10. HSB⁵ için kristal verileri ve yapı iyileştirme parametreleri

Ampirik formül	C ₁₇ H ₁₈ CINO
Formül ağırlığı	287.77
Kristal sistem	Monoclinic
Renk	Altın sarısı
Uzay grubu	<i>P2</i> ₁
<i>a</i> (Å)	9.7782 (19)
<i>b</i> (Å)	6.7040 (13)
<i>c</i> (Å)	12.352 (3)
<i>V</i> (Å ³)	796.2 (3)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _c (g cm ⁻³)	1.200
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.24
<i>θ</i> range (°)	2.5-25.0
Measured refls.	34406
Independent refls.	3934
<i>R</i> _{int}	0.037
<i>S</i>	0.92
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	0.059/0.133
<i>Δρ</i> _{max} / <i>Δρ</i> _{min} (eÅ ⁻³)	0.64/-0.18
CCDC	2194773

Tablo 11. HSB⁵ kristali için seçilmiş bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °)

C3—C4	1.383(7)	O1—C9—C10	119.9(4)
C2—C3	1.372(7)	C9—O1—H1A	110(4)
C7—C6	1.456(5)	C9—C8—N1	114.8(3)
C9—O1	1.362(4)	C8—N1—C7	121.7(3)
N1—C8	1.412(5)	N1—C7—C6	122.9(4)
C7—N1	1.269(5)	C11—C3—C2	119.2(4)
C3—C11	1.741(5)	C4—C3—C11	119.2(4)
C9—C8	1.389(5)	C17—C14—C12	113.3(4)
C9—C10	1.374(6)	C16—C14—C12	108.3(4)
		C15—C14—C12	109.5(5)

**Şekil 4.5.5** HSB⁵'in için moleküler (ORTEP) yapısı**Şekil 4.5.6** HSB₅ kristalinde z-açısından kristal paketleme şeması

HSB⁵'İN KOMPLEKSLERİ

[Co(**HSB**⁵)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂: Kahverengi katı. Verim: %70, E.N.: 160 °C. C₃₄H₄₀Cl₄N₂O₁₂Co için hesaplanan değerler (%): C, 46.97; H, 4.64; N, 3.22. Elementel analiz (%): C, 48.50; H, 5.20; N, 3.10. MA: 869.43 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}): 4.06 BM. Molar iletkenlik: 128.5 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR (cm⁻¹): 3517 m,br $\nu(\text{OH})$, 3289 m,br, 3067 w,br $\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 2960 m $\nu(\text{CH})_{\text{al.}}$, 1622 m $\nu(\text{C=N})$, 1587 m $\nu(\text{C=C})$, 1485 m, 1396 m, 1342 m, 1273 m $\nu(\text{C-O})$, 1219 m, 1137 m, 1074 s, 1018 m, 924 m, 820 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 726 w, 681 m, 622 m, 571 m, 507 m, 482 m (Şekil 4.5.7). UV-vis (çözücü: DMSO, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 211 m, 241 m, 257 m,br, 309 w, 327 sh, 421 w,br.

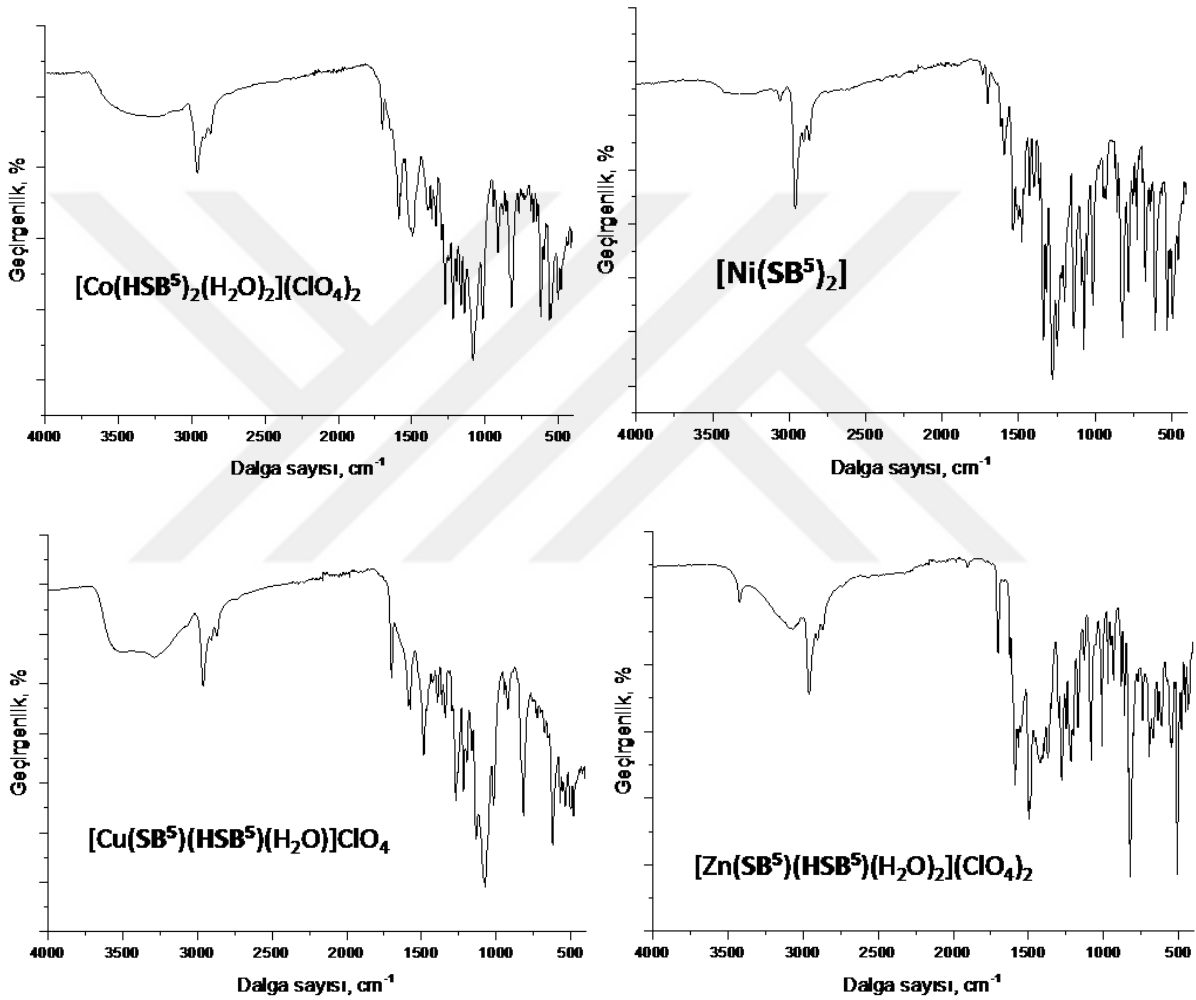
[Ni(**SB**⁵)₂]: Koyu sarı katı. Verim: %65. E.N. 115 °C. C₃₄H₃₄Cl₂N₂O₂Ni için hesaplanan değerler (%): C, 65.59; H, 5.42; N, 4.43. Elementel analiz (%): C, 65.10; H, 6.19; N, 4.24; MA: 632.24 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}): 1.42 BM. Molar iletkenlik: 23.7 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR (cm⁻¹): 3059 w,br $\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 2958 m $\nu(\text{CH})_{\text{al.}}$, 2867 m, 1616 m $\nu(\text{C=N})$, 1597 m $\nu(\text{C=C})$, 1538 m, 1480 m, 1429 m, 1338 m, 1280 s $\nu(\text{C-O})$, 1248 m, 1139 m, 1075 m, 1016 m, 947 m, 827 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 782 m, 673 m, 608 m, 529 m, 491 m, 457 m. UV-vis (çözücü: DMSO, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 215 m, 236 m, 262 m,br, 296 m, 309 m, 326 sh, 423 m,br.

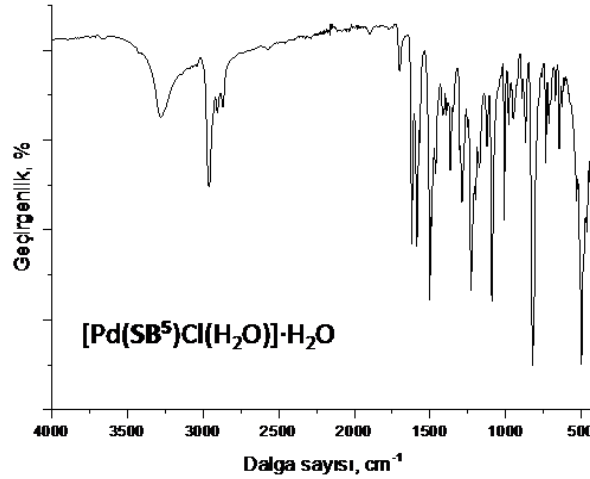
[Cu(**SB**⁵)(**HSB**⁵)(H₂O)]ClO₄·EtOH: Kahve rengi katı. Verim: %75. E.N.: 170 °C. C₃₆H₄₃Cl₃N₂O₈Cu için hesaplanan değerler (%): C, 53.94; H, 5.41; N, 3.49. Elementel analiz (%): C, 54.30; H, 5.39; N, 3.30; MA: 801.64 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}): 1.72 BM. Molar iletkenlik: 82.3 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR (cm⁻¹): 3500 – 3200 m,br $\nu(\text{OH+EtOH})$, 3070 m,br $\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 2960 m $\nu(\text{CH})_{\text{al.}}$, 2871 m, 1646 m $\nu(\text{C=N})$, 1587 m $\nu(\text{C=C})$, 1517 m, 1496 m, 1361 m, 1338 m, 1276 m $\nu(\text{C-O})$, 1219 m, 1141 m, 1083 s, 1016 m, 914 m, 822 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 771 m, 672 m, 621 m, 563 m, 506 m, 485 m, 417 m. UV-vis (çözücü: DMSO, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 210 m, 226 m, 255 sh, 308 w, 326 w, 431 m,br, 448 m,br.

[Zn(**SB**⁵)(**HSB**⁵)(H₂O)₂](ClO₄)₂·2H₂O: Koyu sarı katı. Verim: %67. E.N.: 290 °C. C₃₄H₄₃Cl₃N₂O₁₀Zn için hesaplanan değerler (%): C, 50.32; H, 5.34; N, 3.45. Elementel analiz (%): C, 50.00; H, 5.73; N, 4.44. MA: 811.48 g/mol. Molar iletkenlik: 146.0 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR (cm⁻¹): 3308 m,br $\nu(\text{OH})$, 3249 m $\nu(\text{OH})$, 3076 m,br $\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 2957 m $\nu(\text{CH})_{\text{al.}}$, 2869 m, 1619 m $\nu(\text{C=N})$, 1578 s $\nu(\text{C=C})$, 1554 m, 1498 s, 1405 m, 1273 m $\nu(\text{C-O})$, 1196 m, 1134 m, 1016 m, 884 m, 828 s $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 791 m, 676 m, 635 m, 617 m, 566 m, 504 m, 456 m, 433 m. UV-vis (çözücü: DMSO, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 212 m, 266 m,br, 354 m,br, 453 w.

[Pd(**SB**⁵)Cl(H₂O)]·H₂O: Koyu sarı katı. Verim: %70. E.N.: 187 °C. C₁₇H₂₁Cl₂NO₃Pd için hesaplanan değerler (%): C, 43.94; H, 4.56; N, 3.01. Elementel analiz sonuçları (%): C, 42.70;

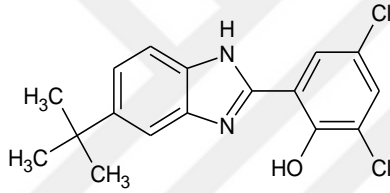
H, 4.97; N, 3.23. MA: 464.68 g/mol. Molar iletkenlik: $43.2 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. FTIR (cm^{-1}): 3279 m, br $\nu(\text{OH})$, 3051 m, br $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$, 2966 m $\nu(\text{CH})_{\text{al}}$, 2869 m, 1622 m $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1590 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1506 m, 1464 m, 1367 m, 1292 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1231 m, 1198 m, 1094 m, 1011 m, 951 m, 872 m, 824 s $\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$, 738 m, 647 m, 534 m, 502 s, 464 m, 437 m. UV-vis (çözücü: DMSO, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 215 m, 240 m, 284 sh, 297 w, 351 w, br.





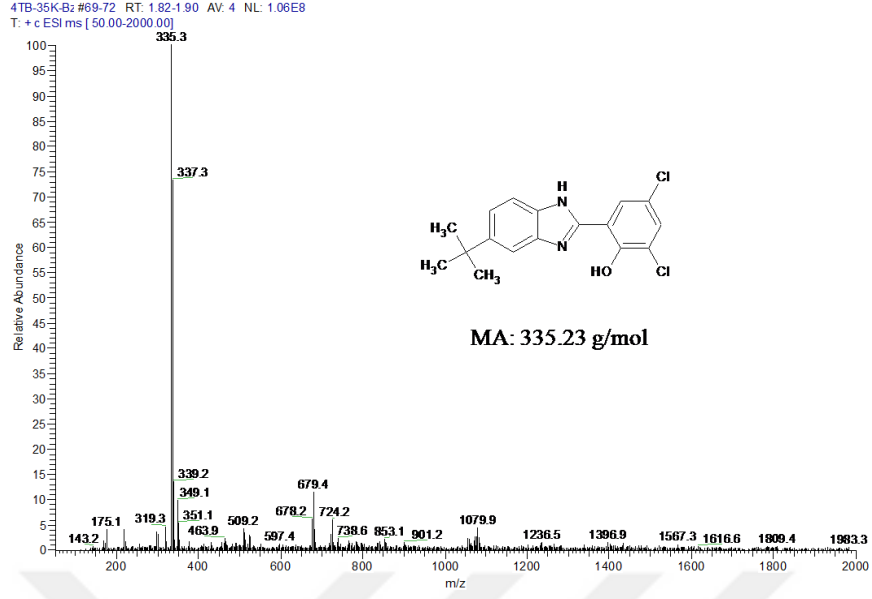
Şekil 4.5.7 HSB⁵ komplekslerinin IR spektrumları

4.6. 2-(5-TERS-BUTİL-1H-BENZİMİDAZOL-2-İL)-4,6-DİKLOROFENOL (HBz¹)

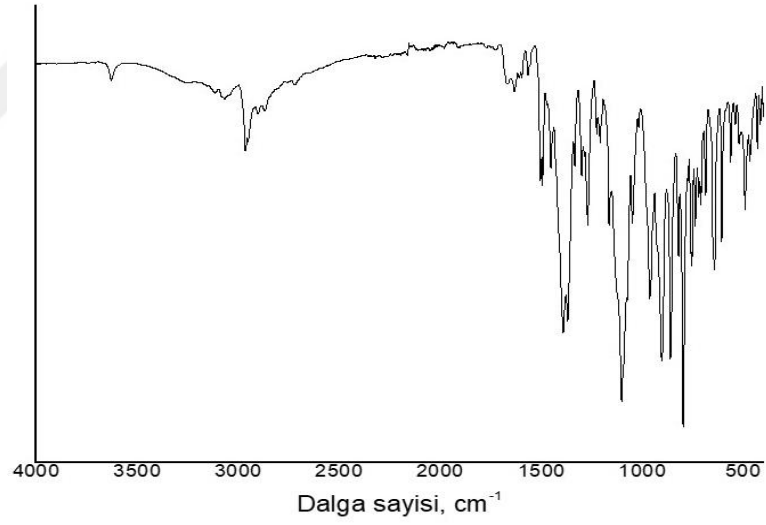


Şekil 4.6.1 2-(5-*ters*-butil-1H-benzimidazol-2-il)-4,6-diklorofenol (HBz¹)

Kirli sarı renkli katı. E.N.: 277 °C. Verim: %71. Molekül ağırlığı: 335.2 g/mol. Kapalı formül: C₁₇H₁₆Cl₂N₂O; %C: 60.92, %H: 4.80, %N: 8.37. Kütle spektroskopisi (ESI, m/z): 335.3 ([M]⁺, 100%), 337.3 ([M+2H]⁺, 73.3%) (Şekil 4.6.1). FTIR (cm⁻¹): 3265 m,br v(OH), 3078 m v(CH)_{ar.}, 2971 m v(CH)_{al.}, 1668 m v(C=N), 1635 m v(C=C), 1572 m, 1498 m, 1452 m, 1398 m, 1268 s v(C-O), 1103 m, 965 m, 905 m, 863 m, 802 m δ(CH)_{ar.}, 757 m v(C-Cl), 645 m, 608 m, 567 m, 491 m, 434 m (Şekil 4.6.2). ¹H-NMR (δ_H, ppm): 13.80 s,br (2H, NH+OH), 8.13 d (1H, J=2.5, H3'), 7.67 d (1H, J=2.4, H5'), 7.61 dd,br (2H, J=5.1, 1.3, H4+H6), 7.43 dd (1H, J=8.6, 1.8, H7), 1.37 s (9H, C(CH₃)₃) (Şekil 4.6.3). Floresans spektroskopisi (λ_{max}/nm, çözücü: EtOH): 465 m,br (Şekil 4.6.4).



Şekil 4.6.2 HBz¹'in kütle spektrumu



Şekil 4.6.3 HBz¹'in IR spektrumu

m (Şekil 4.6.5). UV-vis (çözücü: DMSO, λ_{\max}/nm): 217 m, 274 sh, 294 w, 304 m, 331 m, 383 m,br. Floresans spektroskopisi (λ_{\max}/nm , çözücü: EtOH): 463 m,br (Şekil 4.6.6).

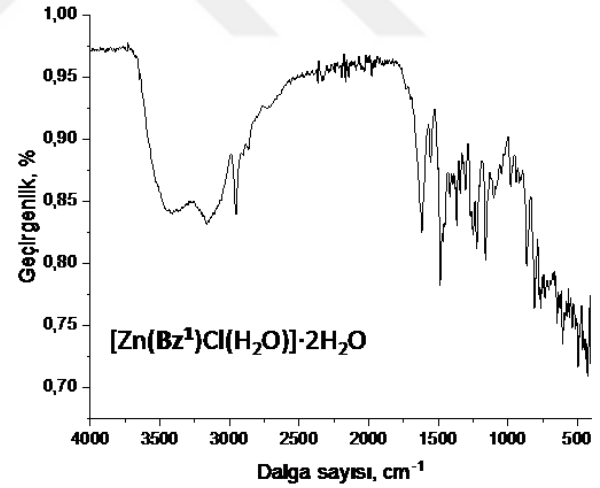
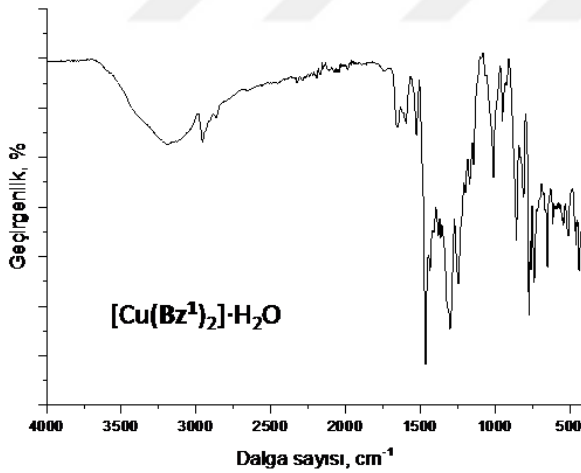
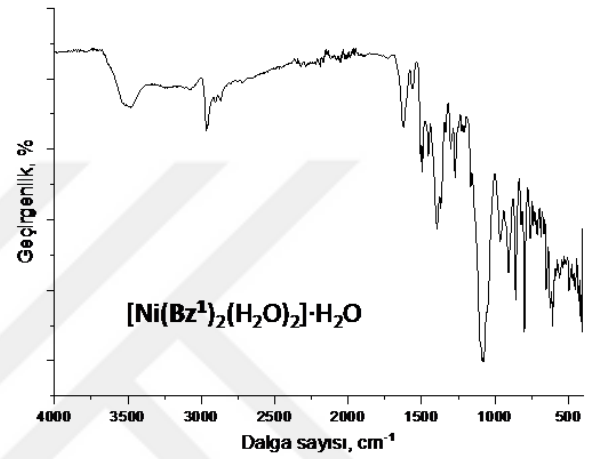
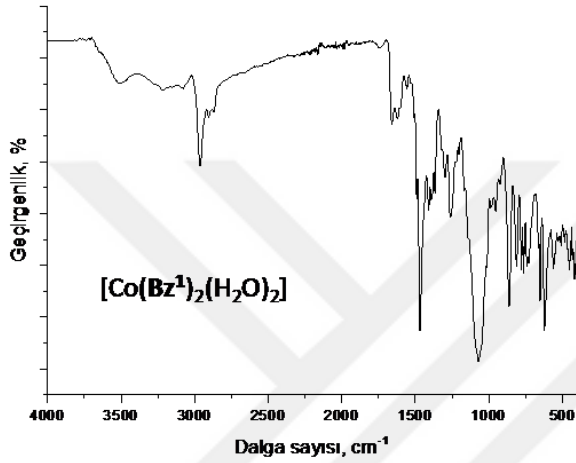
[Ni(**Bz**¹)₂(H₂O)₂] \cdot H₂O: Kahverengi katı. Verim: %71. E.N: 371 °C. C₁₈H₂₃ClN₂O₄Ni için hesaplanan değerler (%): C, 50.81; H, 5.45; N, 6.58. Elementel analiz (%): C, 50.90; H, 5.51; N, 6.43. MA: 425.53 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}): 1.10 BM. Molar iletkenlik: 29.0 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR (cm⁻¹): 3495 m,br $\nu(\text{OH})$, 3245 m $\nu(\text{NH})$, 3077 w,br $\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 2965 m $\nu(\text{CH})_{\text{al.}}$, 2869 m, 1623 m $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1613 sh $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1564 m, 1495 m, 1391 m, 1271 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1165 m, 1077 s, 965 m, 910 m, 859 m, 800 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 760 m, 712 m, 653 m, 625 m, 560 m, 497 m, 454 m, 416 m. UV-vis (çözücü: DMSO, λ_{\max}/nm): 222 m, 247 sh, 295 sh, 307 m, 331 m, 347 m, 384 m,br. Floresans spektroskopisi (λ_{\max}/nm , çözücü: EtOH): 463 m,br

