



T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



KİMYA ANABİLİM DALI

**HİDRAZON SCHİFF BAZLARININ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

DOKTORA TEZİ

**Nuray ŞENYÜZ ÖZTÜRK
(08210525)**

Tezin Savunma Tarihi : 10.10.2014

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hümeyra BATI

Bu Doktora Tez Çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi F-025' nolu Proje ile Desteklenmiştir.

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Nuray ŞENYÜZ ÖZTÜRK Tarafından Hazırlanan

**HİDRAZON SCHIFF BAZLARININ METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

**başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 10/10/2014 tarihinde yapılan sınav ile
DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.**

Başkan : Prof. Dr. Nezihe ÇALIŞKAN

Gazi Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ömer ANDAÇ

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Prof. Dr. Zerrin HEREN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Prof. Dr. Hümeysra BATI

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Doç. Dr. Murat TAŞ

Giresun Üniversitesi

..../..../...2014

Prof. Dr. Hüseyin DEMİR

Enstitü Müdürü

Babacığıma,

ÖNSÖZ

Lisansüstü çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, bilimsel çalışma azim ve kararlılığını öğreten, tezimin her aşamasında katkılarını esirgemeyen, daima yakın ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hümeysra Batı'ya şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım süresince, beni engin bilgi ve tecrübeleriyle yönlendiren, tezimin bu aşamaya gelmesinde büyük emekleri olan Sayın Prof. Dr. Ömer Andaç ve Sayın Prof. Dr. Nezihe Çalışkan'a, gösterdikleri ilgi ve anlayış için en içten dileklerle teşekkür ederim.

Kristal verilerini toplayarak kristal yapıların aydınlatılmasında emeği geçen Sayın Doç. Dr. Murat Taş'a teşekkürlerimi sunarım.

Komplekslerin termik analizlerinin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ahmet Karadağ'a çok teşekkür ederim.

Antimikrobiyal çalışmaları yapan ve değerlendiren Sayın Doç. Dr. Kamil Işık ve doktora öğrencisi Fadime Özdemir Koçak'a teşekkür ederim.

DNA etkileşimi çalışmalarını yapan ve değerlendiren Sayın Prof. Dr. Leyla Açıık'a çok teşekkür ederim.

X-ışını tek kristal çalışmalarında yardımlarını ve desteğini gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Çiğdem Yüksektepe Atal'a, Dr. Feyizan Güntepe'ye, çalışmalarım süresince yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen yakın arkadaşlarım Arş. Gör. Gülnur Erdoğmuş, Arş. Gör. Sema Öztürk, Yrd. Doç. Dr. Ayşin Zülfikaroğlu ve doktora öğrencisi Murat Çınarlı'ya sonsuz teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitimim boyunca her zaman desteklerini ve dualarını hissettiğim, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen annem Sevim, kardeşlerim Anıl, Tülay ve Sema Şenyüz'e ve sevgili eşim Şaban Öztürk'e ne kadar teşekkür etsem azdır.

Bu çalışmaya F-025 nolu proje ile destek veren 19 Mayıs Üniversitesi Araştırma Fonuna da ayrıca teşekkür ederim.

Eylül 2014

Nuray Şenyüz Öztürk

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xv
KISALTMALAR	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. SCHİFF BAZLARI VE ÖZELLİKLERİ	3
2.1 Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması	5
2.2 Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi	7
2.3 Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı	8
2.4 o-Hidroksi Schiff Bazlarında Tautomeri.....	9
2.5 Schiff Bazlarının Koordinasyon Özellikleri.....	11
2.6 Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri.....	12
2.6.1 Aldehit ve ketonların primer aminlerle tepkimesinden.....	13
2.6.2 Aminlerin yükseltgenmesinden.....	13
2.6.3 Aldehit ve ketonların amonyak ile tepkimesinden.....	14
2.6.4 Fenollerin ve fenol eterlerin nitrillerle tepkimesinden.....	14
2.6.5 Metal amitlerin tepkimesinden.....	14
2.6.6 Karbon azot bileşiklerinin indirgenmesinden	15
2.6.7 Orgonometalik bileşiklerin nitrillerle tepkimesinden	16
2.6.8 Orgonometalik bileşikler ile C=N bağlı bileşiklerin tepkimesinden	16
2.7 Schiff Bazlarının Tepkimeleri	17
2.7.1 İndirgenme tepkimeleri	17
2.7.2 Siklo katılma tepkimesi.....	17
2.7.3 H ₂ S ile tepkimesi.....	17
2.7.4 Halka kapanma tepkimesi	17
2.7.5 HCN ile tepkimesi.....	18
2.7.6 Polimerleşme tepkimesi	18
2.7.7 Orgonometalik bileşiklerle tepkimesi	18
2.7.8 Çinko ve haloesterlerle tepkime.....	18
2.7.9 Fosforanlarla tepkimesi.....	19
2.7.10 Alkollerle tepkimesi	19
2.7.11 Kenetlenme tepkimeleri	19
2.7.12 Diazometanla tepkimesi	20

2.7.13 Tuz oluşumu.....	20
2.7.14 Aminlerin katılması.....	21
2.7.15 Alkolizasyon.....	21
2.7.16 Alkilizasyon ve açilizasyon.....	21
2.7.17 Yükseltgenme.....	22
2.7.18 Halojenleştirilmesi	22
2.7.19 Hidroliz.....	23
2.8 Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri	24
2.8.1 UV-Vis. spektrumları.....	24
2.8.2 Infrared (IR) spektrumları	24
2.8.3 NMR spektrumları.....	25
2.9 Schiff Bazlarının Kullanım Alanları	26
2.10 Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi.....	27
2.11 Schiff Bazı Metal Kompleksleri	28
2.11.1 Metal komplekslerinin özellikleri ve sentezi	28
2.11.2 Metal komplekslerinin kullanım alanları	29
3. SÜLFONİL HİDRAZONLAR.....	33
3.1 Sülfonilhidrazonların Oluşumu	33
3.2 Sülfonilhidrazonların Özellikleri ve Metal Kompleksleri.....	34
4. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	41
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	41
4.2 Kullanılan Biyolojik Materyaller	41
4.3 Kullanılan Cihazlar.....	42
4.4 Deneysel Çalışmalar	43
4.4.1 Ligandların sentezi	43
4.4.2 Komplekslerin sentezi	44
4.4.2.1 $L^{1-2}H_2$ ligandlarının metal komplekslerinin sentezi	44
4.4.2.2 L^3H_2 ligandının metal komplekslerinin sentezi.....	45
4.4.3 DNA çalışmaları.....	45
4.4.4 Antimikrobiyal çalışmalar.....	46
5. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	49
5.1 N'-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-4-metilbensülfonhidrazit (L^1H_2) Ligandı ve Metal Kompleksleri.....	49
5.1.1 N'-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-4-metilbensülfonhidrazit (L^1H_2) ligandı.....	49
5.1.1.1 Elementel analiz	49
5.1.1.2 IR çalışması	49
5.1.1.3 UV-Vis. çalışması	50
5.1.1.4 1H -NMR çalışması.....	51
5.1.2 L^1H_2 ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve $UO_2(VI)$ kompleksleri.....	51
5.1.2.1 Elementel analiz	51
5.1.2.2 Manyetik duyarlılık çalışmaları	52
5.1.2.3 IR çalışmaları	52
5.1.2.4 UV-Vis. çalışmaları.....	56
5.1.2.5 Termal analiz çalışmaları	57
5.1.2.6 Kristal çalışmaları	59
5.2 N'-(3-etoksi-2-hidroksibenziliden)-4-metilbensülfonhidrazit (L^2H_2) Ligandı ve Metal Kompleksleri	71

5.2.1 N'-(3-etoksi-2-hidroksibenziliden)-4-metilbenzensülfonhidrazit (L ² H ₂) ligandı.....	71
5.2.1.1 Elementel analiz	72
5.2.1.2 IR çalışması	72
5.2.1.3 UV-Vis. çalışması	73
5.2.1.4 ¹ H-NMR çalışması	73
5.2.1.5 X-Işınları tek kristal yapı analizi	74
5.2.2 L ² H ₂ ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri	77
5.2.2.1 Elementel analiz	77
5.2.2.2 Manyetik duyarlılık çalışmaları	77
5.2.2.3 IR çalışmaları	78
5.2.2.4 UV-Vis. çalışmaları.....	80
5.2.2.5 Termal analiz çalışmaları	81
5.2.2.6 L ² H ₂ ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapısı	83
5.3 N'-(2,3-dihidroksibenziliden)-4-metilbenzensülfonhidrazit (L ³ H ₂) Ligandı ve Metal Kompleksleri.....	85
5.3.1 N'-(2,3-dihidroksibenziliden)-4-metilbenzensülfonhidrazit (L ³ H ₂) ligandı	85
5.3.1.1 Elementel analiz	85
5.3.1.2 IR çalışması	85
5.3.1.3 UV-Vis. çalışması	86
5.3.1.4 ¹ H-NMR çalışması	86
5.3.1.5 X-Işınları tek kristal yapı analizi.....	87
5.3.2 L ³ H ₂ ligandının Cu(II) kompleksi	90
5.3.2.1 Elementel analiz	90
5.3.2.2 Manyetik duyarlılık çalışması	91
5.3.2.3 IR çalışması	91
5.3.2.4 UV-Vis. çalışması	92
5.3.2.5 Termal analiz çalışması.....	93
5.3.2.6 L ³ H ₂ ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı	94
5.4 Ligant ve Komplekslerin Biyolojik Aktivitelerinin Değerlendirilmesi	94
5.4.1 L ¹ H ₂ ligandı ve komplekslerinin antimikrobiyal özellikleri ve DNA etkileşimleri.....	94
5.4.2 L ² H ₂ ligandı ve komplekslerinin antimikrobiyal özellikleri	96
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	103
KAYNAKLAR	107
ÖZGEÇMİŞ.....	115

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Bazı fonksiyonel grupların titreşim frekansları.	25
Çizelge 4.1. Elde edilen ligandlar ve adlandırılmaları.	44
Çizelge 5.1. L^1H_2 ligandının fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları.	49
Çizelge 5.2. L^1H_2 ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II), $UO_2(VI)$ komplekslerinin fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları.	52
Çizelge 5.3. L^1H_2 ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve $UO_2(VI)$ komplekslerinin manyetik moment değerleri.	52
Çizelge 5.4. L^1H_2 ligandının ve metal komplekslerinin IR spektral verileri.	53
Çizelge 5.5. $[Ni(L^1)_2]$ kompleksinin kristal verileri.	60
Çizelge 5.6. $[Ni(L^1)_2]$ kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları.	62
Çizelge 5.7. $[Ni(L^1)_2]$ kompleksindeki H bağı ve uzunlukları.	62
Çizelge 5.8. $[Cu(L^1)_2]$ kompleksinin kristal verileri.	63
Çizelge 5.9. $[Cu(L^1)_2]$ kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları.	66
Çizelge 5.10. $[Cu(L^1)_2]$ kompleksindeki H bağı ve uzunlukları.	66
Çizelge 5.11. $[(UO_2)(L^1)_2]$ kompleksinin kristal verileri.	67
Çizelge 5.12. $[(UO_2)(L^1)_2]$ kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları.	70
Çizelge 5.13. $[(UO_2)(L^1)_2]$ kompleksindeki H bağı ve uzunlukları.	70
Çizelge 5.14. L^2H_2 ligandının fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları.	72
Çizelge 5.15. L^2H_2 ligandının kristal verileri.	75
Çizelge 5.16. L^2H_2 ligandının seçilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları.	76
Çizelge 5.17. L^2H_2 ligandındaki H bağı ve uzunlukları.	77
Çizelge 5.18. L^2H_2 ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerinin fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları.	77
Çizelge 5.19. L^2H_2 ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin manyetik moment değerleri.	78
Çizelge 5.20. L^2H_2 ligandının ve metal komplekslerinin IR spektral verileri.	78
Çizelge 5.21. L^3H_2 ligandının fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları.	85
Çizelge 5.22. L^3H_2 ligandının kristal verileri.	88
Çizelge 5.23. L^3H_2 ligandının seçilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları.	90
Çizelge 5.24. L^3H_2 ligandındaki H bağı ve uzunlukları.	90
Çizelge 5.25. L^3H_2 ligandının Cu(II) kompleksinin fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları.	91
Çizelge 5.26. L^3H_2 ligandının Cu(II) kompleksinin manyetik moment değerleri.	91
Çizelge 5.27. L^3H_2 ligandının ve Cu(II) kompleksinin IR titreşim değerleri.	91
Çizelge 5.28. L^2H_2 , Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin Gram + ve Gram – bakteriler ile funguslar için MIC ve MBC değerleri.	99
Çizelge 5.29. L^2H_2 ligandı ve Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerinin patojenlerde oluşturduğu inhibisyon zon çapları.	101

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Asidik ortamda elektrofilik gücün artışı, nükleofilik gücün azalışı.	6
Şekil 2.2. Bazik ortamda elektrofilik gücün azalışı, nükleofilik gücün artışı.	6
Şekil 2.3. İmin oluşumuna ait tepkime mekanizması.	7
Şekil 2.4. Schiff bazı oluşumunda aldehit miktarının ürüne etkisi.	7
Şekil 2.5. Schiff bazlarının isimlendirilmesi.	8
Şekil 2.6. Schiff bazı örnekleri.	8
Şekil 2.7. Salisilaldimin Schiff bazında H bağı.	8
Şekil 2.8. Fenol imin keto amin tautomerisi.	9
Şekil 2.9. Crown eter içeren ve o-OH grubuna sahip Schiff bazlarında fenol- imin keto-amin tautomerisi.	10
Şekil 2.10. Schiff bazlarının metal iyonlarına bağlanma şekilleri.	12
Şekil 2.11. Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazı.	13
Şekil 2.12. Transaminasyon tepkimesi.	27
Şekil 2.13. Pridoksal (B ₆ vitamini).	27
Şekil 2.14. Salofen ligandı ve Fe-salofen kompleksi.	30
Şekil 2.15. SP ligandı ve Fe-SP kompleksinin kanser hücreleri üzerine etkisi.	31
Şekil 3.1. Sülfonil hidrazitlerin sentezi.	33
Şekil 3.2. Sülfonil hidrazonların (tosilhidrazonların) genel görünümü.	33
Şekil 3.3. Sülfonil hidrazonların oluşum mekanizması.	34
Şekil 3.4. Bir iminin hidrolizi.	34
Şekil 3.5. Süstitüe hidrazonun protonasyona direnci.	35
Şekil 3.6. Sülfonilhidrazonların bozunmaları.	35
Şekil 3.7. Sülfonilhidrazon bileşiğinin SeO ₂ ortamında halkalaşması.	35
Şekil 3.8. Bazı sülfonilhidrazonlar.	36
Şekil 3.9. Sülfonilhidrazon bileşiğinin Fe katalizörlüğünde bozunması.	36
Şekil 3.10. (E)-2-((2-tosilhidrazon)metil)piridin-1-oksit ve türevleri.	37
Şekil 3.11. Diasetil tenuazonik asit p-toluensulfonilhidrazon.	37
Şekil 3.12. Cloretazine.	38
Şekil 3.13. Ligandların yapısı.	38
Şekil 3.14. Salisilaldehit-Ni(II) komplekslerinin yapısı.	38
Şekil 3.15. Naftaldehit-Ni(II) komplekslerinin yapısı.	39
Şekil 3.16. (a) ligandın yapısı (b) heterodinükleer kompleksinin yapısı.	39
Şekil 3.17. Heterodinükleer Ti(IV)/K kompleksinin yapısı (1).	40
Şekil 3.18. Heterodinükleer Ti(IV)/K kompleksinin yapısı (2).	40
Şekil 4.1. L ¹⁻³ H ₂ ligandlarının genel sentezi.	44
Şekil 5.1. L ¹ H ₂ ligandının IR spektrumu.	50
Şekil 5.2. L ¹ H ₂ ligandının UV-Vis. spektrumu.	50
Şekil 5.3. L ¹ H ₂ ligandının ¹ H-NMR spektrumu.	51
Şekil 5.4. [Co(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin IR spektrumu.	54
Şekil 5.5. [Ni(L ¹) ₂] kompleksinin IR spektrumu.	54
Şekil 5.6. [Cu(L ¹) ₂] kompleksinin IR spektrumu.	55
Şekil 5.7. [(UO ₂)(L ¹) ₂] kompleksinin IR spektrumu.	55

Şekil 5.8. [L ¹ H ₂] ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve UO ₂ (VI) komplekslerinin UV-Vis. spektrumu.	56
Şekil 5.9. [Co(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri.	57
Şekil 5.10. [Ni(L ¹) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri.	58
Şekil 5.11. [Cu(L ¹) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri.	58
Şekil 5.12. [(UO ₂)(L ¹) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri.	59
Şekil 5.13. [Ni(L ¹) ₂] kompleksinin molekül yapısı.	61
Şekil 5.14. [Ni(L ¹) ₂] kompleksinin H bağları ve CH...π etkileşimleri.	61
Şekil 5.15. [Cu(L ¹) ₂] kompleksinin molekül yapısı.	64
Şekil 5.16. [Cu(L ¹) ₂] kompleksinin H bağları ve CH...π etkileşimleri.	65
Şekil 5.17. [Cu(L ¹) ₂] kompleksinin birim hücre yapısı.	65
Şekil 5.18. [(UO ₂)(L ¹) ₂] kompleksinin molekül yapısı.	68
Şekil 5.19. [(UO ₂)(L ¹) ₂] kompleksinin moleküller arası H bağlarıyla oluşturduğu birim hücredeki görünümü.	69
Şekil 5.20. [(UO ₂)(L ¹) ₂] kompleksinin birim hücredeki diğer görünümü.	69
Şekil 5.21. [Co(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin önerilen yapısı.	71
Şekil 5.22. L ² H ₂ ligandının IR spektrumu.	72
Şekil 5.23. L ² H ₂ ligandının UV-Vis. spektrumu.	73
Şekil 5.24. L ² H ₂ ligandının ¹ H-NMR spektrumu.	73
Şekil 5.25. L ² H ₂ ligandının molekül yapısı.	74
Şekil 5.26. L ² H ₂ ligandının H bağı etkileşimleri ve birim hücre yapısı.	76
Şekil 5.27. [Co(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin IR spektrumu.	79
Şekil 5.28. [Ni(L ²) ₂] kompleksinin IR spektrumu.	80
Şekil 5.29. [Cu(L ²) ₂] kompleksinin IR spektrumu.	80
Şekil 5.30. [L ² H ₂] ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin UV-Vis. spektrumu.	81
Şekil 5.31. [Co(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri.	82
Şekil 5.32. [Ni(L ²) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri.	82
Şekil 5.33. [Cu(L ²) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri.	83
Şekil 5.34. [Ni(L ²) ₂] ve [Cu(L ²) ₂] komplekslerinin önerilen yapısı.	84
Şekil 5.35. [Co(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin önerilen yapısı.	84
Şekil 5.36. L ³ H ₂ ligandının IR spektrumu.	85
Şekil 5.37. L ³ H ₂ ligandının UV-Vis. spektrumu.	86
Şekil 5.38. L ³ H ₂ ligandının ¹ H-NMR spektrumu.	87
Şekil 5.39. L ³ H ₂ ligandının molekül yapısı.	87
Şekil 5.40. L ³ H ₂ ligandının H bağları ve CH...π etkileşimleri.	89
Şekil 5.41. L ³ H ₂ ligandının birim hücredeki görünümü.	89
Şekil 5.42. [Cu(L ³) ₂] kompleksinin IR spektrumu.	92
Şekil 5.43. [Cu(L ³) ₂] kompleksinin UV-Vis. spektrumu.	93
Şekil 5.44. [Cu(L ³) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri.	93
Şekil 5.45. [Cu(L ³) ₂] kompleksinin önerilen yapısı.	94
Şekil 5.46. [Cu(L ¹) ₂] ve [Co(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂] komplekslerinin pBR322 plazmit DNA üzerine etkisi.	95
Şekil 5.47. [L ¹ H ₂] ligandı ve [Ni(L ¹) ₂] kompleksinin pBR322 plazmit DNA üzerine etkisi.	96
Şekil 6.1. L ¹⁻³ H ₂ ligandlarının genel yapısı	103

KISALTMALAR

ϵ	: Molar Absorpsiyon Katsayısı
μ_s	: Spin Manyetik Moment
μ	: Deneysel Manyetik Moment
n	: Tek Elektron Sayısı
%T	: Yüzde Geçirgenlik
ABS	: Absorbans
TG	: Termogravimetri
DTA	: Diferansiyel Termik Analiz
DTG	: Diferansiyel Termogravimetri
BM	: Bohr Manyetonu
B.N	: Bozunma Noktası
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMSO(d ₆)	: Dötero Dimetilsülfoksit
EtOH	: Etil Alkol
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometre
IR	: Infrared Spektroskopisi
L ¹ H ₂	: [N'-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-4-metilbenzensülfonohidrazid]
L ² H ₂	: [N'-(3-etoksi-2-hidroksibenziliden)-4-metilbenzensülfonohidrazid]
L ³ H ₂	: [N'-(2,3-dihidroksibenziliden)-4-metilbenzen sülfonohidrazid]
EDTA	: Etilendiamin tetra asetik asit
TAE	: Tris Asetat

HİDRAZON SCHIFF BAZLARININ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

ÖZET

Bu çalışmada p-toluensülfonilhidrazitin, 3-metoksi salisilaldehit (o-vanilin), 2,3-dihidroksi benzaldehit ve 3-etoksi salisilaldehit ile tepkimesinden üç adet yeni sülfonilhidrazon Schiff baz ligandları ($L^{1-3}H_2$) ve bu ligandların Co(II), Ni(II), Cu(II) ve UO₂(VI) tuzları ile tepkimesinden metal kompleksleri sentezlendi.

Ligandların kimyasal yapıları elementel analiz, IR, UV-Vis., ¹H-NMR spektral verileri ile karakterize edildi. Komplekslerin kimyasal yapıları; elementel analiz, IR, UV-Vis. spektral verileri ve manyetik moment ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışıldı. Komplekslerin termal davranışları termik analiz teknikleri ile incelendi.

$L^{1,2}H_2$ ligandlarının Ni(II) ve Cu(II), kompleksleri için karedüzlem, Co(II) kompleksleri için oktahedral yapı önerildi. L^2H_2 ligandının UO₂(VI) iyonu ile yedi koordinasyonlu kompleks oluşturduğu belirlendi.

Tek kristali elde edilebilen $L^{2,3}H_2$ ligandlarının ve L^1H_2 ligandının Cu(II), Ni(II), UO₂(VI) komplekslerinin yapıları X-ışını tek kristal kırınım tekniği ile aydınlatıldı.

L^1H_2 ligandı ve bu ligandın Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin disk difüzyon yöntemiyle antimikrobiyal aktiviteleri ve agaroz jel elektroforez yöntemiyle plazmit DNA ile etkileşimleri incelendi. Ligant ve Co(II) kompleksinin E. coli bakterisine karşı zayıf aktivite gösterdiği, ligandın S. Aureus'a karşı etkili olduğu gözlemlendi.

L^2H_2 ligandı ve bu ligandın Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin antimikrobiyal özellikleri E. coli, S. aureus, P. aeruginosa ve B. subtilis bakterileri ile C. albicans, A. parasiticus klinik mantarları kullanılarak broth mikrodilüsyon ve disk difüzyon yöntemiyle belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Sülfonilhidrazit; Schiff Bazı; Sülfonil hidrazon; Hidrazon kompleksleri.

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL COMPLEXES OF SCHIFF BASES HYDRAZONE

SUMMARY

In this work, three new sulfonyl hydrazone Schiff Bases ($L^{1-3}H_2$) were synthesized by the reactions of p-toluene sulfonyl hydrazide with 3-methoxy salicylaldehyde (o-vanilline), 2,3-dihydroxy benzaldehyde and 3-ethoxy salicylaldehyde and metal complexes of these ligands have been prepared with Ni(II), Cu(II), Co(II) and $UO_2(VI)$ salts.

The ligands were characterized by elemental analysis, IR, UV-Vis. and 1H -NMR spectral data. Metal complexes were clarified by means of elemental analysis, IR and UV-Vis. spectral data and magnetic measurements. Thermal behaviours of complexes were determined thermal analysis techniques.

The proposed structures for complexes as follows: square planar for Ni(II) and Cu(II) complexes of $L^{1,2}H_2$ ligands, octahedral for Co(II) complex of the ligands. The coordination number was assumed seven for $UO_2(VI)$ complex of L^2H_2 ligand.

Crystal structures of $L^{2,3}H_2$ ligands and Cu(II), Ni(II), $UO_2(VI)$ complexes of L^1H_2 ligand were studied and their structure were investigated by X-ray single crystal method.

Antimicrobial activities of L^1H_2 ligands and this ligand's Cu(II), Ni(II) ve Co(II) complexes were investigated by disk diffusion method. The interactions of these substances with plasmid DNA were characterized using veagaroz gel electrophoresis method. It was observed that L^1H_2 ligands and Co(II) complex of this ligand exhibition weak antibacterial activity against E. coli bacteria. The ligand was found to be effective against S. aureus.

Antimicrobial properties of L^2H_2 ligands and Cu(II), Ni(II) ve Co(II) complexes of the ligand were determined using bacteria (E. coli, S. aureus, P. aeruginosa ve B. subtilis) and clinical fungi (C. albicans, A.parasiticus) by broth microdilution and disk diffusion method.

Key Words: Sulfonylhydrazide; Schiff Bases; Sulfonyl hydrazone; Hydrazone complexes.

1. GİRİŞ

Kimya alanındaki gelişmeler, kimyada Organik ve Anorganik gibi yeni alt dalların oluşmasını sağlamıştır [1]. Koordinasyon kimyası da bu iki anabilim dalının kaynaşması sonucu ortaya çıkan yeni bir bilim dalıdır. Temelleri A. Werner (1866-1919) tarafından ortaya atılan koordinasyon kimyası yüzyıla yakın bir tarihe sahiptir [2]. Koordinasyon kimyası, bir metal katyonunun organik veya anorganik iyonlarla verdiği kompleks yapılı, katılma ürünlerinin incelendiği genel bilim dalıdır. Bu kompleks yapıda metal katyonu merkezde kabul edilir ve etrafındaki diğer yüklü ya da yüksüz gruplar ligant olarak isimlendirilir [3,4].

Koordinasyon bileşikleri günümüzde birçok alanda özellikle katalizör ve biyokimyasal aktivitelerinin önemi açısından araştırılmaya devam edilmektedir [5]. Boyarmadde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun şekilde devam etmektedir [6].

Koordinasyon bileşiklerinin öneminin artması, önemli biyolojik sistemlerin birer koordinasyon bileşiği olmasıyla da ilgilidir. Yaşamın devamı için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti de akciğerlere taşıyan, kandaki hemoglobinin hemin prostetik grubu; demirin pirol sistemine bağlanarak oluşturduğu bir şelat bileşiğidir. Bitkilerin yeşil pigmenti olan ve fotosentez olayını katalizleyen klorofil de bir magnezyum pirol şelatıdır. Metal iyonlarının biyolojik yapıda pirol sistemleri ile meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörler yani enzimlerdir. Bu katalizörler bazen canlı için çok tehlikeli olabilecek olayları başlatırlar. Bu tepkimeler biyolojik yapıdaki hücre büyüme hızını değiştirerek günümüzde kanser olarak adlandırılan hastalıklara neden olurlar. Koordinasyon kimyası bu tür tepkimelere sebep olabilecek komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına ışık tutar [2].

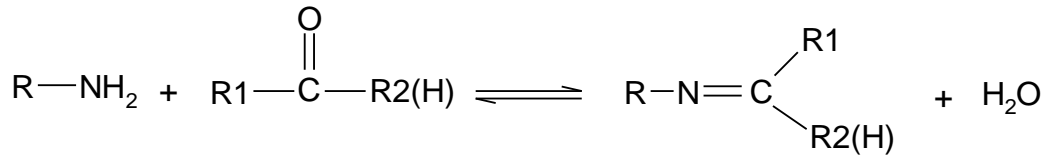
Farklı verici gruplara sahip Schiff bazları anorganik, organik ve analitik kimyada büyük öneme sahiptir. İnce film, redoks aktif bileşik sentezi, endüstriyel ve biyokimyasal tepkimelerdeki katalitik etkileri, lantanit komplekslerinin düşük toksik etki ve yüksek paramanyetik özelliğe sahip olması yanı sıra luminesans (parlaklık, ışıltama) özelliği göstermesi ve daha birçok alanda kullanılması nedeniyle yeni sentezlerin yapılması konusunda yoğun çalışmalar devam etmektedir [7,8].

Literatürde yer alan Schiff bazlarının çoğunun salisilaldehit ve türevlerinden yola çıkılarak hazırlandığı görülmektedir [9]. N,N'-disalisilidenetilendiamin (H₂L) gibi ligandların obezite ve hipertansiyon tedavisinde insilün artırıcı olarak görev yaptığı belirlenmiştir. [L(V^{IV}O)] komplekslerinin diyabetik farelerde insilün gibi hiperglisemiyi de ayarladığı ifade edilmektedir [10,11]. o-Vanilin gibi aromatik hidroksi aldehitler molekül yapılarında o-pozisyonunda bir hidroksil grubu bulundurduklarından kolaylıkla kararlı kompleksler oluşturmaktadır [12].

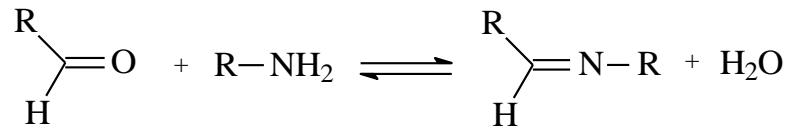
Hidrazonlar kimyasal özellikleri, koordinasyon yetenekleri ve farmakolojik uygulamaları sebebiyle organik, analitik, endüstriyel kimya ile tıp gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [13,14,15]. Karbonil bileşiklerinin belirlenmesinde kullanılan hidrazonlar [16], polimer endüstrisinde plastikleştirici madde ve polimerizasyon başlatıcısı olarak [17], elektronik özellikleri sebebiyle fotoiletkenlerde, fotokopi ve yazıcılarda [18], eser miktarda metal iyonlarının spektrofotometrik ve florometrik tayininde şelat oluşturucu ligant olarak kullanılmaktadır [19]. Hidrazonlar; herbisit (bitkileri yok edici), insektisit (böcek yok edici), rodentisit (kemirgenleri yok edici) ve bitkilerin büyümesini düzenleyici etkiler gösterirler [20]. Kanseri ve şizofreni gibi hastalıkların tedavisinde kullanılan ilaçların bileşiminde bulunan hidrazonlar ve kompleksleri antifungal, anti bakteriyel ve antiviral aktivite de sergilemektedir [21,13]. Sülfonil hidrazonlar tüberkiloz hastalığı ve S.Aureus, E.coli gibi bakterilere karşı aktiftirler [22].

2. SCHIFF BAZLARI VE ÖZELLİKLERİ

İlk olarak 1869 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazları primer aminlerin aldehit veya ketonlarla kondensasyon tepkimesi sonucu oluşur ve karbon-azot çift bağıyla (N=CH) tanımlanırlar [23]. İçinde azometin (-C=N-) grubu bulunan bu tür bileşiklerin koordinasyon kimyasında ligant olarak kullanılması ilk defa 1931 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [24].



Azometin grubundaki azot atomuna elektron verici bir alkil ya da aril grubu bağlandığında azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Azot atomunda -OH taşıyan oksimler, -NH taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil ya da aril süstitüenti taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok daha dayanıklıdır. Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondensasyonundan oluşan N-alkil veya N-aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazları, hidrolize karşı pek dayanıklı değildir. Özellikle düşük pH'larda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır [25].

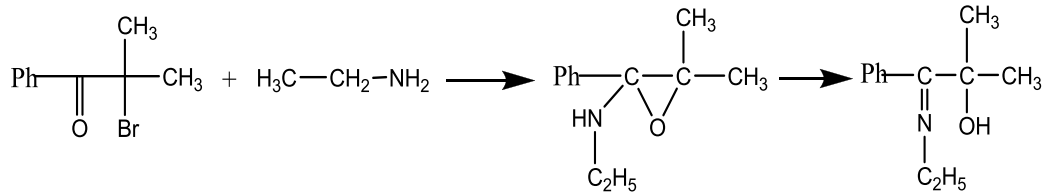


Tepkime iki yönlüdür ve denge genel olarak hissedilir bir hızla gerçekleşir. Tepkime azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle (hidroksilamin, semikarbazit, hidrazin vb.) yapıldığı takdirde tek yönlüdür. Bu durumda tepkime ürünü kolay ve hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle izole edilebilir. Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde daha çok susuz ortamda çalışılır. Tepkime sonucu meydana gelen su, azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır [25].

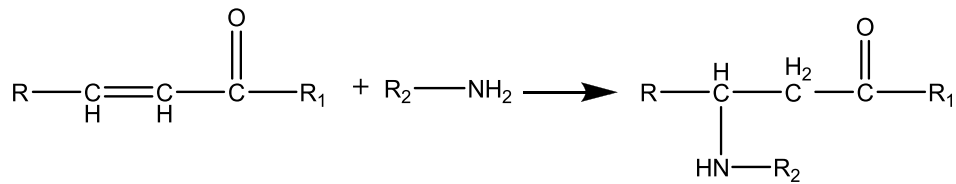
Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle kolaylıkla tepkimeye girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondensasyonunda, para pozisyonunda elektron çekici bir sübstitüentin aldehitte bulunması halinde tepkime hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise tepkime hızının azaldığı belirtilmiştir [26].

Aldehitler, primer aminlerle kolaylıkla Schiff bazı oluştururken ketonlardan Schiff bazı elde etmek oldukça zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde etmek için tepkime sırasında açığa çıkan suyun uzaklaştırılması gerekmektedir. Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için katalizör, uzun tepkime süresi ve yüksek sıcaklık gerekmektedir. Katalizör olarak asidik katalizör kullanılır. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlere nazaran sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıyla açıklanabilir.

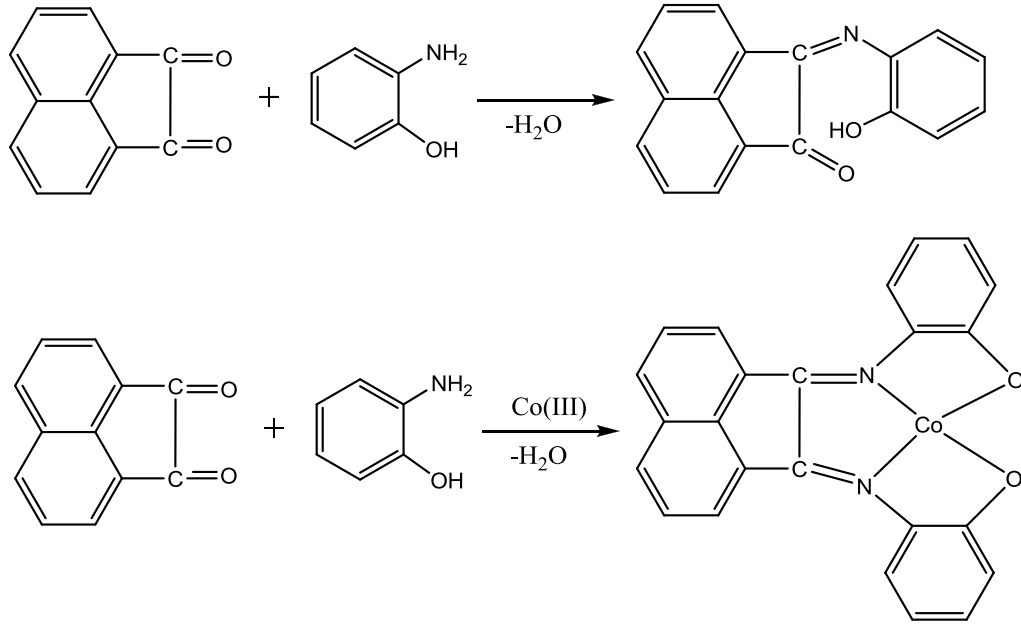
α -Bromoketonlar alkilaminlerle tepkimeye girdiğinde α -hidroksi iminleri verir. Tepkimede ara ürün olarak epoksitler oluşur [27].



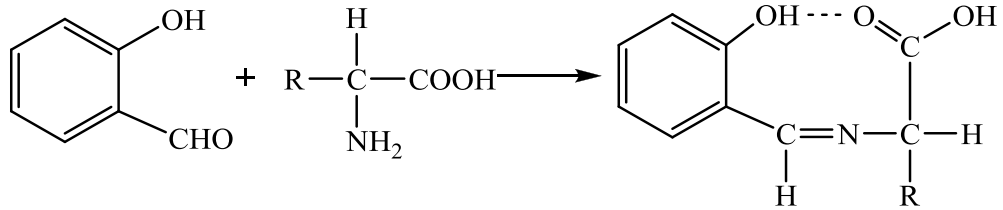
α -, β - doymamış ketonlar primer aminlerle ve amonyakla azometin (-C=N-) bileşiği vermezler. Fakat çift bağa katılma sonucu β -amino ketonları oluştururlar.



α -Diketonlardan Schiff bazlarının elde edilmesi ise amin bileşiğinin yapısına, bunlardaki fonksiyonel guruplara ve sterik etkilere de bağlı olduğundan çok daha karışık olur. Bir α -diketon olan asenaftakinon metanollü çözeltisinde o-amino fenolle doğrudan tepkimeye girdiğinde karbonil guruplarından sadece birinin o-amino fenolle azometin bağı oluşturduğu, aynı tepkime Co^{2+} ve UO_2^{2+} iyonları varlığında gerçekleştirildiğinde ise, metal iyonlarının yönlendirici etkisi nedeniyle, asenaftakinon da ki her iki karbonil grubunun azometin bağına dönüştüğü görülmüştür [28].

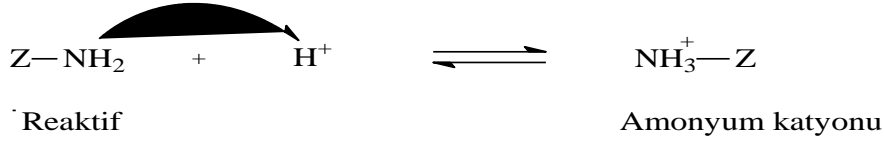
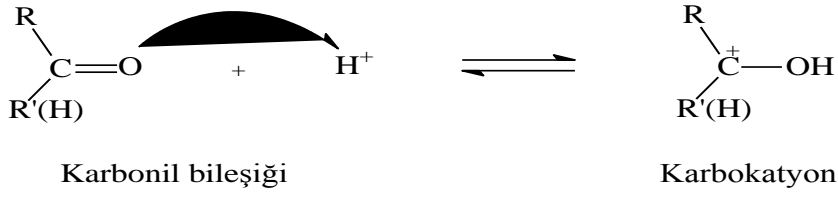


α -amino asitlerin o-hidroksi benzaldehit veya benzer aldehitlerle verdikleri Schiff bazları şelat bağları nedeniyle kararlı olduğundan sentezlenebilir [29].

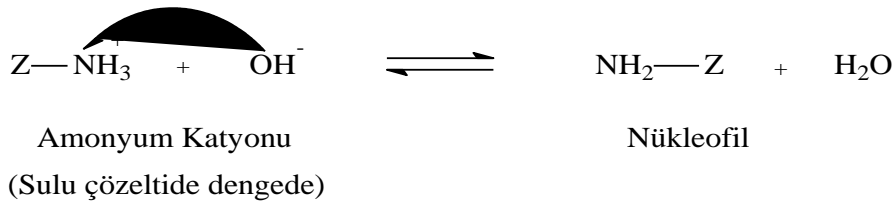
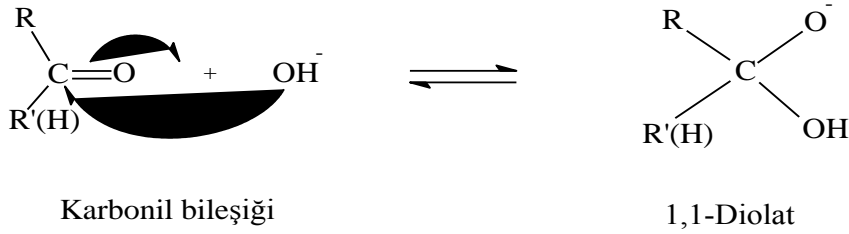


2.1 Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Schiff bazlarını oluşturan kondensasyon tepkimelerinin mekanizması katılma-ayrılma tepkimesi üzerinden yürüdüğünden imin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH 'sı ile yakından ilgilidir [30]. Kondensasyon bileşiklerinde karbonil bileşiği elektrofil, amin ise nükleofildir. Ne kadar güçlü elektrofil ile nükleofil tepkimeye girerse tepkime o kadar kolay gerçekleşir. Asidik ortamda karbonil bileşiğinin elektrofilik gücü artarken reaktifin nükleofilik gücü azalır [9].



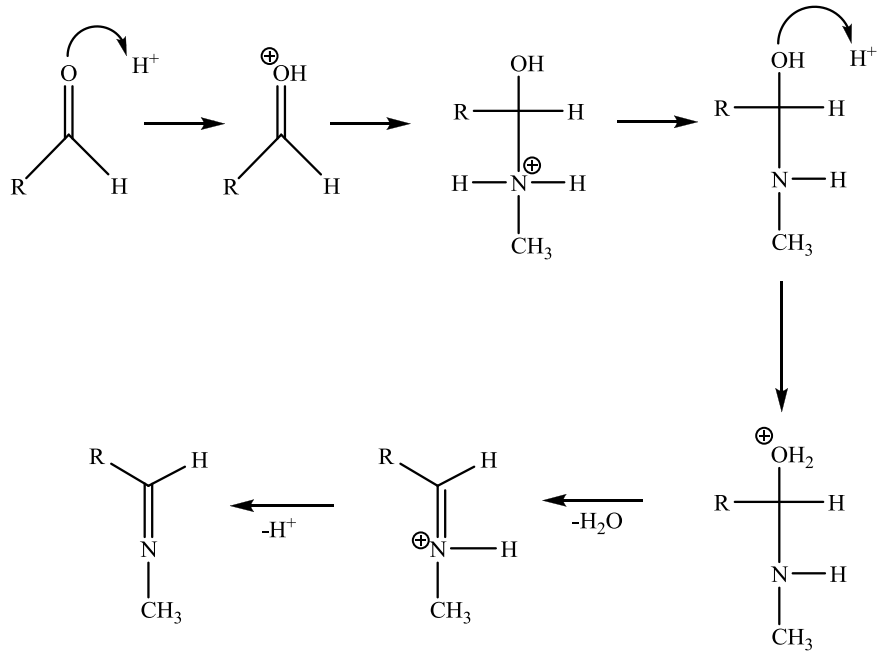
Şekil 2.1. Asidik ortamda elektrofilik gücün artışı, nükleofilik gücün azalışı.



Şekil 2.2. Bazik ortamda elektrofilik gücün azalışı, nükleofilik gücün artışı.

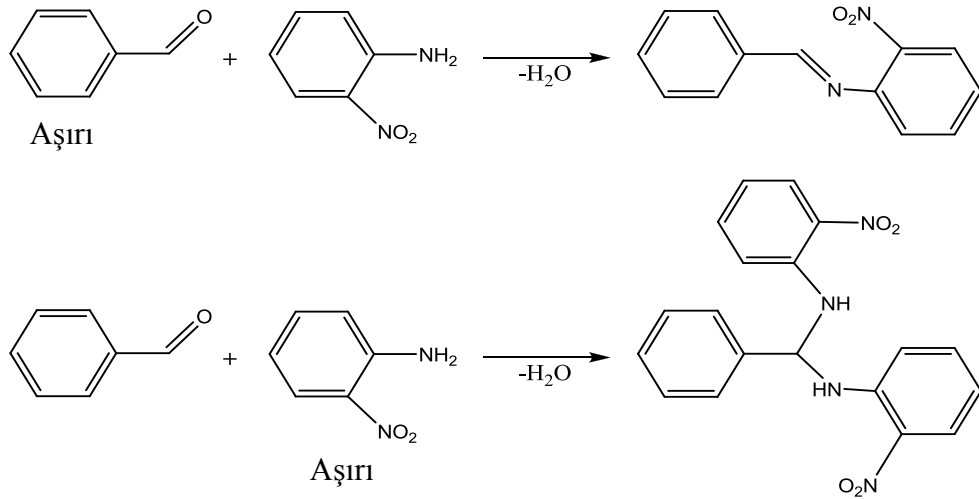
Bazik ortamda ise bazların karbonil karbonuna katılmasıyla karbonil bileşiğinin elektrofilik gücü azalırken, reaktifin su ile etkileşmesiyle bir dengeye kadar oluşan amonyum katyonundan proton kopmasıyla reaktifin nükleofilik gücü artar.