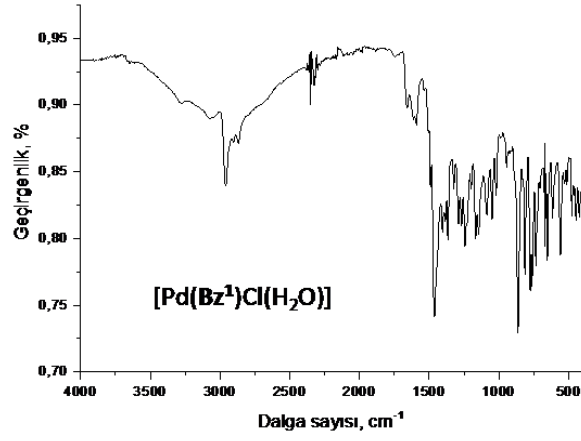
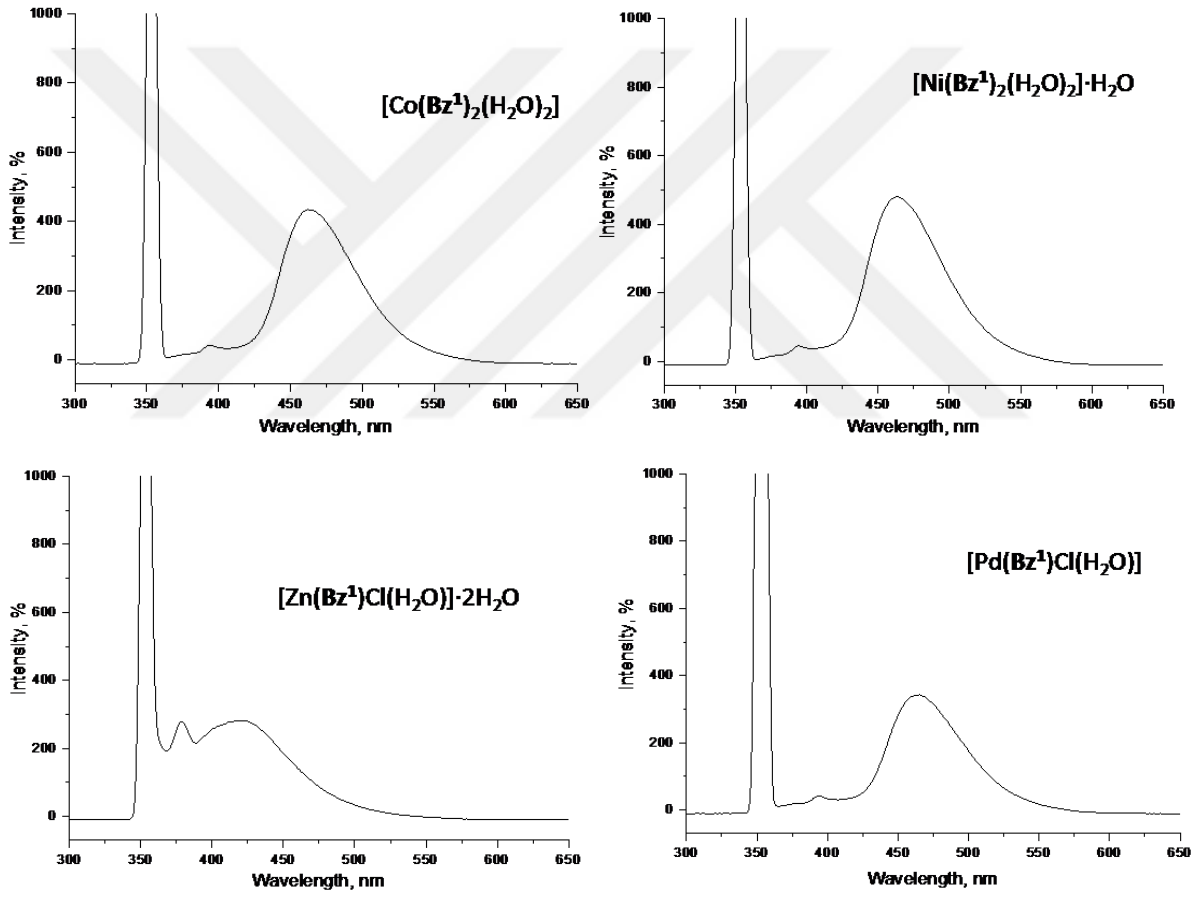
[Cu(**Bz**¹)₂] \cdot H₂O: Yeşilimsi kahverengi katı. Verim: %76. E.N: 298 °C. C₃₄H₃₄Cl₄N₄O₄Cu için hesaplanan değerler (%): C, 53.17; H, 4.46; N, 7.30. Elementel analiz (%): C, 52.40; H, 4.22; N, 7.05. MA: 768.02 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}): 1.65 BM. Molar iletkenlik: 38.9 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR (cm⁻¹): 3187 m,br $\nu(\text{OH})$, 3124 w,br $\nu(\text{NH})$, 2956 m $\nu(\text{CH})_{\text{al.}}$, 2865 m, 1650 m $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1597 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1525 m, 1463 s, 1300 m, 1243 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1172 m, 1011 m, 949 m, 861 m, 810 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 735 m, 649 m, 612, 542 m, 513 m, 440 m, 410 m. UV-vis (çözücü: DMSO, λ_{\max}/nm): 205 m, 224 m, 257 sh, 294 m, 306 m, 351 sh, 363 m,br, 381 sh. Floresans spektroskopisi (λ_{\max}/nm , çözücü: EtOH): 379 m, 395 w, 465 m.

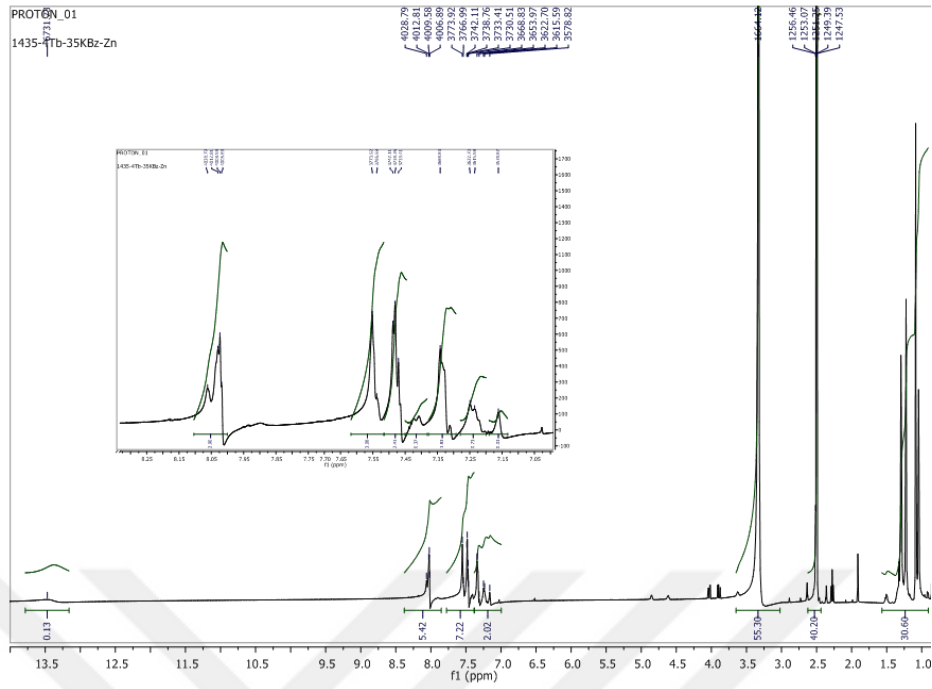
[Zn(**Bz**¹)Cl(H₂O)] \cdot 2H₂O: Koyu sarı renkli katı. Verim: %67. E.N: >350 °C. C₁₈H₂₃ClN₂O₄Zn için hesaplanan değerler (%): C, 50.02; H, 5.36; N, 6.48. Elementel analiz (%): C, 50.30; H, 5.44; N, 6.04. MA: 432.25 g/mol. Molar iletkenlik: 29.1 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR (cm⁻¹): 3412 m,br $\nu(\text{OH})$, 3163 m,br $\nu(\text{NH})$, 3092 w,br $\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 2954 m $\nu(\text{CH})_{\text{al.}}$, 1634 m $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1619 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1556 m, 1487 m, 1367 m, 1249 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1233 m, 1158 m, 1101 m, 979 m, 918 m, 865 m, 809 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 763 m, 731 m, 645 m, 604 m, 540 m, 493 m, 425 m. ¹H-NMR (ppm): 13.46 s,br (1H, NH), 8.02 d (1H, J=2.4, H3'), 7.54 d,br (1H, J=2.9, H5'), 7.48 d (1H, J=8.8, H7), 7.46 d (1H, J=2.9, H4), 7.34 d,br (1H, J=7.8, H6), 1.33 s (9H, C(CH₃)₃) (Şekil 4.6.7). UV-vis (çözücü: DMSO, λ_{\max}/nm): 225 m, 256 m,br, 295 m, 307 m,br, 353 sh, 375 m,br. Floresans spektroskopisi (λ_{\max}/nm , çözücü: EtOH): 378 m, 420 m,br.

[Pd(**Bz**¹)Cl(H₂O)]: Açık kahverengi katı. Verim: %72. E.N: 265 °C. C₁₈H₂₁ClN₂O₃Pd için hesaplanan değerler (%): C, 47.49; H, 4.65; N, 6.15. Elementel analiz (%): C, 47.10; H, 4.64; N, 5.88. MA: 455.24 g/mol. Molar iletkenlik: 47.5 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR (cm⁻¹): 3280 m,br

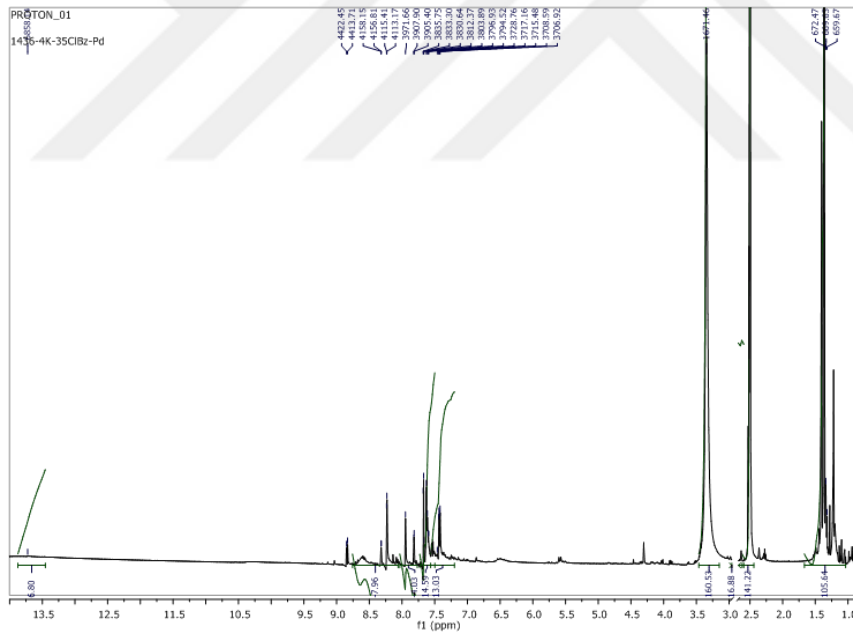
v(OH), 3150 m,br v(NH), 3074 m,br v(CH)_{ar}, 2960 m v(CH)_{al}, 2866 m, 1658 m v(C=N), 1613 m v(C=C), 1591 m, 1461 m, 1402 m, 1367 m, 1245 m v(C-O), 1164 m, 1087 m, 944 m, 860 s, 813 m δ (CH)_{ar}, 776 m, 735 m, 650 m, 617 m, 554 m, 477 m, 445 m, 423 m. ¹H-NMR (ppm): 13.72 s,br (1H, NH), 8.23 d (1H, J=2.2, H3'), 7.67 d (1H, J=2.5, H5'), 7.62 d (1H, J=8.5, H7), 7.59 d (1H, J=2.7, H4), 7.42 dd (1H, J=8.6, 1.7, H6), 1.37 s (9H, C(CH₃)₃) (Şekil 4.6.8). UV-vis (çözücü: DMSO, λ_{\max} /nm): 220 m, 247 sh, 292 m,br, 304 m, 331 m, 347 m. Floresans spektroskopisi (λ_{\max} /nm, çözücü: EtOH): 394 w, 463 m,br.



Şekil 4.6.6 HBz¹ komplekslerinin IR spektrumlarıŞekil 4.6.7 HBz¹ komplekslerinin floresans spektrumları

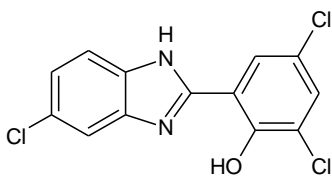


Şekil 4.6.8 $[\text{Zn}(\text{Bz}^1)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu



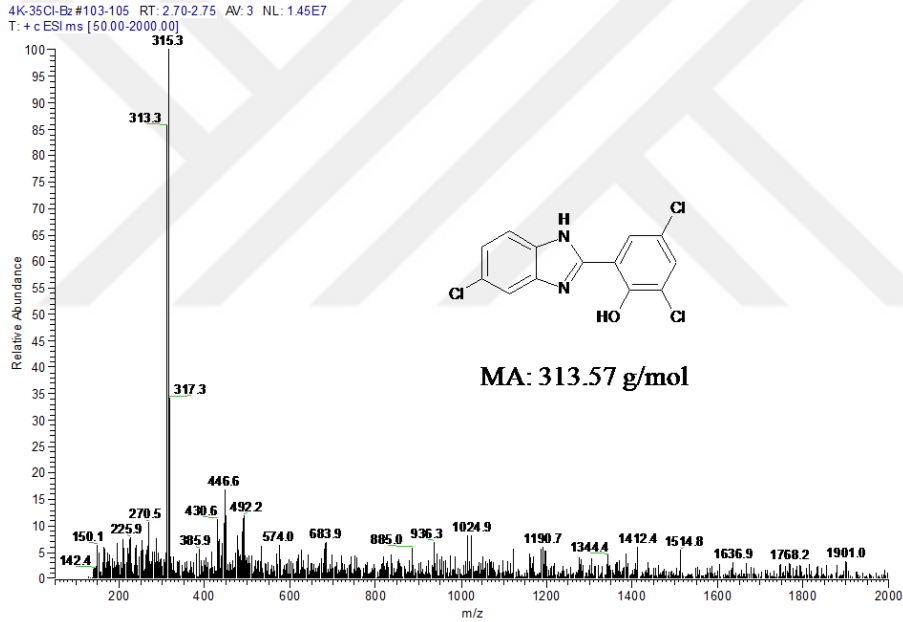
Şekil 4.6.9 $[\text{Pd}(\text{Bz}^1)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu

4.7. 2,4-DİKLORO-6-(5-KLORO-1H-BENZİMİDAZOL-2-İL)FENOL (HBz^2)

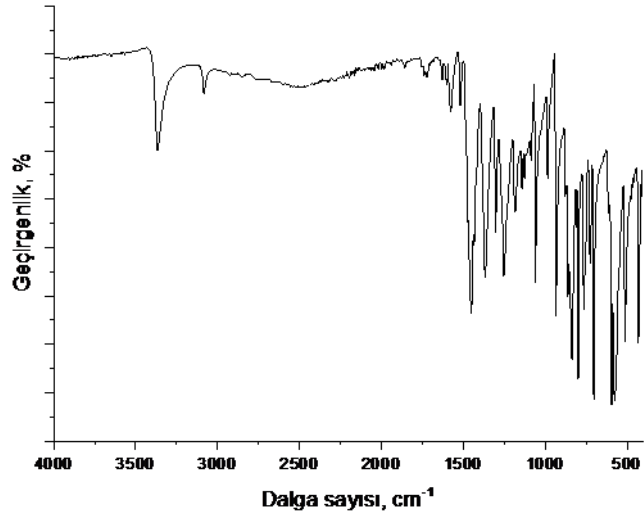


Şekil 4.7.1 2,4-Dikloro-6-(5-kloro-1H-benzimidazol-2-il)fenol (HBz²)

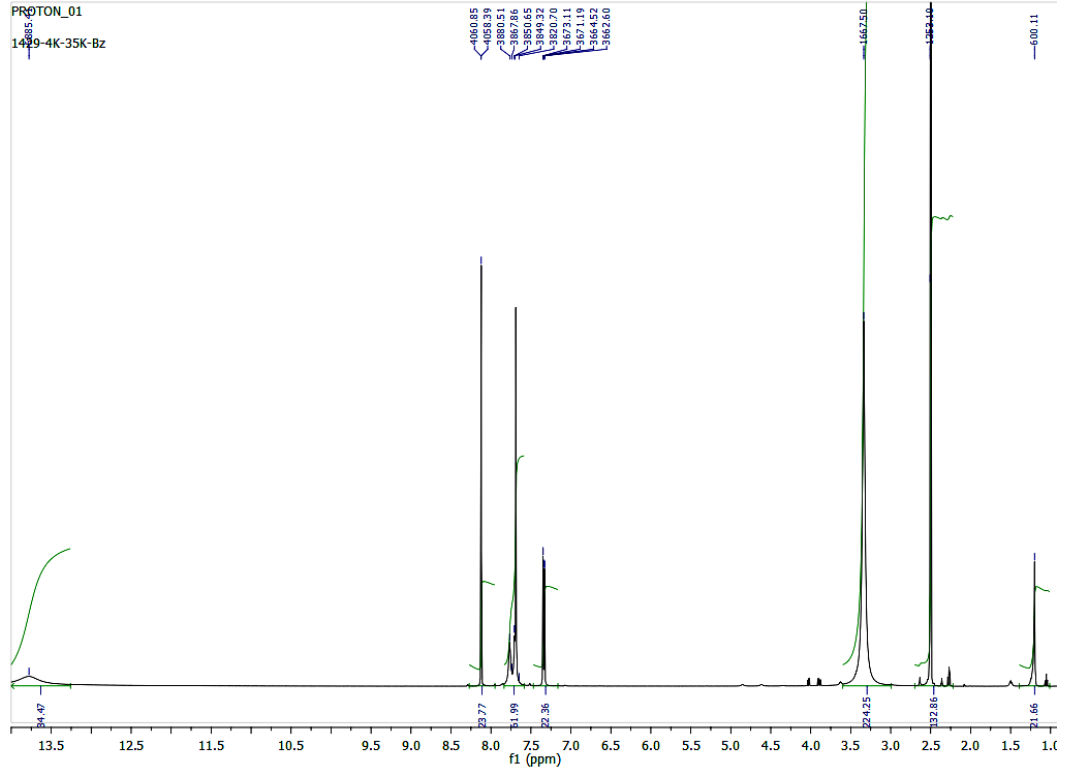
E.N.: 275 °C. Verim: %81. Molekül ağırlığı: 313.6 g/mol. Kapalı formül: C₁₃H₇Cl₃N₂O; %C: 49.79, %H: 2.25, %N: 8.93. Kütle spektroskopisi (ESI, m/z): 315.3 ([M+2H]⁺, 100%), 313.3 ([M]⁺, 85.5%), 317.3 ([M+4H]⁺, 34.2%) (Şekil 4.7.1). FTIR (cm⁻¹): 3368 m ν(OH), 3081 m ν(CH)_{ar.}, 1625 m ν(C=N), 1602 m ν(C=C), 1576 m, 1455 m, 1363 m, 1255 s ν(C-O), 1185 m, 1060 m, 934 m, 839 m, 798 m δ(CH)_{ar.}, 764 m ν(C-Cl), 702 m, 593 m, 511 m, 432 m (Şekil 4.7.2). ¹H-NMR (ppm): 13.78 s,br (2H, NH+OH), 8.12 d (1H, J=2.4, H3'), 7.76 s,br (1H, H4), 7.70 s,br (1H, H6), 7.68 d (1H, J=2.4, H5'), 7.34 dd (1H, J=8.8, 2.0, H7) (Şekil 4.7.3). UV-vis (λ_{max}/nm, çözücü: DMSO): 218 m, 227 m, 248 sh, 297 sh, 306 m, 332 m, 348 m, 366 sh. Floresans spektroskopisi (λ_{max}/nm, çözücü: EtOH): 471 m,br (Şekil 4.7.4).



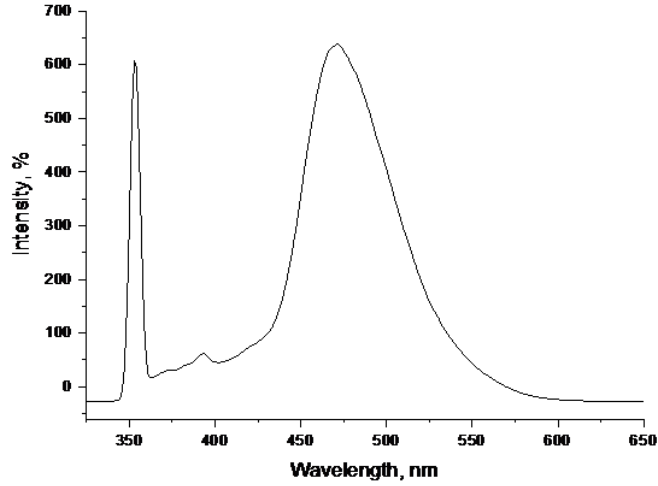
Şekil 4.7.2 HBz²'nin kütle spektrogramu



Şekil 4.7.3 HBz²'nin FTIR spektrumu



Şekil 4.7.4 HBz²'nin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.7.5 HBz²'nin floresans spektrumu

HBz²'NİN KOMPLEKSLERİ

[Co(Bz²)₂] \cdot C₂H₅OH: Kahverengi katı. Verim: %70. E.N: 301 °C. C₂₈H₁₈Cl₆N₄O₃Co için hesaplanan değerler (%): C, 46.06; H, 2.48; N, 7.67. Elementel analiz (%): C, 46.80; H, 2.81; N, 8.12. MA: 730.12 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}): 2.81 BM. Molar iletkenlik: 25.0 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR (cm⁻¹): 3370 m,br ν (OH), 3273 w ν (NH), 3083 w,br ν (CH)_{ar.}, 1624 m ν (C=N), 1589 m ν (C=C), 1533 m, 1455 s, 1372 m, 1254 m ν (C-O), 1061 m, 935 m, 859 m, 798 m δ (CH)_{ar.}, 763 m, 704 m, 624 m, 595 m, 511 m, 474 m, 430 m (Şekil 4.7.5). UV-vis (λ_{max} /nm, çözücü: DMSO): 236 m, 255 sh, 296 sh, 305 m, 330 m,br, 343 m, 386 w,br. Floresans spektroskopisi (λ_{max} /nm, çözücü: EtOH): 375 m, 474 m,br (Şekil 4.7.6).

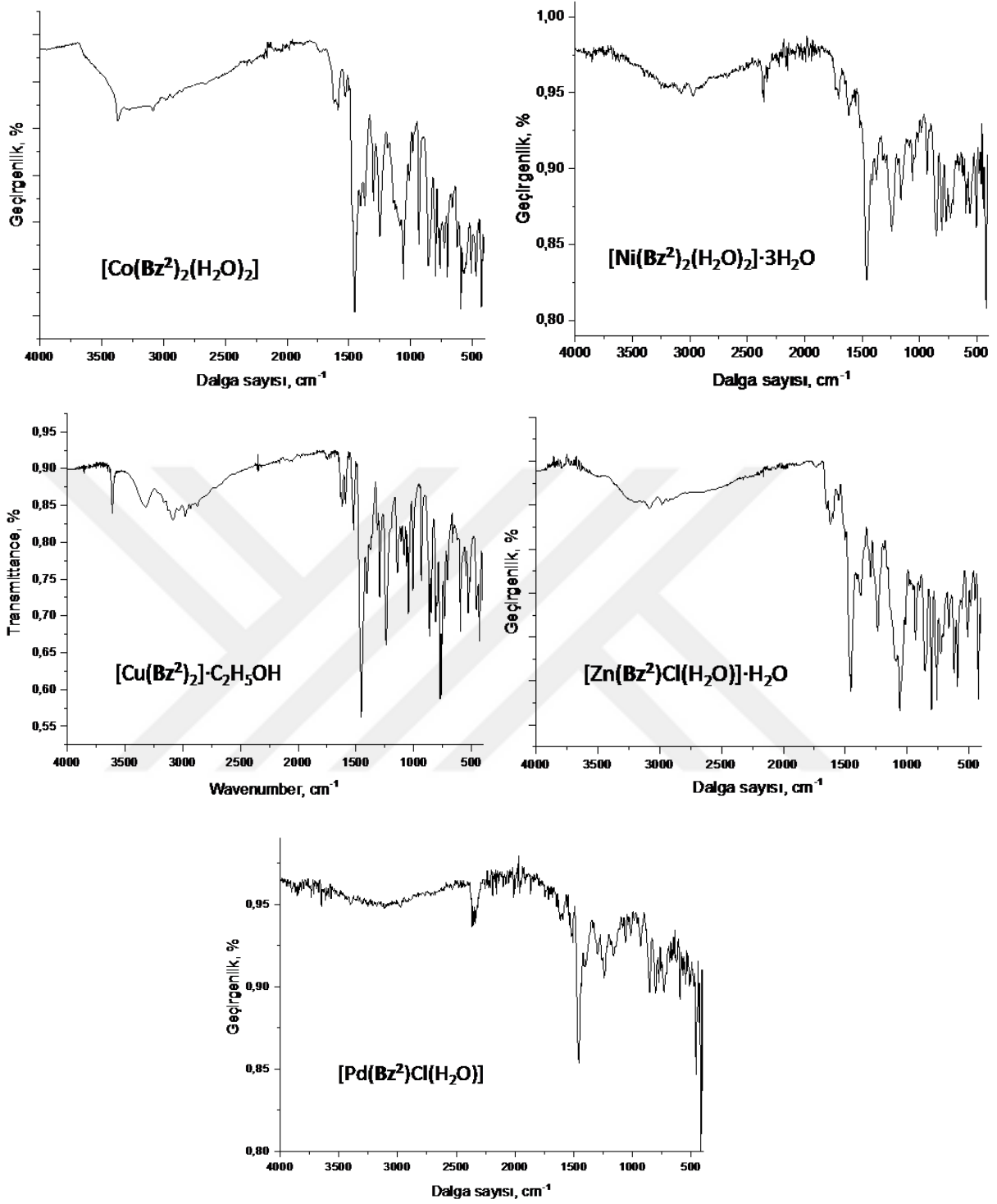
[Ni(Bz²)₂(H₂O)₂] \cdot 3H₂O: Yeşilimsi kahverengi katı. Verim: %68. E.N: 196 °C. C₂₆H₂₂Cl₆N₄O₇Ni için hesaplanan değerler (%): C, 40.35; H, 2.87; N, 7.58. Elementel analiz (%): C, 39.40; H, 2.43; N, 7.17. MA: 773.90 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}): 2.61 BM. Molar iletkenlik: 37.5 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR (cm⁻¹): 3511 m,br ν (OH), 3271 m ν (NH), 3084 m ν (CH)_{ar.}, 1651 m ν (C=N), 1626 m ν (C=C), 1586 m, 1455 s, 1373 m, 1306 m, 1255 m ν (C-O), 1188 m, 1087 m, 1061 m, 935 m, 860 m, 839 m, 799 m δ (CH)_{ar.}, 764 m, 706 m, 596 m, 511 m, 431 m. UV-vis (λ_{max} /nm, çözücü: DMSO): 223 m, 282 sh, 297 w, 305 m, 332 m, 346 m, 389 w,br. Floresans spektroskopisi (λ_{max} /nm, çözücü: EtOH): 394 w, 473 m,br.

[Cu(Bz²)₂] \cdot C₂H₅OH: Kahverengi katı. Verim: %74. E.N: 221 °C. C₂₈H₁₈Cl₆N₄O₃Cu için hesaplanan değerler (%): C, 45.77; H, 2.47; N, 7.63. Elementel analiz (%): C, 45.60; H, 2.47; N, 8.04. MA: 734.73 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}): 1.62 BM. Molar iletkenlik: 24.1 Ω^{-1}

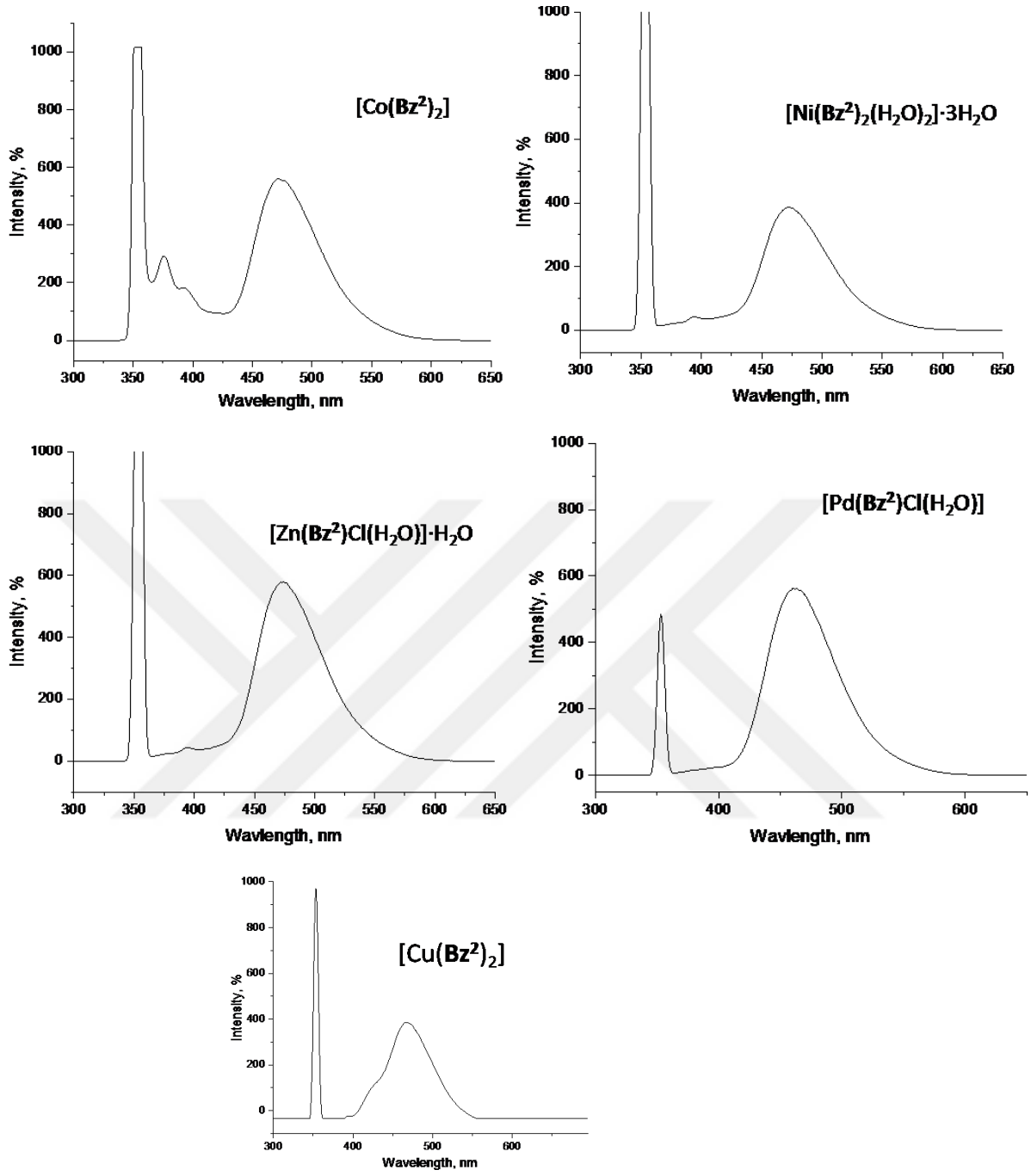
$^1\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR (cm^{-1}): 3609 m, 3325 m,br $\nu(\text{NH})$, 3125 w $\nu(\text{OH})$, 3083 m,br $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$, 2978 m $\nu(\text{CH})_{\text{al}}$, 1635 m $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1619 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1592 m, 1523 m, 1458 s, 1241 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1144 m, 1048 m, 1007 m, 935 m, 868 m, 812 m, 775 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$, 734 m, 648 m, 597 m, 530 m, 458 m, 433 m. UV-vis ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, çözücü: DMSO): 224 m, 246 sh, 283 sh, 295 m, 304 m, 331 m, 346 m, 532 w,br. Floresans spektroskopisi ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, çözücü: EtOH): 423 sh, 467 m,br.

$[\text{Zn}(\text{Bz}^2)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$: Açık kahve renkli katı. Verim: %68. E.N: 164 °C. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_3\text{Zn}$ için hesaplanan değerler (%): C, 34.74; H, 2.24; N, 6.23. Elementel analiz (%): C, 34.51; H, 2.40; N, 6.06. MA: 449.45 g/mol. Molar iletkenlik: $33.5 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR (cm^{-1}): 3335 m,br $\nu(\text{OH})$, 3207 m,br $\nu(\text{NH})$, 3088 w,br $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$, 1631 m $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1602 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1554 m, 1495 m, 1457 s, 1298 m, 1260 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1144 m, 1058 m, 1017 m, 937 m, 869 m, 806 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$, 771 m, 635 m, 596 m, 512 m, 450 m, 426 m. $^1\text{H-NMR}$ (ppm): 13.70 s,br (1H, NH), 8.14 d (1H, $J=2.5$, H3'), 7.78 d (1H, $J=8.6$, H6), 7.70 s,br (1H, $J=2.5$, H4), 7.41 d (1H, $J=2.3$, H5'), 7.35 dd (1H, $J=8.6$, 2.0, H7). UV-vis ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, çözücü: DMSO): 226 m, 248 sh, 295 m, 305 m, 332 m, 346 m, 387 w, 537 w. Floresans spektroskopisi ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, çözücü: EtOH): 474 m,br.

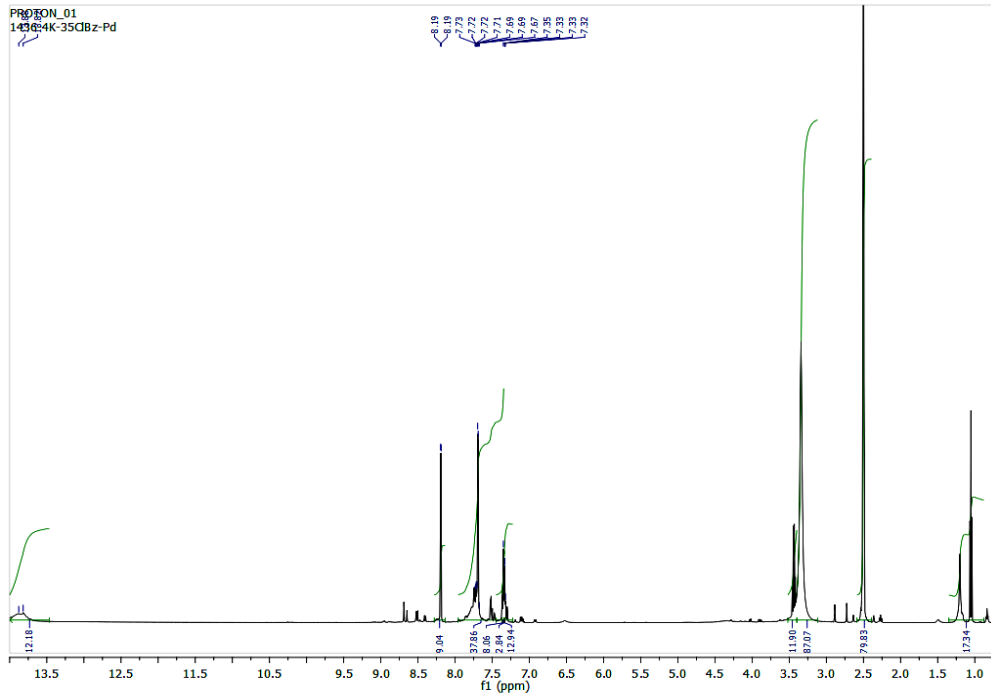
$[\text{Pd}(\text{Bz}^2)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$: Açık kahverengi katı. Verim: %73. E.N: 190 °C. $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{Pd}$ için hesaplanan değerler (%): C, 33.05; H, 1.71; N, 5.93. Elementel analiz (%): C, 32.85; H, 1.66; N, 5.85. MA: 472.45 g/mol. Molar iletkenlik: $29.3 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR (cm^{-1}): 3402 m,br $\nu(\text{OH}+\text{NH})$, 3107 m $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$, 1615 m $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1594 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1552 m, 1509 m, 1457 m, 1297 m, 1244 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1163 m, 1060 m, 1015 m, 932 m, 853 m, 804 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$, 776 m, 731 m, 665 m $\nu(\text{N}\rightarrow\text{M})$, 626 m, 597 m, 552 m, 518 m, 460 m, 417 m. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ_{H} , ppm: 13.82 s,br (1H, NH), 8.19 d (1H, $J=2.5$, H3'), 7.74 d (1H, $J=8.1$, H6), 7.69 d (1H, $J=2.5$, H4), 7.51 d (1H, $J=2.0$, H5'), 7.35 dd (1H, $J=8.6$, 1.9, H7) (Şekil 4.7.7). UV-vis ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, çözücü: DMSO): 225 m, 264 w, 294 sh, 304 m, 331 m, 345 m,br, 389 m,br. Floresans spektroskopisi ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, çözücü: EtOH): 462 m,br



Şekil 4.7.5 HBz² komplekslerinin IR spektrumları

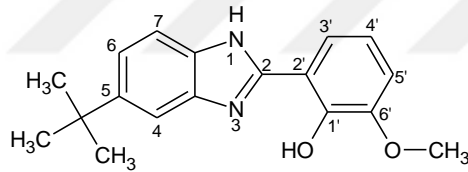


Şekil 4.7.6 HBz² komplekslerinin floresans spektrumları



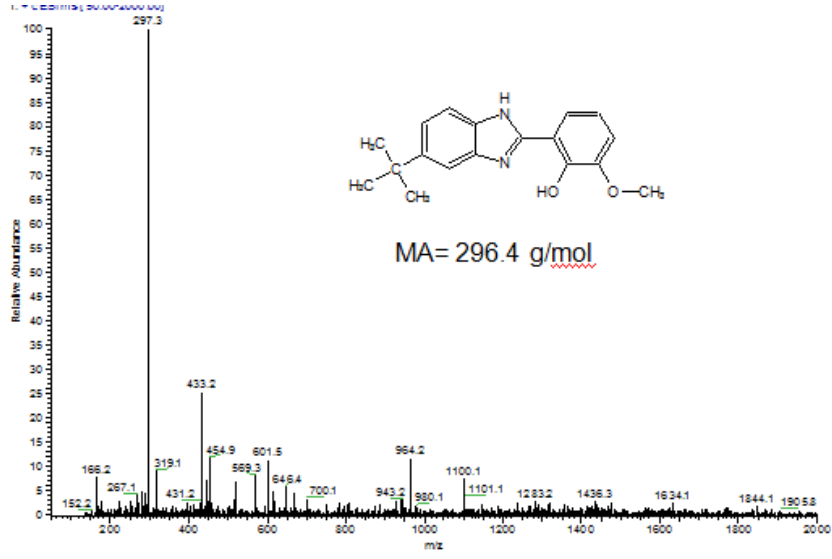
Şekil 4.7.7 [Pd(Bz²)Cl(H₂O)] kompleksinin ¹H-NMR spektrumu

4.8. 2-(6-TERS-BUTİL-1H-BENZİMİDAZOL-2-İL)-6-METOKSİFENOL (HBz³)

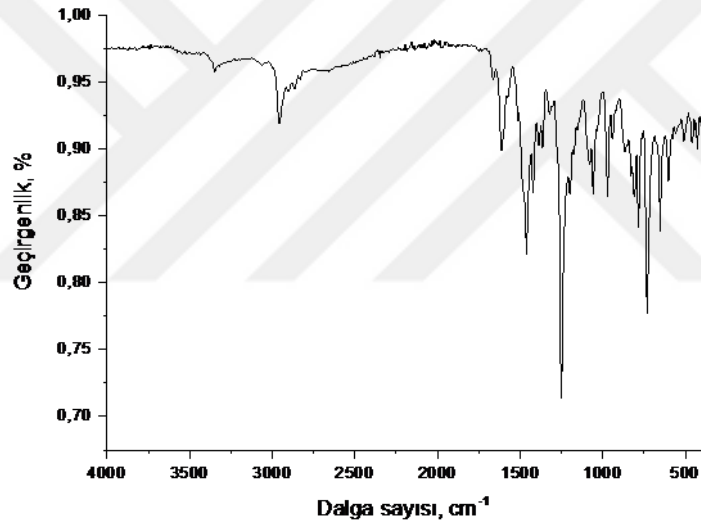


Şekil 4.8 2-(6-ter-butil-1H-benzimidazol-2-il)-6-metoksifenol (HBz³)

Kirli beyaz renkli katı. E.N.: 94 °C. Verim: %87. Molekül ağırlığı: 296.4 g/mol. Kapalı formül: C₁₈H₂₀N₂O₂; %C: 72.95, %H: 6.80, %N: 9.45. Kütle spektroskopisi (ESI, m/z): 297.3 ([M+H]⁺, 100%) (Şekil 4.8.1). FTIR (cm⁻¹): 3351 m v(NH+OH), 3072 w v(CH)_{ar.}, 2960 m v(CH)_{al.}, 1619 m v(C=N), 1576 m v(C=C), 1468 m, 1364 m, 1254 s v(C-O), 1077 m, 972 m, 811 m δ(CH)_{ar.}, 731 m, 653 m, 543 m, 511 m, 457 m, 425 m (Şekil 4.8.2). ¹H-NMR (ppm): 13.12 s,br (2H, NH+OH), 7.59 dd (1H, J=8.0, 1.3, H3'), 7.55 s,br (2H, H4+H7), 7.36 dd (1H, J=8.5, 1.5, H6), 7.06 dd (1H, J=8.0, 1.2, H5'), 6.93 t (1H, J=8.0, 8.0, H4'), 3.79 s (3H, OCH₃), 1.37 s (9H, C(CH₃)₃) (Şekil 4.8.3). UV-vis (λ_{max}/nm, çözücü: DMSO): 231 m, 253 m, 296 sh, 307 m, 320 m, 335 m. Floresans spektroskopisi (λ_{max}/nm, çözücü: EtOH): 463 m,br (Şekil 4.8.4)



Şekil 4.8.1 HBz³ bileşiğinin kütle spektrumu



Şekil 4.8.2 HBz³ bileşiğinin infrared spektrumu

(λ_{\max}/nm , çözücü: DMSO): 240 m, 253 m, 307 m, 320 m, 334 m,br, 473 m,br. Floresans spektroskopisi (λ_{\max}/nm , çözücü: EtOH): 400 sh, 461 m (Şekil 4.8.6).

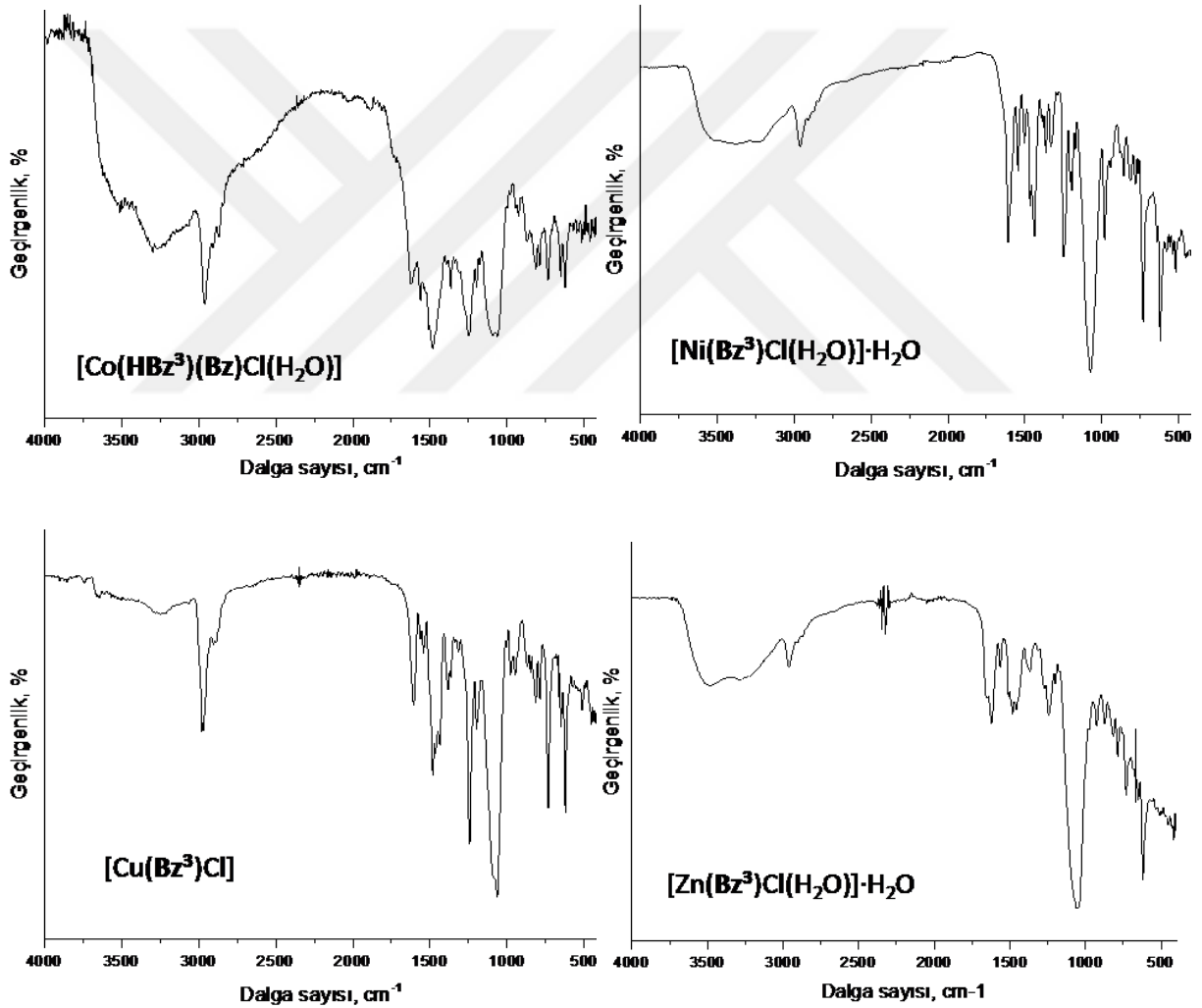
[Ni(**Bz**³)Cl(H₂O)]·H₂O: Yeşilimsi kahverengi katı. Verim: %70. E.N: 186 °C. C₁₈H₂₃ClN₂O₄Ni için hesaplanan değerler (%): C, 50.81; H, 5.45; N, 6.58. Elementel analiz (%): C, 50.90; H, 5.51; N, 6.43. MA: 425.53 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}): 2.05 BM. Molar iletkenlik: 38.0 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR (cm⁻¹): 3373 m,br $\nu(\text{OH})$, 3228 m $\nu(\text{NH})$, 3070 w,br $\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 2962 m $\nu(\text{CH})_{\text{al.}}$, 1611 m $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1598 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1545 m, 1440 m, 1362 m, 1249 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1198 m, 1077 s, 983 m, 863 m, 814 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 731 m, 624 m, 543 m, 520 m, 457 m, 420 m. UV-vis (λ_{\max}/nm , çözücü: DMSO): 241 m, 253 m,br, 295 sh, 307 m,br, 321 m, 334 m,br, 461 m,br. Floresans spektroskopisi (λ_{\max}/nm , çözücü: EtOH): 400 w,br, 478 m,br

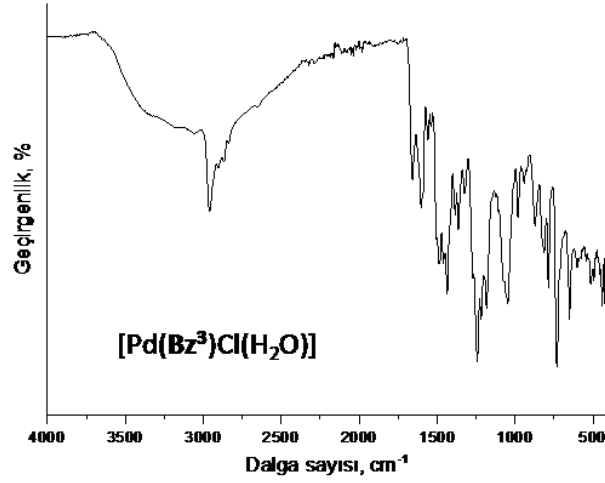
[Cu(**Bz**³)Cl]: Kahverengi katı. Verim: %73. E.N: 295 °C. C₁₈H₁₉ClN₂O₂Cu için hesaplanan değerler (%): C, 54.82; H, 4.86; N, 7.10. Elementel analiz (%): C, 55.90; H, 5.35; N, 6.78. MA: 394.36 g/mol. Manyetik moment (μ_{eff}): 1.01 BM. Molar iletkenlik: 48.9 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR (cm⁻¹): 3247 w,br $\nu(\text{NH})$, 3075 m,br $\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 2981 m $\nu(\text{CH})_{\text{al.}}$, 1605 m $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1591 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1482 m, 1386 m, 1243 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1201 m, 1085 m, 948 m, 814 m, 788 m, 734 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 651 m, 513 m, 455 m, 428 m. UV-vis (λ_{\max}/nm , çözücü: DMSO): 243 m, 255 m, 297 sh, 307 m, 321 m, 335 m, 433 m,br. Floresans spektroskopisi (λ_{\max}/nm , çözücü: EtOH): 400 w,br, 473 m,br