Asitlerin ve bazların nükleofilik ve elektrofilik gücü zıt yönde etkilemelerinden dolayı derişik asitli ve derişik bazlı ortamlarda kondensasyon tepkimeleri yürümez. Her Schiff bazının kendini meydana getiren amin ve karbonil bileşiğinin karakterine bağılı olarak oluştuğı bir optimum pH vardır. Bu optimum alandan uzaklaştıkça Schiff bazının hidroliz olup tekrar kendini oluşturan bileşenlere ayrışma olasılığı artar. Sonuç olarak, imin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır ve genel olarak pH 4-5 arasında en hızlı gerçekleşir. [30].



Şekil 2.3. İmin oluşumuna ait tepkime mekanizması.

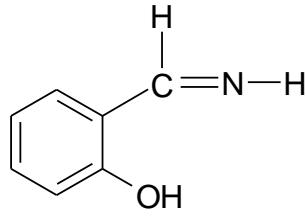
Schiff bazlarının oluşumunda tepkime şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehit oranının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin o-nitroanilin aşırı benzaldehitte ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelir. Aynı tepkime o-nitroanilinin aşırısı ile yapıldığında Schiff bazı oluşmaz [31].



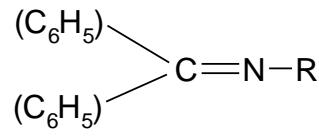
Şekil 2.4. Schiff bazı oluşumunda aldehit miktarının ürüne etkisi.

2.2 Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi

Schiff bazları, tepkimeye giren karbonil bileşiğinin aldehit veya keton olmasına bağlı olarak aldimin veya ketimin olarak adlandırılır (Şekil 2.5) [23].



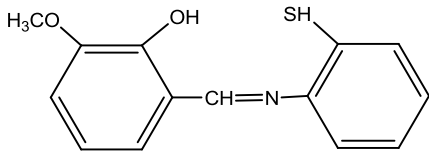
salisilaldimin



difenilketimin

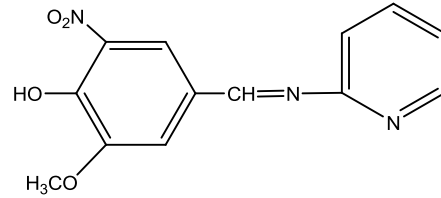
Şekil 2.5. Schiff bazlarının isimlendirilmesi.

Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevlerinden sentezlendiği için bu bileşikler salisilaldimin, benzilaldimin, imino veya salisiliden anilin şekillerinde isimlendirilir (Şekil 2.6).



3-metoksisalisiliden-

2-aminotiyofenol



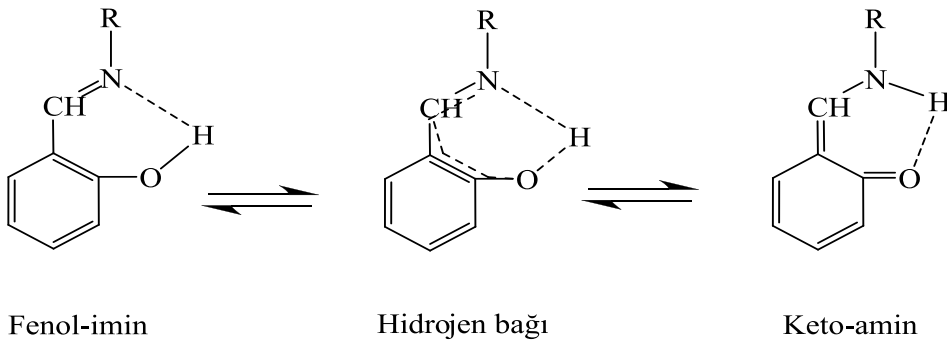
N-(pidil)-3-metoksi-4-hidroksi-

5-nitrobenzaldimin

Şekil 2.6. Schiff bazı örnekleri.

2.3 Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

2-hidroksi grubu içeren aromatik aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H...N veya N-H...O) meydana gelir.



Fenol-imin

Hidrojen bağı

Keto-amin

Şekil 2.7. Salisilaldimin Schiff bazında H bağı.

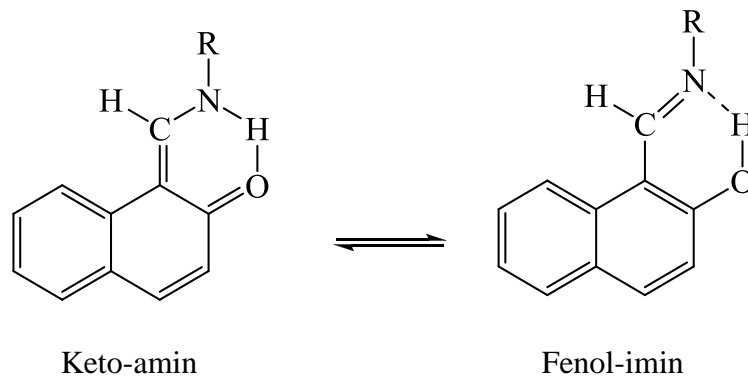
2-Hidroksi-1-naftaldimin bileşiklerinde yapılan çalışmalarda çok kuvvetli O-H.....N şeklinde hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu H bağı ile bileşik keto formuna kaymaktadır. Fenol-imin formunda C-O bağının uzunluğu 1.362 Å iken keto-amin formunda C=O bağının uzunluğu 1.222 Å 'dur.

Hidrojen bağının varlığı IR ve ¹H-NMR spektroskopisi ile de bulunmuştur. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm⁻¹ de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300 cm⁻¹ arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir [32].

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

2.4 o-Hidroksi Schiff Bazlarında Tautomeri

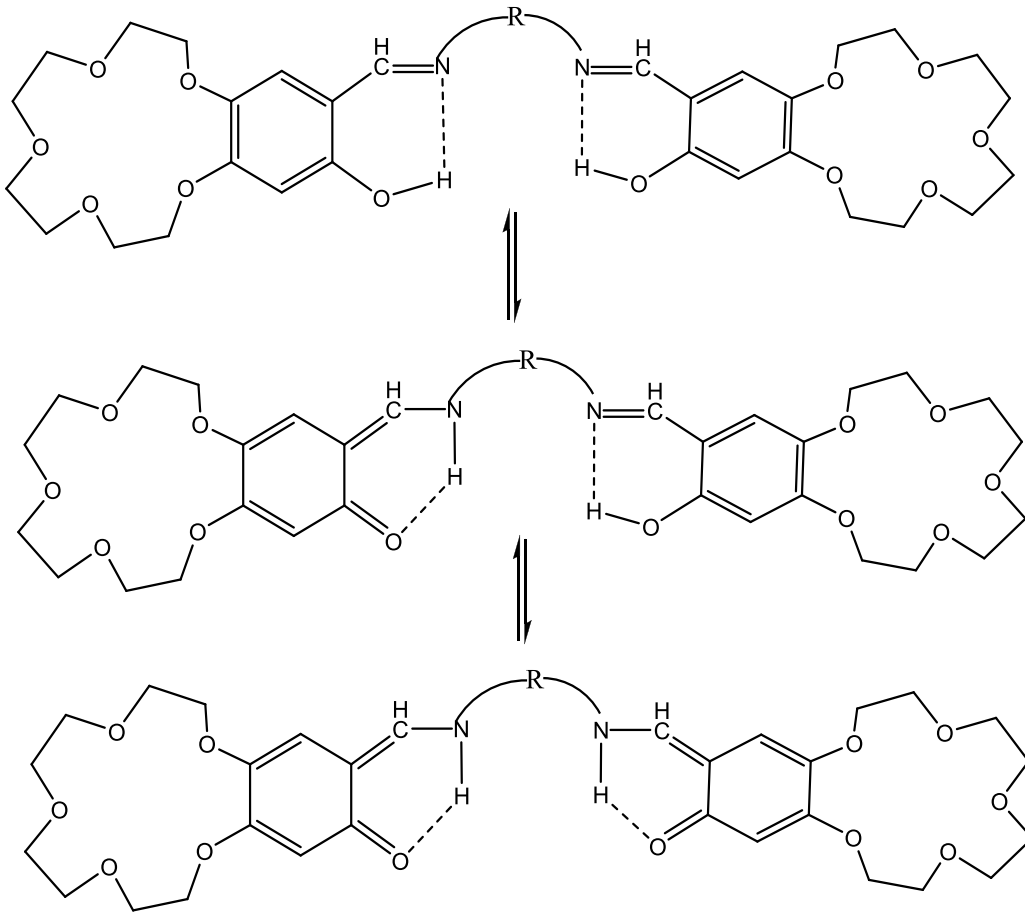
Yapısında süstitüent olarak o-hidroksi grubu içeren Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik yapı vardır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Fenol imin keto amin tautomerisi.

Bu bileşiklerdeki tautomerleşme ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1961 yılında 1-hidroksinaftaldimin bileşiklerinde gösterilmiştir [33]. Daha sonra 2-hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında yapılan çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın yapısının kloroform gibi polar çözücülerde keto-amin, apolar çözücülerde ise fenol-imin olduğu UV ve ¹H-NMR spektroskopi yöntemleri ile belirlenmiştir. [34,35].

Crown eter içeren ve –OH grubuna sahip Schiff bazlarında da fenol-imin keto-amin tautomerisi incelenmiş ve baskın olan yapının fenol-imin olduğu tespit edilmiştir [36]. Buna göre çözeltilerdeki tautomerizm çözücü polaritesine ve hidrojen bağı yapma kabiliyetine bağlıdır. Örneğin etanolde keto-amin tautomer oranı, DMSO, CHCl₃ ve C₆H₆ çözeltilerindeki oranından daha fazladır. Bu da etanolün diğer çözücülere göre daha fazla hidrojen bağı yapabilme kabiliyetinden kaynaklanmaktadır. Çözelti polaritesinin azalmasıyla keto-amin derişimi da o ölçüde azalmaktadır (EtOH>CHCl₃>C₆H₆).



Şekil 2.9. Crown eter içeren ve o-OH grubuna sahip Schiff bazlarında fenol- imin keto-amin tautomerisi.

Proton tautomerizmi kimya alanında ve biyokimyada önemli rol oynar. Moleküller arası proton transferi özellikle lazer boyalarında, yüksek enerjili radyasyon dedektörlerinde ve polimer koruyucularında gözlenir [37].

Fenol-imin ve keto-amin tautomerisi gösteren bu Schiff bazları, hidroksil grubundan imin azot atomuna proton transferi sebebiyle termokromik ve fotokromik özellik göstermektedir [38,39]. Maddelerin ultraviyole ışınların etkisine bağlı olarak renk değiştirmesine fotokromizm, sıcaklığa bağlı olarak renk değiştirmesine termokromizm denilir [40].

Schiff bazlarının fotokromizm ve termokromizm özelliği göstermesi kristal ve moleküler yapılarına da bağlıdır. Termokromizm özelliği gösteren Schiff bazları düzlemsel ve sık istiflenmiş bir yapıya sahipken fotokromizm özelliği gösteren Schiff bazları düzlemsel olmayan ve daha gevşek biçimde istiflenmiş yapıdadır.

Termokromik türler cis-keto form ile meydana gelirken fotokromik türler trans-keto formla oluşur. Cis-trans dönüşümü termokromik moleküllerin düzlemsel olarak paketlenmelerinden dolayı mümkün değilken fotokromik olanlarda bu dönüşüm kolaylıkla sağlanır. Bir Schiff bazının fotokromizm gösterebilmesi için iki molekül arasındaki uzaklığın en az 3,5 Å olması gerekir. Bu uzaklık moleküler dönmeyi sağlar. Değerin 3,5 Å'dan daha düşük olması moleküler dönmeyi engellediğinden molekülün fotokromizm göstermesine de engel olur [41].

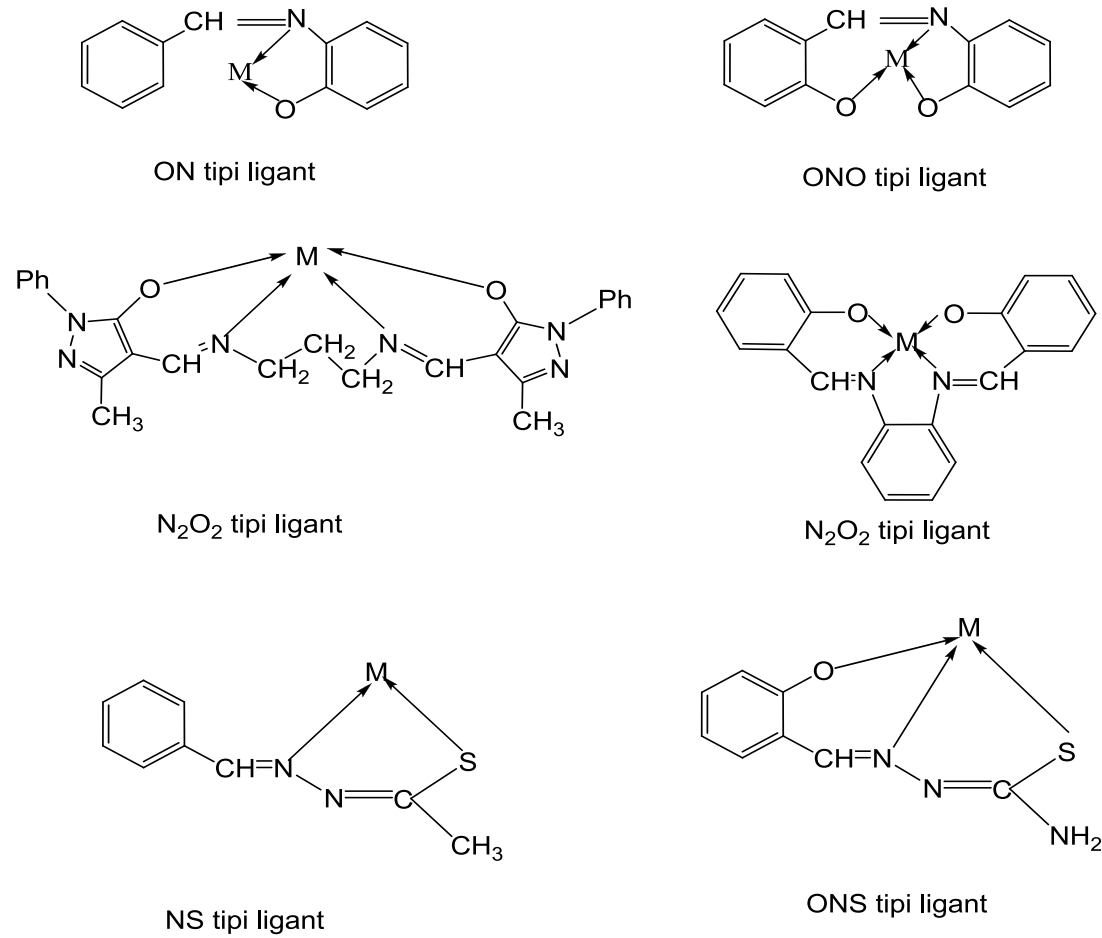
2.5 Schiff Bazlarının Koordinasyon Özellikleri

Ligantlar, merkez atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. İmin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır. Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi de, π -orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesidir. Bu grup hem σ -verici hem de π -verici özellik gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının nedenlerinden biridir [42].

Azometin grubunun ligant olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör, molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştığı azometin bağına

yakın bir fonksiyonel grubun (tercihen –OH, SH grupları) bulunması ve beşli veya altılı şelat halkaları oluşturmasıdır [31].

Schiff bazları koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vererek tek veya çok dişli ligant olarak davranır [43]. Schiff bazları yapılarında bulunan verici atomların türüne ve sayısına bağlı olarak Şekil 2.10’da görüldüğü gibi farklı koordinasyon özellikleri sergilerler [9].

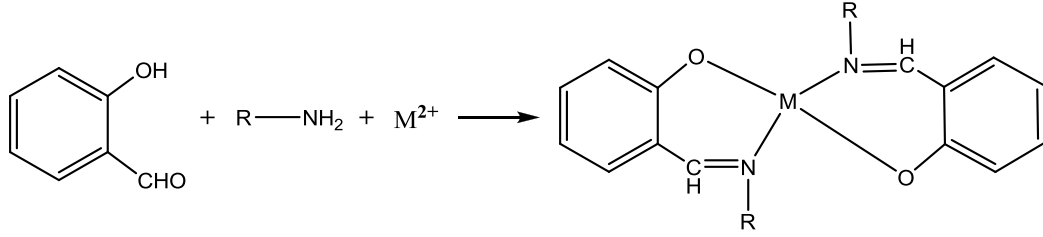


Şekil 2.10. Schiff bazlarının metal iyonlarına bağlanma şekilleri.

2.6 Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

Schiff bazları primer amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılarak su ayrılması sonucu elde edilebilir. Salisilaldehitin stokiometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle alkollü veya sulu alkollü ortamda az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat

varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında ısıtılması ile N-alkil salisil aldiminlerin metal kompleksleri ilk kez Schiff tarafından elde edilmiştir [44].



Şekil 2.11. Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazı.

2.6.1 Aldehit ve ketonların primer aminlerle tepkimesinden

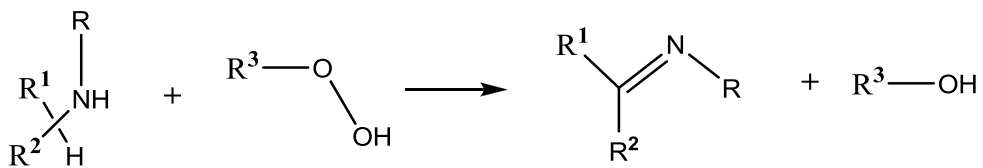
Schiff bazlarının eldesinde en yaygın kullanılan metot, alifatik ya da aromatik aldehit veya ketonların alifatik ya da aromatik primer aminlerle tepkimesidir. Bu yolla imin oluşumu iki basamakta gerçekleşir. İlk basamakta nükleofilik özellik taşıyan amin, kısmı pozitif yük taşıyan karbonil grubuna katılır. Bu katılma tepkimesi sonrası azot bir proton kaybeder ve azottan ayrılan proton oksijene bağlanır.

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

Primer alifatik aldehitlerin aminlerle tepkimesinde dimerik ve polimerik kondenzasyon görülmektedir. Aromatik aldehit ve aromatik aminler arası gerçekleşen tepkimelerde, aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici grup taşıması tepkime hızını düşürürken, aromatik aldehitlerin para pozisyonunda elektron çekici grup bulunması tepkime hızını yükseltir.

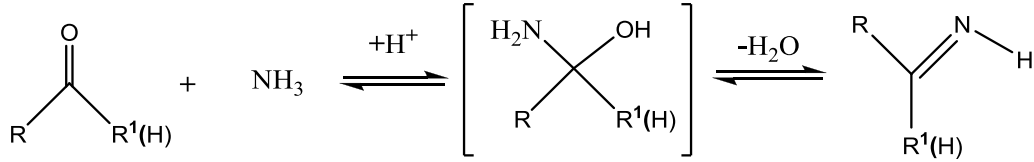
2.6.2 Aminlerin yükseltgenmesinden

Peroksitler ve hidroperoksitler primer ve sekonder alifatik aminleri iminlere yükseltir.

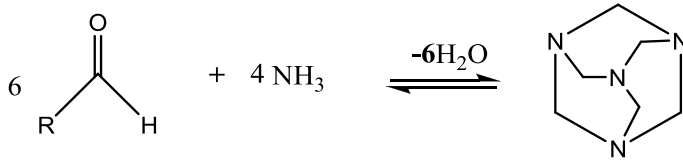


2.6.3 Aldehit ve ketonların amonyak ile tepkimesinden

Aldehit ve ketonlar amonyakla katılma-ayrılma tepkimesi vererek asit katalizörlüğünde iminleri oluşturabilirler. Bu tepkimeyle elde edilen iminler pek dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşirler.

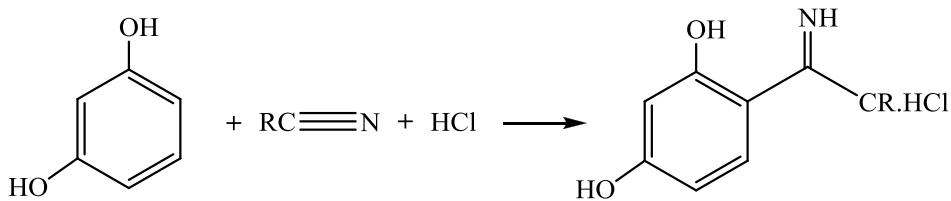


Polimerleşme özellikle küçük molekül ağırlıklı primer aldehitlerin amonyakla tepkimelerinde göze çarpar. Örnek olarak; formaldehitin amonyakla tepkimesi sonucu siklik heksametilentetramin bileşiği oluşur.



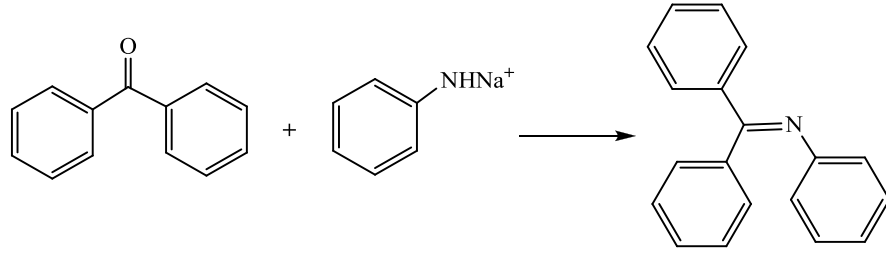
2.6.4 Fenollerin ve fenol eterlerin nitrillerle tepkimesinden

Alkil veya aril siyanürlerin, fenol ve fenol eterlerle hidrojen klorür ya da çinko klorür katalizörlüğünde, eter ortamında tepkimesi sonucu yüksek verimle ketiminler elde edilir. Tepkime fenol ve nitrili eter içinde çözüp hidrojen klorürle doyurarak gerçekleştirilir. Daha az reaktif fenoller kullanıldığında tepkimesi katalizlemek için çinko klorür kullanılır.



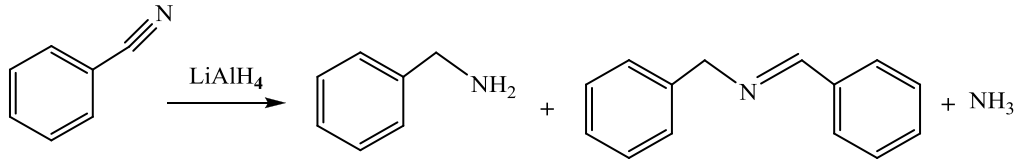
2.6.5 Metal amitlerin tepkimesinden

Primer aminlerin kalsiyum veya alkali metal tuzlarının aromatik ketonlar ile tepkimesi sonucunda iminler elde edilir.

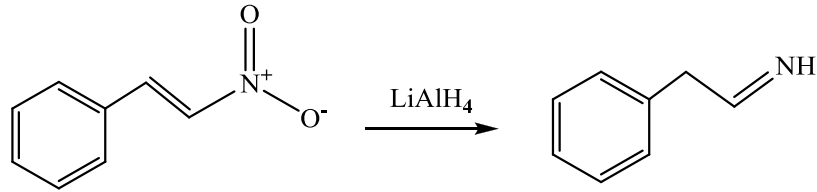


2.6.6 Karbon azot bileşiklerinin indirgenmesinden

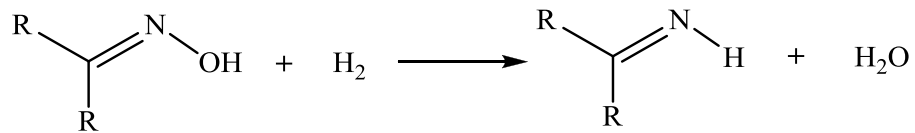
LiAlH_4 'in THF içindeki çözeltisi aromatik nitrilleri amin ve imin oluşturmak üzere indirgemektedir. Tepkime sonucu amonyakda oluşur.



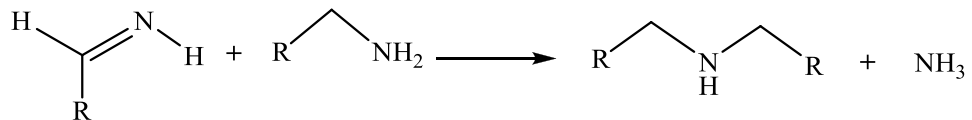
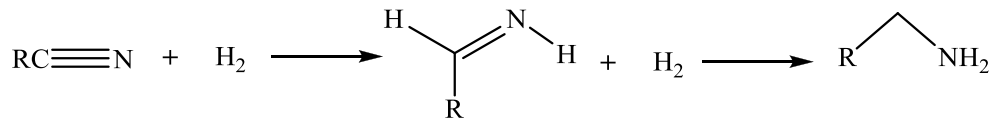
α -Nitrositirenler LiAlH_4 tarafından 0°C ' nin altında ve %20' lik sodyum potasyum tartarat çözeltisi içinde hidroliz olarak iminlere indirgenirler.



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

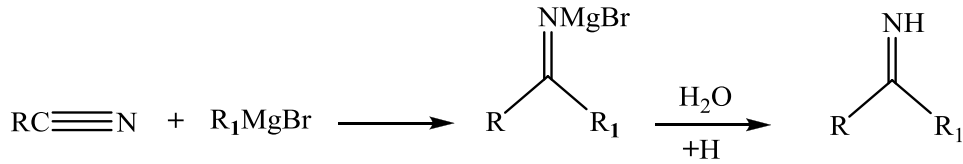


Nitriller, platin veya nikel katalizör varlığında iminleri vermek üzere hidrojene edilebilirler fakat bu tepkimenin verimi iminlerin amine indirgenmesi ve kondenzasyon yüzünden düşüktür.



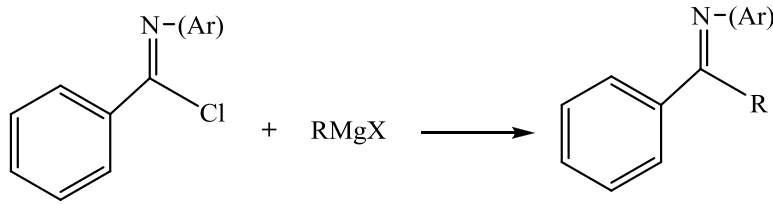
2.6.7 Organometalik bileşiklerin nitrillerle tepkimesinden

Grignard reaktifleri nitrillerle ketimlerini oluşturmak üzere tepkimeye girerler. Oluşan ara katılma ürünlerinin ketonlara hidroliz olmasını engellemek için ortama susuz amonyak veya susuz hidrojen klorür katılarak ara katılma ürünlerinin izolasyonu sağlanabilir. Bu yolla %50 ile 90 arasında verim sağlanabilmektedir fakat oluşan ketiminin ketona hidrolizini engellemek için ketimin susuz ortamda saklanmasıdır.

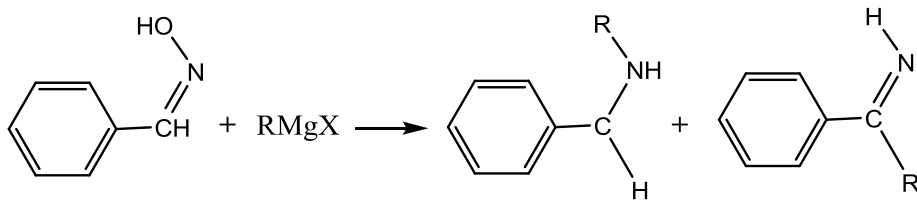


2.6.8 Organometalik bileşikler ile C=N bağlı bileşiklerin tepkimesinden

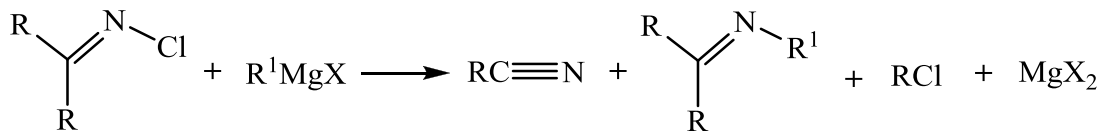
C-klor-N-benzilideanilinlerdeki klor atomunun Grignard reaktifinin aril veya alkil grubuyla yer değiştirmesi sonucu yüksek verimle iminler elde edilir.



Aromatik aldehitlerin oksimleri ile Grignard reaktiflerinin tepkimesi sonucu ana ürün olarak benzilamin elde edilirken, yan ürün olarak ketiminler elde edilir.



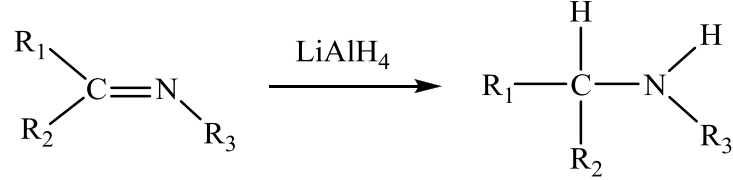
N-kloroiminlere Grignard reaktiflerinin eter ortamında yavaşça eklenmesi %50 imin ve %20 verimle nitril elde edilmesiyle sonuçlanır.



2.7 Schiff Bazlarının Tepkimeleri

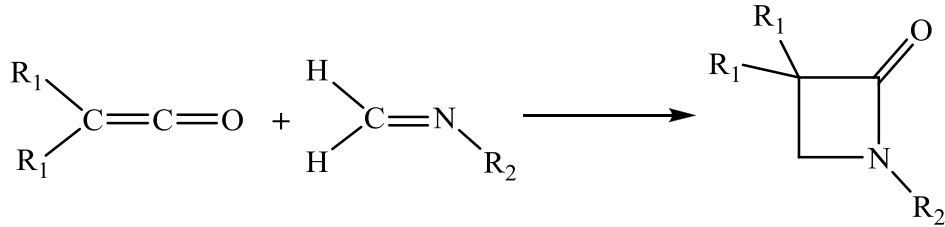
2.7.1 İndirgenme tepkimeleri

Schiff bazları LiAlH_4 , NaBH_4 , Na-EtOH gibi indirgeme reaktifleri ile indirgenerek ikincil aminleri oluşturur [45].



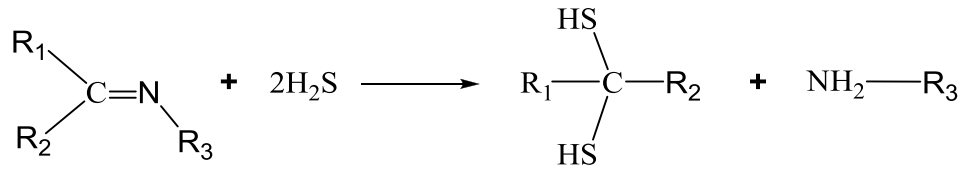
2.7.2 Siklo katılma tepkimesi

Schiff bazları keten ile siklo katılma tepkimesi vererek β -laktamları oluşturur [45].



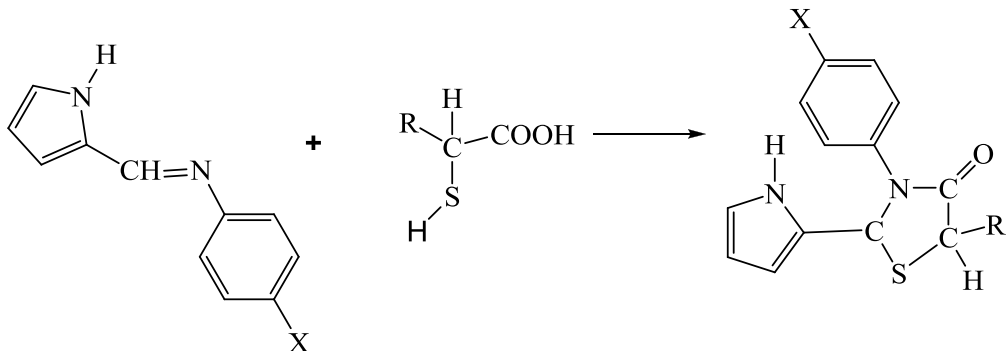
2.7.3 H_2S ile tepkimesi

Schiff bazlarının H_2S ile tepkimesi sonucunda geminal ditiyoller elde edilir [45].



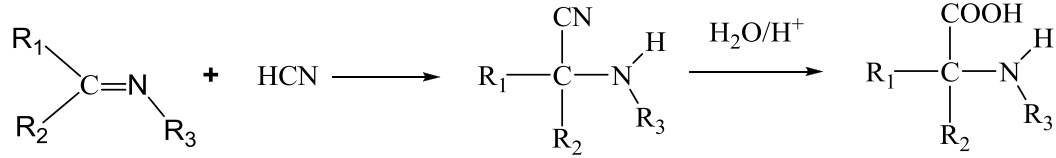
2.7.4 Halka kapanma tepkimesi

Schiff bazları tiyoglikonik asit ve tiyolaktik asitle halka kapanması sonucu tiyazolidinon türevlerini oluşturur [47].



2.7.5 HCN ile tepkimesi

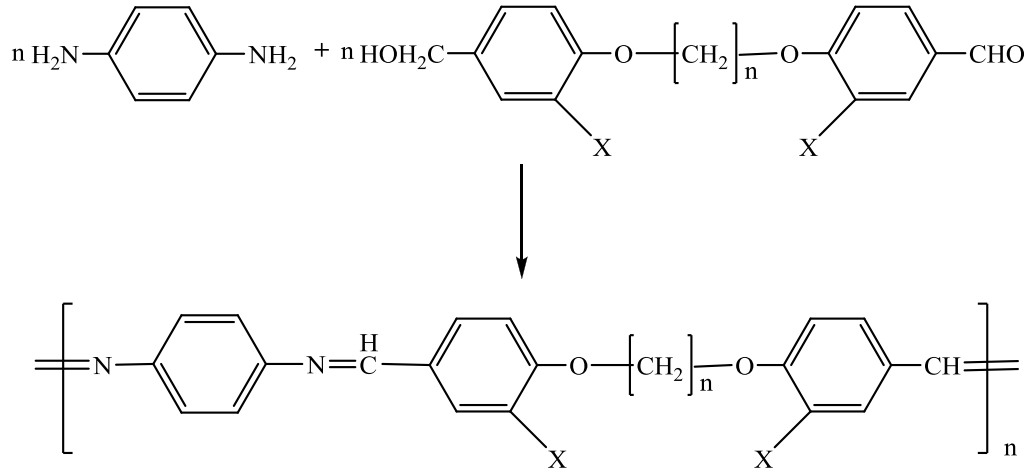
Schiff bazları HCN ile tepkimeye girerek nitril türevlerini meydana getirir ve bunların hidroliziyle de α -amino asitler oluşur [45].



$R_1, R_2, R_3 = H, \text{ Alkil, Aril, OH, NHAr}$ olabilir.

2.7.6 Polimerleşme tepkimesi

Diaminlerin dialdehitte tepkimeye girmesi sonucunda poli-Schiff bazları elde edilmiştir [46].



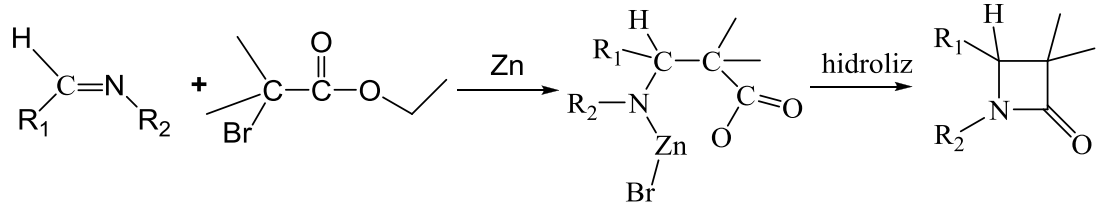
2.7.7 Organometalik bileşiklerle tepkimesi

Aldiminler Grignard reaktifleriyle sekonder aminleri verirken ketiminler genellikle katılma ürünleri yerine indirgenme tepkimesi vermektedir. Organolityum bileşikler ise hem aldimin hem ketiminlerle katılma ürünü oluştururlar [45].



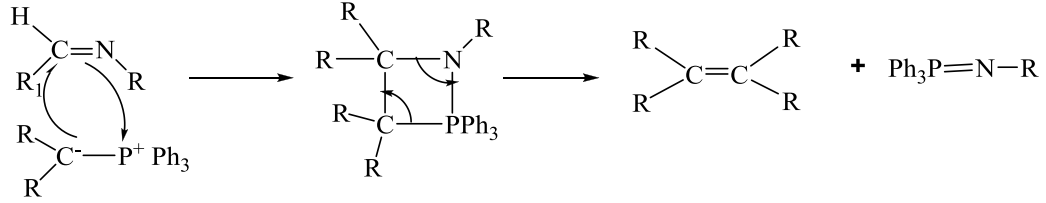
2.7.8 Çinko ve haloesterlerle tepkime

Schiff bazlarının Zn ve haloesterlerle ile oda sıcaklığında muamele edilmesi sonucunda β -laktamlar elde edilir [45].



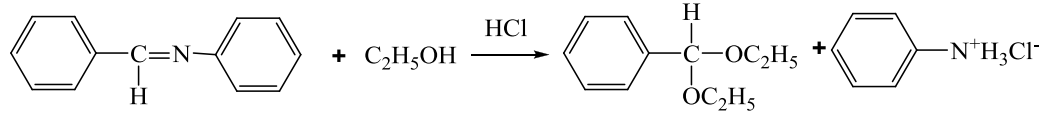
2.7.9 Fosforanlarla tepkimesi

Schiff bazlarının fosforanlarla tepkimesi sonucu alkenler oluşur [45].



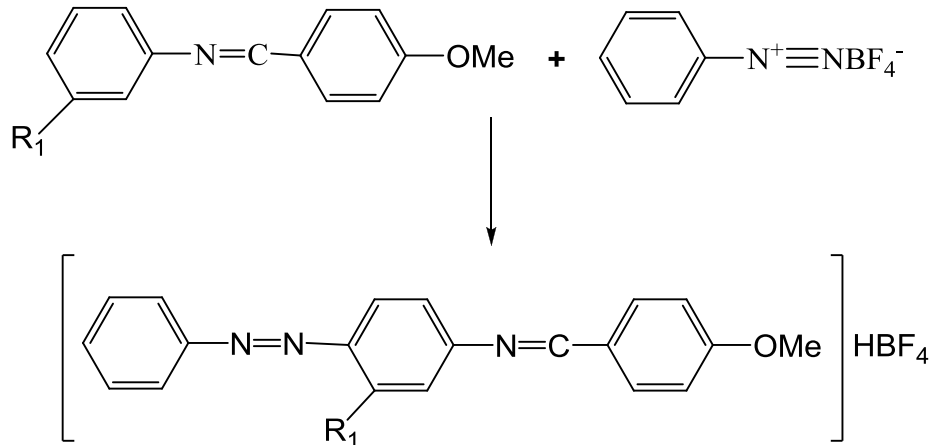
2.7.10 Alkollerle tepkimesi

Schiff bazları asidik ortamda kuru alkollerle ile etkileştirildiğinde karşılık gelen asetal türevlerini oluştururlar [48].



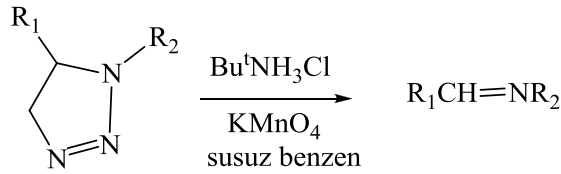
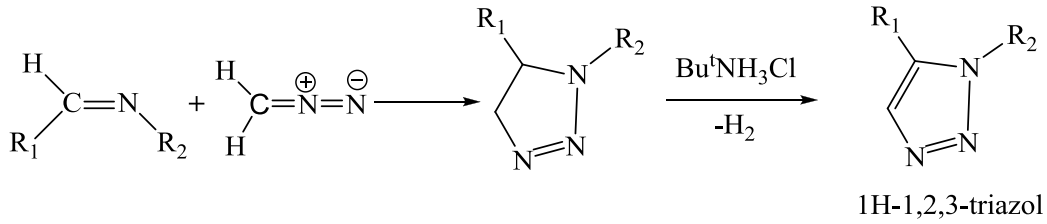
2.7.11 Kenetlenme tepkimeleri

Schiff bazları diazonyumtetrafloroborat tuzlarıyla tepkimeye girerek karşılık gelen azo-azometin bileşiklerini oluştururlar [49].



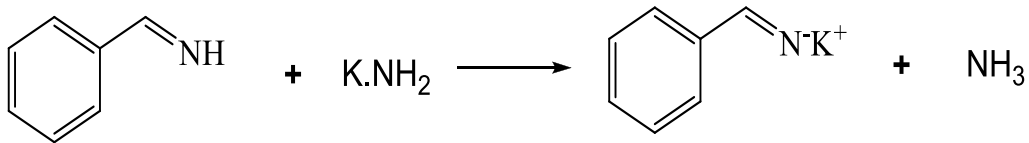
2.7.12 Diazometanla tepkimesi

Schiff bazlarına dioksan-su karışımında NiO₂ katalizörü yanında diazometan katılırsa karşılık gelen 1,2,3-triazolinler meydana gelir. 1,2,3-Triazolin türevleri tersiyer-butilamonyum klorür ve potasyum permanganat ile benzen-su karışımında yaklaşık 4 saat geri soğutucu altında kaynatılırsa 1H-1,2,3-triazollere dönüşür. Eğer 1,2,3-triazolin tersiyer-butilamonyum klorür ve potasyum permanganat ile susuz benzende 1 saat geri soğutucu altında kaynatılırsa 1,2,3-triazolin, imin oluşturmak üzere bozunur.



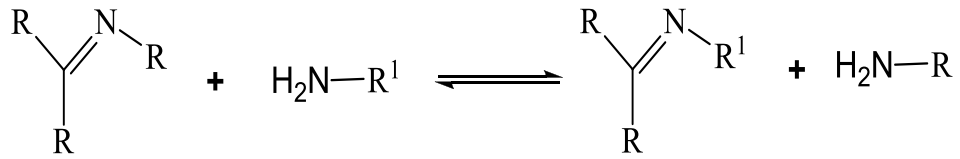
2.7.13 Tuz oluşumu

Schiff bazları mineral asitlerle birlikte tuz oluşturabilirler fakat bu tuzların hazırlanması veya su çözeltisi içinde tutulması zordur. Azot atomunda substituenti bulunmayan iminler bazlarla da tuz oluşturabilirler. İminlerin magnezyum ve lityum tuzları, organometalik reaktiflerin nitrillerle tepkimesi sonucu oluştuğundan iyi bilinmektedir. Ayrıca benzaldimin (PhCH=NH) potasyum amid (KNH₂) ile tepkimeye sokulduğunda potasyum tuzu meydana gelir.



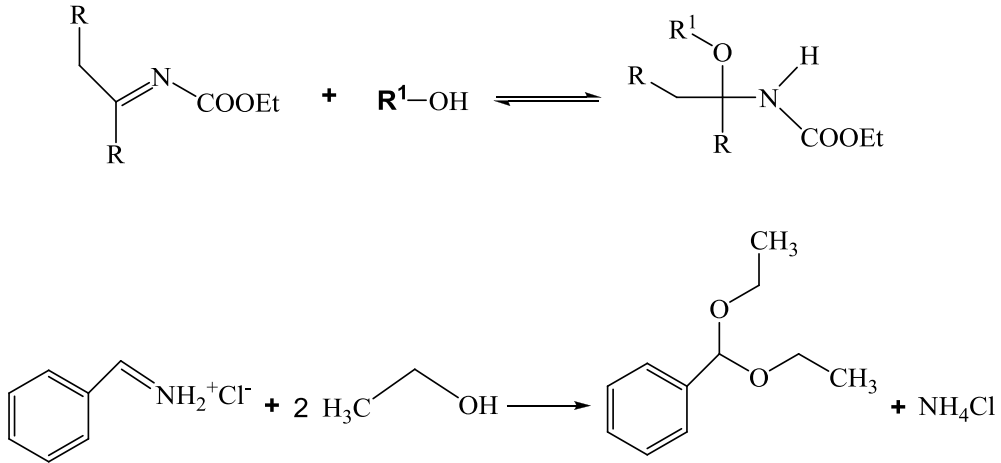
2.7.14 Aminlerin katılması

Primer aminlerin Schiff bazları ile tepkimesi sonucu genellikle yer değiştirme olur ve ortamdan bir amin destilasyon ile uzaklaştırılmadığı sürece denge tepkimesi halinde yrr. Tepkimeye giren primer aminin bazikliği arttıkça, yer değiştirme tepkimesinin hızı linear bir biçimde artar. Primer aminlerin Schiff bazları ile tepkimelerinde asitlerin katalizrlğne ihtiyaç yoktur. Sekonder aminler Schiff bazları ile tepkime vermezler.



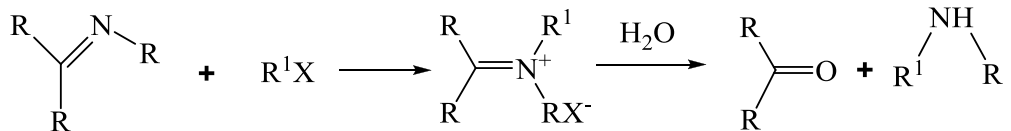
2.7.15 Alkolizasyon

Schiff bazlarının alkolizasyonu iki basamakta gerçekteşir. İlk basamak geri dönüşebilir bir tepkimedir ve ürün olarak karbinolamin eter oluşmaktadır. Asit katalizörlüğünde alkolizasyon devam ettirilirse geri dönüşümsüz ikinci basamakta ürün olarak asetal ve amin tuzu elde edilebilir.



2.7.16 Alkilizasyon ve ailizasyon

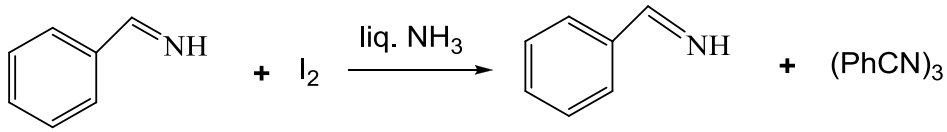
Schiff bazları genel alkilizasyon reaktifleri ile imin tuzları oluşturmak üzere tepkime verebilirler, fakat bu tepkimelerin hızı iminlerin bazikliğinin zayıf olması nedeni ile yavaştır.



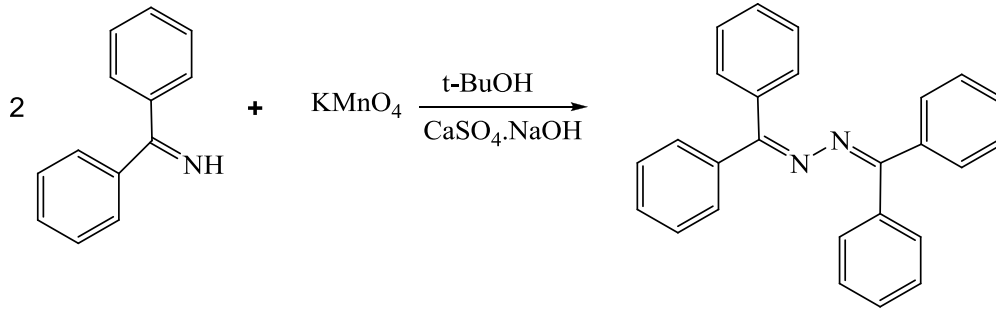
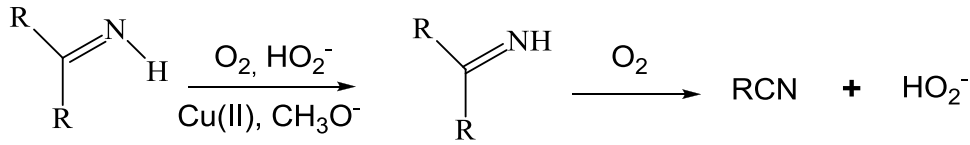
Schiff bazlarının açilleşmesine fazla önem verilmemekle birlikte, basit açilizasyonun azot atomunun substitue olmadığı Schiff bazlarında gerçekleştiği bilinir.

2.7.17 Yükseltgenme

Aldiminler kolaylıkla yükseltgenebilirler fakat hidrolize yatkın bileşikler olduklarından yükseltgenme tepkimelerini susuz ortamda gerçekleştirmek gerekir. Benzaldimin sıvı amonyak ortamında iyodür ile kolaylıkla yükseltgenebilir ve ürün olarak benzamidin ve trimerik benzonitril oluşur.



Aldiminler genel olarak oksijen ile serbest zincirleme radikal tepkimesi vererek nitrillere yükseltgenebilirler.

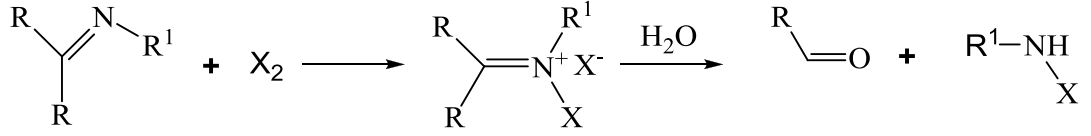


Ketiminlerin yükseltgenmesi ise peroksitlerle gerçekleşebilir. Azot atomu substitue olmamış ketiminler, KMnO₄ varlığında azot atomundaki dimerizasyon ile azinlere dönüşebilir.

2.7.18 Halojenleştirilmesi

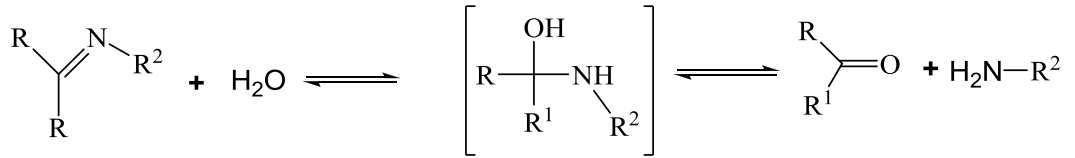
Schiff bazlarının halojenleştirilmesi serbest halojenler, alkil hipokloritler veya hipoklorik asit ile gerçekleştirilebilir. Oluşan ürünün yapısı Schiff bazının yapısına bağlı olduğu kadar reaktiflerin de yapısına bağlıdır. N-substitue aldiminler ile serbest

halojenler katılma ürünleri oluşturabilirler. Oluşan ürünler su ile aldehit ve haloamine kolaylıkla hidroliz olabilir.



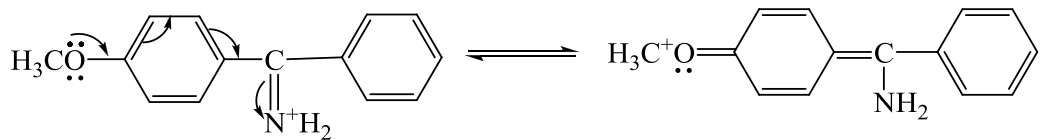
2.7.19 Hidroliz

Schiff bazı sentezindeki metotlardan biri olan karbonil bileşikleri ve aminlerin tepkimesinde tüm basamakların tersinir olduğu bilinmektedir. Sonuçta Schiff bazlarının hidroliziyle başlangıç maddelerinin elde etmek mümkündür. Hidroliz gerçekleşirken ilk basamakta ara ürün olan karbinolamin oluşur ve ikinci basamakta karbinolamin parçalanarak tepkime ürünleri olan aldehit veya keton ile amini meydana getirir [48].



Schiff bazlarının oluşum tepkimesine göre tepkime sonucu bir mol su oluşmaktadır. Tepkime ortamında su bulunması tepkimeyi sola kaydırır. Bu nedenle ortamın susuz olması gerekmektedir. Denge su kaybıyla sağa kayabilir. Bu nedenle azeotropik damıtma ya da Na_2SO_4 gibi nem çekici maddelerle denge sağa kaydırılır. Azeotropik damıtma yapabilmek için kondensasyonlar genellikle su ile azeotropik bir karışım yapabilen etanol gibi bir çözücüde yapılır.

Orto ve para metoksi süstitüentli diaril ketiminler oldukça yavaş hidrolizlenirler. Hidrolize karşı dayanıklılıkları rezonans yapabilmelerinden ileri gelir.



Orto pozisyonundaki bir süstitüent meta ve para pozisyonlarında bulunduğu konumlara göre yapıyı hidrolize karşı daha dayanıklı yapar.

2.8 Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri

2.8.1 UV-Vis. spektrumları

Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları incelendiğinde 210-400 nm arasında iki pik verdiği gözlenir. Bunlar; 280-400 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve 210-272 nm aralığında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir.

C=N sistemi ultraviyole alanda absorpsiyon gösteren zayıf bir kromofordur. Fenil gruplarıyla konjugasyon absorpsiyonu görünür bölgeye kaydırır. Aromatik aldehit ve ketonlardan oluşan iminler genellikle sarıdır.

2.8.2 Infrared (IR) spektrumları

Azometin grubu içeren bileşiklerin IR spektrumlarında karbondaki ve azotta değişik süstitüentler bulunması ve konjugasyona bağlı olarak C=N gerilme bandının 1600-1690 cm^{-1} aralığında görülür.

Hidroksil grubu bulunduran Schiff bazlarının IR spektrumlarında karakteristik $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve $\nu(\text{OH})$ titreşim frekansları gözlemlenir. Ayrıca, o-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki muhtemel H-bağı oluşumundan kaynaklanan $\nu(\text{OH})$ frekansındaki kaymalar incelenir. Azometin azotu ile yapılan H-bağı sonucunda oluşan konjuge-şelat halka sisteminin titreşim bandı yaklaşık 2700-2800 cm^{-1} aralığında gözlenir ve 3500 cm^{-1} 'in üzerinde OH grubuna ait geniş bir band gözlenir. Kompleks oluşumu ile OH bandı kaybolur.

o-Hidroksi Schiff bazlarında keto formunun delokalize π bağı taşıyan karbonil C=O grubundan kaynaklanan keskin bandlar 1600 cm^{-1} 'den daha büyük değerlerde gözlenmektedir. 5-Nitro-N-salisilidenetilamin üzerine yapılan çalışmalarda karbonil pikinin 1680 cm^{-1} 'de geldiği görülmüştür [50]. Bu da keto karakterin artmasıyla karbonil frekansının yükseldiğini gösterir.

Schiff bazlarının IR spektrumlarında gözlenebilecek bazı grup titreşim frekansları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı fonksiyonel grupların titreşim frekansları.

Grup	Titreşim Frekansı, cm^{-1}
-C=N-	1690-1600
N-H	3500-3350, 1600
C=O	1750-1650
C-N	1400
C=C	1610-1670

IR spektrumlarında azometin grubu dışında moleküle bağlı diğer grupların titreşimlerini de gözlemek mümkündür. Nitro grubunun bağlı olması durumunda $1550\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ve $1360\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde iki kuvvetli absorpsiyon bandı gözlenir. Aromatik C-H gerilme titreşimleri $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenirken aromatik C=C gerilme titreşimleri $1600\text{-}1585\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülür. CH_2 için alifatik C-H asimetrik gerilmesi 2926 cm^{-1} ve simetrik C-H gerilmesi 2853 cm^{-1} , CH_3 için asimetrik C-H gerilmesi 2962 cm^{-1} ve simetrik C-H gerilmesi 2872 cm^{-1} 'de gözlenir.

Geçiş metal komplekslerinin IR spektrumlarında metal-ligant titreşim bandları uzak-IR'de ($650\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) görünür. Metal-azot (M-N) titreşim bandları amin komplekslerinde $500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıkarken [51], metal-oksijen (M-O) titreşim bandları $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ 'de, metal-kükürt (M-S) titreşim bandları $440\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenir.

Sulu komplekslerde, su molekülü koordinasyon suyu veya kristal suyu halinde bulunabilir. Su molekülü koordinasyon halinde ise -OH düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşim bandları $650\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkar. Eğer su molekülü kristal suyu halinde ise zayıf hidrojen köprüleri vardır. Suyun gerilme titreşimleri $3350\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında, eğilme titreşimleri $1630\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkar [52].

2.8.3 NMR spektrumları

Azometinlerin NMR spektrumları, aromatik aldehit halkasında para substitusyonunun, substituentlerin konjugatif etkisi ile aynı doğrultuda azometin protonunun kimyasal kaymasında değişiklik oluşturduğunu göstermektedir.

2.9 Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Fenol-imin (O-H•••N) ve keto-amin (O-H-N) tautomerisi gösteren Schiff bazları, hidroksil grubundan, imin azot atomuna proton transferi sebebiyle termokromik ve fotokromik özellik gösterir [38]. Termokromik ve fotokromik maddeler günümüzde cam sanayinde ve tekstil sanayinde oldukça yaygın olarak kullanılır [40].

Günümüzde, spektral yöntemlerin gelişmesiyle biyokimyasal bazı tepkimelerin mekanizmaları açıklanabilmiştir. Canlılarda bazı tepkimelerin Schiff bazları üzerinden yürüdüğü; Schiff bazlarının aldehit ve amin bileşiklerinin toksik etkilerini yok ettikleri ve serbest metal iyonlarını şiddetle bağladıkları bu şekilde belirlenmiştir. Bu yüzden Schiff bazları farmakolojide ve biyoorganik kimyada yaygın olarak kullanılır [25].

Sıvı kristal yapımında kullanılan madde türevlerinin çoğu Schiff bazlarıdır. Ayrıca Schiff bazı metal kompleksleri radyofarmosotik madde olarak da radyolojide kullanılır [2].

Schiff bazları birçok önemli bileşiğin hazırlanmasında ara üründür. Organizmada gerçekleşen biyokimyasal tepkimeler ve bu tepkimelerin ara basamakları incelendiğinde zaman zaman Schiff bazı yapılarının oluştuğu görülmektedir. Aspartandan yola çıkılarak Treonin biyosentezi sırasında oluşan homoserin-4-fosfatın, Schiff bazı ara basamağı üzerinden L-Treonin'e dönüşmesi bu duruma bir örnektir [9].

Schiff bazları sentetik patlayıcı olan siklonik (RDX, Siklotrimetilentrinitramin)' in hazırlanmasında, lastiğin vulkanizasyonunda hızlandırıcı ve ayrıca antioksidan olarak kullanılır. Schiff bazları boya, parfüm ve ilaç endüstrisinde kullanılmakta [53] ve salisilaldimin gibi bazı Schiff bazlarının güçlü antioksidan özelliğinin yanı sıra yağların kokuşmasını da önlediği bildirilmektedir [54].

Genelde renksiz, saydam katılar olmasına rağmen bazı Schiff bazları renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılır (fenilin mavisi ve naftol mavisi gibi...). Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı enzimatik tepkimelerde ara ürün oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik tepkime vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşır. Oluşan Schiff bazları keskin erime noktalarına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle kompleks verebilme

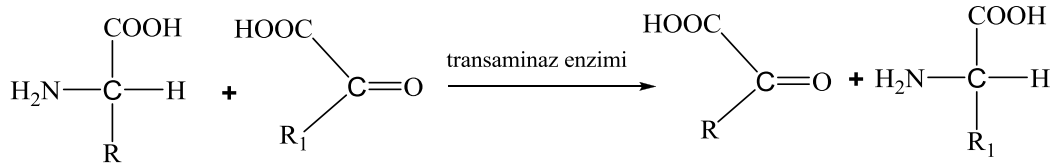
özelliklerine sahip olmaları nedeniyle de metal miktarlarının tayininde kullanılır [25].

Salisilaldehit etilendiamin ve propilendiamin gibi alkil diaminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazları gaz yağı içerisinde metal deaktivatör olarak kullanılır.

Formaldehit, amonyakla halkalı yapıda bir bileşik olan heksametilentetramin oluşturur. NH₃'ün formaldehide katılması ile başlayan ve bunu izleyerek H₂O eliminasyonu tepkimesinde ele geçen heksametilentetramin, Urotropin adı altında tıpta üriner sistem antiseptiği olarak değer taşır.

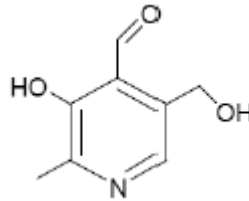
2.10 Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi

Schiff bazları, α-aminoasitlerin (RCH(NH₂)COOH) biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir, α-aminoasitler organizmada protein sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda alınması zorunlu aminoasit içermemesi sonucu organizma bazı durumlarda ihtiyaç fazlası bir aminoasidi transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu aminoaside dönüştürür. Bu işlemde, ihtiyaç fazlası aminoasidin amino grubu, bir keto aside taşınır.



Şekil 2.12. Transaminasyon tepkimesi.

Organizma çok önemli olan bu transaminasyon tepkimesinin bir dizi ara ürün üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir [55]. Ayrıca Schiff bazı verebilen N-alkil - Salisilaldehit yapısı pridoksal (B6 vitamini) için önemli özellikleri olan temel moleküllere ışık tutmuştur.



Şekil 2.13. Pridoksal (B₆ vitamini).

Pridoksal, fosfat ile birleşerek pridoksal fosfatı oluşturur. Pridoksal fosfatın aldehit grubu ile enzim içindeki lizin amino asidi Schiff bazı meydana getirir. Ayrıca fosfat grubu da enzimin başka bir yerine bağlanır. Bu şekilde bir enzim sistemine bir aminoasit etki ederek Schiff bazı bağını açar ve kendisi bağlanır. Böylece yeni bir Schiff bazı oluşur. Oluşan Schiff bazı hidroliz olarak pridoksamini oluşturur. Ayrıca bazı Schiff bazlarının da anti bakteriyel etkiye sahip olduğu belirlenmiştir [31].

2.11 Schiff Bazı Metal Kompleksleri

2.11.1 Metal komplekslerinin özellikleri ve sentezi

Bir merkezi atomun, ligant adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe koordinasyon bileşiği veya kompleks denir. Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki ilk çalışmalar 1866–1919 yılları arasında İsviçreli bilim adamı A. Werner tarafından yapılmış ve koordinasyon kimyasının esas temelleri bu bilim adamının 1910'lu yıllardaki başarılı çalışmaları üzerine kurulmuştur. A. Werner'in geçiş metal bileşiklerinin yapısı konusundaki önerisi ona 1913 yılında Nobel Kimya ödülünü kazandırmıştır [42].

Organik ve anorganik bileşiklerin tepkimesi ile oluşan koordinasyon bileşikleri bu iki bilim alanı arasındaki sınırı ortadan kaldırır. Bu bilim alanı; ortaklaşa kullanılmak üzere elektron çifti alıcı özelliğe sahip metal iyon veya atomu ile elektron çifti verici özelliğe sahip ligandların etkileşmesi sonucu oluşan yeni bileşikler ve bunların yapılarının aydınlatılmasını içerir [42].

L.Pauling'in bağlar teorisi, enstrümantal metotlarının gelişmesi, susuz ortam tepkimelerinin hız kazanması, atom pilleri ve uzay projelerinin ortaya atılması koordinasyon kimyasının gelişimini hızlandırmıştır [56].

Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi üzerinde çok sayıda metot kullanılabilir. Ancak bu yöntemler içinde özellikle üç yöntem öne çıkmaktadır. Bunlardan birincisi sentezlenen Schiff bazı ligandının metal tuzu ile doğrudan etkileşmesi [45]; ikincisi, template metot olarak tanımlanan aldehit (veya ketonun), amin ve metal tuzunun bir arada kondenzasyona tabi tutulması [57]; üçüncü metot ise, aldehito komplekslerinin aminlerle kondenzasyonudur [58].

Schiff bazı komplekslerinin sentezinde en çok kullanılan metot; önce ligandin sentezi, ardından iki değerlikli (Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve VO^{+2} gibi) metal iyonları ile komplekslerinin oluşturulması yöntemidir.

Bu komplekslerin sentezinde metal asetatlar, alkoldeki çözünürlüklerinin fazla olması ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturduklarından dolayı en uygun bileşiklerdir. Metal tuzu olarak metal nitrür ve klorürler kullanıldığı taktirde; sentezlen ligant önce NaOH veya KOH gibi kuvvetli baz ile etkileştirildikten sonra metal atomu ile etkileşimi ve Schiff bazı kompleksinin sentezi mümkün olmaktadır.

Schiff bazları uygun metal tuzlarıyla tepkimeye sokulurken genellikle metanol veya etanol çözücü olarak kullanılır [59] ve ligandlardan proton kopartmak için metallerin asetat veya hidroksit tuzları kullanılır [60]. Alternatif olarak trietilamin baz olarak kullanılabilir veya metanol ya da etanolde daha sonra baz olarak davranan metoksit veya etoksit iyonları oluşturmak üzere sodyum ya da potasyum metali kullanılabilir [61,62].

Ligandin türüne, verici atomların sayısına, ligant ile metal tuzunun molar oranlarına bağlı olarak çeşitli yapılarda çok farklı kompleksler elde edebilmek mümkündür. Kompleksleşmeye giren metal atomlarının sayısına bağlı olarak elde edilen kompleksler tek merkezli (mononükleer), çift merkezli (dinükleer) veya çok merkezli (polinükleer) olarak tanımlanır. Kompleksleşmenin birden fazla metal atomu üzerinden olduğu durumlarda eğer farklı metal atomları üzerinden kompleks oluşmuşsa hetero çift merkezli kompleks; eğer tek tür metal atomu üzerinden kompleksleşme gerçekleşmişse homo çift merkezli kompleks şeklinde tanımlar kullanılır [9].

2.11.2 Metal komplekslerinin kullanım alanları

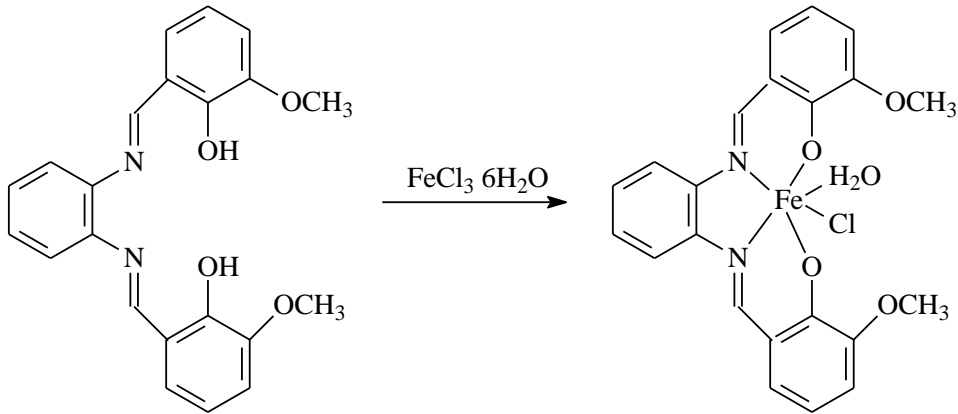
Geçiş metalleri ile farklı verici gruplara sahip ligandların meydana getirdikleri kompleks bileşiklerin yapı ve özelliklerinin incelenmesi, bilim ve teknikte gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Günlük hayatımızda değişik yapı ve uygulama şekliyle karşımıza çıkmakta olan bu bileşikler geniş ve çok yönlü kullanım alanlarına sahiptir. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında ve farklı birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması konusundaki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Biyolojik sistemlerde de koordinasyon bileşikleri çok büyük öneme sahiptir. Hemoglobin ve klorofil bunun tipik birer örnekleridir [63]. Bu yapılarda metal, pirol halka sistemine bağlanarak kompleks bir yapı oluşturmuştur. Miyogloblin, ftalosiyanin ve B12 vitamini de benzer öneme sahip koordinasyon bileşikleridir [64].

Metal şelatlarının kansere karşı gösterdikleri iyileştirici etkileri 1963 yılında Furst tarafından belirlendiğinden bu yana, bu bileşikler kanser tedavisinde önemli bir rol oynamaktadır. Günümüzde halen kanser ilacı olarak kullanılan platin bileşiklerinin 1969 yılında Rosenberg tarafından anti tümör aktivite gösterdiklerinin belirlenmesiyle, metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri üzerine çalışmalar büyük hız ve önem kazanır [9].

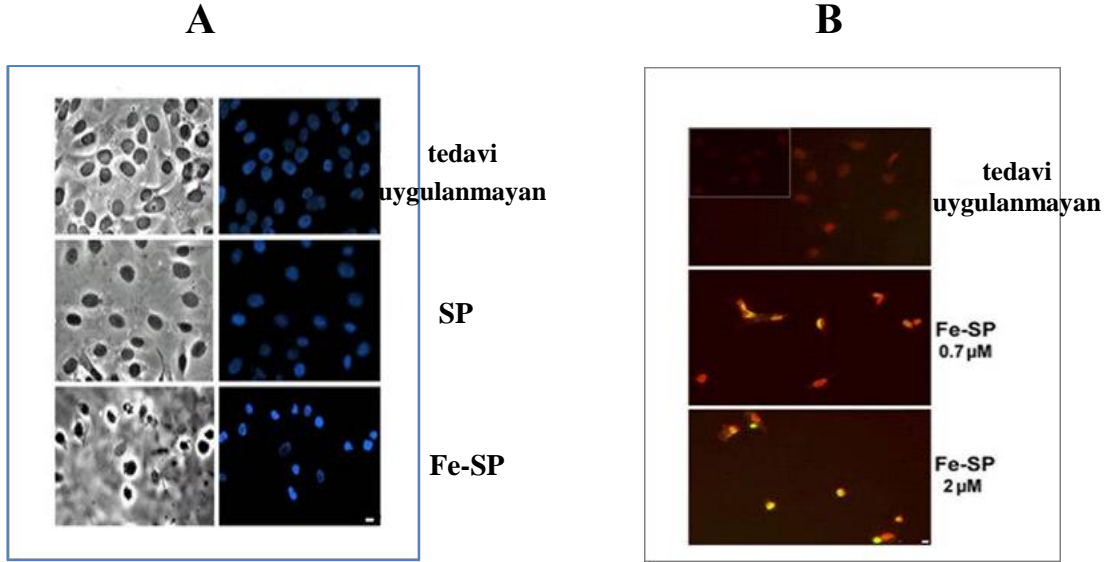
ABD de yapılan araştırmalara göre yumurtalık kanseri, kadınlar arasında kanser nedeniyle ölümün dördüncü en büyük nedenidir. İlk olarak hastaların çoğu ilaç ve platin bazlı kemoterapiye cevap vermesine rağmen bir çoğunda hastalığın tekrarladığı gözlenmiştir. Bazı kadınlar için platin bazlı ilaçlarla yeniden tedavi mümkünken ikinci dizi kemoterapiye cevap oranı bu gibi ilaçlara direncin artmasıyla % 15-30 dur. Bu nedenle bu gibi tümörleri tedavi etmek için yeni ilaçların gelişimine ihtiyaç duyulur [65].

Antikanser aktivite gösteren hidrazon ve tiyosemikarbazon gibi platin içermeyen metal bileşikleri yanında en çok araştırılan maddelerden biri de metalosalenlerdir [66]. Bu konuda 2008 yılında yapılan bir çalışmada platin bazlı ilaçlara dirençli yumurtalık kanseri hücreleri üzerine yeni Fe(III)-salofen (Fe-Sp: salisilaldehit Schiff bazının Fe kompleksi) kompleksinin seçici sitotoksik etkileri araştırılmıştır [65].



Şekil 2.14. Salofen ligandı ve Fe-salofen kompleksi.

Araştırmada Fe-Sp nin etkisi fareler üzerinde denenmiştir. Araştırmalar sonucunda bu yeni bileşiğin, tümörleri iyileştirici ilaç özelliği sergilediği ve yumurtalık kanserinin tedavisinde platin bazlı bileşiklere karşı alternatif olacağı belirtilmiştir.



Şekil 2.15. SP ligandı ve Fe-SP kompleksinin kanser hücreleri üzerine etkisi.

Schiff bazlarının metal kompleksleri renkli maddelerdir ve boya endüstrisinde özellikle tekstil sektöründe boyarmadde olarak kullanılır [2]. Örneğin, 2-piridin karbaldehit ve 2-hidroksi anilinden meydana gelen (2-piridil metilen amino) fenolün Ni^{+2} ve Cr^{+3} ile oluşturduğu komplekslerin boyar madde özelliği gösterdiği bilinmektedir.

Bir çok schiff baz kompleksleri tarım alanında, polimer teknolojisinde polimerler için antistatik madde olarak kullanılır [67].

Bazı metal kompleksleri sıvı kristal özelliği gösterir ve bu özelliğinden yararlanılarak uçak sanayinde, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde ve daha birçok sanayi dalında kullanılır [31].

Aldehit veya keton türevlerinin hidrazinlerle oluşturduğu Schiff bazlarının geçiş metal kompleksleri koordinasyon kimyasında büyük ilgi uyandırmaktadır. Sentezlenen pek çok hidrazon ligandı ve metal kompleksinin yapılan araştırmalarda,

biyolojik aktiviteye sahip oldukları; parazitlerde, uçan böceklerde, tahtakurusu ve yeraltı zararlılarında böcek öldürücü aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir [68].

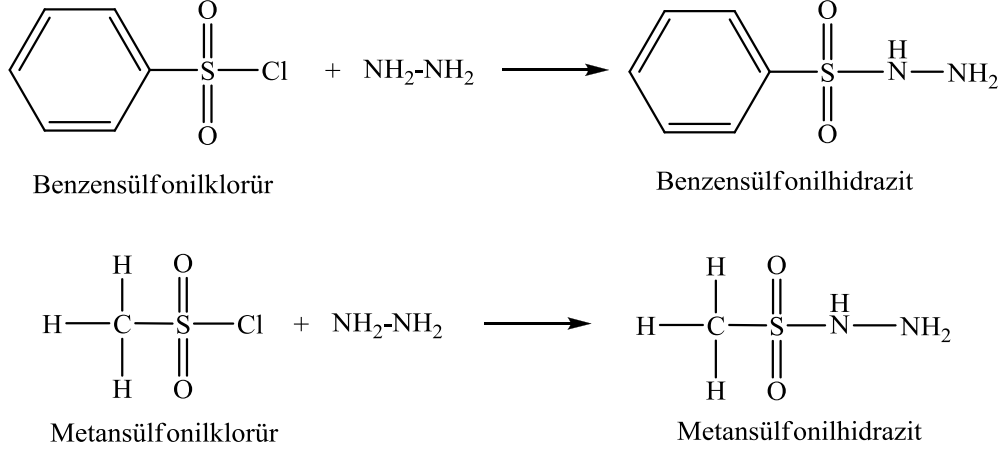
Kimyada koordinasyon bileşikleri ve kompleks iyonlarla ilgili en önemli uygulama, çözünmeyen türlerin çözeltiye alınması ya da çözünen bir türün çöktürülmesidir. Fotoğraf filmlerinde ışığa duyarlı AgBr suda çözünmez. Fakat tespit banyosunda $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile AgBr'nin uzaklaştırılması, kompleks oluşumunun bir sonucudur.

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

Ayrıca salisilaldehit ve diaminlerin kobalt komplekslerinin; ışığa ve asidik gazlara karşı korucu ve direnç arttırıcı özellik gösterdiği görülmüştür. Bazı dört dişli Schiff bazları, doğal yiyecek numunelerindeki nikel varlığının tespitinde kromatografik ajan olarak kullanılmıştır.

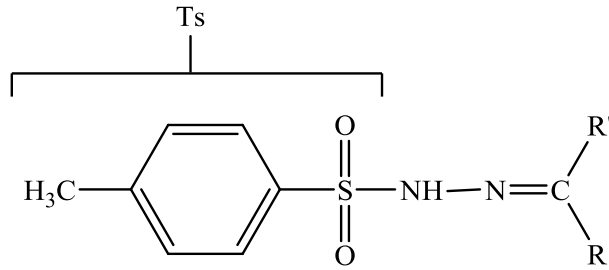
3. SÜLFONİL HİDRAZONLAR

Sülfonilhidrazitler genellikle sülfonil klorürlerin hidrazin hidrat ile tepkimesinden elde edilirler.



Şekil 3.1. Sülfonilhidrazitlerin sentezi.

Sülfonilhidrazonlar aldehit veya ketonların sülfonil hidrazit ile kondenzasyon tepkimesi sonucu oluşurlar. Aromatik sübstitüentlerin hacmi arttıkça inhibitör etkisi artmaktadır [69]. Sülfonilhidrazonlar, tosilhidrazonlar; p-toluensülfonil hidrazonlar ve aren sülfonilhidrazonlar olarak adlandırılırlar.

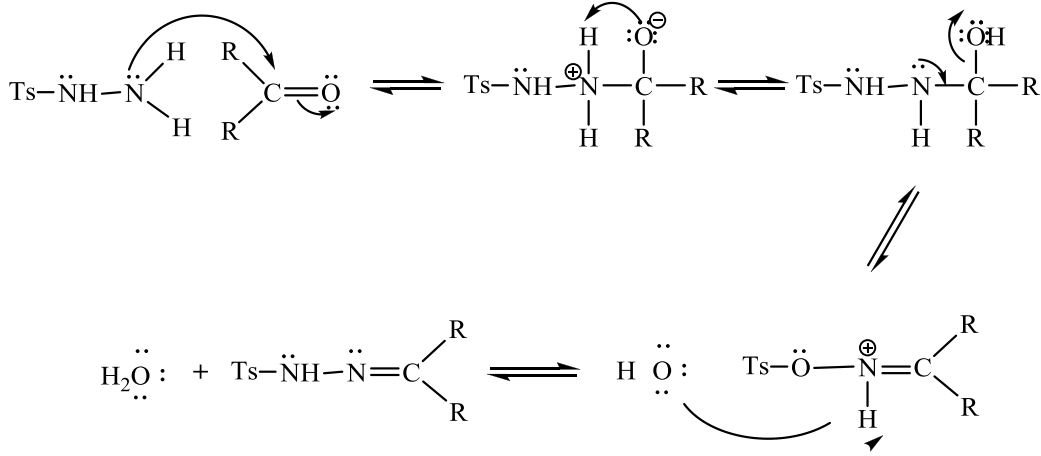


Şekil 3.2. Sülfonil hidrazonların (tosilhidrazonların) genel görünümü.

3.1 Sülfonilhidrazonların Oluşumu

Sülfonilhidrazonların sentezlenmesinde kullanılan yaygın metot, p-toluen sülfonilhidrazit ile bir karbonil bileşiğinin uygun tepkime koşullarında etkileştirilmesidir [70]. Sülfonilhidrazonların hazırlanması dietileter ve

tetrahidrofuranda daha verimli olmasına rağmen bu tepkime genelde etanol veya metanolde gerçekleştirilir [71]. Bir keton ile sülfonilhidrazon oluşum mekanizması aşağıdaki gibidir [72, 55].

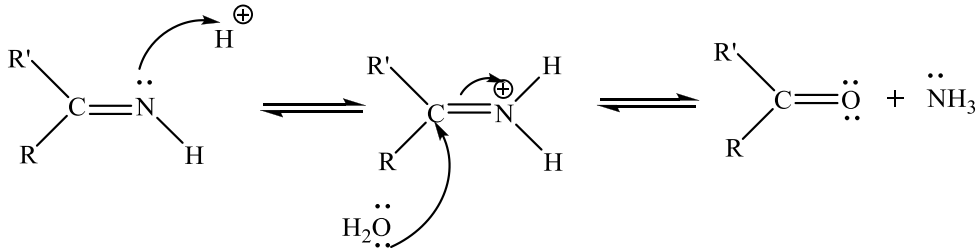


Şekil 3.3. Sülfonil hidrazonların oluşum mekanizması.

Son zamanlarda sülfonilhidrazon oluşumu ile ilgili yeni bir metot önerilmiştir. Ortamda sadece katalizör değil aynı zamanda çözücü de bulunmamaktadır. Bu metot; bir karbonil bileşiği, sülfonilhidrazit ve birkaç damla metanolün mikrodalgada karıştırılmasından ibarettir [73].

3.2 Sülfonilhidrazonların Özellikleri ve Metal Kompleksleri

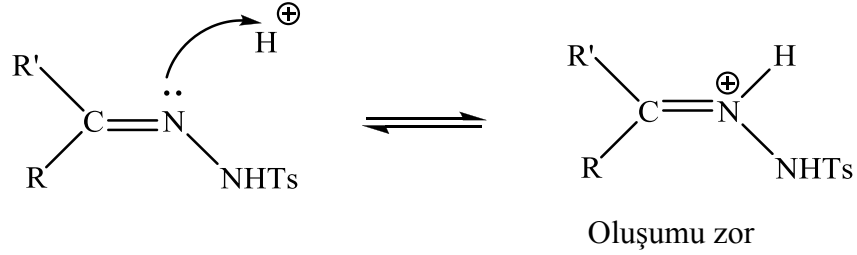
Sülfonilhidrazonlar kullanım durumuna göre çeşitli özellik gösterirler. Genellikle kolay ve hafif şartlar altında yüksek verimle oluşurlar [74]. Kolay kristallenirler ve kolay ayrılırlar [75]. Sülfonilhidrazonların belki de en avantajlı özelliği ortam koşulları altında kararlı olmalarıdır [74]. Fenilhidrazon gibi yapısal olarak sülfonilhidrazonlara benzeyen bileşikler ısı, ışık ve suya maruz kaldıkları zaman tepkime verebilirler [76].



Şekil 3.4. Bir iminin hidrolizi.

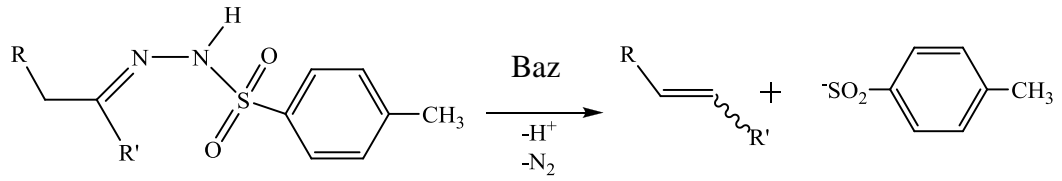
Karbon-azot çift bağı bileşikler kendilerini oluşturan karbonil ve amin bileşiklerine hidroliz olabilirler. Örneğin, bir imin, imin azotu üzerindeki elektron çiftinin protonasyonu ile kolayca keton ve amonyağa hidroliz olabilir [76].

Hidrazonlar, özellikle de sülfonilhidrazonlar kolayca hidrolize uğramazlar, çünkü asit protonasyonuna dayanıklıdır.



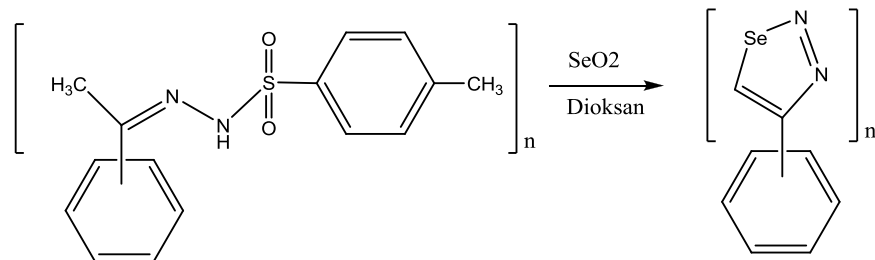
Şekil 3.5. Sübstitüe hidrazonun protonasyona direnci.

Sülfonil hidrazonlar asitlere karşı dirençli olmalarına rağmen bazlara karşı hassastırlar. Bazik ortamda aşağıdaki tepkimeye göre bozunurlar [77].



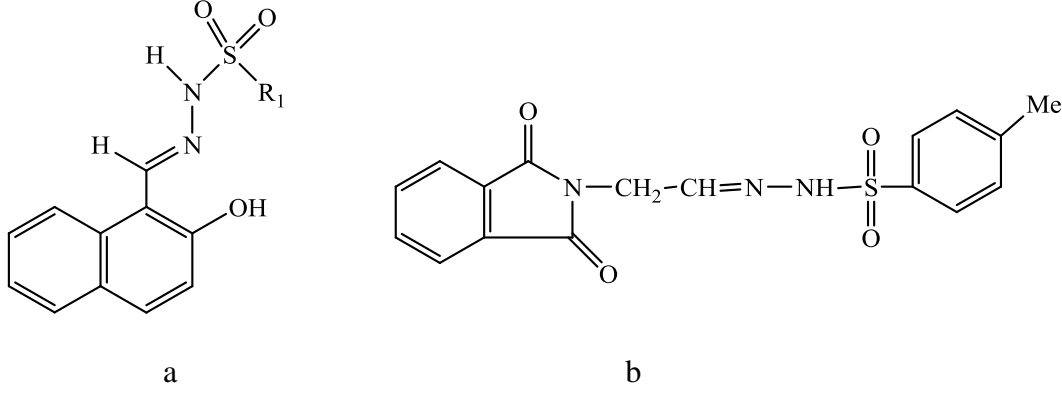
Şekil 3.6. Sülfonilhidrazonların bozunmaları.

p-Toluensulfonhidrazon bileşiğinin dioksan ortamında SeO₂ ile halkalı bileşik oluşturarak bozulduğu belirtilmiş ve oluşan bu bileşiğin *Staphylococcus aureus*; *Escherichia coli*; *Candida albicans*; *Pseudomonas aeruginosa* bakterilerine karşı aktif olduğu belirtilmiştir [78].



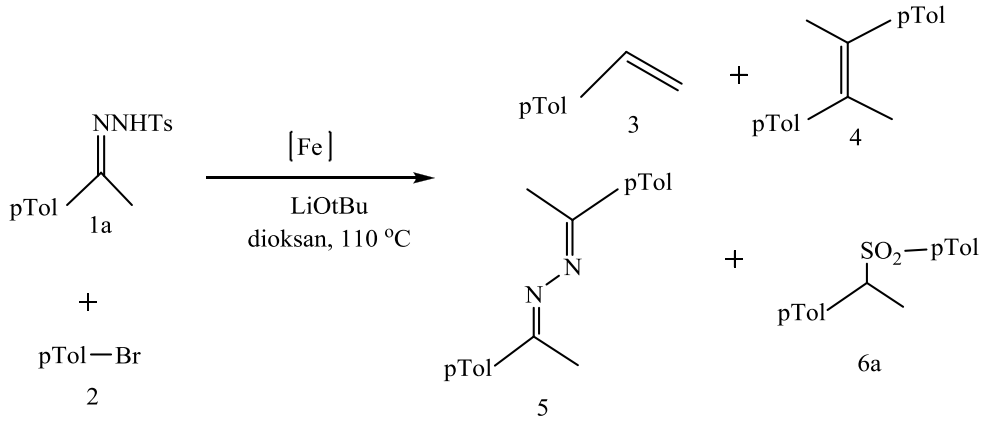
Şekil 3.7. Sülfonilhidrazon bileşiğinin SeO₂ ortamında halkalaşması.

Glioksilik asit ile $R\text{-SO}_2\text{NHNH}_2$ nin tepkimesinden elde edilen neoplazma inhibitörü olan alkilsülfonil hidrazonlar (Şekil 3.8 a), $\text{RSO}_2\text{NHN:CHCO}_2\text{H}$ ($R = \text{Ph}$, stiril, Me, Bu, etc.) kan kanserine (leukemia P-388) karşı etkilidir [79]. Şekil 3.8 b' deki aril sülfonilhidrazon bileşiği Meme kanserine karşı antitümör özelliği gösterir [80].



Şekil 3.8. Bazı sülfonilhidrazonlar.

Sülfonilhidrazonlar Fe katalizörlüğünde bozunur ve yeni ürünler meydana getirirler [81].