[Zn(**Bz**³)Cl(H₂O)]·H₂O: Koyu sarı renkli katı. Verim: %65. E.N: 229 °C. C₁₈H₂₃ClN₂O₄Zn için hesaplanan değerler (%): C, 50.02; H, 5.36; N, 6.48. Elementel analiz (%): C, 50.30; H, 5.44; N, 6.04. MA: 432.25 g/mol. Molar iletkenlik: 38.5 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR (cm⁻¹): 3483 m,br $\nu(\text{OH})$, 3277 m,br $\nu(\text{NH})$, 3078 w,br $\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 2962 m $\nu(\text{CH})_{\text{al.}}$, 1659 m $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1624 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1565 m, 1481 m, 1370 m, 1245 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1077 m, 927 m, 872 m, 816 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 730 m, 650 m, 621 m, 512 m, 458 m, 419 m. ¹H-NMR (DMSO-d₆) δ_{H} , ppm: 13.64 s,br (1H, NH), 7.65 dd,br (1H, J=8.6, 1.7, H3'), 7.37 d,br (2H, J=8.9, H4+H7), 7.05 s,br (1H, H6), 6.95 d,br (1H, J=7.9, H5'), 6.89 t,br (1H, J=8.0, 8.1, H4'), 3.82 s (3H, OCH₃), 1.36 s (9H, C(CH₃)₃). UV-vis (λ_{\max}/nm , çözücü: DMSO): 243 m, 254 m,br, 296 sh, 307 m,br, 321 m, 334 m,br. Floresans spektroskopisi (λ_{\max}/nm , çözücü: EtOH): 423 m,br

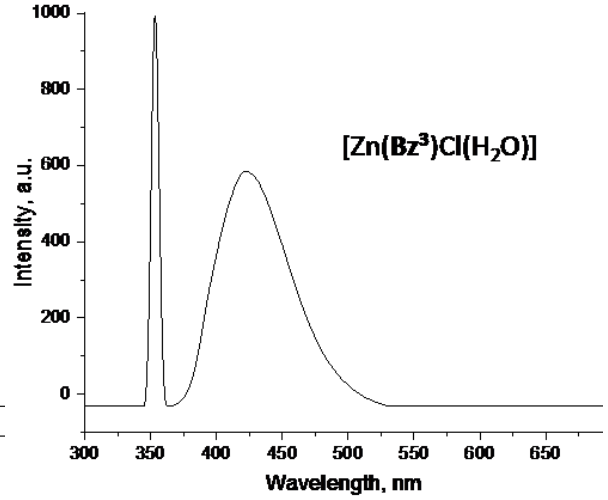
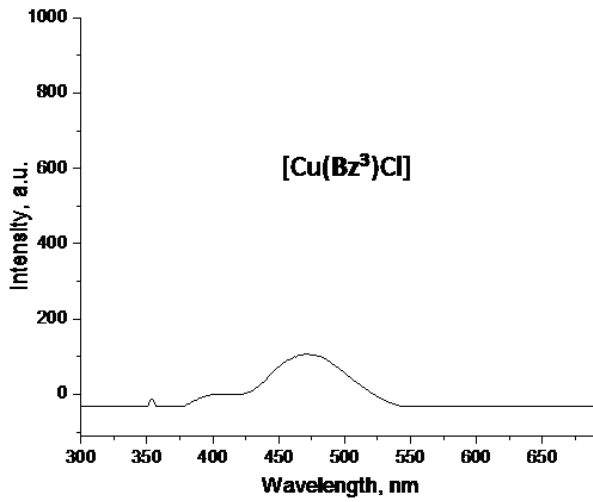
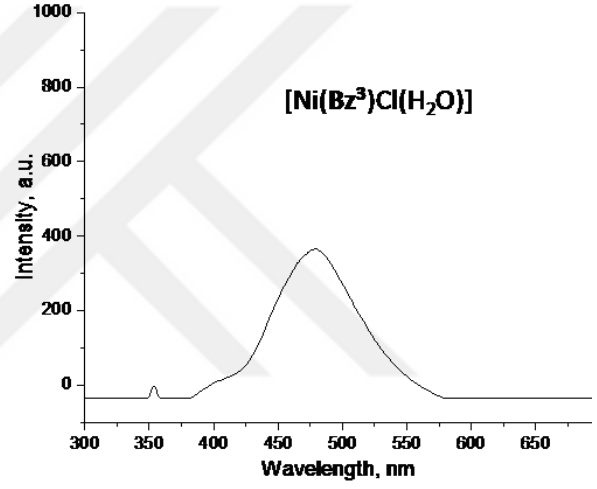
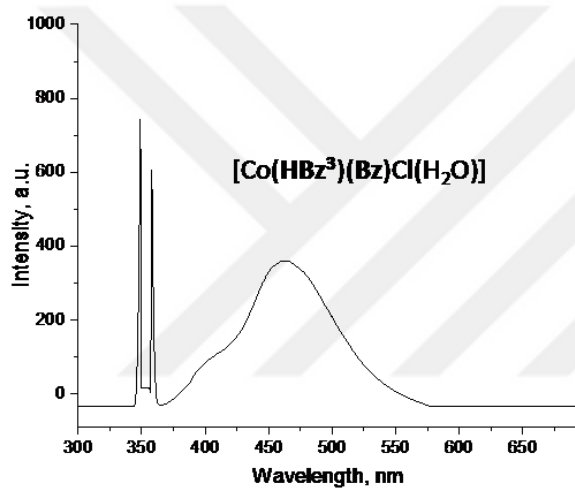
[Pd(**Bz**³)Cl(H₂O)]: Açık kahverengi katı. Verim: %77. E.N: 265 °C. C₁₈H₂₁ClN₂O₃Pd için hesaplanan değerler (%): C, 47.49; H, 4.65; N, 6.15. Elementel analiz (%): C, 47.10; H, 4.64; N, 5.88. MA: 455.24 g/mol. Molar iletkenlik: 49.6 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. FTIR (cm⁻¹): 3351 m,br

$\nu(\text{OH})$, 3175 m $\nu(\text{NH})$, 3062 m,br $\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 2961 m $\nu(\text{CH})_{\text{al.}}$, 1658 m $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1604 m $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1557 m, 1490 m, 1438 m, 1364 m, 1245 m $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1183 m, 1048 m, 984 m, 871 m, 819 m $\delta(\text{CH})_{\text{ar.}}$, 786 m, 733 m, 653 m, 603 m, 515 m, 494 m, 443 m. $^1\text{H-NMR}$ (ppm): 13.22 s,br (1H, NH), 8.02 d (1H, $J=9.1$, H3'), 7.61 d,br (1H, $J=2.8$, H4), 7.39 d,br (1H, $J=8.8$, H7), 7.30 dd (1H, $J=8.4$, 1.8, H6), 7.23 dd (1H, $J=8.6$, 1.6, H5'), 6.96 t (1H, $J=8.3$, 7.9, H4'), 3.84 s (3H, OCH_3), 1.39 s (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) (Şekil 4.8.7). UV-vis ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, çözücü: DMSO): 233 m, 255 m, 308 m,br, 321 m,br, 335 m,br, 458 m,br. Floresans spektroskopisi ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, çözücü: EtOH): 460 w,br



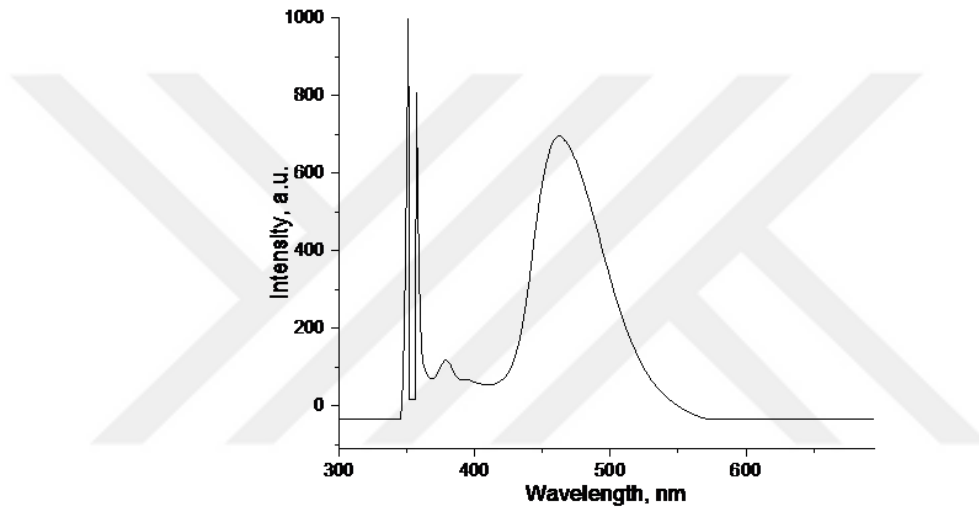


Şekil 4.8.5 HBz³ komplekslerinin infrared spektrumları



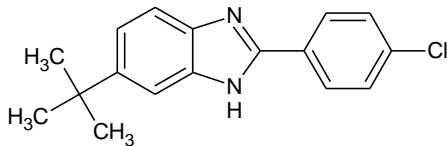
Şekil 4.9.1 2,4-Dikloro-6-(5-metil-1H-benzimidazol-2-il)fenol (HBz⁴)

Kirli sarı renkli katı. E.N.: 273 °C. Kapalı formül: C₁₄H₁₀Cl₂N₂O. MA: 293.15 g/mol. Verim: %70. FTIR (cm⁻¹): 3084 m,br v(CH)_{ar.}, 2981 m v(CH)_{al.}, 3000 – 2700 cm⁻¹: hidrojen bağı, 1672 m v(C=O), 1653 m v(C=N), 1619 m v(C=C), 1560 m, 1503 m, 1466 s, 1307 m, 1265 m v(C–O), 1161 m, 1066 m, 971 m, 863 m, 803 m δ(CH)_{ar.}, 759 m, 664 m, 597 m, 560 m, 509 m, 478 m, 430 m. ¹H-NMR (500 MHz, ppm): 13.77 s,br (2H, NH+OH), 8.13 d (1H, J=2.5, H6'), 7.66 d (1H, J=2.5, H4'), 7.58 d (1H, J=8.2, H7), 7.47 s (1H, H4), 7.15 dd (1H, J=8.3, 2.0, H6), 2.46 s (3H, CH₃). Floresans spektroskopisi (λ_{max}/nm, çözücü: EtOH): 462 m



Şekil 4.9.2 HBz⁴'ün floresans spektrumu

4.10. 6-TERT-BUTİL-2-(4-KLOROFENİL)-1H-BENZİMİDAZOL (Bz⁵)

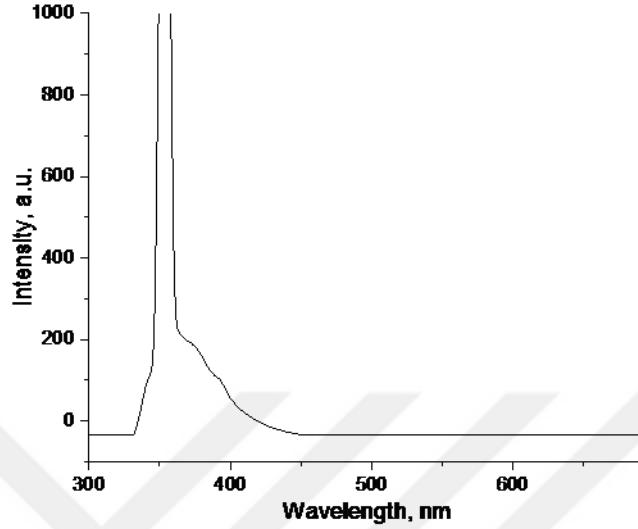


Şekil 4.10.1 6-tert-Butil-2-(4-klorofenil)-1H-benzimidazol (Bz⁵)

Kirli beyaz renkli katı. E.N.: 221 °C. Verim: %80. Kapalı formül: C₁₇H₁₇ClN₂. MA: 284.78 g/mol. %C: 71.70, %H: 6.02, %N: 9.84. FTIR (cm⁻¹): 3579 m v(NH), 3068 m,br v(CH)_{ar.}, 2902 m v(CH)_{al.}, 1662 m v(C=N), 1602 m v(C=C), 1521 m, 1480 m, 1446 m, 1362 m, 1281 m v(C–O), 1089 m, 1013 m, 942 m, 840 s, 807 s δ(CH)_{ar.}, 729 m, 690 m, 653 m, 615 m, 562 m,

479 m. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, ppm): 12.81 s (1H, NH), 8.15 d (2H, $J=8.3$, H3'+H5'), 7.61 m (3H, H4+H2'+H6'), 7.44 d,br (1H, $J=7.4$, H7), 7.28 d,br (1H, $J=8.6$, H6), 1.35 s (9H, C(CH₃)₃).

Floresans spektroskopisi (λ_{max} /nm, çözücü: EtOH): 375 w, 394 w



Şekil 4.10.2 Bz⁵'in floresans spektrumu

4.11. ANTİBAKTERİYEL VE ANTİFUNGAL AKTİVİTE

Antibakteriyel ve antifungal aktivite testleri İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesindeki araştırmacılar tarafından yapılmıştır. Test sonuçları Tablo 12'de verilmiştir.

Antimikrobiyal aktivite çalışmalarında *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228, *Escherichia coli* ATCC 8739, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Proteus mirabilis* ATCC 14153 bakteri suşları ile *Candida albicans* ATCC 10231, *Candida parapsilosis* ATCC 22019 ve *Candida tropicalis* ATCC 750 mantar suşları kullanıldı. Bu çalışmalar sırasında, Klinik ve Laboratuvar Standartları Enstitüsü'nün (CLSI) tavsiyelerine uyularak mikrobrot dilüsyon tekniği tercih edildi [109-110].

Mikroorganizmaların çoğaltılması için bakteriler için Mueller-Hinton broth (Difco), mantarlar için ise pH 7.0'a tamponlanmış RPMI-1640 hücre kültür ortamı kullanıldı. Bakterilerin 4-6 saatlik et suyu kültürlerinden ve 0.5 McFarland standardına eşdeğer bulanıklığa ayarlanan 24 maya suşu kültüründen inokulum hazırlandı. Sonrasında, her bir bakteri için 5×10^5 cfu/mL'lik başlangıç konsantrasyonları ve test kabındaki mantarlar için 5×10^4 ila 2.5×10^3 cfu/mL arasında değişen nihai konsantrasyonlar elde edildi.

MHB ve RPMI-1640 ortamları, sırasıyla 18-20 saat ve 46-50 saat boyunca 35°C'de inkübe edilerek minimum inhibe edici konsantrasyonlar (MİK değerleri) belirlendi. MİK değerleri, görünür büyümeyi tamamen inhibe eden bileşiklerin en düşük konsantrasyonlarını ifade eder. Referans maddeler olarak Ciprofloxacın ve Amphotericin B kullanıldı ve bu maddelerin MİK değerleri CLSI standartlarına göre kontrol edildi.

Çalışmalar iki kez tekrarlandı ve sonuçlar, kontrol değerlerine göre değerlendirildi. DMSO'nun antimikrobiyal etkileri kontrol olarak belirlendi ve etkisi sonuçlardan çıkarıldı [111]. Bu süreç, mikroseymtme test işleminin standartlaştırılmasını doğrulamak için kullanıldı.

Tablo 12. Çalışmada elde edilen bileşiklerin (ligand ve kompleksler) bakteri ve mantarlara karşı gösterdikleri antimikrobiyal aktivite (MİK) değerleri ($\mu\text{g/mL}$)

Bileşik	Mikroorganizmalar								
	<i>Sa</i> ^{*,a}	<i>Se</i> ^a	<i>Kp</i> ^b	<i>Ec</i> ^b	<i>Pa</i> ^b	<i>Pm</i> ^b	<i>Ca</i>	<i>Cp</i>	<i>Ct</i>
H₂SB¹	625	312	312	625	625	-	625	156	312
H₂SB¹+Co(II)	312	625	625	156	312	625	1250	1250	625
H₂SB¹+Ni(II)	1250	625	312	1250	1250	625	1250	312	312
H₂SB¹+Cu(II)	625	625	312	312	625	312	1250	1250	625
H₂SB¹+Zn(II)	1250	625	625	156	312	625	312	625	156
H₂SB¹+Pd(II)	312	312	625	625	1250	625	625	625	156
H₂SB²	625	625	-	625	312	625	312	625	1250
H₂SB²+Co(II)	312	156	625	625	1250	-	625	1250	625
H₂SB²+Ni(II)	312	625	312	625	-	1250	625	625	625
H₂SB²+Cu(II)	312	156	625	625	1250	-	625	1250	625
H₂SB²+Zn(II)	312	625	312	625	-	1250	625	625	625
H₂SB²+Pd(II)	1250	625	312	625	625	625	625	625	312
H₂SB³	625	312	312	625	625	625	625	625	625
H₂SB³+Co(II)	156	312	625	625	1250	312	625	1250	156
H₂SB³+Ni(II)	156	156	2500	625	1250	625	1250	1250	625
H₂SB³+Cu(II)	156	156	2500	1250	625	1250	1250	1250	625
H₂SB³+Zn(II)	625	625	625	156	625	625	1250	625	156
H₂SB³+Pd(II)	-	625	1250	312	625	625	312	156	156
H₂SB⁴	625	625	625	625	312	625	312	156	625
H₂SB⁴+Co(II)	625	625	1250	1250	625	1250	625	625	156
H₂SB⁴+Ni(II)	1250	156	1250	312	1250	625	1250	625	156
H₂SB⁴+Cu(II)	625	625	1250	625	-	625	1250	1250	312
H₂SB⁴+Zn(II)	312	312	625	625	625	625	312	-	156
H₂SB⁴+Pd(II)	312	625	312	625	625	625	312	156	156

HSB⁵	625	-	625	625	1250	625	-	625	1250
HSB⁵+Co(II)	156	625	625	312	625	625	625	625	312
HSB⁵+Ni(II)	1250	1250	1250	625	1250	625	1250	1250	312
HSB⁵+Cu(II)	625	1250	625	312	1250	625	625	625	156
HSB⁵+Zn(II)	312	312	1250	625	625	625	625	312	625
HSB⁵+Pd(II)	625	1250	625	625	625	312	156	156	312
HBz¹	312	312	625	625	-	-	625	625	625
HBz¹+Co(II)	-	312	625	-	625	312	312	625	-
HBz¹+Ni(II)	39	39	156	78	156	-	156	625	625
HBz¹+Cu(II)	156	156	312	625	625	312	-	625	625
HBz¹+Zn(II)	625	156	312	625	312	312	312	312	625
HBz¹+Pd(II)	39	312	156	156	312	-	156	625	-
HBz²	312	156	625	1250	1250	625	1250	1250	312
HBz²+Co(II)	-	625	156	625	312	-	312	625	-
HBz²+Ni(II)	-	78	312	625	1250	-	312	312	-
HBz²+Cu(II)	625	625	-	625	625	-	312	312	625
HBz²+Zn(II)	312	78	625	156	312	-	-	625	625
HBz²+Pd(II)	156	156	312	312	312	-	-	625	-
HBz³	625	-	625	625	1250	625	-	625	1250
HBz³+Co(II)	78	156	78	156	312	312	312	625	156
HBz³+Ni(II)	19.5	39	156	625	625	-	-	625	-
HBz³+Cu(II)	78	19.5	78	312	625	-	625	625	312
HBz³+Zn(II)	312	312	156	626	625	312	312	625	312
HBz³+Pd(II)	312	312	312	312	625	-	-	312	-
HBz⁴	312	156	625	1250	1250	625	1250	1250	312
Bz⁵	312	312	625	625	-	-	625	625	625
Referans	0.25 ^d	0.25 ^d	0.007 ^d	0.007 ^d	0.125 ^d	0.007 ^d	0.5 ^e	1.0 ^e	1.0 ^e

* *Sa S. aureus* ATCC 6538

Ec E. coli ATCC 8739

Pa P. aeruginosa ATCC 1539

Ca C. albicans ATCC 10231

Ct C. tropicalis ATCC 750

^a, Gram pozitif; ^b, Gram negatif

^c, - : 5000 µg/mL ve daha düşük konsantrasyonlarda antimikrobiyal etki görülmedi.

^d, Siprofiloksasin; ^e, Amfoterisin B

Se S. epidermidis ATCC 12228

Kp K. pneumoniae ATCC 4352

Pm P. mirabilis ATCC 14153

Cp C. parapsilosis ATCC 22019

Antiviral aktivite testleri, İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesi'nde gerçekleştirilmiştir. Test sonuçları Tablo 13'te sunulmuştur. Çalışmada Parainfluenza Tip-2 virüsü (PIV-2) kullanılmıştır. Bu virüs, Afrika yeşil maymun böbrek hücre dizisi (VERO, ATCC) üzerinde kültüre alınmıştır. Kültür, %10 fetal sıgır serumu (FBS; Sigma), 100 U/mL penisilin ve 100 µg/mL streptomisin ile takviye edilmiş Dulbecco'nun modifiye edilmiş Eagle's ortamında

(Wisent, MULTICELL) gerçekleştirilmiştir. PIV-2 ve hücreler, %5 CO₂ atmosferi altında 37°C'de tutulmuştur.

VERO hücre kültüründe büyüyen PIV-2 suşu için plak oluşumu testine dayalı olarak bir deney yapılmıştır [112]. Bu deneyde, VERO hücreleri, her bir oyuk başına 100 PFU (plak oluşturan birim) PIV-2 ile enfekte edilmiştir. Kontrol amaçlı bir oyuk kullanılmış ve numunelerin antiviral aktiviteleri diğer oyuklarda test edilmiştir. Virüs bulaşmış kontrol kuyucuğunda Ribavirin içeren bir kontrol kullanılmış ve bu kontrol, %100 olarak kabul edilerek, diğer örneklerin etkinlik sonuçları bu kontrol değeriyle karşılaştırılarak yüzde olarak hesaplanmıştır.

Bileşiklerin çalışma konsantrasyonu 10 mg/mL olarak uygulanmıştır. Bu çalışma konsantrasyonu, antiviral aktivitelerini değerlendirmek için belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan metodoloji, standart test protokollerine uygun olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçlar dikkatle analiz edilmiştir.

Tablo 13. Tez kapsamında yer alan bileşiklerin Parainfluenza Tip-2 virüsüne karşı antiviral aktiviteleri

Bileşik	% Virüs İnhibisyon	Bileşik	% Virüs İnhibisyon
H₂SB¹	46	HSB⁵	52
H₂SB¹+Co(II)	37	HSB⁵+Co(II)	36
H₂SB¹+Ni(II)	56	HSB⁵+Ni(II)	39
H₂SB¹+Cu(II)	56	HSB⁵+Cu(II)	32
H₂SB¹+Zn(II)	28	HSB⁵+Zn(II)	34
H₂SB¹+Pd(II)	39	HSB⁵+Pd(II)	27
H₂SB²	63	HBz¹	32
H₂SB²+Co(II)	30	HBz¹+Co(II)	32
H₂SB²+Ni(II)	26	HBz¹+Ni(II)	30
H₂SB²+Cu(II)	23	HBz¹+Cu(II)	37
H₂SB²+Zn(II)	33	HBz¹+Zn(II)	44
H₂SB²+Pd(II)	40	HBz¹+Pd(II)	45
H₂SB³	53	HBz²	23
H₂SB³+Co(II)	34	HBz²+Co(II)	50
H₂SB³+Ni(II)	31	HBz²+Ni(II)	30
H₂SB³+Cu(II)	54	HBz²+Cu(II)	37
H₂SB³+Zn(II)	30	HBz²+Zn(II)	28
H₂SB³+Pd(II)	51	HBz²+Pd(II)	30
H₂SB⁴	51	HBz³	26

H₂SB⁴+Co(II)	37	HBz³+Co(II)	62
H₂SB⁴+Ni(II)	29	HBz³+Ni(II)	52
H₂SB⁴+Cu(II)	34	HBz³+Cu(II)	64
H₂SB⁴+Zn(II)	33	HBz³+Zn(II)	43
H₂SB⁴+Pd(II)	42	HBz³+Pd(II)	35
Referans (Ribavirin)	100		



5. TARTIŞMA

Bu doktora tez çalışmasında, benzer gruplar bulunduran Schiff bazları ile benzimidazolilfenol bileşikleri sentez edilerek yapısal özellikleri incelenmiştir. Bu bileşiklerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri karşılaştırılmış ve bunların Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Pd(II) komplekslerinin elde edilmiştir. Schiff bazlarının ve benzimidazolillerin komplekslerinin özelliklerinin hem kendi içlerinde hem de her iki grup arasında mukayesesi yapılmıştır.

Elde edilen ligand ve komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında, erime noktası, elementel analiz, FTIR, NMR, UV-visible, X-ışını tek kristal ve floresans spektroskopilerinden faydalanılmıştır. Kompleks bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ek olarak manyetik moment, molar iletkenlik, TGA gibi fizikokimyasal ve spektroskopik teknikler kullanılmış olup bu verilerle ilgili değerlendirme ve tartışmalar bu bölümde yer almaktadır.

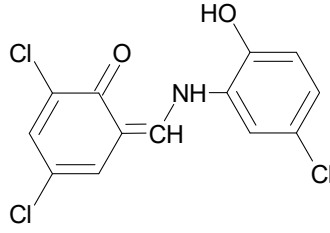
5.1. KÜTLE SPEKTROMETRİ

Tüm ligandların ESI-MS analizleri yaptırılmıştır. Ancak bu teknik istenilen olumlu neticeleri vermediğinden kompleks bileşiklere uygulanamamıştır. ESI-MS analiz sonuçları ligandların oluştuğunu desteklemektedir. Kütle spektrumu analizlerinde H_2SB^1 'in mol piki %12.1 bollukta ve H_2SB^2 'nin mol piki %60.9 bollukta tespit edilmiştir (Şekil 4.2.1). H_2SB^1 'in kütle spektrumunda %100 bollukta tespit edilen $m/z = 278.9$ piki, molekülden bir adet klor atomu ile iki adet hidrojen atomunun koştığı yapıya (M-Cl-2H) karşılık gelmektedir. Diğer tüm ligandların mol pikleri %100 oranında tespit edilmiştir. Ancak ESI-MS ve EI-MS teknikleri komplekslerin yapılarına dair kayda değer veriler (mol piki) vermemişlerdir. Bu yüzden birkaç denemeden sonra komplekslerin kütle analizleri yaptırılmamıştır.

5.2. KRİSTAL YAPI

H_2SB^1 , H_2SB^2 , H_2SB^4 ve HSB^5 bileşiklerinin tek kristalleri elde edilerek bağ açıları, bağ uzunlukları ve hidrojen bağ parametreleri elde edilmiştir (Tablo 1). Tek kristal X-ışını spektroskopisi verilerinden, katı haldeki Schiff bazlarında keto yapısının geçerli olduğu

görülmektedir. H_2SB^1 için keto yapı Şekil 5.2’de gösterilmiştir. Bileşiklerde, beklendiği gibi güçlü molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.2 H_2SB^1 'in keto yapısı

5.3. KOMPLEKSLERİN YAPILARININ İNCELENMESİ

Bu doktora çalışmasında, beş tane Schiff bazı ve uç tane benzimidazol türevi ligandların kobalt(II), nikel(II), bakır(II), çinko(II) perklorat (yada klorür) tuzları ile potasyum tetrakloropalladat(II) ($KCl+PdCl_2$) kompleks bileşiği ile verdikleri kompleksler elde edilmiştir (toplam 40 kompleks). Komplekslerin elde edilmesinde Schiff bazları ile M:L oranı 1:1 olacak şekilde, benzimidazol türevi ligandlarla M:L oranı 1:2 olacak şekilde ligand ve metal tuzları (reaktifler) kullanılmıştır. $H_2SB^1 - H_2SB^4$ potansiyel olarak üç dişli, HSB^5 iki dişli ligand özelliğine; benzimidazol türevleri olan $HBz^1 - HBz^4$ iki dişli, Bz^5 tek dişli ligand özelliğine sahiptirler.

Schiff bazlarının çoğunlukla metallerle 1:1 M:L oranına sahip kompleksler oluşturduğu, benzimidazol türevlerinin komplekslerinde ise bu oranın çoğunlukla bidentat olmalarından dolayı beklendiği gibi 1:2 olduğu görülmektedir.

Molar İletkenlik: Kompleks bileşiklerin DMF içerisinde 10^{-3} M çözeltileri hazırlanarak oda sıcaklığında molar iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Molar iletkenlik ölçümünde geniş kabul gören Geary standartlarına göre $[113]$. $50 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ (Siemens) altındaki değerler elektrolit olmayan (non-elektrolit) yapıları göstermektedir. 50 ila $100 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ arasındaki değerler 1:1 elektrolit, 100'ün üzerindeki değerler ise 1:2 elektrolit yapıları gösterir. Bunun sebebi, dibazik ve tridentat (üç dişli) özelliklere sahip Schiff bazlarında her iki fenolik hidrojen ayrılması ve M^{2+} iyonlarıyla nötr kompleksler oluşturmalarıdır. Bu çalışmada elde edilen molar iletkenlik değerleri bu standarda göre değerlendirilerek kompleks bileşiklerin elektrolit özellikler irdelenmiştir. Molar iletkenlik ölçümlerine göre dibazik Schiff bazlarının ($H_2SB^1 - H_2SB^4$) kompleksleri, $K[Pd(SB_4)Cl] \cdot H_2O$ hariç, elektrolit özellik göstermemişlerdir (non-elektrolit).

$83.2 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ değerine sahip $\text{K}[\text{Pd}(\text{SB}_4)\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksi 1:1 elektrolit özelliğe sahiptir. HSB^{5-} 'in $\text{Co}(\text{II})$ ve $\text{Zn}(\text{II})$ kompleksleri ise 1:2 elektrolit özelliğe sahiptir. Bu iki kompleksin molar iletkenlik değerleri sırasıyla 128 ve $146 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ 'dir. Benzimidazol türevi ligandların bütün komplekslerinin molar iletkenlik değerleri $50 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ 'nin altında bulunmuştur ve bu sonuçlar benzimidazolilfenol komplekslerinde 1:1 elektrolit yapıların oluştuğunu göstermektedir.

Manyetik Moment: Paramanyetik özellik gösteren $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ ve $\text{Cu}(\text{II})$ komplekslerinin oda sıcaklığında manyetik moment değerleri ölçüldü. $[\text{Cu}(\text{SB}^1)(\text{H}_2\text{O})]$ ve $[\text{Cu}(\text{SB}^2)(\text{H}_2\text{O})]$ komplekslerinin manyetik moment değerleri sırasıyla 1.22 ve 1.11 BM olarak bulunmuştur. Beklenenden oldukça düşük çıkan bu değerler bakır(II) komplekslerinde bir metal-metal etkileşimi olduğuna işaret etmektedir. Komplekste dimerik bir yapı olduğu ve bunun sonucunda her iki $\text{Cu}(\text{II})$ iyonları arasında antiferromanyetik etkileşim olduğu ve bunun sonucunda manyetik moment değerinin beklenen değerden oldukça düşük çıktığı söylenebilir [114]. Ligandların tridentat (üç dişli) oldukları göz önüne alındığında komplekslerin beş koordinasyonlu olacak şekilde su molekülü üzerinden köprü oluşturdıklarını ileri sürmek mümkündür [115].

$[\text{Co}(\text{SB}^1)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Co}(\text{SB}^2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin manyetik moment değerleri sırasıyla 1.42 ve 1.54 BM olarak bulunmuştur. Bu değerler, beklenen değerden biraz düşük olmakla birlikte, merkez atomu için düşük spin yapıdaki kare düzlem bir d^7 iyonuna delil olarak kabul edilebilir [113]. H_2SB^1 ve H_2SB^2 nikel(II) komplekslerinin 2.33 ve 2.26 BM'lik manyetik moment değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Bir d^8 iyonunun oktahedral veya tetrahedral geometrisi için beklenen değerden daha düşük olan bu değerlerin (iki eşlenmemiş elektron için manyetik moment değeri 2.83 BM'dir), tetrahedral ve kare düzlemsel sistemler arasındaki, yarı-tetrahedral (quasi-tetrahedral) olarak adlandırılan çarpık ya da ara bir geometriden kaynaklandığı düşünülebilir [116].

Benzimidazolilfenol türevlerinin komplekslerinde manyetik moment davranışlarının Schiff bazlarına göre farklılık gösterdiği gözlenmiştir. HBz^1 ve HBz^2 'nin $\text{Cu}(\text{II})$ komplekslerinin manyetik moment değerleri sırasıyla 1.65 ve 1.62 BM olarak bulunmuştur. Bu değerler eşleşmemiş tek elektronlu sistemler için beklenen sınırlar içerisinde (teorik değer: 1.71 BM) yer almakta ve komplekslerin mononükleer yapıda olduklarını göstermektedir. HBz^3 'ün $\text{Cu}(\text{II})$ kompleksinin 1.01 BM olarak ölçülen manyetik moment değeri dimerik yani dinükleer bir

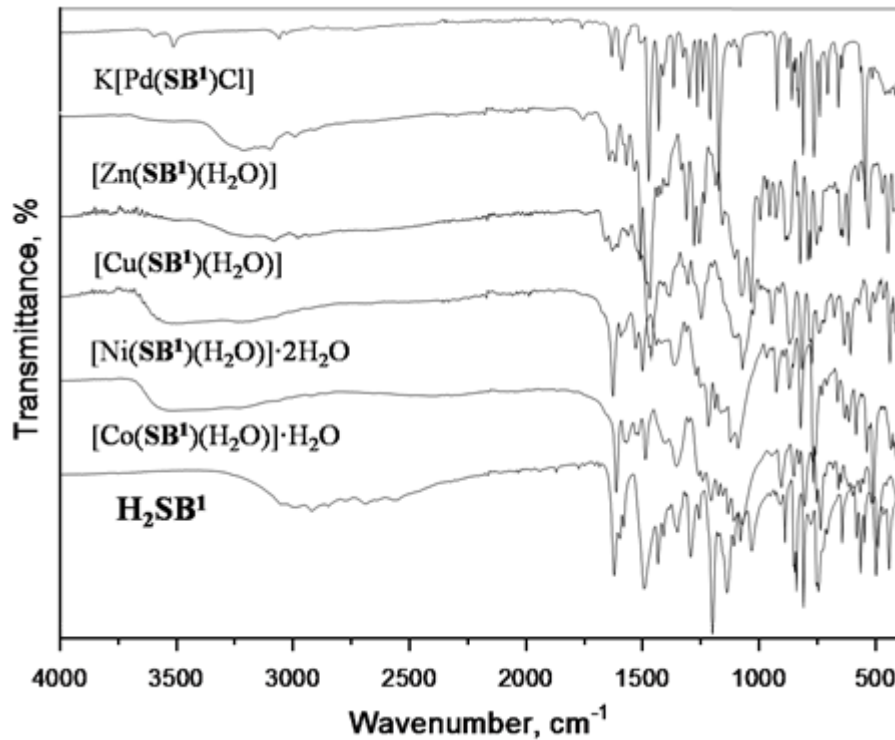
yapıya işaret etmektedir. Aynı değerlendirmeyi manyetik moment değerleri 1.13 ve 1.11 BM olarak ölçülen HBz^1 'in Co(II) ve Ni(II) kompleksleri için de yapmak mümkündür. Ancak HBz^2 ve HBz^3 'ün Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin manyetik moment değerleri 2.05 ila 2.81 BM arasında ölçülmüş olup, teorik değerlerden daha düşük olarak bulunana bu değerlerin komplekslerde Schiff bazı komplekslerinde olduğu gibi geometrik çarpıklık (distorted geometri) olmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

5.4. İNFRARED SPEKTROSKOPİ

Ligand ve komplekslere ait IR spektroskopisi verileri Bulgular kısmında yer almaktadır. H_2SB^1 ve H_2SB^2 'in infrared spektrumlarında, sırasıyla 1206 ve 1217 cm^{-1} 'de görülen kuvvetli bantlar fenolik C–O gruplarının gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir. H_2SB^2 'nin spektrumunda 2957 cm^{-1} 'de ortaya çıkan tipik orta şiddetteki bant tersiyer butil grubundan kaynaklanmaktadır. Şaşırtıcı bir şekilde her iki ligandın kristal yapısında keto grubu tespit edilmesine rağmen IR spektrumlarında keto grubuna dair bir kanıt bulunamamıştır ve H_2SB^1 ve H_2SB^2 için sırasıyla 1626 ve 1635 cm^{-1} 'de azometin HC=N bağına karşılık geldiği düşünülebilecek bantlar tespit edilmiştir [115]. Bu durum iki form arasında bir denge durumu olduğuna göstermektedir. Bu iki bileşikte 1602 ile 1611 cm^{-1} aralığında görülen orta şiddetteki bantlar, aromatik C=C bağlarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanıyor olabilir [117,118]. H_2SB^1 ile H_2SB^2 ve bunların komplekslerinin IR spektrumları karşılaştırıldığında, IR spektrumlarında kompleks oluşumuyla birlikte önemli değişikliklerin olduğu görülmektedir. IR spektrumundaki en önemli değişikliklerden biri, fenolik OH gruplarının molekül içi hidrojen bağları oluşturmalarından kaynaklanan ve 3200 cm^{-1} civarında görülen gerilme titreşimlerine ait geniş (broad) bantların kompleks oluşumuyla birlikte ortadan kalkmasıdır. Ayrıca, 1654 ile 1575 cm^{-1} aralığında orta şiddette görülen azometin HC=N ve aromatik C=C bağlarına ait gerilme titreşimlerinin kompleksleşme ile daha düşük dalga sayısı değerlerine kaydığı ve bant yoğunluğunda azalma gibi önemli değişikliklerden de bu kapsamda bahsedilebilir.

Komplekslerde 620 – 670 cm^{-1} aralığında tespit edilen orta şiddetteki yeni bantlar azometin azot atomunun metal iyonuyla yaptığı koordinasyon bağından ileri geldiğini ileri sürmek mümkün. Yine, H_2SB^1 ile H_2SB^2 'nin IR spektrumlarında 1206 ve 1217 cm^{-1} 'de ortaya fenolik C–O'ya ait IR bantlarının komplekslerde kayma göstermesi ve bant yoğunluğundaki azalma gibi değişiklikler, fenolik OH hidrojeninin ayrılması ve oksijen atomunun koordinasyonunu gösteren en önemli bulgulardan biridir. H_2SB^1 ile H_2SB^2 'nin IR spektrumları

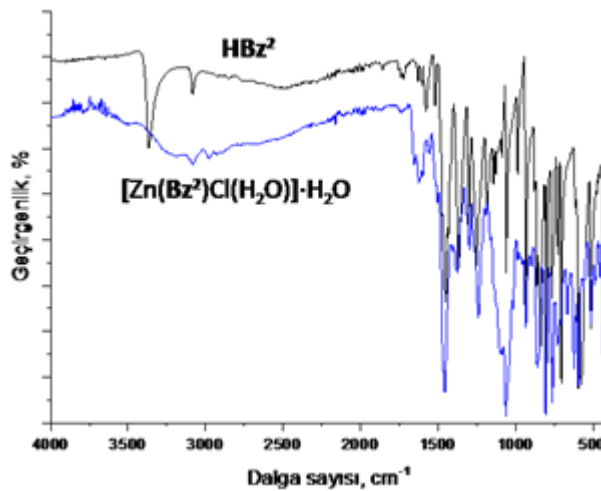
karşılaştırıldığında $3200 - 2600 \text{ cm}^{-1}$ arasında bölgede önemli farklılıklara rastlanmaktadır: H_2SB^1 (4-kloro türevi) spektrumunda bu aralıkta görülen geniş bantlar molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.1.2). Tersiyer butil grubuna sahip H_2SB^2 'nin IR spektrumunda bu bölgede geniş bantlar görülmez, tersiyer butil grubuna ait bant 2957 cm^{-1} 'de net bir şekilde ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.2.2). Bunun sebebi bu Schiff bazındaki hidrojen bağlarının klor grubuna sahip diğerine göre daha zayıf olmasıdır. Kompleks oluşumuyla birlikte, yani fenolik oksijen koordinasyonu ile hidrojen bağlarından kaynaklanan bu bantların, özellikle Pd(II) kompleksinde kaybolduğu açıkça görülmektedir. Co(II) ve Ni(II) komplekslerinde koordinasyona girmemiş kristal su moleküllerine ait bantlar 3500 cm^{-1} civarında geniş bantlar halinde açıkça görülmektedir [119]. Zn(II) ve Cu(II) komplekslerindeki ($[\text{M}(\text{SB}^n)(\text{H}_2\text{O})]$, M: Zn, Cu) koordine olmuş su molekülleri zayıf olmakla birlikte 3200 cm^{-1} civarında tespit edilebilmektedir. Pd(II) komplekslerinde 3000 cm^{-1} 'in üzerinde zayıf aromatik CH bantları dışında önemli bantların bulunmaması, bu komplekslerde OH grubunun ve su moleküllerinin bulunmadığını göstermektedir (Şekil 4.2.8). Bu durum elementel analiz verileriyle birlikte değerlendirildiğinde, Pd(II) komplekslerinin $\text{K}[\text{Pd}(\text{SB}^n)\text{Cl}]$ bileşimine sahip olduğunu ileri sürmek etmek mümkündür. Şekil 5.4.1'de H_2SB^1 ve komplekslerinin FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Yukarıda bahsedilen değişimler bu şekil üzerinde de görülebilir.



Şekil 5.4.1 H₂SB¹ ve komplekslerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları

Benzimidazolilfenol türevi bileşiklerin FTIR spektrumlarında 3265 – 3368 cm⁻¹ aralığında görülen kuvvetli ya da orta şiddetli bantlar (Bkz. Bulgular), C=N azot atomu ile fenolik hidrojen atomları arasında gerçekleşen molekül-içi hidrojen bağı oluşumu sonucunda ortaya çıkan $\nu(\text{O-H})$ ve $\nu(\text{N-H})$ titreşimlerinin kombinasyonundan ileri gelmektedir [120, 121]. Kompleks oluşumu sonucunda bu bantlar kaybolmakta ve sadece NH grubundan kaynaklanan varsa eğer su moleküllerinden kaynaklanan absorpsiyonlarla birlikte zayıf ya da orta kuvvetli broad (yayvan) bantlar görülmektedir (Şekil 5.4.2).

Benzimidazolilfenol türevi ligandların ve bunların komplekslerinin IR spektrumlarında imidazol C=N ile aromatik C=C gruplarının gerilme titreşim bantları 1650 – 1580 cm⁻¹ aralığında ortaya çıkar. Kompleks oluşumu sonucunda C=N gruplarının titreşimlerinde liganda göre önemli değişiklikler gözlenmektedir. 1254 – 1281 cm⁻¹ aralığında tespit edilen orta ya da kuvvetli karakterli bantlar fenolik $\nu(\text{C-O})$ 'ya atfedilebilir. Bu bantlar da kompleks oluşumuyla birlikte, oksijen atomunun metal iyonuna koordine olması neticesinde önemli değişiklikler göstermektedir. C-H gruplarına ait gerilme ve düzlem dışı bükülme titreşim bantları da IR spektrumlarında kolayca tespit edilebilmektedir. Bu bantlar, bütün benzimidazolilfenol ligandları ile bunların komplekslerinde sırasıyla 3085 – 3055 cm⁻¹ ve 813 – 737 cm⁻¹ aralıklarında tespit edilmiştir. Alifatik grup bulunan HBz¹, HBz³, HBz⁴ ve Bz⁵'in spektrumlarında söz konusu gruplara ait bantlar 2900 – 2980 cm⁻¹ aralığında görülmektedir [123].

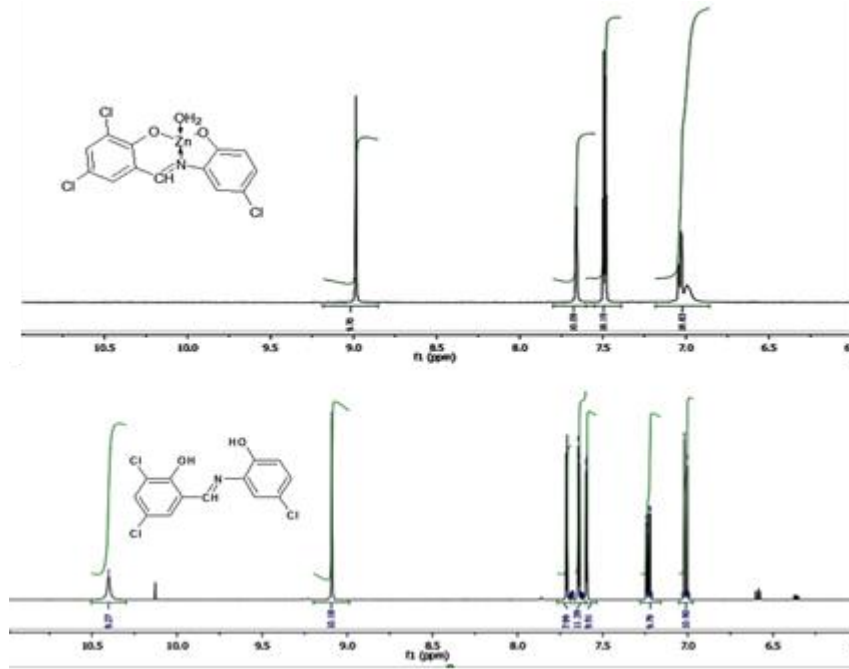


Şekil 5.4.2 HBz² ve Zn(II) kompleksinin FTIR spektrumları

5.5. NMR SPEKTROSKOPİ

Tüm ligandlar ile Zn(II) ve Pd(II) komplekslerinin NMR spektroskopisi analizleri yaptırılmıştır. Analiz sonuçlarına ilişkin veriler Bulgular kısmında yer almaktadır.

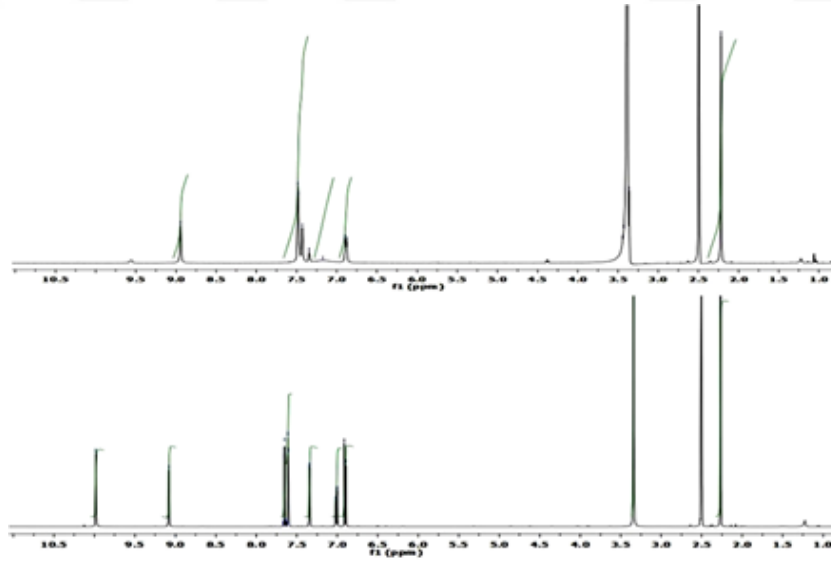
$H_2SB^1 - H_2SB^4$ 'ün 1H -NMR spektrumlarında fenolik OH protonlarından biri (salisil OH, OH^1) muhtemelen çözücüde disosiyasyon olması nedeniyle tespit edilememiştir. Diğer OH protonunun NMR sinyali H_2SB^1 ve H_2SB^2 için sırasıyla 10.40 ve 10.01 ppm'de ortaya çıkmıştır. Dibazik H_2SB^3 , H_2SB^4 ve monobazik HSB^5 için bu değerler sırasıyla 9.98, 9.57 ve 8.83 ppm'dir. İmino hidrojenine ($-CH=N-$) ait sinyaller H_2SB^1 ve H_2SB^2 için sırasıyla 9.09 ve 9.15 ppm'de gözlemlendi. H_2SB^3 , H_2SB^4 ve HSB^5 için bu sinyaller sırasıyla 9.08, 9.00 ve 8.75 ppm'de tespit edilmiştir. 1:1 ve nötr komplekslerin oluşması sonucunda, palladyum(II) ve çinko(II) komplekslerinde OH protonlarına rastlanmazken $-CH=N-$ grubunun protonu daha düşük bir ppm değerine kaymıştır (upfield). Bu sinyaller H_2SB^1 ve H_2SB^2 'nin palladyum(II) komplekslerinde sırasıyla 8.76 ve 8.77 ppm'de singlet (tekli pik) olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.1.13 ve 4.2.13). Bu sinyaller $[Zn(SB^1)(H_2O)]$ ve $[Zn(SB^2)(H_2O)]$ kompleksleri için sırasıyla 8.97 ve 8.94 ppm'de gözlemlenmiştir (Şekil X1 ve Y1, Bulgular). Bu kayda değer değişikliklerin imin azot atomunun metal iyonuna açıkça koordine olduğunu göstermektedir. H_2SB^1 ile bunun Zn(II) ile verdiği kompleksin 1H -NMR spektrumları Şekil 5.5.1'da karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir.