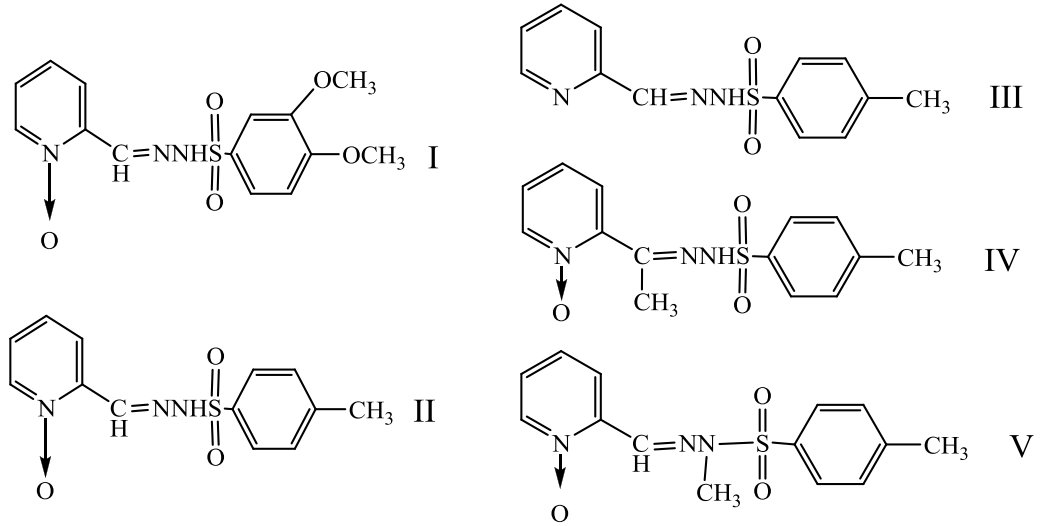


Şekil 3.9. Sülfonilhidrazon bileşiğinin Fe katalizörlüğünde bozunması.

Hidrazonlar iskeletlerinde iki azot atomuna sahiptirler, bu nedenle farmakofor olarak davranabilirler. Çeşitli biyolojik aktifliklerinin bulunması bu hipotezi doğrular [82].

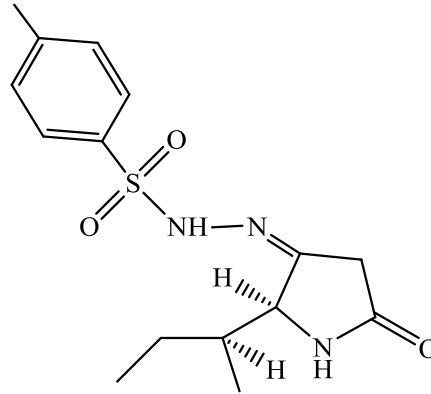
Sülfonilhidrazon-N-fenilmaleimit türevleri tüberküloz virüslerine karşı etkilidir [22]. Propan sülfonik asit ve onların sülfonil hidrazon türevleri ile Ni(II) kompleksleri *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı aktiftirler [83].

(E)-2-((2-tosilhidrazon)metil)piridin-1-oksit ve bazı türevlerinin L 1210 hücresinde anti kanser özellik gösterdiği belirtilmiştir [84].



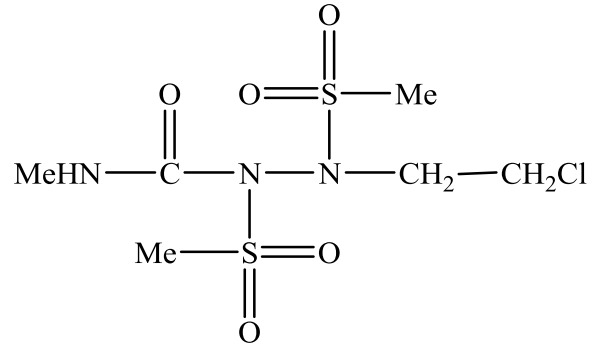
Şekil 3.10. (E)-2-((2-tosilhidrazon)metil)piridin-1-oksit ve türevleri.

Diasetiltenuazonikasitp-toluensulfonilhidrazon ligandı sentezlenerek yiyeceklerde bulunan ve protein sentezini engelleyen tenuazonik asit tayini yapılmıştır [85].



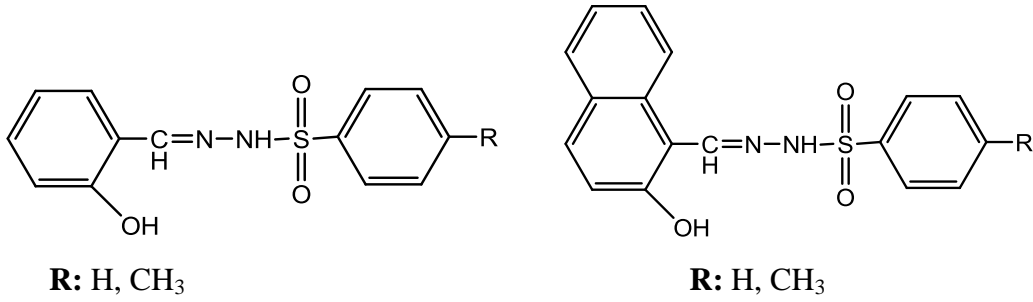
Şekil 3.11. Diasetil tenuazonik asit p-toluensulfonilhidrazon.

p-Toluensulfonil hidrazit ve isatinden oluşan aşağıdaki bileşik ve onun $[ML_2Cl_2]$ $M=Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$ kompleksleri hem antibakteriyel hem de antifungal özellik göstermektedir [86]. N,N'-Bis(arilsulfonil)hidrazin [87] ve 1,2-Bis(sulfonil)hidrazinler [88], neoplazm inhibitörüdür, antikanser (L1210 lösemi ve B16 melanoma) özelliği gösterirler. Bu bileşiklerin türevlerinden olan *cloretazine* (Şekil 3.12), klinik olarak III. evrededir ve yakında satışa sunulması planlanmaktadır.

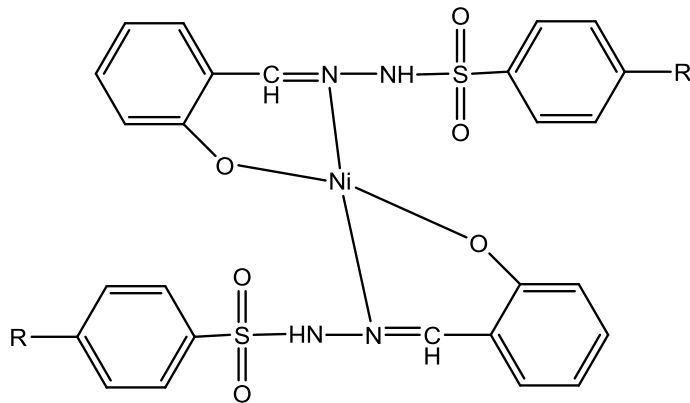


Şekil 3.12. Cloretazine.

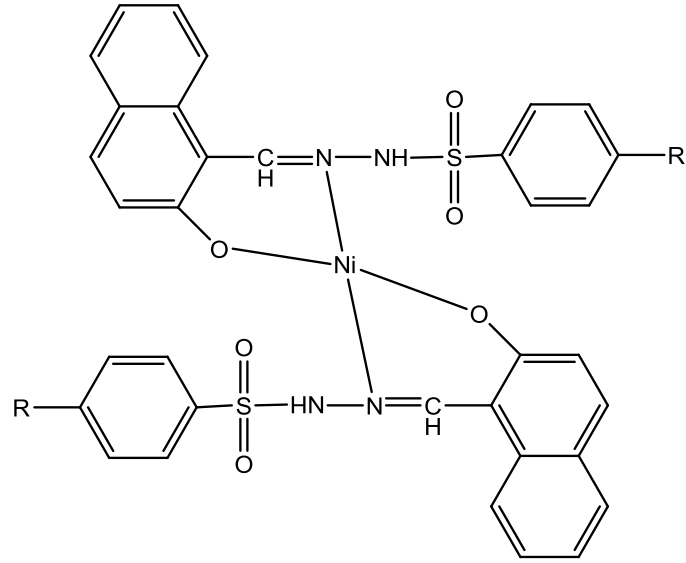
Salisilaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit'in p-toluen-sülfonil hidrazit ve benzen-sülfonil hidrazit ile oluşturduğu Schiff bazlarının yapısı Şekil 3.13'de gösterilmiştir. Bu ligandların sentezlenen Ni(II) komplekslerinin yapısı incelendiğinde, ligandın metal atomuna hidroksil oksijenleri ve imin azot atomları üzerinden bağlandığı ve Ni(II) iyonu çevresinde karedüzlem geometri oluşturduğu görülmektedir [89].



Şekil 3.13. Ligandların yapısı.

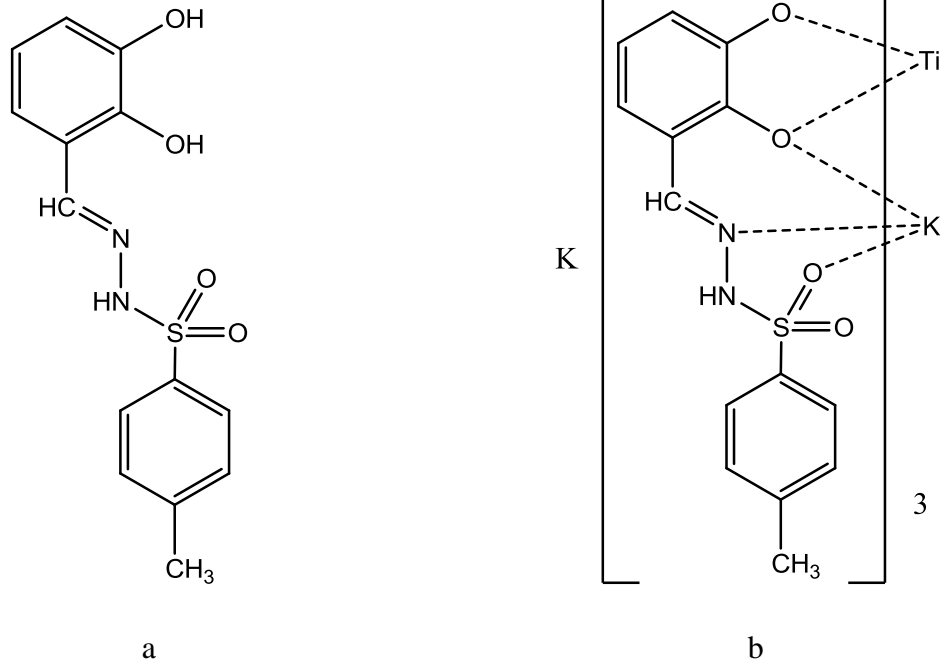


Şekil 3.14. Salisilaldehit-Ni(II) komplekslerinin yapısı.

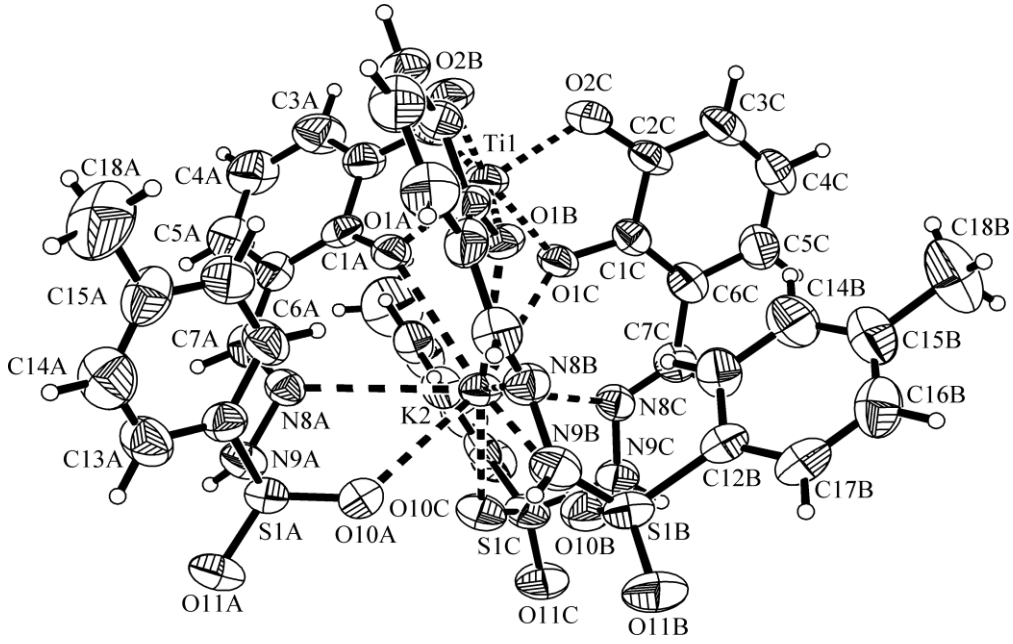


Şekil 3.15. Naftaldehit-Ni(II) komplekslerinin yapısı.

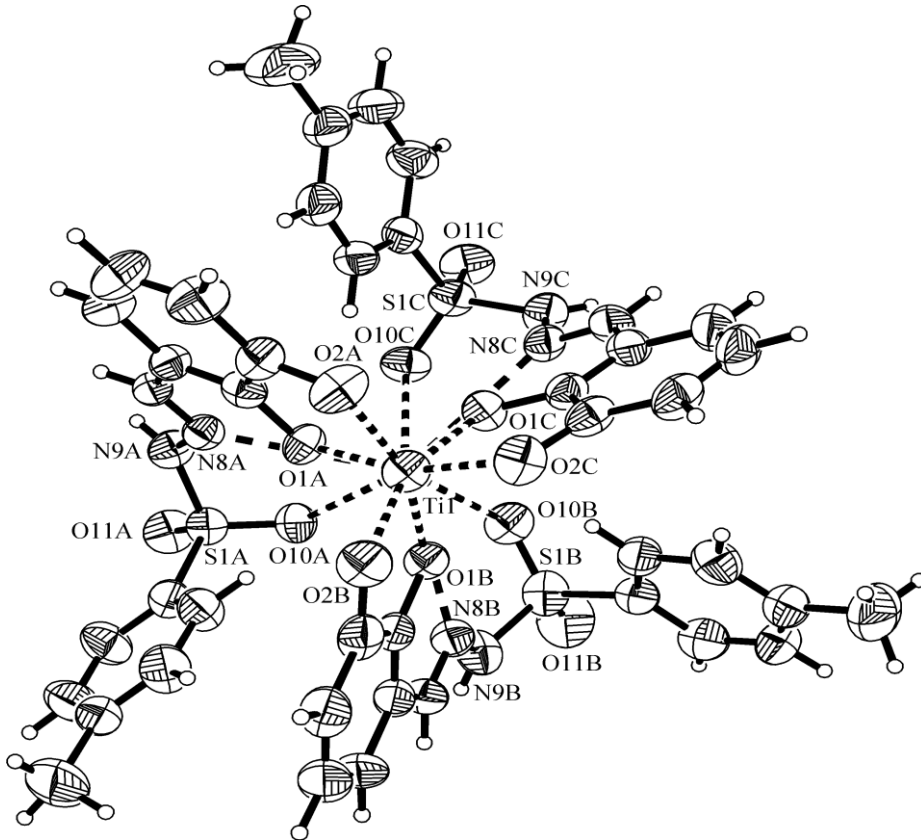
p-toluen sülfonhidrazit ile 2,3-dihidroksi benzaldehitten oluşan ligant ve heterodinükleer Ti(IV)/K kompleksinin yapısı Şekil 3.16a ve Şekil 3.16b'de, kompleksin kristal yapısı 3.17 ve 3.18'de görülmektedir [90].



Şekil 3.16. (a) ligandın yapısı (b) heterodinükleer kompleksinin yapısı.



Şekil 3.17. Heterodinükleer Ti(IV)/K kompleksinin yapısı (1).



Şekil 3.18. Heterodinükleer Ti(IV)/K kompleksinin yapısı (2).

4. MATERYAL VE YÖNTEMLER

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ligandların sentezinde; 3-metoksisalisilaldehit (Acros), 3-etoksisalisilaldehit (Sigma-Aldrich), 2,3-dihidroksibenzaldehit (Sigma-Aldrich), p-toluensülfonil hidrazit (Sigma-Aldrich) ve çözücü olarak mutlak etanol (Carlo Erba), su, benzen (Merck) kullanıldı.

Komplekslerin sentezinde; $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$ (Acros), $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Riedel-De Haen), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (Merck), $Co(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck), $(CH_3COO)_2UO_2 \cdot 2H_2O$ (Merck) ve çözücü olarak mutlak etanol (Carlo Erba), asetonitril (Merck), kloroform (Merck), dietileter (Carlo Erba) kullanıldı.

4.2 Kullanılan Biyolojik Materyaller

L^1H_2 ligandı ve kompleksleri için; Antimikrobiyal çalışmalarda, uluslararası kültür koleksiyonlarından elde edilmiş ve Gazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Mikrobiyoloji araştırma laboratuvarlarında kayıtlı olan numaralı tip suşlardan; *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (G+), *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 (G-), *Escherichia coli* ATCC 25922 (G-), *Bacillus subtilis* ATCC 6633 (G+), *Bacillus cereus* NRRL-B-3711 (G+) ve *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 (G+) bakterileri ile *Candida albicans* ATCC 10231 ve *Candida tropicalis* ATCC 13803 mantarları kullanıldı.

L^2H_2 ligandı ve kompleksleri için; Antimikrobiyal çalışmalarda, uluslararası kültür koleksiyonlarından elde edilmiş ve Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Mikrobiyoloji araştırma laboratuvarlarında kayıtlı olan numaralı tip suşlardan; *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Pseudomonas aeruginosa* NRRL-B 2679 ve *Bacillus subtilis* NRRL-B 209 (bakteri) ile *Candida albicans* ATCC 10231, *Aspergillus parasiticus* NRRL-465 klinik izolatları (mantar) kullanıldı.

4.3 Kullanılan Cihazlar

- Ligant ve komplekslerin elektronik spektrumları, çözücü olarak kloroform ve asetonitril kullanılarak UNICAM UV2 UV/VIS spektrometresi ile alındı.
- Infrared (IR) spektrumları JASKO FT/IR-430 spektrometresiyle 4000-400 cm^{-1} aralığında KBr ile disk yapılarak kaydedildi.
- $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Bruker DPX-400 FT-NMR Spektrometresiyle çözücü olarak DMSO- d_6 kullanılarak alındı. Bazı spektrumların alınmasında AC-200 Bruker FT-NMR spektrometresi kullanıldı.
- Tartım işlemleri Shimadzu Libror EB-3200 HU 0,01 g duyarlıklı ve Avery Berkel 0,0001 g duyarlıklı terazilerde yapıldı.
- Manyetik ölçümler MXI model SHERWOOD SCIENTIFIC manyetik duyarlılık terazisiyle Gouy yönteminin geliştirilmiş bir şekli olan Evans yöntemine göre yapıldı. Manyetik duyarlılık terazisinde numuneler homojen olarak 2,0 cm yükseklikte terazinin özel tüpüne doldurularak $T=297\text{ K}$ 'de ölçümler yapıldı. Manyetik momentler Bohr Manyetonu (BM) cinsinden aşağıdaki şekilde hesaplandı (Denklem 4.1).

$$Xg = \frac{C_{ter} \cdot l \cdot (R - Ro)}{10^9 \cdot m} \quad (4.1)$$

- Xg : gram duyarlık (cm^3 / g)
 l : numunenin yüksekliği (cm)
 m : numunenin kütlesi (g)
 Ro : boş tüp için cihazdan okunan değer
 R : numune doldurulduktan sonra okunan değer
 C_{ter} : terazinin kalibrasyon sabiti ($C=0,921$)

$$X_M = Xg \cdot M_A \quad (4.2)$$

- X_M : molar duyarlılık (cm^3/mol)
 M_A : numunenin molekül kütlesi
 T : mutlak sıcaklık (K)
 μ : manyetik moment (BM)

$$\mu = 2,828 \cdot \sqrt{X_M \cdot T} \quad (4.3)$$

Spin manyetik momentlerin teorik değerleri ise aşağıda verilen formülle hesaplandı.

$$\mu_s = \sqrt{n \cdot (n + 2)} \quad (n: \text{tek elektron sayısı}) \quad (4.4)$$

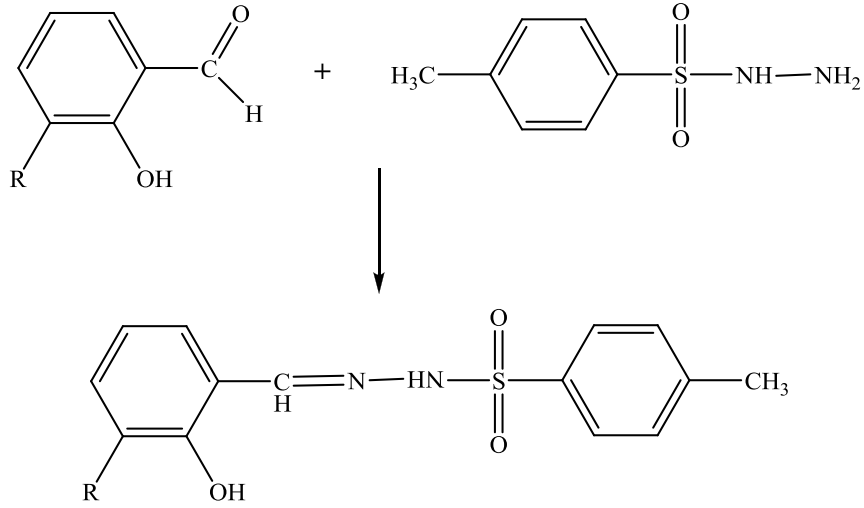
- Erime noktalarının tayininde Elektrotermal 9100 dijital erime noktası cihazı kullanıldı.
- Sentezlenen bileşiklerin elementel analizleri (C, H ve N analizleri) TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde yaptırıldı.
- Kristal verileri Stoe IPDS-II (Ondokuzmayıs Üniversitesi) difraktometresi ile 293 K de X-ışını kaynağı olarak MoK α ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) kullanılarak toplandı.
- Termal analiz alışmaları Perkin Elmer Diamond TG/DTA termik analizörü kullanılarak azot atmosferinde kaydedildi.

4.4 Deneysel alışmalar

4.4.1 Ligandların sentezi

2 mmol p-toluensülfonhidrazitin (0,37 g) 10 ml mutlak etanoldeki çözeltisine 2 mmol aldehit türevlerinin (0,30 gram o-vanilin, 0,28 gram 2,3-dihidroksibenzaldehit, 0,33 gram 3-etoksialisilaldehit) 10 ml mutlak etanoldeki çözeltileri damla damla ilave edildi ve 4-6 saat geri soğutucuda ısıtılarak karıştırıldı. Karışımların özücöleri rotary evaporatörde yarıya kadar uzaklaştırıldı ve [N'-(3-etoksi-2-hidroksibenziliden)-4-metilbenzen sülfon hidrazid] (L²H₂) ve [N'-(2,3-dihidroksibenziliden)-4-metilbenzen sülfonhidrazid] (L³H₂) ligandları kristallendirilmeye bırakıldı, bir hafta içinde X-Işınları için uygun kristaller elde edildi. [N'-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-4-metilbenzen sülfonhidrazid] (L¹H₂) ligandı su-benzen karışımını (1:1) ile öktüröldü.

L¹⁻³H₂ ligandlarının elde ediliş tepkimesi Şekil 4.1'de, adlandırılmaları izelge 4.1'de verilmiştir.



R: OCH_3 (L^1H_2), OC_2H_5 (L^2H_2), OH (L^3H_2)

Şekil 4.1. $L^{1-3}H_2$ ligandlarının genel sentezi.

Çizelge 4.1. Elde edilen ligandlar ve adlandırılmaları.

	R	Ligandın Adı
L^1H_2	OCH_3	[N ⁷ -(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-4-metilbenzen sülfonhidrazid]
L^2H_2	OC_2H_5	[N ⁷ -(3-etoksi-2-hidroksibenziliden)-4-metilbenzen sülfonhidrazid]
L^3H_2	OH	[N ⁷ -(2,3-dihidroksibenziliden)-4-metilbenzen sülfonhidrazid]

4.4.2 Komplekslerin sentezi

4.4.2.1 $L^{1-2}H_2$ ligandlarının metal komplekslerinin sentezi

2 mmol o-vanilin ve 3-etoksisisilaldehytin mutlak etanoldeki (10 ml) çözeltileri üzerine oda sıcaklığında 2 mmol p-toluensülfon hidrazitin 10 ml mutlak etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım yarım saat karıştırıldıktan sonra üzerine 1 mmol metal asetatlarının $\{Co(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O, Ni(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O, Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O, [(CH_3COO)_2UO_2 \cdot 2H_2O]\}$ 15 ml mutlak etanoldeki çözeltileri

eklendi ve çözeltiler 60-70 °C de geri soğutucuda 6 saat karıştırıldı. Oluşan kompleks ürünler süzüldü, mutlak etanol ve eterle yıkanarak vakum desikatörde kurutuldu.

L^1H_2 'nin $[(UO_2)(L^1)_2]$ kompleksinde çökme olmadığından çözücüsü yarıya kadar uzaklaştırılıp açık havada bırakıldı ve birkaç gün içerisinde X-Işınları için uygun kristaller elde edildi. $[Cu(L^1)_2]$ ve $[Ni(L^1)_2]$ kompleksleri asetonitril-kloroform (1:1) karışımında kristallendirildi.

4.4.2.2 L^3H_2 ligandının metal komplekslerinin sentezi

2 mmol 2,3-dihidroksibenzaldehit'in 10 ml mutlak etanoldeki çözeltisine oda sıcaklığında 2 mmol p-toluensülfon hidrazitin 10 ml mutlak etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım yarım saat karıştırıldıktan sonra üzerine 1 mmol $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 15 ml mutlak etanolde eklendi ve çözelti 60-70 °C de geri soğutucuda 24 saat karıştırıldı. Oluşan kompleks ürün süzüldü mutlak etanol ve eterle yıkanarak havada kurutuldu.

4.4.3 DNA çalışmaları

L^1H_2 ligandı ve bu ligandın Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin antimikrobiyal özellikleri disk difüzyon metodu ile belirlendi. Standart madde olarak antibakteriyel özellikler için Ampisilin ve Kloramfenikol, antifungal özellikler için Ketonazol kullanıldı.

Ligant ve komplekslerin pBR322 plazmit DNA ile etkileşimleri Agaroz jel elektroforezi ile incelendi. Bileşikler plazmit DNA ile 37 °C'de 24, 48, 72 ve 96 saat inkübe edildi. Bileşik/DNA karışımları yükleme tamponu (%0.1 bromfenol mavisi, %1 ksilen siyanol) ile %1'lik agaroz jelde yürütüldü. Elektroforez, tris asetat (TAE) tamponunda (0.05 M Tris baz, 0.05 M glasiyal asetik asit ve 1 mM EDTA, pH=8.0) 60 V'da 3 saat yürütüldü. Daha sonra jel, etidyum bromür (0.5 $\mu g/mL$) ile boyandı, Biometra görüntüleme cihazı ile görüntülenerek bilgisayar ortamında fotoğraflandı.

4.4.4 Antimikrobiyal çalışmalar

Broth Microdilüsyon Metodu

L²H₂ ligandı ve bu ligandın Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin minimal inhibisyon derişimi (MIC) Broth mikrodilüsyon metodu kullanılarak belirlendi. 96 kuyucuklu mikropate kullanılarak hazırlanan düzenekte ilk derişim 1380 µg olacak şekilde farklı 6 mikroorganizmanın MIC ve sonrasında MBC (Minimum Bakterisidal Konsantrasyon) değerleri belirlendi. Maddelerin 100, 300 ve 500 µg/ml'deki derişimleri çalışıldı.

Saf olarak kültürleri yapılan mikroorganizmaları 0,5 McFarland olacak şekilde süspansiyonları hazırlandı. Dimetil sülfoksit kullanılarak çözölen maddeleri 96 kuyucuklu küvette çift kuyucuk dizisi kullanılarak ve seri sulandırma yöntemiyle farklı derişimlerin denemesi yapıldı. Stok derişim 80 mg 1450 µl'de çözölen hazırlandı. Bakteriler için 1 gece mantarlar için 2 gece inkübasyon sonrasında görölebilir gelişimin olmadığı kuyucuk MIC değeri olarak kabul edildi. 12 kuyucuğun antibiyotiksiz nütrient agar ortamına ekimi yapılan mikroorganizmalar ısı ve süre isteklerine göre inkübasyona bırakıldı. Üremenin olmadığı kuyucuk MBC değeri olarak elde edildi.

Disk Diffüzyon Deneyi

Ligant ve komplekslerin antimikrobiyal aktivitesi disk difüzyon metodu kullanılarak test edildi. Maddelerin 300, 600 ve 1200 µg/ml'deki derişimleri çalışıldı.

E. coli, *B. subtilis*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *C. albicans* suşları 37 °C'de 24 saat, *A. parasiticus* 30 °C'de 72 saat kanlı agar besiyerinde inkübe edildi. Saflıkları kontrol edilen mikroorganizmaları uygun derişimlerde hazırlamak amacıyla 0,5 ml'lik ringer çözeltileri kullanılmış ve koloni oluşturma birim değeri 10⁶–10⁸ CFU/ml (0.5 McFarland standard, Vitek colorimeter) olacak şekilde mikroorganizmalar sulandırıldı. 9 ml'lik steril petrilerde 20 ml olacak şekilde sensitest agar hazırlandı ve sulandırılmış organizmalar steril eküvyon çubuk ile yayma plaka yöntemiyle ekildi. Daha sonra otoklavlanmış diskler steril kabin ortamında, pens ile besiyerine yerleştirildi. 300 µg/ml (5µl) için tek disk, 600 µg/ml (10µl) için iki disk, 1200 µg/ml (20 µl) için üç disk kullanılarak maddeler mikropipet ile emdirildi. Farklı maddelerin birbirini inhibe edebilme ihtimalini ortadan

kaldırmak için her bir petride sadece bir maddenin derişimlerinin antimikrobiyal aktivitesine bakıldı. L^2H_2 ligandının ve komplekslerinin her birinin disklerle emdirilmesinden sonra petriler, bakteriler için 37 °C'de, mantar için 30 °C'de 24 saat inkübasyona bırakıldı.

Yapılan deneyler iki kez tekrarlandı ve sonuçlar ortalama değeri olarak verildi.

5. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

5.1 N'-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-4-metilbensensülfonohidrazit (L¹H₂)

Ligandı ve Metal Kompleksleri

5.1.1 N'-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-4-metilbensensülfonohidrazit (L¹H₂) ligandı

Ligandın yapısı, elementel analiz, IR, UV-Vis., ¹H-NMR spektral verileriyle aydınlatıldı.

5.1.1.1 Elementel analiz

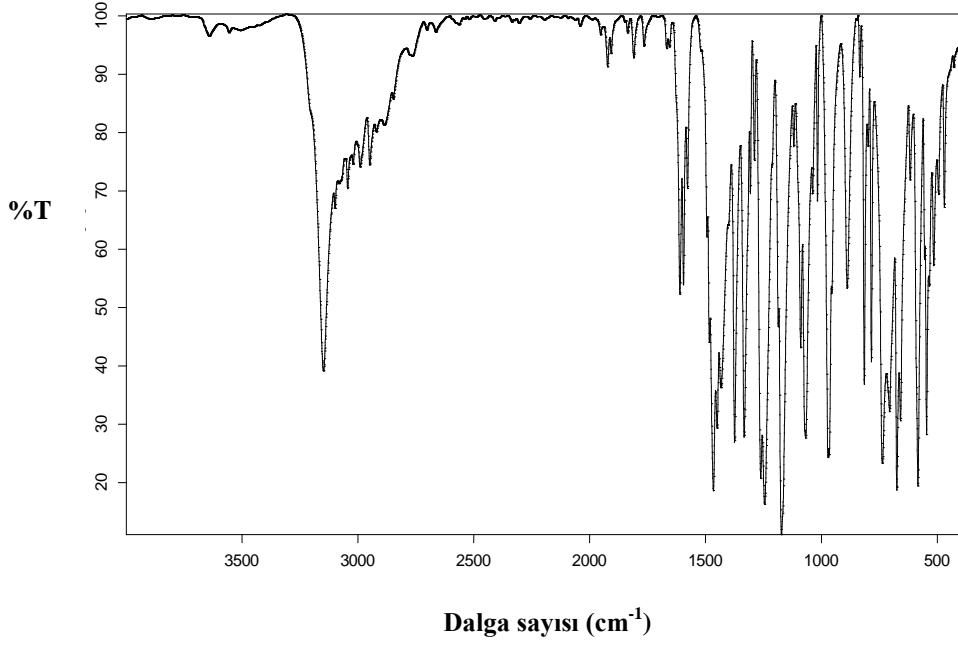
L¹H₂ ligandının kapalı formülü, molekül ağırlığı, sentez verimi, renk ve elementel analiz sonuçları Çizelge 5.1' de verilmiştir. Ligandın teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları uyum içerisindedir.

Çizelge 5.1. L¹H₂ ligandının fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları.

Bileşik kapalı formülü	Molekül ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası °C	Renk % Verim	Teorik Deneysel		
				%C	%H	%N
L ¹ H ₂ C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₄ S	320.08	128-130	Beyaz 49	56.24 56.03	5.03 4.92	8.74 8.44

5.1.1.2 IR çalışması

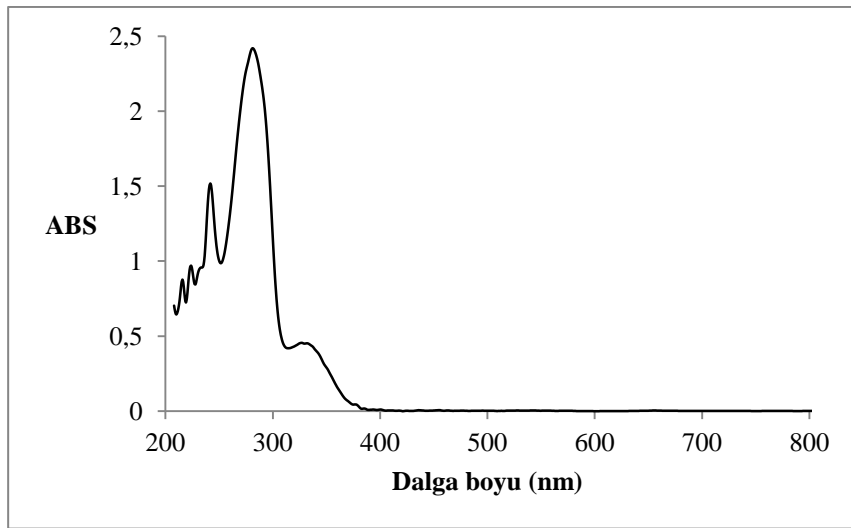
Ligandın IR spektrumunda, 3148 cm⁻¹ de OH ve 1610 cm⁻¹ de C=N gerilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi. SO₂ grubuna ait asimetric ve simetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1333 ve 1172 cm⁻¹ de, simetric bükülme titreşimi de 546 cm⁻¹ de [90], C-O gerilme titreşimi 1466 cm⁻¹ de ve NH bükülme titreşimine ait pik de 674 cm⁻¹ de belirlendi.



Şekil 5.1. L¹H₂ ligandının IR spektrumu.

5.1.1.3 UV-Vis. çalışması

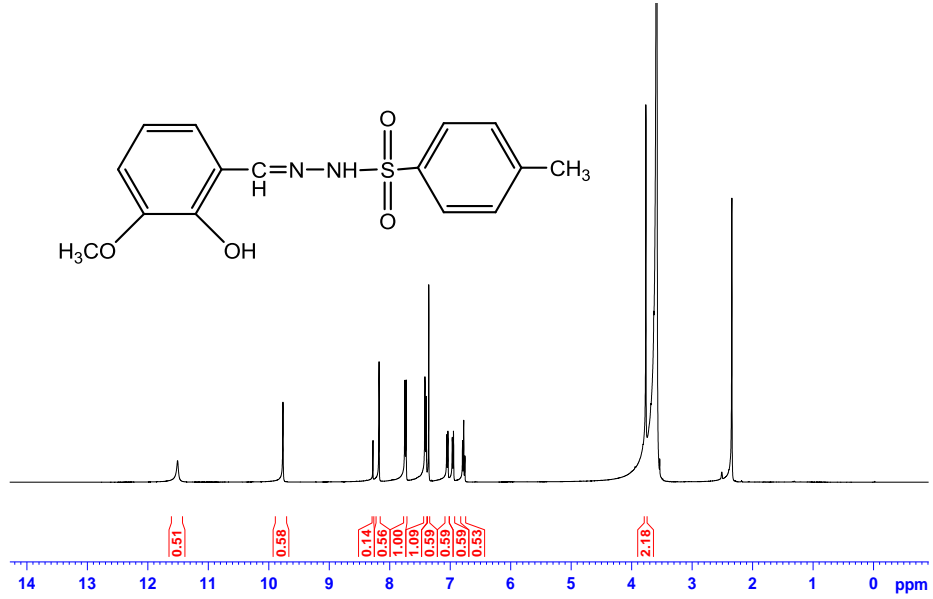
L¹H₂ ligandının UV-Vis. spektrumu Şekil 5.2’de verilmiştir. UV-Vis. spekturumunda 242 nm ($\epsilon = 15170 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 281 nm ($\epsilon = 24190 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 326 nm ($\epsilon = 4500 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)’ de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri görülmektedir. C=N ve SO₂ gruplarına ait n $\rightarrow\pi^*$ geçişleri ise 326 nm’ de ki geniş $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi altında kaldığı için gözlenememiştir [89].



Şekil 5.2. L¹H₂ ligandının UV-Vis. spektrumu.

5.1.1.4 ^1H -NMR çalışması

L^1H_2 ligandının ^1H -NMR spektrumu (Şekil 5.3) incelendiğinde, 11,5 ppm'de OH, 9,76 ppm'de NH, 8,17 ppm'de CH (CH=N), 2,34 ppm'de CH (Tos- CH_3) ve 3,63 ppm'de CH (OCH_3) protonlarının rezonansa geldiği görülür. Aromatik halka protonlarının rezonansları 6,96 ppm, 6,77 ppm, 7,05 ppm'de gözlenirken, tosil halkasının protonlarının rezonansları 7,41 ppm ve 7,75 ppm'de gözlenmiştir. Bu değerler literatürde verilen ^1H -NMR değerleri ile uyumludur [90].



Şekil 5.3. L^1H_2 ligandının ^1H -NMR spektrumu.

5.1.2 L^1H_2 ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve $\text{UO}_2(\text{VI})$ kompleksleri

L^1H_2 ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve $\text{UO}_2(\text{VI})$ komplekslerinin yapıları, elementel analiz, IR, UV-Vis. spektral verileri, termik analiz, manyetik moment ve X-ışınları tek kristal yapı analizi yardımıyla aydınlatıldı.

5.1.2.1 Elementel analiz

L^1H_2 ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve $\text{UO}_2(\text{VI})$ komplekslerinin kapalı formülleri, molekül ağırlıkları, renkleri, elde edilme verimleri ve C, H, N elementel analiz sonuçları Çizelge 5.2'de verilmiştir. Komplekslerin elementel analiz sonucu incelendiğinde teorik ve deneysel değerlerin uyum içinde olduğu görülür.

Çizelge 5.2. L^1H_2 ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II), $UO_2(VI)$ komplekslerinin fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları.

Bileşik kapalı formülü	Molekül ağırlığı (g/mol)	Renk % Verim	B.N. (°C)	Teorik Deneysel		
				%C	%H	%N
$[Co(L^1)_2(H_2O)_2]$	733,67	Turuncu	220	49.11	4.67	7.64
$C_{30}H_{34}CoN_4O_{10}S_2$		59		48.70	4.73	7.59
$[Ni(L^1)_2]$	697,40	Yeşil	227	51.67	4.64	8.42
$C_{30}H_{30}NiN_4O_8S_2$		65		50.06	4.59	8.55
$[Cu(L^1)_2]$	702,26	Kahve	192	51.31	4.31	7.98
$C_{30}H_{30}CuN_4O_8S_2$		69		50.09	4.24	8,03
$[(UO_2)(L^1)_2]$	908,75	Kırmızı	249	39.65	3.33	6.17
$C_{30}H_{30}UN_4O_{10}S_2$		74		38.56	3.42	6,01

5.1.2.2 Manyetik duyarlılık çalışmaları

L^1H_2 ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve $UO_2(VI)$ komplekslerinin deneysel ve teorik manyetik momentleri Çizelge 5.3'te verilmiştir. Çizelge incelendiğinde Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin deneysel manyetik momentlerinin teorik manyetik momentleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. $5f^0 6d^0 7s^0$ elektron dizilişine sahip $UO_2(VI)$ kompleksi ve d^8 elektron dizilişine sahip karedüzlem geometrilili Ni(II) kompleksi beklenildiği gibi diyamanyetiktir.

Çizelge 5.3. L^1H_2 ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve $UO_2(VI)$ komplekslerinin manyetik moment değerleri.

Kompleksler	d^x	Teorik μ_s (BM)	Deneysel μ (BM)	n
$[Co(L^1)_2(H_2O)_2]$	d^7	1,73	1,61	1
$[Ni(L^1)_2]$	d^8	0	0	0
$[Cu(L^1)_2]$	d^9	1,73	1,64	1
$[(UO_2)(L^1)_2]$	$5f^0 6d^0 7s^0$	0	0	0

5.1.2.3 IR çalışmaları

L^1H_2 ligandının ve metal komplekslerinin karakteristik IR titreşim değerleri Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.4. L¹H₂ ligandının ve metal komplekslerinin IR spektral verileri.

Bileşik	OH (H ₂ O)	OH	NH	C=N	C-O	SO ₂	M-O	M-N
L ¹ H ₂	-	3148	-	1610	1466	1319, 1163	-	-
[Co(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂]	3453	-	3108, 3094	1596	1450	1313, 1165	569	457
[Ni(L ¹) ₂]	-	-	3101	1604	1451	1318, 1166	568	445
[Cu(L ¹) ₂]	-	-	3116	1594	1442	1322, 1166	566	471
[(UO ₂)(L ¹) ₂]	-	-	3187	1592	1453	1336, 1164	543	451

[Co(L¹)₂(H₂O)₂] kompleksinin IR spektrumunda 3453 cm⁻¹'de gözlenen yayvan band yapıda su olduğunu belirtmektedir. Kompleksin 120 °C'de 24 saat kurutulduktan sonra vakumda çekilen IR spektrumunda 3417 cm⁻¹'de yayvan bandın gözlenmesi, kompleksin koordine su içerdiğini işaret etmektedir (Şekil 5.4).

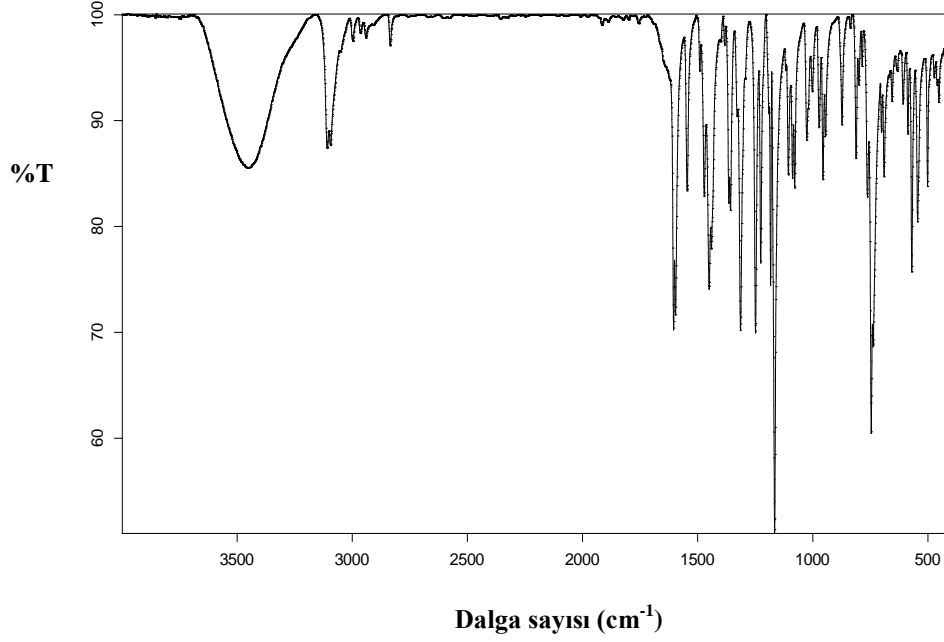
Ligantta 3148 cm⁻¹'de gözlenen OH gerilme titreşiminin kompleks oluşumu ile kaybolması ligandın fenolik O atomu üzerinden metale bağlandığını göstermektedir. Ayrıca ligantta 1466 cm⁻¹'de gözlenen C-O gerilme titreşiminin, Co(II), Ni(II), Cu(II) ve UO₂(VI) komplekslerinde sırasıyla 1450 cm⁻¹, 1451 cm⁻¹, 1442 cm⁻¹ ve 1453 cm⁻¹'e kayması bu durumu desteklemektedir [12].

Ligantta 1610 cm⁻¹'de gözlenen C=N gerilme titreşimi, [Co(L¹)₂(H₂O)₂], [Ni(L¹)₂], [Cu(L¹)₂] ve [(UO₂)(L¹)₂] kompleks spektrumlarında sırasıyla 1596 cm⁻¹, 1604 cm⁻¹, 1594 cm⁻¹ ve 1592 cm⁻¹'de görülmektedir. Bu durum, ligandın imin azot atomu üzerinden metale bağlandığını gösterir.

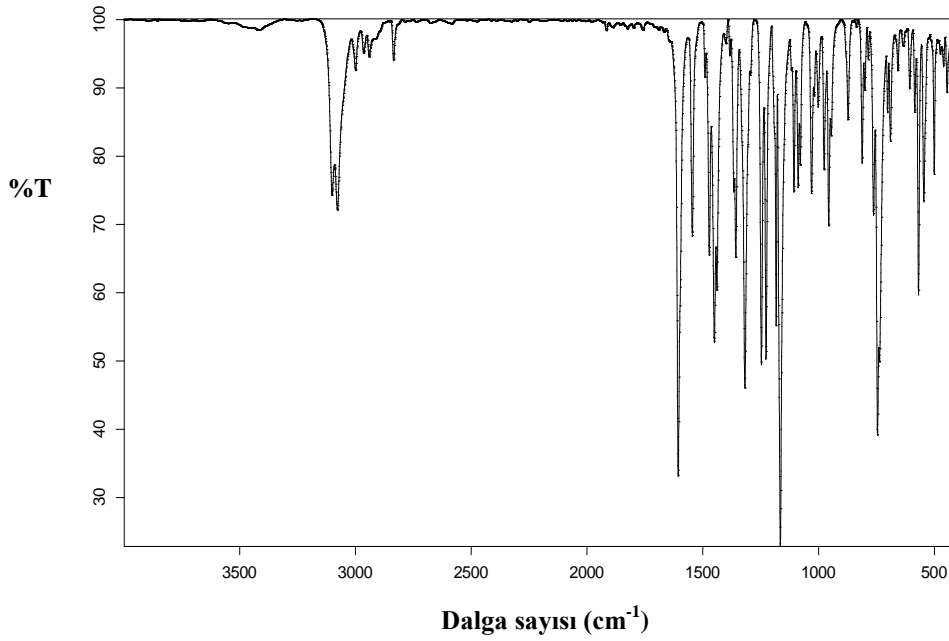
Ligandın IR spektrumunda 1319 cm⁻¹ ve 1163 cm⁻¹'de gözlenen SO₂ simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde hemen hemen aynı frekanslarda gözlenmesi SO₂ grubunun O atomlarının koordinasyona katılmadığını göstermektedir [89].

UO₂(VI) kompleksinde ise, SO₂ simetrik gerilme titreşimine ait pikin 1336 cm⁻¹'e kayması ve 1108 cm⁻¹'de ilave pik gözlenmesi O atomunun koordinasyona katıldığına işaret etmektedir.

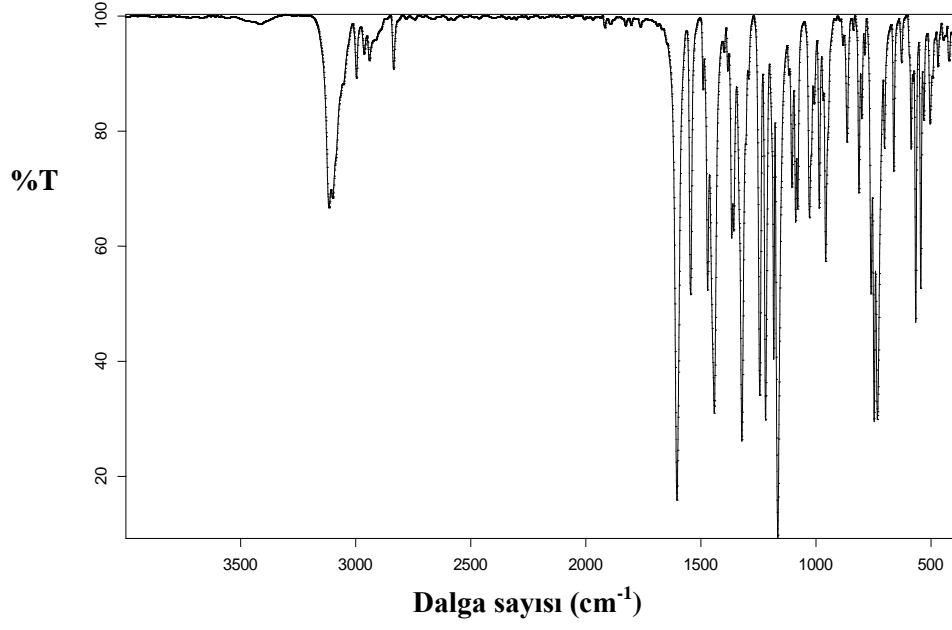
[Co(L¹)₂(H₂O)₂], [Ni(L¹)₂], [Cu(L¹)₂] ve [(UO₂)(L¹)₂] komplekslerinin IR spektrumlarında M-O bağına ait pik sırasıyla 569 cm⁻¹, 568 cm⁻¹, 566 cm⁻¹, 543 cm⁻¹'de gözlenirken M-N bağına ait pik ise sırasıyla 457 cm⁻¹, 445 cm⁻¹, 471 cm⁻¹ ve 451 cm⁻¹'de görülmüştür [91,92].



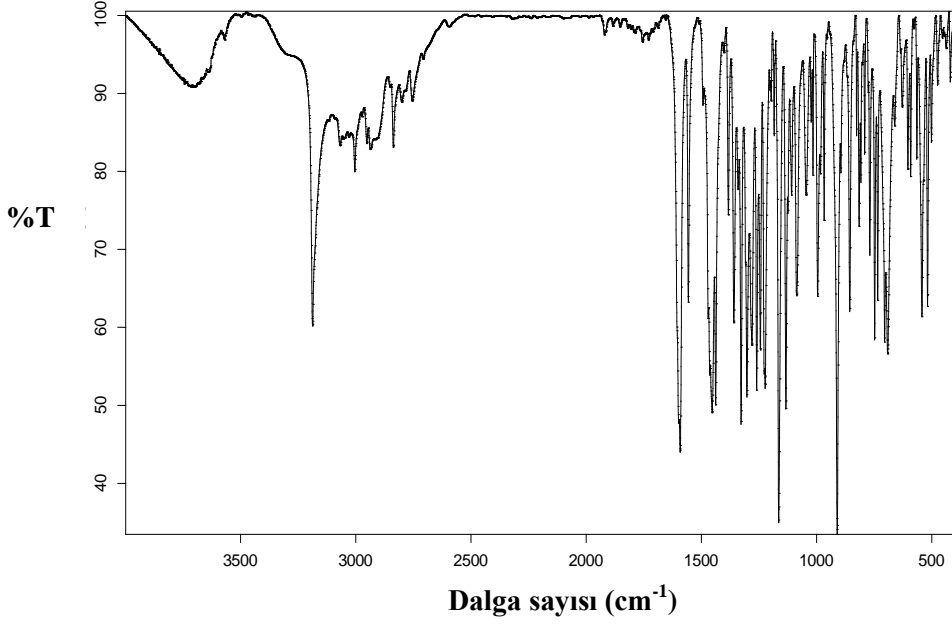
Şekil 5.4. [Co(L¹)₂(H₂O)₂] kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 5.5. [Ni(L¹)₂] kompleksinin IR spektrumu.



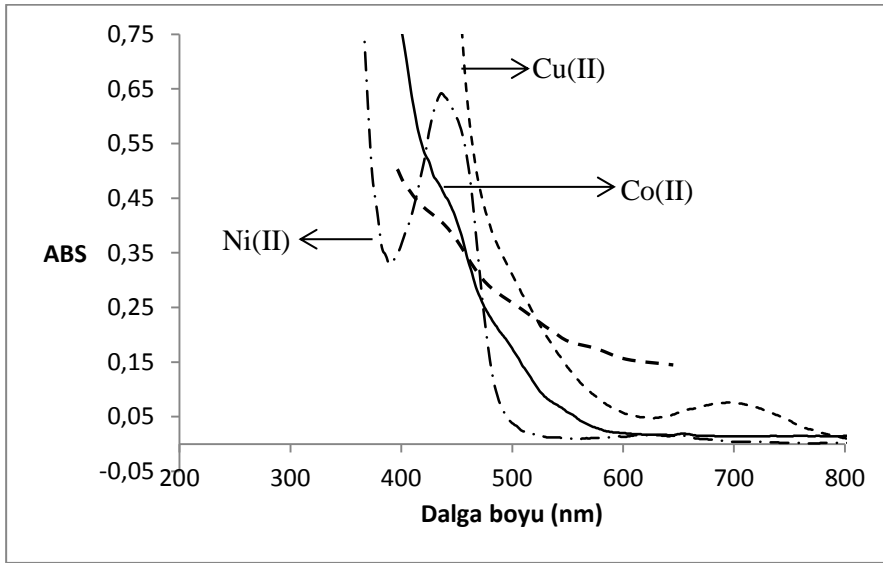
Şekil 5.6. [Cu(L¹)₂] kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 5.7. [(UO₂)(L¹)₂] kompleksinin IR spektrumu.

5.1.2.4 UV-Vis. çalışmaları

[Co(L¹)₂(H₂O)₂] kompleksinin UV-Vis. spektrumunda (Şekil 5.8) yük aktarım geçişi 438 nm ($\epsilon=4520 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)’de omuz olarak ortaya çıkmıştır. Oktahedral geometriye sahip olduğu düşünülen kompleksin spektrumunda üç d→d geçişi (²T_{1g}→²T_{2g}, ²T_{1g}→²T_{1g}(P), ²T_{1g}→²A_{2g}) beklenmektedir. Bu geçişler 442 nm, 495 nm ve 552 nm de omuz şeklinde görülmektedir [89].



Şekil 5.8. L¹H₂ ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve UO₂(VI) komplekslerinin UV-Vis. spektrumu.

[Ni(L¹)₂] kompleksinin UV-Vis. spektrumuna bakıldığında 430 nm ($\epsilon =2792 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)’de şiddetli yük aktarım geçişi, 618 nm de d→d geçişi görülmektedir. Diğer d→d geçişleri yük aktarım geçişinin altında kaldığı için görülememektedir.

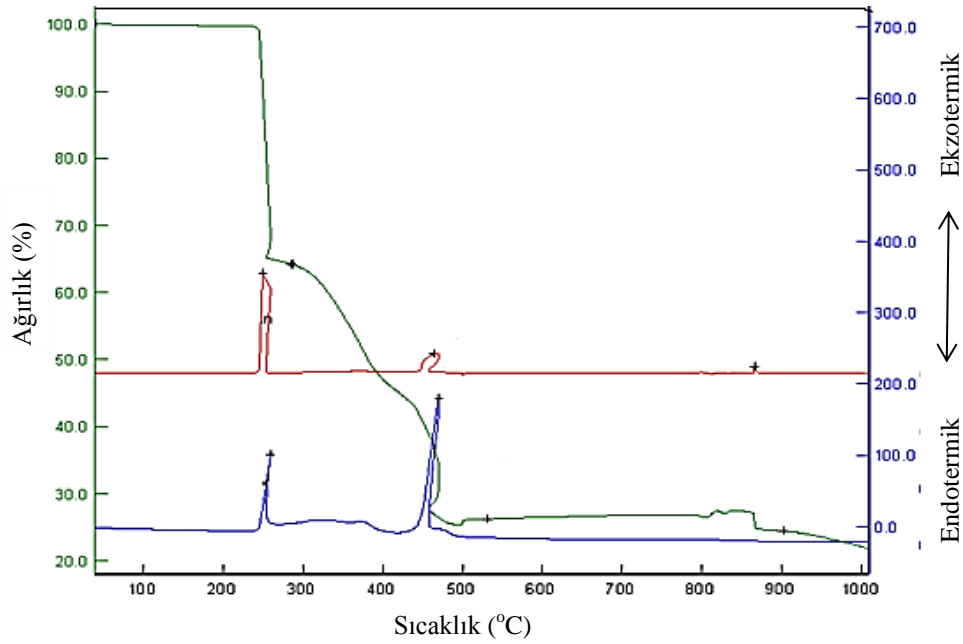
[Cu(L¹)₂] kompleksinin UV-Vis. spektrumunda (Şekil 5.8) yük aktarım geçişi 401 nm ($\epsilon =2658 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)’de görülmektedir. Kareüzlem geometride olduğu düşünülen kompleksin spektrumunda beklenen tek d→d geçişi 691 nm ($\epsilon =75 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)’de görülmektedir.

Yedi koordinasyonlu bir yapıya sahip olduğu düşünülen [(UO₂)(L¹)₂] kompleksinin UV-Vis. spektrumunda 411 nm’de ($\epsilon =2140 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenen bandın yük aktarım geçişi olduğu düşünülmektedir [92].

5.1.2.5 Termal analiz çalışmaları

[Co(L¹)₂(H₂O)₂], [Ni(L¹)₂], [Cu(L¹)₂] ve [(UO₂)(L¹)₂] komplekslerinin termik analiz eğrileri sırasıyla Şekil 5.9-12’de verilmiştir.

[Co(L¹)₂(H₂O)₂] kompleksinde termik bozunmalar sonucunda toplam %78,70’lik (teorik=%77,38) kütle kaybı olmaktadır. Bozunmalar sonucu geriye %21,3’lük (teorik=%22,62) kütleyle sahip Co₂O₃’ün kaldığı ve DTG_{max} 867 °C’de Co₂O₃’ün CoO’e dönüştüğü düşünülmektedir.

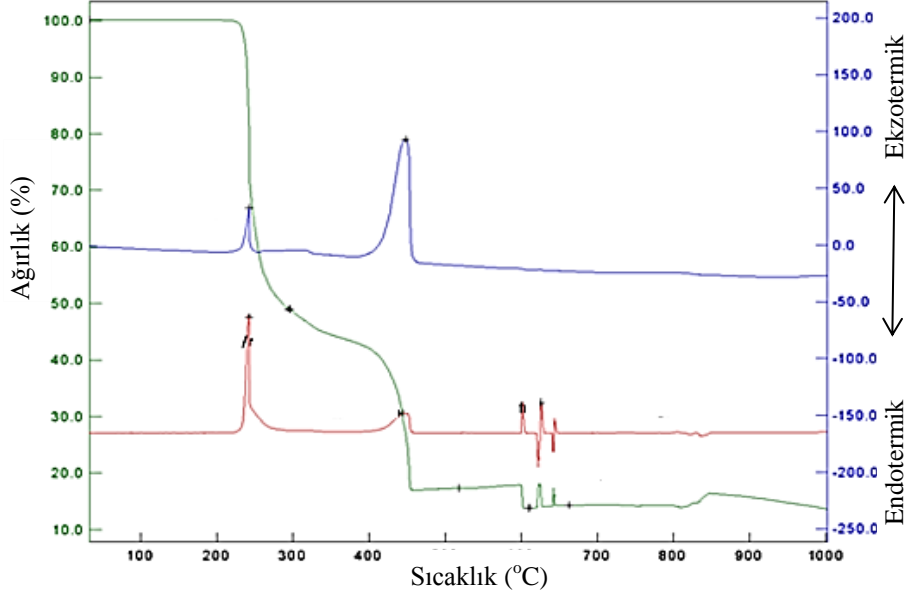


Şekil 5.9. [Co(L¹)₂(H₂O)₂] kompleksinin termik analiz eğrileri.

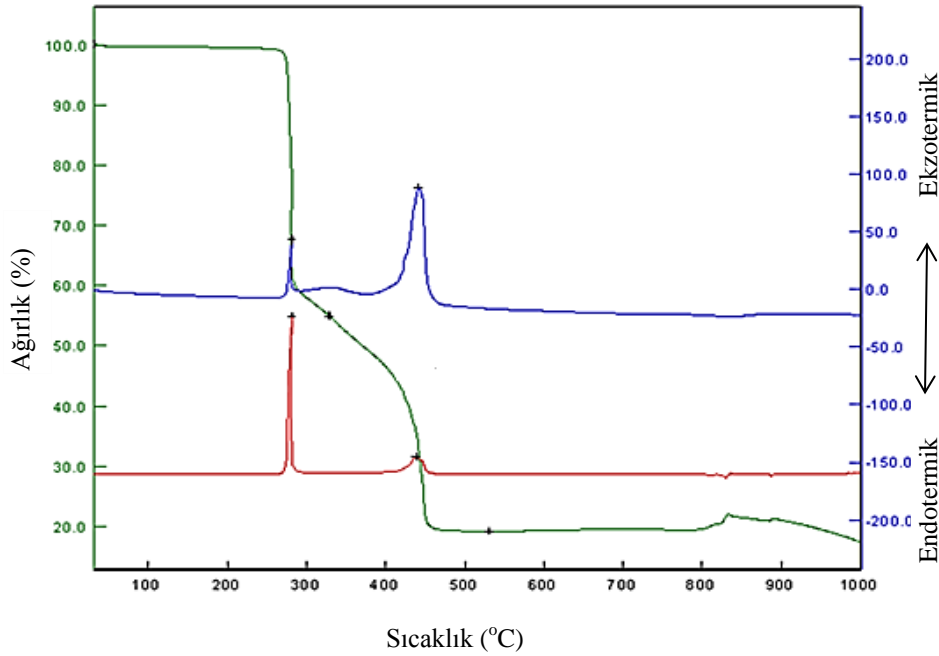
[Ni(L¹)₂] kompleksinin Şekil 5.10’da gösterilen termik analiz eğrileri incelendiğinde, kompleksin 227 °C’ye kadar kararlı olduğu görülmektedir. Komplekste DTG_{max} 243 °C’de ekzotermik pik ile kompleksin bozunduğu görülmektedir. Kompleksin toplam %86,7’i termik bozunmaya uğramakta (teorik=%86,02) ve geriye %13,3’lük (teorik=%13,98) kütleyle sahip NiO kalmaktadır.

[Cu(L¹)₂] kompleksinin termik analiz eğrilerinden (Şekil 5.11), komplekste DTG_{max} 281 °C’de meydana gelen %45,3’lük (teorik=%45,5) kütle kaybının 1 mol ligandın yapıdan uzaklaşmasına karşılık geldiği düşünülmektedir. DTG_{max} 439 °C’deki ekzotermik pik ile kalan organik kısım bozunmaktadır. Kompleksin toplam

%81,1'inin (teorik=81,8) termik bozunmaya uğradığı ve geriye %18,9'luk (teorik=%18,2) kütleye sahip CuO kaldığı düşünülmektedir.

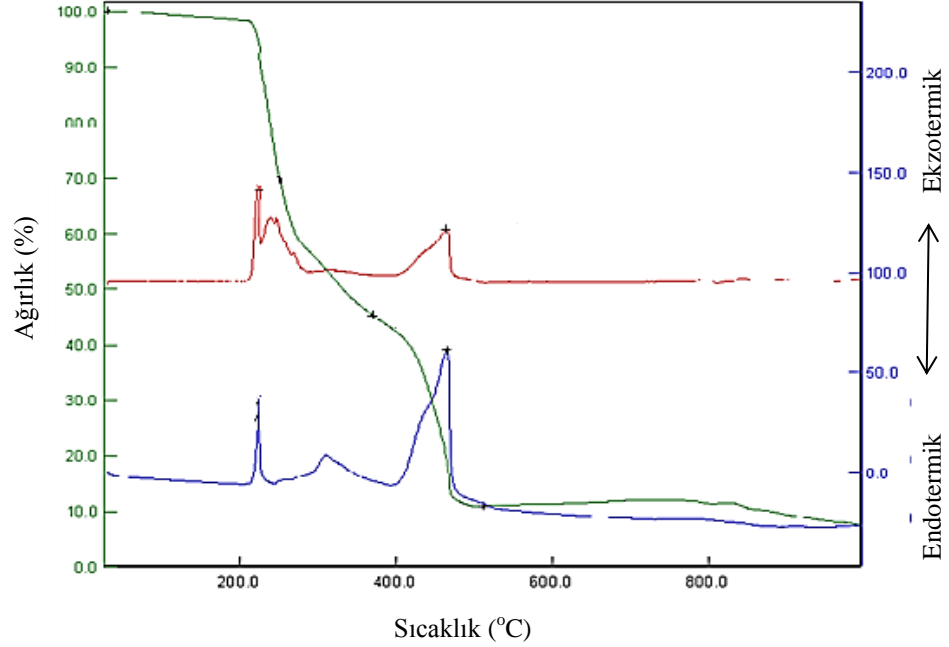


Şekil 5.10. [Ni(L¹)₂] kompleksinin termik analiz eğrileri.



Şekil 5.11. [Cu(L¹)₂] kompleksinin termik analiz eğrileri.

[UO₂(L¹)₂] kompleksine ait termal eğrilerinden, kompleksin 249 °C'ye kadar kararlı olduğu ve 250 °C'de bozunmaya başladığı belirlendi. Kompleksin termik bozunması sonucu toplam %91,58'lik (teorik %92,65) organik kısım ayrılmakta ve %8,42 U₃O₈ kaldığı düşünülmektedir (teorik %7,34).



Şekil 5.12. [(UO₂)(L¹)₂] kompleksinin termik analiz eğrileri.

5.1.2.6 Kristal çalışmaları

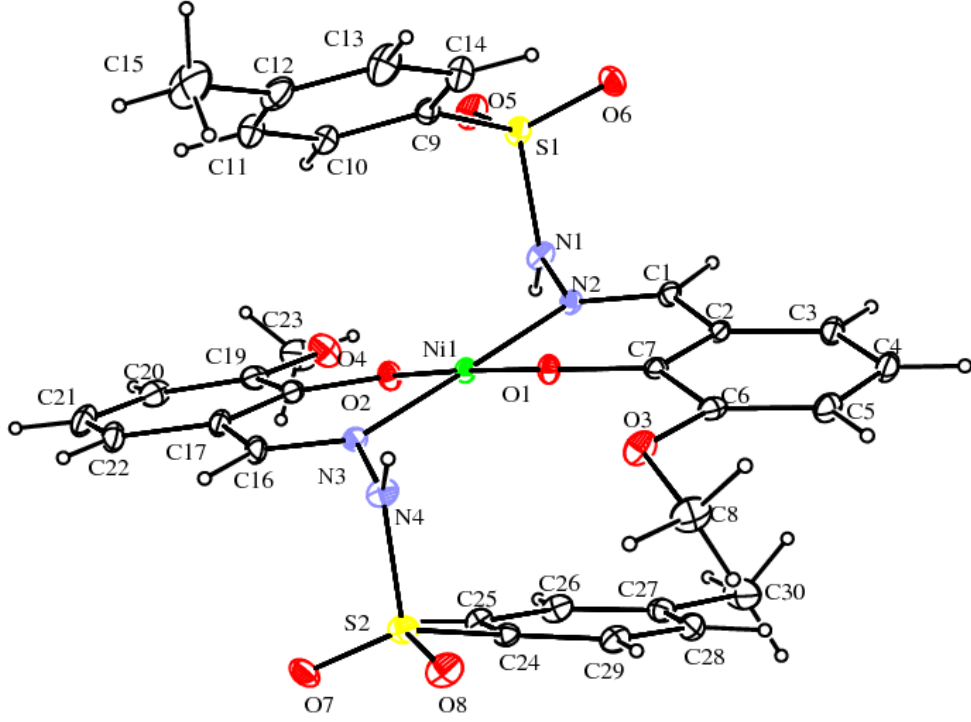
[Ni(L¹)₂] kompleksinin X-Işınları tek kristal yapı analizi

[Ni(L¹)₂] kompleksinin molekül yapısı Şekil 5.13'de, H bağları ve π etkileşimleri Şekil 5.14'te gösterilmiştir. Ligant ile ilgili kristal verileri Çizelge 5.5'te, geometrik parametreleri ve dihedral açıları Çizelge 5.6'da, hidrojen bağı uzunlukları ve açıları ise Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.5. $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin kristal verileri.

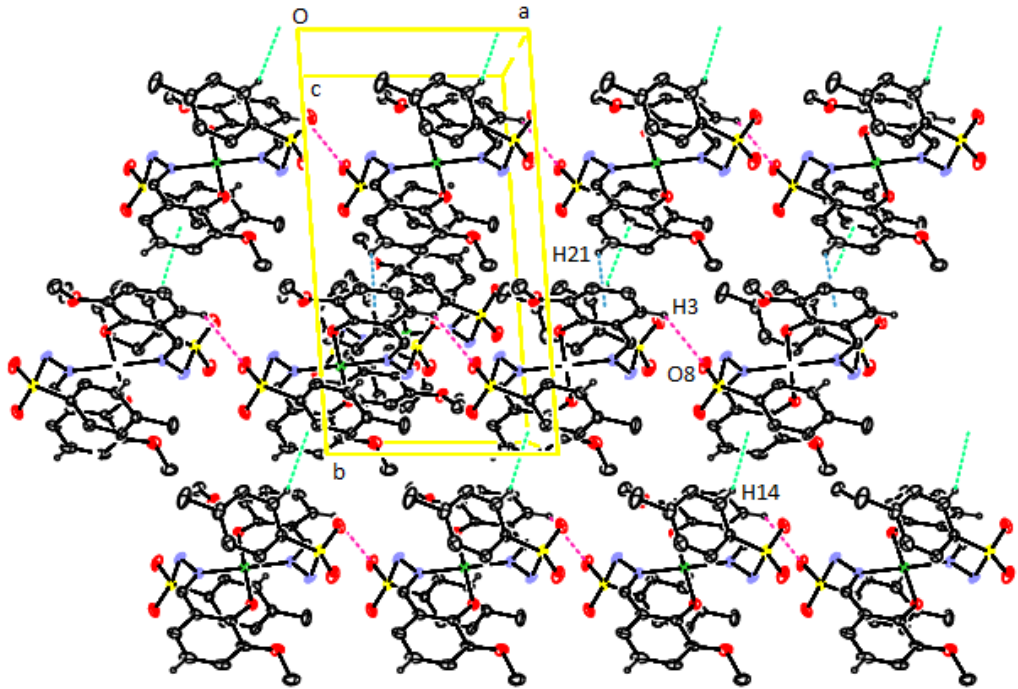
Bileşik	$[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$
Kimyasal Formül	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{NiN}_4\text{O}_8\text{S}_2$
Moleküler Ağırlık	697,4
Sıcaklık, T (K)	293
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$\text{P2}_1/\text{n}$
Birim hücre boyutları (Å, °)	a = 8,9530(50) b = 21,0440(50) c = 16,5050(50) $\alpha = 90$ $\beta = 93,969(5)$ $\gamma = 90$
Hacim, V (Å ³)	3102,20(24)
Z	4
Hesaplatılan Yoğunluk (g cm ⁻¹)	1,49
Tmin, Tmax	0,9256, 1.0000
μ (mm ⁻¹)	0,817
θ aralığı (°)	3,20-25,00
İndeks Aralıkları	h= -10→6 k= -14→25, l= -16→19
Ölçülen Yansımalar	11.897
Bağımsız Yansımalar	5299
Gözlenen Yansımalar ($I > 2\sigma$)	2929
Goof değeri	0,862
R1 Indisi ($I > 2\sigma$)	0,053
wR2 Indisi ($I > 2\sigma$)	0,097
Arıtım	F^2 ye dayalı tam matriks en küçük kareler

Tek Kristal X-ışını kırınımı sonucunda elde edilen verilerden bileşiğin monoklinik $\text{P2}_1/\text{n}$ uzay grubunda kristallendiği belirlendi. Bileşiğin molekül yapısı incelendiğinde (Şekil 5.13), iki sülfonilhidrazon ligandının Ni(II) merkezine imin N atomları (N2 ve N3) ve hidroksil O atomları (O1 ve O2) üzerinden koordine olduğu görülmektedir. Komplekste Ni(II) iyonu çevresinde bozulmuş karedüzlem yapı mevcuttur. Ni1-N2-O1-N3-O2 atomları neredeyse düzlemedir. Nikel koordinasyon düzlemi (Ni1-N2-O1-N3-O2) ile (C2-C7) düzlemi ve (C9-C14) düzlemi arasındaki dihedral açılar $22.00(16)^\circ$ ve $18.37(17)^\circ$ iken (C17-C22) ve (C24-C29) düzlemleri arasındaki dihedral açılar $33.86(15)^\circ$ ve $24.06(16)^\circ$ 'dir.



Şekil 5.13. $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin molekül yapısı.

Komplekste, sülfonil oksijenleri (O6 ve O8) ile C14-H ve C29-H protonları arasında molekül içi H bağları meydana gelmektedir. Bu H bağları S1 ve S2 atomları çevresinde beş üyeli halkalar oluşturmuştur.



Şekil 5.14. $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin H bağları ve $\text{CH}\dots\pi$ etkileşimleri.

Çizelge 5.6. $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları.

Bağ Uzunlukları (Å)			
Ni1-O1	1.825(2)	S2-O7	1.425(3)
Ni1-O2	1.825(3)	S2-O8	1.425(3)
Ni1-N2	1.897(3)	S2-N4	1.676(3)
Ni1-N3	1.893(3)	N1-N2	1.420(4)
S1-O5	1.427(3)	N3-N4	1.421(4)
S1-O6	1.423(3)	N2-C1	1.293(5)
S1-N1	1.660(3)	N3-C16	1.299(5)
Bağ Açıları (°)			
N2- Ni1- N3	179.07(15)	O8- S2 -N4	103.79(19)
O1- Ni1- N2	92.57(13)	C16- N3- Ni1	125.6(3)
O2- Ni1- N3	92.84(13)	C1- N2- Ni1	125.7(3)
O1- Ni1- O2	177.91(12)	C18- O2- Ni1	128.6(3)
O2- Ni1- N2	87.17(13)	C7 -O1- Ni1	126.3(2)
O1- Ni1 -N3	87.46(13)	C1 -N2- N1	115.7(3)
O5- S1- O6	120.61(19)	C16- N3 -N4	115.8(3)
O5- S1-N1	103.27(18)	N1 -N2 -Ni1	118.6(2)
O6- S1- N1	107.37(18)	N4 -N3 -Ni1	118.5(3)
O7- S2 -O8	120.53(19)	N2- N1- S1	114.0(2)
O7- S2- N4	107.29(19)	N3- N4 -S2	112.6(2)
Dihedral Açılar (°)			
O1- Ni1-N3- N4	-18.4(2)	N3- Ni1- N2- C1	109(10)
O2- Ni1- N3 -N4	159.5(2)	O1- Ni1- N2- N1	-161.7(2)
N2- Ni1- N3- N4	-110(10)	O2- Ni1- N2- N1	20.4(3)
O1- Ni1- N2- C1	17.4(3)	N3- Ni1- N2- N1	-70(10)
O2- Ni1- N2- C1	-160.5(3)	O2- Ni1- O1- C7	56(3)

Çizelge 5.7. $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ kompleksindeki H bağı ve uzunlukları.

V-H...A	V-H (Å)	H...A/Cg (Å)	V...A/Cg (Å)	V-HA/Cg (°)
C(3)- H(3) .. O(8) ⁱ	0.93	2.52	3.262(6)	137
C(14)-H(14)...Cg(3) ⁱⁱ	0.93	2.8905	3.756(5)	155.31
C(21)-H(21)...Cg(1) ⁱⁱⁱ	0.93	2.8621	3.627(5)	140.27
C(28)-H(28)...Cg(2) ^{iv}	0.93	3.1741	4.028(5)	153.56

Simetri kodları: (i) $1+x,y,z$; (ii) $1/2+x,1/2-y,1/2+z$; (iii) $-1/2+x,1/2-y,-1/2+z$; (iv) $1/2-x,-1/2+y,1/2-z$
V= Verici, H= Hidrojen, A= Alıcı

Cg(1): (C2-C7) halka merkezi

Cg(2): (C9-C14) halka merkezi

Cg(3): (C17-C22) halka merkezi

Asimetrik birimdeki Ni1 kompleks molekülünün sülfonil oksijeni O8, +a yönünde bir birim ötelenmiş Ni1 kompleks molekülünün C3-H protonu ile moleküller arası H bağı yapmakta ve bu H bağı a ekseni boyunca uzayan bir zincir

oluşturmaktadır. Bu bağımsız kristalografik zincirler CH..... π etkileşimleri ile birarada tutularak kristalin istiflenmesi sağlanmıştır (Şekil 5.14).

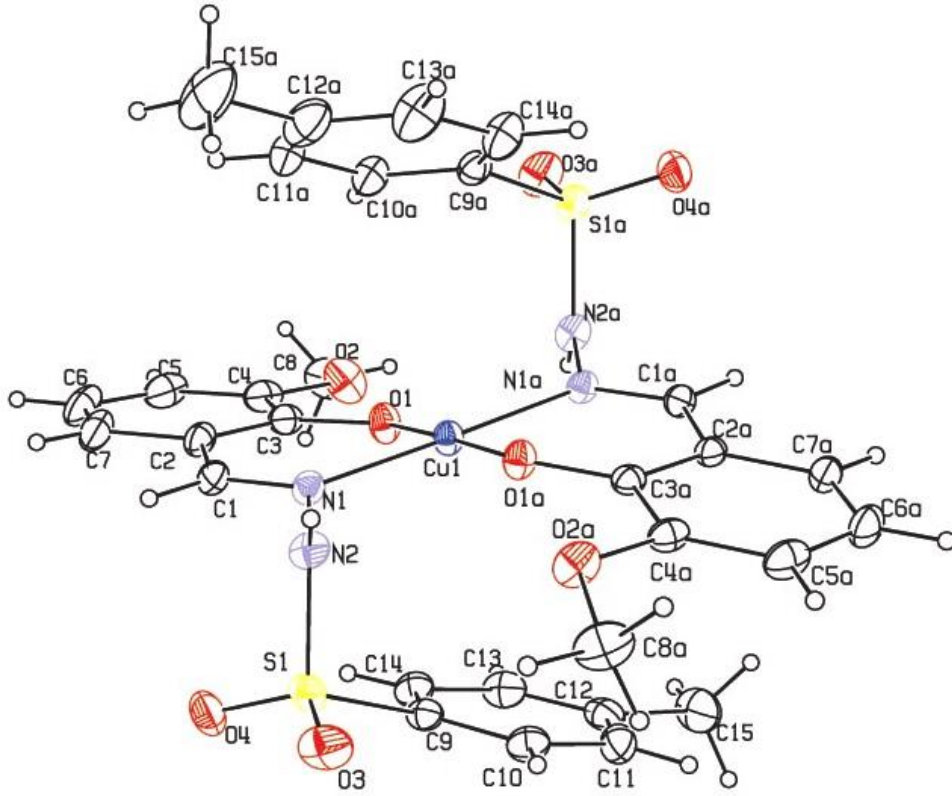
[Cu(L¹)₂] kompleksinin X-Işınları tek kristal yapı analizi

[Cu(L¹)₂] kompleksinin molekül yapısı Şekil 5.15’de, H bağları ve π etkileşimleri Şekil 5.16’da, birim hücre yapısı Şekil 5.17’de gösterilmiştir. Ligant ile ilgili kristal verileri Çizelge 5.8’de, geometrik parametreleri ve dihedral açıları Çizelge 5.9’da, hidrojen bağı uzunlukları ve açıları ise Çizelge 5.10’da verilmiştir.

Çizelge 5.8. [Cu(L¹)₂] kompleksinin kristal verileri.

Bileşik	[Cu(L ¹) ₂]
Kimyasal Formül	C ₃₀ H ₃₀ CuN ₄ O ₈ S ₂
Moleküler Ağırlık	702,27
Sıcaklık, T (K)	293
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /n
Birim hücre boyutları (Å, °)	a =9,0397(3) b =21,0694(8) c =16,5707(6) α =90 β =93,189(3) γ =90
Hacim, V (Å ³)	3151,2(2)
Z	4
Hesaplatılan Yoğunluk (g cm ⁻¹)	1,480
Tmin, Tmax	0,9256, 1.0000
μ (mm ⁻¹)	0,882
θ aralığı (°)	3,26-26,00
İndeks Aralıkları	h=-9→11 k=-25→17, l=-20→15
Ölçülen Yansımalar	12.775
Bağımsız Yansımalar	6184
Gözlenen Yansımalar (I>2 σ)	4450
Goof değeri	1,045
R1 Indisi (I>2 σ)	0,0483
wR2 Indisi (I>2 σ)	0,1259
Artım	F ² ye dayalı tam matriks en küçük kareler

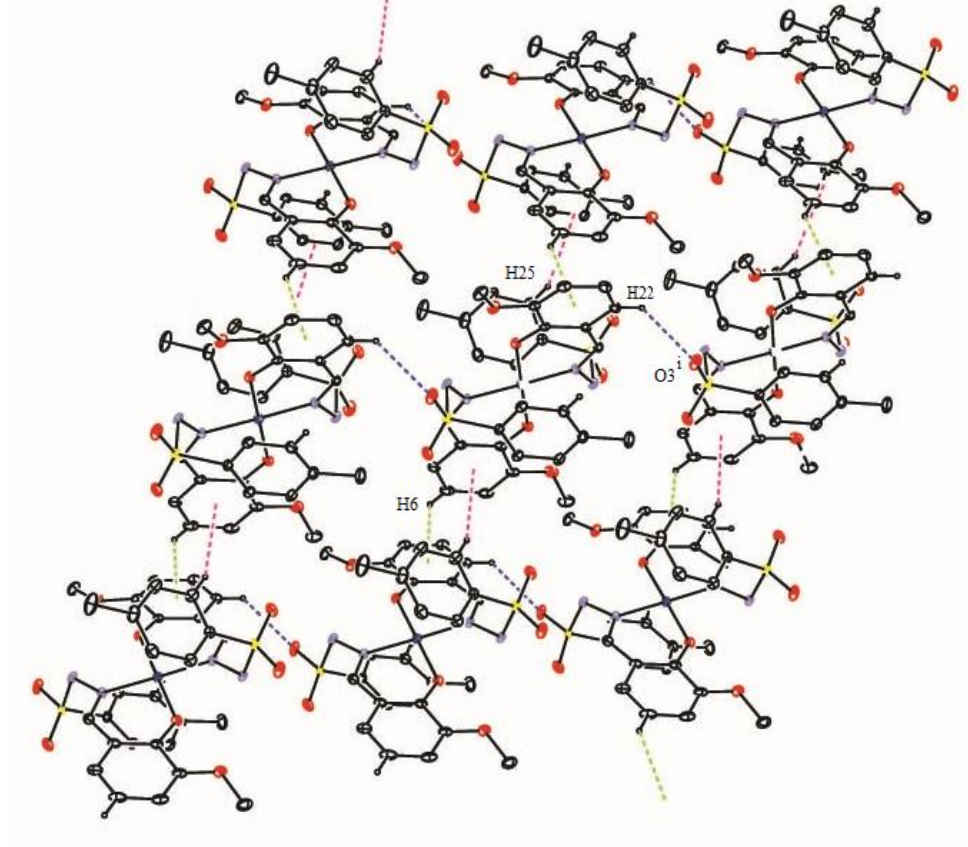
X-ışını kırınımı sonucunda elde edilen verilerden bileşiğin monoklinik P21/n uzay grubunda kristallendiği belirlendi. Bileşiğin Şekil 5.15’de verilen molekül yapısı incelendiğinde, iki sülfonilhidrazon ligandının merkezi Cu(II) atomuna imin N atomları (N1 ve N1a) ve hidroksil O atomları (O1 ve O1a) üzerinden koordine olduğu görülmektedir. Komplekste Cu(II) iyonu çevresinde bozulmuş karedüzlem yapı mevcuttur.



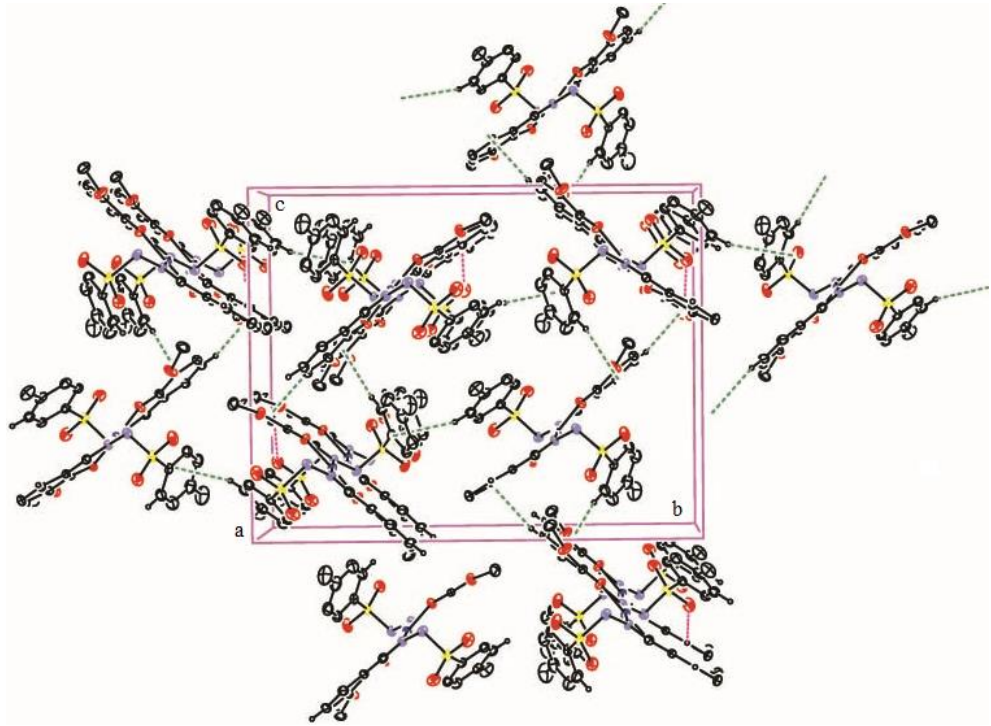
Şekil 5.15. $[Cu(L^1)_2]$ kompleksinin molekül yapısı.

Komplekste, sülfonil oksijenleri (O3 ve O4a) ile C10-H10 ve C14a-H14a protonları arasında molekül içi H bağları meydana gelmektedir. Bu H bağları S1 ve S1a atomları çevresinde beş üyeli halkalar oluşturmuştur.

Asimetrik birimdeki Cu1 kompleks molekülünün sülfonil oksijeni O3, +a yönünde bir birim ötelenmiş Cu1 kompleks molekülünün C14a-H protonu ile moleküller arası H bağı yapmakta ve bu H bağı a ekseni boyunca uzayan bir zincir oluşturmaktadır. Bu bağımsız kristalografik zincirler CH..... π etkileşimleri ile birarada tutularak kristalin istiflenmesi sağlanmıştır (Şekil 5.16).



Şekil 5.16. $[Cu(L^1)_2]$ kompleksinin H bağları ve $CH \dots \pi$ etkileşimleri.



Şekil 5.17. $[Cu(L^1)_2]$ kompleksinin birim hücre yapısı.

Çizelge 5.9. [Cu(L¹)₂] kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları.