Şekil 5.5.1 H_2SB^1 ile Zn(II) kompleksinin, $[Zn(SB^1)H_2O]$, DMSO- d_6 içerisindeki 1H -NMR spektrumları

Benzer şekilde Zn(II) ve Pd(II) komplekslerinin ^{13}C -NMR spektrumlarında (Şekil 4.1.12, 4.1.14, 4.2.12, 4.2.14), kompleks oluşumundan en çok etkilenen karbon atomlarının, koordine olan fenolik oksijen atomunun bağlı olduğu karbon atomuyla imin karbon atomu ($-\text{CH}=\text{N}-$) olduğu görülmektedir. İmin karbon atomları, H_2SB^1 'de 161.1 ppm'de ve palladyum(II) ve çinko(II) komplekslerinde sırasıyla 167.2 ve 164.1 ppm'de tespit edildi (downfield shift, düşük alan kayması). H_2SB^1 'in C^1-OH ve $\text{C}^{2'}-\text{OH}$ karbon atomları sırasıyla 158.3 ve 150.6 ppm'de gözlemlendi, ve Zn(II) kompleksinde bu atomların sinyalleri sırasıyla 163.8 ve 153.7 ppm'ye kaydı. Pd(II) kompleksinde ise 156.8 ve 147.3 ppm'deki sinyaller bu atomlara atfedildi. Zn(II) kompleksinden farklı olarak Pd(II) kompleksindeki düşük ppm değerine doğru meydana gelen kayma (yukarı alan kayması) muhtemelen Pd(II) kompleksindeki yapının iyonik olmasından kaynaklanmaktadır: $\text{K}[\text{Pd}(\text{SB}^1)\text{Cl}]$. $\text{H}_2\text{SB}^{2'}$ 'nin komplekslerinde de benzer değişiklikler gözlemlendi. Diğer dibazik Schiff bazlarında da (H_2SB^3 ve H_2SB^4) imin karbon atomlarıyla OH bağlı karbon atomları benzer davranışlar göstermektedir. Monobazik Schiff bazı olan HSB^5 'in imin karbon atomu 158.0 ppm'de, C^1-OH karbonu ise 149.2 ppm'de sinyal vermiştir.

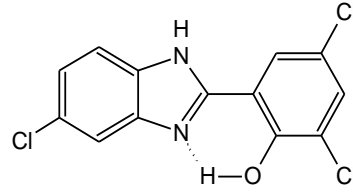
H_2SB^3 ile Zn(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.5.2 H_2SB^3 ile (altta) Zn(II) kompleksinin (üstte) ^1H -NMR spektrumları.

Benzimidazolilfenol türevi bileşiklerde en önemli NMR göstergesi fenolik OH ve NH protonlarının davranışlarıdır. Fenolik OH grubu taşıyan benzimidazolilfenol türevlerinde ($\text{HBz}^1 - \text{HBz}^4$) NH ve OH protonları 13.08 – 13.78 ppm aralığında broad tek bir sinyal (singlet)

vermişlerdir. Bunun sebebi fenolik hidrojen ile çifte bağlı imin azotu arasında kuvvetli bir molekül-içi hidrojen bağının bulunmasıdır (Şekil 5.5.3).



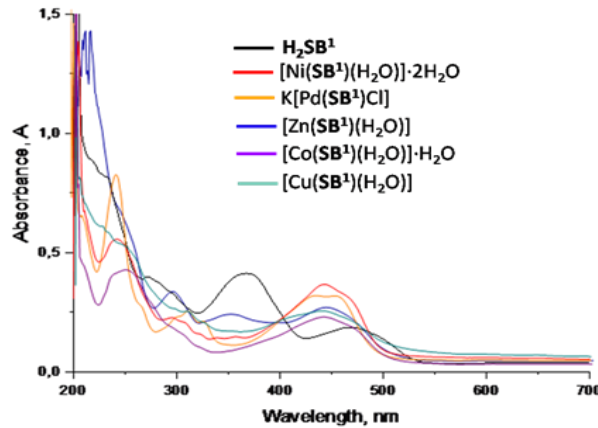
Şekil 5.5.3 HBz²'deki molekül-içi hidrojen bağının oluşumu

Benzimidazolilfenol komplekslerinde OH protonu oksijen atomu koordinasyonu sonucunda NMR'da kaybolmuş, NH protonları ise 13 – 14 ppm aralığında singlet olarak gözlenmiştir. Diğer protonlara ait atamalar Bulgular kısmında yer almaktadır.

5.6. UV-VİSİBLE SPEKTROSKOPİ

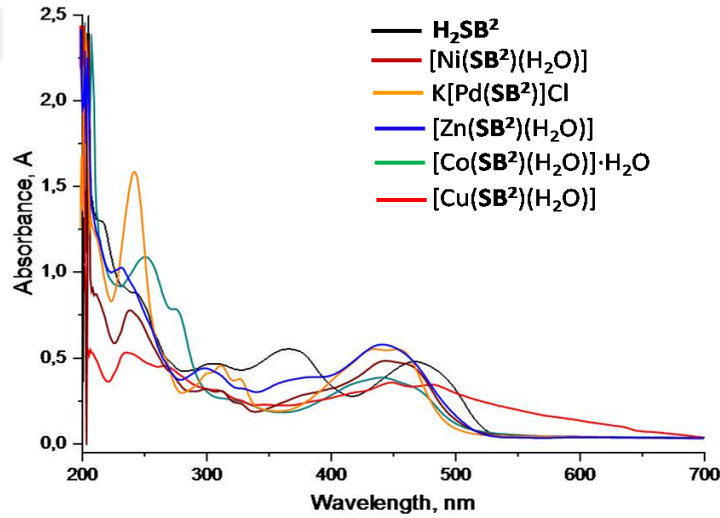
Bazı ligandlarla (H₂SB¹, H₂SB², H₂SB⁴ ve HBz³) bunların komplekslerinin etil alkol ya da DMSO'da UV-visible spektrumları (elektronik spektrum) elde edildi. Spektrumlar ve veriler Bulgular kısmında yer almaktadır. Şekil 5.6.1'te ise H₂SB¹ ve komplekslerinin UV-visible spektral eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Bileşiklerin elektronik spektrumlarında 200 – 250 nm aralığında gözlenen yoğun bandlar $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden ileri gelmektedir. 250 ila 300 nm arasında görülen bantların ise Schiff bazı azometin grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. 300 nm üzerinde yer alan bantların ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığını ileri sürmek mümkündür [124].



Şekil 5.6.1. H_2SB^1 ve komplekslerinin etilalkol içerisindeki UV-visible spektrumları

440 – 500 nm aralığında ortaya çıkan bantlar ligand-içi (intraligand) yük transfer geçişlerine aittir. Komplekslerde 350 – 550 nm aralığındaki bantlar d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır ve çözelti ortamında kare düzlemsel stereokimyayı göstermektedir (katı halde farklı olabilir). Örneğin, $K[Pd(SB^2)Cl]$ için 456 nm'deki ve $[Ni(SB^2)(H_2O)]$ için 469 nm'deki bantlar $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ geçişine atfedilebilir. H_2SB^1 ve H_2SB^2 'nin Co(II) komplekslerinin spektrumlarında 470 nm'de görülen absorpsiyonlar, düşük spinli kare düzlemsel komplekslere özgü geçişlerden biri olan $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ geçişiyle ilişkilendirilebilir. Cu(II) kompleksleri için d-d geçişlerine atfedilebilecek 440 – 500 nm aralığındaki bantlar, çözelti ortamında komplekslerin kare piramit geometrisinin bozulduğunun bir göstergesi olarak değerlendirilebilir [125, 126]. d^{10} elektron düzenine sahip Zn(II) komplekslerinde izinli d-d geçişleri olmadığından, 350 – 500 nm aralığındaki bantlar intraligand (ligand-içi) ve metal-ligand yük transfer geçişlerinden kaynaklanır. Şekil 5.6.2'te ise H_2SB^2 ve komplekslerinin UV-visible spektral eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

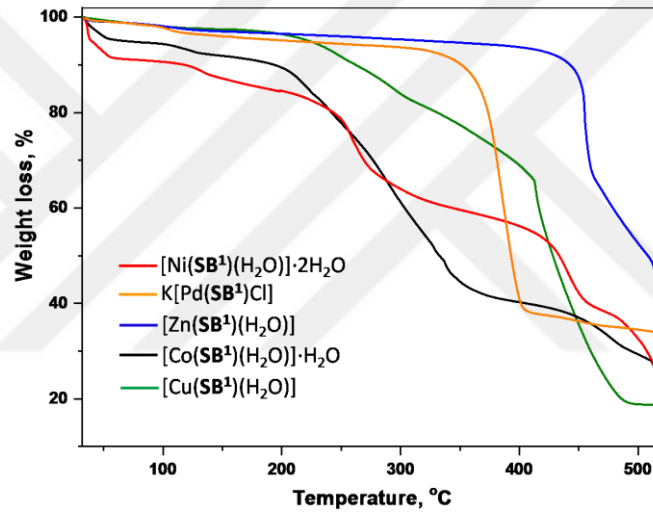


Şekil 5.6.2. H_2SB^2 ve komplekslerinin etilalkol içerisindeki UV-visible spektrumları

5.7. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ

H_2SB^1 ve H_2SB^2 'nin komplekslerinin TGA analiz eğrileri ile verileri Bulgular kısmında yer almaktadır. H_2SB^1 komplekslerinin termal analiz eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.7.1'te verilmiştir. Termogravimetrik analiz çalışmaları kompleks örneklerinin hava atmosferinde oda sıcaklığından 500 °C civarına kadar ısıtılmasıyla gerçekleştirildi. Komplekslerin çoğunda termal bozunmanın dört aşamada meydana geldiği gözlenmiştir. İlk aşamada koordine olmayan

kristal (lattice) suyunun, 40 – 100 °C aralığında komplekslerden ayrıldığı tespit edilmiştir. İkinci aşamada ise 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda koordine olmuş su molekülleri uzaklaşır. $[\text{Ni}(\text{SB}^1)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun TGA eğrisinde 100 °C'nin altında görülen %8.5'lik kütle kaybı iki mol kristal suyuna karşılık gelir. Her iki ligandın Co(II) kompleksinde 100 °C'nin altında %3.6 – 5.0 arasında değişen kütle kayıpları, bu komplekslerin her ikisinde de birer mol kristal suyun bulunduğunu gösterir. Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin TGA eğrilerinde 150 – 200 °C aralığında %3.6 – 5.0 arasındaki kütle kayıpları göz önüne alındığında, şunu önermek mümkündür: Bu komplekslerde birer mol su molekülü koordine olmuştur. Ayrıca her iki liganda ait Pd(II) komplekslerinin de kristal veya koordine olmuş su moleküllerine sahip olmadığını TGA eğrilerinin desteklediği görülmektedir.



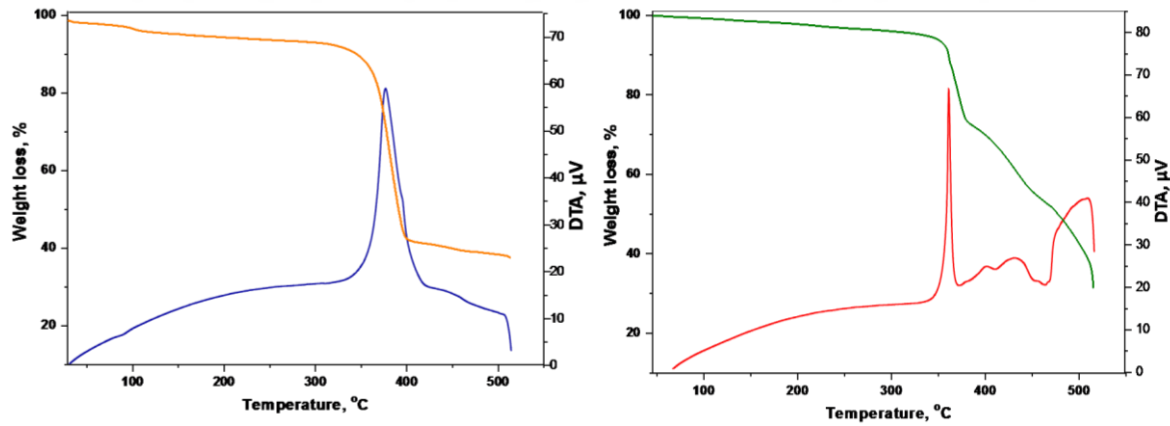
Şekil 5.7.1. H_2SB^1 komplekslerinin TGA eğrileri

TGA eğrilerinden H_2SB^1 'in Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri 200 °C'nin üzerinde bozunmaya ayrılmaya başlarken, Pd(II) ve Zn(II) komplekslerinin 370 ve 450 °C'den sonra bozunmaya başladığı görülmektedir. Kütle kaybı oranları dikkate alındığında, Ni(II), Zn(II) ve Cu(II) komplekslerinde farklı sıcaklıklarda tespit edilen yaklaşık %20'lik kütle kaybı benzerdir. Bu kütle kaybı molekül başına iki klor atomuna karşılık gelir. Pd(II) ve Co(II) komplekslerinde 400 °C civarında %60'lık bir kütle kaybı gözlenir, bu da bu komplekslerde farklı bir bozunma mekanizmasının olduğunu gösterir. 550 °C'nin üzerinde tüm komplekslerin tamamen ayrılarak metal oksit formlarına dönüştüğü görülmektedir.

H_2SB^2 komplekslerinde H_2SB^1 komplekslerine göre farklı bir termal davranış gözlenmiştir ve bu farklılık ligandın yapısından kaynaklanmaktadır. H_2SB^2 'nin H_2SB^1 'ye göre daha düşük

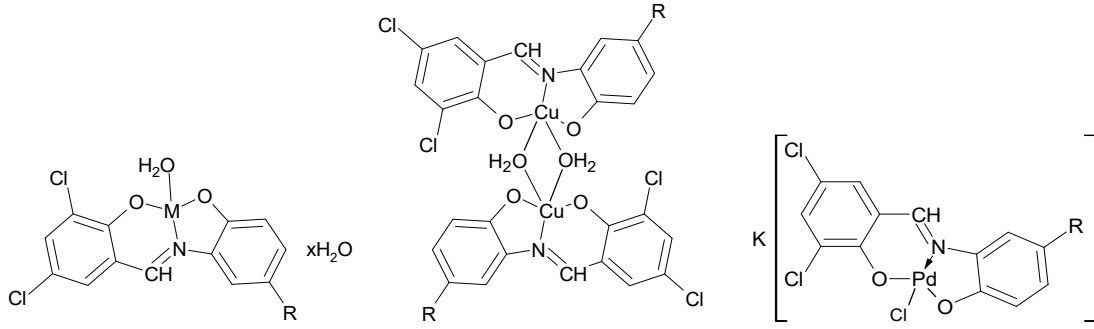
sıcaklıkta erimesi (H_2SB^1 'nin erime noktası: 263 °C, H_2SB^2 'nin erime noktası: 238 °C), H_2SB^2 komplekslerinin de H_2SB^1 komplekslerine göre daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlamasına neden olur.

Komplekslerin TGA eğrileri incelendiğinde $[Co(SB^1)(H_2O)] \cdot H_2O$ ve $[Ni(SB^1)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ 'nin 200 ile 250 °C arasında bozunmaya başladığı, $[Cu(SB^1)(H_2O)]$ 'nin yaklaşık 300 °C'de ve $[Zn(SB^1)(H_2O)] \cdot H_2O$ ve $K[Pd(SB^1)Cl]$ 350 °C'nin üzerinde bozunduğu görülmektedir. H_2SB^1 'den türetilen komplekslerde de olduğu gibi; $[Ni(SB^2)(H_2O)]$ ve $[Co(SB^2)(H_2O)] \cdot H_2O$ 'nun 300 °C civarında; $[Zn(SB^2)(H_2O)]$ ve $K[Pd(SB^2)Cl]$ komplekslerinin ise 200 °C'nin üzerinde bozunduğu görülmektedir. $[Cu(SB^2)(H_2O)]$ 'nin bozunma sıcaklığı 350 °C'nin üzerindedir. Bozunma noktası ölçümleri de bu gözlemlerle uyumludur. Diferansiyel termal analiz (DTA) eğrilerinden komplekslerin bozunma dereceleri belirlenebilir. Şekil 5.7.2'de $K[Pd(SB^1)Cl]$ ve $[Cu(SB^2)(H_2O)]$ komplekslerinin TGA ve DTA eğrileri görülmektedir. $K[Pd(SB^1)Cl]$ için 381 °C'de ve $[Cu(SB^2)(H_2O)]$ için 361 °C'de keskin pikler olarak gözlemlenen endotermik veriler, bu komplekslerin bozunma sıcaklıklarını göstermektedir. Benzer şekilde diğer komplekslerin DTA'ya göre bozunma sıcaklıkları da DTA eğrilerinden tespit edilebilmektedir (Bulgular).

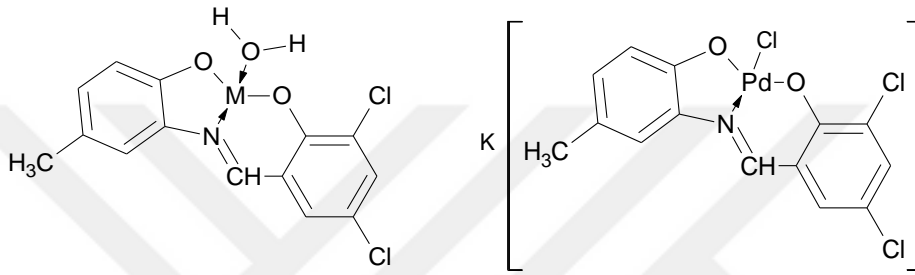


Şekil 5.7.2. $K[Pd(SB^1)Cl]$ (solda) ve $[Cu(SB^2)(H_2O)]$ (sağda) komplekslerinin TGA ve DTA eğrileri

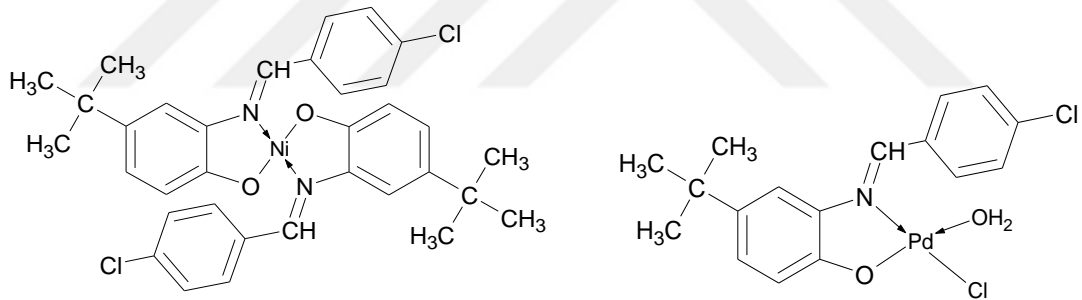
Elde edilen analitik, fizikokimyasal ve spektroskopik veriler ışığında, elde ettiğimiz H_2SB^{1-4} kompleksleri için Şekil 5.7.3 ve 5.7.4'teki koordinasyon yapılarının oluştuğunu ileri sürmek mümkündür. HSB^5 kompleksleri için ise Şekil 5.7.5'teki muhtemel yapıların oluştuğu tahmin edilmektedir.



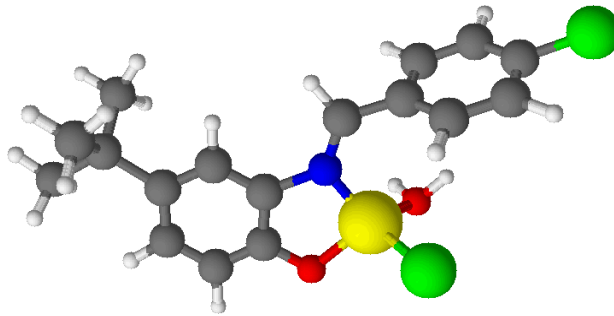
Şekil 5.7.3. H_2SB^1 ve H_2SB^2 komplekslerindeki koordinasyon bağlarını gösteren önerilen yapılar (R: Cl, ters-Bu; M: Co(II), x:1; Ni(II) ve Zn(II) için x:0)



Şekil 5.7.4. H_2SB^3 'ün metal kompleksleri için önerilen yapılar (M: Co, Ni, Cu, Zn)

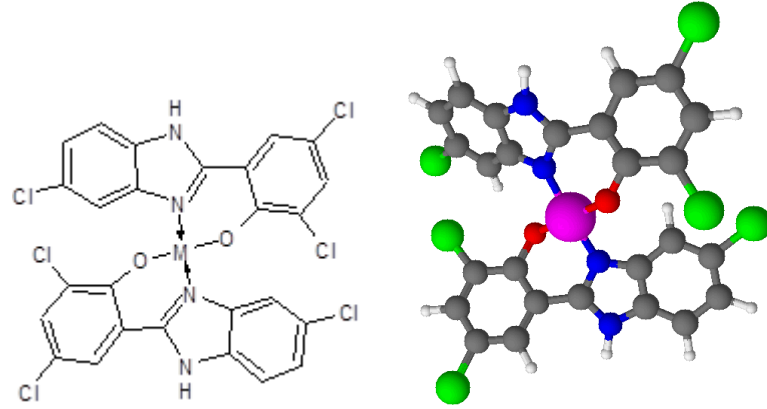


Şekil 5.7.5. HSB^5 'in Ni(II) ve Pd(II) kompleksleri için önerilen bağlanma şekilleri

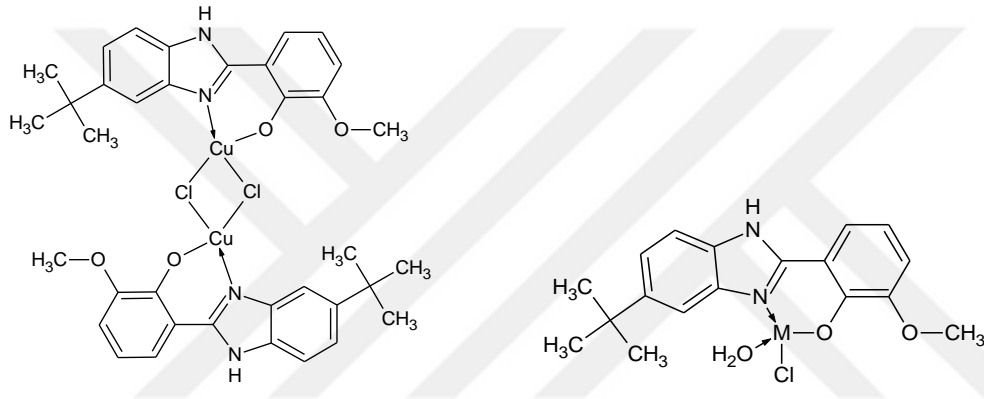


Şekil 5.7.6 HSB^5 'in Pd(II) kompleksinin $\{[Pd(SB^5)Cl(H_2O)]\}$ top-çubuk modeli ile gösterilişi

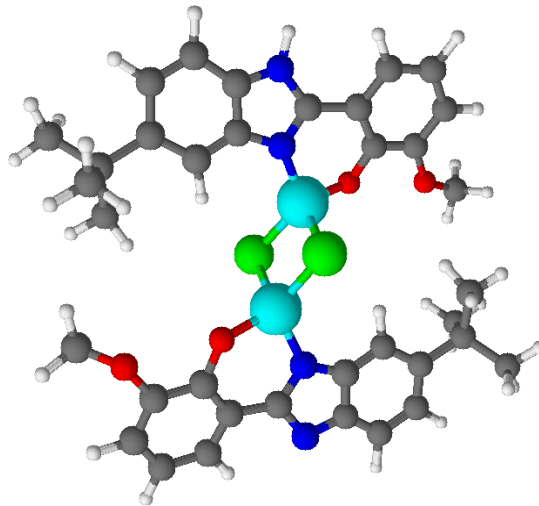
Elde edilen veriler doğrultusunda benzimidazolilfenol ligandlarının bazı komplekslerinde Şekil 5.7.8 ve 5.7.9'deki gibi yapıların oluştuğu tahmin edilmektedir.



Şekil 5.7.8 HBz²²'nin Co ve Cu(II) komplekslerinde 1:2 yapı (solda). Co(II) kompleksinin top-çubuk modeli ile gösterilişi (sağda)



Şekil 5.7.9 HBz³³'ün Cu(II) kompleksindeki dimerik oluşum için önerilen yapı (solda). Ni(II), Zn(II) ve Pd(II) kompleksleri için önerilen yapı (sağda)

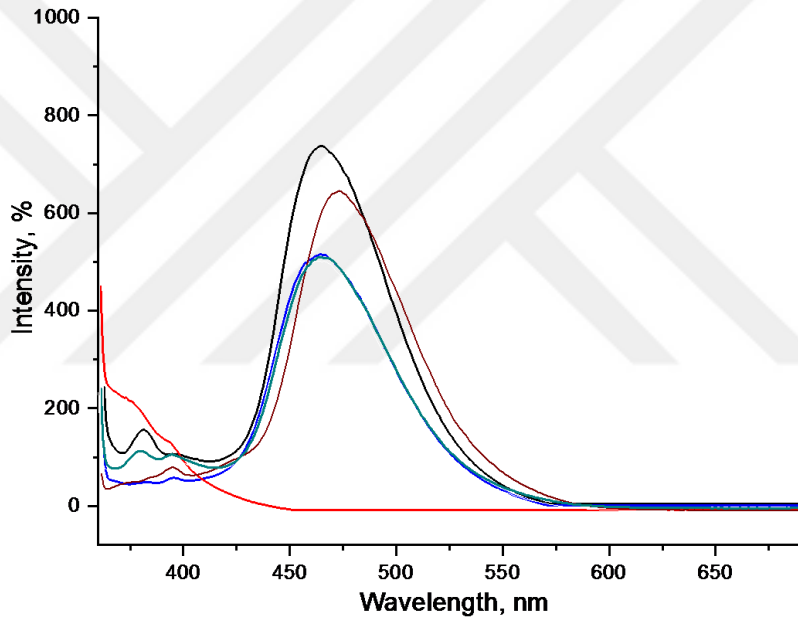


Şekil 5.7.10'de HBz³³'ün dimerik (homobimetalik) yapılu Cu(II) kompleksi için önerilen yapının top-çubuk modeli ile gösterilişi.

5.8. FLORESANS SPEKTROSKOPİSİ

Benzimidazol türevlerinin floresans özelliğe sahip olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada elde edilen benzimidazolilfenol türevlerinin (HBz^1 – HBz^4 ve Bz^5) etilalkol çözeltileri halinde floresans spektrumları elde edilmiştir.

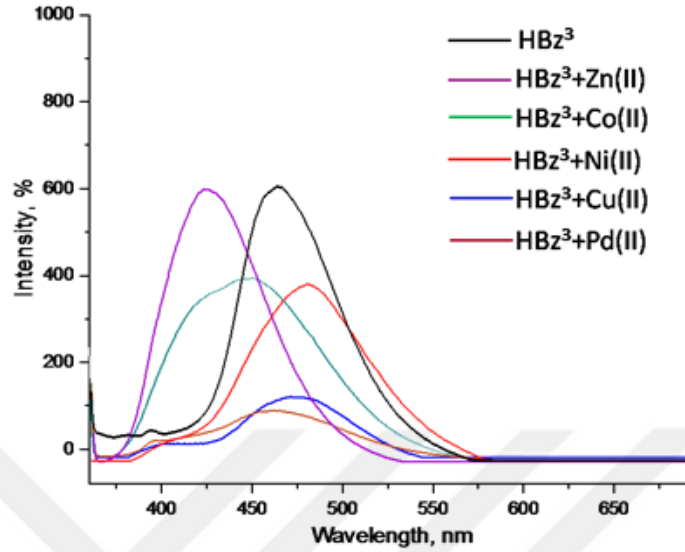
Beş adet benzimidazolilfenol bileşiğinin floresans spektrumları karşılaştırıldığında Bz^5 'in çok zayıf floresans özellik gösterdiği, diğer dördünün ise floresans emisyon dalga boylarının birbirlerine yakın olduğu görülmektedir (Şekil 5.8.1). Sırasıyla ligandların emisyon dalga boyu değerleri 465, 471, 463 ve 462 nm. 4-Kloro türevi olan HBz^2 'nin diğerlerinden küçük bir farkla daha yüksek dalga boyunda emisyon yaptığı görülmektedir (maviye kayma, blueshift).



Şekil 5.8.1. Benzimidazolilfenol ligandlarının karşılaştırmalı floresans spektrumları

Komplekslerde genellikle floresans özelliğinin zayıfladığı ve metal iyonuna bağlı olarak sola doğru (düşük dalga boyuna kayma, kırmızıya kayma, redshift) ya da sağa doğru kayma (yüksek dalga boyuna kayma, maviye kayma, blueshift) görülmektedir. Örneğin HBz^3 ve komplekslerinin floresans spektrumlarının karşılaştırıldığı Şekil 5.8.2'den de görülebileceği gibi Zn(II) kompleksinde floresans özelliğinin şiddeti ligand ile hemen hemen aynı olmakla beraber kırmızıya kayma görülmektedir: Liganda 463 nm olan emisyon dalga boyu komplekste 423 nm'ye kaymaktadır. Co(II) ve Ni(II) komplekslerinde floresans şiddetinin nispeten azaldığı, fakat Ni(II) kompleksinde maviye kayma, Co(II) kompleksinde ise kırmızıya kayma görülmektedir. Cu(II) ve Pd(II) komplekslerinde ise floresans özelliğinin liganda göre

önemli ölçüde azaldığı, floresans şiddetinin son derece düşük olduğu gözlenmektedir. Diğer benzimidazolifenol türevlerinin komplekslerinde de benzer değişimler gözlenmiştir.



Şekil 5.8.2. HBz³ ve komplekslerinin karşılaştırmalı floresans spektrumları

5.9. ANTİBAKTERİYEL VE ANTİFUNGAL AKTİVİTE

Tez çalışmasında yer alan bütün ligand ve kompleks bileşikleri ile uygun referans maddelerin in vitro (laboratuvar ortamında ya da yapay koşullarda) MIC cinsinden antibakteriyel ve antifungal aktivite test sonuçları ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 12’de verilmiştir. Tablo 13’ten görülebileceği gibi çalışmada elde edilen bileşiklerin büyük çoğunluğu antibakteriyel ve antifungal etkiye sahiptir.

Schiff bazlarının karşılaştırılmasında H₂SB¹ – H₂SB⁴’ün antimikrobiyal aktivitelerinin birbirlerine yakın olduğu, HSB⁵’in ise diğerlerinden daha düşük aktivite gösterdiği anlaşılmaktadır (Tablo 5.9.1). Benzimidazol türevlerinde ise tüm türevlerin birbirlerine yakın aktivite gösterdikleri gözlenmekle birlikte, HBz¹, HBz², HBz⁴ ve Bz⁵’in *S. aureus* ve *S. epidermidis*’e karşı nispeten daha yüksek aktivite göstermiş olmaları dikkat çekicidir.

Ligandlarla komplekslerin aktivitelerinin karşılaştırılmasında genel olarak komplekslerin aktivitelerinin ligandlardan daha yüksek olduğu görülmektedir. Örneğin, H₂SB²’nin bakır(II) kompleksi *S. aureus* ve *S. epidermidis*’e (Gram+ bakteriler) karşı liganda göre daha yüksek aktivite göstermiştir. Ligandın bu iki bakteriye karşı aktivite MIC değerleri sırasıyla 625 ve 625 µg/mL; Cu(II) kompleksinin değerleri ise 312 ve 156 µg/mL’dir. Yine benzer şekilde, H₂SB¹’in

kobalt(II) ve çinko(II) komplekslerinin *E. coli*'ye karşı liganddan daha iyi performans göstermesi de dikkat çekicidir (MIC değerleri sırasıyla, 625, 156 ve 156 µg/mL). Ayrıca H₂SB¹'in *P. aeruginosa*'ya ve H₂SB²'nin *K. pneumoniae*'ye karşı aktivite göstermemesi, ancak komplekslerin çoğunun bu bakteriye karşı etkili olması da önemli bir bulgudur.

Tablo 14. Çalışmada yer alan ligandların MIC cinsinden antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri (µg/mL)

Bileşik	Mikroorganizmalar								
	<i>Sa</i> ^{*,a}	<i>Se</i> ^a	<i>Kp</i> ^b	<i>Ec</i> ^b	<i>Pa</i> ^b	<i>Pm</i> ^b	<i>Ca</i>	<i>Cp</i>	<i>Ct</i>
H₂SB¹	625	312	312	625	625	- ^c	625	156	312
H₂SB²	625	625	-	625	312	625	312	625	1250
H₂SB³	625	312	312	625	625	625	625	625	625
H₂SB⁴	625	625	625	625	312	625	312	156	625
HSB⁵	625	-	625	625	1250	625	-	625	1250
HBz¹	312	312	625	625	-	-	625	625	625
HBz²	312	156	625	1250	1250	625	1250	1250	312
HBz³	625	-	625	625	1250	625	-	625	1250
HBz⁴	312	156	625	1250	1250	625	1250	1250	312
Bz⁵	312	312	625	625	-	-	625	625	625

Benzimidazol türevlerinden HBz³'ün Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin *S. aureus*, *S. epidermidis*, *K. pneumoniae* ve *E. coli* bakterilerine karşı aktiviteleri de ligandlara göre oldukça yüksektir. Tablodaki en yüksek değerler, her ikisi de 19.5 µg/mL olmak üzere, bir Gram+ bakteri olan *S. aureus*'a karşı HBz³'ün Ni(II) kompleksi tarafından, yine bir Gram+ bakteri olan *S. epidermidis*'e karşı HBz³'ün Cu(II) kompleksi tarafından gösterilmiştir. Antifungal aktivite bakımından en dikkat çekici sonuç, pek çok kompleksin *C. tropicalis*'e karşı 156 µg/mL'lik MIC değerinde aktivite göstermiş olması gösterilebilir.

5.10. ANTİVİRAL AKTİVİTE

Bileşiklerin antiviral aktivitesi Parainfluenza Tip-2 virüsüne karşı test edilmiş ve sonuçlar Tablo 13'te verilmiştir. Ligandlar içerisinde en iyi antiviral aktiviteyi %63'lük bir oranla H₂SB² göstermiştir. Bir Schiff bazı olan H₂SB²'nin 4-pozisyonunda tersiyer-butyl grubu içerdiği dikkate alındığında tersiyer-butyl grubunun Schiff bazına daha yüksek bir virüs inhibisyonu özelliği kazandırdığını söylemek mümkündür.

Genel olarak bakıldığında, bazı istisnalarla birlikte komplekslerin antiviral aktivitelerinin ligandlara göre düşük olduğu gözlenmiştir. H_2SB^1 'in bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinde inhibisyon oranının liganda göre arttığı, diğer komplekslerde ise azaldığı görülmektedir. H_2SB^2 'nin tüm komplekslerinde antiviral etki, ligandla karşılaştırıldığında önemli ölçüde azalmıştır. Ancak HBZ^3 'ün kompleksleri diğerlerinden farklılık göstererek ayrışmakta olup bütün komplekslerinin HBZ^3 'e göre daha yüksek aktivite sergilediği görülmektedir. HBZ^3 yüzde %26 oranında virüs inhibisyonu gösterirken, bu ligandın Cu(II) kompleksi ($[Cu(BZ^3)Cl]$) %64'lük bir etkinlik göstermektedir ki bu değer Tablo 13'teki en iyi performans olduğu tespit edilmiştir. Cu(II) kompleksinden sonra Co(II) kompleksinin %62, Ni(II) kompleksinin ise %52'lik antiviral aktivite ortaya koyduğu gözlenmiştir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu doktora tez çalışmasında, aynı grupları taşıyan beş adet yeni Schiff bazı bileşiği, beş adet yeni benzimidazol bileşiği sentez edilerek yapısal özellikleri ortaya konulmuş, bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri karşılaştırılmış ve Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) ve Pd (II) kompleksleri elde edilmiştir. Bu bağlamda toplam 40 adet kompleks bileşik elde edilmiştir. Hem Schiff bazlarının ve benzimidazollerin komplekslerinin özelliklerinin kendi içlerinde, hem de her iki grup arasında mukayesesi yapılmıştır.

Elde edilmesi planlanan ligandlar bilinen yöntemlerle başarılı bir şekilde elde edilmiş ve özellikleri aydınlatılmıştır. Özellikle Schiff bazlarının daha kolay kristal oluşturmaları yapılarının aydınlatılmasında önemli ölçüde kolaylık sağlamıştır. Komplekslerin yapılarının aydınlatılması ligandlara göre daha karmaşık olmakla birlikte bu bileşiklerin yapıları, elde edilen veriler değerlendirilerek oluşan komplekslerin yapıları tahmini olarak ortaya konmuştur. Kompleks bileşiklerin hiçbirinin kristal formunda elde edilememiş olması çalışmanın zayıf yönünü oluşturmaktadır. Ligand ve komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında, erime noktası, elementel analiz, FTIR, NMR, UV-visible, X-ışını tek kristal ve floresans spektroskopilerinden faydalanılmıştır. Kompleks bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ek olarak manyetik moment, molar iletkenlik, TGA gibi fizikokimyasal ve spektroskopik teknikler kullanılmıştır.

Sonuç olarak Schiff bazı komplekslerinin tamamında M:L oranının 1:1, benzimidazol komplekslerinde ise hem 1:1 hem 1:2 olduğu görülmektedir. Molar iletkenlik değerleri Schiff bazı komplekslerinin elektrolit olmadığı (non-elektrolit), benzimidazolilfenol türevlerinin komplekslerinin ise 1:1 elektrolit olduğunu gösteriyor. Magnetik moment değerlerinden Co (II), Ni (II) ve Cu (II) komplekslerinin geometrik yapılarının anlaşılmasında yararlanılmıştır. Metal iyonlarına bağlı olarak komplekslerin renklerinin de değiştiği, renk oluşumuyla metal iyonunun türü ve kompleksin geometrisi arasında bir korelasyon kurulmasının mümkün olduğu görülmüştür. Buna komplekslerin UV-visible spektrumlarının ve çözünürlüklerinin de katkıda bulunduğunu ileri sürmek mümkündür. Özellikle Schiff bazlarının Cu (II) ve Pd (II) komplekslerinin çözünürlüklerinin diğer komplekslere göre daha düşük olması, bizi bu metallerin komplekslerinin yapısal olarak diğerlerinden daha farklı olduğu sonucuna

götürmektedir. Termogravimetrik analiz verileriyle komplekslerde bulunan kristal ve koordine su moleküllerinin olup olmadığı ve komplekslerin bozunma sıcaklıklarıyla bozunma karakteristikleri aydınlatılmıştır.

Antimikrobiyal aktivite test sonuçları benzimidazol türevi bileşiklerinin ve komplekslerinin antimikrobiyal aktivitesinin Schiff bazlarına göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum hem kompleksin yapısından hem de ligandın özelliğine bağlı olduğu değerlendirilmektedir. Benzimidazolilfenol türevi kompleksler daha labil özelliğe sahip olduğundan bakteri ve mantarlardaki protein molekülleri ile daha kolay bir şekilde etkileşime girdiği tahmin edilmektedir. Schiff bazları komplekslerinde ise daha kararlı çelat yapılar oluşması sonucu reaktivitelerinde azalma olduğu kabul edilmektedir.

Benzimidazolilfenol bileşiklerinin floresans özelliğinden faydalanılmak suretiyle metal iyonlarıyla etkileşimleri sonucunda floresans özelliklerindeki değişimler göz önüne alınarak çeşitli uygulamaların yapılmasının mümkün olduğu sonucuna varmak mümkündür. Örneğin floresans özelliklerden ligandların metal bağlama özelliklerinin ortaya konması veya metal iyonlarının tayininde bu tür ligandlardan yararlanılması mümkündür.

7. KAYNAKLAR

- [1]. Reichert, D.E., Lewis, J. S. and Anderson, C. J., 1999, Metal complexes as diagnostic tool, *Coordination Chemistry Reviews*, 184, 3-66.
- [2]. Rosenberg, B., Vancamp, L. and Krigas, T., 1965. Inhibition of cell division in escherichia coli by electrolysis products from a platinum electrode, *Nature*, 205, 698-699.
- [3]. Serter, T., 2016, *İlk defa sentez edilen benzimidazol türevlerinin antioksidan aktivitesinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi.
- [4]. Abou-Shadi, H., El-Taliaw, G., Nabih, I., Kamel, M.M., Zayed, A. and Faddah, L.M., 1979, Synthesis and antibacterial activity of some nitrobenzimidazoles and 2(3H) benzimidazolones, *Pharmazie*, 34, 576-577.
- [5]. Hisano, T. and Ichikawa, M., 1974, Acidic properties of benzimidazoles and substituents effects. Correlation between acid dissociations and hydrogen bondings of some benzimidazoles, *Chem. Pharm. Bull.*, 22 (8), 1923-1927.
- [6]. Yılmaz, Ü. Apohan, E., Küçükbay, H., Yılmaz, Ö., Tatlıcı, E. and Yeşilada, Ö., 2022, Synthesis a group of 5 (6)-substituted benzimidazole Zn (II) and Co (II) complexes and investigation their cytotoxic and antimicrobial activities, *Journal Heterocyclic Chemistry*, 1241-1246.
- [7]. Whelan, M., Kinsella, B., Furey, A., Moloney, M., Cantwell, H. and Lehotay, S.J., 2010, Danaher, M., Determination of anthelmintic drug residues in milk using ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with rapid polarity switching, *Journal of Chromatography A*, 1217, 4612-4622.
- [8]. Ridley, H.F., Spickett, G.W. and Timmis. G.M., 1965, A new synthesis of benzimidazoles and aza-analogs, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2, 453-456.

- [9]. Karimi-Jaberi, Z. and Amiri, M., 2012, An efficient and inexpensive synthesis of 2-substituted benzimidazoles in water using boric acid at room temperature, *Journal of Chemistry*, 9, Article ID 793978.
- [10]. Chohan, Z.H., Munawar, A. and Supuran, C.T., 2021, Transition metal ion complexes of Schiff-bases. Synthesis, characterization and antibacterial properties, *Metal-Based Drugs*, 8, 137-143.
- [11]. Pfeiffer, P., Breith, E., Lubbe, E. and Tsumaki, T., 1932, Tricyclische orthokondensierte Nebervalenzringe, *Annalen Der Chemie*, 492, 81-127.
- [12]. Pratt, E.F. and Kamlet, M.J., 1961, Reaction rates by distillation IX. The condensation of anilines with benzaldehydes, *Journal of Organic Chemistry*, 26 (10), 4029-4031.
- [13]. Paşa, S., 2010, *Tiyo Schiff bazları ve komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katalitik etkilerinin incelenmesi ve diyot uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi.
- [14]. March, J., 1972, *Advanced organic chemistry*, A Wiley-Interscience Publication, New York, ISBN: 978-0471720911
- [15]. Cozzi, P. G., 2004, Metal-salen schiff base complexes in catalysis: Practical aspects. *Chemical Society Reviews*, 33(7), 410-421.
- [16]. Kirk, R.E. and Othmer, D.F., 1954, *Encyclopedia of chemical technology*. New York, Vol.12, ISBN: 978-0471526896.
- [17]. Özbülül, A., 2006, *Oligofenol esaslı yeni tip oligomer Schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.
- [18]. Chattopadhyay, S., Ray, M. S., Chaudhuri, S., Mukhopadhyay, G., Bocelli, G., Cantoni, A. and Ghosh, A., 2006, Nickel(II) and copper(II) complexes of tetradentate unsymmetrical Schiff base ligands: First evidence of positional isomerism in such system, *Inorganic Chimica Acta*, 359, 1367-1375.
- [19]. Şahin, M., 2007, *Kitosanın Schiff baz türevlerinin sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi.

- [20]. Özsen, İ., 2010, *Diaminlerle bazı yeni Schiff bazlarının ve bunların metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve antibakteriyel aktiviteler*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
- [21]. Liu, T.T., Tseng, Y.W. and Yang, T.S., 2016, Functionalities of conjugated compounds of γ -aminobutyric acid with salicylaldehyde or cinnamaldehyde, *Food chemistry*, 190, 1102-1108.
- [22]. Jiang, S., Guo, H., Zhu, S., Yang, F., 2017, Novel columnar liquid crystalline oligomers: Triphenylene tetramers with rigid aromatic Schiff-bases and hydrogen-bonding spacers via click chemistry, *Journal of Molecular Liquids*, 236, 76-80.
- [23]. Reichert, D.E., Lewis, J.S., Anderson, C.J., 1999, Metal complexes as diagnostic tool, *Chem. Rev.*, 184 (3), 3-66.
- [24]. Lasri, J., Elsherbiny, A.S., Eltayeb, N.E., Haukka, M., EL-Hefnawy, M.E., 2018, Synthesis and characterization of ferrocene-based Schiff base and ferrocenecarboxaldehyde oxime and their adsorptive removal of methyl blue from aqueous solution, *Journal of Organometallic Chemistry*, 866, 21-26.
- [25]. Raman, N. and Ravichandran, S., 2005, Synthesis and characterization of a new Schiff base and its metal complexes derived from the mannich base, N-(1-piperidinobenzyl)acetamide, Synthesis and Reactivity in Inorganic, *Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 35, 439-444.
- [26]. Arun, V., Robinson, P.P., Manju, S., Leeju, P., Varsha, G., Digna, V. ve Yusuf, K.K.M., 2009, A novel fluorescent bisazomethine derived from 3-hydroxyquinoxaline-2-carboxaldehyde and 2,3-diaminomaleonitrile, *Dyes and Pigments*, 82, 268-275.
- [27]. Kuduk, J. and Trynda, L., 1994, Impact of K_2PtCl_6 on the structure of human serum albumin and its binding ability of heme and bilirubin, *J. Inorg. Biochem.*, 53 (4), 249-260.
- [28]. Wasiak, W. ve Urbaniak, W., 1997, *The use of Journal of Chromatography A*, 757, 137-143.
- [29]. Uçan, S.Y., 2019, *Schiff bazı komplekslerinin sentezi ve yapılarının incelenmesi*, Omer Halisdemir University Journal of Engineering Sciences, 8 (1), 621-629.