Bağ Uzunlukları (Å)			
Cu1-O1	1.875(2)	S1a-O3	1.426(3)
Cu1-O1a	1.875(2)	S1a-O4	1.428(3)
Cu1-N1	1.960(2)	S1a-N2	1.680(3)
Cu1-N1a	1.961(2)	N1a-N2a	1.432(3)
S1-O4a	1.426(3)	N1-N2	1.432(4)
S1-O3a	1.431(3)	N1a-C1a	1.289(4)
S1-N2a	1.666(3)	N1-C1	1.298(4)
Bağ Açıları (°)			
O- Cu1- O1a	177.78(11)	O3- S1a- N2	103.90(16)
O1- Cu1- N1	92.02(10)	O4- S1a -N2	106.59(17)
O1a- Cu1- N1	88.27(10)	C11a- N3- N4	115.9(2)
O1- Cu1- N1a	88.39(10)	C11a- N3- Cu1	125.9(2)
O1a- Cu1- N1a	91.37(10)	N2a -N1a- Cu1	118.24(19)
N1- Cu1 -N1a	178.66(11)	C13a- O1a- Cu1	126.51(18)
O4a- S1- O3a	120.88(16)	C3 -O1- Cu1	128.4(2)
O4a- S1 -N2a	106.81(16)	C1 -N1- N2	115.8(3)
O3a- S1- N2a	103.64(16)	C1- N1 -Cu1	125.7(2)
O3- S1a -O4	121.06(16)	N2 -N1 -Cu1	118.4(2)
N1- N2- S1a	112.13(19)	N1a- N2a -S1	113.8(2)
Dihedral Açılar (°)			
O1- Cu1- N1a- N2a	18.8(2)	O1a -Cu1- N1- N2	-16.9(2)
O1a- Cu1- N1a -N2a	-163.4(2)	N1a -Cu1-N1- N2	-91(5)
N1 -Cu1 -N3- N4	-89(5)	Cu1- N1- N2- S1a	96.0(2)
O1- Cu1- N1- N2	160.9(2)	Cu1- N1a- N2a -S1	96.2(2)

Çizelge 5.10. [Cu(L¹)₂] kompleksindeki H bağı ve uzunlukları.

V-H...A	V-H (Å)	H...A/Cg (Å)	V...A/Cg (Å)	V-HA/Cg (°)
C7a-H22...O3 ⁱ	0.93	2.57	3.300(4)	136
C6-H6...Cg2 ⁱⁱ	0.93	2.8846	3.652(4)	140.64
C14a-H25...Cg1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.8886	3.759(5)	156.58
C11-H11...Cg3 ^{iv}	0.93	3.2145	4.070(4)	153.76

Simetri kodları: (i) 1+x,y,z ; (ii) -1/2+x,1/2-y,-1/2+z ; (iii) 1/2+x,1/2-y,1/2+z

V= Verici, H= Hidrojen, A= Alıcı

Cg(1): (C2-C7) halka merkezi

Cg(2): (C2a-C7a) halka merkezi

Cg(3): (C9a-C14a) halka merkezi

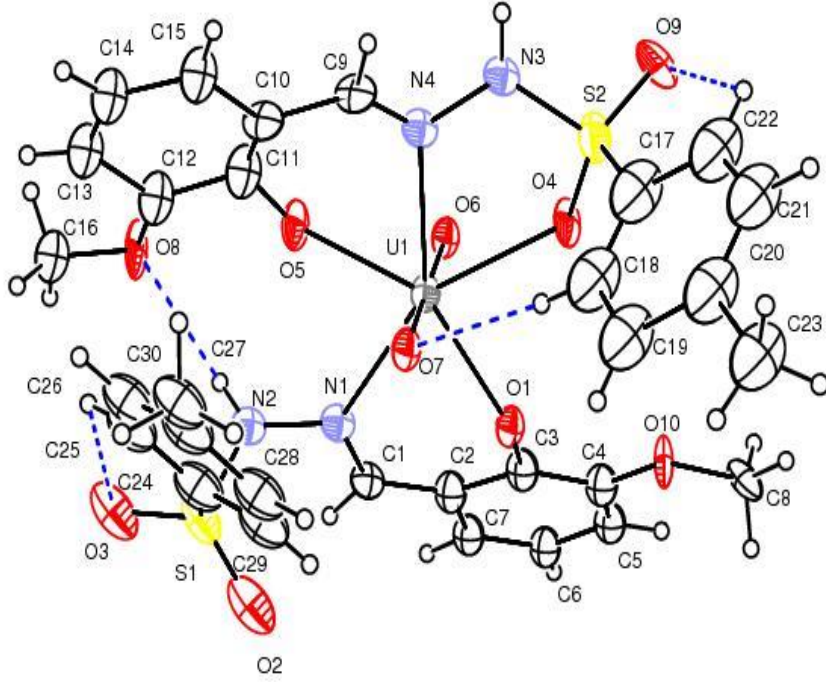
[(UO₂)(L¹)₂] kompleksinin X-Işınları tek kristal yapı analizi

[(UO₂)(L¹)₂] kompleksinin molekül yapısı Şekil 5.18'de, asimetrik birimi Şekil 5.19'da, birim hücre yapısı Şekil 5.20'de gösterilmiştir. Ligant ile ilgili kristal verileri Çizelge 5.11'de, geometrik parametreleri ve dihedral açıları Çizelge 5.12'de, hidrojen bağı uzunlukları ve açıları ise Çizelge 5.13'de verilmiştir.

Çizelge 5.11. [(UO₂)(L¹)₂] kompleksinin kristal verileri.

Bileşik	[(UO ₂)(L ¹) ₂]
Kimyasal Formül	C ₃₀ H ₃₀ N ₄ O ₁₀ S ₂ U
Moleküler Ağırlık	908,73
Sıcaklık, T (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
a (Å)	14,8219(14)
b (Å)	11,6177(11)
c (Å)	20,0854(15)
α (°)	90,000
β (°)	104,268(9)
γ (°)	90,000
Hacim, V (Å ³)	3351,9(5)
Z	4
Hesaplatılan Yoğunluk (g cm ⁻¹)	1,80
θ aralığı (°)	3,3-25,00
İndeks Aralıkları	h=-17→17, k= -13→7, l= -22→23
Ölçülen Yansımalar	12.145
Bağımsız Yansımalar	5891
Gözlenen Yansımalar (I>2σ)	2745
Goof değeri	1,008
R1 Indisi (I>2σ)	0,091
wR2 Indisi (I>2σ)	0,140
Arıtım	F ² ye dayalı tam matriks en küçük kareler

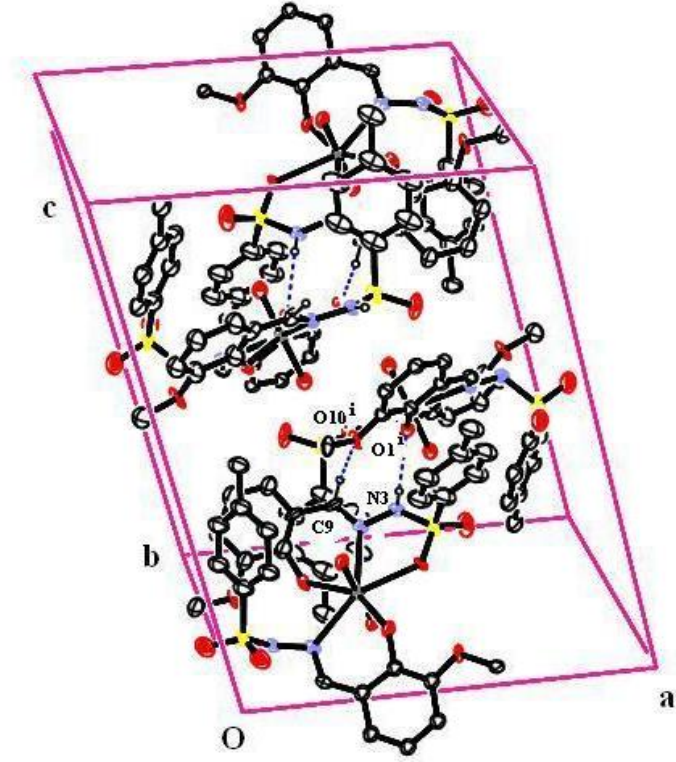
Şekil 5.18'de görülen [(UO₂)(L¹)₂] kompleksinin molekül yapısı incelendiğinde iki sülfonil hidrazon ligandının U atomuna imin N atomları, fenolik O atomları ve bir ligandın SO₂ grubunun O atomu üzerinden koordine olduğu görülmektedir. Ayrıca U atomuna iki okso grubunun da bağlanmasıyla yedi koordinasyonlu bir yapı meydana gelmiştir.



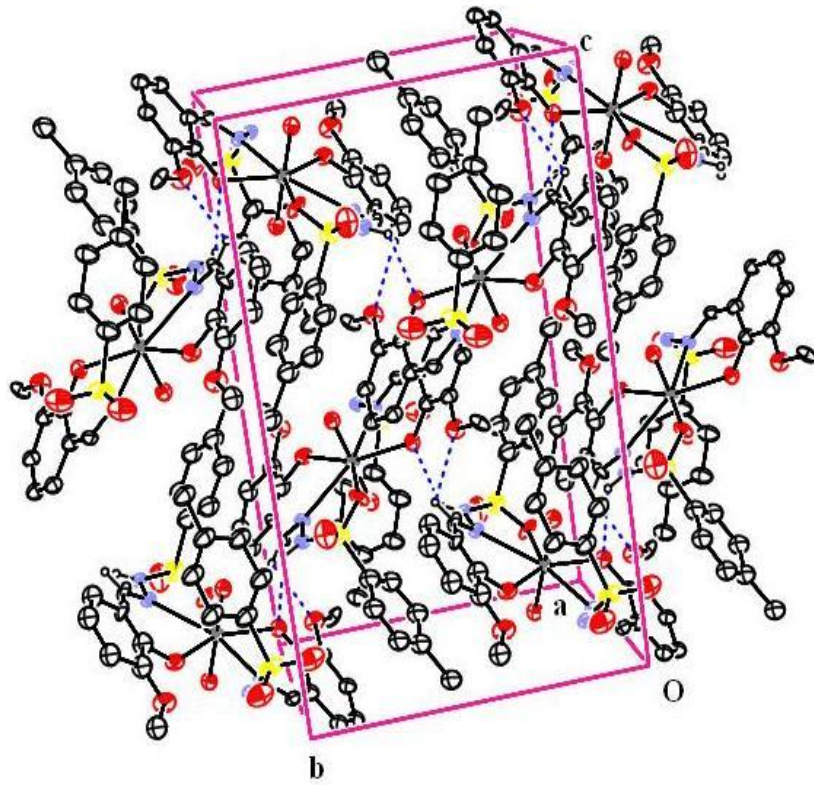
Şekil 5.18. $[(UO_2)(L^1)_2]$ kompleksinin molekül yapısı.

Komplekste dört tane molekül içi H bağı görülmektedir (Şekil 5.19). Bunlar; okso grubu oksijen atomu (O7) ile C18-H18 protonu, sülfonil oksijen atomları (O9 ve O3) ile C22-H22 ve C25-H25 protonları, metoksi grubu oksijen atomu (O8) ile sülfonil hidrazon ligandı N2-H2 protonu arasında meydana gelen H bağlarıdır.

Şekil 5.20’de verilen birim hücre yapısı incelendiğinde, (x, y, z) konumlarına sahip N3-H3 ve C9-H9 atomları ile $(1-x, 1/2+y, 1/2-z)$ konumundaki sırasıyla O1 ve O10 atomları arasında moleküller arası H bağları (N3-H3...O1ⁱ ile C9-H9...O10ⁱ) oluştuğu görülmektedir. Bu bağlar, birim hücrenin $(1/2 \ 1/2 \ 1/4)$ ve $(1/2 \ 1/2 \ 3/4)$ konumlarında $R_2^2(9)$ halkasını oluşturmaktadır. Şekil 5.20’ den de görüldüğü gibi bu $R_2^2(9)$ halkaları, birim hücrenin b eksenine doğrultusunda ilerleyerek, kristal istiflenmesini sağlar.



Şekil 5.19. $[(UO_2)(L^1)_2]$ kompleksinin moleküller arası H bağlarıyla oluşturduğu birim hücredeki görünümü.



Şekil 5.20. $[(UO_2)(L^1)_2]$ kompleksinin birim hücredeki diğer görünümü.

Çizelge 5.12. $[(\text{UO}_2)(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları.

Bağ Uzunlukları (Å)			
U1-O1	2.280(12)	S1-O2	1.416(19)
U1-O4	2.467(11)	S1-O3	1.448(16)
U1-O5	2.214(12)	S1-N2	1.668(14)
U1-O6	1.764(10)	N1-N2	1.425(18)
U1-O7	1.742(10)	N3-N4	1.446(18)
U1-N1	2.558(14)	N1-C1	1.31(2)
U1-N4	2.621(15)	N4-C9	1.26(2)
S2-O4	1.469(12)	C1-C2	1.40(2)
S2-O9	1.428(13)	C2-C3	1.44(2)
S2-N3	1.645(15)	C2-C7	1.44(2)
Bağ Açıları (°)			
O1- U1- O4	80.5(4)	O9- S2- N3	108.2(9)
O1- U1- N1	71.3(5)	O9- S2 -O4	118.9(9)
O4- U1- N1	150.7(4)	N2- N1- U1	121.9(10)
O4- U1- N4	64.3(4)	C1- N1- U1	125.1(12)
O5- U1- N1	76.9(5)	C1-N1-N2	112.2(14)
O5- U1 -N4	69.6(5)	C9-N4-N3	113.3(16)
O7- U1- O6	178.8(6)	N1-N2-S1	117.7(12)
O2- S1 -O3	122.3(11)	N4 -N3- S2	118.2(12)
O2- S1- N2	107.3(9)	N3-N4-U1	119.0(11)
O3- S1-C24	109.8(12)	S2-O4-U1	132.3(7)
O4- S2- N3	103.8(8)	C11-O5-U1	137.0(13)

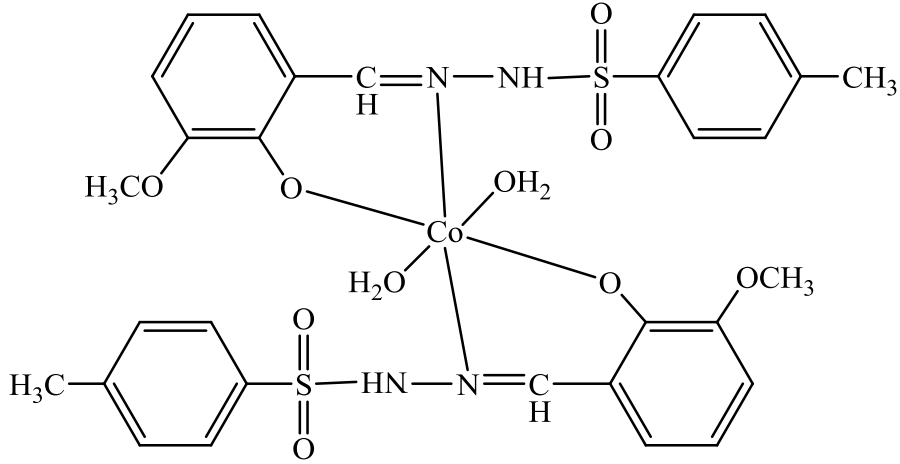
Çizelge 5.13. $[(\text{UO}_2)(\text{L}^1)_2]$ kompleksindeki H bağı ve uzunlukları

Hidrojen Bağı(Å,°)	V-H	H...A	V...A	V-HA(°)
C(3)-H(3)...O(1) ⁱ	0.86	2.25	2.878(17)	130
C(9)-H(9)...O(10) ⁱ	0.93	2.43	2.95(2)	115
N(2)-H(2)...O8	0.86	2.42	3.01(2)	126
C(18)-H(18)...O(7)	0.94	2.58	3.51(3)	172
C(22)-H(22)...O(9)	0.93	2.54	2.91(3)	104
C(25)-H(25)...O(3)	0.93	2.54	2.89(3)	103

Simetri kodu: (i): 1-x,1/2+y,1/2-z

[Co(L¹)₂(H₂O)₂] Kompleksinin Yapısı

Kompleksin IR spektrumunda azometin C=N gerilme titreşiminin serbest liganda göre daha düşük frekansa kayması ve M-N bağına ait pikin görülmesi ligandın azot atomu ile metale bağlandığını göstermektedir. Ayrıca ligandın IR spektrumunda 3148 cm⁻¹ de gözlenen OH pikinin kompleks oluşumu ile kaybolması oksijen atomu ile koordinasyona işaret etmektedir. IR spektrumunda 3453 cm⁻¹ de gözlenen yayvan band yapıda su olduğunu belirtmekte, elementel analiz çalışmaları da yapıda 2 mol su varlığını desteklemektedir. Kompleksin 120 °C’de 24 saat kurutulduktan sonra çekilen IR spektrumunda 3450 cm⁻¹ de yayvan bandın gözlenmesi, kompleksin koordine su içerdiğini göstermektedir. Manyetik moment ölçümü kompleksin düşük spin oktahedral yapıda olduğunu göstermektedir [92]. Bu veriler ışığında kompleks için Şekil 5.21’de gösterilen yapı önerilmiştir.



Şekil 5.21. [Co(L¹)₂(H₂O)₂] kompleksinin önerilen yapısı.

5.2 N'-(3-etoksi-2-hidroksibenziliden)-4-metilbenzensülfonhidrazit (L²H₂)

Ligandı ve Metal Kompleksleri

5.2.1 N'-(3-etoksi-2-hidroksibenziliden)-4-metilbenzensülfonhidrazit (L²H₂)

ligandı

Ligandın yapısı, elementel analiz, IR, UV-Vis., ¹H-NMR spektral verileri ve X-ışınları tek kristal yöntemleriyle aydınlatıldı.

5.2.1.1 Elementel analiz

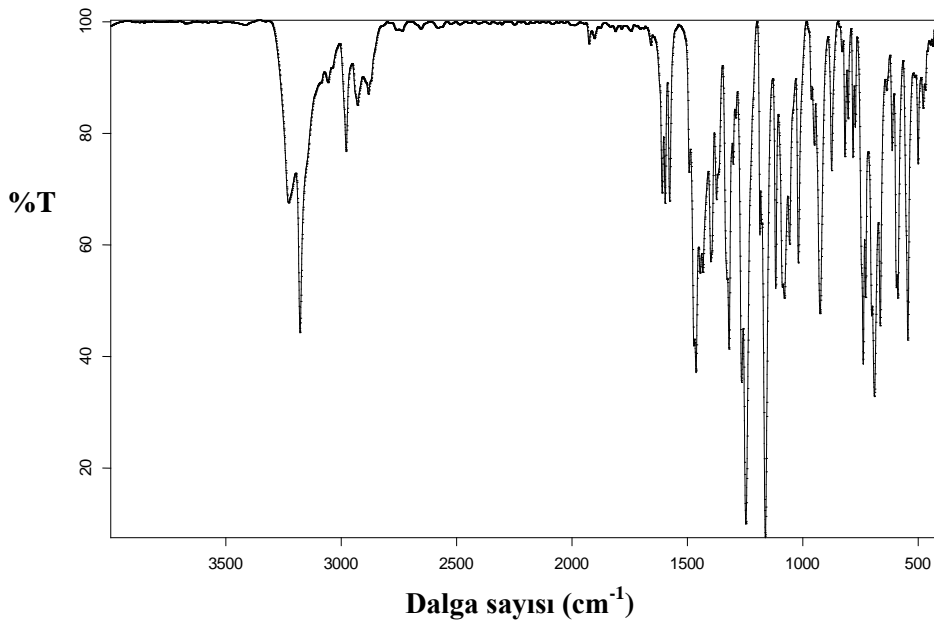
L^2H_2 ligandının kapalı formülü, molekül ağırlığı, sentez verimi, renk ve elementel analiz sonuçları Çizelge 5.14' de verilmiştir. Ligandın teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları uyum içerisinde dir.

Çizelge 5.14. L^2H_2 ligandının fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları.

Bileşik kapalı formülü	Molekül ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası °C	Renk % Verim	Teorik Deneysel		
				%C	%H	%N
L^2H_2	334.39	117	Beyaz 54	57.47	5.43	8.38
$C_{16}H_{18}N_2O_4S$				56.70	5,56	8.16

5.2.1.2 IR çalışması

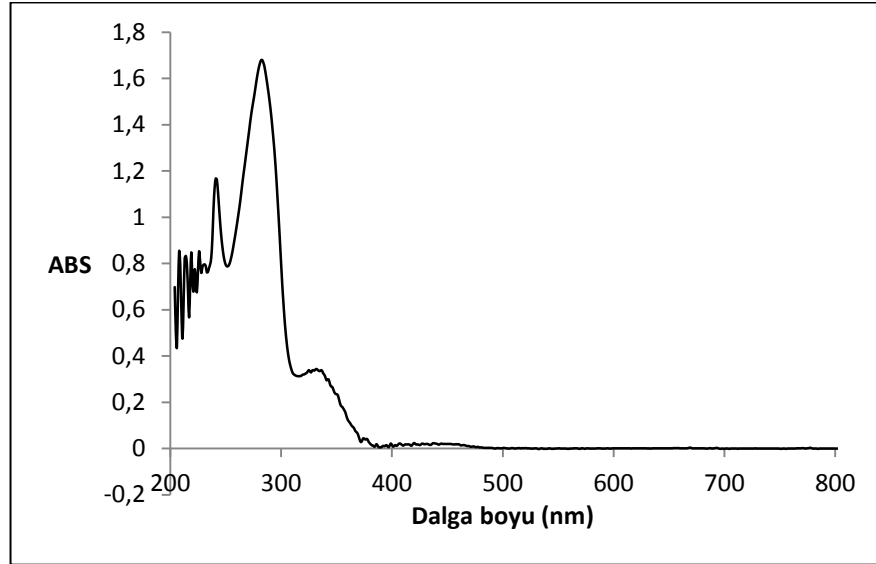
Ligandın IR spektrumunda, 3228 cm^{-1} de NH, 3178 cm^{-1} de OH gerilme titreşimine ait pikler gözlenirken, 1609 cm^{-1} de C=N gerilme titreşimine ait pik gözlenmiştir. SO_2 grubuna ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1319 ve 1162 cm^{-1} de, simetrik bükülme titreşimi de 544 cm^{-1} de gözlenmiştir. $2978, 2929\text{ cm}^{-1}$ de CH_3 asimetrik gerilme titreşimleri, 1462 cm^{-1} de C-O gerilme titreşimi, 689 cm^{-1} de NH bükülme titreşimlerine ait pikler gözlenmiştir [90].



Şekil 5.22. L^2H_2 ligandının IR spektrumu.

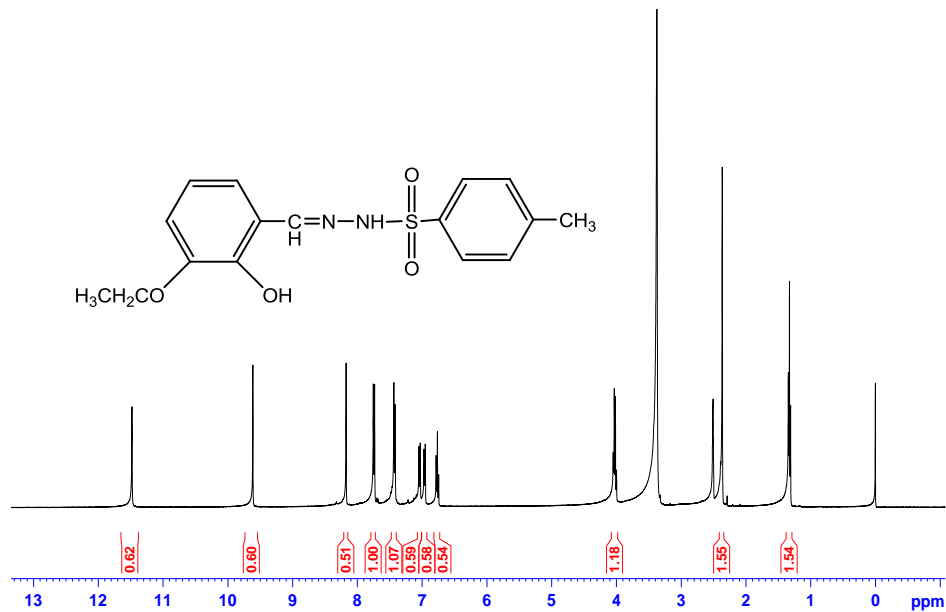
5.2.1.3 UV-Vis. çalışması

L^2H_2 ligandının UV-Vis. spektrumu (Şekil 5.23) incelendiğinde, 241 nm ($\epsilon = 11490 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 289 nm ($\epsilon = 16770 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 332 nm ($\epsilon = 3410 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)’ de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri; 376 nm ($\epsilon = 480 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 430 nm ($\epsilon = 220 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)’ de SO_2 ve $C=N$ gruplarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri görülmektedir [89,90].



Şekil 5.23. L^2H_2 ligandının UV-Vis. spektrumu.

5.2.1.4 1H -NMR çalışması

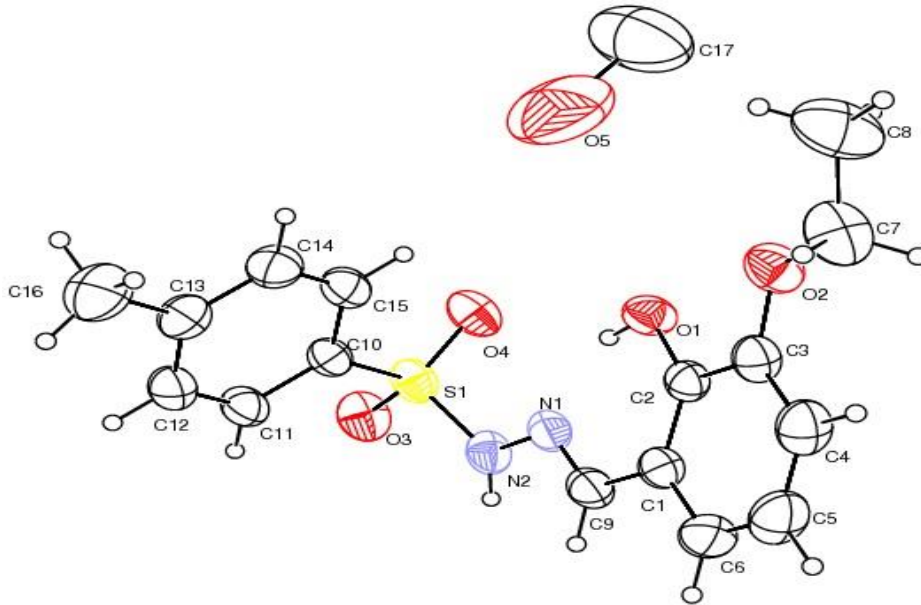


Şekil 5.24. L^2H_2 ligandının 1H -NMR spektrumu.

N'-(3-etoksi-2-hidroksibenziliden)-4-metilbensülfonhidrazit (L^2H_2) ligandının Şekil 5.24'te verilen 1H -NMR spektrumu incelendiğinde, 11,48 ppm'de OH, 9,61 ppm'de NH, 8,18 ppm'de CH (CH=N), 1,34 ppm'de CH (-CH₃), 2,39 ppm'de (Tos-CH₃), 4,08 ppm'de CH (OCH₂) ve 6,96-7,75 ppm aralığında aromatik C-H protonlarının rezonansa geldiği görülmektedir. L^2H_2 ligandının 1H -NMR spektrumundan elde edilen kimyasal kayma değerleri, literatürde tosilhidrazonlar için görülen 1H -NMR değerleri ile uyumludur [90].

5.2.1.5 X-Işınları tek kristal yapı analizi

L^2H_2 ligandının molekül yapısı Şekil 5.25'de, birim hücre yapısı Şekil 5.26'da gösterilmiştir. Ligant ile ilgili kristal verileri Çizelge 5.15'de, geometrik parametreleri ve dihedral açıları Çizelge 5.16'da, hidrojen bağı uzunlukları ve açıları ise Çizelge 5.17'de verilmiştir.

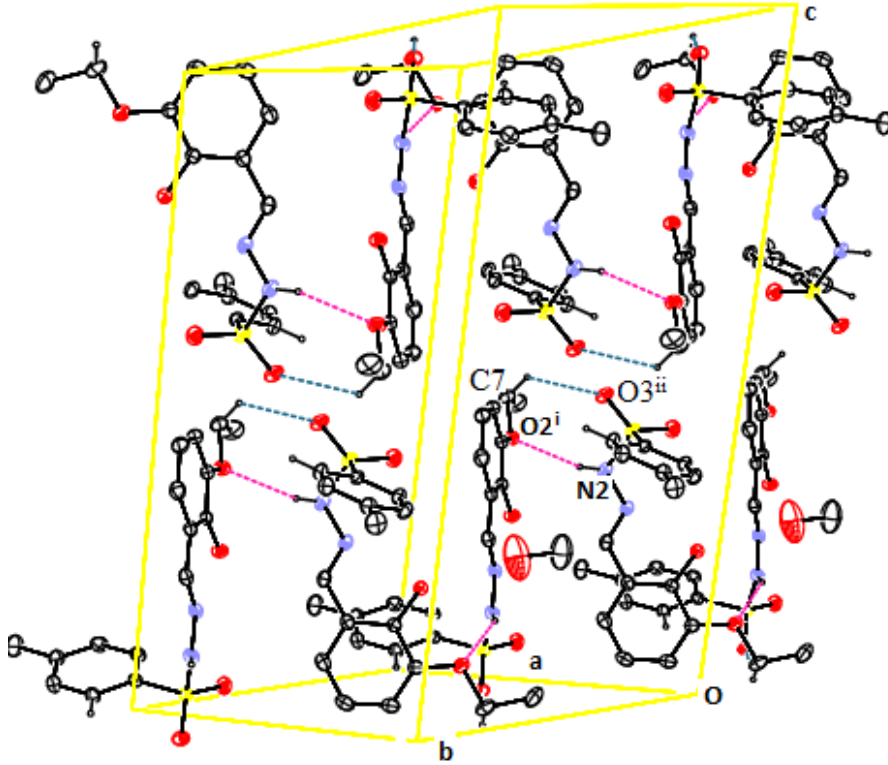


Şekil 5.25. L^2H_2 ligandının molekül yapısı.

Çizelge 5.15. L²H₂ ligandının kristal verileri.

Bileşik	[L ² H ₂]
Kimyasal Formül	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₄ S ₁ . CH ₃ OH
Moleküler Ağırlık	334,38
Sıcaklık, T (K)	293
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal Sistemi	Monoklinik
Kristal Boyutları (mm ³)	0,410x0,370x0,340
Uzay Grubu	C 2/c
a (Å)	16,7231(20)
b (Å)	10,6378(13)
c (Å)	21,4975(43)
α (°)	90
β (°)	108,160(13)
γ (°)	90
Hacim, V (Å ³)	3633,8(10)
Z	8
Hesaplatılan Yoğunluk (g cm ⁻¹)	1,22
θ aralığı (°)	1,99-26,50
İndeks Aralıkları	h: -20→20, k: -13→13, l: -26→26
Ölçülen Yansımalar	26.537
Bağımsız Yansımalar	3763
Gözlenen Yansımalar (I>2σ)	2520
R1 Indisi (I>2σ)	0,0632
Goof(S)	1,042
wR (I>2σ)	0,2054
Arıtım	F ² ye dayalı tam matriks en küçük kareler

Şekil 5.26 da moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri görülmektedir. N2 atomu (simetri kodu: x,y,z) ile O2 atomu (simetri kodu: 1/2-x,-1/2+y,1/2-z) arasında N-H...O, C7 atomu (simetri kodu: x,y,z) ile O3 atomu (simetri kodu: 1/2-x,1/2+y,1/2-z) arasında C-H...O hidrojen bağı meydana gelir. Bu hidrojen bağları moleküller arasında $R_2^2(8)$ motifli halkalar oluşturur. Bu etkileşimler birim hücrenin b eksenini boyunca devam eder. Bununla birlikte kristal içindeki moleküller düzenlenişinde C-H... π etkileşimleri de mevcuttur.



Şekil 5.26. L^2H_2 ligandının H bağı etkileşimleri ve birim hücre yapısı.

Çizelge 5.16. L^2H_2 ligandının seçilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları.kristal verileri.

Bağ Uzunlukları (Å)			
N1-N2	1.388(3)	N1-C9	1.265(4)
N2-S1	1.654(3)	C1-C9	1.457(4)
S1-O3	1.418(2)	C2-O1	1.353(3)
S1-O4	1.426(2)	C3-O2	1.361(4)
Bağ Açıları (°)			
O3-S1-O4	120.70(15)	C1-C9-N1	120.9(3)
N1-N2-S1	114.24(19)	O3- S1-N2	104.71(15)
N2-S1-C10	106.62(13)	O4- S1-N2	106.34(14)
C9-N1-N2	119.3(3)		
Dihedral Açılar (°)			
O2-C3-C2-O1	0.5(4)	N1-N2-S1-C10	-62.1(2)
C1-C9-N1-N2	179.7(2)	O1-C2-C1-C9	-2.8(4)
C9-N1-N2-S1	159.1(2)		

$Cg(1):C1-C2-C3-C4-C5-C6$ ve $Cg(2): C10-C11-C12-C13- C14-C15$ halkaları yaklaşık olarak düzlemsel olup aralarındaki dihedral açı $81.15 (0.10)^\circ$ dir.

Çizelge 5.17. L²H₂ ligandındaki H bağı ve uzunlukları.

V-H...A	V-H (Å)	H...A/Cg (Å)	V...A/Cg (Å)	V-HA/Cg (°)
O1-H1...N1	0.89(4)	1.82(4)	2.601(3)	146(4)
C15-H15...O4	0.93	2.55	2.908(4)	103
N2-H2...O2 ⁱ	0.86	2.39	3.122(4)	143
C7-H7A...O3 ⁱⁱ	0.97	2.58	3.238(5)	125
C11-H11...Cg1 ⁱⁱ	0.93	2.9605	3.733(4)	141

i: 1/2-x,-1/2+y,1/2-z ; ii:1/2-x,1/2+y,1/2-z

5.2.2 L²H₂ ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri

L²H₂ ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapıları, elementel analiz, IR, UV-Vis. spektral verileri, termik analiz ve manyetik moment ölçümleri ile aydınlatıldı.

5.2.2.1 Elementel analiz

L²H₂ ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin kapalı formülleri, molekül ağırlıkları, renkleri, elde edilmiş verimleri ve C, H, N elementel analiz sonuçları Çizelge 5.18'de verilmiştir. Komplekslerin elementel analiz sonucu incelendiğinde teorik ve deneysel değerlerin uyum içinde olduğu görülür.

Çizelge 5.18. L²H₂ ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerinin fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları.

Bileşik kapalı formülü	Molekül ağırlığı (g/mol)	Renk % Verim	B.N. (°C)	Teorik Deneysel		
				%C	%H	%N
[Co(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂]	761,73	Kırmızı	235-239	50,46	5,03	7,36
C ₃₂ H ₃₈ CoN ₄ O ₁₀ S ₂		45		52,07	4,60	7,26
[Ni(L ²) ₂]	725,46	Açık yeşil	288-290	52,98	4,72	7,72
C ₃₂ H ₃₄ NiN ₄ O ₈ S ₂		53		52,22	4,60	7,38
[Cu(L ²) ₂]	730,31	Kahve	244	52,63	4,69	7,67
C ₃₂ H ₃₄ CuN ₄ O ₈ S ₂		61		52,20	4,75	7,41

5.2.2.2 Manyetik duyarlılık çalışmaları

L²H₂ ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin deneysel ve teorik manyetik moment değerleri Çizelge 5.19'da görülmektedir. Çizelge incelendiğinde Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik olduğu ve birer tek elektron içerdiği

görülmektedir. d^8 elektron dizilişine sahip karedüzlem geometrili Ni(II) kompleksi ise beklenildiği gibi diyamanyetiktir. Komplekslerin deneysel manyetik momentleri teorik manyetik momentleri ile uyumludur.

Çizelge 5.19. L^2H_2 ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin manyetik moment değerleri.

Kompleksler	d^x	Teorik μ_s (BM)	Deneysel μ (BM)	N
$[Co(L^2)_2(H_2O)_2]$	d^7	1,73	1,66	1
$[Ni(L^2)_2]$	d^8	0	0	0
$[Cu(L^2)_2]$	d^9	1,73	1,79	1

5.2.2.3 IR çalışmaları

L^2H_2 ligandının ve metal komplekslerinin karakteristik IR titreşim değerleri Çizelge 5.20’de verilmiştir.

Çizelge 5.20. L^2H_2 ligandının ve metal komplekslerinin IR spektral verileri.

Bileşik	OH (H ₂ O)	OH	NH	C=N	C-O	SO ₂	M-O	M-N
L^2H_2	-	3178	3228	1609	1462	1319, 1162	-	-
$[Co(L^2)_2(H_2O)_2]$	3452	-	3108	1594	1449	1315, 1166	571	473
$[Ni(L^2)_2]$	-	-	3100	1604	1451	1320, 1166	569	474
$[Cu(L^2)_2]$	-	-	3119	1602	1449	1324, 1166	567	468

$[Co(L^2)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin IR spektrumunda (Şekil 5.27), 3452 cm^{-1} ‘deki yayvan band yapıda su olduğunu belirtmektedir. Kompleksin $120\text{ }^\circ\text{C}$ ’de 24 saat kurutulduktan sonra vakumda çekilen IR spektrumunda 3445 cm^{-1} ’de yayvan bandın gözlenmesi, kompleksin koordine su içerdiğini işaret etmektedir.

Ligantta 3178 cm^{-1} ’de gözlenen OH gerilme titreşiminin kompleks oluşumu ile kaybolması ligandın fenolik O atomu üzerinden metale koordine olduğunu göstermektedir [92]. Ayrıca ligantta 1462 cm^{-1} ’de gözlenen C-O gerilme titreşiminin,

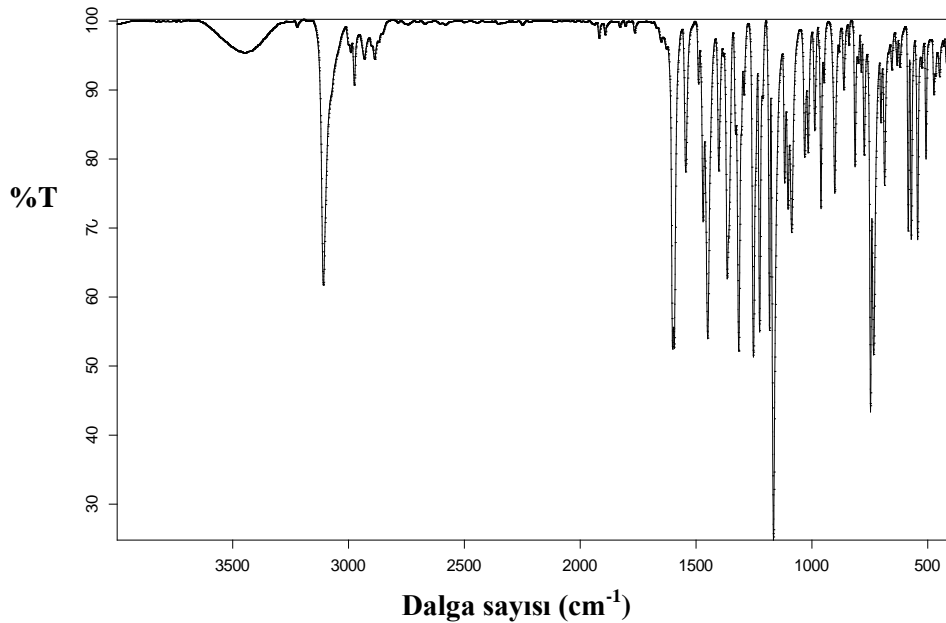
Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde sırasıyla 1449 cm^{-1} , 1451 cm^{-1} ve 1449 cm^{-1} 'e kayması bu durumu desteklemektedir [12].

Ligantta 1609 cm^{-1} 'de gözlenen C=N gerilme titreşiminin kompleks spektrumlarında daha düşük frekansa kaydığı görülmektedir. Bu durum ligandın imin N atomu üzerinden metale koordine olduğunu göstermektedir.

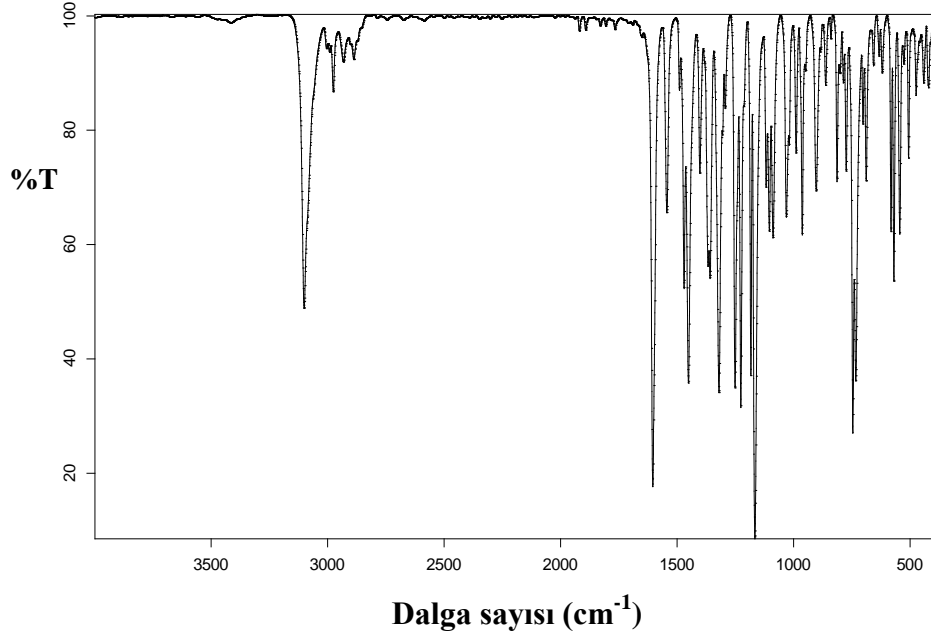
Ligandın IR spektrumunda 1319 cm^{-1} ve 1162 cm^{-1} 'de gözlenen SO_2 simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin komplekslerde hemen hemen aynı frekanslarda gözlenmesi SO_2 grubunun O atomlarının koordinasyona katılmadığını göstermektedir.

NH gerilme titreşimine ait pik Ni(II) kompleksinde 3100 cm^{-1} 'de, Cu(II) kompleksinde 3119 cm^{-1} 'de, Co(II) kompleksinde 3108 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

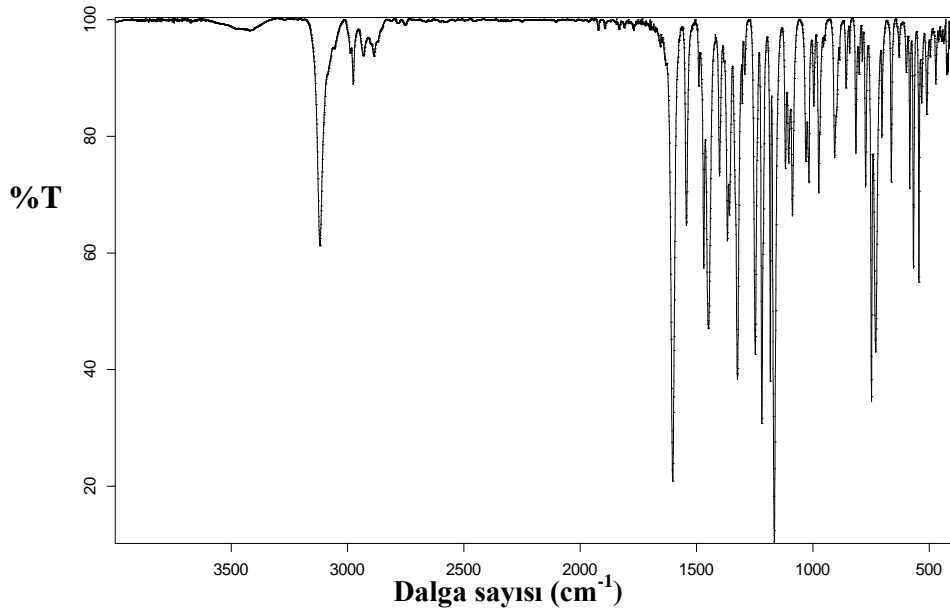
$[\text{Co}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ komplekslerinin IR spektrumlarında M-O bağına ait pikler sırasıyla 571 cm^{-1} , 569 cm^{-1} , 567 cm^{-1} 'de gözlenirken M-N bağına ait pikler ise sırasıyla 473 cm^{-1} , 474 cm^{-1} ve 468 cm^{-1} 'de görülmüştür [91,92].