- [30]. Wasiak, W. ve Urbaniak, W., 1997, Chemically bonded chelates as Selective complexing sorbents for gas chromatography V. Silica chemically modified by Cu(II) complexes via amino groups, *Journal of Chromatography A*, 757, 137-143.
- [31]. Gül, A., Sevim, A.M., Ilgün, C., 2011, Preparation of heterogeneous phthalocyanine catalysts by cotton fabric dyeing, *Dyes and Pigments*, 89, 162-168.
- [32]. Hao, L., Wang, R., Liu, J., Cai, Y., Liu, R., 2012, Investigating the adsorption performance of nanoscale pigment on cationized cotton substrate, *Powder Technology*, 222, 176-181.
- [33]. Anderson, S., Anderson, H.L., Sanders, J.K.M., 1995, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, 2247-2254.
- [34]. Pişkini, N.Y., 2011, *Yeni aminoasit – schiff bazlarının ve Ni(II) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve biyolojik aktivitelerinin değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [35]. Şahin, M., 2007, *Kitosanın Schiff Baz Türevlerinin Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [36]. Meena, K., ve Baroliya, P.K., 2023, Synthesis, Characterization, Antimicrobial and Antimalarial Activities of Azines Based Schiff Bases and their Pd (II) Complexes, *Chem. Biodiversity*, 20, e202300158.
- [37]. Bringmann, G., Dreyer, M., Faber, J.H., Dalsgaard, P.W., Staerk, D., Jaroszewski, J.W., et al., 2004, Ancistrotananine C and related 5,10- and 7,3'-coupled naphthylisoquinoline alkaloids from *Ancistrocladus tanzaniensis*, *J Nat Prod*, 67 (5), 743–748.
- [38]. Rathelot, P., Vanelle, P., Gasquet, M., Delmas, F., Crozet, M.P., Timon-David, P., et al., 1995, Synthesis of novel functionalized 5-nitroisoquinolines and evaluation of in vitro antimalarial activity, *Eur J Med Chem*, 30 (6), 503–508.
- [39]. Shi, L., Ge, H.M., Tan, S.H., Li, H.Q., Song, Y.C., Zhu, H.L., et al., 2007, Synthesis and antimicrobial activities of Schiff bases derived from 5-chloro-salicylaldehyde, *Eur J Med Chem*, 42 (4), 558–564.

- [40]. De Souza, A.O., Galetti, F.C.S., Silva, C.L., Bicalho, B., Parma, M.M., Fonseca, S.F., et al., 2007, Antimycobacterial and cytotoxicity activity of synthetic and natural compounds, *Quim Nova*, 30 (7), 1563–1566.
- [41]. Pandeya, S.N., Sriram, D., Nath, G., de Clercq, E., 1999, Synthesis and antimicrobial activity of Schiff and Mannich bases of isatin and its derivatives with pyrimidine, *IL Farmaco*, 54 (9), 624–628.
- [42]. Pandeya, S.N., Sriram, D., Nath, G., de Clercq, E., 1999, Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-HIV activities of Schiff and Mannich bases derived from isatin derivatives and N-[4-(4'-chlorophenyl)thiazol-2-yl] thiosemicarbazide, *Eur J Pharm Sci*, 9 (1), 25–31.
- [43]. Karthikeyan, M.S., Prasad, D.J., Poojary, B., Bhat, K.S., Holla, B.S., Kumari, N.S., 2006, Synthesis and biological activity of Schiff and Mannich bases bearing 2,4-dichloro-5-fluorophenyl moiety, *Bioorg Med Chem*, 14 (22), 7482–7489.
- [44]. Echevarria, A., Nascimento, M.G., Gerônimo, V., Miller, J., Giesbrecht, A., 1999, NMR spectroscopy, hammett correlations and biological activity of some Schiff bases derived from piperonal, *J Braz Chem Soc*, 10 (1), 60–64.
- [45]. Shi, L., Ge, H.M., Tan, S.H., Li, H.Q., Song, Y.C., Zhu, H.L., et al., 2007, Synthesis and antimicrobial activities of Schiff bases derived from 5-chloro-salicylaldehyde, *Eur J Med Chem*, 42 (4), 558–564.
- [46]. Panneerselvam, P., Nair, R.R., Vijayalakshmi, G., Subramanian, E.H., Sridhar, S.K., 2005, Synthesis of Schiff bases of 4-(4-aminophenyl)-morpholine as potential antimicrobial agents, *Eur J Med Chem*, 40 (2), 225–229.
- [47]. Domb, A.J., Linden, G., Polacheck, I., Benita, S., 1996, Nystatin-dextran conjugates: synthesis and characterization, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 34 (7), 1229–1236.
- [48]. Wang, P.H., Keck, J.G., Lien, E.J., Lai, M.M.C., 1990, Design, synthesis, testing and quantitative structure–activity relationship analysis of substituted salicylaldehyde Schiff bases of 1-amino-3-hydroxyguanidine tosylate as new antiviral agents against coronavirus, *J Med Chem*, 33 (2), 608–614.

- [49]. Sriram, D., Yogeewari, P., Myneedu, N.S., Saraswat, V., 2006, Abacavir prodrugs: microwave-assisted synthesis and their evaluation of anti-HIV activities, *Bioorg Med Chem Lett*, 16 (8), 2127–2129.
- [50]. Cotton, F.A. ve Wilkinson, G., 1988, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Baskı, John Wiley & Sons, New York, ISBN: 0-471-02775-8.
- [51]. Bagchi, A.A.R. ve Mukherjee, P., 2015, A review on transition metal complex-modern weapon in medicine, *International Journal of Recent Advances in Pharmaceutical Research*, 5 (3), 171–180.
- [52]. Işıklan, M., 1997, *Synthesis of schiff bases by 2-hydroxy-1 naphthaldehyde and primary amines and preparation of their some transition metal complexes*, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [53]. Costello, L.C., Fenselau, C.C., Franklin, R.B., 2011, Evidence for operation of the direct zinc ligand exchange mechanism for trafficking, transport, and reactivity of zinc in mammalian cells, *Journal of Biochemistry*, 105 (5), 589-599.
- [54]. Frederickson, C.J., Koh, J.-Y., Bush, A.I., 2005, The neurobiology of zinc in health and disease, *Nat. Rev. Neurosci.*, 6 (6), 449–462.
- [55]. Hariharan, P.S., Anthony, S.P., 2014, Selective turn-on fluorescence for Zn²⁺ and Zn²⁺⁺ Cd²⁺ metal ions by single Schiff base chemosensor, *Anal. Chim. Acta.*, 848, 74–79.
- [56]. Ibrahim, F.M., ve Abdalhadi, S.M., 2021, Performance of Schiff Bases Metal Complexes and their Ligand in Biological Activity: A Review, *Al-Nahrain Journal of Science*, 24 (1), 1-10.
- [57]. Uğur, T., 2018, *Yeni tip schiff bazı metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve ağartma katalitik özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [58]. Aytar, E., Hartavi, S., Kasumov, V.T., 2022, The Synthesis and Characterization of Cu (II) Complexes of New Sterically Hindered Salicylaldimines Based on Tri-tert-butylaniline, *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12 (2), 908-917.

- [59]. Sasi, S., Kurup, M.R.P., ve Suresh, E., 2006, Synthesis and crystal structure of cobalt (III) complex with a Schiff base and azide, *Journal of Chemical Crystallography*, 37, 31-36.
- [60]. Nica, S., Rudolph, M., Lippold, I., Buchholz, A., Gorls, H., ve Plass, W., 2015, Vanadium(V) Complex with Schiff-Base Ligand Containing a Flexible Amino Side Chain: Synthesis, Structure and Reactivity, *J. Inorg. Biochem.*, 147, 193-203.
- [61]. Zülfikaroğlu, A., 2020, The synthesis, experimental and theoretical characterization of a Pd (II) complex from diacetyl monoxime isobutyrohydrazone, *J. Mol. Struct.*, 1209, 127950.
- [62]. Nájera, C., Gil-Moltó, J., Karlström, S., 2004, Suzuki-Miyaura and related cross-couplings in aqueous solvents catalyzed by di(2-pyridyl)methylamine-palladium dichloride complexes, *Adv. Synth. Catal.*, 346, 1798–1811.
- [63]. Zoubi, W.A., ve Ko, Y.G., 2017, Schiff base complexes and their versatile applications as catalysts in oxidation of organic compounds part I, *Appl. Organomet. Chem.*, 31, 1–12.
- [64]. Sutar, A.K., Gupta, K.C., 2008, Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 252, 1420–1450.
- [65]. Burke, J.E., Khoury, E.A., Koskay, G.J., LeWarne, C.J., Reeson, E.A., Sandquist, K.L., Oshin, K.D., Zeller, M., 2019, Using transition-metal complexes as catalysts for radical addition reactions: a laboratory experiment demonstrating the important role of catalysts in an organic transformation reaction, *J. Chem. Educ.*, 96, 1236–1244.
- [66]. Omondi, R.O., Bellam, R., Ojwach, S.O., Jaganyi, D., Fatokun, A.A., 2020, Pd (II) complexes of tridentate bis(benzazole) ligands: structural, substitution kinetics, DNA interactions and cytotoxicity studies, *J. Inorg. Biochem.*, 210, 111156.
- [67]. Manna, C.K., Naskar, R., Bera, B., Das, A., Mondal, T.K., 2021, A new Pd (II) phosphino complex with ONS donor Schiff base ligand: synthesis, characterization and catalytic activity towards Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction, *J. Mol. Struct.*, 1237, 130322.
- [68]. Anu, D., Naveen, P., Devendhiran, T., Shyamsivappan, S., Kumarasamy, K., Lin, M.C., Frampton, C.S., Kaveri, M.V., 2021, Synthesis, spectral characterization, X-ray crystallography and biological evaluations of Pd (II) complexes containing 4(N)-substituted thiosemicarbazone, *J. Coord. Chem.*, 74, 3153–3169.

- [69] Turan, N., Buldurun, K., Bursal, E., Mahmoudi, G., 2022, Pd (II)-Schiff base complexes: Synthesis, characterization, Suzuki–Miyaura and Mizoroki–Heck cross-coupling reactions, enzyme inhibition and antioxidant activities, *Journal of Organometallic Chemistry*, Volumes 970–971, 122370.
- [70] Radha, S., Chitra, S., Jonekirubavathi, M., Prabakaran, M., 2020, Transition metal complexes of novel binuclear Schiff base derived from 3,3'-diaminobenzidine: synthesis, characterization, thermal behavior, DFT, antimicrobial and molecular docking studies, *Journal of Coordination Chemistry*, 73, 1009–1027.
- [71] Bakır, T.K., Lawag, J.B., 2020, Preparation, characterization, antioxidant properties of novel Schiff bases including 5-chloroisatin-thiocarbohydrazone, *Res Chem Intermed*, 46, 1–17.
- [72] Devi, J., Yadav, M., Kumar, D., Poornachandra, Y., Jindal, D.K., 2019, Synthesis, spectroscopic characterization, biological screening and in vitro cytotoxic studies of 4-methyl-3-thiosemicarbazone derived Schiff bases and their Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) complexes, *Appl Organometal Chem*, s.1–23.
- [73] Hoque, F., Chakraborty, S., Islam, M.S., 2020, Synthesize and Characterization of N-Benzalcefuroxime Which is Derived from a β -Lactam antibiotic Cefuroxime with the Screening of Antimicrobial, Anti-Inflammatory and Anti-Diabetic Potentials, *Chronicles of Pharmaceutical Science*, 5 (1), 52–58.
- [74] Buldurun, K., Turan, N., Savcı, A., Çolak, N., 2019, Synthesis, structural characterization and biological activities of metal (II) complexes with Schiff bases derived from 5-bromosalicylaldehyde: Ru (II) complexes transfer hydrogenation, *Journal of Saudi Chemical Society*, 23, 205–214.
- [75] Patel, N., Prajapati, A.K., Jadeja, R.N., 2020, Dioxidovanadium(V) complexes of a tridentate ONO Schiff base ligand: Structural characterization, quantum chemical calculations and in-vitro antidiabetic activity, *Polyhedron*, 180, 1–10.
- [76] EL-Gammal, O.A., Alshater, H., El-Boraey, H.A., 2019, Schiff base metal complexes of 4-methyl-1H-indol-3-carbaldehyde derivative as a series of potential antioxidants and antimicrobial: Synthesis, spectroscopic characterization and 3D molecular modeling, *Journal of Molecular Structure*, 1195, 220-230.

- [77] Anita, Ghanghas, P., Poonia, K., 2024, Synthesis, characterization and biological activities of novel Schiff base ligand and its Co (II) and Mn (II) complexes, *Results in Chemistry*, 7, 101221.
- [78] Soroceanu, A., Bargan, A., 2022, Advanced and Biomedical Applications of Schiff-Base Ligands and Their Metal Complexes: A Review, *Crystals*, 12, 1436.
- [79] Taha, M., Rahim, F., Zaman, K., Anouar, E.H., Uddin, N., Navaz, F., Sajid, M., Han, K.M., Şah, A.A., Wadood, A., ve ark., 2023, Synthesis, in vitro biological screening and docking study of benzo[d]oxazole bis Schiff base derivatives as a potent anti-Alzheimer agent, *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 41 (5), 1649-1664.
- [80] Afzal, H.R., Khan, N.U.H., Sultana, K., Mobashar, A., Lareb, A., Han, A., Mart'ı, A., Afzaal, H., Han, M.T., Rizwan, M., ve ark., 2021, Schiff Bases of Pioglitazone Provide Better Antidiabetic and Potent Antioxidant Effect in a Streptozotocin-Nicotinamide-Induced Diabetic Rodent Model, *ACS Omega*, 6, 4470–4479.
- [81] Davud, S., Thiab, S., Jazzazi, T.M.A., Alshboul, T.M.A., Ullah, S., 2022, Evaluation and molecular modelling of bis-Schiff base derivatives as potential leads for management of diabetes mellitus, *Acta Pharmaceutica*, 72 (3), 449–458.
- [82] Bottcher, A., Takeuchi, T., Simon, M.I., Meade, T.J., Gray, H.B., 1995, Irreversible enzymatic inhibition by cobalt chelate complexes, *J. Inorg. Biochem.*, 59, 221.
- [83] Abdel-Rahman, L.H., Adam, M.S.S., Abu-Dief, A.M., Moustafa, H., Basha, M.T., Aboraia, A.S., Al-Farhan, B.S., 2018, Synthesis, theoretical investigations, biocidal screening, DNA binding, in vitro cytotoxicity and molecular docking of novel Cu (II), Pd (II) and Ag (I) complexes of chlorobenzylidene Schiff base: Promising antibiotic and anticancer agents, *Appl Organometal Chem*, 32, e4527.
- [84] Munteanu, C.R., Suntharalingam, K., 2015, Antikanser ajanları olarak kobalt komplekslerindeki ilerlemeler, *Dalton Trans.*, 44, 13796–13808.
- [85] Zehiroglu, C., Ozturk Sarikaya, S.B., 2019, The importance of antioxidants and place in today's scientific and technological studies, *Journal of Food Science and Technology*, 56, 4757-4774.

- [86] Rao, D.P., 2019, A review on versatile applications of noval schiff bases and their metal complexes, *Letters in Applied NanoBioScience*, 8, 675–681.
- [87] Salem, H.F., Alzletni, H.A., El-ajaily, M.M., Eghreibeel, H.M., 2019, Antimicrobial Activity and Antioxidant Studies of (Z)-2-(2-Methoxybenzylideneamino)-3-Methylbutanoic Acid with Mixed Ligand Chelates, *A. S. Microbiology*, 2, 7–12.
- [88] Shah, S.S., Shah, D., Khan, I., Ahmad, S., Ali, U., Rahman, A., 2020, Synthesis and Antioxidant Activities of Schiff Bases and Their Complexes: An Updated Review, *Review Volume 10, Issue 6*, 6936–6963.
- [89] Rogers, K.S., Clayton, C.C., 1972, Effects of pH on fluorescence original research article, *Anal. Biochem.*, 48 (1), 1-316.
- [90] Wilson, B., Jones, P.G., 1951, N-(N-phenylacetyl- α -DL-glutamyl)-D-penicillamine, *J. Chem. Soc.*, 1143-1145.
- [91] Elderfield, R.C., 1957, Heterocyclic Compounds, *John Wiley & Sons, Inc., New York*, Vol 5, ISBN: 5706181.
- [92] Green, H., Day, A.R., 1942, The tautomeric character of the imidazole ring, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (5), 1167–1173.
- [93] Robinowitz, J.L., Wagner, E.R., 1951, Reaction of tautomerism in the amidine system by hydrogen bonding the case of 4(7)-nitrobenzimidazole, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (7), 3030-3037.
- [94] Ficken, G.E., Fry, D.J., 1963, The nitration of 5-nitro- and 2-methyl-5-nitrobenzimidazoles, *J. Org. Chem.*, 28, 736-738.
- [95] Hobrecker, F.B., 1872, Ueber Reductionsprodukte der Nitracetamidverbindungen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 5, 920-926.
- [96] Nguyen Thi Chung, Vo Cong Dung, Dau Xuan Duc, 2023, Recent achievements in the synthesis of benzimidazole derivatives, *RSC Adv.*, 13, 32734.
- [97] Kerimov, İ., 2011, *Bazı yeni oksadiazol- benzimidazol türevlerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve antioksidan aktivitelerinin değerlendirilmesi*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü.

- [98] Karaaslan, Ç., 2014, *Bazı yeni mono ve dikatyonik benzimidazol karboksamidin türevlerinin sentezi yapılarının aydınlatılması ve antimikrobiyal, antikanser etkilerinin incelenmesi*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü.
- [99] Rathod, C.P., Rajurkar, R.M., Thonte, S.S., 2013, *Hint Am. J. Pharm. Res.*, 3 (2), 2323-2329.
- [100] Vasantha, K., Basavarajaswamy, G., Rai, M.V., Boja, P., Pai, V.R., Shruthi, N., Bhat, M., 2015, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 25, 1420–1426.
- [101] Vilasrao, J.K., Manish, B.S., Deepali, M.J., Priyanka, S.G., Priyanka, L.G., 2012, Synthesis and anthelmintic activity of novel benzimidazole derivatives, *Int. J. Res. Pharm Chem.*, 2, 105–112.
- [102] Sellar, R.J., De Caestecker, J.S., Heading, R.C., 1987, Barium radiology: A sensitive test for gastro-esophageal reflux, *Clin Radiol*, 38, 303.
- [103] Osborne, D.R.D., 1969, Antibacterial Anilinobenzimidazoles, *Brit. Patent 1,171,904*, Ref. Heterocyclic Compounds, 72, 31797-1970.
- [104] Clinical and Laboratory Standards Institute, 2023, *Performance standards for antimicrobial susceptibility testing*, informational supplement M100-S33, CLSI.
- [105] Clinical and Laboratory Standards Institute, 2008, *Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility Testing of Yeasts; Approved Standard-Third Edition*, CLSI.
- [106] Geary, W., 1971, *J. Coord. Chem. Rev.*, 7, 81–122.
- [107] Amer, S., El-Wakiel, N., El-Ghamry, H., 2013, *J. Mol. Struct.*, 1049, 326–335.
- [108] Mantoo, I. A., Bashir, M., Yousuf, I., 2023, *Inorg. Chem. Commun.*, 157, Article ID 111384.
- [109] Ridley, H.F., Spickett, G.W., Timmis, G.M., 1965, A new synthesis of benzimidazoles and aza-analogs, *J. Het. Chem.*, 2(4), 453-456.

- [110] Karimi-Jaberi, Z., Amir, M., 2012, An efficient and inexpensive synthesis of 2-substituted benzimidazoles in water using boric acid at room temperature, *E-Journal of Chemistry*, 9(1), 167-171, DOI: [10.1155/2012/793978](https://doi.org/10.1155/2012/793978).
- [111] Ürgüt, O. S., Tavman, A., Gürgan Eser, M., 2022, Synthesis, Characterization and Antibacterial Activities of Ferrocene Ligands and Their Binuclear Complexes, *Chem. J. Mold.*, 17(2), 73-83.
- [112] Fukushima, K., Takahashi, T., Takaguchi, M., Ueyama, H., Ito, S., Kurebayashi, Y., Kawanishi, T., McKimm-Breschkin, J. L., Takimoto, T., Minami, A., Suzuki, T., 2011, Plaque formation assay for human parainfluenza virus type 1, *Biol. Pharm. Bull.*, 34, 996-1000.
- [113] Geary, W., 1971, *J. Coord. Chem. Rev.*, 7, 81–122.
- [114] Amer, S., El-Wakiel, N., El-Ghamry, H., 2013, *J. Mol. Struct.*, 1049, 326–335.
- [115] Mantoo, I. A., Bashir, M., Yousuf, I., 2023, *Inorg. Chem. Commun.*, 157, Article ID 111384.
- [116] Carabineiro, S. A., Silva, L. C., Gomes, P. T., Pereira, L. C. J., Veiros, L. F., Pascu, S. I., Duarte, M. T., Namorado, S., Henriques, R. T., 2007, *Inorg. Chem.*, 46(17), 6880–6890.
- [117] Lomjansky, D., Rajnak, C., Titis, J., Monco, J., Smolko, L., Boca, R., 2018, *Inorg. Chim. Acta*, 483, 352–358; Starikov, A. G., Minyaev, R. M., Minkin, V. I., 2008, *Chem. Phys. Lett.*, 459, 27–32; Bridgeman, A. J., 2008, *Dalton Trans.*, 2008, 1989–1992.
- [118] Abo-Aly, M. M., Salem, A. M., Sayed, M. A., Abdel Aziz, A. A., 2015, *Spectrochim. Acta A*, 136, 993–1000.
- [119] Alterhoni, E., Tavman, A., Gürbüz, D., Hacıoğlu, M., Çınarlı, A., Şahin, O., Birteksöz Tan, A. S., 2020, *ChemistrySelect*, 5, 9730–9735.
- [120] Alterhoni, E., Tavman, A., Hacıoğlu, M., Şahin, O., Birteksöz Tan, A. S., 2021, *J. Mol. Struct.*, 1229, Article ID 129498.
- [121] Guan, Q., Shi, P., Shen, J. B., Xian, H. D., Zhao, G. L., 2013, *J. Chem. Res.*, 37(3), 131–135.

- [122] Tavman, A., Agh-Atabay, N. M., Güner, S., Gücin, F., Dülger, B., 2007, *Transit. Met. Chem.*, 32, 172–179.
- [123] Kanamori, D., Yamada, Y., Onoda, A., Okamura, T. A., Adachi, S., Yamamoto, H., Ueyama, N., 2005, *Inorg. Chim. Acta*, 358, 331–338.
- [124] Abbas, O., Compère, G., Larondelle, Y., Pompeu, D., Rogez, H., Baeten, V., 2017, *Vibrational Spectroscopy*, 92, 111-118.
- [125] Kaya, Y., Mutlu, H., Irez, G., 2010, *Gazi Univ. J. Sci.*, 23(1), 13–18.
- [126] Mautner, F. A., Fischer, R. C., Torvisco, A., Henary, M. M., Louka, F. R., Massoud, S. S., Salem, N. M., 2020, *Molecules*, 25(15), Article ID 3376.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

Dildora Paradaeva

ORJİNALLİK RAPORU

% **20**

BENZERLİK ENDEKSİ

% **17**

İNTERNET KAYNAKLARI

% **13**

YAYINLAR

% **4**

ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1

revroum.lew.ro
İnternet Kaynağı

% **6**

2

jjc.yu.edu.jo
İnternet Kaynağı

% **3**

3

acikbilim.yok.gov.tr
İnternet Kaynağı

% **3**

4

Submitted to The Scientific & Technological
Research Council of Turkey (TUBITAK)
Öğrenci Ödevi

% **1**

5

Elham Alterhoni, Aydin Tavman, Mayram
Hacioglu, Onur Şahin, A. Seher Birteksöz Tan.
"Synthesis, Structural Characterization and
Antimicrobial Activity of Schiff bases and
Benzimidazole Derivatives and Their
Complexes with CoCl₂, PdCl₂, CuCl₂ and
ZnCl₂", Journal of Molecular Structure, 2020
Yayın

<% **1**

6

Submitted to Higher Education Commission
Pakistan
Öğrenci Ödevi

<% **1**