Şekil 5.27. $[\text{Co}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin IR spektrumu.



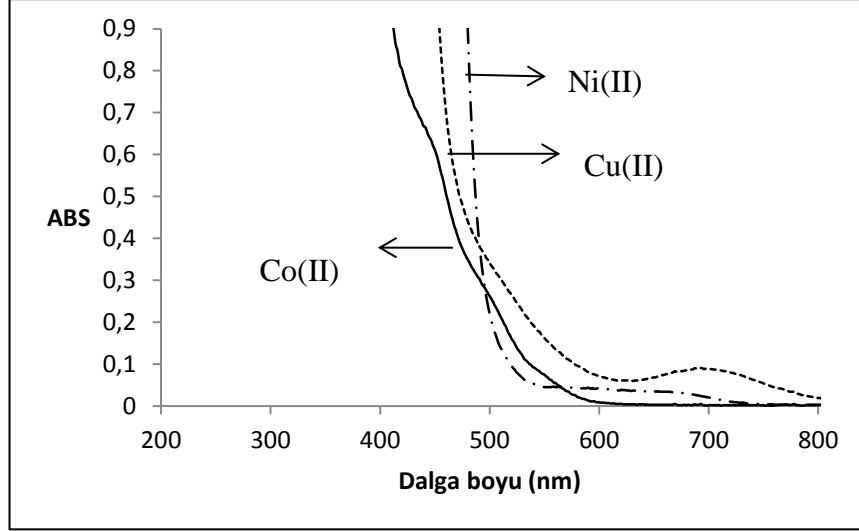
Şekil 5.28. [Ni(L²)₂] kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 5.29. [Cu(L²)₂] kompleksinin IR spektrumu.

5.2.2.4 UV-Vis. çalışmaları

[Co(L²)₂(H₂O)₂] kompleksinin UV-Vis. spektrumunda yük aktarım geçişi 386 nm ($\epsilon=6670 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)'de gözlenmiştir [92]. Oktahedral geometriye sahip olduğu düşünülen kompleksin spektrumunda üç d→d geçişi (${}^2T_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$, ${}^2T_{1g} \rightarrow {}^2T_{1g}(P)$, ${}^2T_{1g} \rightarrow {}^2A_{2g}$) beklenmektedir. Bu geçişler 441 nm, 496 nm ve 556 nm de omuz şeklinde görülmektedir.



Şekil 5.30. $[L^2H_2]$ ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin UV-Vis. spektrumu.

$[Ni(L^2)_2]$ kompleksinin UV-Vis. spektrumuna bakıldığında (Şekil 5.30) 436 nm ($\epsilon = 2792 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)’de yük aktarım geçişi görülmektedir. Metalden kaynaklanan $d \rightarrow d$ geçişlerinin yük aktarım bandının altında kaldığı düşünülmektedir.

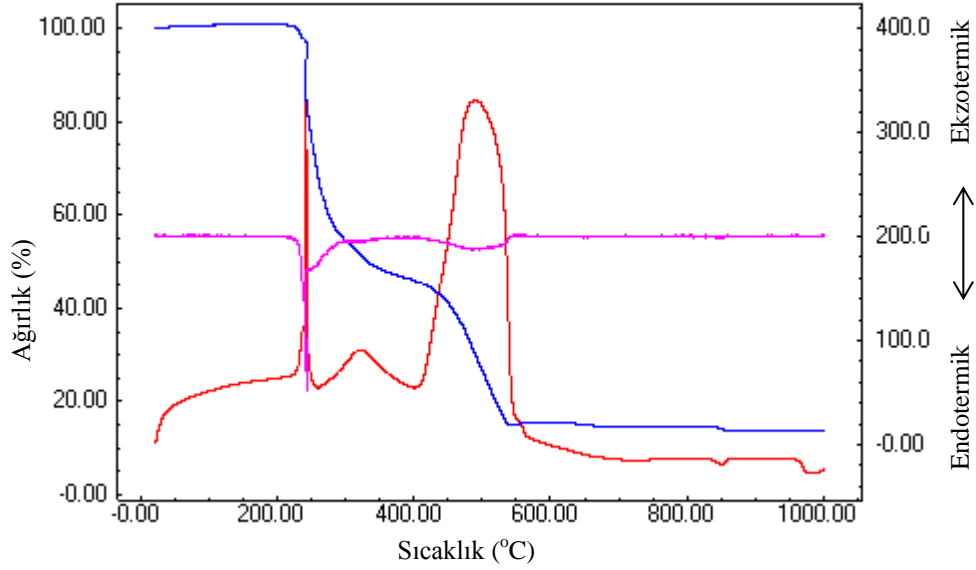
$[Cu(L^2)_2]$ kompleksinin UV-Vis. spektrumunda yük aktarım geçişi 407 nm ($\epsilon = 2749 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)’de görülmektedir. Karedüzlem geometride olduğu düşünülen kompleksin spektrumunda beklenen tek $d \rightarrow d$ geçişi 694 nm ($\epsilon = 89 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)’de görülmektedir.

5.2.2.5 Termal analiz çalışmaları

$[Co(L^2)_2(H_2O)_2]$, $[Ni(L^2)_2]$ ve $[Cu(L^2)_2]$ komplekslerinin termik analiz eğrileri sırasıyla Şekil 5.31-33’de verilmiştir. Ard arda gerçekleşen bozunma tepkimeleri nedeniyle komplekslerde sürekli madde kaybı olduğundan net olarak bozunma basamakları belirlenememiştir. DTA eğrilerinde gözlenen şiddetli ekzotermik pikler ligantların yapıdan yanarak uzaklaştığını göstermektedir.

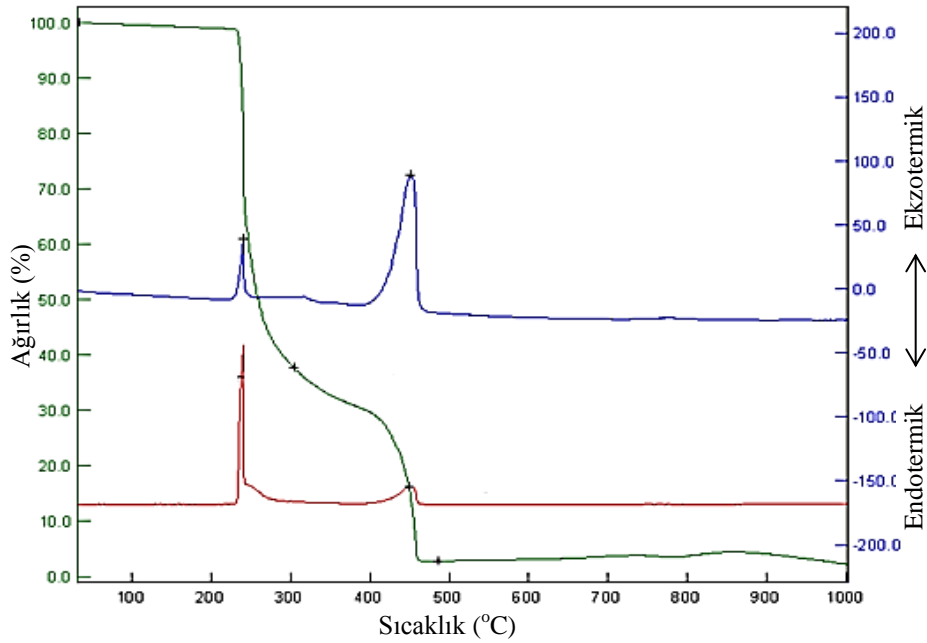
$[Co(L^2)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri incelendiğinde (Şekil 5.31), kompleksin 240 °C’ye kadar kararlı olduğu görülmektedir. Yapı DTG_{max} 244 °C, DTG_{max} 321 °C ve DTG_{max} 460 °C’de ekzotermik olarak bozunmaktadır. $[Co(L^2)_2(H_2O)_2]$ kompleksinde termik bozunmalar sonucunda toplam %87,15’lik (teorik=%89,56) bir kütle kaybı olduğu ve bozunma sonucu geriye %12,85’lik

(teorik=%10,44) kütleyle sahip CoO kaldığı düşünülmektedir. DTG_{max} 851 °C'de gözlenen pik Co_2O_3 'ün CoO'e dönüştüğünü göstermektedir.



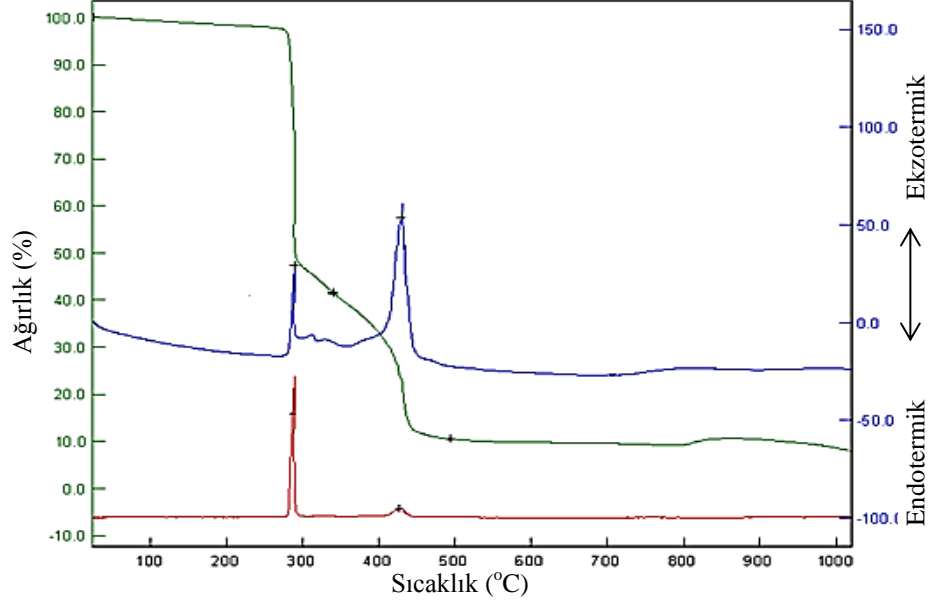
Şekil 5.31. $[Co(L^2)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri.

$[Ni(L^2)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri Şekil 5.32'de görülmektedir. DTG_{max} 241 °C ve DTG_{max} 451 °C'deki termik bozunmalar sonucunda kompleksin toplam %86,4'ünün (teorik=%89,7) termik bozunmaya uğradığı ve geriye %13,6'lık (teorik=%10,30) kütleyle sahip NiO kaldığı düşünülmektedir.



Şekil 5.32. $[Ni(L^2)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri.

[Cu(L²)₂] kompleksinde termik bozunmalar sonucunda toplam %89,5'lik (teorik=89,11) bir kütle kaybı olduğu ve geriye %10,5'lik (teorik=%10,88) kütleyle sahip CuO kaldığı düşünülmektedir.



Şekil 5.33. [Cu(L²)₂] kompleksinin termik analiz eğrileri.

5.2.2.6 L²H₂ ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapısı

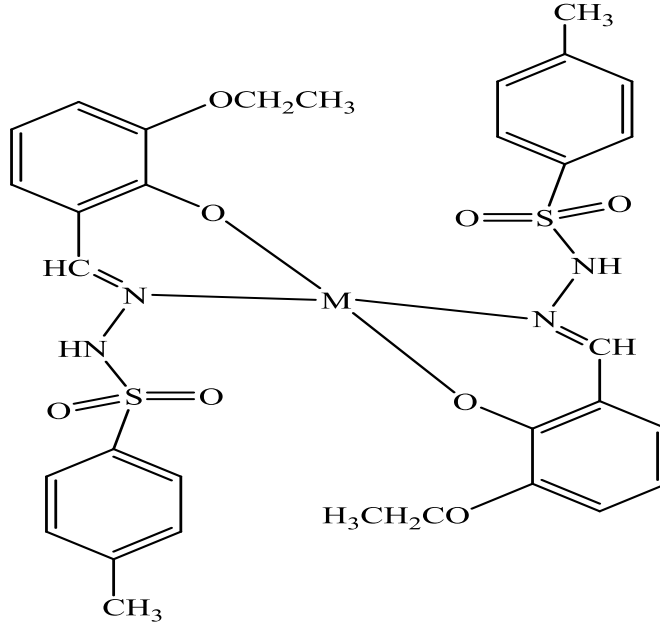
Komplekslerin IR spektrumunda azometin C=N gerilme titreşiminin serbest liganda göre daha düşük frekansa kayması ve M-N bağına ait pikin görülmesi ligandın azot atomu ile metale bağlandığını göstermektedir. Ayrıca ligandın IR spektrumunda 3148 cm⁻¹ de gözlenen OH pikinin kompleks oluşumu ile kaybolması oksijen atomu ile koordinasyona işaret etmektedir.

Co(II) kompleksinin IR spektrumunda 3453 cm⁻¹'de gözlenen yayvan band yapıda su olduğunu belirtmekte, elementel analiz çalışmaları da yapıda 2 mol su varlığını desteklemektedir. Kompleksin 120 °C'de 24 saat kurutulduktan sonra çekilen IR spektrumunda 3450 cm⁻¹'de yayvan bandın gözlenmesi, kompleksin koordine su içerdiğini göstermektedir.

Manyetik moment ölçümleri, Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin karedüzlem, Co(II) kompleksinin ise düşük spin oktahedral yapıda olduğunu göstermektedir [92].

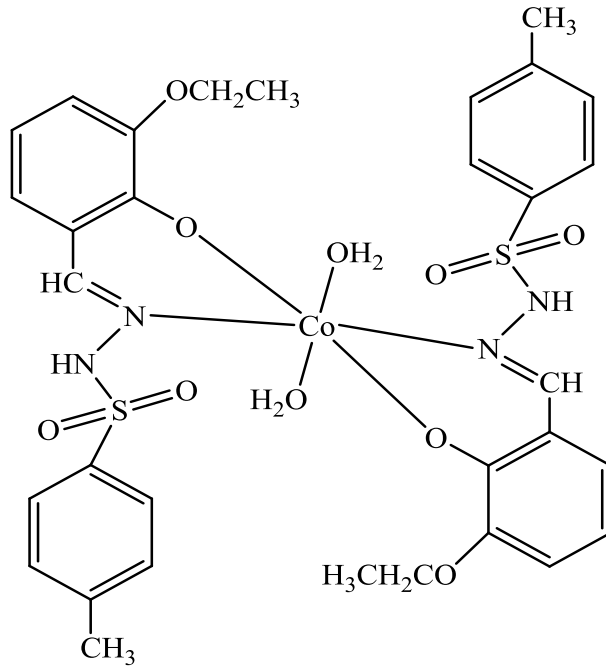
Elementel analiz verilerine göre kompleksler için M:L oranının 1:2 olduğu düşünülmektedir. Bu veriler ışığında ve elementel analiz, IR, UV-Vis., manyetik

duyarlık ölçümü ve termik analiz çalışmalarından elde edilen verilerin, L^1H_2 ligandının metal kompleksleri için gözlenen veriler ile benzerlik göstermesi nedeniyle L^2H_2 ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri için Şekil 5.34 ve Şekil 5.35'te verilen yapılar önerilmiştir.



M= Ni(II), Cu(II)

Şekil 5.34. $[Ni(L^2)_2]$ ve $[Cu(L^2)_2]$ komplekslerinin önerilen yapısı.



Şekil 5.35. $[Co(L^2)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin önerilen yapısı.

5.3 N'-(2,3-dihidroksibenziliden)-4-metilbensülfonhidrazit (L³H₂) Ligandı ve Metal Kompleksleri

5.3.1 N'-(2,3-dihidroksibenziliden)-4-metilbensülfonhidrazit (L³H₂) ligandı

Ligandın yapısı, elementel analiz, IR, UV-Vis., ¹H-NMR spektral verileri ve X-ışınları tek kristal yöntemleriyle aydınlatıldı.

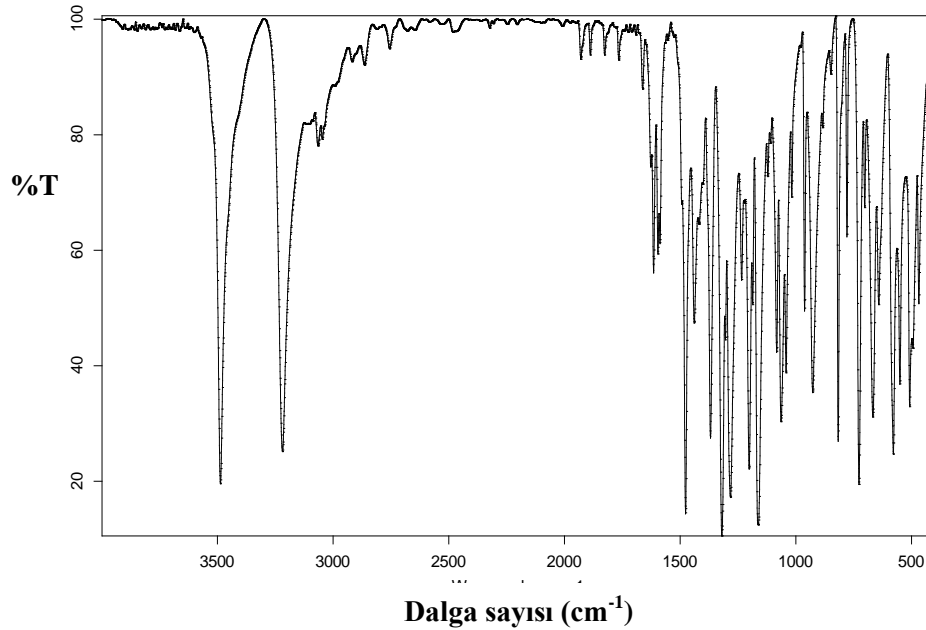
5.3.1.1 Elementel analiz

L³H₂ ligandının kapalı formülü, molekül ağırlığı, sentez verimi, renk ve elementel analiz sonuçları Çizelge 5.21' de verilmiştir. Ligandın teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları uyum içerisindedir.

Çizelge 5.21. L³H₂ ligandının fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları.

Bileşik kapalı formülü	Molekül ağırlığı (g/mol)	B.N. °C	Renk % Verim	Teorik Deneysel		
				%C	%H	%N
L ³ H ₂	306.34	124	Beyaz 61	54.89	4.61	9.14
C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₄ S				58.19	4.27	8.93

5.3.1.2 IR çalışması

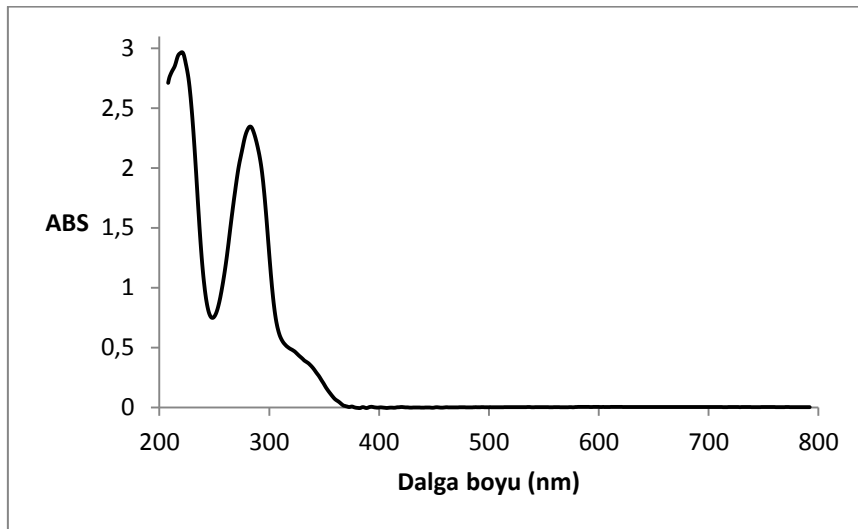


Şekil 5.36. L³H₂ ligandının IR spektrumu.

Ligandın IR spektrumunda, 3486 cm^{-1} de NH, 3218 cm^{-1} de OH gerilme titreşimine ait pikler gözlenirken, 1614 cm^{-1} de C=N gerilme titreşimine ait pik gözlenmiştir. SO_2 grubuna ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1319 ve 1163 cm^{-1} de, simetrik bükülme titreşimi de 550 cm^{-1} de gözlenmiştir. $2986, 2975\text{ cm}^{-1}$ de CH_3 asimetrik gerilme titreşimleri, 1476 cm^{-1} de C-O gerilme titreşimi, 667 cm^{-1} de NH bükülme titreşimlerine ait pikler gözlenmiştir [90].

5.3.1.3 UV-Vis. çalışması

L^3H_2 ligandının UV-Vis. spektrumu (Şekil 5.37) incelendiğinde, 216 nm ($\epsilon = 28790\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 279 nm ($\epsilon = 22620\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 326 nm ($\epsilon = 4430\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)’de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenirken $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri 326 nm ’deki geniş $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin altında kaldığı için görülmemektedir [89,90].

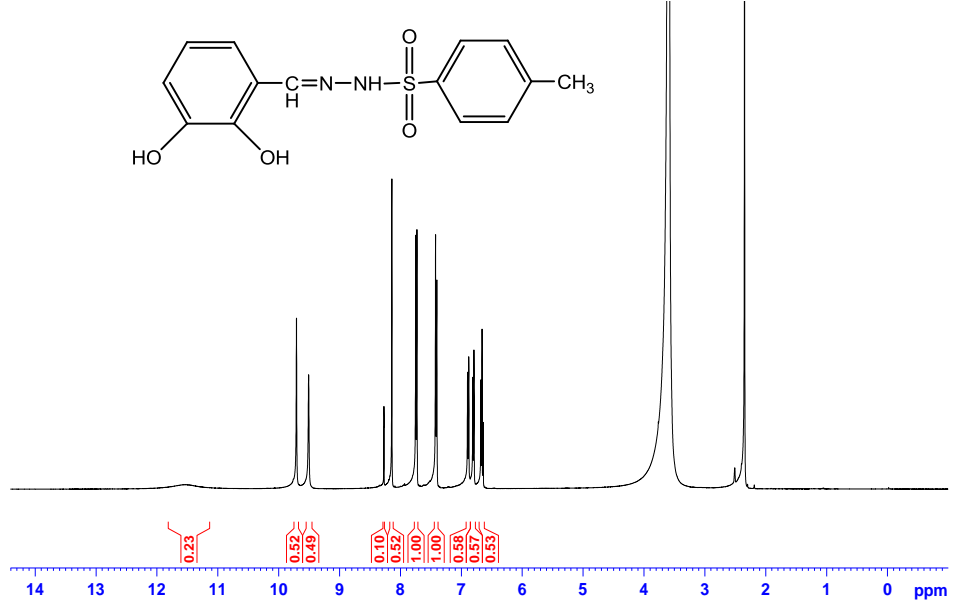


Şekil 5.37. L^3H_2 ligandının UV-Vis. spektrumu.

5.3.1.4 ^1H -NMR çalışması

N’-(2,3-dihidroksibenziliden)-4-metilbensülfonhidrazit (L^3H_2) ligandının Şekil 5.38’de verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, $11,54\text{ ppm}$ ’de OH, $9,54\text{ ppm}$ ’de NH, $8,14\text{ ppm}$ ’de CH (CH=N), $2,45\text{ ppm}$ ’de (Tos- CH_3), $4,08\text{ ppm}$ ’de CH (OCH_2 -) ve $6,64$ - $7,75\text{ ppm}$ aralığında aromatik C-H protonlarının rezonansa geldiği görülmektedir. L^3H_2 ligandının ^1H -NMR spektrumundan elde edilen kimyasal

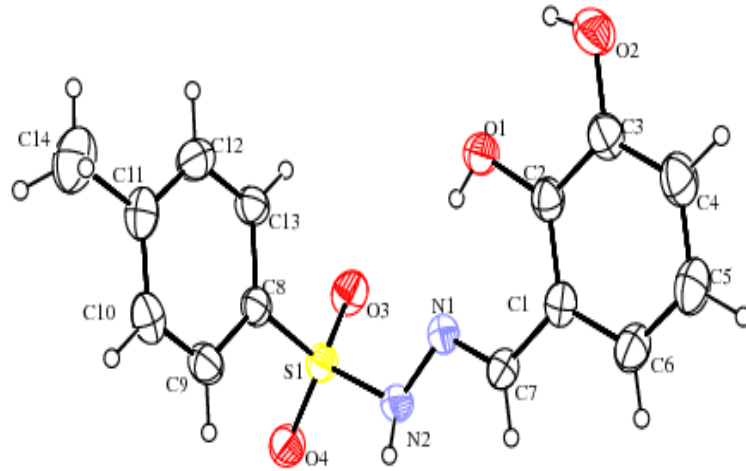
kayma değerleri, literatürde tosilhidrazonlar için görülen $^1\text{H-NMR}$ değerleri ile uyumludur [89].



Şekil 5.38. L^3H_2 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

5.3.1.5 X-Işınları tek kristal yapı analizi

L^3H_2 ligandının moleköl yapısı Şekil 5.39’da, asimetrik birimi Şekil 5.40’ta ve birim hücre yapısı Şekil 5.41’de gösterilmiştir. Ligant ile ilgili kristal verileri Çizelge 5.22’de, geometrik parametreleri ve dihedral açıları Çizelge 5.23’de, hidrojen bağı uzunlukları ve açıları ise Çizelge 5.24’te verilmiştir.



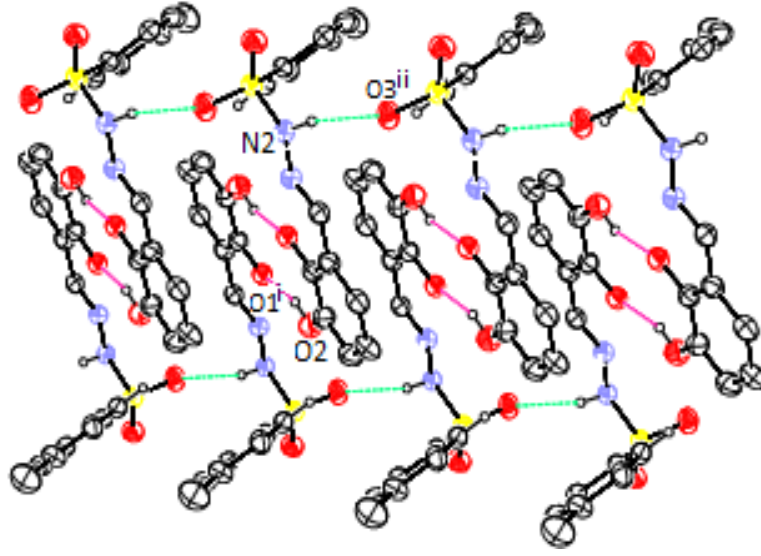
Şekil 5.39. L^3H_2 ligandının moleköl yapısı.

Çizelge 5.22. L^3H_2 ligandının kristal verileri.

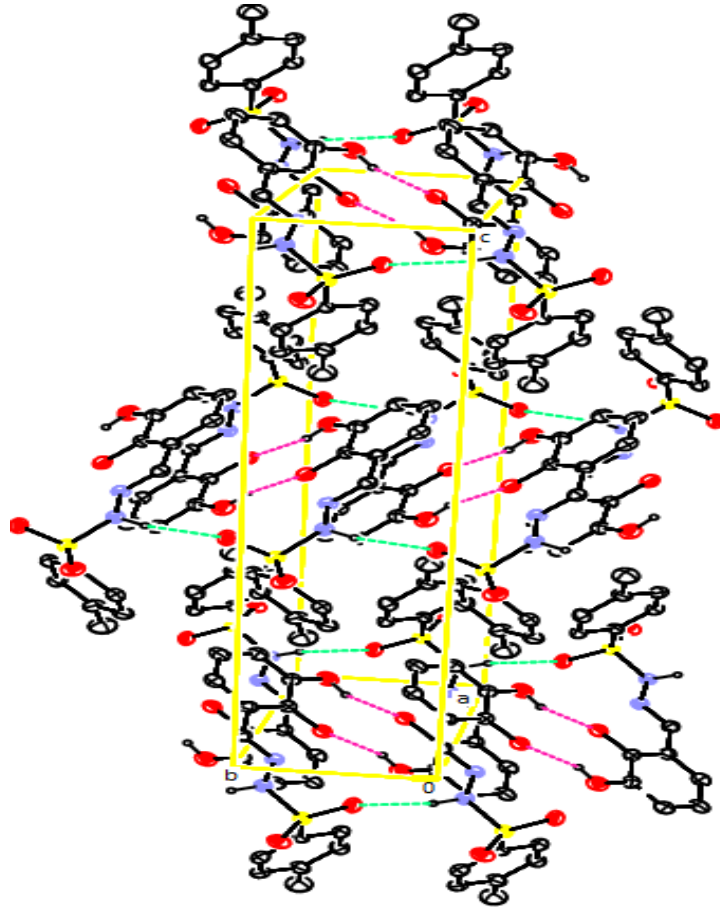
Bileşik	[L^2H_2]
Kimyasal Formül	$C_{14}H_{14}N_2O_4S_1$
Moleküler Ağırlık	306,3
Sıcaklık, T (K)	293
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal Sistemi	Monoklinik
Kristal Boyutları (mm ³)	0,800x0,397x0,130
Uzay Grubu	P 21/c
a (Å)	12,4296(6)
b (Å)	5,2750(2)
c (Å)	22,8903
α (°)	90
β (°)	102,812(4)
γ (°)	90
Hacim, V (Å ³)	1463,46(14)
Z	4
Hesaplatılan Yoğunluk (g cm ⁻¹)	1,39
θ aralığı (°)	1,68-27
İndeks Aralıkları	h:-15→15, k: -6→6, l: -28→28
Ölçülen Yansımalar	20.841
Bağımsız Yansımalar	3039
Gözlenen Yansımalar ($I > 2\sigma$)	2303
R1 Indisi ($I > 2\sigma$)	0,0382
Goof(S)	1,042
wR ($I > 2\sigma$)	0,108
Arıtım	F^2 ye dayalı tam matriks en küçük kareler

Şekil 5.40'da moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri görülmektedir. O2 atomu (simetri kodu: x,y,z), O1 atomu (simetri kodu:1-x, 1-y, -z) ile O-H...O hidrojen bağı yaparak $R_2^2(10)$ motifli dimerler oluşturmaktadır. Bu dimerler N2 atomunun H2A hidrojeni ile (simetri kodu :x,y,z) O3 atomu (simetri kodu:x,-1+y,z) arasında oluşan N-H...O hidrojen bağı sayesinde birbirine bağlanır ve böylece oluşan zincir x=1/2 den geçerek [0 $\bar{1}$ 0] doğrultusunda ilerlerken özdeş diğer bir zincir (x=1/2, z=1/2)den geçerek [010] doğrultusu boyunca istiflenmeyi oluşturur. Bununla birlikte kristal içindeki moleküler düzenlenişte C-H... π etkileşmeleri de mevcuttur. Çizelge 5.24 hidrojen bağı etkileşimlerini göstermektedir. Çizelge 5.24'te verilen

H...A ve V...A uzunlukları ile V-H...A açı değerleri incelendiğinde O-H...O hidrojen bağının orta şiddette olduğu görülmektedir.



Şekil 5.40. L³H₂ ligandının H bağları ve CH...π etkileşimleri.



Şekil 5.41. L³H₂ ligandının birim hücredeki görünümü.

Çizelge 5.23. L³H₂ ligandının seçilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları.

Bağ Uzunlukları (Å)			
N1-N2	1.4005(19)	N1-C7	1.271(2)
N2-S1	1.6322(14)	C1-C7	1.451(2)
S1-O3	1.4257(13)	C2-O1	1.358(2)
S1-O4	1.4291(13)	C3-O2	1.360(2)
Bağ Açıları (°)			
O3-S1-O4	120.35(9)	C1-C7-N1	122.12(16)
N1-N2-S1	116.47(11)	O3- S1-N2	107.02(8)
N2-S1-C8	108.67(8)	O4- S1-N2	103.52(8)
C7-N1-N2	115.22(14)		
Dihedral Açılar (°)			
O2-C3-C1-O1	1.0(3)	N1-N2-S1-C8	-60.60(14)
C1-C7-N1-N2	179.69(15)	O1-C2-C1-C7	-0.2(3)
C7-N1-N2-S1	176.43(13)		

Cg(1):C1-C2-C3-C4-C5-C6 ve Cg(2): C8-C9-C10-C11-C12-C13 halkaları yaklaşık olarak düzlemsel olup aralarındaki dihedral açı 79.57(5)⁰ dir.

Çizelge 5.24. L³H₂ ligandındaki H bağı ve uzunlukları.

V-H...A	V-H (Å)	H...A/Cg (Å)	V...A/Cg (Å)	V-HA/Cg (°)
O1-H1...N1	0.83(3)	1.91(2)	2.662(2)	150(2)
O2-H2...O1 ⁱ	0.82(3)	2.09(3)	2.788(2)	144(2)
N2-H2A...O3 ⁱⁱ	0.85(2)	2.10(2)	2.9245(19)	163(2)
C4-H4...Cg2 ⁱⁱⁱ		3.0531	3.918(2)	159.08
C9-H9...Cg2 ^{iv}		3.1741	3.816(2)	127.86
C14-H14C... Cg1 ^v		3.3463	3.917(3)	120.16

i:1-x,1-y,-z ; ii: x,-1+y,z; iii:1-x, 1-y, 1-z; iv: 2-x,-1/2+y,1/2-z; v: x,1/2-y,1/2+z

5.3.2 L³H₂ ligandının Cu(II) kompleksi

L³H₂ ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı, elementel analiz, IR, UV-Vis. spektral verileri, termik analiz ve manyetik moment ölçümü ile aydınlatıldı.

5.3.2.1 Elementel analiz

L³H₂ ligandının Cu(II) kompleksinin kapalı formülü, molekül ağırlığı, rengi, elde edilmiş verimi ve C, H, N elementel analiz sonucu Çizelge 5.24'de verilmiştir. Kompleksin elementel analiz sonucu incelendiğinde teorik ve deneysel değerlerin uyum içinde olduğu görülür.

Çizelge 5.25. L³H₂ ligandının Cu(II) kompleksinin fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları.

Bileşik kapalı formülü	Molekül ağırlığı (g/mol)	B.N. °C	Renk % Verim	Teorik Deneysel		
				%C	%H	%N
[Cu(L ³) ₂]	674.20	117	Açık kahve 63	49.88	3.89	8.31
C ₂₈ H ₂₆ CuN ₄ O ₈ S ₂				48.16	4.03	8.19

5.3.2.2 Manyetik duyarlılık çalışması

L³H₂ ligandının Cu(II) kompleksinin deneysel ve teorik manyetik moment değeri Çizelge 5.26'da görülmektedir. Karedüzlem geometriye sahip olduğu düşünülen Cu(II) kompleksinin paramanyetik olduğu ve bir tane tek elektron içerdiği görülmektedir.

Çizelge 5.26. L³H₂ ligandının Cu(II) kompleksinin manyetik moment değerleri.

Kompleks	d ^x	Teorik	Deneysel	N
		μ _s (BM)	μ (BM)	
[Cu(L ³) ₂]	d ⁹	1,73	1,79	1

5.3.2.3 IR çalışması

L³H₂ ligandının ve [Cu(L³)₂] kompleksinin karakteristik IR titreşim değerleri Çizelge 5.27'de verilmiştir.

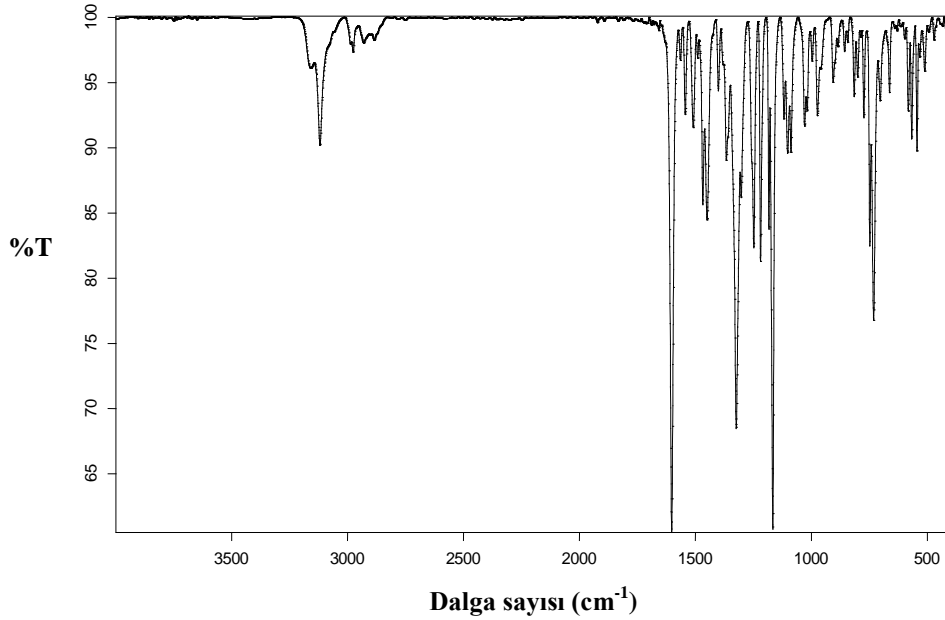
Çizelge 5.27. L³H₂ ligandının ve Cu(II) kompleksinin IR titreşim değerleri.

Bileşik	OH	NH	C=N	C-O	SO ₂	M-O	M-N
L ³ H ₂	3218	3486	1614	1476	1319, 1163	-	-
[Cu(L ³) ₂]	-	3119	1602	1450	1324, 1166	568	517

[Cu(L²)₂] kompleksinin Şekil 5.42'de görülen IR spektrumu incelendiğinde NH gerilme titreşimine ait pik 3119 cm⁻¹'de görülmektedir. Ligantta 3218 cm⁻¹'de gözlenen OH gerilme titreşiminin kompleks spektrumunda kaybolması ligandın

fenolik O atomu üzerinden metale koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca ligantta 1476 cm^{-1} 'de gözlenen C-O gerilme titreşiminin kompleks oluşumu ile 1450 cm^{-1} 'e kayması bu durumu desteklemektedir.

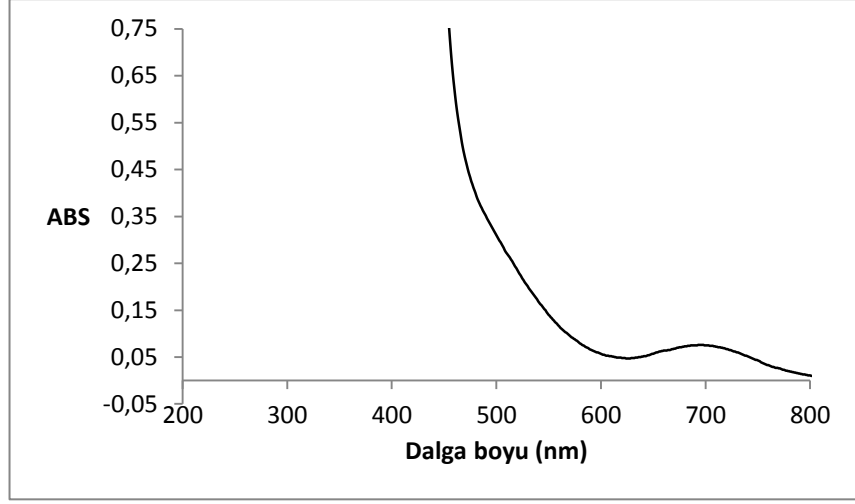
Ligantta 1614 cm^{-1} 'de gözlenen C=N gerilme titreşimi kompleks spektrumunda 1602 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu durum ligandın imin N atomu üzerinden metale koordine olduğunu göstermektedir. Ligandın IR spektrumunda 1319 cm^{-1} ve 1163 cm^{-1} 'de gözlenen SO_2 simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin komplekste sırasıyla 1324 cm^{-1} ve 1166 cm^{-1} 'de gözlenmesi SO_2 grubunun O atomlarının koordinasyona katılmadığını göstermektedir. Spektrumda M-O ve M-N bağlarına ait pikler ise sırasıyla 568 cm^{-1} ve 517 cm^{-1} 'de görülmektedir.



Şekil 5.42. $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2]$ kompleksinin IR spektrumu.

5.3.2.4 UV-Vis. çalışması

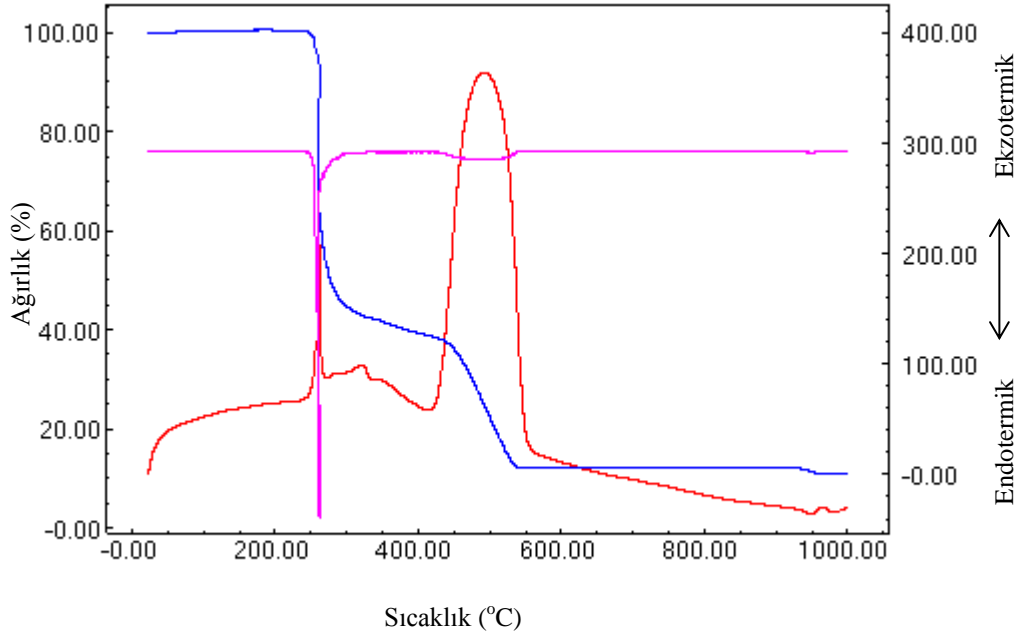
$[\text{Cu}(\text{L}^3)_2]$ kompleksinin UV-Vis. spektrumunda ligant içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 269 nm, 301 nm ve 322 nm' de gözlenirken $n \rightarrow \pi^*$ geçişi 380 nm' de, yük aktarım geçişi 416 nm ($\epsilon = 2769\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)'de görülmektedir. Karedüzlem geometride olduğu düşünülen kompleksin spektrumunda beklenen tek d-d geçişi 699 nm ($\epsilon = 75\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)'de görülmektedir.



Şekil 5.43. $[Cu(L^3)_2]$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu.

5.3.2.5 Termal analiz çalışması

$[Cu(L^3)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri incelendiğinde (Şekil 5.44), kompleksin 200 °C'ye kadar kararlı olduğu görülmektedir. DTG_{max} 224 °C ve DTG_{max} 492 °C'deki termik bozunmalar sonucunda $[Cu(L^3)_2]$ kompleksinin toplam %89.34'ünün (teorik=%89.21) termik bozunmaya uğradığı ve geriye %11.59'luk (teorik=%11.79) kütleyle sahip CuO kaldığı düşünülmektedir.

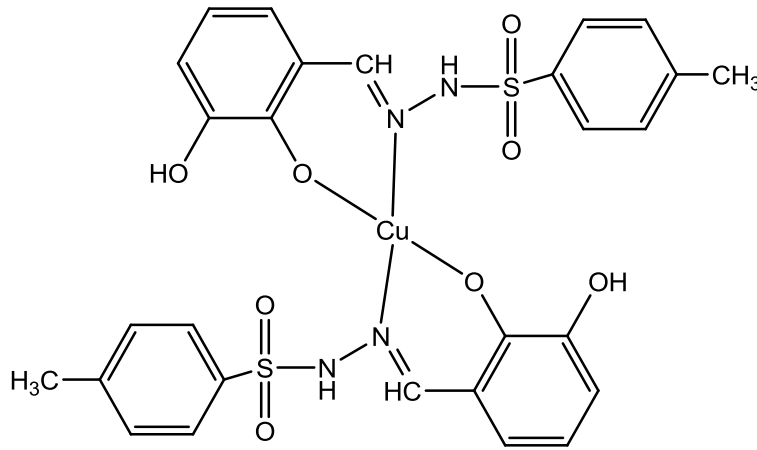


Şekil 5.44. $[Cu(L^3)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri.

5.3.2.6 L³H₂ ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı

[Cu(L³)₂] kompleksinin IR spektrumunda azometin C=N gerilme titreşiminin serbest liganda göre daha düşük frekansa kayması ve M-N bağına ait pikin görülmesi ligandın azot atomu ile metale bağlandığını göstermektedir. Ayrıca ligandın IR spektrumunda 3218 cm⁻¹ de gözlenen OH pikinin kompleks oluşumu ile kaybolması oksijen atomu ile koordinasyona işaret etmektedir. Manyetik moment ölçümleri, Cu(II) kompleksinin karedüzlem yapıda olduğunu göstermekte ve elementel analiz verilerine göre M:L oranının 1:2 olduğu düşünülmektedir [92].

Bu veriler ışığında ve elementel analiz, IR, UV-Vis., manyetik duyarlık ölçümü ve termik analiz çalışmalarından elde edilen verilerin, L¹H₂ ligandının metal kompleksleri için gözlenen veriler ile benzerlik göstermesi nedeniyle [Cu(L³)₂] kompleksi için Şekil 5.45’de verilen yapı önerildi.



Şekil 5.45. [Cu(L³)₂] kompleksinin önerilen yapısı.

5.4 Ligant ve Komplekslerin Biyolojik Aktivitelerinin Değerlendirilmesi

5.4.1 L¹H₂ ligandı ve komplekslerinin antimikrobiyal özellikleri ve DNA etkileşimleri

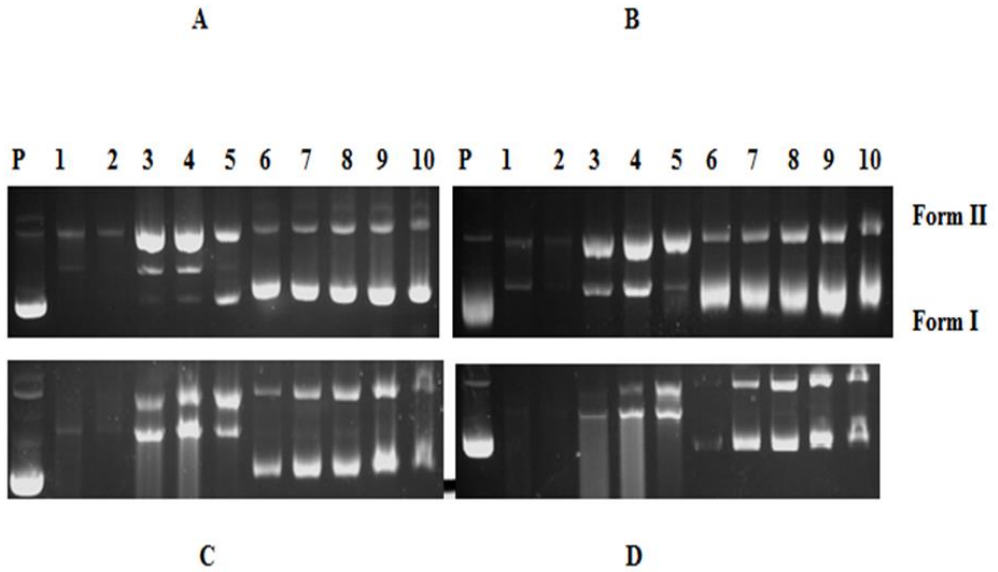
L¹H₂ ligandı ve bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerinin antimikrobiyal özellikleri *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (G+), *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 (G-), *Escherichia coli* ATCC 25922 (G-), *Bacillus subtilis* ATCC 6633 (G+), *Bacillus cereus* NRRL-B-3711 (G+) ve *Enterococcus faecalis* ATCC

292112 (G+) bakterileri ile *Candida albicans* ATCC 10231 ve *Candida tropicalis* ATCC 13803 klinik mantarları kullanılarak disk difüzyon yöntemiyle belirlendi.

L^1H_2 ligandı ve Co(II) kompleksinin *E. coli* 35218' e karşı zayıf aktivite gösterdiği, ligandın *S. aureus*'a karşı etkili olduğu belirlenmiştir. Diğer bileşikler bakteri ve mantarlara karşı etki göstermemiştir.

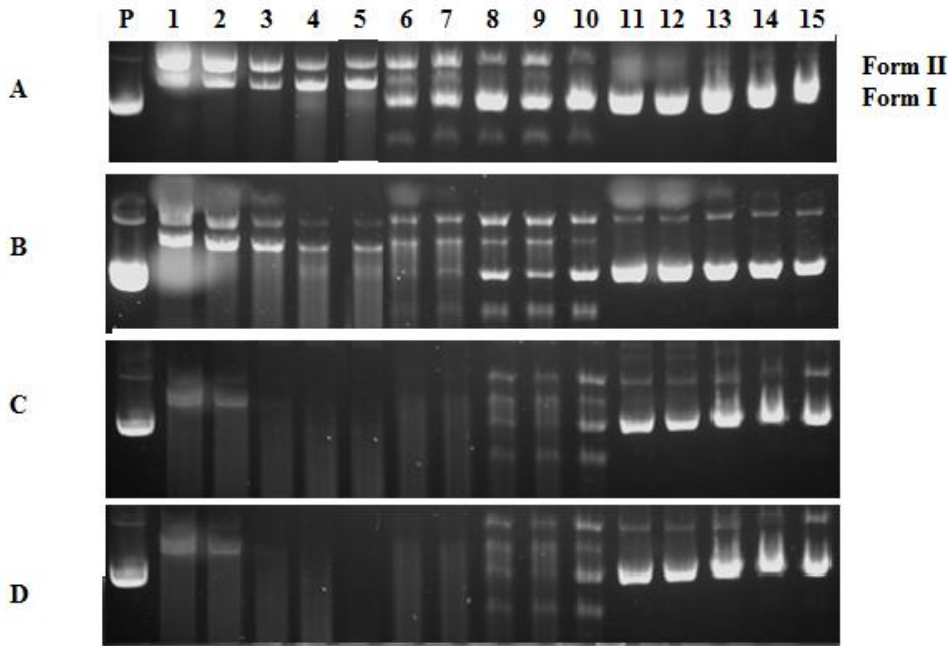
L^1H_2 ligandı, Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin pBR322 plazmit DNA ile etkileşimleri agaroz jel elektroforez yöntemiyle belirlendi.

Cu(II) ve Co(II) kompleksleri pBR322 plazmit DNA ile etkileştirilerek, DNA üzerine etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 5.46'de ilk bant (P bandı) kontrollü olarak kullanılan ilaçsız plazmit DNA'yı gösterirken; 1-5 bantları Cu(II) kompleksinin, 6-10 bantları Co(II) kompleksinin azalan derişimleri ile (5000 μM – 312 μM) pBR322 plazmit DNA'nın etkileşimini göstermektedir. Şekilde A:24 saat, B:48 saat, C:72 saat ve D:96 saatlik inkübasyonu gösterir. Cu(II) bileşiğinin DNA ile etkileştirilmesiyle, Form I bandının hareketliliği değişmiş ve Cu(II) bileşiğinin yüksek derişimlerinde bandların yoğunluğunda azalma gözlenmiştir. Co(II) bileşiğinin DNA ile etkileşimi durumunda ise plazmit DNA'nın yoğunluğu ve hareketliliği daha az etkilenmiştir. Maddelerin DNA ile inkübasyonu arttırıldığında Form II DNA'nın yoğunluğunda artış gözlenmiştir.



Şekil 5.46. $[Cu(L^1)_2]$ ve $[Co(L^1)_2(H_2O)_2]$ komplekslerinin pBR322 plazmit DNA üzerine etkisi.

Ligant ve Ni(II) kompleksinin pBR322 plazmit DNA ile etkileşimi Şekil 5.47'de görülmektedir. P bandı ilaçsız plazmit DNA'yı gösterirken diğer bantlar bileşiklerin azalan derişimleriyle (5000 μ M–312 μ M) pBR322 plazmit DNA'nın, 24(A), 48(B), 72(C) ve 96(D) saatlik inkübasyonlarda etkileşimini göstermektedir. Ligant DNA ile etkileştirildiğinde, 24 ve 48 saatlik inkübasyonlar için her bir derişimde form III DNA gözlenmiş, 72 ve 96 saatlik inkübasyonlarda DNA parçalanmıştır. Ni(II) kompleksi ise üç yüksek derişimde form I, form II ve form III DNA üzerinde kuvvetli etki göstermiştir. Maddelerin DNA ile 48, 72 ve 96 saatlik etkileşiminde daha yüksek DNA parçalama aktivitesine sahip oldukları görülmüştür.



Şekil 5.47. [L¹H₂] ligandı ve [Ni(L¹)₂] kompleksinin pBR322 plazmit DNA üzerine etkisi.

5.4.2 L²H₂ ligandı ve komplekslerinin antimikrobiyal özellikleri

L²H₂ ligandı ve bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerinin antimikrobiyal özellikleri *E. coli* ATTC 25922, *S. aureus* ATCC 25923, *P. aeruginosa* NRLL-B 2679 ve *B. subtilis* NRRL-B 209 (bakteri) ile *C. albicans* ATCC 10231, *A. parasiticus* NRRL-465 klinik izolatları (mantarları) kullanılarak broth microdilüsyon ve disk difüzyon yöntemiyle belirlenmiştir. Gözlenen inhibüsyon zon çapları Çizelge 5.29'da verilmiştir.

Çalışmanın ilk etabında test organizmalarının MIC değerleri 96 kuyucuklu mikropate kullanılarak broth microdilüsyon metodu ile belirlenmiş ve kuyucuklardan yapılan ekimlerle MBC değerleri elde edilmiştir.

L²H₂ ligandının Cu(II) kompleksinin MIC değerinin 43,125- 690 µg arasında olduğu ve en yüksek etkiyi *A. parasiticus*'a 43,125 µg ile gösterdiği belirlenmiştir. Aynı madde MBC değeri 172,5->1380 olup en düşük etki derişimini *E. coli*'e karşı göstermiştir.

L²H₂ ligandının Co(II) kompleksinin MIC değerinin 86,25- 690 µg arasında olduğu ve en yüksek etkiyi *E. coli* ile *A. parasiticus*'a 86,25 µg ile gösterdiği tespit edilmiştir. Co(II) kompleksinin MBC değerinin ise 172,5->1380 olduğu ve Cu(II) kompleksine benzer şekilde en düşük etki derişimini *E. coli*'e karşı gösterdiği belirlenmiştir.

43,125- 1380 µg arasında MIC değerine sahip olan Ni(II) kompleksinin en yüksek etkiyi *E. coli* ile *A. parasiticus*'a 43,125 µg olarak elde edilmiştir. MBC değerinin ise 172,5->1380 olduğu ve en düşük etki derişimini *A. parasiticus*'a karşı gösterdiği belirlenmiştir.

L²H₂ ligandının MIC değeri 21,56- 690 µg arasında olup en düşük MIC değerinin *E. coli* üzerinde 21,56 µg olarak tespit edilmiştir. Ligandın MBC değerinin ise 43,125->1380 µg olduğu ve en düşük etki derişimini *E. coli*'e karşı gösterdiği belirlenmiştir.

Maddelerin MIC ve MBC değerleri göz önüne alınarak disk difüzyon yönteminde kullanılacak değer aralıkları belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan maddelerin antimikrobiyal aktiviteleri incelendiğinde her bir maddenin 300 µg'da antimikrobiyal etkinliğinin düşük olduğu belirlenmiştir. Zon çapı görülmeyen L²H₂ ligandı ve Ni(II) kompleksinin antimikrobiyal aktiviteye sahip olmadığı tespit edilmiştir.

S. aureus'a karşı sadece Cu(II) kompleksinin 1200 µl derişimi etki göstermiş ve 8 mm'lik bir zon çapı oluşturmuştur. *Aspergillus parasiticus*'a bileşiklerin hiçbiri antimikrobial etki göstermemiştir.

Cu(II) kompleksinin 1200 µl derişimi *E. coli*'de 8* mm bulanık zon, *S. aureus*'da 8 mm'lik, *B. subtilis*'de 9 mm'lik bulanık zon, *C. albicans* 10 mm'lik ve *P. aeruginosa*'da 10 mm'lik zonlar meydana getirmiştir.

Co(II) kompleksinin 1200 µl derişimi sadece *E. coli*'de 11 mm'lik inkübasyon zonu oluştururken, diğer beş mikroorganizmada herhangi bir zon çapı görülmemiştir. Kompleksin 300 ve 600 µl derişimleri organizmaların hiçbirine etki göstermemiştir.

Ni(II) kompleksinin 300 µg'da sadece *C. albicans*'da, 600 ve 1200 µg'da *E. coli*, *P. aeruginosa* ve *C. albicans*'da zon oluşurken derişim artışıyla zon çapının arttığı belirlenmiştir.

Ni(II) kompleksinin 300, 600 ve 1200 µg'da derişimde *C. albicans*'a karşı etkili olduğu gözlenmiştir.

Standart kullanılan antibiyotik diskleri ile bileşiklerin aktivitesi kıyaslandığında bileşiklerle antibiyotik disklerinin *P. aeruginosa*'a karşı benzer etki gösterdiklerini ve ampisillin antibiyotiğine göre bileşiklerin daha etken olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.28. L^2H_2 , Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin Gram + ve Gram – bakteriler ile funguslar için MIC ve MBC değerleri.

<i>Madde</i>		<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>C. albicans</i>	<i>A. parasiticus</i>	<i>P. aeruginosa</i>
[Cu(L ²) ₂]	MIC	690	43,125	690	690	43,125	345
	MBC	>1380	172,5	>1380	1380	345	>1380
[Co(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂]	MIC	172,5	86,25	172,5	690	86,25	690
	MBC	345	172,5	>1380	1380	345	1380
[Ni(L ²) ₂]	MIC	1380	43,125	690	345	43,125	345
	MBC	>1380	345	>1380	345	172,5	>1380
L²H₂	MIC	690	21,56	345	690	172,5	690
	MBC	>1380	43,125	1380	1380	345	>1380

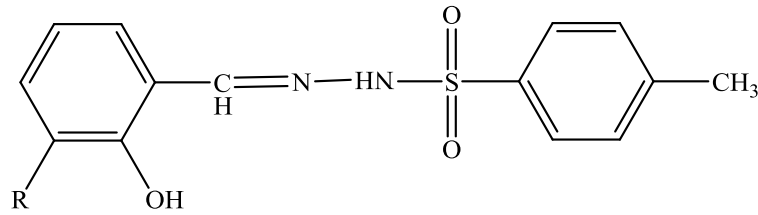
Çizelge 5.29. L²H₂ ligandı ve Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerinin patojenlerde oluşturduğu inhibisyon zon çapları.

KİMYASALIN ADI	KONSANT. MG	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>C. albicans</i>	<i>A. parasiticus</i>	<i>P. aeruginosa</i>
		İNHİBİSYON ZON ÇAPI (MM)					
[Cu(L ²) ₂]	300	-	-	-	-	-	-
	600	-	-	-	8	-	8
	1200	8	8*	9**	10	-	10
[Co(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂]	300	-	-	-	-	-	-
	600	-	-	-	-	-	-
	1200	-	11	-	-	-	-
[Ni(L ²) ₂]	300	-	-	-	7	-	-
	600	-	7	-	8	-	8
	1200	-	7	-	10*	-	9
L ² H ₂	300	-	-	-	7	-	-
	600	-	-	-	7	-	-
	1200	-	-	-	8	-	-
OFX	10 MCG	10	28	26	-	-	10
CAR	10 MCG	13	22	24	-	-	13
AM	10 MCG	-	-	-	-	-	-

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında 3 adet yeni sülfonil hidrazon ligandı ve bu ligantlardan 8 adet kompleks sentezlendi. L^2H_2 ligandının $UO_2(VI)$ kompleksi ile L^3H_2 ligandının $Ni(II)$, $Co(II)$ ve $UO_2(VI)$ kompleksleri farklı çözücü, pH, metal tuzu ve sıcaklık denemelerine rağmen elde edilemedi. Ligandların yapıları elementel analiz, IR, 1H -NMR spektroskopisi ve X-ışınları tek kristal yapı tayini ile aydınlatıldı, UV-Vis. spektroskopik özellikleri incelendi. Fakat L^1H_2 ligandının tek kristali elde edilemediğinden X-ışınları tek kristal çalışması yapılamadı. Bu ligandların $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ ve $UO_2(VI)$ asetatları ile oluşturulan komplekslerinin yapıları elementel analiz, IR, UV-Vis spektroskopi teknikleri, manyetik duyarlık ölçümleri ile belirlenmeye çalışıldı. L^3H_2 ligandının $Cu(II)$ kompleksi, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 'den çıkılarak elde edildi. Komplekslerin termik davranışları termik analiz yöntemleriyle incelendi. Tek kristali elde edilen L^2H_2 , L^3H_2 ligantlarının ve $[Cu(L^1)_2]$, $[Ni(L^1)_2]$, $[(UO_2)(L^1)_2]$ komplekslerinin X-ışınları tek kristal çalışmaları yapıldı.

$L^{1-3}H_2$ ligantları kloroform-metanol karışımı, DMSO, DMF ve asetonitrilde, bu ligantların $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ ve $UO_2(VI)$ komplekslerinin ise asetonitril, kloroform, metanol, DMSO, DMF ve THF'de çözündükleri belirlendi.



R: OCH_3 (L^1H_2), OC_2H_5 (L^2H_2), OH (L^3H_2)

Şekil 6.1. $L^{1-3}H_2$ ligandlarının genel yapısı

Ligantların imin ($C=N-H$) ve NH grubu protonlarının rezonansının ($C=N-H$: 8.28-8.17, NH : 9.76-9.61 ppm) sülfonil hidrazon bileşikleri için literatürde verilen

değerlere (C=NH: 8.95-8.90 ppm, NH: 11.1-10.77 ppm [86,89] göre daha aşağı alanda gözlenmesi bu grupların molekül içi ya da moleküller arası hidrojen bağı yapmış olmalarıyla açıklanabilir.

IR spektrumlarının incelenmesiyle şu sonuçlar elde edildi:

- ✓ Ligantların imin grubuna ait C=N titreşiminin kompleks oluşumu ile daha düşük frekansa kayması ve M-N bağına ait pikin görülmesi ligantların imin azotu ile metale bağlandığını göstermektedir.
- ✓ Ligantların hidroksil (OH) grubu titreşiminin kompleks oluşumu ile kaybolması ligantların fenolik oksijen atomu ile koordinasyona katıldığını işaret etmektedir. Ayrıca C-O titreşiminin kompleks oluşumu ile daha düşük frekansa kayması bu durumu desteklemektedir.
- ✓ Ligandların sülfonil grubuna (SO₂) ait titreşimlerin komplekslerde hemen hemen aynı frekanslarda gözlenmesi SO₂ grubunun O atomlarının koordinasyona katılmadığını göstermektedir. L¹H₂ ligandının UO₂(VI) kompleksinde, SO₂ grubuna ait piklerin frekansları değişmiş ve ilave bir pik gözlenmiştir. Bu durum SO₂ grubunun O atomunun koordinasyona katıldığını işaret etmektedir.
- ✓ L^{1,2}H₂ ligandlarının Co(II) komplekslerinde gözlenen yayvan pik yapıda su olduğunu belirtmekte, elementel analiz sonuçları da bu durumu desteklemektedir.

L^{1,3}H₂ ligandlarının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve UO₂(VI) ile, metal:ligant oranı 1:2 olan mononükleer kompleksler oluşturduğu belirlendi.

L^{1,2}H₂ ligandlarının Co(II) kompleksleri için oktahedral, L^{2,3}H₂ ligandlarının Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri için de karedüzlem yapı önerildi. L¹H₂ ligandının UO₂(VI) kompleksinde koordinasyon sayısının 7 olduğu görüldü.

Uygun tek kristali elde edilen L^{2,3}H₂ ligantlarının ve L¹H₂ ligandının Cu(II), Ni(II), UO₂(VI) komplekslerinin yapısı X-ışını tek kristal çalışması ile aydınlatıldı. Ligantların ve [Ni(L¹)₂], [Cu(L¹)₂], [(UO₂)(L¹)₂] komplekslerin monoklinik sistemde kristallendiği ve örgüde molekül içi ve/veya moleküller arası hidrojen bağları oluşturduğu belirlendi.

Bu çalışmaların devamı olarak;

- ✓ Sentezlenen ligant ve komplekslerin elektrokimyasal özellikleri incelenebilir.
- ✓ Ligantların metal ekstraksiyon çalışmaları incelenebilir.
- ✓ Elde edilemeyen komplekslerin sentezlenerek yapılarının aydınlatılması çalışmaları yapılabilir.
- ✓ Biyolojik aktivite ve DNA çalışmaları yapılmayan ligant ve komplekslerin farklı organizmalara karşı antimikrobiyal özellikleri ve madde-DNA etkileşimleri incelenebilir.
- ✓ Sülfonilhidrazon bileşiklerinin kanser, şizofren gibi hastalıkların tedavisinde kullanılan ilaçların bileşiminde bulunması, bitkileri, böcekleri ve kemirgenleri yok edici etkiler göstermesi nedeniyle tıp ve zirai alanda kullanımları araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Tekeli, S., Kahya, E. ve Dosay, M., 2001. Bilim Tarihine Giriş, Nobel Basımevi, Ankara.
- [2] Serin, S., 1980. 1,3-difenil-2-thioksa-4,5-bis(hidroksimino)1,2,4,5-tetrahidroimidazol eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Transzisyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları, Doktora tezi, KTÜ, Trabzon.
- [3] Purtaş, F., 2006. Suda Çözünebilir Yeni vic-Dioksim Ligandı ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, KSÜ, Maraş
- [4] Gup, R., 2006. New Unsymmetricalvic-Dioxime Bearing Salicylaldehyde 4-Amino benzoyl hydrazone and Its Homo- and Heterotrinnuclear Complexes with Copper(II) and Nickel(II) Ions., Russian Journal of Coordination Chemistry, 32,2, 99–108.
- [5] Zhang, L., Yuan, Y., Hu, A., Wang, J. ve Sun, J., 2001. Synthesis and Molecular Structure of a Novel Ferrocene-containing Macrocyclic Acyl Thiourea Derivative, Journal of Organometallic Chemistry, 637, 204–208.
- [6] Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y., Changhai, H., 1987. XXV. International Conference on Coordination Chemistry, 663.
- [7] Yakuphanoglu, F. ve Sekerci, M., 2005. Determination of The Optical Constants of Co(II) Complex of Schiff Base Obtained from 1,8-Diaminonaphthalene Thin Film by Infrared Spectra, Journal of Molecular Structure, 751, 200-203.
- [8] Hall, C.D., Sachsinger, N. ve Steed, W.J., 1998. Redox-active Schiff Base Ligands, Journal of Organometallic Chemistry, 561, 202-219.
- [9]. Çelebier, M., 2004. Schiff Bazılarının Organokalay(IV) Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Olarak İncelenmeleri. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 90s.
- [10] Correia I., Costa J., Duarte M.T., Piedade M.F., Kiss T. et al., 2005. Vanadium(IV and V) Complexes of Schiff Bases and Reduced Schiff Bases Derived From The Reaction of Aromatic o-Hydroxyaldehydes and Diamines: Synthesis, Characterization and Solution Studies, Eur. J. Inorg. Chem., 732-744.
- [11] Diego D. R., Agustin G., Ramon V., Carlo M., Andrea I., and Dante M., 2003. Synthesis, Molecular Structure and Properties of oxo-vanadium(IV) Complexes Containing the Oxydiacetate Ligand. Dalton Trans., pp. 1813–1820.
- [12] Maurya R. C., Patel P. and Rajput S., 2003. Synthesis and Characterization of N-(o-Vanillinidene)-p-anisidine and N,N'-bis(o-Vanillinidene)ethylenediamine and Their Metal Complexes. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry Vol. 33, No.5, pp. 817–836.

- [13] Chitrapriya, N., Mahalingam, V., Channels, L. C., Zeller, M., Fronczek, F. R. And Natarajan, K., 2008. Novel Ru (II) oximato complexes with silent oxygen atom: Synthesis, Chemistry and biological activities. *Inorganica Chimica Acta*, 361, 2841-2850.
- [14] Babahan, İ., Aml, H. and Sarıkavaklı, N., 2006a. Synthesis And Extraction Properties of Trioxime with Hydrazone Side and its Metal Complexes. *Journal of The Faculty of Science*, 29, 32-45.
- [15] Babahan, İ., Aml, H. and Sarıkavaklı, N., 2006b. Synthesis of vic-Dioxime Derivatives with Hydrazone Side Groups and Their Metal Complexes. *Turk J Chem*, 30, 563-571.
- [16] Townshend, A. and Wheatley, A., 1998. Oxidative chemiluminescence assay of 2, 4-dinitrophenylhydrazine. *Analyst*, 123, 1041-1046.
- [17] Ibanez, G.A., Escandar, G.M. and Olivieri, A.C., 2002. Proton transfer and coordination properties of aromatic α -hydroxy hydrazones. *Journal of Molecular Structure*, 605, 17-26.
- [18] Ledesma, G. N., Sierra, M. G. and Escandar, G. M., 1998. Spectroscopic and theoretical study of aromatic α -hydroxy hydrazones and their copper (II) complexes in dioxane-water mixtures. *Polyhedron*, 17(9), 1517-1523.
- [19] Tezcan, H., Tunç, T., Sahin, E. and Yagbasan, R., 2004. Crystal Structure of N-Benzylidene-N'-(2-carboxyphenyl) hydrazine. *Analytical Sciences*, 20, x137-x138.
- [20] Monfared, H. H., Pouralimardan, O. and Janiak, C., 2007. Synthesis and Spectral Characterization of Hydrazone Schiff Bases Derived from 2,4 Dinitrophenylhydrazine. Crystal Structure of Salicylaldehyde-2,4 Dinitrophenylhydrazone. *Z. Naturforsch.*, 62b, 717-720.
- [21] Sarıkavaklı, N. and rez, G., 2005. Synthesis and Complex Formation of Some Novel vic-Dioxime Derivatives of Hydrazones. *Turk J Chem.*, 29, 107-115.
- [22] Oliveira, K.N., Chiaradia, L.D., Martins, P.G.A., Mascarello, A., Cordeiro, M.N.S., Guido, R.V.C., Andricopulo, A.D.A., Yunes, R.A., *Med. Chem. Commun.*, 2, 2011 500-504
- [23] Turgut G., 1997. İmino ve Azo Yan Grubu Taşıyan Bazı Ariloksisiklotrifosfazenlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, O.M.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 99s.
- [24] Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E., Tsumaki, T., 1933. Tricyclische Orthokondensierte Nobenvolen Zringe. *Annalen der Chemic.*, 503, 84-127.
- [25] Küçükdumlu, A., 2009. Bazı Oksim Ve Schiff Bazları İle Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 173s.
- [26] Pratt, E.F. ve Kamiet, M.J., 1961. Reaction Rates by Distillation. IX The Condensation of Anilines with Benzaldehyds. *Journal of Org. Chem.*, 26, 4029-4032.
- [27] Stevens, C. L., Blumberg, S.P. ve Munk, M., 1963. Reactions of α -bromo Ketones with Primary Amines, *J. of Org. Chem.*, 28, 331-336.

- [28] Bıçak, N., 1980. 1,2-Asenaftedion'un Primer Aminlerle Doğrudan ve Metal İyonları Varlığındaki Tepkimeleri, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Kimya Fakültesi, İstanbul.
- [29] Georgross, O. ve Olcay, A., 1963. Synthesen des Benzylidenglycinathylesters und Bemerkungen Zur Stabilität Der Azomethin Gruppe in Schiff'schen Basen, 96, 2550.
- [30] Kale, C., 2004. ON Tipindeki Schiff Bazlarının Susuz Çözücülerde Bazı Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 80s.
- [31] Öztürk, N.S., 1998. Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [32] Freedman, H.H., 1961. Intramolecular H-Bonds I. A Spectroscopic Study of Hydrogen Bond Between Hydroxyl and Nitrogen, Journal of the American Chemical Society, 900-2905.
- [33] Işıklan, M., 1997. 2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale
- [34] Dudek, G.O., ve Dudek, E.P., 1964. Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. VII. Nitrogen-15 Substituted Schiff Bases, Journal of the American Chemical Society, 86, 4283-4287.
- [35] Dudek, G.O., ve Dudek, E.P., 1966. Studies of Keto-Enol Equilibria. IX. N15-Substituted Anilides, Journal of the American Chemical Society, 88, 2407-2412.
- [36] Havyalı, Z., Gündüz, N. ve Kılıç, Z., 1999. Synthesis and Characterization of New Bis(crown ether)s of Schiff Base Type Containing Recognition Sites for Sodium and Nickel Guest Cations, Journal für Praktische Chemie, 6;341 568-573.
- [37] Joshi, H., Kamounah, F.S., Goojer, C., Van der Zwan, G. ve Antonov, L., 2002. Excited State Intra Molecular Proton Transfer in Some Tautomeric Azo Dyes and Schiff Bases Containing and Intramolecular Hydrogen Bond, Journal of Photochemistry and Photobiology, 152, 183-191.
- [38] Dey D.K., Dey S.P., Elmali A. and Elerman Y., 2001. Molecular Structure and Conformation of N-2-[3'-(methoxysalicylideneimino)benzyl]-3''-methoxy salicylideneimine, Journal of Molecular Structure, 562, 177-184
- [39] Bilge S., Demiriz Ş., Kılıç Z. and Hökelek T., 2005. Hidrojen Bağları ve Tautomeri, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, Türkiye, 30 Eylül-04 Ekim.
- [40] <http://www.deu.edu.tr/DEUWeb/Icerik/Icerik.php?KOD=11022>, Tekstilde Renk Değiştiren Giysiler, Balık M., Esiroğlu F.
- [41] Hadjoudis, E., Vittorakis, M. ve Moustakali-Mavridis, I., 1987. Photochromism and Thermochromism of Schiff bases in the solid state and in rigid glasses, Tetrahedron 43, 1345-1360.

- [42] Canpolat, E., 2003. İmin ve Oksim İçeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 128 s.
- [43] Us, Ş., 2006. Çok Dişli Ligantların Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 52s.
- [44] Schiff, H., 1869. Untersuchungen Über Salicinderivate, Annalen der Chemie, 150-197.
- [45] March, J., 1972. Advanced Organic Chemistry, Wiley, NY, USA.
- [46] Catanescu, O., Grigoras, M., Colotin, G., Dobreanu, A., Hurduc, N. ve Simionescu, C. I., 2001. Synthesis and Characterization of Some Alifatik-aromatic Poly(Schiff base)s, European Polymer Journal, 37, 2213-2216.
- [47] Aydoğan, F., Öcal, N., Turgut, Z. ve Yolacan, C., 2001. Transformations of Aldimines Derived From Pyrrole-2-carbaldehyde, Synthesis of Thiazolidinofused Compounds, Bull. Korean Chem. Soc., 22, 5, 476-480.
- [48] Kirk, R.E. ve Othmer, D.F., 1954. Encyclopedia Of Chemical Technolog, Vol. 12, ABD.
- [49] Fishwick, B., Griffiths, J. ve Hill, J., 1991. Coupling of Diazonium Ions to Schiff's Bases, Journal of Chemical Research(s), 24-25.
- [50] Majers, I., Pawlukojć, A., Sobczyk, L., Dziembowska, T., Grech, E. ve Szady Chelmieńska, A., 2000. The Infrared, Raman and Inelastic Neutron Scattering Studies on 5-Nitro-N-Salicylideneethylamine, Journal of Molecular Structure, 552, 243-247.
- [51] Djebbar, S., Benali, O. ve Deloume, J.P., 2001. Synthesis, Characterization And Electrochemical Behaviour of Cobalt(II) and Cobalt(III): O-2(-) Complexes, Respectively, with Linear and Tripodal Tetradentate Ligands Derived from Schiff Bases, Journal of Molecular Structure, 569, 121-128.
- [52] Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., 1982. The Synthesis and Complex Formation of 5,6-Dihydrocyclopent [f,g] Acenaphtylene-1,2- Dione Dioxime. Synth.React.Inorg. Met. - Org.Chem., 12, 7, 889-897.
- [53] Biricik N., Kayan C., Gümgüm B., 2005. Bazı Yeni Schiff Bazlarının Hazırlanması, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, Türkiye, 30 Eylül-04 Ekim.
- [54] Taş E., Kılıç A., Aslanoğlu M., Kaplan Ö. ve Ulusoy M., 2005. Dört Dişli Salisilaldimin Schiff Bazı Ligandları ile Bunların Co(II) ve Cu(II) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Redoks Özellikleri, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, Türkiye, 30 Eylül-04 Ekim.
- [55] Fessenden, R.J., ve Fessenden, J.S., 1992. Organik Kimya. Güneş Kitabevi (Çeviri Editörü: Uyar, T.), Dördüncü Baskı, Ankara.
- [56] Gündüz, T., 1994. Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara.

- [57] Fernández-G, J.M., del Rio-Portillo, F., Quiroz-García, B., Toscano, R.A. ve Salcedo, R., 2001. The Structures of Some Orto-Hydroxy Schiff Base Ligands, *Journal of Molecular Structure*, 561, 197-207.
- [58] Krygowski, T.M., Woźniak, K., Anulewicz, R., Pawlak, D., Kolodziejski, W., Grech, E. ve Szady, A., 1997. Through-Resonance Ionic Hydrogen Bonding in 5-Nitro-N-salicylideneethylamine, *Journal Physical Chemistry A*, 101, 9399-9404.
- [59] Nathan, L.C. ve Traina, C.A., 2003. Tautomerism in Complexes with Neutral Tetradentate Schiff Base Ligands: The X-Ray Structures of Cadmium(II) Nitrate Complexes of Bis(Acetylacetonate)-M-Phenylenediimine and Bis(Acetylacetonate)-P-Phenylene dimine, *Polyhedron*, 22, 3213-3221.
- [60] Hovey, R.J., O'Connell, J.J. ve Martell, A.E., 1959. Inner Complex Chelates. II. Analogs and Polar Substituted Analogs of Bisacetylacetonateethylenediimine and its Metal Chelates, *Journal of the American Chemical Society*, 81,3189-3192.
- [61] Srivastava, T.N., Chauhan, A.K.S., Mehrotra, G.K., 1983. *Indian Journal of Chemistry*, 22, 712,(1983).
- [62] Yamada, S. ve Nishikawa, N., 1973. *Sci. Rep., Coll. Gen. Educ. Osaka Univ.*, 45, 615.
- [63] Keskin, H., 1975. *Gıda Kimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları*. 3. Baskı, İstanbul, 1064s.
- [64] Köksal, H., 1996. Geçiş Metallerinin Naftilsalisilaldiminlerle Kompleks Bileşiklerinin Sentezi, Yapı ve Spektral Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 86s
- [65] Lange, T. S., Kim, K. K., et. al. 2008. Iron(III)-Salophene: An Organometallic Compound with Selective Cytotoxic and Anti-Proliferative Properties in Platinum-Resistant Ovarian Cancer Cells, *Plos ONE*, Vol. 3, Issue 5, pp. 10.
- [66] Zhong, X., Wei, H., Liu, W.S. et. al. 2007. The Crystal Structures of Cu(II), Manganese(II) and Nickel(II) Complexes of a (Z)-2-Hydroxy-N'-(2-oxoindolin-3-ylidene) benzohydrazide- potential Antitumor Agents, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 17, 3774-3777.
- [67] Allan, J.R., 1992. Structural and Thermal Studies of The Colorocomplexes of Cobalt , Nickel and Copper with 2,6-Diaminopyridine and Assessment of their Suitability as Antistatic Additives for Polyethylene, *Thermochimica Acta*, 208: 125-131.
- [68] Xu, L. Z., Wang, Z. W., Yang, B. and Zhang, S. S., 2001. Structure of O,O-Diethylthionophosphorylhydrazine o-Vanillin Schiff Base Copper(II) Complex: $Cu[(C_2H_5O)_2PSNHCHPh(o-o)OMe]_2$, *Polish J. Chem.*, 75, 751-754.
- [69] Stefan, S., Evanoff, D.P., Marrone, L., Clarke, A.J., Viswanatha, T., Dmitrienko, G.I., 2002. "N-Arylsulfonyl Hydrazones as Inhibitors of IMP-1 Metallo-Lactamase", *Antimicrobial Agents And Chemotherapy*, 2450-2457.

- [70] Bandwell M.G., Corbett M., Gulbis J., Mackay M.F., Reum M.E., 1993. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1, 945.
- [71] Berte S.H., Dabbagh G., 1983. *J. Org. Chem.*, 48,116.
- [72] Solomons T.W.G., 1996. *Organic Chemistry*, 6th Edn. John Wiley&Sons, New York.
- [73] Bandgar B.P., Sadavarte V.S., Uppaila L.S., Govande R., 2001. *Monatshefte für Chemie*, 132,403.
- [74] Myers A.G., Movassaghi M., 1998. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 8891
- [75] Ho T.L., Wong C.M., 1974. *J. Org. Chem.*, 39, 3453.
- [76] Binkley R.W., 1970. *J. Chem. Soc.*, . 35, 2796.
- [77] Bramford W.R., Stevens T.S., 1952. *J. Chem. Soc.*, 120, 8891.
- [78] Al-Smadi M. ve Momani F., 2008. *Molecules*, 13, 2740-2749.
- [79]. Grange, E.W., Henry, D.W., Lee, W., 1980. "Glyoxylic acid hydrocarbyl sulfonylhydrazones and therapeutic compositions", *4218465 19800819 Patent written in English*,.
- [80] Charya, S., Dutta, S., Sanyal, U., 1998. 'Synthesis and evaluation of sulfonylhydrazones of phthalimidoacetaldehyde as anticancer agents', *Journal of the Indian Chemical Society*, 75(1): 46-48
- [81] Barluenga J., Gamasa M.T., Aznar F., ve Valdés C., 2011. *Eur. J. Org. Chem.*, 1520–1526.
- [82] Bellesia F., Grandi R., Pagnoni U.M., Trave R., 1981. *J. Chem. Research Synopses*, 112.
- [83] Özmen Ü.Ö., Olgun G., 2007. *Spectrochimica Acta Part A*, 70, 641–645.
- [84] Shiba A.D., Cosby L.A., ve Sartorelli A.C., 1984. *Cancer Res.*, 44:5707-5711.
- [85] Siegel D., Blaske F., Koch M.,Emmerling F. ve Nehls I., 2009. *Acta Cryst.*, E65, o3136.
- [86] Zahid, H., Humayun, P.C., Rauf, A., Khan, K.M., Supuran, C.T., 2004. "Isatin-derived Antibacterial and Antifungal Compounds and their Transition Metal Complexes", *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 19 (5): 417–423
- [87] Sartorelli, A.C., Krishnamurthy, S.,1986. "N,N'-Bis(arylsulfonyl)hydrazines having antineoplastic activity", *Eur. Pat. Appl.*, 34.
- [88] Krishnamurthy, S., Hrubiec, R. T., Ryosuke, F., Cosby, L. A., Sartorelli, A. C., 1987. "1,2-Bis(sulfonyl)hydrazines Effects of structural modification on antineoplastic activity", *Journal of Medicinal Chemistry*, 30 (11): 2157-61.
- [89] Reguig, A., Mostafa, M.M., Larabi, L. ve Harek, Y., 2008. Ni(II) Complexes with Sulphonylhydrazone Derivatives: Spectroscopic and Electrochemical Studies, *J. Of Applied Sciences*, 8(18), 3191-3198.
- [90] Albrecht, M., Latorre, I., Liu, Y., Fröhlich, R., 2010. Changing the Overall Shape of Heterodinuclear Helicates via Substitution of Acylhydrazones by Tosylhydrazones, *Z. Naturforsch*, 65b, 311-316.

- [91] Yusnita, J., Puvaneswary, S., Ali, H.M., Robinson, W.T., Kwai-Lin, T., 2009. Synthesis, Structural Characterization and Antibacterial Activity of 2,6-diacetylpyridine bis(benzensulfonohydrazide) Schiff Bases and Their Copper(II) Comolexes, *Polyhedron*, 28, 3050-3054.
- [92] Zülfikaroğlu, A., 2009, Bazı Hidrazonoksim Ligantlarının ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezlenerek Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi. O.M.., Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 136s.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : NURAY ŞENYÜZ ÖZTÜRK
Doğum Yeri ve Tarihi : 05.06.1981 BAFRA/SAMSUN
Adres : Sırasöğütler Mah. Sırasöğütler Cad. No:158
DARICA/KOCAELİ
E-Posta : nuraysenyuz@hotmail.com
Lisans : Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü
Yüksek Lisans : Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı

Yayın Listesi:

1. Şenyüz N., Batı, H., Çalışkan, N., Yüksektepe, Ç., Büyükgüngör, O., Dimethoxy-2,2'-[ethane-1,2-diylbis(nitrilomethylidyne)]diphenolato}(ethanol)dioxo uranium(VI), Acta Cryst. E60, m3163-m3164, 2006
2. Şenyüz N., Batı, H., Çalışkan, N., Yüksektepe, Ç., Büyükgüngör, O., 2010, Synthesis, Crystal Structure Properties of { μ -nitrate-[N,N'-ethylene-bis(3-methoxy salicylideneimin)diaquanitrateCu(II)La(III)]nitrate}, Journal Of Chemical Crystallography, 40, 989–992.
3. Elif Tecer, Necmi Dege, Aysin Zülfikaroğlu, **Nuray Şenyüz** and Hümeyra Batı, N'-(2,3-Dihydroxybenzylidene)-isonicotinohydrazide, Acta Cryst. E66, o3369–o3370, 2010.
4. C. Topcu, F.Coldur, M. Andac*, I. Isildak, **N. Senyuz** and H. Bati, Ag+-selective poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on [N,N'-ethylenebis-(3-methoxy salicylaldimine)], Current Analytical Chemistry, 7, 136-145, 2011.
5. **Nuray Senyuz**, Betül Yılmaz, Hümeyra Batı, Esat Bozkurt, Orhan Buyukgungor, Structural, Spectroscopic Characterization and EPR Spectra of Nitrate- μ -[N,N'-ethylenebis-(3-methoxy salicylidene) Cu(II)- Ag(I)] Complex, Spectrochimica Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy 101, 167-171, 2013.

6. Necmi Dege, **Nuray Şenyüz**, Hümeýra Batı, Nergin Günay, Davut Avcı, Ömer Tamer, Yusuf Atalay, The synthesis, characterization and theoretical study on nicotinic acid [1-(2,3-dihydroxyphenyl)methylidene]hydrazide, *Spectrochimica Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 120, 323-331, 2014.
7. Ç.Yüksektepe Ataol, **N.Şenyüz** and H. Batı, 2014, Spectroscopy and X-ray Studies of {{6,6'-dimethoxy-2,2'-[ethane-1,2-diyl-bis-(nitrilomethylidyne)]diphenolato}(aqua)-dioxouranium(VI)}dihydrate(I), *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2014, Vol. 40, No. 9, pp. 671–675.
8. **N. Şenyüz**, Ç.Y. Ataol and H.Batı, Synthesis, Spectroscopy and X-ray Studies of [N'-(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)-4-methylbenzenesulfonohydrazide]uranyl (IV), *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2014, (Yayına gönderildi, Kabul edildi.)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **N. Şenyüz**, Ç.Y. Ataol and H.Batı, Synthesis, Spectroscopy and X-ray Studies of [N'-(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)-4-methylbenzenesulfonohydrazide]uranyl (IV), *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2014, (Yayına gönderildi, Kabul edildi.)
- **Nuray ŞENYÜZ ÖZTÜRK**, Feyizan GÜNTEPE, Hümeýra BATI ve Murat TAŞ, 2013, [N'-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-4-metilbenzenesülfonohidrazit]Cu(II) Kompleksinin Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması, IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat.