



**SÜLFA GRUBU İÇEREN SCHİFF BAZI TEMELLİ
KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Hakan ŞAHAL

**Doktora Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Mehmet KAYA
OCAK-2017**

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

**SÜLFA GRUBU İÇEREN SCHİFF BAZI TEMELLİ KOMPLEKSLERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Hakan ŞAHAL

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Anorganik Kimya

Danışman: Prof. Dr. Mehmet KAYA

OCAK-2017

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

**SÜLFA GRUBU İÇEREN SCHIFF BAZI TEMELLİ KOMPLEKSLERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Hakan ŞAHAL

(111117202)

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Anorganik Kimya

Danışman: Prof. Dr. Mehmet KAYA

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 3 Ocak 2017

OCAK-2017

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜLFA GRUBU İÇEREN SCHİFF BAZI TEMELLİ KOMPLEKSLERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Hakan ŞAHAL

(111117202)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Kasım 2016

Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Aralık 2016

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet KAYA (FÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Erdal CANPOLAT (FÜ)

Prof. Dr. Ayşegül YAZICI (FÜ)

Doç. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK (ÇOMÜ)

Doç. Dr. Cumhuri KIRILMIŞ (ADYÜ)

OCAK-2017

ÖNSÖZ

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmada, araştırmanın seçiminde, planlanmasında, yürütülmesinde ve hazırlanmasında ve her konuda bana yardımcı olan, çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi birikiminden, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım, bilim adamı sıfatı ve kişiliğiyle her zaman kendime örnek alacağım değerli hocam Prof. Dr. Mehmet KAYA' ya sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım. Tezle ilgili gerek deneylerin yapımı sırasında gerekse sonrasında her konuda destek ve ilgisini benden esirgemeyen ve ağabeyim yerine saydığım Prof. Dr. Erdal CANPOLAT' a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca doktora çalışmalarına 113Z548 nolu proje ile mali destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu yoğun doktora dönemi boyunca desteğini ve ilgisini her zaman hissettiren eşim Tuğba ŞAHAL'a ve sevgisiyle manen ve fiziksel olarak beni rahatlatan minik kızım Ecrin Ada ŞAHAL'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Hakan ŞAHAL
ELAZIĞ, 2016

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VII
TABLolar LİSTESİ.....	XI
KISALTMALAR LİSTESİ.....	XIV
SİMGELER LİSTESİ.....	XV
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Schiff Bazı	3
2.2. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri.....	3
2.3. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri.....	4
2.4. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi.....	6
2.5. Sülfonamidler.....	7
2.6. Sülfonamidlerin Fiziksel Özellikleri.....	8
2.7. Sülfonamidlerin Etki Mekanizmaları.....	8
2.8. Sülfonamidlerin Biyolojik Aktivitesi (Etki Spektrumları).....	10
2.9. Sülfonamidlerin Farmakokinetik Özellikleri.....	10
2.10. Önceki Çalışmalar.....	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	
3.2. Yöntem.....	25
3.2.1. Sülfonamid Türevli Schiff Bazlarının Sentezi.....	25
3.2.2. Komplekslerin Sentezi.....	25
3.3. Deneysel Kısım.....	26
3.3.1. L ¹ H ligandının Sentezi.....	26
3.3.1.1. Co-L ¹ Kompleksinin Sentezi	26
3.3.1.2. Ni-L ¹ Kompleksinin Sentezi	27
3.3.1.3. Cu-L ¹ Kompleksinin Sentezi	27

3.3.1.4.	Zn-L ¹ Kompleksinin Sentezi	28
3.3.2.	L ² H ligandının Sentezi.....	29
3.3.2.1.	Co-L ² Kompleksinin Sentezi	29
3.3.2.2.	Ni-L ² Kompleksinin Sentezi.....	30
3.3.2.3.	Cu-L ² Kompleksinin Sentezi.....	30
3.3.2.4.	Zn-L ² Kompleksinin Sentezi.....	31
3.3.3.	L ³ H ligandının Sentezi.....	32
3.3.3.1.	Co-L ³ Kompleksinin Sentezi.....	32
3.3.3.2.	Ni-L ³ Kompleksinin Sentezi.....	33
3.3.3.3.	Cu-L ³ Kompleksinin Sentezi.....	33
3.3.3.4.	Zn-L ³ Kompleksinin Sentezi.....	34
3.3.4.	L ⁴ H ligandının Sentezi.....	35
3.3.4.1.	Co-L ⁴ Kompleksinin Sentezi.....	35
3.3.4.2.	Ni-L ⁴ Kompleksinin Sentezi.....	36
3.3.4.3.	Cu-L ⁴ Kompleksinin Sentezi.....	36
3.3.4.4.	Zn-L ⁴ Kompleksinin Sentezi.....	37
3.3.5.	L ⁵ H ligandının Sentezi.....	38
3.3.5.1.	Co-L ⁵ Kompleksinin Sentezi.....	38
3.3.5.2.	Ni-L ⁵ Kompleksinin Sentezi.....	39
3.3.5.3.	Cu-L ⁵ Kompleksinin Sentezi.....	39
3.3.5.4.	Zn-L ⁵ Kompleksinin Sentezi.....	40
3.3.6.	L ⁶ H ligandının Sentezi.....	41
3.3.6.1.	Co-L ⁶ Kompleksinin Sentezi.....	41
3.3.6.2.	Ni-L ⁶ Kompleksinin Sentezi.....	42
3.3.6.3.	Cu-L ⁶ Kompleksinin Sentezi.....	42
3.3.6.4.	Zn-L ⁶ Kompleksinin Sentezi.....	43
3.3.7.	L ⁷ H ligandının Sentezi.....	44
3.3.7.1.	Co-L ⁷ Kompleksinin Sentezi.....	44
3.3.7.2.	Ni-L ⁷ Kompleksinin Sentezi.....	45
3.3.7.3.	Cu-L ⁷ Kompleksinin Sentezi	45
3.3.7.4.	Zn-L ⁷ Kompleksinin Sentezi.....	46
3.3.8.	L ⁸ H ligandının Sentezi.....	47
3.3.8.1.	Co-L ⁸ Kompleksinin Sentezi.....	47

3.3.8.2.	Ni-L ⁸ Kompleksinin Sentezi.....	48
3.3.8.3.	Cu-L ⁸ Kompleksinin Sentezi.....	48
3.3.8.4.	Zn-L ⁸ Kompleksinin Sentezi.....	49
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	50
4.1.	4-[(E)-(5-bromo-2-hydroxybenzylidene)amino]-N-(pyridin-2-yl)benzene sulfonamide (L ¹ H) Ligandının ve Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	50
4.2.	4-[(E)-(2-hydroxy-5-nitrobenzylidene)amino]-N-(pyridin-2-yl)benzene sulfonamide (L ² H) Ligandının ve Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	62
4.3.	4-[(E)-(5-bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)amino]-N-(pyridin-2-yl)benzenesulfonamide (L ³ H) Ligandının ve Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	74
4.4.	4-[(E)-(2-hydroxy-3-methoxy-5-nitrobenzylidene)amino]-N-(pyridin-2-yl)benzenesulfonamide (L ⁴ H) Ligandının ve Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	86
4.5.	4-{[(1E)-(5-bromo-2-hydroxyphenyl)methylene]amino}-N-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)benzenesulfonamide (L ⁵ H) Ligandının ve Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	98
4.6.	4-{[(1E)-(2-hydroxy-5-nitrophenyl)methylene]amino}-N-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)benzenesulfonamide (L ⁶ H) Ligandının ve Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	110
4.7.	4-{[(1E)-(5-bromo-2-hydroxy-3-methoxyphenyl)methylene] amino}-N-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)benzenesulfonamide (L ⁷ H) Ligandının ve Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	122
4.8.	4-{[(1E)-(2-hydroxy-3-methoxy-5-nitrophenyl)methylene]amino}-N-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)benzenesulfonamide (L ⁸ H) Ligandının ve Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	134
	SONUÇLAR.....	146
	KAYNAKLAR.....	148
	ÖZGEÇMİŞ.....	158

ÖZET

Bu çalışmada, salisilaldehit türevleri (5-Br; 5-NO₂; 5-Br-3-OCH₃; 5-NO₂-3-OCH₃) ile sülfonamid türevlerinin (Sülfapiridin ve Sülfametizol) reaksiyonundan sırasıyla, 4-[(E)-(5-brom-2-hidroksibenziliden)amino]-N-(piridin-2-yl)benzensülfonamid (L¹H), 4-[(E)-(2-hidroksi-5-nitro benziliden)amino]-N-(piridin-2-yl)benzensülfonamid (L²H), 4-[(E)-(5-brom-2-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino]-N-(piridin-2-yl)benzensülfonamid (L³H), 4-[(E)-(2-hidroksi-3-metoksi-5-nitrobenziliden)amino]-N-(piridin-2-yl)benzensülfonamid (L⁴H), 4-{[(1E)-(5-brom-2-hidroksi fenil)metilen] amino}-N-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-yl)benzensülfonamid (L⁵H), 4-{[(1E)-(2-hidroksi-5-nitrofenil)metilen]amino}-N-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-yl)benzensülfonamid (L⁶H), 4-{[(1E)-(5-brom-2-hidroksi-3-metoksi fenil)metilen]amino}-N-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-yl)benzensülfonamid (L⁷H), 4-{[(1E)-(2-hidroksi-3-metoksi-5-nitrofenil)metilen]amino}-N-(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-yl)benzensülfonamid (L⁸H) olmak üzere 8 yeni Schiff bazı ligandı elde edildi. Bu Schiff bazı ligandları Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² asetat tuzları ile reaksiyona sokularak 32 farklı koordinasyon bileşiği sentezlendi.

Schiff bazları ve komplekslerinin yapıları elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı. Elde edilen verilerden bütün komplekslerin oktahedral olduğuna karar verildi. Metal/Ligand oranının tüm kompleksler için 1:1 olduğu ve tüm Schiff bazlarının karbonil grubundaki oksijen atomu ve azometin grubundaki azot atomu ile metal atomuna bağlandığı tespit edilmişti.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, imin bileşikler, sülfonamid bileşikler, geçiş metalleri, geçiş metal kompleksleri

SUMMARY

Synthesis and Characterization of Schiff Base Complexes Containing Sulfa Groups

In this study, eight new Schiff base ligands 4-[(E)-(5-bromo-2-hydroxybenzylidene)amino]-N-(pyridin-2-yl)benzenesulfonamide (L^1H), 4-[(E)-(2-hydroxy-5-nitrobenzylidene)amino]-N-(pyridin-2-yl)benzenesulfonamide (L^2H), 4-[(E)-(5-bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)amino]-N-(pyridin-2-yl)benzenesulfonamide (L^3H), 4-[(E)-(2-hydroxy-3-methoxy-5-nitrobenzylidene)amino]-N-(pyridin-2-yl)benzenesulfonamide (L^4H), 4-{[(1E)-(5-bromo-2-hydroxyphenyl)methylene]amino}-N-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)benzene sulfonamide (L^5H), 4-{[(1E)-(2-hydroxy-5-nitrophenyl)methylene]amino}-N-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)benzenesulfonamide (L^6H), 4-{[(1E)-(5-bromo-2-hydroxy-3-methoxyphenyl)methylene]amino}-N-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)benzenesulfonamide (L^7H), 4-{[(1E)-(2-hydroxy-3-methoxy-5-nitrophenyl)methylene]amino}-N-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)benzenesulfonamide (L^8H) were synthesized by the reactions of salicylaldehyde derivatives (5-Br; 5-NO₂; 5-Br-3-OCH₃; 5-NO₂-3-OCH₃) with sulfonamide derivatives (Sulfapyridine and Sulfamethizole). Using the ligands, 32 different complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) in acetate forms were synthesized.

The structures of ligands and complexes obtained were identified using Elemental Analysis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, Magnetic Susceptibility and Thermogravimetric Analysis as techniques. Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² and Zn⁺² complexes have been found to have six coordinated octahedral geometry. All of the Schiff bases were found to be bidentate ligands involving the imino nitrogen and carboxyl oxygen atoms in the complexes. Metal to ligand ratio were found to be 1:1 for all of the complexes.

Keywords: Schiff base, imine compounds, sulfa compounds, transition metals, transition metal complexes.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.4.1. Pridoksal (B ₆ vitamini).....	7
Şekil 2.5.1. Sülfonamidlerin genel kimyasal yapısı.....	8
Şekil 3.2.1.1. L ¹ H ligandının oluşum reaksiyonu.....	26
Şekil 3.2.1.2. Co-L ¹ kompleksinin yapısı.....	26
Şekil 3.2.1.3. Ni-L ¹ kompleksinin yapısı	27
Şekil 3.2.1.4. Cu-L ¹ kompleksinin yapısı	28
Şekil 3.2.1.5. Zn-L ¹ kompleksinin yapısı	28
Şekil 3.2.2.1. L ² H ligandının oluşum reaksiyonu.....	29
Şekil 3.2.2.2. Co-L ² kompleksinin yapısı	29
Şekil 3.2.2.3. Ni-L ² kompleksinin yapısı	30
Şekil 3.2.2.4. Cu-L ² kompleksinin yapısı	31
Şekil 3.2.2.5. Zn-L ² kompleksinin yapısı	31
Şekil 3.2.3.1. L ³ H ligandının oluşum reaksiyonu.....	32
Şekil 3.2.3.2. Co-L ³ kompleksinin yapısı	32
Şekil 3.2.3.3. Ni-L ³ kompleksinin yapısı	33
Şekil 3.2.3.4. Cu-L ³ kompleksinin yapısı	34
Şekil 3.2.3.5. Zn-L ³ kompleksinin yapısı	34
Şekil 3.2.4.1. L ⁴ H ligandının oluşum reaksiyonu.....	35
Şekil 3.2.4.2. Co-L ⁴ kompleksinin yapısı	35
Şekil 3.2.4.3. Ni-L ⁴ kompleksinin yapısı	36
Şekil 3.2.4.4. Cu-L ⁴ kompleksinin yapısı	37
Şekil 3.2.4.5. Zn-L ⁴ kompleksinin yapısı	37
Şekil 3.2.5.1. L ⁵ H ligandının oluşum reaksiyonu.....	38
Şekil 3.2.5.2. Co-L ⁵ kompleksinin yapısı	38
Şekil 3.2.5.3. Ni-L ⁵ kompleksinin yapısı	39
Şekil 3.2.5.4. Cu-L ⁵ kompleksinin yapısı	40
Şekil 3.2.5.5. Zn-L ⁵ kompleksinin yapısı	40
Şekil 3.2.6.1. L ⁶ H ligandının oluşum reaksiyonu.....	41
Şekil 3.2.6.2. Co-L ⁶ kompleksinin yapısı	41
Şekil 3.2.6.3. Ni-L ⁶ kompleksinin yapısı	42

Şekil 3.2.6.4.	Cu-L ⁶ kompleksinin yapısı	43
Şekil 3.2.6.5.	Zn-L ⁶ kompleksinin yapısı	43
Şekil 3.2.7.1.	L ⁷ H ligandının oluşum reaksiyonu.....	44
Şekil 3.2.7.2.	Co-L ⁷ kompleksinin yapısı	44
Şekil 3.2.7.3.	Ni-L ⁷ kompleksinin yapısı	45
Şekil 3.2.7.4.	Cu-L ⁷ kompleksinin yapısı	46
Şekil 3.2.7.5.	Zn-L ⁷ kompleksinin yapısı	46
Şekil 3.2.8.1.	L ⁸ H ligandının oluşum reaksiyonu.....	47
Şekil 3.2.8.2.	Co-L ⁸ kompleksinin yapısı	47
Şekil 3.2.8.3.	Ni-L ⁸ kompleksinin yapısı	48
Şekil 3.2.8.4.	Cu-L ⁸ kompleksinin yapısı	49
Şekil 3.2.8.5.	Zn-L ⁸ kompleksinin yapısı	49
Şekil 4.1.1.	L ¹ H' in IR spektrumu.....	50
Şekil 4.1.2.	L ¹ H' in ¹ H-NMR spektrumu.....	51
Şekil 4.1.3.	L ¹ H' in ¹³ C-NMR spektrumu.....	52
Şekil 4.1.4.	L ¹ H' in Elektronik Absorbsiyon spektrumu.....	53
Şekil 4.1.5.	L ¹ H' in Co ⁺² , Ni ⁺² , Cu ⁺² ve Zn ⁺² komplekslerinin gösterimi.....	55
Şekil 4.1.6.	Komplekslerin IR spektrumları.....	55
Şekil 4.1.7.	Zn(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.1.8.	Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon spektrumları.....	58
Şekil 4.1.9.	Komplekslerin TGA eğrileri.....	60
Şekil 4.2.1.	L ² H' in IR spektrumu.....	62
Şekil 4.2.2.	L ² H' in ¹ H-NMR spektrumu.....	63
Şekil 4.2.3.	L ² H' in ¹³ C-NMR spektrumu.....	64
Şekil 4.2.4.	L ² H' in Elektronik Absorbsiyon spektrumu.....	65
Şekil 4.2.5.	L ² H' in Co ⁺² , Ni ⁺² , Cu ⁺² ve Zn ⁺² komplekslerinin gösterimi.....	67
Şekil 4.2.6.	Komplekslerin IR spektrumları.....	67
Şekil 4.2.7.	Zn(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	69
Şekil 4.2.8.	Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon spektrumları.....	70
Şekil 4.2.9.	Komplekslerin TGA eğrileri.....	72
Şekil 4.3.1.	L ³ H' in IR spektrumu.....	74
Şekil 4.3.2.	L ³ H' in ¹ H-NMR spektrumu.....	75
Şekil 4.3.3.	L ³ H' in ¹³ C-NMR spektrumu.....	76

Şekil 4.3.4.	L^3H' in Elektronik Absorbsiyon spektrumu.....	77
Şekil 4.3.5.	L^3H' in Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin gösterimi.....	79
Şekil 4.3.6.	Komplekslerin IR spektrumları.....	79
Şekil 4.3.7.	Zn(II) kompleksinin 1H -NMR spektrumu.....	81
Şekil 4.3.8.	Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon spektrumları.....	82
Şekil 4.3.9.	Komplekslerin TGA eğrileri.....	84
Şekil 4.4.1.	L^4H' in IR spektrumu.....	86
Şekil 4.4.2.	L^4H' in 1H -NMR spektrumu.....	87
Şekil 4.4.3.	L^4H' in ^{13}C -NMR spektrumu.....	88
Şekil 4.4.4.	L^4H' in Elektronik Absorbsiyon spektrumu.....	89
Şekil 4.4.5.	L^4H' in Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin gösterimi.....	91
Şekil 4.4.6.	Komplekslerin IR spektrumları.....	91
Şekil 4.4.7.	Zn(II) kompleksinin 1H -NMR spektrumu.....	93
Şekil 4.4.8.	Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon spektrumları.....	94
Şekil 4.4.9.	Komplekslerin TGA eğrileri.....	96
Şekil 4.5.1.	L^5H' in IR spektrumu.....	98
Şekil 4.5.2.	L^5H' in 1H -NMR spektrumu.....	99
Şekil 4.5.3.	L^5H' in ^{13}C -NMR spektrumu.....	100
Şekil 4.5.4.	L^5H' in Elektronik Absorbsiyon spektrumu.....	102
Şekil 4.5.5.	L^5H' in Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin gösterimi.....	103
Şekil 4.5.6.	Komplekslerin IR spektrumları.....	103
Şekil 4.5.7.	Zn(II) kompleksinin 1H -NMR spektrumu.....	105
Şekil 4.5.8.	Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon spektrumları.....	106
Şekil 4.5.9.	Komplekslerin TGA eğrileri.....	108
Şekil 4.6.1.	L^6H' in IR spektrumu.....	110
Şekil 4.6.2.	L^6H' in 1H -NMR spektrumu.....	111
Şekil 4.6.3.	L^6H' in ^{13}C -NMR spektrumu.....	112
Şekil 4.6.4.	L^6H' in Elektronik Absorbsiyon spektrumu.....	114
Şekil 4.6.5.	L^6H' in Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin gösterimi.....	115
Şekil 4.6.6.	Komplekslerin IR spektrumları.....	115
Şekil 4.6.7.	Zn(II) kompleksinin 1H -NMR spektrumu.....	117
Şekil 4.6.8.	Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon spektrumları.....	118
Şekil 4.6.9.	Komplekslerin TGA eğrileri.....	120

Şekil 4.7.1.	L^7H^7 in IR spektrumu.....	122
Şekil 4.7.2.	L^7H^7 in 1H -NMR spektrumu.....	123
Şekil 4.7.3.	L^7H^7 in ^{13}C -NMR spektrumu.....	124
Şekil 4.7.4.	L^7H^7 in Elektronik Absorbsiyon spektrumu.....	126
Şekil 4.7.5.	L^7H^7 in Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin gösterimi.....	127
Şekil 4.7.6.	Komplekslerin IR spektrumları.....	127
Şekil 4.7.7.	Zn(II) kompleksinin 1H -NMR spektrumu.....	129
Şekil 4.7.8.	Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon spektrumları.....	130
Şekil 4.7.9.	Komplekslerin TGA eğrileri.....	132
Şekil 4.8.1.	L^8H^8 in IR spektrumu.....	134
Şekil 4.8.2.	L^8H^8 in 1H -NMR spektrumu.....	135
Şekil 4.8.3.	L^8H^8 in ^{13}C -NMR spektrumu.....	136
Şekil 4.8.4.	L^8H^8 in Elektronik Absorbsiyon spektrumu.....	138
Şekil 4.8.5.	L^8H^8 in Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin gösterimi.....	139
Şekil 4.8.6.	Komplekslerin IR spektrumları.....	139
Şekil 4.8.7.	Zn(II) kompleksinin 1H -NMR spektrumu.....	141
Şekil 4.8.8.	Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon spektrumları.....	142
Şekil 4.8.9.	Komplekslerin TGA eğrileri.....	144

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa No
2.1. Azometin grubu içeren bazı bileşiklerin pKa değerleri.....	6
4.1.1. L ¹ H ligandının karakteristik IR spektrum verileri.....	50
4.1.2. L ¹ H ligandının karakteristik ¹ H-NMR spektrum verileri.....	51
4.1.3. L ¹ H ligandının karakteristik ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	52
4.1.4. L ¹ H ligandının Elementel Analiz verileri.....	53
4.1.5. L ¹ H' ın Elektronik Absorbsiyon verileri.....	54
4.1.6. Komplekslerin ligandının karakteristik IR spektrum verileri.....	56
4.1.7. Zn(II) komplekinin karakteristik ¹ H-NMR spektrum verileri.....	57
4.1.8. Komplekslerin Elementel Analiz verileri.....	58
4.1.9. Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon verileri.....	59
4.1.10. Komplekslerin Manyetik Süsseptibilite değerleri.....	59
4.1.11. Komplekslerin TGA verileri.....	60
4.2.1. L ² H ligandının karakteristik IR spektrum verileri.....	62
4.2.2. L ² H ligandının karakteristik ¹ H-NMR spektrum verileri.....	63
4.2.3. L ² H ligandının karakteristik ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	64
4.2.4. L ² H ligandının Elementel Analiz verileri.....	65
4.2.5. L ² H' ın Elektronik Absorbsiyon verileri.....	66
4.2.6. Komplekslerin ligandının karakteristik IR spektrum verileri.....	68
4.2.7. Zn(II) komplekinin karakteristik ¹ H-NMR spektrum verileri.....	69
4.2.8. Komplekslerin Elementel Analiz verileri.....	70
4.2.9. Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon verileri.....	71
4.2.10. Komplekslerin Manyetik Süsseptibilite değerleri.....	71
4.2.11. Komplekslerin TGA verileri.....	72
4.3.1. L ³ H ligandının karakteristik IR spektrum verileri.....	74
4.3.2. L ³ H ligandının karakteristik ¹ H-NMR spektrum verileri.....	75
4.3.3. L ³ H ligandının karakteristik ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	76
4.3.4. L ³ H ligandının Elementel Analiz verileri.....	77
4.3.5. L ³ H' ın Elektronik Absorbsiyon verileri.....	78
4.3.6. Komplekslerin ligandının karakteristik IR spektrum verileri.....	80
4.3.7. Zn(II) komplekinin karakteristik ¹ H-NMR spektrum verileri.....	81

4.3.8.	Komplekslerin Elementel Analiz verileri.....	82
4.3.9.	Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon verileri.....	83
4.3.10.	Komplekslerin Manyetik Süsseptibilite değerleri.....	83
4.3.11.	Komplekslerin TGA verileri.....	84
4.4.1.	L ⁴ H ligandının karakteristik IR spektrum verileri.....	86
4.4.2.	L ⁴ H ligandının karakteristik ¹ H-NMR spektrum verileri.....	87
4.4.3.	L ⁴ H ligandının karakteristik ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	88
4.4.4.	L ⁴ H ligandının Elementel Analiz verileri.....	89
4.4.5.	L ⁴ H' ın Elektronik Absorbsiyon verileri.....	90
4.4.6.	Komplekslerin ligandının karakteristik IR spektrum verileri.....	92
4.4.7.	Zn(II) komplekinin karakteristik ¹ H-NMR spektrum verileri.....	93
4.4.8.	Komplekslerin Elementel Analiz verileri.....	94
4.4.9.	Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon verileri.....	95
4.4.10.	Komplekslerin Manyetik Süsseptibilite değerleri.....	95
4.4.11.	Komplekslerin TGA verileri.....	96
4.5.1.	L ⁵ H ligandının karakteristik IR spektrum verileri.....	98
4.5.2.	L ⁵ H ligandının karakteristik ¹ H-NMR spektrum verileri.....	99
4.5.3.	L ⁵ H ligandının karakteristik ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	100
4.5.4.	L ⁵ H ligandının Elementel Analiz verileri.....	101
4.5.5.	L ⁵ H' ın Elektronik Absorbsiyon verileri.....	102
4.5.6.	Komplekslerin ligandının karakteristik IR spektrum verileri.....	104
4.5.7.	Zn(II) komplekinin karakteristik ¹ H-NMR spektrum verileri.....	105
4.5.8.	Komplekslerin Elementel Analiz verileri.....	106
4.5.9.	Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon verileri.....	107
4.5.10.	Komplekslerin Manyetik Süsseptibilite değerleri.....	107
4.5.11.	Komplekslerin TGA verileri.....	108
4.6.1.	L ⁶ H ligandının karakteristik IR spektrum verileri.....	110
4.6.2.	L ⁶ H ligandının karakteristik ¹ H-NMR spektrum verileri.....	111
4.6.3.	L ⁶ H ligandının karakteristik ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	112
4.6.4.	L ⁶ H ligandının Elementel Analiz verileri.....	113
4.6.5.	L ⁶ H' ın Elektronik Absorbsiyon verileri.....	114
4.6.6.	Komplekslerin ligandının karakteristik IR spektrum verileri.....	116
4.6.7.	Zn(II) komplekinin karakteristik ¹ H-NMR spektrum verileri.....	117

4.6.8.	Komplekslerin Elementel Analiz verileri.....	118
4.6.9.	Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon verileri.....	119
4.6.10.	Komplekslerin Manyetik Süsseptbilite değerleri.....	119
4.6.11.	Komplekslerin TGA verileri.....	120
4.7.1.	L ⁷ H ligandının karakteristik IR spektrum verileri.....	122
4.7.2.	L ⁷ H ligandının karakteristik ¹ H-NMR spektrum verileri.....	123
4.7.3.	L ⁷ H ligandının karakteristik ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	124
4.7.4.	L ⁷ H ligandının Elementel Analiz verileri.....	125
4.7.5.	L ⁷ H' ın Elektronik Absorbsiyon verileri.....	126
4.7.6.	Komplekslerin ligandının karakteristik IR spektrum verileri.....	128
4.7.7.	Zn(II) komplekinin karakteristik ¹ H-NMR spektrum verileri.....	129
4.7.8.	Komplekslerin Elementel Analiz verileri.....	130
4.7.9.	Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon verileri.....	131
4.7.10.	Komplekslerin Manyetik Süsseptbilite değerleri.....	131
4.7.11.	Komplekslerin TGA verileri.....	132
4.8.1.	L ⁸ H ligandının karakteristik IR spektrum verileri.....	134
4.8.2.	L ⁸ H ligandının karakteristik ¹ H-NMR spektrum verileri.....	135
4.8.3.	L ⁸ H ligandının karakteristik ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	136
4.8.4.	L ⁸ H ligandının Elementel Analiz verileri.....	137
4.8.5.	L ⁸ H' ın Elektronik Absorbsiyon verileri.....	138
4.8.6.	Komplekslerin ligandının karakteristik IR spektrum verileri.....	140
4.8.7.	Zn(II) komplekinin karakteristik ¹ H-NMR spektrum verileri.....	141
4.8.8.	Komplekslerin Elementel Analiz verileri.....	142
4.8.9.	Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon verileri.....	143
4.8.10.	Komplekslerin Manyetik Süsseptbilite değerleri.....	143
4.8.11.	Komplekslerin TGA verileri.....	144

KISALTMALAR LİSTESİ

AcO	: Asetat
B.M.	: Bohr Magneton
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DMF	: Dimetil Formamid
DMSO-d ₆	: Dötero Dimetil Sülfoksit
EtOH	: Etil Alkol
IR	: Infrared Spektroskopisi
¹³ C-NMR	: Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
L	: Ligand
M	: Metal
MeO	: Metoksi
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-Işımları Difraksiyonu
UV-VIS	: Ultraviole Görünür Bölge Spektroskopisi

SİMGELER LİSTESİ

A	: Absorbans
α	: Alfa
R	: Alkil
β	: Beta
σ	: Delta
$^{\circ}\text{C}$	: Derece Santigrad
μ_{eff}	: Effective Manyetik Moment
d^n	: Elektron Konfigurasyonu
ϵ	: Epsilon
ΔH	: Entalpi
ΔS	: Entropi
g	: Gram
$^{\circ}\text{K}$	: Kelvin
δ	: Kimyasal Kayma
L	: Litre
λ_{max}	: Maksimum Dalga Boyu
m	: Meta
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
ppm	: Milyonda Bir
o	: Orto
p	: Para
π	: Pi
cm	: Santimetre
δ	: Sigma
%	: Yüzde

1. GİRİŞ

Geçiş metalleri ile farklı donör grupların meydana getirdikleri kompleks bileşiklerin diğer bir adıyla koordinasyon bileşiklerinin yapı ve özelliklerinin incelenmesi bilim ve teknikte gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Koordinasyon bileşikleri içerisinde Schiff bazları sık kullanılan ligandlardır. Bu ligandlar genellikle aldehit ve ketonların primer aminlerle kondenzasyonu sonucu oluşur ve oluşan bu Schiff bazları kompleks hazırlamada oldukça önemli gruplardır. Halen bilinen ligandların sayısı oldukça fazla olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür (Li ve Chang., 1990). Günümüzde alifatik ve aromatik aminlerin salisilaldehit ve türevleri ile oluşturduğu Schiff bazlarının metal kompleksleri üzerine yapılmış çok sayıda çalışma mevcuttur.

Schiff bazlarının, biyolojik sistemlerdeki önemi gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle farklı metal komplekslerinin canlı organizmalardaki aktivitelerinin tespit edilmesi bu bileşikler üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. B12 vitamini, B12 koenzimi, klorofil, hemoglobin gibi çeşitli porfirin sistemlerini içeren bileşikler bu uygulamalardan bazılarıdır. Bundan başka elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur (Tuna, 2009). Ayrıca bir kısım Schiff bazı kompleksleri ise değişik uygulama alanları bulmaktadır. Örneğin, platin komplekslerinin anti-tümör aktivite gösterdiği (Kudukjaworska, 1994), kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması ve taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı (Chen, 1989), Mangan ve Rutenyum komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği (Al-quadawi, 2002), demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir (Gaber vd, 1989).

Kaynaklar gözden geçirildiğinde sentezlenen Schiff bazlarının çoğunun Salisilaldehit ve türevlerinden yola çıkılarak hazırlandığı ve biyolojik önemlerinin büyük olduğu görülmektedir. Örneğin; N,N"-disalisilidenetilendiamin (H₂salen) gibi ligandların obezite ve hipertansiyon tedavisinde insülin artırıcı madde olarak kullanılabileceği önerilmiştir. VO(sal₂en) komplekslerinin ise diyabetik farelerde insülin gibi hiperglisemiye ayarladığı bildirilmiştir (Correia vd. (2005).

Sulfonamidler, Gram pozitif ve Gram negatif bakterilere, *Chlamydia* enfeksiyonlarına ve çoğu *protozoon* türüne (Eimeriatürleri, Toxoplazmatürleri) karşı etkili, geniş spektrumlu antibiyotiklerdir. Sulfonamidler, anaerob bakterilere karşı etkili olmadıkları için ciddi anaerob enfeksiyonların sağaltımında kullanılmazlar. Sulfonamidlere duyarlılığı iyi olan bakteri ve protozoa türlerinin başlıcaları; *Actinomyces*, *Bacillus*, *Brusella*, *Streptococcus*, *Chlamydia*, *Cryptosporidium*, *Coccidia türleri*, *E.rhusiopathiae*, *L. monocytogenes* ve *Pneumocystis carinii*'dir (Prescott ve Baggot, 1993, Allen vd.,1998, Kaya, 2000).

Bu çalışma, biyolojik ve farmakolojik özellikleri bilinen iki önemli bileşik sınıfının (Sulfonamid ve Schiff bazı türevleri) bir araya getirilmesiyle farmakolojik olarak aktif ligandlar ve bunların Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) gibi geçiş metalleri ile koordinasyon bileşiklerinin sentezini içermektedir. Sulfonamid temelli Schiff bazı ligand ve komplekslerinin sentezlenmesinin literatüre yeni kazanımlar sağlayacağı düşüncesindeyiz. Sentezlenen maddelerin çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonları yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Schiff Bazı

İlk defa Schiff bazı bileşikleri 1864 yılında Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından elde edilmiştir. Primer aminlerle ($R-NH_2$) aldehit ve ketonların reaksiyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff bazları (imin) ($RCH=NR$) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve bu ligandların kompleks oluşturma özellikleri incelenmiştir (Schiff, 1869).

Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri; salisilaldehit ve türevleri, β -diketonlar, fenonlar, pridoksal, o-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetil piridin, 4-propanoil pirazolen, diformil fenol ve piruvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, aminopirinler, alkil aminler ve amino asitlerdir (Yazıcı ve Karabağ, 1988).

Schiff bazları, yapısında $C=N$ grubu bulunan bileşikler olduğundan ligand olarak 1831 yılında Pfeiffer ve ekibi tarafından kullanılmış ve yine bu yıllarda çeşitli Schiff bazı ligandlarının bakır komplekslerini elde etmeyi başarmışlardır (Bogert vd.,(1910).

2.2. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

Schiff bazları, genellikle renkli ve saydam katılardır. Kesin erime noktalarına sahiptirler. Bu özelliklerinden yararlanılarak karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadırlar (Yazıcı ve Karabağ, 1988).

Azot atomunda hidrojen atomu içermedikleri için Schiff bazları kararlı yapıdadır. Salisilaldimin bileşiğinin o-pozisyonundaki hidroksil grubunun protonunun ayrılması sonucu fenolik oksijen, bağlı bulunduğu benzen halkasıyla kısmi bir çift bağ özelliği göstererek rezonansa girer ve halkayı elektronca zenginleştirir. Bu durum, aromatik halka üzerinde elektron veren veya çeken sübstitüentleri de rezonans nedeniyle etkiler. Bu nedenle bir elektron çifti bulunan azot üzerinde de negatif yük birikimi oluşur (Öztürk, 1998).

C=N çift bağı etrafındaki dönmenin C=C çift bağındakine göre kolay olması stereoizomerlerinin birbirine dönüşebilmesini sağlar. Bunun nedeni ise; daha elektronegatif olan azotun azometin bağında polarizasyona neden olmasıdır. Fakat Schiff bazlarının stereoizomerlerinin aralarında çok az enerji farkı olması nedeniyle birkaç istisna dışında izole edebilmek mümkün değildir. Eğer azometin grubundaki azot atomunda elektronegatif bir grup var ise (oksimler ve hidrazonlardaki gibi) elektronegatif grubun azot atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesi, polarizasyonun azalmasına, dolayısıyla kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Azot atomunda elektronegatif bir grubun bulunması durumunda azometin bağı etrafındaki dönme kolaylığını azaltır ve böyle stereoizomerler izole edilebilirler (Akkuş, 1999).

2.3. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Schiff bazları, imin grubuna bağlı sübstitüentlere göre değişen birçok özelliğe sahiptir. Azometin bileşiğinin kararlılığı, azot atomunda elektronegatif bir sübstitüent bulunduğunda artmaktadır. Azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimlerle -NH grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonların, azot atomunda alkil ya da aril sübstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize çok daha dayanıklı olmaları buna en güzel örnektir. Bunun yanı sıra Schiff bazları mutlak olarak alkalilere karşı kararlı oldukları halde özellikle düşük pH aralıklarında hidrolize olurlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine ayrılırlar. Eğer azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminler kullanılırsa reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz gerçekleşmeyeceği için yüksek verimle izole edilebilirler. Ayrıca azometin grubunun reaktivitesine etki eden faktörlerden biri de indüktif etkidir. Orto ve para sübstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdır. Bunun nedeni fenol $\leftrightarrow$ imin, keto $\leftrightarrow$ imin tautomerizmidir. Keto-amin halindeki *o*- ve *p*- sübstitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Orto ve para metoksi sübstitüentli diaril ketiminlerde oldukça yavaş hidroliz olmaktadır. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi mümkün değildir. Bunlar, rezonans yapabildikleri için hidrolize karşı dayanıklıdır. Azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkilerin de rolü vardır. Orto pozisyonunda bir sübstitüent *m*- ve *p*- pozisyonlarında bulunduğu konumlara göre yapıyı hidrolize karşı dayanıklı kılmaktadır (Öztürk, 1998).

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

Azot atomu üzerinde ortaklanmamış elektron çiftleri ve çift bağın genel elektron verici özelliğinden dolayı azometin grubu içeren tüm bileşikler bazik özellik göstermektedir. Bu yapıların bazik özelliği, konjuge katyon oluşturmak için Lowry-Bronsted asitten bir proton almasıyla, oksijen ya da azot atomuna direk olarak bağlı bir hidrojen atomu içeren hidrojen bağlı bileşik oluşturma eğilimiyle ve koordinasyon bileşiği oluşumunda metal atomuna elektron çifti verilisinde Lewis bazı olarak hareket etmesinden açıkça görülmektedir. Bir bazın gücü normal olarak pKa değerinin büyüklüğüyle açıklanmaktadır. Asitlik sabiti, $pK_a = -\log K_a$ formülü kullanılarak hesaplanabilir. Formüldeki K_a , asit çözünme sabitidir. Baz ne kadar güçlüyse pKa değeri o kadar yüksektir. Örneğin; amin yapılarının pKa değerleri, birincil ve ikincil amin grupları için 10-11 arasında değişirken aril aminler için bu değer 4-5 arasındadır. Amonyakın ise 9.2 civarındadır (Tuna, 2009).

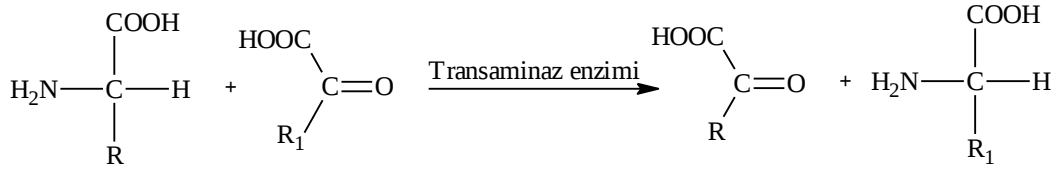
pKa değerlerinin ölçümlerinde çoğu azometin bileşiği kararsız olmasına rağmen bazı bileşiklerin yapısında bulunan azometin gruplarının bazik karakterinin kuvvetli oluşundan ötürü tayin edilebilmektedir. Bu amaçla en çok incelenen yapılar $Ph_2=NH$ gösterimiyle tanımlanan difenilketimin bileşikleri ve $PhCH=Nbut$ şeklinde ifade edilen benziliden-t-bütillamin yapılarıdır. Süstitüe difenilketimin türevlerinin pKa değerleri üzerine bir sonuca varmak daha da zordur. Difenilketimin oldukça zayıf bir bazdır. 2-hidroksi grubu bağlı olduğu zaman bazlık gücünde bir düşüş olmaktadır, gruba bir halojen bağlandığında ise elektron yoğunluğunu azalttıklarından yine bazlık gücünde bir düşüş olmaktadır. Tablo 2.1’de bazı bileşiklerin pKa değerleri verilmektedir (Cordes ve Jencks, 1962).

Tablo 2.1. Azometin grubu içeren bazı bileşiklerin pKa değerleri

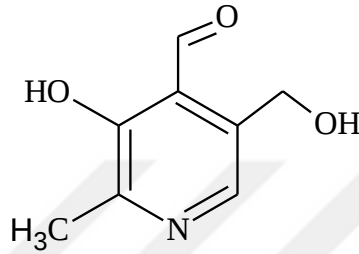
Bileşik	pKa
Difenilketimin	7.18
2,4-Dimetoksidifenilketimin	8.30
Asetoksim	0.99
2-Metoksidifenilketimin	7.29
4-Hidroksidifenilketimin	6.45
2,4-Dihidroksi-6-metildifenilketimin	6.75
2,4,6-Trihidroksidifenilketimin	5.20
2-Metildifenilketimin	6.79
2-Metoksi-4-hidroksidifenilketimin	5.99
p-Klorobenziliden-t-bütilamin	6.50
p-Klorobenzilidenanilin	2.80

2.4. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi

Schiff bazlarının biyolojik sistemlerdeki önemi gün geçtikçe artmaktadır. Schiff bazlarının en önemli biyolojik aktivitesi aminoasit biyosentezinde oynadıkları roldür. Schiff bazları α -aminoasitlerin, $RCH(NH_2)COOH$, biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir. α -Aminoasitler, organizmada proteinlerin sentezinde kullanılmaktadır. Yiyeceklerin yeterli miktarda alınması zorunlu aminoasit içermemesi halinde organizma bazı durumlarda ihtiyaç fazlası bir aminoasiti transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu aminoasite dönüştürür. İhtiyaç fazlası aminoasitin amino grubu, bir seri imin ara ürünü üzerinden bir keto-aside taşınır (Fessenden ve Fessenden 1992).



Ayrıca Schiff bazı verebilen N-alkil-Salisilaldehit yapısı pridoksal (Şekil 2.4.1.) için önemli özellikleri olan temel moleküllere ışık tutmuştur.



Şekil 2.4.1. Pridoksal (B₆ vitamini)

Pridoksal, fosfat ile birleşerek pridoksal fosfatı oluşturur ki buda aldehit grubu ile enzim içindeki aminoasit, Schiff bazı meydana getirir. Ayrıca fosfat grubu da enzimin başka bir yerine bağlanır, böylece enzim sistemine bir aminoasit etki ederek Schiff bazı bağını açar ve kendisi bağlanır, böylece yeni bir Schiff bazı oluşur. Oluşan Schiff bazı hidroliz olur ve pridoksamini oluşturur (Tekman ve Öner, 1994).

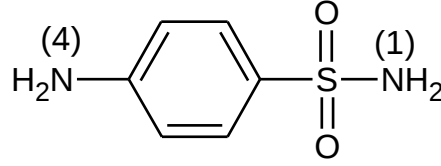
Schiff bazları, enzimlerin karbonil ve azot gruplu substratlarla etkileşimini içeren çeşitli enzimatik reaksiyonlarda da önemli ara maddelerdir (Yazıcı ve Karabağ, 1988).

2.5. Sülfonamidler

İlk kez 1908 yılında Gelmo tarafından sentez edilen sülfanilamidin antibakteriyel etkisinin olduğu 1932 yılında Domagk'ın boya maddesi olan prontosil'in, fareleri *Streptococcus haemolyticus*'un öldürücü dozlarına karşı koruduğunu ortaya koymasıyla anlaşılmıştır (Nizamlıoğlu, 1992).

Sülfonamidler, esas itibariyle sülfanilamid (para-aminobenzenesülfonamid) maddesinin türevidirler. Tüm sülfonamid türevleri sentetik olarak hazırlanırlar ve benzer

yapıya sahiptirler. Sülfonamidlerin genel yapısı, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ grubu ile amino grubunun para-pozisyonunda bağlandığı benzol çekirdeğinden oluşur (Şekil 2.5.1.) (Budavari, 1996).



Şekil 2.5.1. Sülfonamidlerin genel kimyasal yapısı

Yapıdaki azot atomlarından birinin yerine çeşitli gruplar bağlanarak, etki gücü ve süreleri olan çok sayıda sülfonamid bileşikleri türetilir. Bakteriler üzerinde etkinlik için molekülde N^4 -paraamino grubunun serbest olarak bulunması esastır (Bevill, 1988; Bywater, 1991; Spoo ve Jim, 1995; Kaya, 2000; Şahindokuyucu, 2003).

2.6. Sülfonamidlerin Fiziksel Özellikleri

Sülfonamidler baz halinde kokusuz, acı lezzetli, suda hemen hiç çözünmeyen ve ışıqla temasta esmerleşen, beyaz renkli kristalize toz bileşiklerdir. Işığa duyarlı olmaları dışında, genellikle dayanıklıdır. Amfoterik özellik taşıyan sülfonamidler asit ve bazik maddelerle tuzlar yaparlar. Sodyumlu tuzları ana bileşiklere göre suda daha iyi çözünür ve şiddetli alkali tepkimelidirler. Ortamın pH'sı yükseldikçe sudaki çözünürlükleri de artar. Sağaltımda kullanılan sülfonamidlerin çoğu tuz şeklinde ve zayıf asit karakterli bileşiklerdir (Nizamlioğlu, 1992; Kaya, 2000; Şahindokuyucu, 2003).

2.7. Sülfonamidlerin Etki Mekanizmaları

Sülfonamidlerin ucuz ve dayanıklı olmaları, kolay bir şekilde uygulanabilmeleri, etki spektrumlarının geniş olması ve özellikle de diğer ilaçlarla birlikte kullanılmaları halinde etki spektrumlarının daha da genişlemesi gibi avantajları bulunmaktadır. Bu avantajlarından dolayı, günümüzde bakterilerden ileri gelen solunum ve sindirim sistemi ile idrar yolları hastalıklarında tek başlarına ya da diaminoprimidin (DAP) türevleri (trimetoprim, ormetoprim gibi) ile birlikte geniş ölçüde kullanılırlar. Bu kombinasyon ile bakterilere karşı sinerjistik tipte bir etkileşme meydana gelir. Bakterilerde pürin sentezi ile

ilgili olaylar zinciri üzerinde etkili olan bu iki farklı ilaç grubu, ayrı ayrı kullanıldıklarında bakterilerin gelişmesini engellerken, birlikte kullanıldıklarında bakterilerde öldürücü etkiye sahiptirler (Özkazanç ve Kaya, 1983; Şanlı vd., 1987; Nizamlioğlu, 1992; Elmas, 1997; Kaya, 2000; Smith ve Keith, 2000; Şahindokuyucu, 2003).

Sülfonamidler, bakterilerin üremesini durdurarak veya gelişmesini engelleyerek etkilerini gösterirler. Çok yüksek yoğunluklarda bakterileri öldürücü etki de oluşturabilirler. Özellikle, bakterilerin hızlı gelişme-üreme dönemlerinde daha etkilidirler; zira, bu esnada hem bakteri ve parazite dışarıdan besin girişi fazladır hem de vücudun savunma sistemleri daha etkindir. Bu sebeple, sülfonamidler özellikle akut hastalıkların sağaltımında daha fazla kullanılırlar (Bevill, 1988; Allen vd, 1998; Kaya, 2000).

Sülfonamidler, bakteri ve protozoonlarda ara metabolizmayı bozarak, mikroorganizmalar için son derece önemli olan folik asit sentezini engellerler. Sülfonamidlere duyarlı bakteri ve protozoonların zarları folik aside geçirgen olmadığı için, bu maddeyi dışarıdan alamazlar. Bunlar folik asiti sitoplazmalarında dışardan aldıkları para-aminobenzoik asit (PABA), dihidropterin ve glutamik asiti birleştirerek sentezlerler. Sülfonamidler, bu sentez zincirinde PABA ile dihidropterin arasındaki tepkimeyi gerçekleştiren dihidropteroat sentetaz'ın etkinliğini önlerler. Sülfonamidlerin etkisiyle dihidropteroik asitin sentezi azalınca, dihidrofolik asit ve bundan da dihidrofolat redüktaz aracılığıyla tetrahidrofolat (THF) sentezi azalır. Böylece, pürin bazları, timin ve metiyoninin yapımını sağlayan enzimlerin yardımcı faktörü olarak görev yapan THF türevleri (metil-THF, metilen-THF, formil-THF, folinik-THF, formimino-THF) yapılamaz; sonuçta bakteri ve koksidilerde DNA, RNA ve protein sentezi bozulur; metiyonin ve glisin sentezi de azalır. Sülfonamidler gibi DAP türevleri de bakteri ve protozoonlarda ara metabolizmayı etkilerler. Sülfonamidler ve DAP türevleri bakteri ve protozoonlarda folik asit sentezinde birbirini izleyen iki tepkimeyi gerçekleştiren enzimlerin (sırasıyla dihidropteroat sentetaz ve dihidrofolat redüktaz) etkinliğini engelleyerek sinerjistik etki oluştururlar. Sülfonamidler bakterilerde katalazın etkinliğini engelleyerek, kendileri için zehirli olabilecek düzeylerde hidrojen peroksit birikmesine de yol açarlar (Bywater, 1991; Cockerill ve Edson, 1991; Prescott ve Baggot, 1993; Kayaalp, 1998; Şanlı, 1999; Kaya, 2000; Smith ve Keith, 2000).

2.8. Sülfonamidlerin Biyolojik Aktivitesi (Etki Spektrumları)

Sülfonamidler, Gram pozitif ve Gram negatif bakterilere, Chlamydia'ya ve çoğu protozoon türüne (Eimeria türleri, Toxoplasma türleri) karşı etkili, geniş spektrumlu antibiyotiklerdir. Sülfonamidler, anaerob bakterilere karşı etkili olmadıkları için ciddi anaerob enfeksiyonların sağaltımında kullanılmazlar. Sülfonamidlere duyarlılığı iyi olan bakteri ve protozoa türlerinin başlıcaları; *Actinomyces*, *Bacillus*, *Brusella*, *Streptococcus*, *Chlamydia*, *Cryptosporidium*, *Coccidia* türleri, *E.rhusiopathiae*, *L. monocytogenes* ve *Pneumocystis carinii*'dir (Prescott ve Baggot, 1993; Allen vd., 1998; Kaya, 2000).

2.9. Sülfonamidlerin Farmakokinetik Özellikleri

Sülfonamidlerin terapötik etkinliği, büyük ölçüde sudaki çözünürlüklerine bağlıdır. Dokulardaki yoğunlukları, bağırsaklar ve enjeksiyon yerlerinden emilme oranları ve çeşitli vücut dokularında mevcut yoğunlukları ile ilişkilidir. Sülfonamidlerin farmakokinetikleri, sindirim kanalında etkili olanlar (sülfasalazin, sülfaguanidin, fitalilsülfatiazol gibi) dışında birbirine benzer; fakat, aralarında yine de emilme hızı ve oranı, vücutta dağılımı ve etkinlikleri bakımından farklılıklar vardır. Bu farklılıklar esas olarak bağırsaklardaki materyalin hacmine bağlıdır. Söz konusu içeriğin hacmi arttıkça emilme hızı yavaşlar (Nizamlioğlu, 1992; Kaya, 2000).

Sülfonamidler parenteral, ağız ve yerel yollardan kullanılırlar. Ayrıca, uterus, pleura, periton ve açık yaralardan da emilirler. Fakat sülfonamidlerin tek-sodyumlu tuzları, kuvvetli alkali oldukları için enjeksiyon yerlerinde dokusal irritasyon ve nekroza sebep olabilirler. Bu nedenle sülfonamidler tek sodyumlu tuzları halinde Dİ (damar içi) ve iki sodyumlu tuzları şeklinde de tüm parenteral yollarla verilirler. Kas içi ve periton içi yolla uygulandıklarında, ilk saatte etkili ve 2-4 saatte de plazmada doruk yoğunluğa ulaşırlar. Damar içi yolla verilmeyi takiben, idrarla atılan ilaç miktarı çok yüksektir. Bu durum böbrek tubullerinde kristalleşme tehlikesi doğurur. Genellikle plazma yarı ömrü uzun olan ilaçların Dİ yolla verilmeleri tercih edilir (Nizamlioğlu, 1992; Kaya, 2000; Şahindokuyucu, 2003).

Sülfonamidler Dİ olarak verilmelerinden kısa bir süre sonra kanda en yüksek düzeye ulaşırlar. Sülfonamidlerin kandaki 80-100 µg/mL yoğunluğu, antitoksidial ve antibakteriyel etki için yeterli olmaktadır (Nizamlioğlu, 1992).

Üreme sistemi ile ilgili hastalıklarda sülfonamidler çözelti veya tablet (bol) şeklinde uterus içi yolla kullanılabilirler. Bu müstahzarlarda sülfonamidlere yardımcı olarak genellikle üre bulunur. Üre, sülfonamidlerin çözünürlüğünü artırır, proteinlere bağlanmasını önler ve sülfonamid antagonistlerini bertaraf ederek etkinliklerini artırır (Kaya, 2000).

Sülfonamidler en çok ağız yoluyla uygulanırlar. Sülfonamidler bu yolla verildikleri zaman, sindirim kanalından çözünürlükleriyle orantılı olarak yaklaşık %70-90 oranında emilirler ve 30 dakika sonra idrarda bulunurlar. Genellikle acı lezzetlidirler; suya katılıp verildiklerinde hayvanlar tarafından isteyerek içilmezler. Bu sebeple ilaç müstahzarlarına veya hazırlanacakları suya tatlandırıcılar katılmalıdır. İlaçlar sindirim kanalından basit geçişle emilirler. Bazılarının emilimine ağızda başlanmasına rağmen asıl emilim yeri ince bağırsaklardır. Kana karışan sülfonamidlerin vücutta dağılımları gruplarına göre farklılık gösterir (Nizamlioğlu, 1992; Kaya, 2000).

Sülfametoksazol ağızdan verildikten sonra sindirim kanalından genellikle yavaş emilir ve vücuttan da yavaş atılır. İlaç plazma proteinlerine %60-70 arasında bağlanır. Yüksek oranda asetillenmeye (%30-70) maruz kalır. Vücudu asetilli metaboliti, serbest ve glukronid şeklinde idrarla terk eder; idrarla atılması değişkendir ve idrarın pH'sına bağımlılık gösterir. Alkali şartlarda idrarla atılan değişmemiş ilaç oranı yükselir (Kaya, 2000).

Memelilerde sülfonamidlerin esas metabolik yolu, hidroksimetabolitin glukronidasyonunu takip eden hidroksilasyon ve asetilasyon tepkimeleridir. Her iki tepkime yolu birbirlerine bağımsız görünürler. Bu yol prensip olarak sülfonamidin moleküler yapısına ve mevcut olan enzime bağlıdır. Bu yolu etkileyen diğer faktörler ilacın dozu, yaş, cinsiyet ve sağlıklı olup olmadığıdır. Her sülfonamid bileşiği değişik derecelerde de olsa, asetilasyon tepkimesine uğrar. N₄'deki asetillenme olayı hayvan türüne göre de değişir. Kedi ve köpeklerde tepkimeyi gerçekleştiren N-asetil transferaz'ın etkinliği zayıf olduğundan, bu tepkimenin önemi azdır. N₄-asetilli metabolitlerin etkinliği yoktur ve sudaki çözünürlükleri de zayıftır. Bu sebeple böbrek tubullerinde çökerek hasara yol

açabilirler. Sülfonamidler ve metabolitleri genellikle glukuronik asit ve sülfürik asitle birleştirildikten sonra özellikle böbrekler yoluyla vücuttan atılırlar (Nizamlioğlu, 1992; Kaya, 2000).

2.10. Önceki Çalışmalar

Schiff bazlarının ve bunların bazı metal komplekslerinin sahip olduğu antitümör ve antimikrobiyal aktiviteleri nedeni ile çok geniş biyolojik öneme sahiptirler. Yapılan çalışmalarda hem heteronükleer (Qing-Bin vd., 2013, hem de homonükleer (Emtithal vd., 2013, Kim ve Lee 1992, Sharma ve Dubey 1994, Kaya vd., 2001, Shaabani vd., (2012). Schiff bazı komplekslerinin farklı oranlarda antimikrobiyal aktivite gösterdiğini tespit etmişler ve bildirmişlerdir (Yılmaz, 2003, Shaabani vd., 2012). Özellikle Schiff bazlarının platin komplekslerinin antitümöral aktivite (Kuduk vd., 1994), nitro ve halo türevlerinin hem antimikrobiyal hem de antitümöral aktivite gösterdiği bilinmektedir. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesinden dolayı da tıp dünyasındaki önemi her geçen gün artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill vd., 1982; Khalil vd., 2005).

Örneğin, sterik hidrokarbonlu fenollerden özellikle 2,6-di-tert-butil fenol türevleri ve onların kompleks bileşenleri antioksidan olarak polimer ve gıda sanayiinde, eczacılıkta oksidasyon proseslerini engelleyen bir koruyucu olarak kullanılmaktadır (Donnelly, 1996). Bu tür fenollerin antikanser özelliği taşıdığı yapılan araştırmalarla ortaya çıkarılmıştır (Clarke, 1974).

Anilin boyalarından köken alan sülfonamidler gram pozitif ve negatif bakterilerine karşı kullanılan antimikrobiyal maddelerdir. Bakteriyostatik (bakterinin üremesini engelleyen) etkiye sahiptirler ve bu etkiyi, aktif kısım olan amino benzen halkası sağlar. Gram pozitif bakterilerden A grubu beta hemolitik streptokoklar ve Streptococcus pneumoniae ile Bacillus anthracis' in bazı izolatları sülfonamidlere duyarlıdır. Gram negatif bakterilerden Enterobacteriaceae grubu üyelerinden bazılarına karşı da (Escherichia coli, Proteus mirabilis ve diğer Proteus türleri, Klebsiella türleri, Enterobacter aerogenes ve Serratia marcescens) genellikle bakteriyostatik etkilidirler (Mandell, 1996). Sülfonamidler eczacılık alanında sıkça kullanılan antimikrobiyal ajanlar olduklarından bu sınıftaki bileşiklerin çalışmaları oldukça yaygındır (Alyar vd., 2012; Aslan vd., 2012; Gobis vd.,

2012; Ashish vd., 2012; Krátký vd., 2012). Sulfonamidler, streptokok, stafilokok, meningokok, gonokok ve shigella 'dan ileri gelen hastalıklarda ve gram negatif mikroplar tarafından oluşturulan ve komplike olmamış idrar yolları enfeksiyonlarında da kullanılmaktadırlar.

Sulfonamidler klinik kullanım alanlarının dışında kimya alanında polimerik (Depre vd., 1997), iyon taşıyıcı olarak, reaktif olarak (Supuran vd., 2000) ve ligand olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda antiseptik ajan olarak da kullanılırlar. Antiseptik özellikleri su ile reaksiyona girerek Hipokloröz asit meydana getirmelerinden kaynaklanır (Ress, 2002).

Upadhyay ve arkadaşları (1992); 2-piridinkarboksialdehit'in sırasıyla 1,2- ve 1,3- veya 1,4-fenilendiamin ile reaksiyonuyla oluşan schiff bazı ligandlarının tek ve çift çekirdekli rutenyum komplekslerini sentezlemişlerdir. Komplekslerin yapılarını spektral, analitik, siklik voltometri, iletkenlik ve ESR çalışmaları ile aydınlatmışlardır. Lodosylbenzeni oksidant olarak kullanarak bazı alkenlerin epoksidasyonunda sentezledikleri komplekslerin katalizör etkinliğini incelemişlerdir.

CT Supuran ve arkadaşları, (1996); Sulfonamidler ile kalkonların etkileşiminden 27 yeni Schiff bazı oluşturmuşlar ve bileşikleri fizikokimyasal metotlarla karakterize etmişlerdir. Elde edilen maddeleri karbonik anhidrazın izozimleri I ve II' ye karşı test etmişler ve iyi birer inhibitör olarak davrandıklarını tespit etmişlerdir.

Serin ve arkadaşları (1997); yeni Schiff bazı ligandları ve onların metal komplekslerini sentezleyerek termal ve analitik özelliklerini incelemişlerdir. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin spektral ve magnetik çalışmalar ile yapılarını aydınlatmışlardır.

Du ve Yu (1997); stiren, sikloheksen ve α -metilstirenin epoksidasyonunda bazı simetrik ve simetrik olmayan Mn(III) Schiff bazı komplekslerinin PhIO varlığında katalizör etkisini incelemişlerdir. Simetrik olmayan Mn(III) schiff bazı komplekslerinin simetrik olanlara göre daha etkin olduğunu ve bunun elektron çekici ve itici grupların sonucu olduğunu belirtmişlerdir.

Serin ve arkadaşları (1999); o-fenilendiamin, Ni(II) kompleks çözeltisi kalıp etkisi ile 80 °C’de ekleştirilerek makrosiklik imin-oksim kompleksleri sentezlenmiştir. Ayrıca sentezlenen tüm bileşiklerin yapılarının UV-Vis, FT-IR, NMR gibi spektroskopik yöntemlerle incelemişlerdir.

Feng ve arkadaşları (2000); Silika destekli Schiff bazı metal komplekslerinin moleküler oksijen ile katalizör etkisini bazı olefinlerin oksidasyonunda incelemişlerdir. Oksidasyon sonucu asıl ürünün indirgeyici kullanmadan epoksitler olduğunu belirtmişlerdir. Katkı maddelerinin ve reaksiyon sıcaklığının epoksidasyon üzerindeki etkinliğini araştırmışlardır. Seçiciliğin ve epoksidasyon dönüşümünün reaksiyon süresi ve farklı katkı maddeleri ile değiştiğini belirtmişlerdir.

R. Antony ve arkadaşları, (2001); Polistiren ve Schiff bazı destekli Fe(III) kompleksini sentezlemişler ve katalitik aktivitesini incelemişler. Bu destekli katalizörlerin ılımlı koşullar altında terbütil hidroperoksit varlığında cis-siklooktan ve stirenin epoksidasyonunda etkili olduğunu tespit etmişlerdir.

S.A. Patel ve arkadaşları, (2001); Heterojen ve homojen sistemlerde Mn(II) destekli polimerik Schiff bazı komplekslerini hazırlamışlar ve FT-IR, elemental analiz, difüzyon reflektans, SEM ve termogravimetrik analiz teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Elde edilen bileşiklerin katalitik aktivitesini nonbornen ve cis-siklookten’in epoksidasyonu üzerine çalışmışlardır.

Bo Tang ve arkadaşları, (2002); Süperoksit anyon radikalleri ($O_2^{\cdot-}$) ve süperoksit dismutaz (SOD) aktivitesinin belirlenmesi için yeni bir katalitik spektrofotometrik yöntem önermişlerdir. Mimetik enzim olarak β -cyclodextrin polimerik Schiff bazı metal kompleksinin katalitik spektrometresi üzerine çalışmışlar ve analiz sonuçlarının karşılaştırılmasının yeterli düzeyde olduğunu bildirmişlerdir.

Louloudi ve arkadaşları (2002); çalışmalarında kalıp etkisi ile sentezledikleri schiff bazı Mn(II) kompleklerinin bazı olefinlerin epoksidasyonundaki katalizör etkisini incelemişlerdir. Hidrojen peroksit ve t-BHP’i oksidant olarak kullanmışlardır. Reaksiyon sıcaklığı ve yardımcı katalizörün etkisini araştırmışlardır. Oksidasyonun ana ürününün

epoksitler olduğunu oksidant olarak H_2O_2 nin ve yardımcı katalizör olarak amonyumasetat'ın etkin olduğunu belirtmişlerdir.

Serin ve arkadaşları (2003); 4-amino-5-naftalin-2,5-disülfonilik asit ile salisilaldehit ve o-vanilin ile Schiff bazı ligandlarını ve metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin yapılarını analitik ve enstrümental yöntemler kullanarak aydınlatmışlardır.

Mirkhani ve arkadaşları (2004); α -aril karboksilik asitlerin oksidatif dekarbolizasyonunda Mn(III)-salophen komplekslerinin katalizör etkisini incelemişlerdir. Karboksilik asitlerin $NaIO_4$ varlığında uygun verimlerde karbonil türevlerine dönüşümünün önemine dikkat çekmişlerdir.

Itagaki ve arkadaşları (2004); 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene'nin diazoasetat ile asimetrik siklopropanasyonda bakır-Schiff bazı komplekslerinin katalizör etkisini araştırmışlardır. Bakır-Schiff bazı kompleksinin Lewis asiti ile etkileşmesinin verimi ve enantio seçiciliği 20 °C de t-butil diazoasetat ile dien lerin siklopropanasyonda % 90 lara kadar arttırdığını belirtmişlerdir.

Venkatachalam ve arkadaşları (2005); Kararlı yapıya sahip Ru(III) Schiff bazı komplekslerini { $[RuX(EPh_3)(LLO)]$ ($X = Cl$ or Br ; $E = P$ or As ; $LLO = [ONNO]$ } sentezlemişler, ketonların hidrojenasyonda etkin katalizör olduğunu belirtmişlerdir. İsoopropanol/KOH varlığında %99 dönüşüm gözlemlemişlerdir.

Özbülbül ve arkadaşları (2006); Çift azometin grubu taşıyan disalisiliden etilendiaminin, bazik ortamda NaOCl oksidantı ile 90 °C de oksidatif polikondensasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen monomer ve polimerin yapıları, UV-Vis, FT-IR, 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Monomer ve polimerin termal özellikleri incelenmiş ve TG analizine göre belirtilen sıraya göre 200 °C ve 800 °C de polimerde %5 ve % 50 kütle kaybı olduğu gözlenmiştir.

Bahramian ve arkadaşları (2006); Aktif kil ile desteklenmiş suda çözülebilen Mn(III) salen komplekslerinin alken epoksidasyonu ve alkan hidroksillemesindeki katalizör etkisini

araştırmışlardır. Oksidant olarak NaIO_4 kullanmışlardır. Cis-siklooktenin oksidasyonunda oksidant, çözücü ve eksenel ligandların etkisini araştırmışlardır. Eksenel ligandların katalizör aktivitesinde etkili olduğunu ve bu katalitik sistemlerin lineer alkenlerin (1-hepten, 1-dodosen) epoksidasyonunda yüksek aktivite gösterdiklerini belirtmişlerdir.

N. Raman ve arkadaşları, (2009); 4-aminoantipyrine'den türetilen geçiş metal komplekslerinin yapısal özelliklerini ve biyolojik çalışmalarını incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bileşiklerin farklı oranlarda biyolojik aktif olduklarını tespit etmişlerdir.

Tansir Ahamad ve arkadaşı, (2010); Elde ettikleri Schiff bazı metal kompleksleri ile epiklorhidrin'in kondenzasyonu sonucu bir seri metal içerikli epoksi polimerlerini elde etmişlerdir. Bu metal içerikli epoksi polimerlerinin antimikrobiyal aktivitelerini *S. aureus*, *B. subtilis*(Gram-positive bacteria) ve *E. coli*, *P. aeruginosa*(Gram-negative bacteria) mikroorganizmalarına karşı incelemişler ve bütün bakterilere karşı aktivite gösterdiklerini tespit etmişlerdir. Cu(II) kompleksinin Mn(II) kompleksinden daha fazla aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir.

Nahid Nishat ve arkadaşları, (2010); Formaldehit ve piperazin içeren polimerik Schiff bazı ile yeni Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) içeren koordinasyon bileşiklerini sentezlemişler ve elemental analiz, FT-IR, ^1H -NMR, UV-Vis ve termogravimetrik analiz teknikleriyle karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen bütün bileşiklerin *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhi*, *Candida albicans*, *Agelastes niger* ve *Microsporum canis* bakteri ve mantar suşlarına karşı antimikrobiyal aktivitelerini incelemişler ve bütün bileşenlerin bakteri ve mantar suşlarının büyümelerine karşı yüksek inhibisyon özellik gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Mahmoud A. Hussein ve arkadaşları, (2011); 1,8-Naftidrin türevi içeren bir seri poliazometin bileşiklerini poli kondenzasyon tekniği ile sentezlemişler ve bu yapıları elemental ve spektral yöntemler kullanarak aydınlatmışlardır. Elde edilen bileşiklerin bakteri ve mantarlara karşı etkilerini ölçmüşler ve poliazometinlerin çoğunun Gram-negatif bakterilerine karşı önemli etkilerde bulunduklarını tespit etmişlerdir.

Dilek Nartop ve arkadaşları, (2011); Üç yeni Schiff Bazı bağlı polistiren bileşiklerini ve onların Mn(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezlemişler ve IR, ¹H-NMR, UV-Vis ve TG-DTA ve ile yapı aydınlatması yapmışlardır. Elde edilen bu bileşiklerin *Micrococcus luteus* mikrobuna karşı antimikrobiyal etkilerini incelemişler. Bu çalışmaya göre mevcut polimerlerin geliştirilmeleri ile birlikte potansiyel ilaç olarak kullanılabileceklerini rapor etmişlerdir.

Jiangtao Wang ve arkadaşları, (2011); Kitosan, sorbil kitosan ve p-aminobenzoil kitosanın Schiff bazlarını sentezlemişler, FT-IR ve elemental analiz ile karakterize etmişler ve *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* ve *Aspergillus niger* mikroplarına karşı antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir. Kitosin Schiff bazının diğerlerinden daha fazla *S. aureus*' e karşı inhibisyon etkisinin olduğunu, *E. Coli*' ye karşı daha güçlü antimikrobiyal özellik gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Yue-Nan Chen ve arkadaşları, (2011); Yeni bir heterometalik dinükleer Schiff bazı kompleksi sentezlemişler ve element analiz, IR, termal analiz ve X-ray difraksiyonu ile karakterize etmişlerdir. Bununla birlikte lüminesans, antifungal ve antibakteriyal aktivite özelliklerini incelemişlerdir. Ligand ve onun kompleksinin farklı etki gösterdiklerini belirtmişlerdir.

Marijana Hranjec ve arkadaşları, (2011); Schiff bazı süstitüentli yeni imadazol türevlerini sentezlemişler ve ¹H-NMR ¹³C-NMR, IR ve UV/Vis spektroskopisi teknikleriyle karakterizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen bileşiklerin in vitro ortamda antiproliferatif özelliklerini incelemişler ve farklı seviyelerde yüksek antiproliferatif etki gösterdiklerini belirtmişlerdir.

S.M. Islam ve arkadaşları, (2011); Cu(II)-Schiff bazı kompleksinin yeni bir polimerini sentezlemişler ve FT-IR, UV-Vis, DRS, TGA ve SEM teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Bununla birlikte ligand ve komplekslerin *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* bakteri türlerinin büyümesi üzerinde test etmişler ve standart ilaç maddelerinden daha fazla aktivite gösterdiklerini bildirmişlerdir.

Sumaiya Hasnain ve arkadaşları, (2011); Tiyosemikarbazit ile salisilaldehit'in reaksiyonundan N,N'-bis(salicylidene)thiosemikarbazide Schiff bazını sentezlemişler ve Schiff bazı monomerik ligandının oluşması için bu bileşiğin formaldehit ile reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra bu ligandın metal kompleksleri hazırlanarak metal şelat poliüretan oluşturmak için toluen 2,4-diizosiyanat ile polimerize edilmiştir. Monomerik ligand, onun metal kompleksleri ve onun metal polişelatlarının yapıları elemental analiz, FT-IR, ¹H NMR ve termal analiz teknikleriyle aydınlatmışlardır. Bununla birlikte elde edilen bileşiklerin biyosidal aktivitelerini incelemişlerdir. *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*(bacteria), *Aspergillus niger*, *Candida albicans* ve *Aspergillus flavus* mikroorganizmalarına karşı yapılan antimikrobiyal çalışmaları sonucunda elde edilen bileşiklerin etkin olduğunu tespit etmişlerdir.

Suparna Ghosh ve arkadaşları, (2011); Kemoterapötik önemi olan yeni Schiff bazının Mg(II), Mn(II), Fe(II) ve VO(II) komplekslerini sentezlemişler ve yapılarını elemental analiz, FTIR, UV-Vis, TGA, MS, tane boyutu analizi ve molar iletkenlik ölçümleri teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Saf ilaç, sentezlenen ligand ve metal (II) komplekslerini *Eschericia Coli*, *Bacillus subtilis*, *Aspergillus niger* ve *Aspergillus flavous* mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal aktivite için taramışlar ve sonuçlara göre komplekslerin bu mikrobiyal türlere karşı ligand ve saf ilaçtan daha aktif olduklarını belirtmişlerdir.

Vasudeva Rao Avupati ve arkadaşları, (2012); Bazı yeni 2,4-tiyazolidindionlar'ın bir serisini sentezlemişler ve FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve LC kütle spektroskopisi teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Sentezlenen tüm bileşiklerin sitotoksitesini, antimikrobiyal ve *in vivo* antihiperglisemik aktivitelerini ölçmüşler ve bütün bileşiklerin farklı oranlarda aktivite gösterdiklerini belirtmişlerdir.

Essam Mohamed Sharshira ve arkadaşı, (2012); Süfonamid içeren bazı yeni pirazol türevlerini sentezlemişler ve bu bileşiklerin yapılarını elemental analiz ve spektroskopik tekniklerle aydınlatmışlardır. Bu bileşiklerin *Gram-pozitif*, *Gram-negatif* bakteri ve mantarlara karşı antimikrobiyal aktivitelerini test etmişler ve bileşiklerin çoğunun etkin antimikrobiyal aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir.

Nehal Salahuddin ve arkadaşları, (2012); Vanilin ve 5-formilamino salisilik asit mikrobisitlerini polyoxyalkylene-montmorillonite (D230–2000-MMT) nanokompozitler ile reaksiyonunu gerçekleştirmişler ve bu Schiff bazı nanokompozitlerin mikro yapılarını TEM ve XRD ile karakterize etmişlerdir. Elde edilen yapıların bakteri ve mantar suşları üzerinde önemli inhibisyon özelliğine sahip olduklarını tespit etmişlerdir.

Canan Selvi ve arkadaşı, (2012); Yeni polimer bağlı Schiff Bazlarını ve onların Cr(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Elde edilen polimerik Schiff Bazları ve komplekslerin elemental analiz, manyetik ölçümler, IR, UV–Vis, TG-DTA ve $^1\text{H-NMR}$ ile karakterizasyonunu gerçekleştirmişler. Bu bileşiklerin *Staphylococcus aureus*, *Shigella dysenteria type 10*, *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhi H*, *Staphylococcus epidermis*, *Brucella abortus*, *Micrococcs luteus*, *Bacillus cereus sp.*, *Pseudomonas putida sp.* bakterilerine karşı antibakteriyal, *Candida albicans* mantarına karşı antifungal özelliklerini incelemişlerdir ve yüksek aktiviteye sahip olduklarını rapor etmişlerdir.

Tansir Ahamad ve arkadaşı, (2012); Fenilüre ve formaldehit'in polimerik kondenzasyonu yoluyla Fenilüre-formaldehit polimerini sentezlemişlerdir. Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri ile onun polimerik metal komplekslerini yapmışlardır. Elde edilen bileşiklerin yapıları manyetik moment ölçümü, elemental analiz, UV–Vis, FTIR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, TGA-DTA ve ESR teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Ayrıca bütün bileşiklerin antimikrobiyal aktivitesi incelenmiş ve hepsinin aktif olduğunu fakat Cu(II) polimerik kompleksinin en yüksek aktiviteye sahip olduğunu, bundan dolayıda biyomedikal uygulamalarda kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Abdel-Nasser M.A. Alaghaz ve arkadaşları, (2012); 4-[4-hydroxy-3-(phenyliminomethyl)-phenylazo] benzen sulfonamidi Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Cd(II) metalleri ile etkileştirmişler ve bir dizi koordinasyon bileşiği sentezlemişler. Bu bileşiklerin yapılarını elementel analiz, manyetik süsseptibilite, molar iletkenlik ve termal analiz teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin patojenik aktiviteleri *in vitro* ortamda Gram positif bakteri olarak *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, Gram negatif bakteri olarak *Klebsiella pneumonia*, *Shigella flexneri* ve mantar suşu olarak *Aspergillus fumigates*, *Aspergillus clavatus* ve *Candida albicans*'a karşı test edilmişler ve bu bileşiklerin antipatojenik ajan olduklarını bildirmişlerdir.

Martin Krátký ve arkadaşları, (2012); 5-chloro-2-hydroxybenzaldehyde ve 5-chloro-2-hydroxybenzoic acid temelli bir seri sülfonamit sentezlemişler ve IR, ¹H NMR and ¹³C NMR teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Elde edilen bileşikler *in vitro* ortamda Gram-pozitif and Gram-negatif *Mycobacterium tuberculosis*, *Mycobacterium avium* ve *Mycobacterium kansasii* bakterilerine karşı değerlendirmişlerdir. Bir kısım bileşiklerin etkin olduğunu bir kısmının ise neredeyse hiç etki göstermediğini bildirmişlerdir.

Mostafa M. Ghorab ve arkadaşları, (2012); Sülfö grubu içeren yeni Schiff bazlarını sentezlemişlerdir. Elde edilen bu bileşiklerin yapılarının CA inhibe eden antikanser ilaçların genel yapılarıyla uyumlu olduğunu bildirmişlerdir. Yeni sentezlenmiş bileşikler, insan meme kanseri hücreleri hattı (MCF7) karşı *in vitro* anti-kanser aktivitesi için değerlendirilmişler ve bu değerlendirme sonucu bileşiklerin çoğunun referans ilaç olarak kullanılan doksorubisin ile karşılaştırıldığında ilginç sitotoksik aktiviteleri gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Qing-Bin Li ve arkadaşları, (2013); Yeni bir heteronükleer Cu-Zn Schiff bazı kompleksini sentezlemişler ve bu bileşiklerin yapılarını analitik ve enstrümental yöntemler kullanarak aydınlatmışlardır. Ayrıca elde edilen ligand ve komplekslerin *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* ve *Candida albicans* mikroplarına karşı antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir.

Jian-Nan Li, (2013); Yeni bir Co ve Zn Schiff bazı koordinasyon bileşiklerini sentezlemiş ve bu bileşiklerin yapılarını enstrümental ve analitik yöntemler kullanarak aydınlatmış. Ayrıca elde edilen ligand ve komplekslerin dört gram-pozitif bakterisi olan *Stereptococcus pyogenes*, *Stereptococcus agalactiae*, *Staphylococcusaureus* ve *Bacillus anthracis*'a ve iki gram-negatif bakterisi olan *Klebsiella pneumonia* and *Pseudomonas aeruginosa*'e karşı antibakteriyal özelliklerini incelemiştir.

Jian-Nan Li, (2013); İki yeni Cu(II) Schiff bazı komplekslerini sentezlemiş ve bu bileşiklerin yapılarını enstrümental ve analitik yöntemler kullanarak aydınlatmış. Ayrıca elde edilen ligand ve komplekslerin dört gram-pozitif bakterisi olan *Stereptococcus pyogenes*, *Stereptococcus agalactiae*, *Staphylococcusaureus* ve *Bacillus anthracis*'a ve iki

gram-negatif bakterisi olan *Klebsiella pneumonia* and *Pseudomonas aeruginosa*'e karşı antibakteriyal özelliklerini incelemiştir.

Saeed-ur-Rehman ve arkadaşları, (2013); Bir kinolin türevi olan N-[(E)-pyridin-3-ylmethylidene]quinolin-3-amine (PMQA) ve Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlemişler ve antibakteriyal etkilerini incelemiştirlerdir. Bileşiklerin yapılarını elementel analiz, UV-Vis, ¹H-NMR ve IR teknikleriyle aydınlatmışlardır. Bununla birlikte iletkenlik çalışması yapmışlardır. Elde edilen bileşiklerin *Bacillus subtilis*' e karşı yüksek antibakteriyal etki gösterdiklerini tespit etmişlerdir.

Har Lal Singh ve arkadaşları, (2013); Amino asitler ve İsatinlerden türetilmiş Schiff bazlarını ve onların Pb(II) komplekslerini sentezlemişler. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz, iletkenlik ölçümleri ve molekül ağırlığı tespitlerini yapmışlar ve enstrümental tekniklerle yapılarını aydınlatmışlardır. Ayrıca elde edilen bileşiklerin yapılarını kanıtlamak için bağ uzunluklarını ve bağ açılarını moleküler modelleme ile tespit etmişlerdir. Bununla birlikte bu bileşiklerin antibakteriyal ve antifungal çalışmalarını yapmışlardır.

Omima M.I. Adly ve arkadaşı, (2013); Mononükleer hidrazon ligandını ve Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), VO(IV) ve UO₂(VI) metalleri ile metal şelatlarını sentezlemişler ve ayrıca elde edilen yapıları elemental analiz ve spektral tekniklerle karakterize etmişlerdir. Manyetik ve molar iletkenlik çalışmaları yapmışlardır. Bununla birlikte ligand ve metal şelatlarının gram-pozitif olarak *Staphylococcus aureus* and *Bacillus subtilis*' a, gram-negatif olarak *Escherichia coli* ve *Salmonella typhimurium*'a ve mantar suşu olarak *Candida albicans*' a karşı aktivitelerini incelemiştirlerdir.

Kollur Shiva Prasad ve arkadaşları, (2013); Biyolojik aktif Schiff Bazı ligandları ile dört yeni Pd(II) kompleksi sentezlemişler ve komplekslerin yapısını elemental analiz, molar iletkenlik, UV-Vis, ¹H-NMR, IR, MS ve termal analiz teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Bu komplekslerin dana timüs DNA (CT-DNA)' sı ile etkileşiminin incelemesini absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleri ile gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca bütün ligand ve komplekslerin antibakteriyal aktivitesi DDT (discolor diffusion technique) tekniği ile incelenmiştir.

L. Shivakumar ve arkadaşları, (2013); Yeni sentezlemiş oldukları [2-((3-(benzyloxy)pyridin-2-ylimino)methyl)phenol] ligandının Mn(II) ile 1:1 ve 2:1 oranında komplekslerini elde etmişler ve bu kompleksleri elemental analiz, IR, ¹H-NMR, MS, UV–Vis spektroskopi teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Ayrıca komplekslerin molar iletkenlik ve termogravimetrik analizlerini yapmışlardır. Bu komplekslerin *in vitro* SOD mimic aktivite çalışmaları yapmışlar ve iyi bir sonuç gösterdiğini tespit etmişlerdir. Bununla birlikte bütün komplekslerin Gram pozitif ve Gram negatif bakterilerin büyümesini engellediğini saptamışlardır.

Nurşen Sarı ve arkadaşları, (2013); Selenyum içeren yeni bir amin bileşiği ve bu bileşikten türetilmiş beş imin bileşiği sentezlemiş ve bu bileşiklerinde Ni(II) komplekslerini hazırlamışlardır. Elde edilen bileşikler elemental analiz, ¹³C and ¹H-NMR, FT-IR, UV–Vis spektroskopisi ve TGA/DTA teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin antibakteriyal özelliklerini incelemişlerdir.

Ivana M. Marzano ve arkadaşları, (2013); Sulfapiridinin Bi(III) kompleksini sentezlemişler ve elemental analiz, AAS, iletkenlik, ESI-MS, IR ve XRD teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Elde edilen bileşiğin sitotoksik ve antimikrobiyal aktivitelerini incelemişlerdir. Kompleksin liganda göre *Salmonella typhimurium*’ a karşı üç kat, *taphylococcus aureus*, *Shigella dysenteriae*, ve *Shigella sonnei*’ a karşı 4 kat, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Escherichia coli*.’ ye karşı 8 kat daha güçlü olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca serbest ligand kronik miyelojenöz lösemi hücrelerinin inhibisyonuna 100 µM’ e kadar etki etmezken, kompleksin 44 µM’lik değerinin bu hücreleri inhibe ettiğini bildirmişlerdir.

Fei Chen ve arkadaşları, (2013); Simetrik olmayan sülfonamid temelli Schiff bazını sentezlemişler ve Cu(II), Fe(III), Co(II) ve Co(III) metalleri ile komplekslerini hazırlamışlardır.

Mahmoud M. Gamal El-Din ve arkadaşları, (2014); Süfonamid temelli 1,3,4-oxadiazol türevlerini elde etmişler ve bu bileşikler dokuz farklı kanser tipi üzerinde test etmişlerdir. Testler sonucunda farklı kanser tiplerinde çoğalmanın önlenemediğini rapor etmişlerdir.

Serkan Dayan ve arkadaşları, (2014); Bidentat pyridyl-sulfonamide destekli Pd(II) komplekslerini sentezlemişler ve bu bileşikleri elementel analiz, TG, NMR, IR ve X-ışını difraksiyonu yöntemleriyle analiz etmişlerdir. Elde edilen kompleksleri benzil alkol oksidasyonu için katalizör olarak incelemişlerdir. Tüm komplekslerin hafif şartlar altında iyi bir verimle aktif katalizör olduklarını bildirmişlerdir.

Mostafa M. Ghorab ve arkadaşları, (2014); Yeni pirol ve pirimidin tabanlı sülfonamit türevleri sentezlemişler ve bu türevlerin insan sitoplazma formları hCAI ve hCAII ve zar tümör bağlantılı hCAIX ve hCAXII karşı Karbonik Anhidraz (CA) inhibisyon yeteneklerini değerlendirmişlerdir. Bu sülfonamitlerden bazılarının hCAXII'e karşı referans ilaç olan asetazolamit'ten daha aktif olduklarını bildirmişlerdir.

Radhika Sharma , Shubhangi S. Soman,(2014); Pirolidin ve piperidin türevli sülfonamitleri tasarlamışlar ve sentezlenmişlerdir. Elde edilen maddelerin in vitro ortamda type 2 diabet'e karşı etkinliğini incelemişler ve inceleme sonucu bu maddelerin antidiyabetik olduklarını tespit etmişlerdir.

Serkan Dayan ve arkadaşları, (2014); Aromatik sülfonamit türevi içeren Schiff bazları ile dört yeni Ru(II) kompleksini sentezlemişler ve bu yapıları ^1H ve ^{13}C NMR, FT-IR, tek kristal X-ışını difraksiyonu ve elementel analiz teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Bununla birlikte bütün komplekslerin asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonu reaksiyonunu katalizlemesi için test etmişlerdir. Sonuç olarak bu komplekslerin belirtilen reaksiyonlarda verimli katalizör olduklarını bildirmişlerdir.

Ahmed M. Alafeefy ve arkadaşları, (2014); Kinazolin temelli onüç sülfonamid türevini sentezlemişler ve bu bileşikleri hem insan hCAI ve hCAII izoformları üzerinde hem de Vibrio kolera CA'nın inhibisyon kabiliyeti açısından test etmişlerdir. Bu bileşiklerin inhibisyon testlerinde farklı enzimler üzerinde yüksek oranda etkili olduğunu tespit etmişlerdir.

Gihane Nasr ve arkadaşları, (2014); Aromatik aldehitlerle karboksimetil ve karboksilik asit grubu içeren sülfonamitlerin kondenzasyonu ile bir seri Schiff bazı elde etmişler ve bu

bileşikleri iki sitozolik insan karbonik anhidraz izoenziminin inhibisyonu için test etmişlerdir. Bazı karboksilatların ilginç CA inhibe edici özellikleri gösterdiğini ve böyle suda çözülebilen türevlerin farmakolojik uygulamalarının olabileceğini rapor etmişlerdir.

J.R. Anaconda ve arkadaşları, (2015); Sefalotin antibiyotiği ile sülfadiazinin kondenzasyonundan elde ettikleri Sefalotin Schiff Bazı ligandının metal(II) koordinasyon bileşiklerini sentezlemişler ve farklı karakterizasyon teknikleriyle yapılarını aydınlatmışlardır. Elde edilen maddelerin biyolojik uygulamalarını çalışmışlar ve antibakteriyel etki gösterdiklerini rapor etmişlerdir.

M. S. Akhtar ve arkadaşları, (2016); 4-Aminofenazon'un bir seri sülfonamid türevlerini hazırlayıp spektroskopik tekniklerle yapılarını aydınlatmışlardır. Elde edilen bileşiklerin enzim inhibisyonlarını, analjezik, antibakteriyel, antioksidant ve DNA etkileşimlerini incelemişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. IR spektrumları bölümümüzdeki Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi ile KBr kullanılarak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında alındı.
2. Elementel analizleri LECO-932CHNSO model elementel analiz cihazı ile TÜBİTAK Ankara test ve analiz laboratuvarlarında yapıldı.
3. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları BRUKER DPX-400, 400 MHz yüksek hızlı performanslı dijital FT-NMR spektrofotometresi ile DMSO- d_6 kullanılarak Fırat Üniversitesi'nde yapıldı.
4. UV-VIS spektrumları Shimadzu-1240 model UV-VIS spektrofotometresi ile DMF kullanılarak Fırat Üniversitesi'nde yapıldı.
5. Manyetik süsseptibilite ölçümleri Sherwood Scientific MK1 model Manyetik süsseptibilite cihazı kullanılarak İnönü Üniversitesi'nde yapıldı.
6. TGA termogramları bölümümüzdeki Shimadzu TGA-50 model termal analiz cihazı ile azot atmosferinde ve platin tel kullanılarak yapıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Sülfonamid Türevli Schiff Bazlarının Sentezi

Salisilaldehit türevleri (5-Br; 5- NO_2 ; 5-Br-3- OCH_3 ; 5- NO_2 -3- OCH_3) ile Sülfonamid türevlerinin (Sülfapiridin, Sülfametizol) 1:1 mol oranında, susuz etanol ortamında ve p-toluensülfonik asit katalizörlüğünde $78\text{ }^\circ\text{C}$ ' deki reaksiyonundan 8 yeni ligand elde edilmiştir.

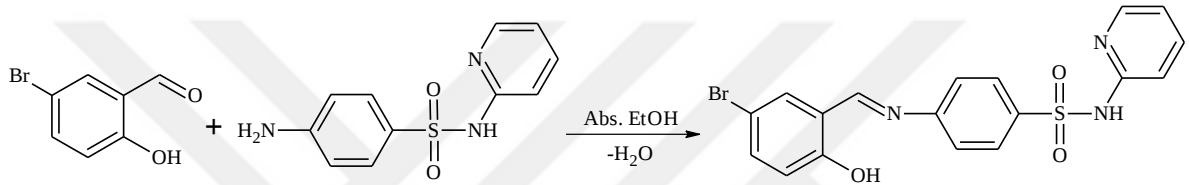
3.2.2. Komplekslerin Sentezi

Elde edilen liganlardan L^1 , L^2 , L^3 ve L^4 'ün Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} asetat tuzları ile susuz etanol ortamında 1:1 ve L^5 , L^6 , L^7 ve L^8 'in Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} asetat tuzları ile susuz etanol ve DMF karışımında 1:1 oranında etkileştirilmesiyle 32 farklı yeni koordinasyon bileşiği elde edilmiştir.

3.3. Deneysel Kısım

3.3.1. L¹H Ligandının Sentezi

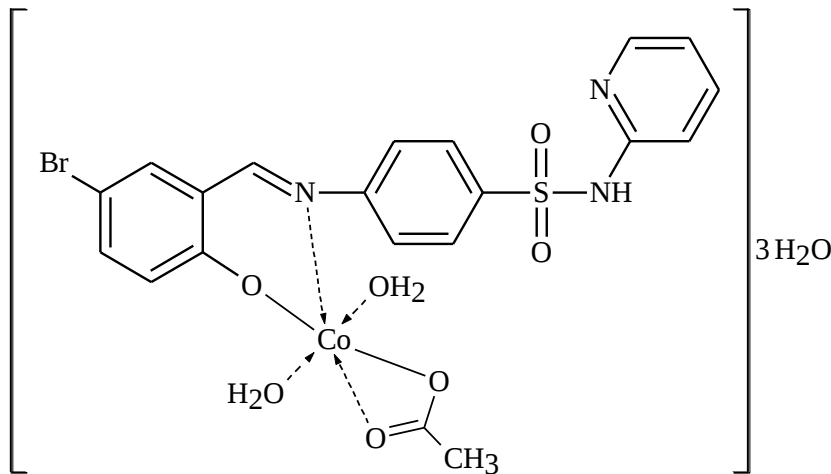
0,008 mol (1,993 gr) Sülfapiridin 78 °C' de 100 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml mutlak etanolde çözülmüş 0,008 mol (1,608 gr) 5-Brom salisilaldehit damla damla ilave edildi. Reaksiyona p-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde 78 °C' de 6 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda katı madde çöktü. Süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 92; 3.18 g; C₁₈H₁₄BrN₃O₃S; 432.29 gr/mol, Renk: Sarı)



Şekil 3.3.1.1. L¹H ligandının oluşum reaksiyonu

3.3.1.1. Co-L¹ Kompleksinin Sentezi

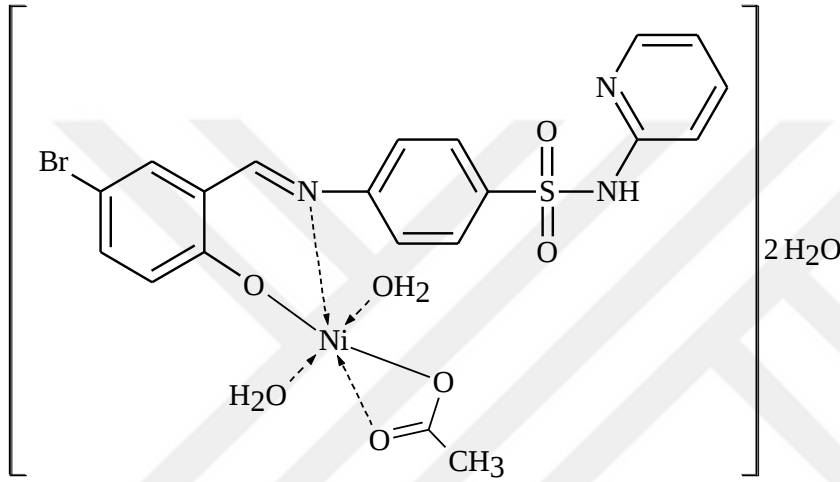
0,432 gr (0,001 mol) L¹H ligandı 78 °C' de 60 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözülmüş 0,249 gr (0,001 mol) Co(AcO)₂.4H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona çözücü karışımının kaynama noktasında 8 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü, eter ve mutlak etanolle yıkandı. (Verim: % 50; 0.32 g; CoC₂₀H₂₆BrN₃O₁₀S; 639.34 gr/mol; Renk: Fındık Kahve)



Şekil 3.3.1.2. Co-L¹ kompleksinin yapısı

3.3.1.2. Ni-L¹ Kompleksinin Sentezi

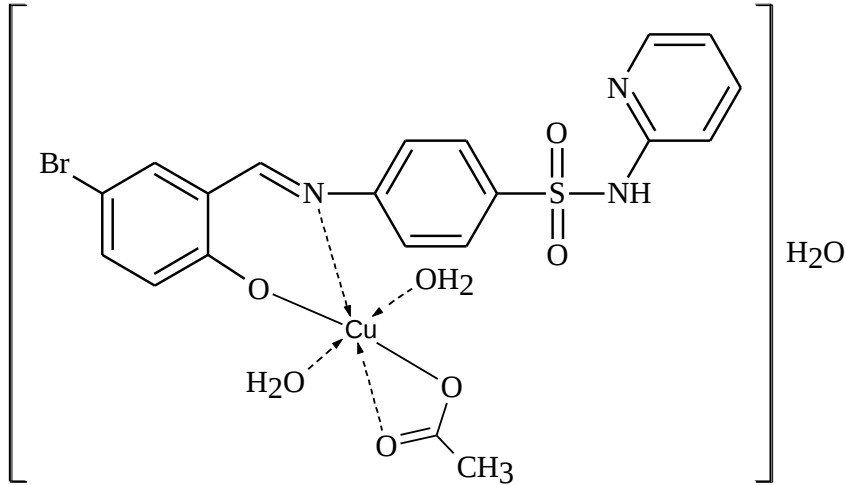
0,432 gr (0,001 mol) L¹H ligandı 78 °C' de 60 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,248 gr (0,001 mol) Ni(AcO)₂.4H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona çözücü karışımının kaynama noktasında 8 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü, eter ve mutlak etanolle yıkandı. (Verim: % 52; 0.32 g; NiC₂₀H₂₄BrN₃O₉S; 621.08 gr/mol; Renk: Açık Yeşil)



Şekil 3.3.1.3. Ni-L¹ kompleksinin yapısı

3.3.1.3. Cu-L¹ Kompleksinin Sentezi

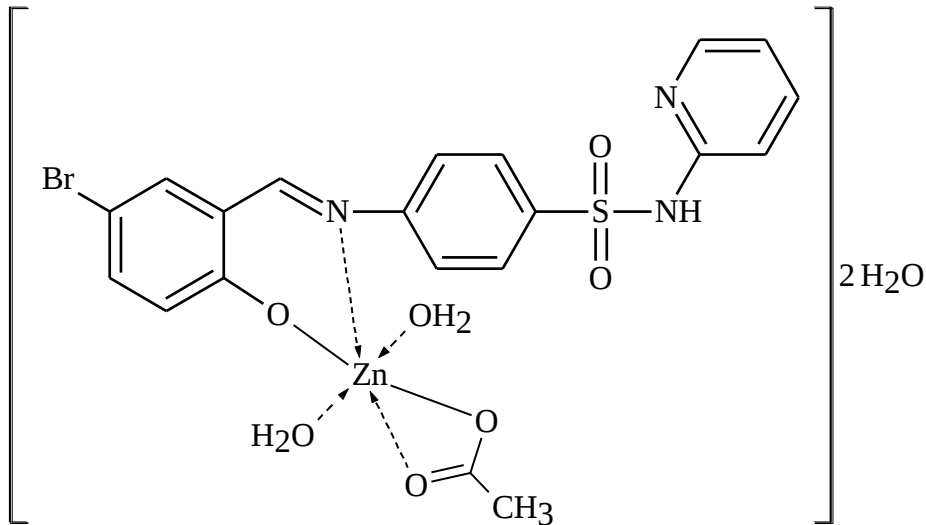
0,432 gr (0,001 mol) L¹H ligandı 78 °C' de 60 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,198 gr (0,001 mol) Cu(AcO)₂.H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona çözücü karışımının kaynama noktasında 8 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü, eter ve mutlak etanolle yıkandı. (Verim: % 37; 0.22 g; CuC₂₀H₂₂BrN₃O₈S; 607.91 gr/mol; Renk: Kahverengi)



Şekil 3.3.1.4. Cu-L¹ kompleksinin yapısı

3.3.1.4. Zn-L¹ Kompleksinin Sentezi

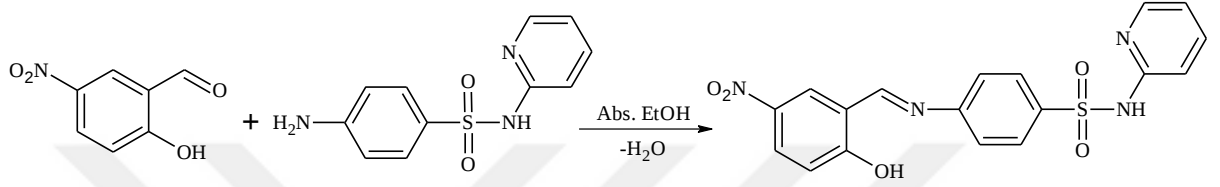
0,432 gr (0,001 mol) L¹H ligandı 78 °C' de 60 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,219 gr (0,001 mol) Zn(AcO)₂.2H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona çözücü karışımının kaynama noktasında 8 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü, eter ve mutlak etanolle yıkandı. (Verim: % 48; 0.30 g; ZnC₂₀H₂₄BrN₃O₉S; 627.79 gr/mol; Renk: Sarı)



Şekil 3.3.1.5. Zn-L¹ kompleksinin yapısı

3.3.2. L²H Ligandının Sentezi

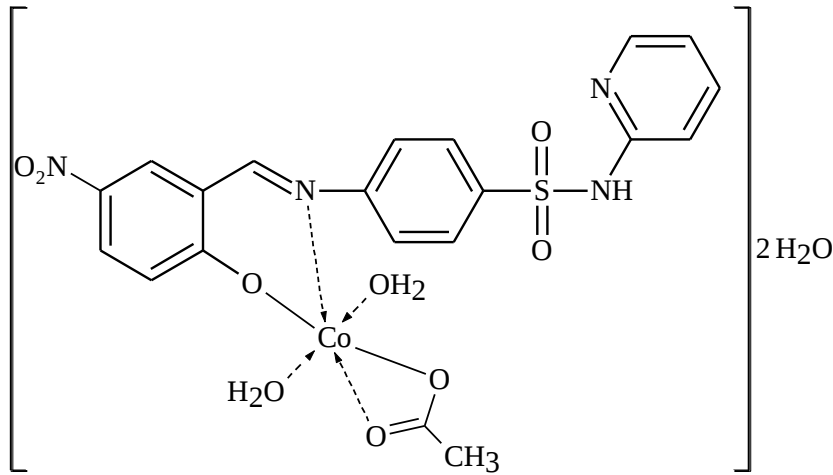
0,008 mol (1,993 gr) Sülfapiridin 78 °C' de 100 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml mutlak etanolde çözülmüş 0,008 mol (1,336 gr) 5-Nitro salisilaldehit damla damla ilave edildi. Reaksiyona p-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde 78 °C' de 6 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda madde çöktü. Süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 89; 2.83 g; C₁₈H₁₄N₄O₅S; 398.39 gr/mol; Renk: Açık sarı)



Şekil 3.3.2.1. L²H ligandının oluşum reaksiyonu

3.3.2.1. Co-L² Kompleksinin Sentezi

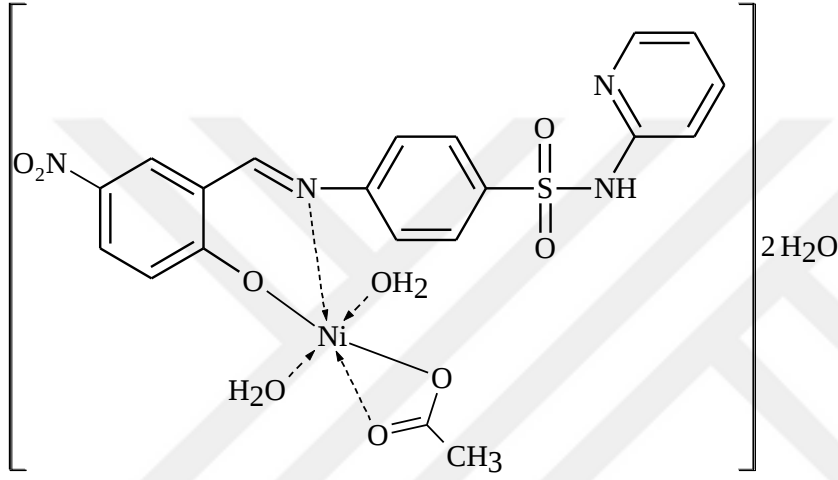
0,398 gr (0,001 mol) L²H ligandı 78 °C' de 60 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözülmüş 0,249 gr (0,001 mol) Co(AcO)₂·4H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona çözücü karışımının kaynama noktasında 8 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü, eter ve mutlak etanolle yıkandı. (Verim: % 40; 0.23 g; CoC₂₀H₂₄N₄O₁₁S; 587.42 gr/mol; Renk: Fındık Kahve)



Şekil 3.3.2.2. Co-L² kompleksinin yapısı

3.3.2.2. Ni-L² Kompleksinin Sentezi

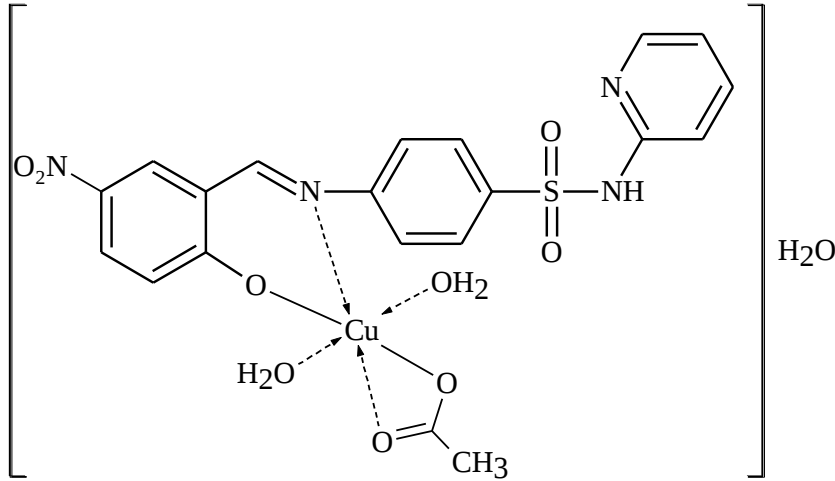
0,398 gr (0,001 mol) L²H ligandı 78 °C' de 60 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,248 gr (0,001 mol) Ni(AcO)₂.4H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona çözücü karışımının kaynama noktasında 8 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü, eter ve mutlak etanolle yıkandı. (Verim: % 53; 0.31 g; NiC₂₀H₂₄N₄O₁₁S; 587.18 gr/mol; Renk: Açık Yeşil)



Şekil 3.3.2.3. Ni-L² kompleksinin yapısı

3.3.2.3. Cu-L² Kompleksinin Sentezi

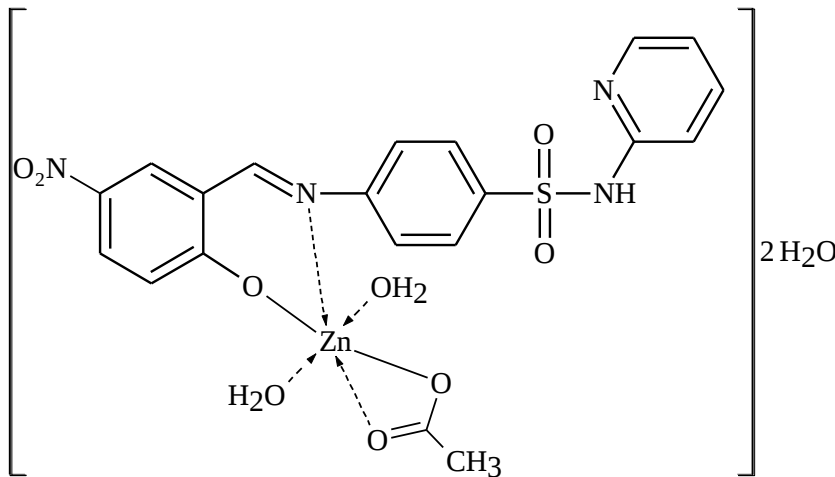
0,398 gr (0,001 mol) L²H ligandı 78 °C' de 60 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,198 gr (0,001 mol) Cu(AcO)₂.H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona çözücü karışımının kaynama noktasında 8 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü, eter ve mutlak etanolle yıkandı. (Verim: % 49; 0.28 g; CuC₂₀H₂₂N₄O₁₀S; 574.02 gr/mol; Renk: Açık yeşil)



Şekil 3.3.2.4. Cu-L² kompleksinin yapısı

3.3.2.4. Zn-L² Kompleksinin Sentezi

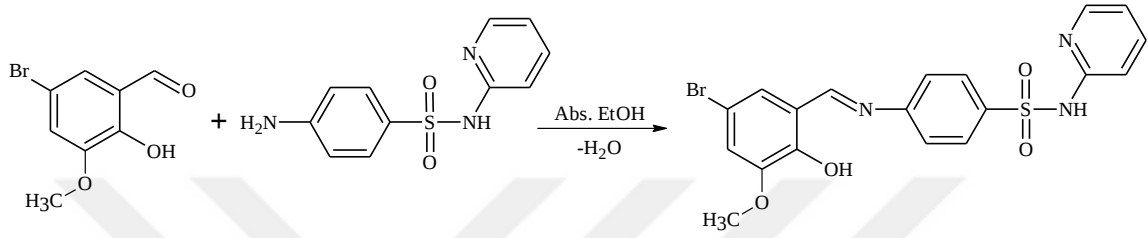
0,398 gr (0,001 mol) L²H ligandı 78 °C' de 60 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,219 gr (0,001 mol) Zn(AcO)₂.2H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona çözücü karışımının kaynama noktasında 8 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü, eter ve mutlak etanolle yıkandı. (Verim: % 42; 0.25 g; ZnC₂₀H₂₄N₄O₁₁S; 593.89 gr/mol; Renk: Sarı)



Şekil 3.3.2.5. Zn-L² kompleksinin yapısı

3.3.3. L³H Ligandının Sentezi

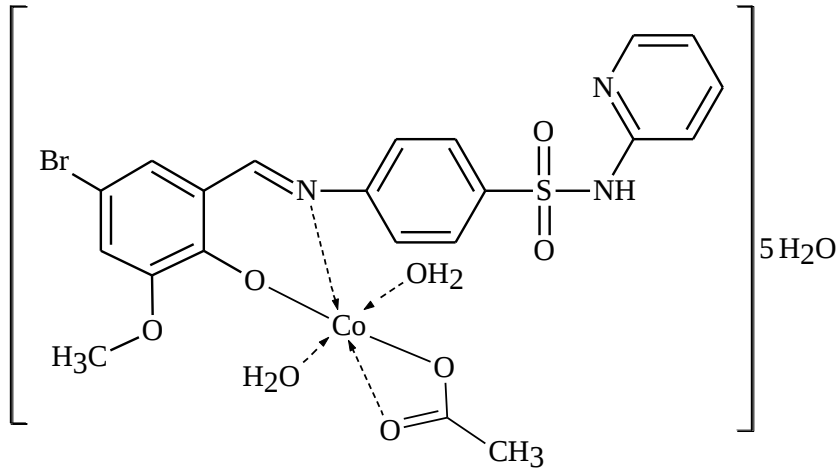
0,008 mol (1,993 gr) Sülfapiridin 78 °C' de 100 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml mutlak etanolde çözülmüş 0,008 mol (1,848 gr) 5-Brom-3-metoksi salisilaldehit damla damla ilave edildi. Reaksiyona p-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde 78 °C' de 6 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda madde çöktü. Süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 96; 3.55 g; C₁₉H₁₆BrN₃O₄S; 462.31 gr/mol; Renk: Turuncu)



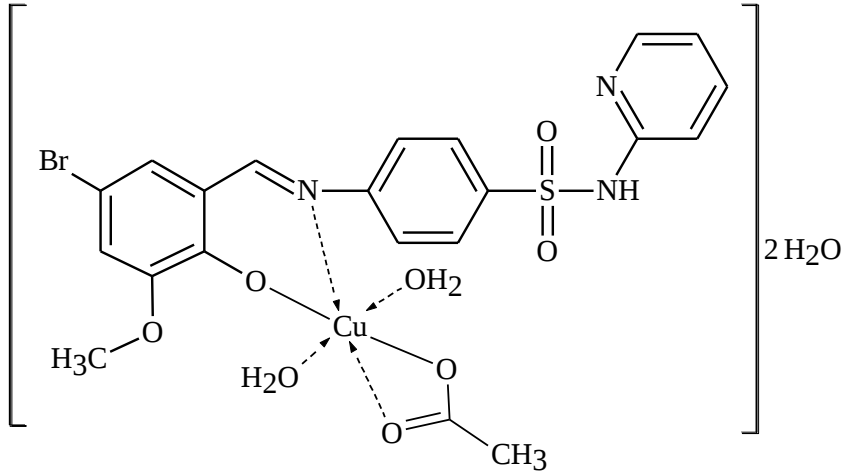
Şekil 3.3.3.1. L³H ligandının oluşum reaksiyonu

3.3.3.1. Co-L³ Kompleksinin Sentezi

0,462 gr (0,001 mol) L³H ligandı 78 °C' de 60 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,249 gr (0,001 mol) Co(AcO)₂·4H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona çözücü karışımının kaynama noktasında 8 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü, eter ve mutlak etanolle yıkandı. (Verim: % 26; 0.18 g; CoC₂₁H₃₂BrN₃O₁₃S; 705.39 gr/mol; Renk: Fındık Kahve)



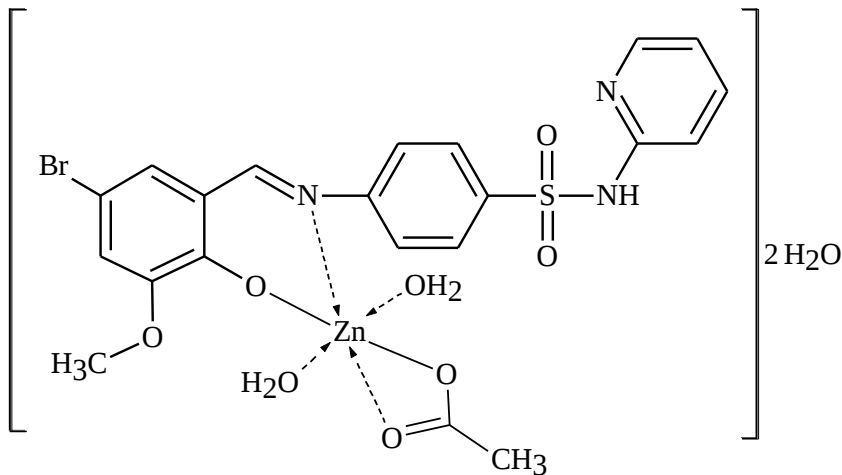
Şekil 3.3.3.2. Co-L³ kompleksinin yapısı



Şekil 3.3.3.4. Cu-L³ kompleksinin yapısı

3.3.3.4. Zn-L³ Kompleksinin Sentezi

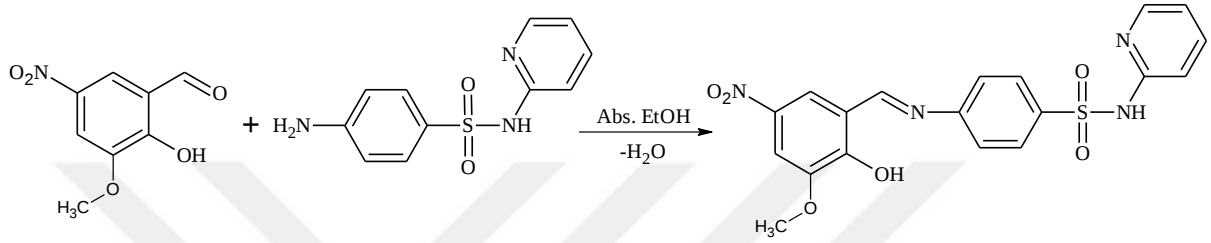
0,462 gr (0,001 mol) L³H ligandı 78 °C' de 60 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,219 gr (0,001 mol) Zn(AcO)₂.2H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona çözücü karışımının kaynama noktasında 8 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü, eter ve mutlak etanolle yıkandı. (Verim: % 35; 0.23; ZnC₂₁H₂₆BrN₃O₁₀S; 657.82 gr/mol; Renk: Sarı)



Şekil 3.3.3.5. Zn-L³ kompleksinin yapısı

3.3.4. L⁴H Ligandının Sentezi

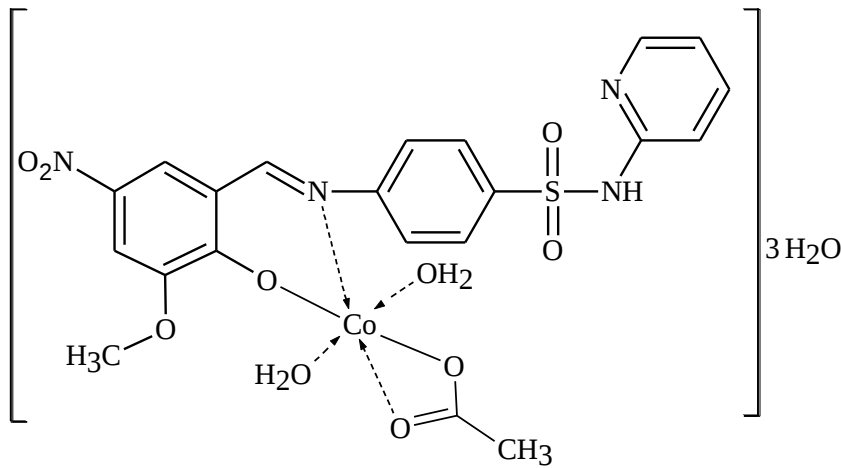
0,008 mol (1,993 gr) Sülfapiridin 78 °C' de 100 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml mutlak etanolde çözülmüş 0,008 mol (1,336 gr) 5-Nitro-3-metoksi salisilaldehit damla damla ilave edildi. Reaksiyona p-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde 78 °C' de 6 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda madde çöktü. Süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 92; 3.15 g; C₁₉H₁₆N₄O₆S; 428.42 gr/mol; Renk: Kiremit Kırmızı)



Şekil 3.3.4.1. L⁴H ligandının oluşum reaksiyonu

3.3.4.1. Co-L⁴ Kompleksinin Sentezi

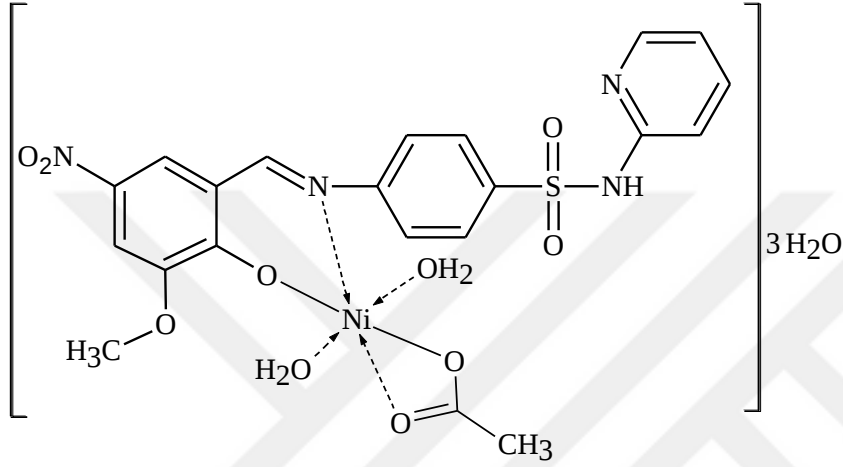
0,428 gr (0,001 mol) L⁴H ligandı 78 °C' de 60 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözülmüş 0,249 gr (0,001 mol) Co(AcO)₂·4H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona çözücü karışımının kaynama noktasında 8 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü, eter ve mutlak etanolle yıkandı. (Verim: % 36; 0.23 g; CoC₂₁H₂₈N₄O₁₃S; 635.46 gr/mol; Renk: Fındık Kahve)



Şekil 3.3.4.2. Co-L⁴ kompleksinin yapısı

3.3.4.2. Ni-L⁴ Kompleksinin Sentezi

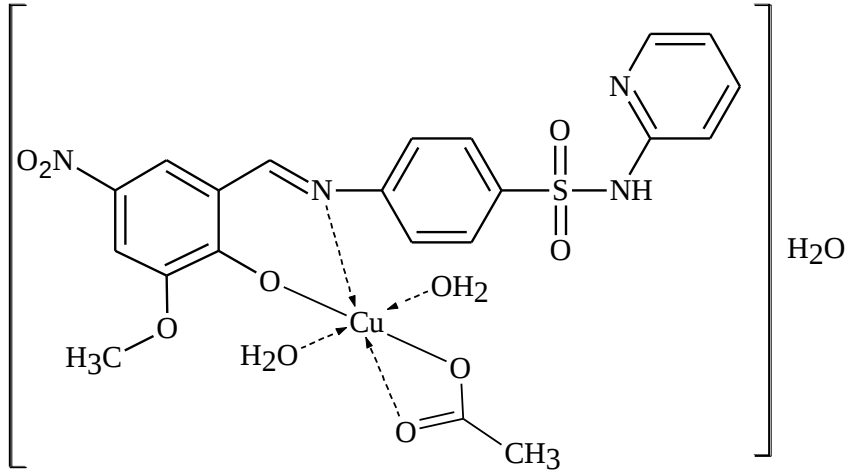
0,428 gr (0,001 mol) L⁴H ligandı 78 °C' de 60 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,248 gr (0,001 mol) Ni(AcO)₂.4H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona çözücü karışımının kaynama noktasında 8 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü, eter ve mutlak etanolle yıkandı. (Verim: % 54; 0.34 g; NiC₂₁H₂₈N₄O₁₃S; 635.22 gr/mol; Renk: Koyu Açık Yeşil)



Şekil 3.3.4.3. Ni-L⁴ kompleksinin yapısı

3.3.4.3. Cu-L⁴ Kompleksinin Sentezi

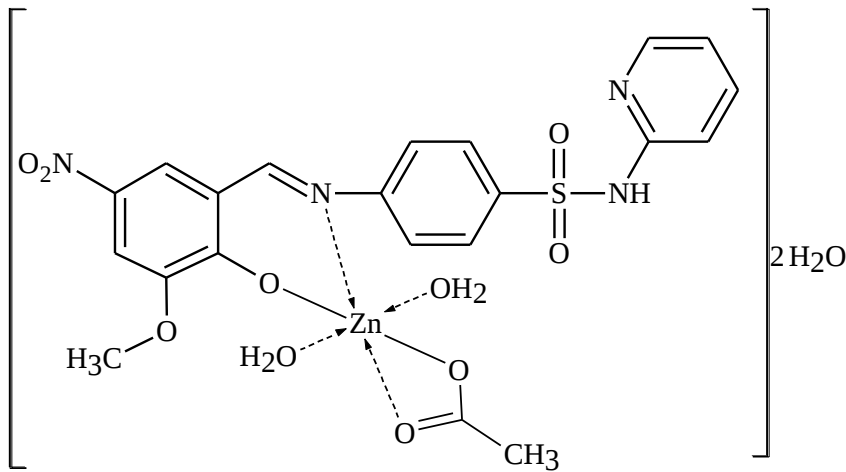
0,428 gr (0,001 mol) L⁴H ligandı 78 °C' de 60 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,198 gr (0,001 mol) Cu(AcO)₂.H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona çözücü karışımının kaynama noktasında 8 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü, eter ve mutlak etanolle yıkandı. (Verim: % 62; 0.37 g; CuC₂₁H₂₄N₄O₁₁S; 604.05 gr/mol; Renk: Açık Yeşil)



Şekil 3.3.4.4. Cu-L⁴ kompleksinin yapısı

3.3.4.4. Zn-L⁴ Kompleksinin Sentezi

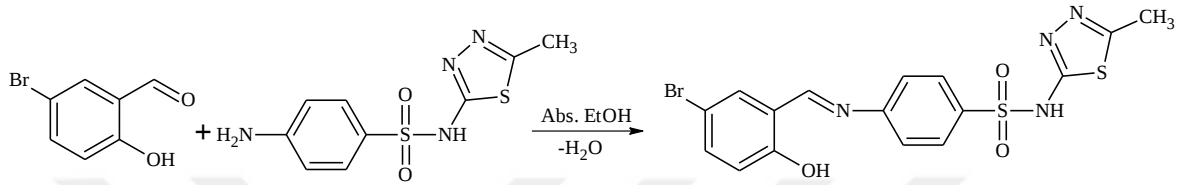
0,428 gr (0,001 mol) L⁴H ligandı 78 °C' de 60 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,219 gr (0,001 mol) Zn(AcO)₂.2H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona çözücü karışımının kaynama noktasında 8 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü, eter ve mutlak etanolle yıkandı. (Verim: % 52; 0.32 g; ZnC₂₁H₂₆N₄O₁₂S; 623.92 gr/mol; Renk: Sarı)



Şekil 3.3.4.5. Zn-L⁴ kompleksinin yapısı

3.3.5. L⁵H Ligandının Sentezi

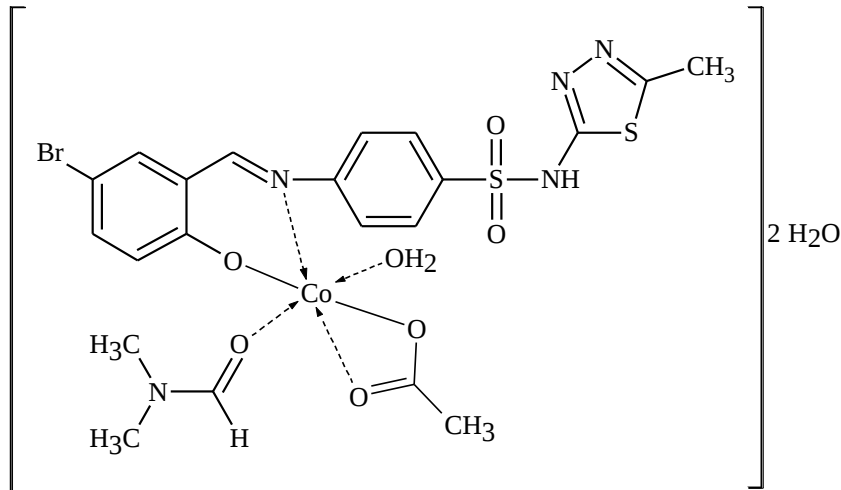
0,008 mol (2,160 gr) Sülfametizol 75 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml mutlak etanolde çözülmüş 0,008 mol (1,608 gr) 5-Brom salisilaldehit damla damla ilave edildi. Reaksiyona p-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde 6 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda madde çöktü. Süzüldü ve etanolla yıkandı. (Verim: % 90; 3.26 g; C₁₆H₁₃BrN₄O₃S₂; 453.33 gr/mol; Renk: Turuncu)



Şekil 3.3.5.1. L⁵H ligandının oluşum reaksiyonu

3.3.5.1. Co-L⁵ Kompleksinin Sentezi

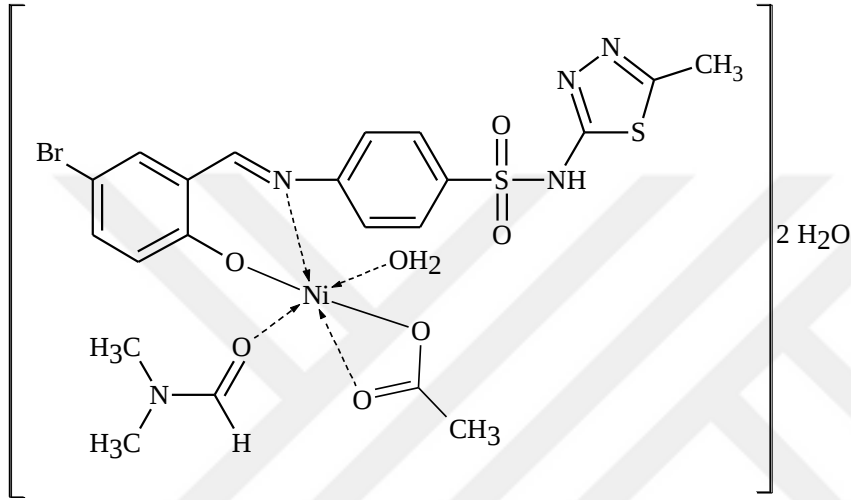
0,452 gr (0,001 mol) L⁵H ligandı 1,5 ml dimetilformamit çözücüsünde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,248 gr (0,001 mol) Co(AcO)₂·4H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona 1 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü ve etanolla yıkandı. (Verim: % 69; 0.48 g; CoC₂₁H₂₈BrN₅O₉S₂; 697.44 gr/mol; Renk: Fındık Kahve)



Şekil 3.3.5.2. Co-L⁵ kompleksinin yapısı

3.3.5.2. Ni-L⁵ Kompleksinin Sentezi

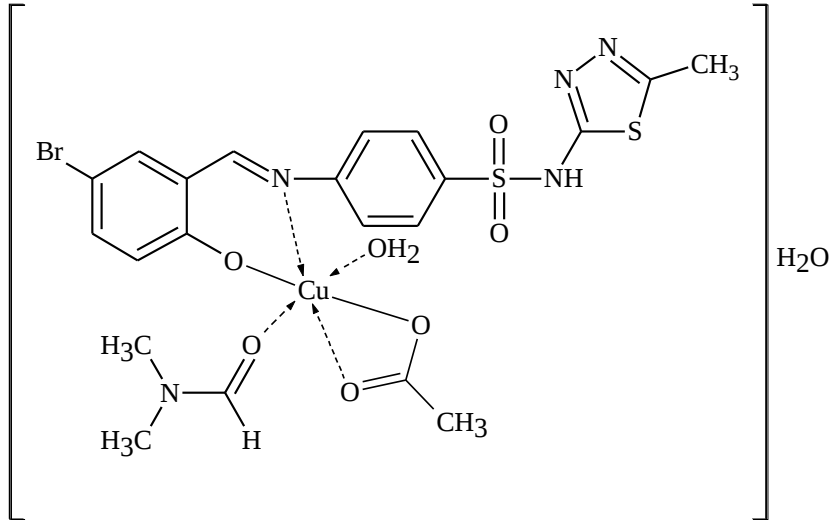
0,452 gr (0,001 mol) L⁵H ligandı 1,5 ml dimetilformamit çözücüsünde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,248 gr (0,001 mol) Ni(AcO)₂.4H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona 1 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 80; 0.55 g; NiC₂₁H₂₈BrN₅O₉S₂; 697.20 gr/mol; Renk: Açık Yeşil)



Şekil 3.3.5.3. Ni-L⁵ kompleksinin yapısı

3.3.5.3. Cu-L⁵ Kompleksinin Sentezi

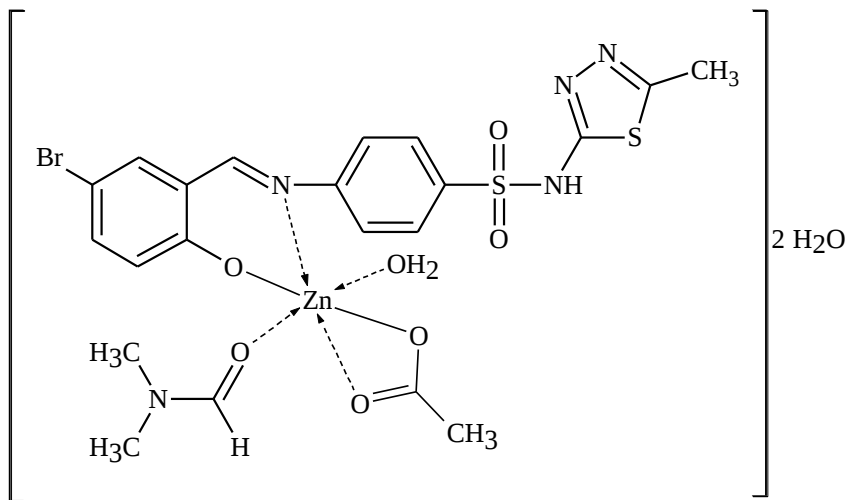
0,452 gr (0,001 mol) L⁵H ligandı 1,5 ml dimetilformamit çözücüsünde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,198 gr (0,001 mol) Cu(AcO)₂.H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona 1 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 77; 0.52 g; CuC₂₁H₂₆BrN₅O₈S₂; 684.03 gr/mol; Renk: Açık Yeşil)



Şekil 3.3.5.4. Cu-L⁵ kompleksinin yapısı

3.3.5.4. Zn-L⁵ Kompleksinin Sentezi

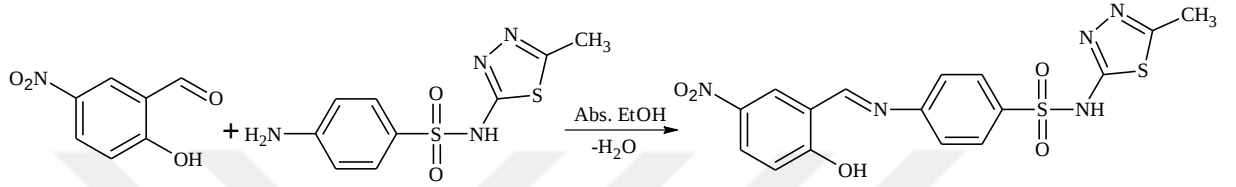
0,452 gr (0,001 mol) L⁵H ligandı 1,5 ml dimetilformamit çözücüsünde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,219 gr (0,001 mol) Zn(AcO)₂·2H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona 1 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 74; 0.52 g; ZnC₂₁H₂₈BrN₅O₉S₂; 703.92 gr/mol; Renk: Sarı)



Şekil 3.3.5.5. Zn-L⁵ kompleksinin yapısı

3.3.6. L⁶H Ligandının Sentezi

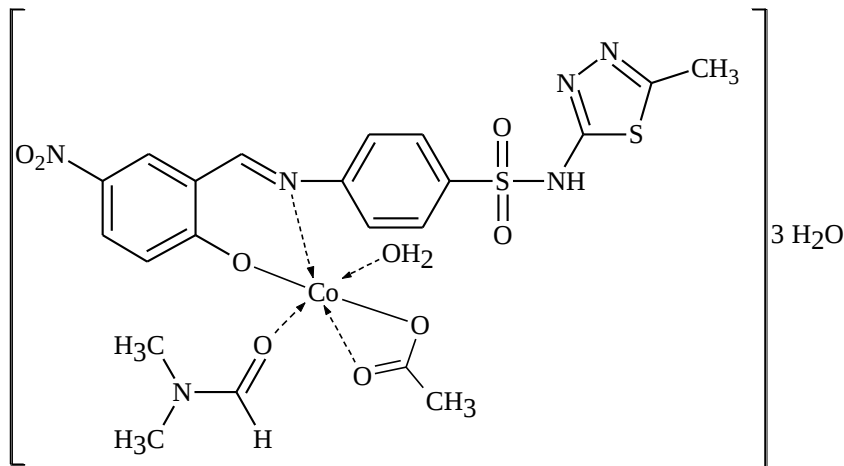
0,008 mol (2,160 gr) Sülfametizol 75 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml mutlak etanolde çözülmüş 0,008 mol (1,336 gr) 5-Nitro salisilaldehit damla damla ilave edildi. Reaksiyona p-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde 6 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda madde çöktü. Süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 91; 3.05 g; C₁₆H₁₃N₅O₅S₂; 419.43 gr/mol; Renk: Sarı)



Şekil 3.3.6.1. L⁶H ligandının oluşum reaksiyonu

3.3.6.1. Co-L⁶ Kompleksinin Sentezi

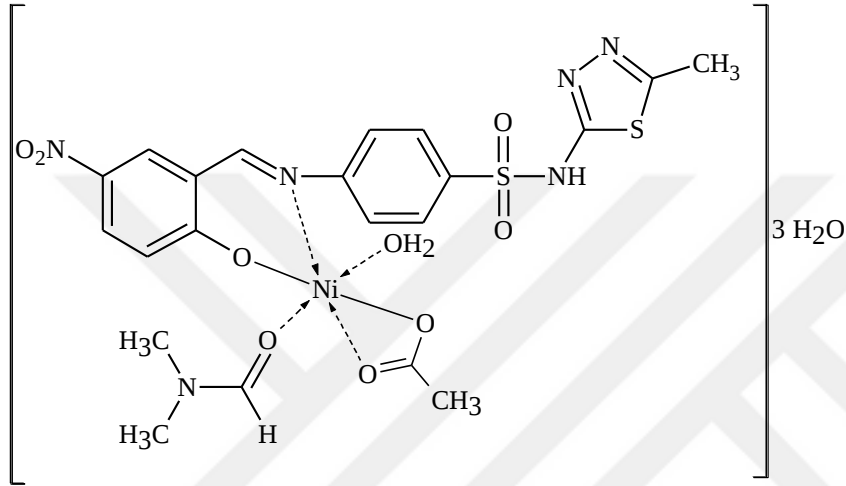
0,418 gr (0,001 mol) L⁶H ligandı 1,5 ml dimetilformamit çözücüsünde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,248 gr (0,001 mol) Co(AcO)₂·4H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona 1 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 76; 0.52 g; CoC₂₁H₃₀N₆O₁₂S₂; 681.56 gr/mol; Renk: Fındık Kahve)



Şekil 3.3.6.2. Co-L⁶ kompleksinin yapısı

3.3.6.2. Ni-L⁶ Kompleksinin Sentezi

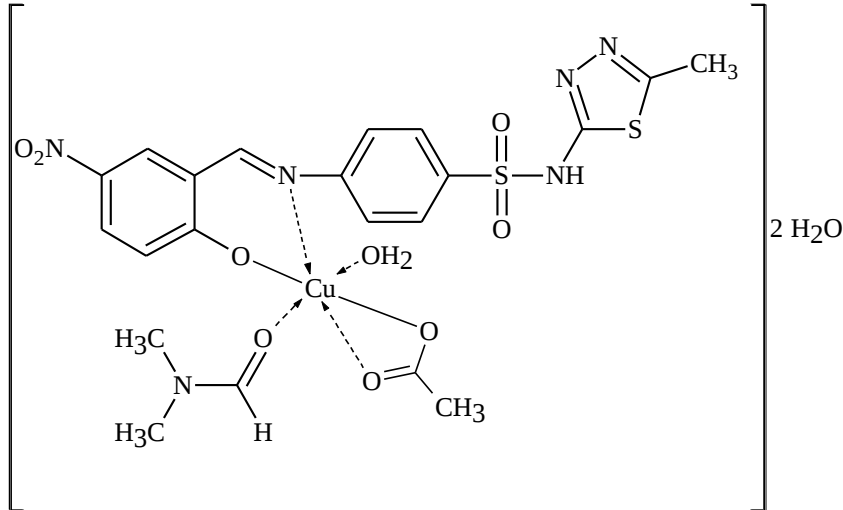
0,418 gr (0,001 mol) L⁶H ligandı 1,5 ml dimetilformamit çözücüsünde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,248 gr (0,001 mol) Ni(AcO)₂.4H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona 1 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 79; 0.53 g; NiC₂₁H₃₀N₆O₁₂S₂; 681.30 gr/mol; Renk: Açık Yeşil)



Şekil 3.3.6.3. Ni-L⁶ kompleksinin yapısı

3.3.6.3. Cu-L⁶ Kompleksinin Sentezi

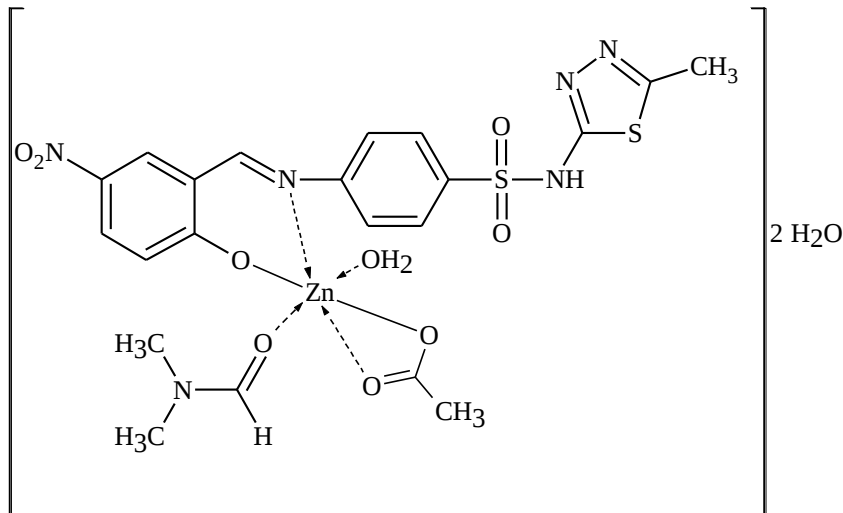
0,418 gr (0,001 mol) L⁶H ligandı 1,5 ml dimetilformamit çözücüsünde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,198 gr (0,001 mol) Cu(AcO)₂.H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona 1 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 79; 0.53 g; CuC₂₁H₂₈N₆O₁₁S₂; 668.15 gr/mol; Renk: Açık Yeşil)



Şekil 3.3.6.4. Cu-L⁶ kompleksinin yapısı

3.3.6.4. Zn-L⁶ Kompleksinin Sentezi

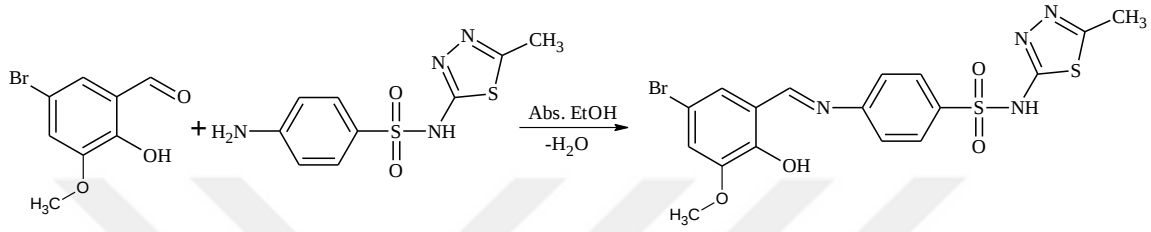
0,418 gr (0,001 mol) L⁶H ligandı 1,5 ml dimetilformamit çözücüsünde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,219 gr (0,001 mol) Zn(AcO)₂·2H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona 1 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 73; 0.49 g; ZnC₂₁H₂₈N₆O₁₁S₂; 670.02 gr/mol; Renk: Sarı)



Şekil 3.3.6.5. Zn-L⁶ kompleksinin yapısı

3.3.7. L⁷H Ligandının Sentezi

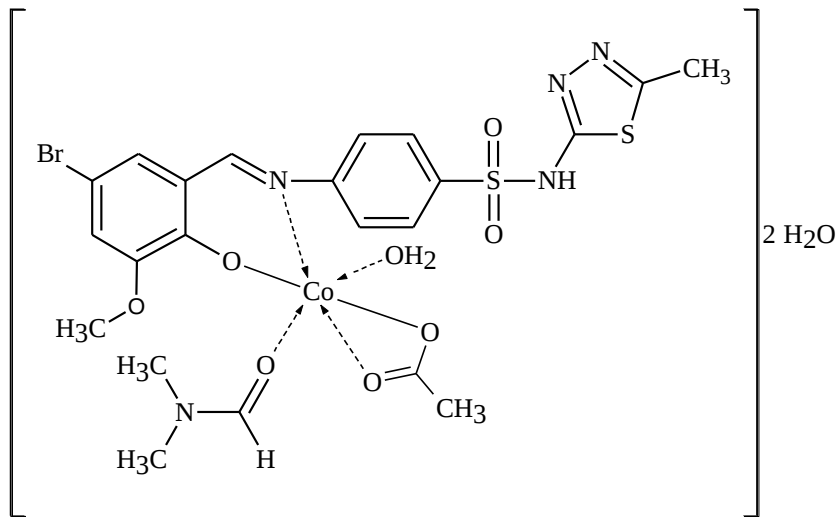
0,008 mol (2,160 gr) Sülfametizol 75 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml mutlak etanolde çözülmüş 0,008 mol (1,848 gr) 5-Brom-3-metoksi salisilaldehit damla damla ilave edildi. Reaksiyona p-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde 6 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda madde çöktü. Süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 92; 3.55 g; C₁₇H₁₅BrN₄O₄S₂; 483.35 gr/mol; Renk: Vişne)



Şekil 3.3.7.1. L⁷H ligandının oluşum reaksiyonu

3.3.7.1. Co-L⁷ Kompleksinin Sentezi

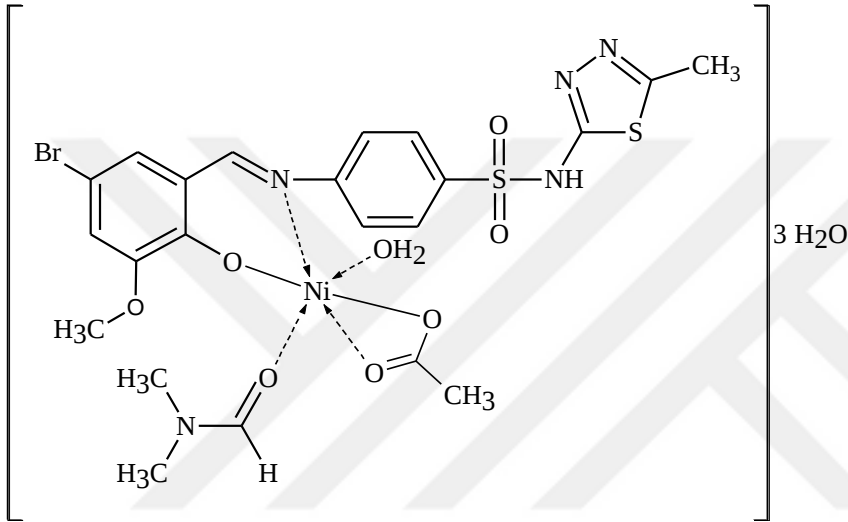
0,482 gr (0,001 mol) L⁷H ligandı 1,5 ml dimetilformamit çözücüsünde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,248 gr (0,001 mol) Co(AcO)₂·4H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona 1 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 75; 0.54 g; CoC₂₂H₃₀BrN₅O₁₀S₂; 727.47 gr/mol; Renk: Fındık Kahve)



Şekil 3.3.7.2. Co-L⁷ kompleksinin yapısı

3.3.7.2. Ni-L⁷ Kompleksinin Sentezi

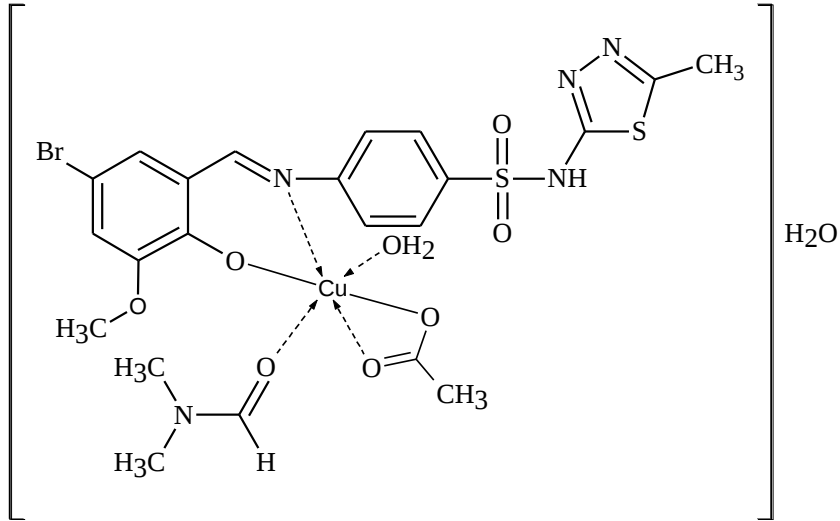
0,482 gr (0,001 mol) L⁷H ligandı 1,5 ml dimetilformamit çözücüsünde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,248 gr (0,001 mol) Ni(AcO)₂.4H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona 1 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 71; 0.53 g; NiC₂₂H₃₂BrN₅O₁₁S₂; 745.24 gr/mol; Renk: Açık Yeşil)



Şekil 3.3.7.3. Ni-L⁷ kompleksinin yapısı

3.3.7.3. Cu-L⁷ Kompleksinin Sentezi

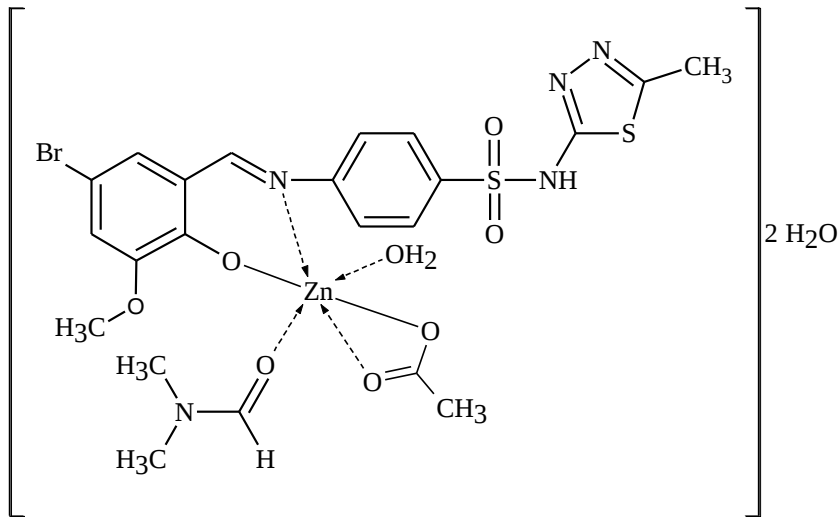
0,482 gr (0,001 mol) L⁷H ligandı 1,5 ml dimetilformamit çözücüsünde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,198 gr (0,001 mol) Cu(AcO)₂.H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona 1 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 73; 0.52 g; CuC₂₂H₂₈BrN₅O₉S₂; 714.06 gr/mol; Renk: Açık Yeşil)



Şekil 3.3.7.4. Cu-L⁷ kompleksinin yapısı

3.3.7.4. Zn-L⁷ Kompleksinin Sentezi

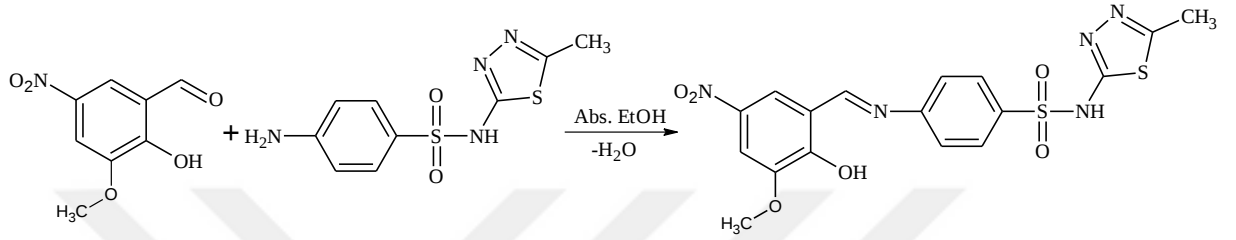
0,482 gr (0,001 mol) L⁷H ligandı 1,5 ml dimetilformamit çözücüsünde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,219 gr (0,001 mol) Zn(AcO)₂·2H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona 1 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 69; 0.50 g; ZnC₂₂H₃₀BrN₅O₁₀S₂; 733.94 gr/mol; Renk: Sarı)



Şekil 3.3.7.5. Zn-L⁷ kompleksinin yapısı

3.3.8. L⁸H Ligandının Sentezi

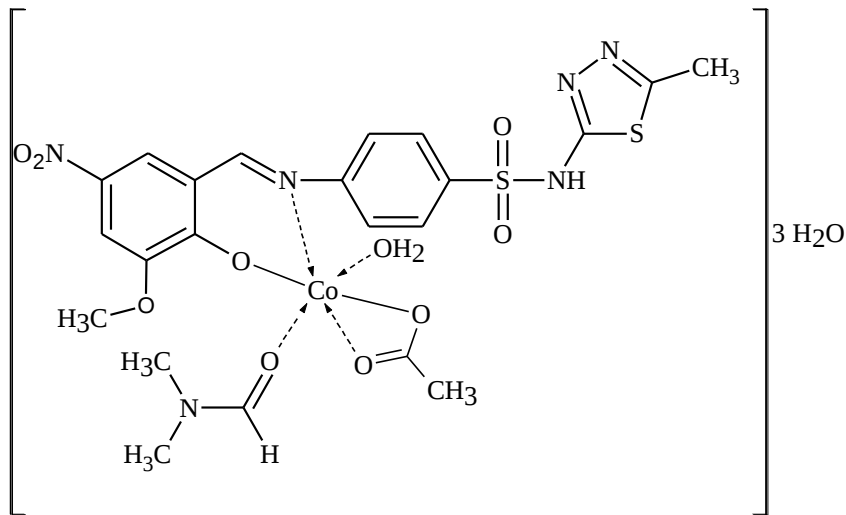
0,008 mol (2,160 gr) Sülfametizol 75 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 10 ml mutlak etanolde çözülmüş 0,008 mol (1,570 gr) 5-Nitro-3-metoksi salisilaldehit damla damla ilave edildi. Reaksiyona p-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde 6 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda madde çöktü. Süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 89; 3.20 g; C₁₇H₁₅N₅O₆S₂; 449.46 gr/mol; Renk: Kiremit Turuncu)



Şekil 3.3.8.1. L⁸H ligandının oluşum reaksiyonu

3.3.8.1. Co-L⁸ Kompleksinin Sentezi

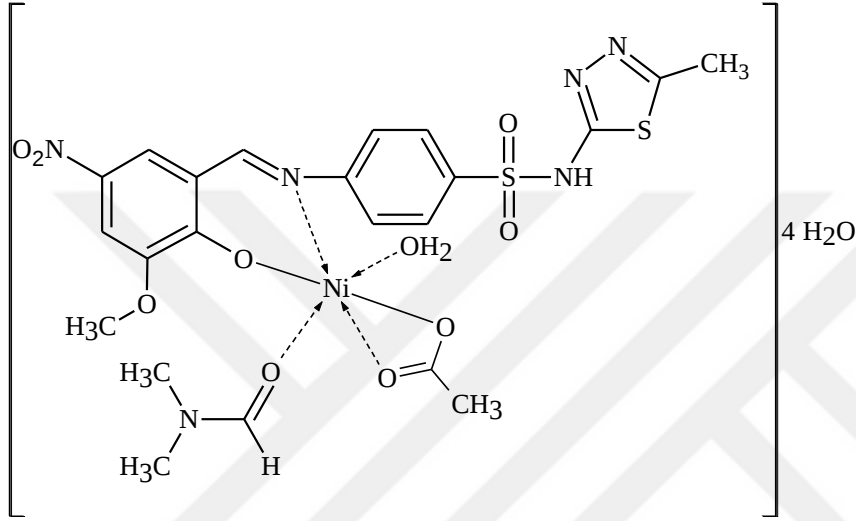
0,448 gr (0,001 mol) L⁸H ligandı 1,5 ml dimetilformamit çözücüsünde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,248 gr (0,001 mol) Co(AcO)₂·4H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona 1 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 71; 0.50 g; CoC₂₂H₃₂N₆O₁₃S₂; 711.58 gr/mol; Renk: Koyu Fındık Kahve)



Şekil 3.3.8.2. Co-L⁸ kompleksinin yapısı

3.3.8.2. Ni-L⁸ Kompleksinin Sentezi

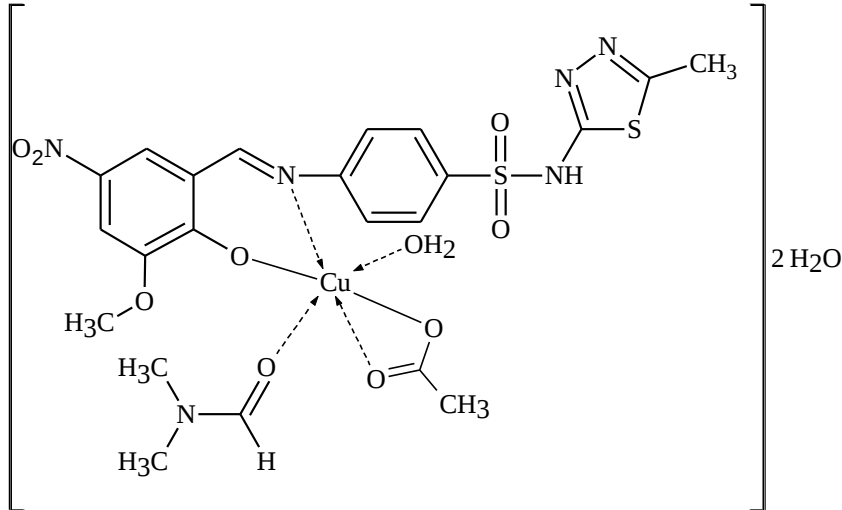
0,448 gr (0,001 mol) L⁸H ligandı 1,5 ml dimetilformamit çözücüsünde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,248 gr (0,001 mol) Ni(AcO)₂.4H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona 1 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 69; 0.50 g; NiC₂₂H₃₄N₆O₁₄S₂; 729.36 gr/mol; Renk: Yeşil



Şekil 3.3.8.3. Ni-L⁸ kompleksinin yapısı

3.3.8.3. Cu-L⁸ Kompleksinin Sentezi

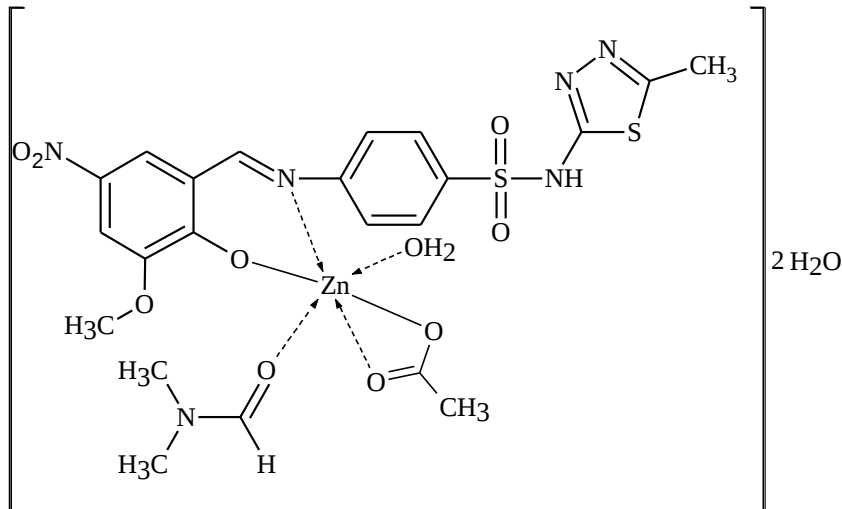
0,448 gr (0,001 mol) L⁸H ligandı 1,5 ml dimetilformamit çözücüsünde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,198 gr (0,001 mol) Cu(AcO)₂.H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona 1 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 80; 0.56 g; CuC₂₂H₃₀N₆O₁₂S₂; 698.19 gr/mol; Renk: Koyu Yeşil)



Şekil 3.3.8.4. Cu-L⁸ kompleksinin yapısı

3.3.8.4. Zn-L⁸ Kompleksinin Sentezi

0,448 gr (0,001 mol) L⁸H ligandı 1,5 ml dimetilformamit çözücüsünde çözüldü. Üzerine 10 ml metanolde çözünmüş 0,219 gr (0,001 mol) Zn(AcO)₂·2H₂O damla damla ilave edildi. Reaksiyona 1 saat devam edildi. Oluşan madde süzüldü ve etanolle yıkandı. (Verim: % 82; 0.57 g; ZnC₂₂H₃₀N₆O₁₂S₂; 700.04 gr/mol; Renk: Sarı)

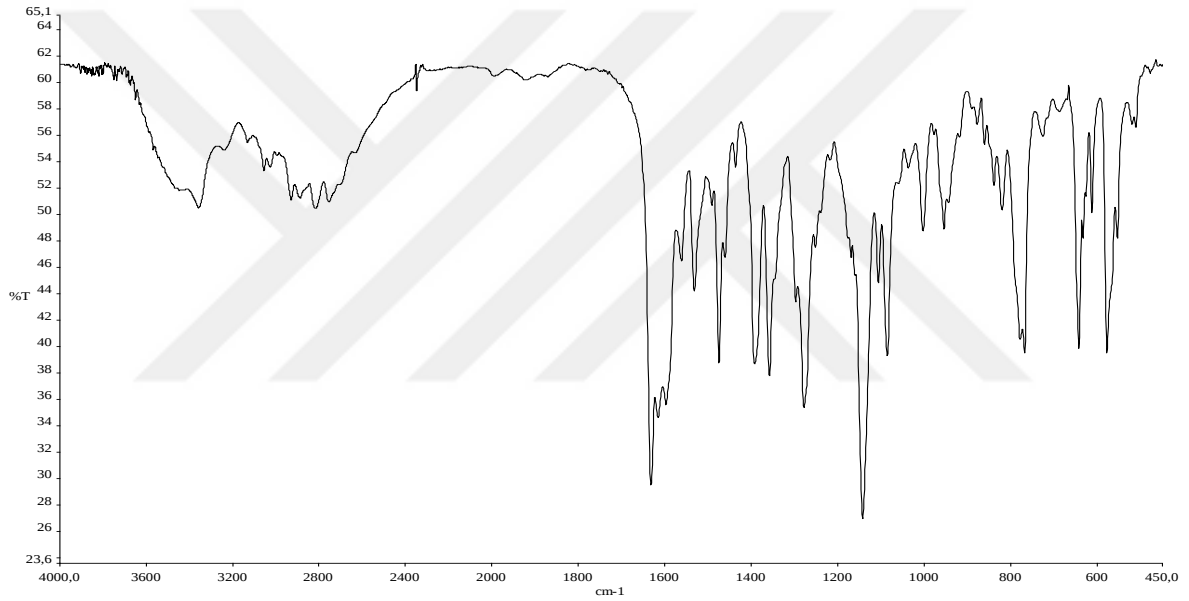


Şekil 3.3.8.5. Zn-L⁸ kompleksinin yapısı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. 4-[(E)-(5-bromo-2-hydroxybenzylidene)amino]-N-(pyridin-2-yl)benzene sulfonamide (L¹H) Ligandının ve Komplekslerinin Karakterizasyonu

L¹H ligandının IR spektrumu Şekil 4.1.1. ve değerlendirmesi Tablo 4.1.1.' de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.1.2., değerlendirmesi Tablo 4.1.2'de, ¹³C-NMR spektrumu Şekil 4.1.3 ve değerlendirmesi Tablo 4.1.3' de verilmiştir.

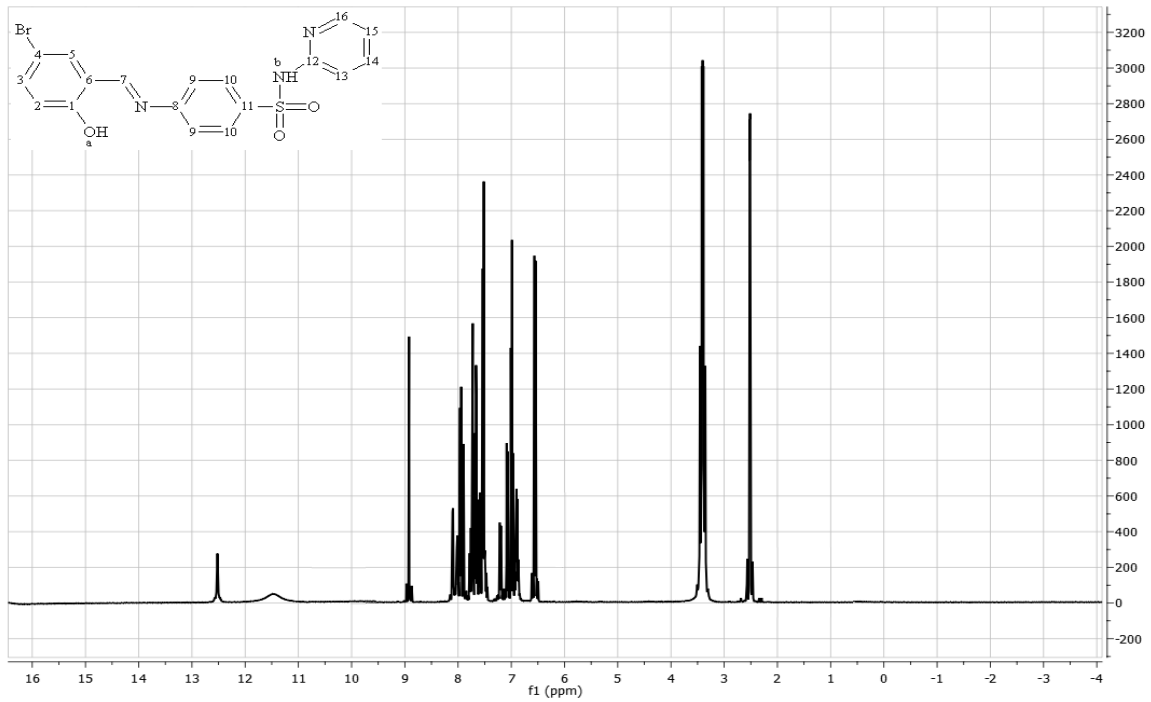


Şekil 4.1.1. L¹H' ın IR spektrumu

Tablo 4.1.1. L¹H ligandının karakteristik IR spektrum verileri

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3358	-OH gerilmesi (fenolik)
3025-3129 ve 2754-2926	-CH gerilmesi (Sırasıyla Aromatik ve Alifatik)
1615	-C=N gerilmesi
1474	-C-O (fenolik)
1358	-OH eğilmesi (fenolik)
1392	SO ₂ gerilmesi (asimetrik)
1142	SO ₂ gerilmesi (simetrik)

L¹H ligandının KBr’de alınan karakteristik IR pikleri, C=N, C-O, O-H, S=O ve (C=N)_{Ar} gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğerleri ise C=C ve C=O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve N-H ve aromatik C-H gerilme titreşimi pikleridir. L¹H ligandının IR spektrumu incelendiğinde fenolik –OH grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3358 cm⁻¹, de yayvan, azometin grubuna ait C=N gerilme titreşimi 1615 cm⁻¹, de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi zayıf pik halinde 3025-3129 cm⁻¹, de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2754-2926 cm⁻¹, de, C=C gerilme titreşimi 1631 cm⁻¹, de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1474 cm⁻¹, de görülmektedir. [Tablo 4.1.1.]. Bu bandlar L¹H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir Bu sonuçlar literatür çalışmalarında verilen değerlerle uyum içerisinde (Maurya ve Patel, 1999).

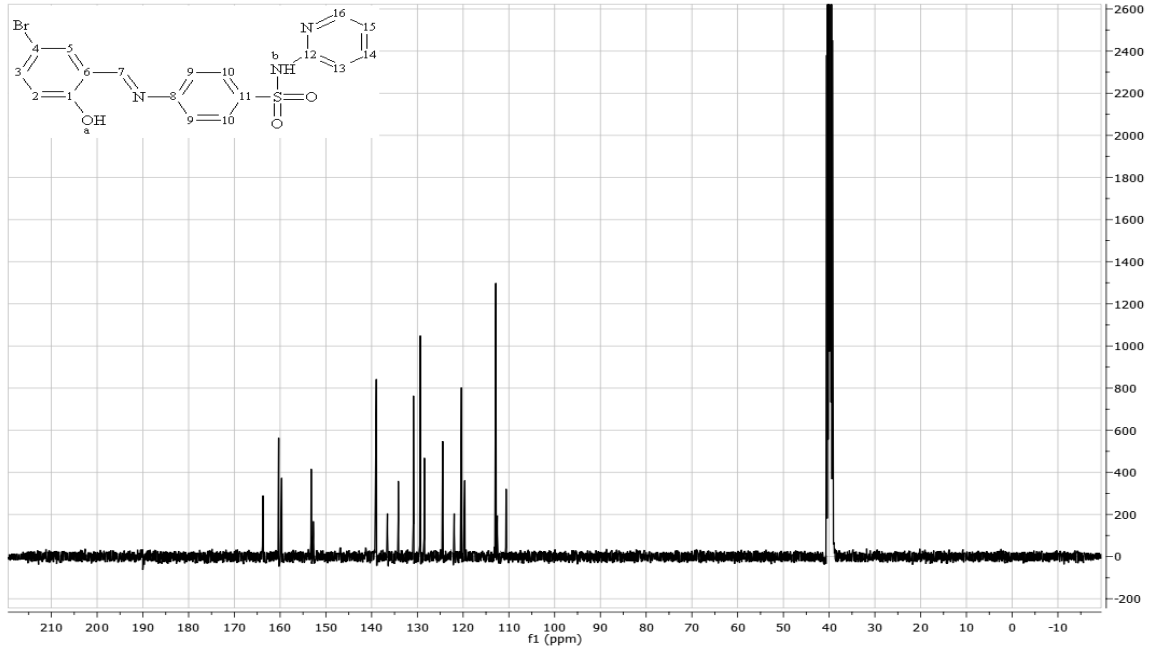


Şekil 4.1.2. L¹H’ in ¹H-NMR spektrumu

Tablo 4.1.2. L¹H ligandının karakteristik ¹H-NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü (δ)
12.52 (s, 1H)	-OH
11.46 (s, 1H)	-NH
8.92 (s, 1H)	-CH=N
8.09-6.54 (m, 11H)	Arom-H

L^1H ligandının DMSO- d_6 çözücüsünde alınan 1H -NMR spektrumunda 12.52 ppm’ de gözlenen bir protonluk singlet H_a protonuna aittir. Ayrıca 8.92 ppm’ de de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen pik de yapıda bulunan azometin (H_7) protonuna aittir. Aromatik halkaya ait protonlar ise multipler olarak 8.09-6.54 ppm’ de gözlenmiştir. Ayrıca spektrumda 11.46 ppm’ deki bir protonluk yayvan olarak gözlenen kimyasal kayma, yapıda bulunan $-SO_2$ grubuna bağlı ($-NH$) protonuna aittir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir [Tablo 4.1.2.] (Dayan vd., 2014).



Şekil 4.1.3. L^1H ’ in ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 4.1.3. L^1H ligandının karakteristik ^{13}C -NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
110.61	C_4	134.17	C_3
112.85	C_{13}	136.54	C_{14}
119.64	C_{15}	138.96	C_{11}
120.36	C_2	151.89	C_{16}
121.77	C_6	153.21	C_{12}
124.47	C_9	159.66	C_8
129.37	C_{10}	160.32	C_1
130.86	C_5	163.72	C_7

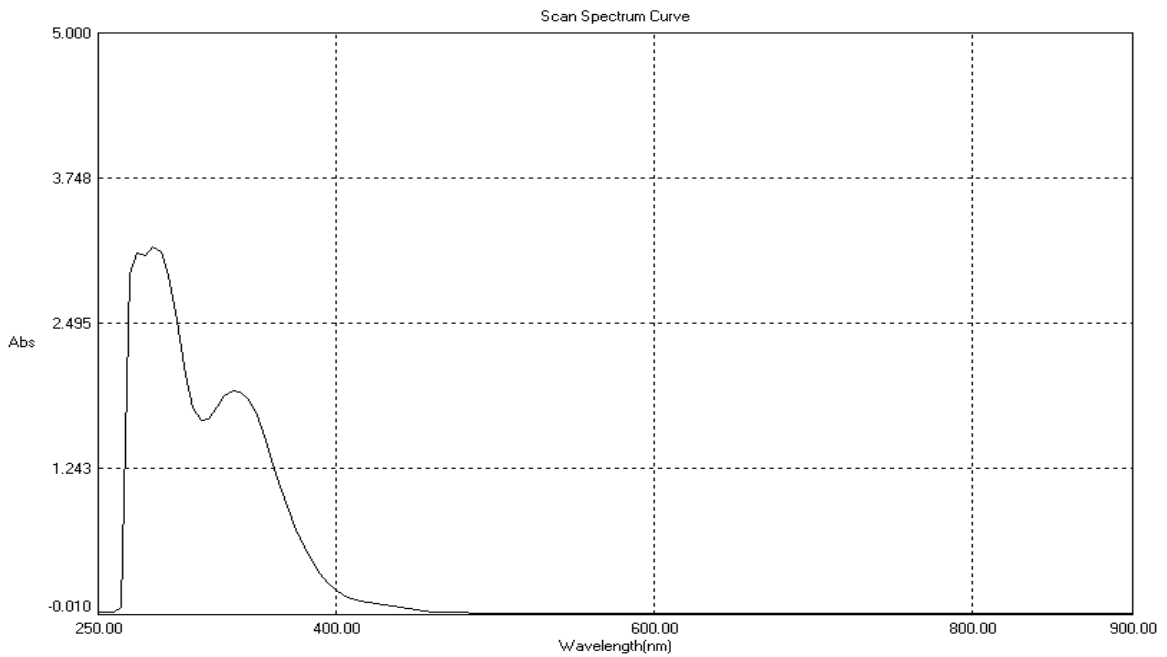
L^1H ligandının DMSO- d_6 çözücüsünde alınan ^{13}C -NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili daha detaylı bilgi vermektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda C_1 ve C_8 karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 160.32 ve 159.66 ppm’ de gözlenmiştir. 163.72 ppm’ de gözlenen rezonans azometin grubu (C_7) karbonuna aittir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 110.61-153.21 ppm’ de gözlenmiştir. Tablo 4.1.3.’de verilen pikler yapı ve literatür ile uyum içindedir (Dayan vd., 2014).

L^1H ligandının Elementel Analiz verileri Tablo 4.1.4’ de verilmiştir.

Tablo 4.1.4. L^1H ligandının Elementel Analiz verileri

Atom	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	50.01	51.55
H	3.26	3.42
N	9.72	9.93
S	7.42	7.69

L^1H ligandının UV-VIS (Elektronik Absorbsiyon) spektrumu Şekil 4.1.4’de ve değerlendirmesi Tablo 4.1.5.’de verilmiştir.

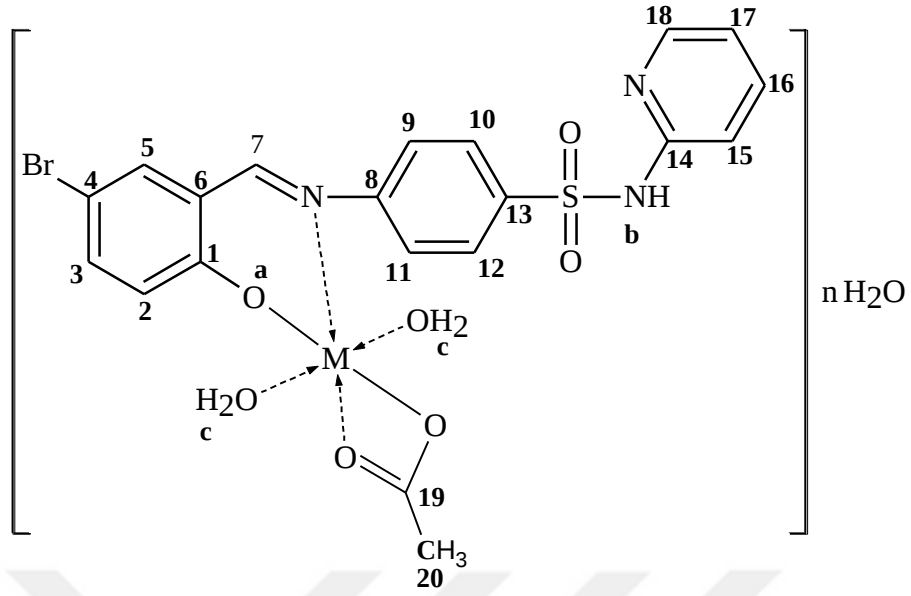


Şekil 4.1.4. L^1H ’ ın Elektronik Absorbsiyon spektrumu

Tablo 4.1.5. L¹H' ın Elektronik Absorbsiyon verileri

Elektronik Geçiş	Dalga Boyu (nm)
$\pi \rightarrow \pi^*$	285
$n \rightarrow \pi^*$	335

L¹H ligandının DMF çözeltisinde alınan UV- Vis spektrumu incelendiğinde 275-350 nm aralığında bir kısım geçişler gözlenmiştir. Bu geçişler aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan band geçişleridir. 335 nm' de gözlenen band CH=N (azometin) grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçiştir (Rsmussen vd., 1996).

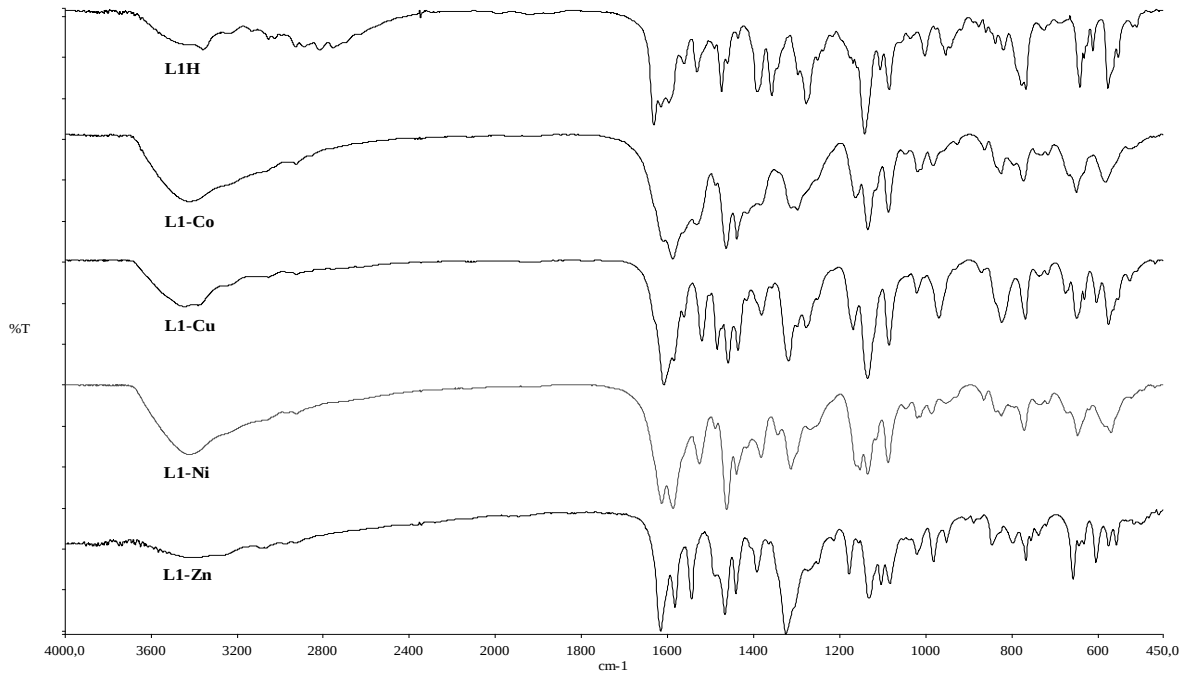


M: Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)

n: 3 (Co için), 2 (Ni ve Zn için) ve 1 (Cu için)

Şekil 4.1.5. L¹H'ın Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin gösterimi

Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu Şekil 4.1.6 ve değerlendirmesi Tablo 4.1.6' de, Zn(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.1.7., değerlendirmesi Tablo 4.1.7'de verilmiştir.

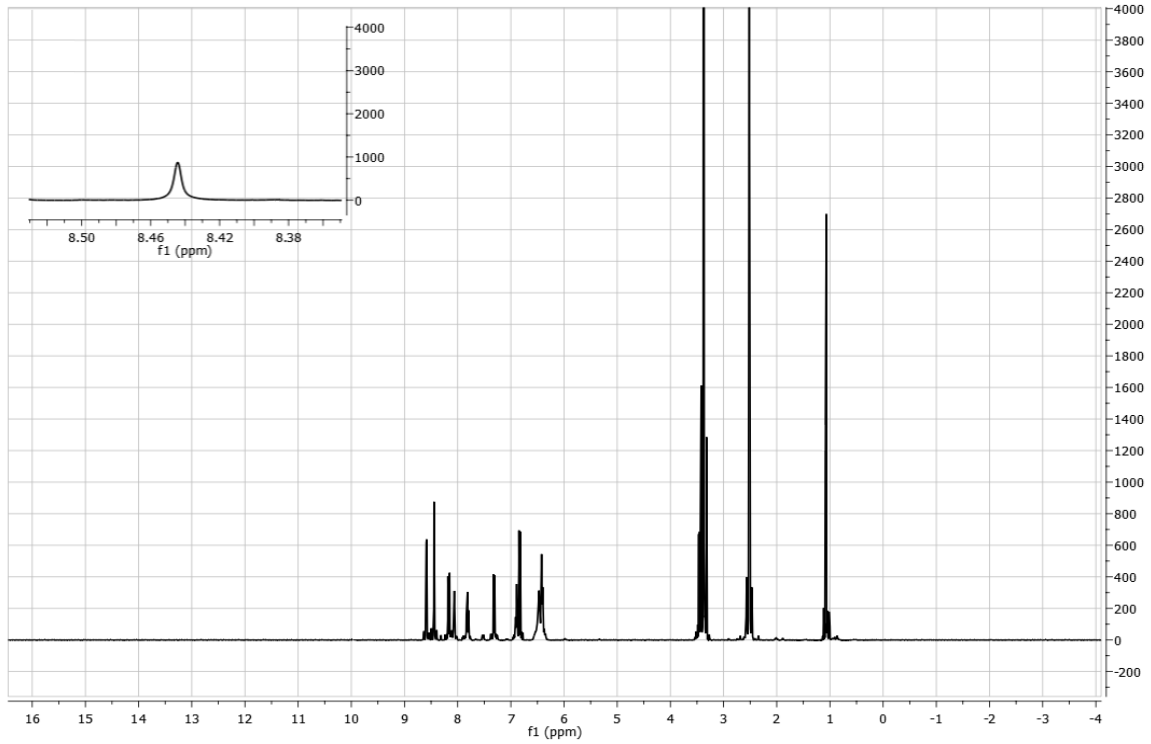


Şekil 4.1.6. Komplekslerin IR spektrumları

Tablo 4.1.6. Komplekslerin karakteristik IR spektrum verileri

L¹H	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Dalga Sayısı (cm⁻¹) / Titreşim Türü
---	1587	1587	1585	1582	-C=O (Asetat)
1615	1609	1603	1607	1605	-C=N gerilmesi
1474	1463	1462	1459	1466	-C-O (fenolik)
----	3421	3424	3448	3421	H ₂ O
1392	1380	1383	1381	1390	SO ₂ gerilmesi (asimetrik)
1142	1135	1135	1135	1132	SO ₂ gerilmesi (simetrik)

L¹H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin KBr’ de alınan IR spektrumlarında en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N gerilme titreşiminde, fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşiminde, C=N titreşimlerinde ve S=O simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Liganda 1615 cm⁻¹, de gözlenen karakteristik C=N (alifatik) gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu ile birlikte 1603-1609 cm⁻¹ e kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir (Dayan vd., 2014). Buna ek olarak liganda 1474 cm⁻¹, de gözlenen ve C-O (fenolik) gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda 8-15 cm⁻¹’e kadar kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Maurya vd., 2015). Ayrıca 1582-1587 cm⁻¹’deki aralığındaki yeni pik metale koordine olmuş asetatin ve 3421-3448 cm⁻¹ aralığındaki pikte komplekslerde metale koordine olmuş suyun varlığına işaret etmektedir (Kubas, 1992; Canpolat vd, 2014; Fellah vd, 2014).



Şekil 4.1.7. Zn(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 4.1.7. Zn(II) kompleksinin karakteristik ^1H -NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü (δ)
8.44 (s, 1H)	-CH=N
1.07 (s, 3 H)	-CH ₃ (Asetat)
8.59-6.42 (m, 11H)	Arom-H

^1H ligandının Zn(II) kompleksinin DMSO- d_6 çözücüsünde alınan ^1H -NMR spektrumunda liganda 12.52 ppm’ de gözlenen ve O-H grubuna ait olan pikin gözlenmemesi ve yine ligand da 8.92 ppm’ de de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen azometin (H_7) protonuna ait olan pikin 8.44 ppm’e kayması, ligandın metalle imin grubundaki azot atomu ve aldehit grubundaki fenolik C-O oksijeni üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir [Tablo 4.1.7.] (Huang vd., 2002; Canpolat vd, 2007; Bakırdere vd, 2012).

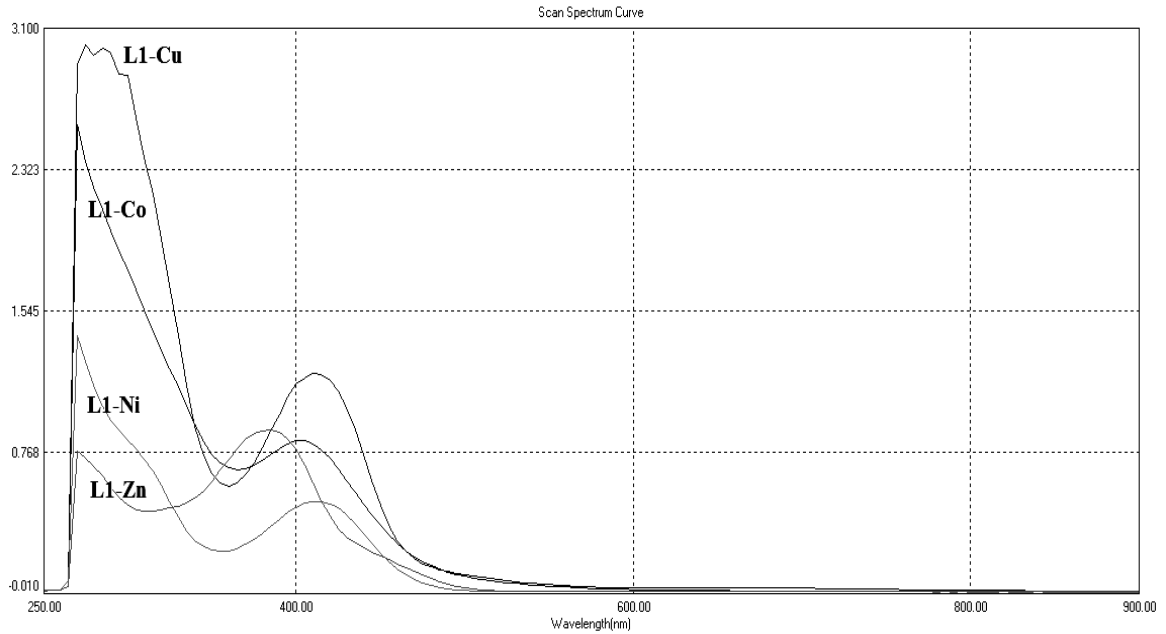
Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin Elementel Analiz verileri Tablo 4.1.8’ de; Elektronik Absorbsiyon spektrumu Şekil 4.1.8’de ve değerlendirmesi Tablo 4.1.9., Manyetik Süsseptibilite değerleri de Tablo 4.1.10’ da verilmiştir.

Tablo 4.1.8. Komplekslerin Elementel Analiz verileri

	C		H		N		S	
	H(%) [*]	B(%) ^{**}	H(%) [*]	B(%) ^{**}	H(%) [*]	B(%) ^{**}	H(%) [*]	B(%) ^{**}
Co(II) kompleksi	37.57	37.92	4.10	3.81	6.57	6.04	5.02	5.45
Ni(II) kompleksi	38.68	39.10	3.89	3.52	6.77	6.35	5.16	5.63
Cu(II) kompleksi	39.51	39.93	3.65	3.14	6.91	6.42	5.27	5.89
Zn(II) kompleksi	38.26	38.84	3.85	3.62	6.69	6.24	5.11	5.52

^{*}H%: Hesaplanan %^{**}B%: Bulunan %

L¹H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları L¹H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² tuzları ile metal:ligand oranı 1:1 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca Co⁺² yapısında 2 mol koordinasyon suyu, 3 mol kristal suyu ve 1 mol asetat iyonunun olduğu, Ni⁺² ve Zn⁺² yapısında 2 mol koordinasyon suyu, 2 mol kristal suyu ve 1 mol asetat iyonunun olduğu ve Cu⁺² yapısında 2 mol koordinasyon suyu, 1 mol kristal suyu ve 1 mol asetat iyonunun olduğu görülmektedir.

**Şekil 4.1.8.** Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon spektrumları

Tablo 4.1.9. Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon verileri

Elektronik Geçiş / Kompleks	$L^1H (\lambda_{nm})$	$L^1-Co (\lambda_{nm})$	$L^1-Ni (\lambda_{nm})$	$L^1-Cu (\lambda_{nm})$	$L^1-Zn (\lambda_{nm})$
$\pi \rightarrow \pi^*$	285	269	269	274	270
$n \rightarrow \pi^*$	335	310	313	300	325
Yük Transfer	---	365	410	410	385

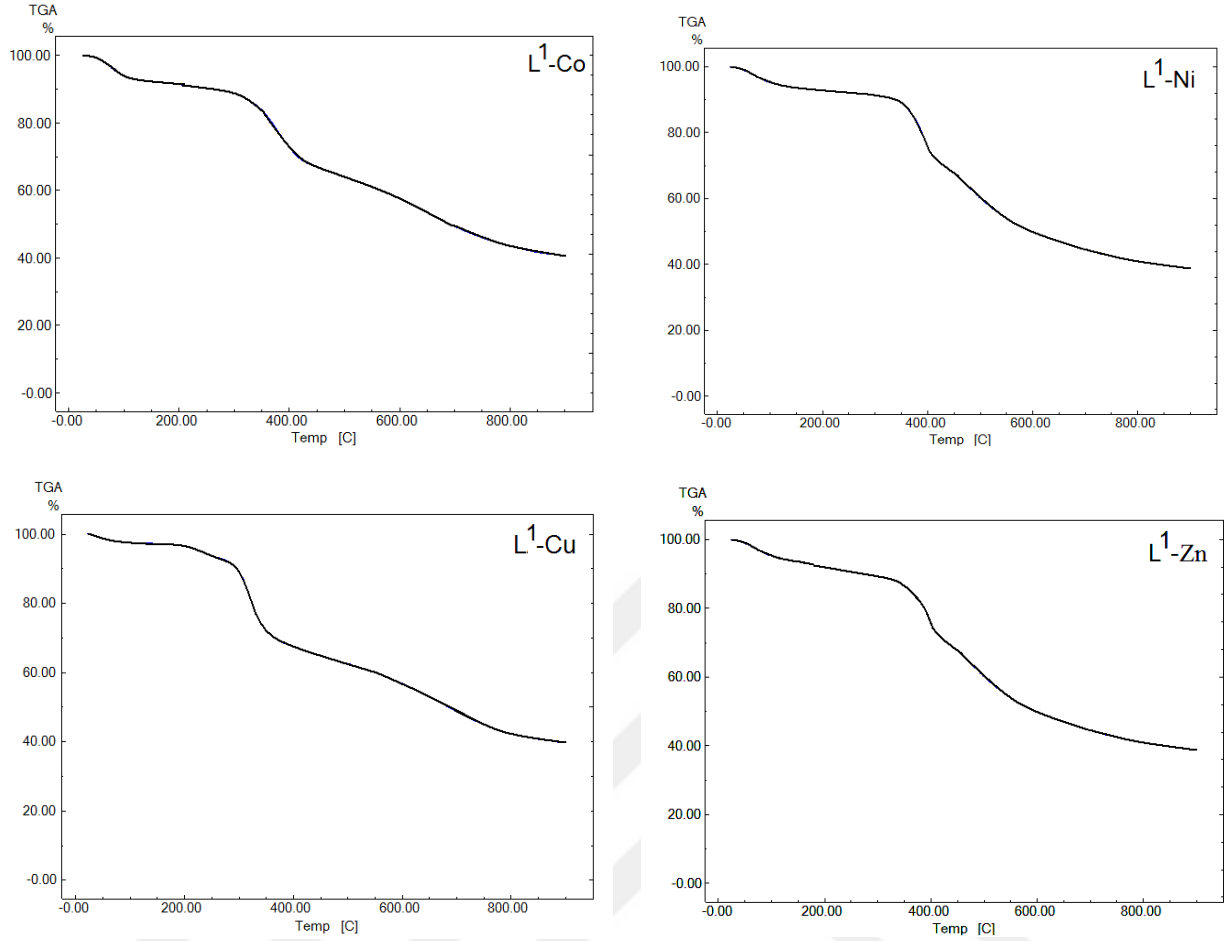
L^1H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan UV-Vis spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. Liganda 335 nm’ de gözlenen imin grubunun azot atomlarının eşleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında 300-325 nm aralığına kaymıştır. Komplekslerde 365-410 nm aralığında ortaya çıkan yeni bandlar, yük transfer geçişlerini göstermektedir (Tümer vd., 1999; Canpolat vd, 2005; Tuna vd, 2006). 500-1000 nm aralığında gözlenmesi beklenen d-d geçişleri gözlenememiştir.

Tablo 4.1.10. Komplekslerin Manyetik Süsseptibilite Değerleri

Kompleks	μ_{eff} (B.M)
Co(II)	4.11
Ni(II)	3.01
Cu(II)	1.68
Zn(II)	Dia

Elde edilen komplekslerin manyetik süsseptibilite değerleri Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik olduğunu göstermektedir. Zn(II) kompleksi ise d^{10} yapısından dolayı diyamanyetiktir. Co(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.11 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Ni(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.01 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Cu(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 1.68 B.M. olarak tespit edilmiştir (Özkan vd, 2005; Canpolat vd, 2005).

Komplekslerin termogravimetrik çalışmaları TGA ölçümleriyle belirlenmiştir. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki kompleks örnekleri azot gazı atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızıyla 900 °C’ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. Elde edilen sonuçlardan Termal Analiz eğrileri Şekil 4.1.9.’de, değerlendirmeleri ise Tablo 4.1.11’de verilmiştir.



Şekil 4.1.9. Komplekslerin TGA eğrileri

Tablo 4.1.11. Komplekslerin TGA verileri

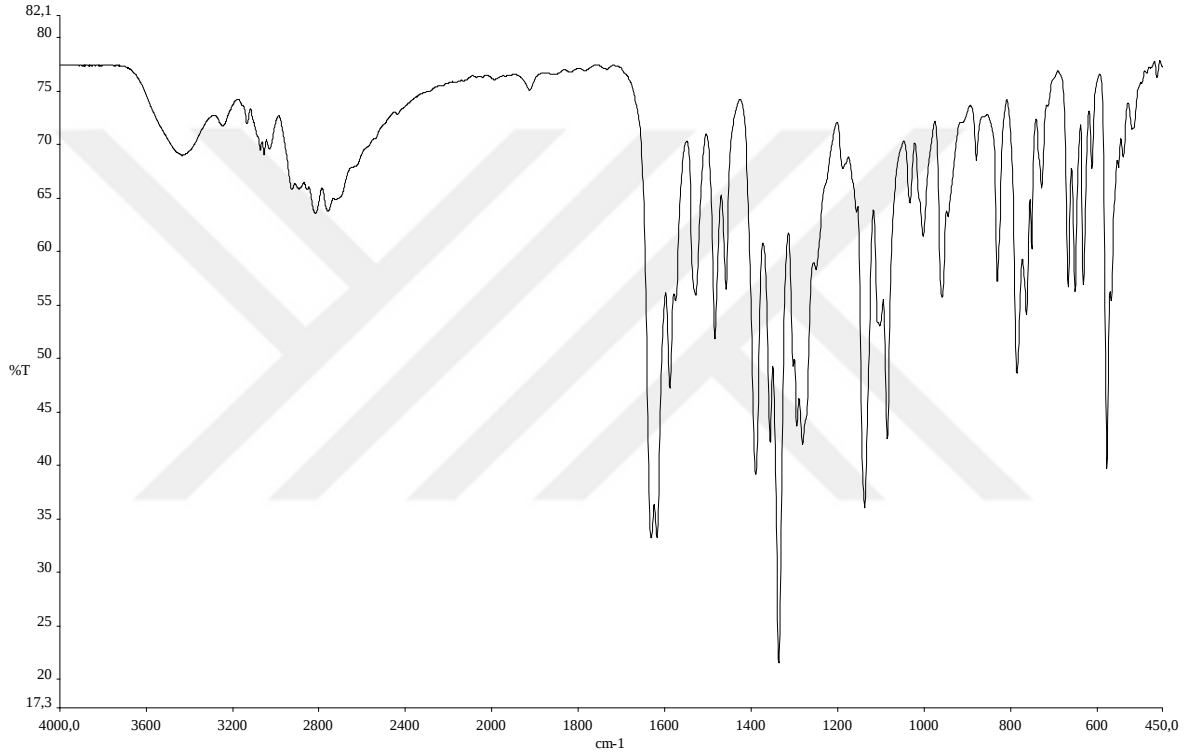
Dehidrasyon aşamaları			
Bileşikler	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Bulunan (Hesaplanan)	Kayıplar
$[Co(L^1)AcO(H_2O)_2]3H_2O$	25-138	7.45 (8.44)	Kristal Suyu
	138-324	5.40 (5.63)	Koordinasyon Suyu
$[Ni(L^1)AcO(H_2O)_2]2H_2O$	25-133	5.12 (5.79)	Kristal Suyu
	133-340	4.91 (5.79)	Koordinasyon Suyu
$[Cu(L^1)AcO(H_2O)_2]H_2O$	25-150	2.69 (2.96)	Kristal Suyu
	150-293	5.50 (5.92)	Koordinasyon Suyu
$[Zn(L^1)AcO(H_2O)_2]2H_2O$	25-135	5.32 (5.73)	Kristal Suyu
	135-320	5.46 (5.73)	Koordinasyon Suyu

Bu veriler sonucunda $[\text{Co}(\text{L}^1)\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})_2]3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 2 mol koordinasyon suyu ve 3 mol kristal suyu olduğu, $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Zn}(\text{L}^1)\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde 2 mol koordinasyon suyu ve 2 mol kristal suyu olduğu ve $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 2 mol koordinasyon suyu ve 1 mol de kristal suyu olduğu bulunmuştur. Gerek koordinasyon gerekse kristal suyuna ait TGA değeri literatür ile uyumludur (El-Ansary vd.,2002; Bakırdere vd, 2015; Şahal vd, 2015).



4.2. 4-[(E)-(2-hydroxy-5-nitrobenzylidene)amino]-N-(pyridin-2-yl)benzene sulfonamide (L²H) Ligandının ve Komplekslerinin Karakterizasyonu

L²H ligandının IR spektrumu Şekil 4.2.1. ve değerlendirmesi Tablo 4.2.1.' de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.2.2., değerlendirmesi Tablo 4.2.2.'de, ¹³C-NMR spektrumu Şekil 4.2.3 ve değerlendirmesi Tablo 4.2.3.' de verilmiştir.

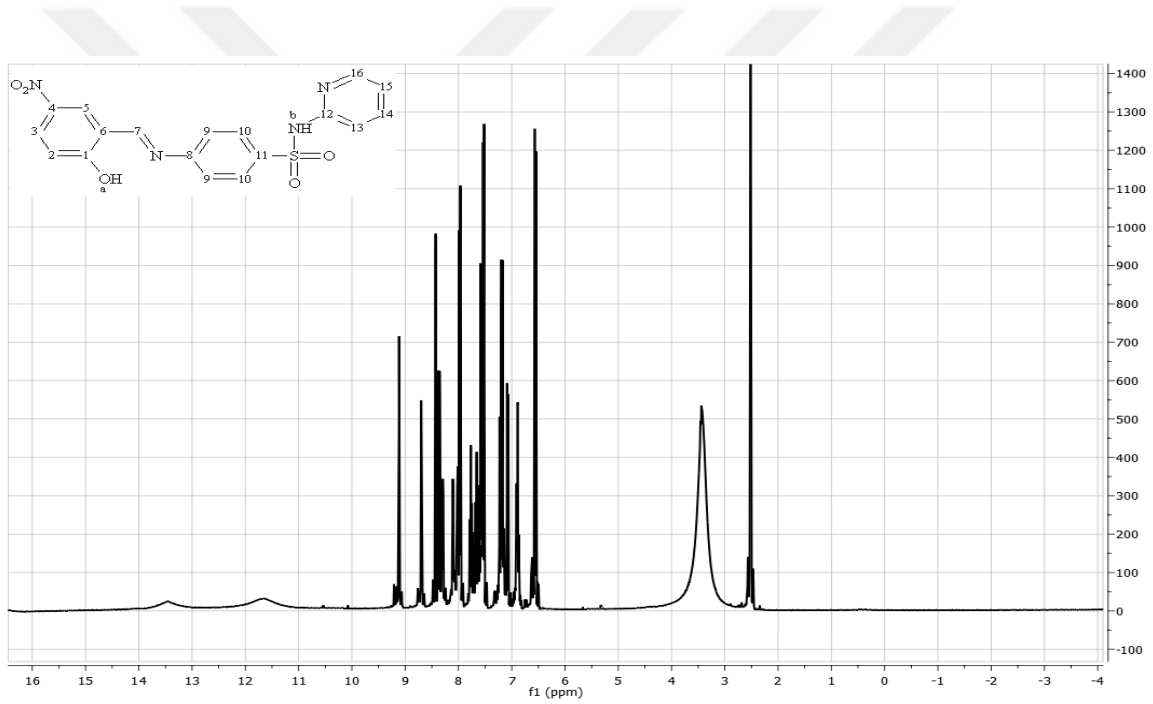


Şekil 4.2.1. L²H' ın IR spektrumu

Tablo 4.2.1. L²H ligandının karakteristik IR spektrum verileri

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3435	-OH gerilmesi (fenolik)
3028-3133 ve 2757-2924	-CH gerilmesi (Sırasıyla Aromatik ve Alifatik)
1618	-C=N gerilmesi
1458	-C-O (fenolik)
1356	-OH eğilmesi (fenolik)
1336	SO ₂ gerilmesi (asimetrik)
1137	SO ₂ gerilmesi (simetrik)

L^2H ligandının KBr’de alınan karakteristik IR pikleri, C=N, C-O, O-H, S=O ve $(C=N)_{Ar}$ gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğerleri ise C=C ve C=O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve N-H ve aromatik C-H gerilme titreşimi pikleridir. L^1H ligandının IR spektrumu incelendiğinde fenolik –OH grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3435 cm^{-1} ’ de yayvan, azometin grubuna ait C=N gerilme titreşimi 1618 cm^{-1} ’ de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi zayıf pik halinde $3028\text{-}3133\text{ cm}^{-1}$ ’ de, alifatik C-H gerilme titreşimi $2757\text{-}2924\text{ cm}^{-1}$ ’ de, C=C gerilme titreşimi 1631 cm^{-1} ’ de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1458 cm^{-1} ’ de görülmektedir. [Tablo 4.2.1.]. Bu bandlar L^1H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir Bu sonuçlar literatür çalışmalarında verilen değerlerle uyum içerisinde (Maurya ve Patel, 1999).

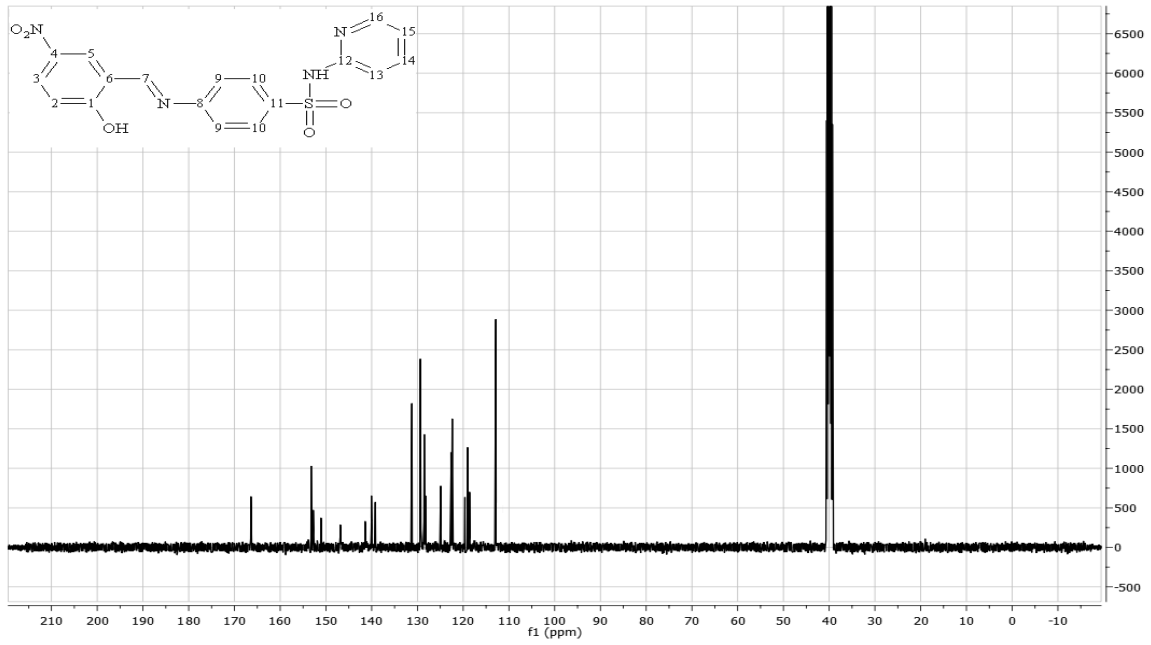


Şekil 4.2.2. L^2H ’ in 1H -NMR spektrumu

Tablo 4.2.2. L^2H ligandının karakteristik 1H -NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü (δ)
13.40 (s, 1H)	-OH
11.68 (s, 1H)	-NH
9.11 (s, 1H)	-CH=N
8.43-6.55 (m, 11H)	Arom-H

L^2H ligandının DMSO- d_6 çözücüsünde alınan 1H -NMR spektrumunda 13.40 ppm’ de gözlenen bir protonluk singlet H_a protonuna aittir. Ayrıca 9.11 ppm’ de de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen pik de yapıda bulunan azometin (H_7) protonuna aittir. Aromatik halkaya ait protonlar ise multipler olarak 8.43-6.55 ppm’ de gözlenmiştir. Ayrıca spektrumda 11.68 ppm’ deki bir protonluk yayvan olarak gözlenen kimyasal kayma, yapıda bulunan $-SO_2$ grubuna bağlı ($-NH$) protonuna aittir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir [Tablo 4.2.2.] (Dayan vd., 2014).



Şekil 4.2.3. L^2H ’ in ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 4.2.3. L^2H ligandının karakteristik ^{13}C -NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
112.86	C_{13}	139.21	C_{14}
118.60	C_{15}	139.96	C_4
119.05	C_2	141.39	C_{11}
119.62	C_6	146.85	C_{16}
124.91	C_9	151.08	C_{12}
128.50	C_5	152.77	C_8
129.38	C_3	153.22	C_1
131.21	C_{10}	166.40	C_7

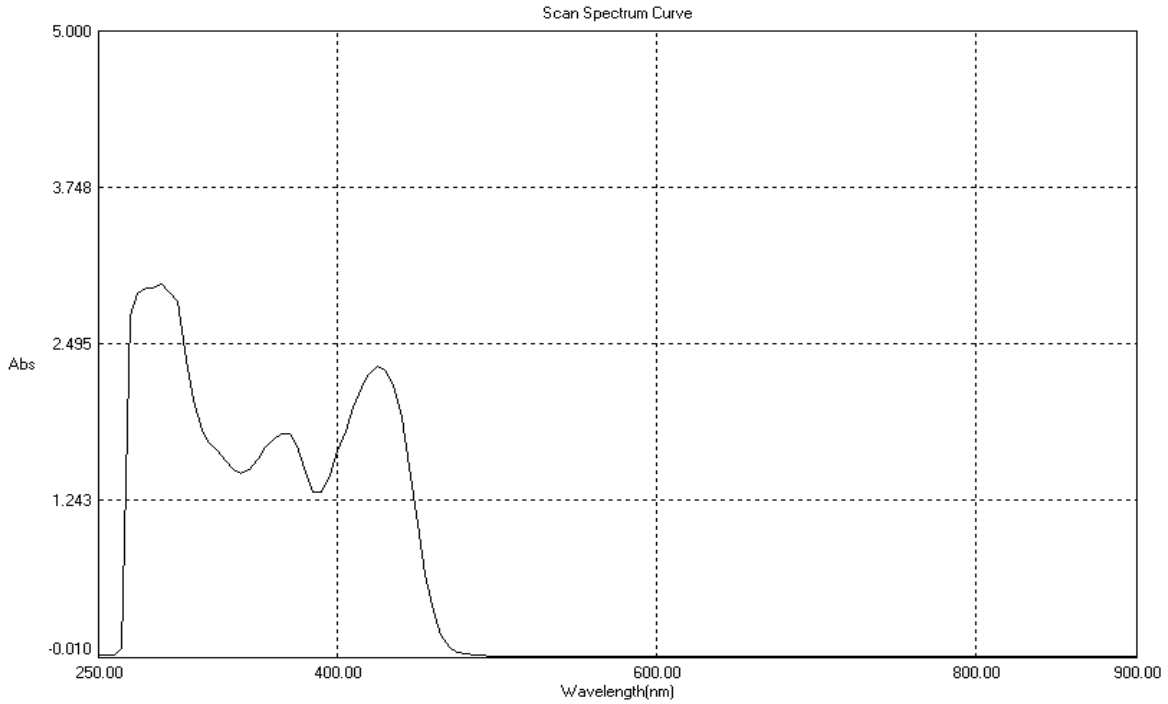
L^2H ligandının DMSO- d_6 çözücüsünde alınan ^{13}C -NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili daha detaylı bilgi vermektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda C_1 ve C_8 karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 153.22 ve 152.77 ppm’ de gözlenmiştir. 166.40 ppm’ de gözlenen rezonans azometin grubu (C_7) karbonuna aittir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 112.86-151.08 ppm’ de gözlenmiştir. Tablo 4.2.3.’de verilen pikler yapı ve literatür ile uyum içindedir (Dayan vd., 2014).

L^2H ligandının Elementel Analiz verileri Tablo 4.2.4.’ de verilmiştir.

Tablo 4.2.4. L^2H ligandının Elementel Analiz verileri

Atom	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	54.27	55.94
H	3.54	3.72
N	14.06	14.37
S	8.05	8.35

L^2H ligandının Elektronik Absorbsiyon spektrumu Şekil 4.2.4.’de ve değerlendirmesi Tablo 4.2.5.’de verilmiştir.

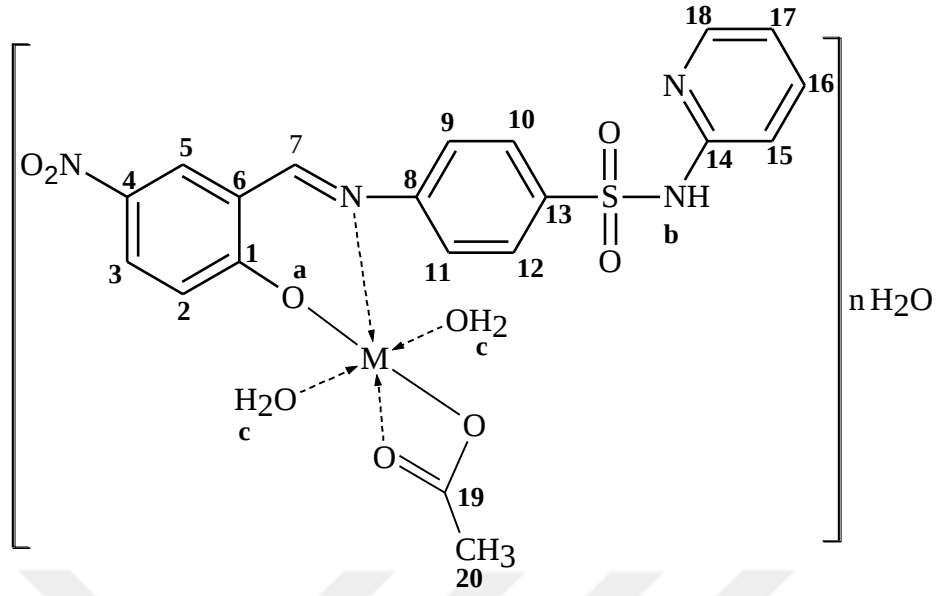


Şekil 4.2.4. L^2H ’ ın Elektronik Absorbsiyon spektrumu

Tablo 4.2.5. L²H' ın Elektronik Absorbsiyon verileri

Elektronik Geçiş	Dalga Boyu (nm)
$\pi \rightarrow \pi^*$	290
$n \rightarrow \pi^*$	370

L²H ligandının DMF çözeltisinde alınan UV- Vis spektrumu incelendiğinde 275-430 nm aralığında bir kısım geçişler gözlenmiştir. Bu geçişler aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan band geçişleridir. 370 nm' de gözlenen band CH=N (azometin) grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçiştir (Rsmussen vd., 1996).

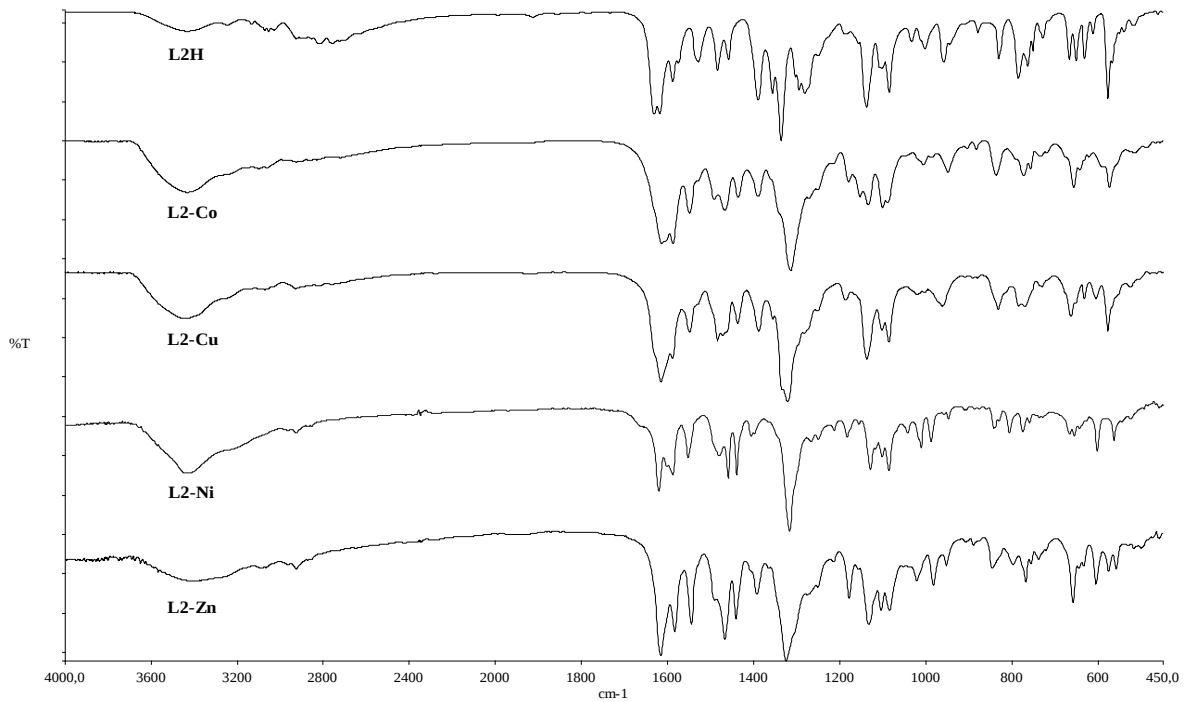


M: Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)

n: 2 (Co için), 2 (Ni için), 1 (Cu için) ve 2 (Zn için)

Şekil 4.2.5. L^2H 'in Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin gösterimi

Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu Şekil 4.2.6. ve değerlendirmesi Tablo 4.2.6' de, Zn(II) kompleksinin 1H -NMR spektrumu Şekil 4.2.7., değerlendirmesi Tablo 4.2.7'de verilmiştir.

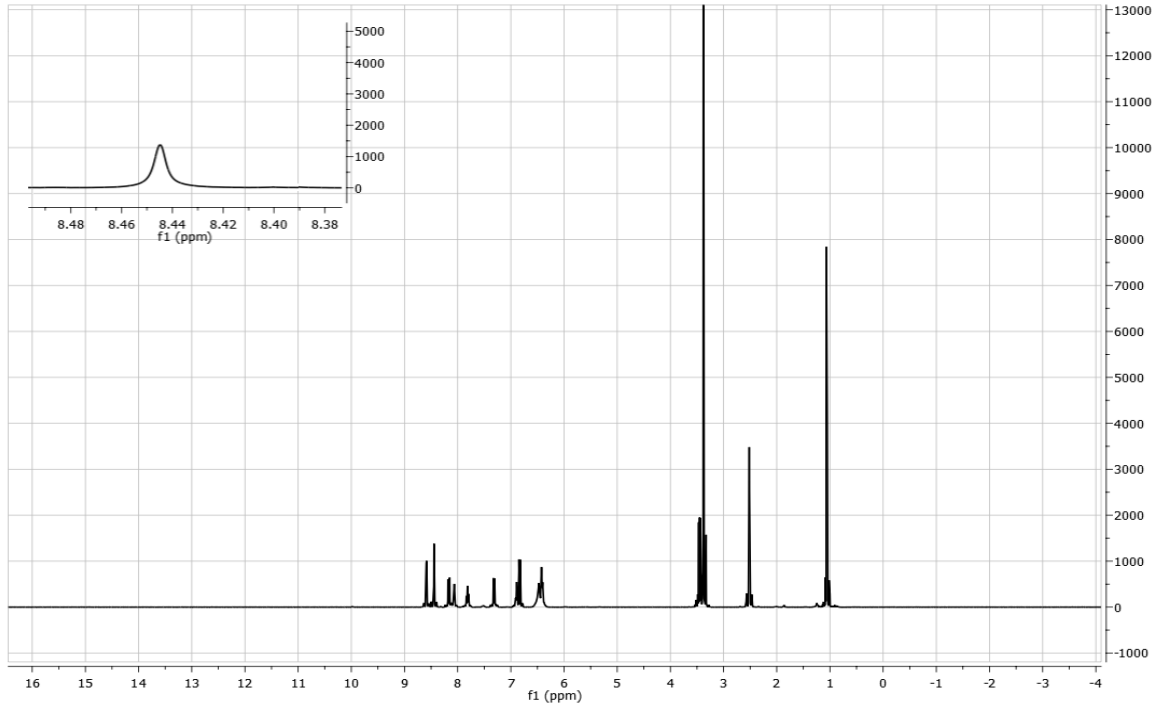


Şekil 4.2.6. Komplekslerin IR spektrumları

Tablo 4.2.6. Komplekslerin karakteristik IR spektrum verileri

L^2H	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Dalga Sayısı (cm^{-1}) / Titreşim Türü
---	1548	1552	1548	1544	-C=O (Asetat)
1618	1604	1610	1607	1605	-C=N gerilmesi
1458	1435	1439	1437	1441	-C-O (fenolik)
---	3436	3434	3446	3447	H ₂ O
1336	1314	1316	1320	1324	SO ₂ gerilmesi (asimetrik)
1137	1134	1129	1127	1133	SO ₂ gerilmesi (simetrik)

L^2H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin KBr' de alınan IR spektrumlarında en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N gerilme titreşiminde, fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşiminde, C=N titreşimlerinde ve S=O simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Ligandda 1618 cm^{-1} de gözlenen karakteristik C=N (alifatik) gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu ile birlikte $1604\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ e kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir (Dayan vd., 2014). Buna ek olarak ligandda 1458 cm^{-1} de gözlenen ve C-O (fenolik) gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda $17\text{--}23\text{ cm}^{-1}$ e kadar kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Maurya vd., 2015). Ayrıca $1544\text{--}1552\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki yeni pik metale koordine olmuş asetatin ve $3434\text{--}3447\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikte komplekslerde metale koordine olmuş suyun varlığına işaret etmektedir (Kubas, 1992; Canpolat vd, 2014; Fellah vd, 2014).



Şekil 4.2.7. Zn(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 4.2.7. Zn(II) kompleksinin karakteristik ^1H -NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü (δ)
8.44 (s, 1H)	$-\text{CH}=\text{N}$
1.05 (s, 3 H)	$-\text{CH}_3$ (Asetat)
8.58-6.40 (m, 11H)	Arom- H

L^2H ligandının Zn(II) kompleksinin $\text{DMSO}-d_6$ çözücüsünde alınan ^1H -NMR spektrumunda ligandda 13.40 ppm' de gözlenen ve O-H grubuna ait olan pikin gözlenmemesi ve yine ligand da 9.11 ppm' de de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen azometin (H_7) protonuna ait olan pikin 8.44 ppm'e kayması, ligandın metalle imin grubundaki azot atomu ve aldehit grubundaki fenolik C-O oksijeni üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir [Tablo 4.2.7.] (Huang vd., 2002; Canpolat vd, 2007; Bakırdere vd, 2012).

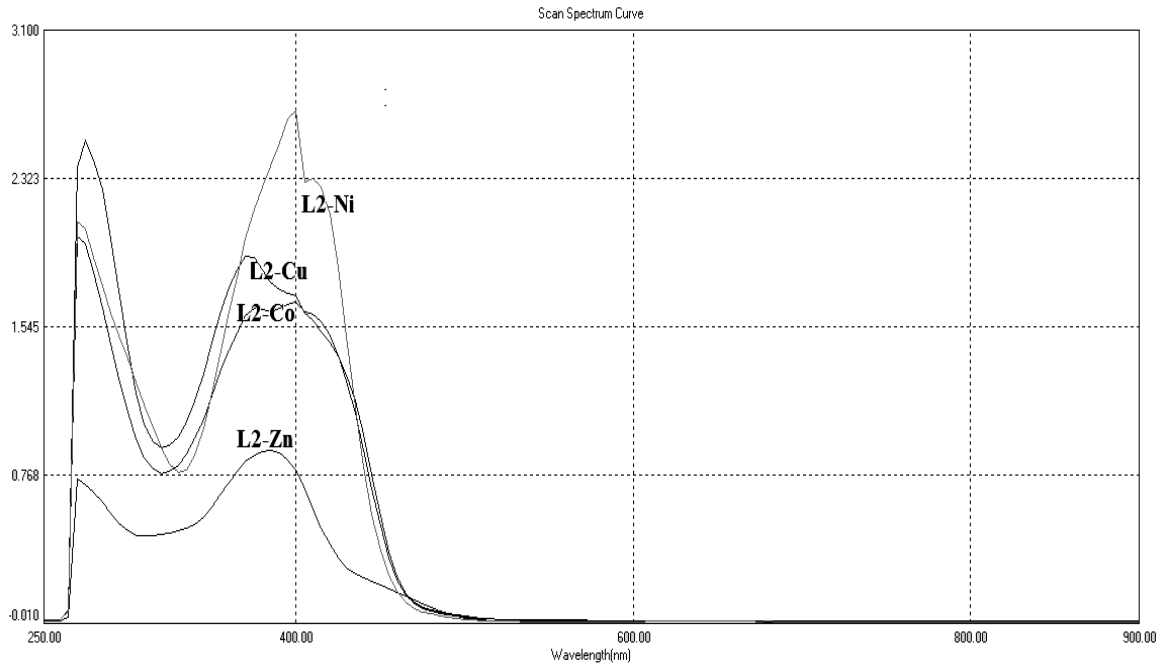
Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin Elementel Analiz verileri Tablo 4.2.8' de; Elektronik Absorbsiyon spektrumu Şekil 4.2.8'de ve değerlendirmesi Tablo 4.2.9., Manyetik Süsseptibilite değerleri de Tablo 4.2.10' de verilmiştir.

Tablo 4.2.8. Komplekslerin Elementel Analiz verileri

	C		H		N		S	
	H(%) [*]	B(%) ^{**}	H(%) [*]	B(%) ^{**}	H(%) [*]	B(%) ^{**}	H(%) [*]	B(%) ^{**}
Co(II) kompleksi	40.89	40.07	4.12	3.89	9.54	9.69	5.46	5.54
Ni(II) kompleksi	40.91	40.25	4.12	3.96	9.54	9.74	5.46	5.63
Cu(II) kompleksi	41.85	42.25	3.86	3.28	9.76	9.35	5.59	5.82
Zn(II) kompleksi	40.45	40.93	4.07	3.86	9.43	9.05	5.40	5.67

^{*}H%: Hesaplanan %^{**}B%: Bulunan %

L²H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları L²H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² tuzları ile metal:ligand oranı 1:1 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca Co⁺², Ni⁺² ve Zn⁺² yapısında 2 mol koordinasyon suyu, 2 mol kristal suyu ve 1 mol asetat iyonunun olduğu ve Cu⁺² yapısında 2 mol koordinasyon suyu, 1 mol kristal suyu ve 1 mol asetat iyonunun olduğu görülmektedir.

**Şekil 4.2.8.** Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon spektrumları

Tablo 4.2.9. Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon verileri

Elektronik Geçiş / Kompleks	L ² H (λ_{nm})	L ² -Co (λ_{nm})	L ² -Ni (λ_{nm})	L ² -Cu (λ_{nm})	L ² -Zn (λ_{nm})
$\pi \rightarrow \pi^*$	290	279	278	275	275
$n \rightarrow \pi^*$	370	382	394	375	385
Yük Transfer	---	400	400	400	405

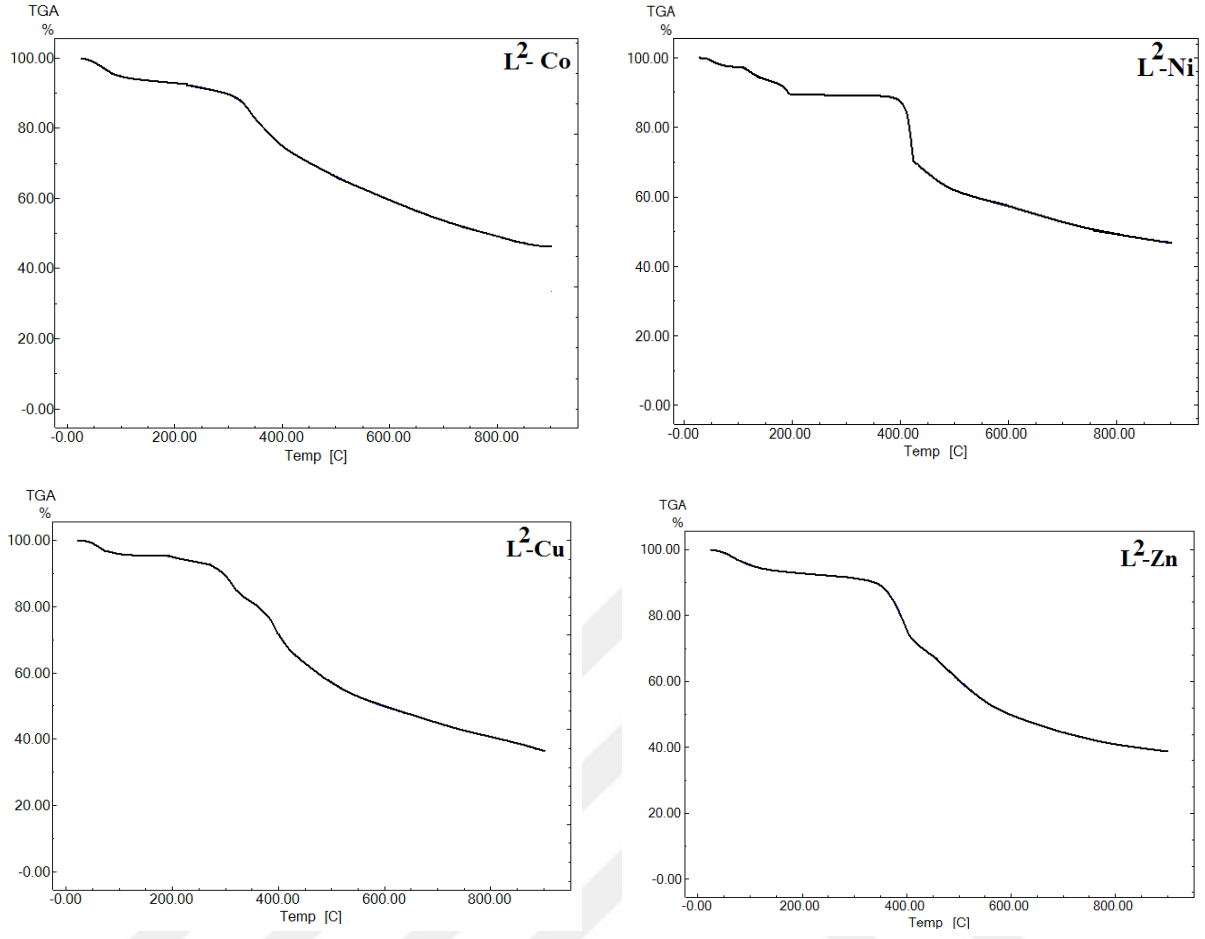
L²H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan UV-Vis spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. Ligandda 370 nm’ de gözlenen imin grubunun azot atomlarının eşleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında 375-394 nm aralığına kaymıştır. Komplekslerde 400-405 nm aralığında ortaya çıkan yeni bandlar, yük transfer geçişlerini göstermektedir (Tümer vd., 1999; Canpolat vd, 2005; Tuna vd, 2006). 500-1000 nm aralığında gözlenmesi beklenen d-d geçişleri gözlenememiştir.

Tablo 4.2.10. Komplekslerin Manyetik Süsseptibilite değerleri

Kompleks	μ_{eff} (B.M)
Co(II)	3.92
Ni(II)	2.98
Cu(II)	1.72
Zn(II)	Dia

Elde edilen komplekslerin manyetik süsseptibilite değerleri Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik olduğunu göstermektedir. Zn(II) kompleksi ise d¹⁰ yapısından dolayı diyamanyetiktir. Co(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.62 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Ni(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.98 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Cu(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 1.72 B.M. olarak tespit edilmiştir (Özkan vd, 2005; Canpolat vd, 2005).

Komplekslerin termogravimetrik çalışmaları TGA ölçümleriyle belirlenmiştir. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki kompleks örnekleri azot gazı atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızıyla 900 °C’ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. Elde edilen sonuçlardan Termal Analiz eğrileri Şekil 4.2.9’de, değerlendirmeleri ise Tablo 4.2.11’de verilmiştir.



Şekil 4.2.9. Komplekslerin TGA eğrileri

Tablo 4.2.11. Komplekslerin TGA verileri

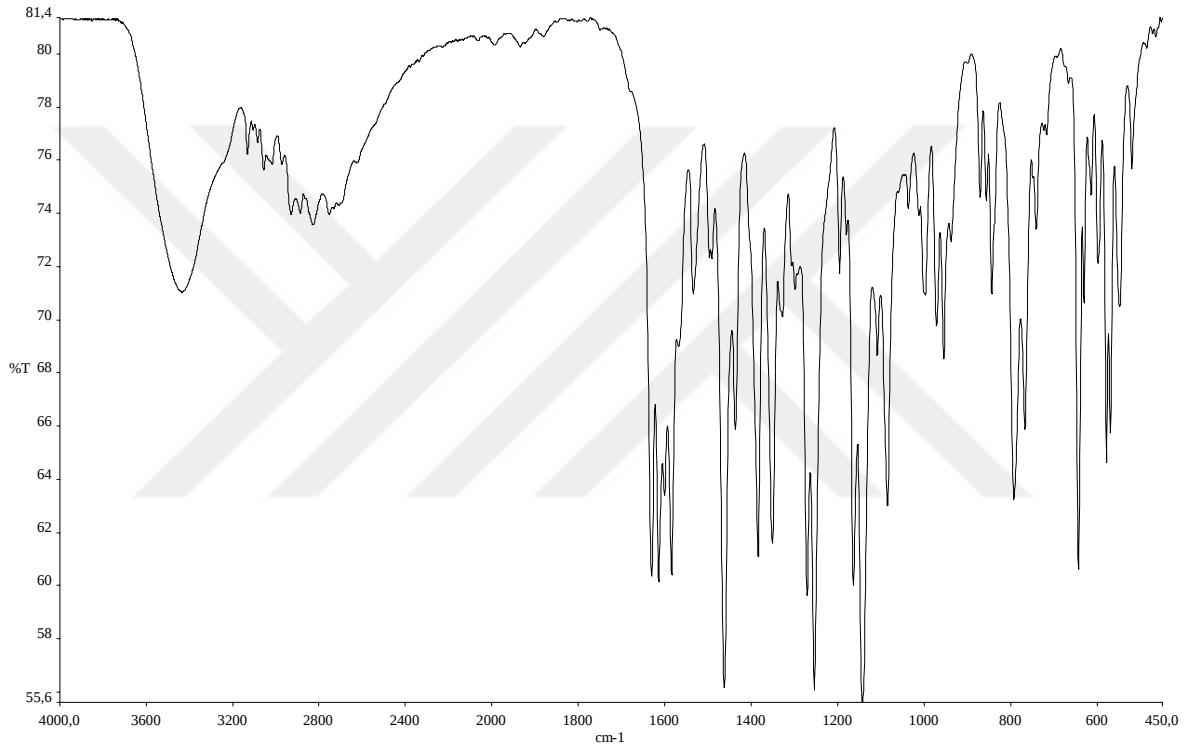
Dehidrasyon aşamaları			
Bileşikler	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Bulunan (Hesaplanan)	Kayıplar
[Co(L ²)AcO(H ₂ O) ₂] ₂ H ₂ O	25-135	6.20 (6.13)	Kristal Suyu
	135-327	6.59 (6.13)	Koordinasyon Suyu
[Ni(L ²)AcO(H ₂ O) ₂] ₂ H ₂ O	25-150	6.31 (6.13)	Kristal Suyu
	150-231	5.26 (6.13)	Koordinasyon Suyu
[Cu(L ²)AcO(H ₂ O) ₂] ₂ H ₂ O	25-120	4.40 (3.13)	Kristal Suyu
	120-293	6.00 (6.27)	Koordinasyon Suyu
[Zn(L ²)AcO(H ₂ O) ₂] ₂ H ₂ O	25-123	5.62 (6.06)	Kristal Suyu
	123-316	5.86 (6.06)	Koordinasyon Suyu

Bu veriler sonucunda $[\text{Co}(\text{L}^2)\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{L}^2)\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Zn}(\text{L}^2)\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde 2 mol koordinasyon suyu ve 2 mol kristal suyu olduğu ve $[\text{Cu}(\text{L}^2)\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 2 mol koordinasyon suyu ve 1 mol de kristal suyu olduğu bulunmuştur. Gerek koordinasyon gerekse kristal suyuna ait TGA değeri literatür ile uyumludur (El-Ansary vd.,2002; Bakırdere vd, 2015; Şahal vd, 2015).



4.3. 4-[(E)-(5-bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)amino]-N-(pyridin-2-yl) benzenesulfonamide (L³H) Ligandının ve Komplekslerinin Karakterizasyonu

L³H ligandının IR spektrumu Şekil 4.3.1. ve değerlendirmesi Tablo 4.3.1.' de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.3.2., değerlendirmesi Tablo 4.3.2'de, ¹³C-NMR spektrumu Şekil 4.3.3 ve değerlendirmesi Tablo 4.3.3' de verilmiştir.

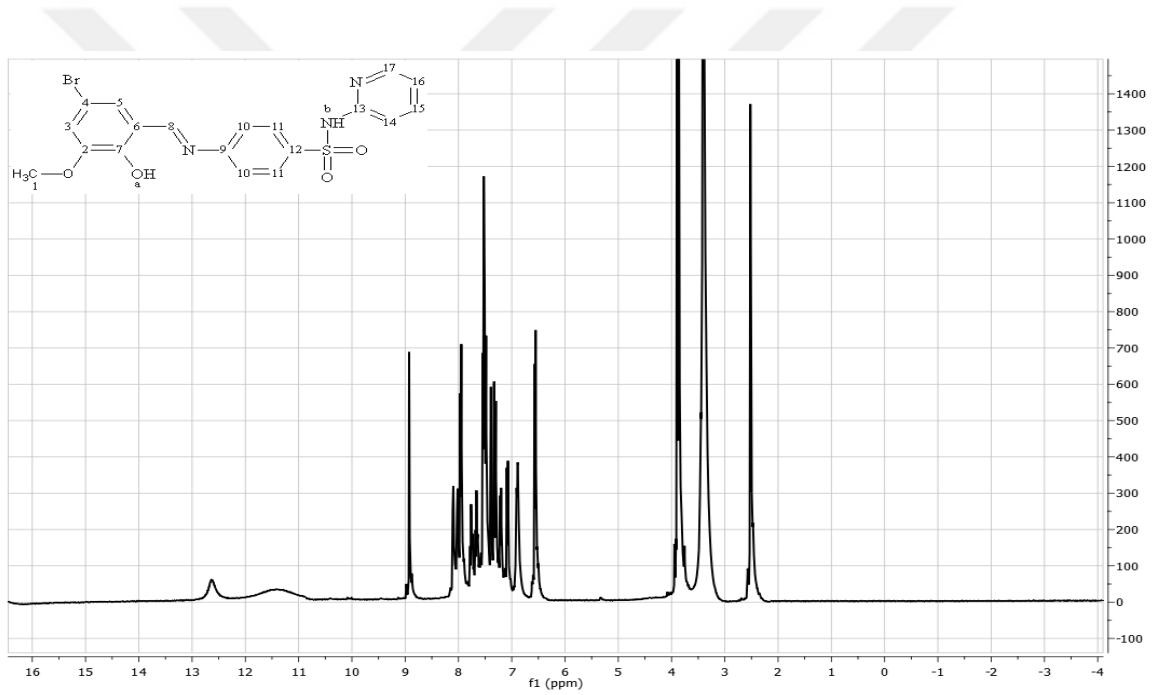


Şekil 4.3.1. L³H' ın IR spektrumu

Tablo 4.3.1. L³H ligandının karakteristik IR spektrum verileri

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3435	-OH gerilmesi (fenolik)
3017-3129 ve 2745-2965	-CH gerilmesi (Sırasıyla Aromatik ve Alifatik)
1614	-C=N gerilmesi
1254	-C-O (fenolik)
1350	-OH eğilmesi (fenolik)
1350	SO ₂ gerilmesi (asimetrik)
1143	SO ₂ gerilmesi (simetrik)

L^3H ligandının KBr'de alınan karakteristik IR pikleri, C=N, C-O, O-H, S=O ve $(C=N)_{Ar}$ gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğerleri ise C=C ve C=O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve N-H ve aromatik C-H gerilme titreşimi pikleridir. L^1H ligandının IR spektrumu incelendiğinde fenolik -OH grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3435 cm^{-1} ' de yayvan, azometin grubuna ait C=N gerilme titreşimi 1614 cm^{-1} ' de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi zayıf pik halinde $3017\text{-}3129\text{ cm}^{-1}$ ' de, alifatik C-H gerilme titreşimi $2745\text{-}2965\text{ cm}^{-1}$ ' de, C=C gerilme titreşimi 1630 cm^{-1} ' de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1254 cm^{-1} ' de görülmektedir. [Tablo 4.3.1.]. Bu bandlar L^3H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir. Bu sonuçlar literatür çalışmalarında verilen değerlerle uyum içerisinde (Maurya ve Patel, 1999).

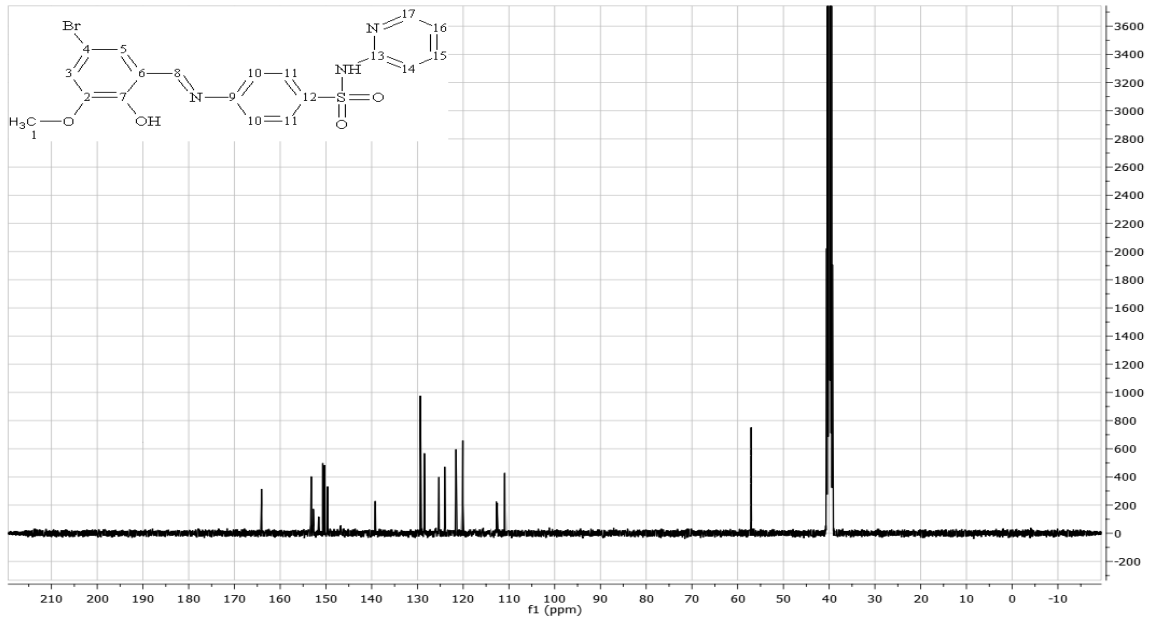


Şekil 4.3.2. L^3H ' in 1H -NMR spektrumu

Tablo 4.3.2. L^3H ligandının karakteristik 1H -NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü (δ)
12.62 (s, 1H)	-OH
11.43 (s, 1H)	-NH
8.92 (s, 1H)	-CH=N
8.10-6.55 (m, 11H)	Arom-H
3.84 (s, 3H)	-OCH ₃

L^3H ligandının DMSO- d_6 çözücüsünde alınan 1H -NMR spektrumunda 12.62 ppm' de gözlenen bir protonluk singlet H_a protonuna aittir. Ayrıca 8.92 ppm' de de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen pik de yapıda bulunan azometin (H_8) protonuna aittir. Aromatik halkaya ait protonlar ise multipler olarak 8.10-6.55 ppm' de gözlenmiştir. Ayrıca spektrumda 11.43 ppm' deki bir protonluk yayvan olarak gözlenen kimyasal kayma, yapıda bulunan $-SO_2$ grubuna bağlı ($-NH$) protonuna aittir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir [Tablo 4.3.2.] (Dayan vd., 2014).



Şekil 4.3.3. L^3H ' in ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 4.3.3. L^3H ligandının karakteristik ^{13}C -NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
57.04	C_1	139.22	C_{15}
110.93	C_{14}	149.65	C_{12}
112.55	C_4	150.29	C_{17}
120.08	C_{16}	150.69	C_{13}
121.58	C_3	151.58	C_7
124.05	C_6	152.77	C_2
125.30	C_{10}	153.22	C_9
128.49	C_5	164.09	C_8
129.38	C_{11}		

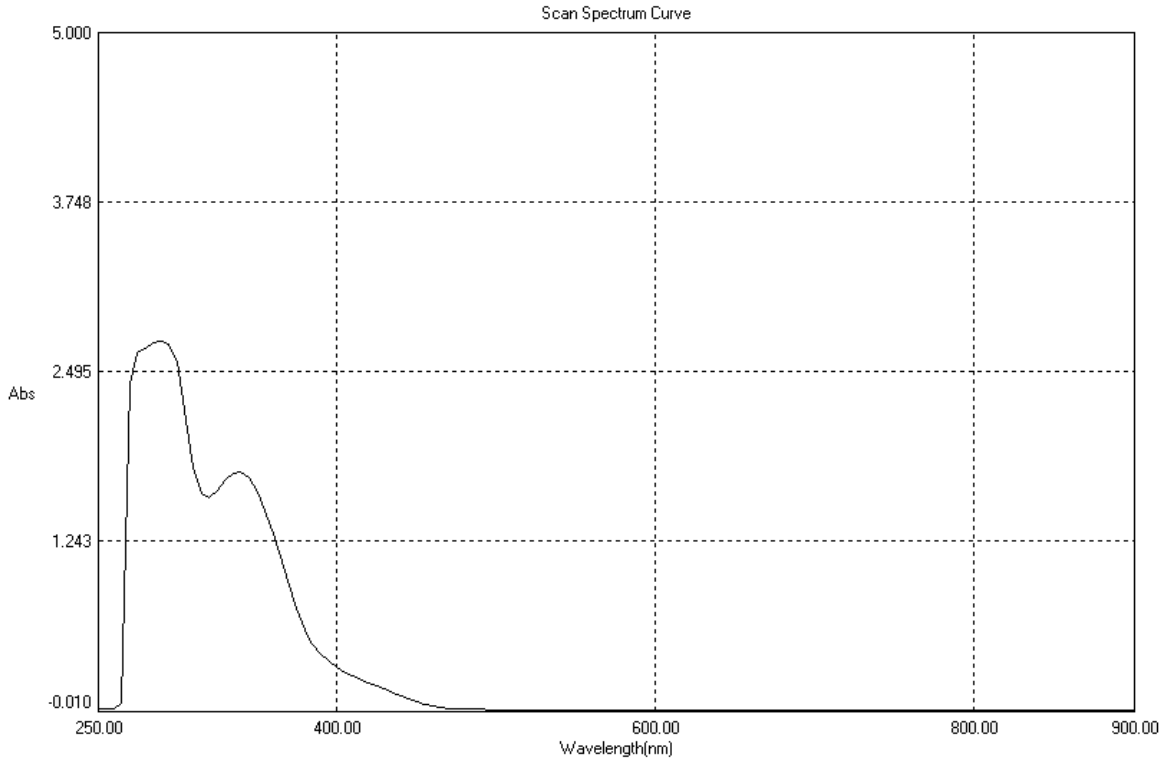
L^3H ligandının DMSO- d_6 çözücüsünde alınan ^{13}C -NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili daha detaylı bilgi vermektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda C_7 ve C_9 karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 151.58 ve 153.22 ppm’ de gözlenmiştir. 164.09 ppm’ de gözlenen rezonans azometin grubu (C_8) karbonuna aittir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 110.93-152.77 ppm’ de gözlenmiştir. Tablo 4.3.3.’de verilen pikler yapı ve literatür ile uyum içindedir (Dayan vd., 2014).

L^3H ligandının Elementel Analiz verileri Tablo 4.3.4’ de verilmiştir.

Tablo 4.3.4. L^3H ligandının Elementel Analiz verileri

Atom	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	49.36	49.73
H	3.49	3.16
N	9.09	9.25
S	6.97	6.46

L^3H ligandının Elektronik Absorbsiyon spektrumu Şekil 4.3.4’de ve değerlendirmesi Tablo 4.3.5. verilmiştir.

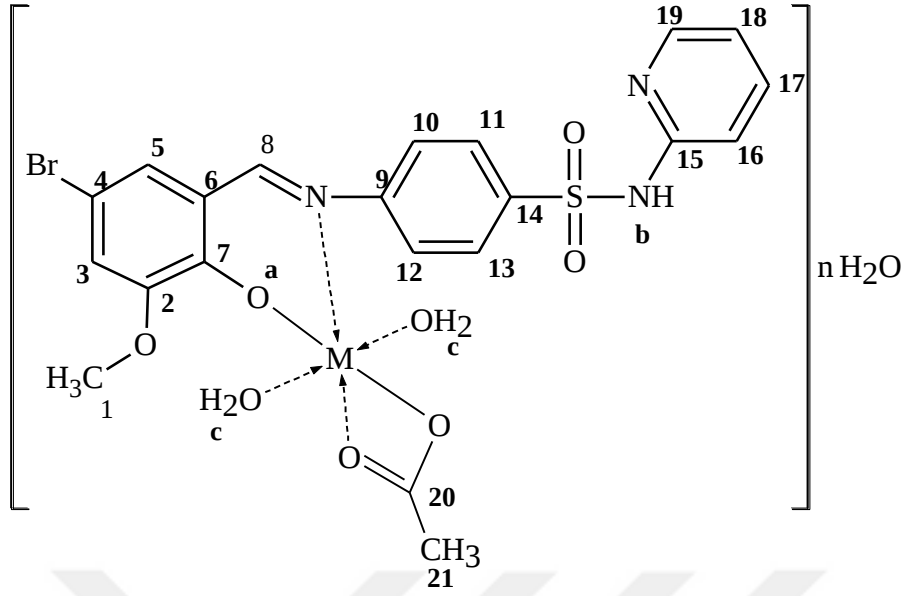


Şekil 4.3.4. L^3H ’ ın Elektronik Absorbsiyon spektrumu

Tablo 4.3.5. L³H' ın Elektronik Absorbsiyon verileri

Elektronik Geçiş	Dalga Boyu (nm)
$\pi \rightarrow \pi^*$	290
$n \rightarrow \pi^*$	340

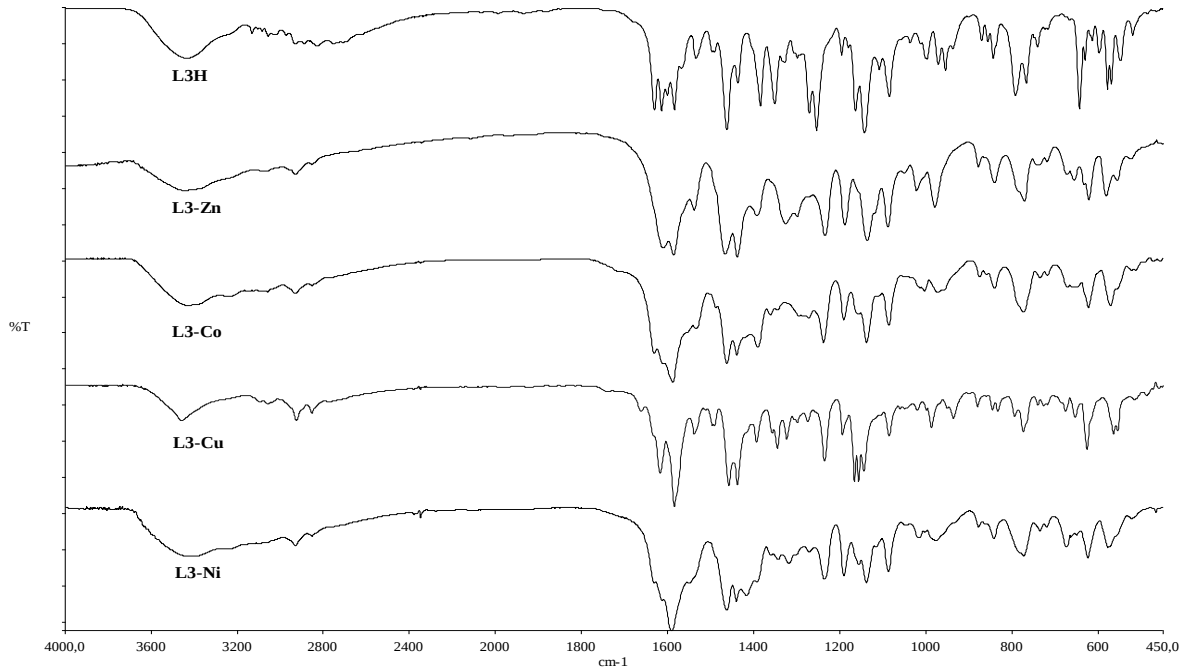
L³H ligandının DMF çözeltisinde alınan UV- Vis spektrumu incelendiğinde 300-400 nm aralığında bir kısım geçişler gözlenmiştir. Bu geçişler aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan band geçişleridir. 340 nm' de gözlenen band CH=N (azometin) grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçiştir (Rsmussen vd., 1996).



M: Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)
n: 5 (Co için), 2 (Ni, Cu ve Zn için)

Şekil 4.3.5. L³H'nin Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin gösterimi

Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu Şekil 4.3.6 ve değerlendirmesi Tablo 4.3.6' da Zn(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.3.7., değerlendirmesi Tablo 4.3.7'de verilmiştir.

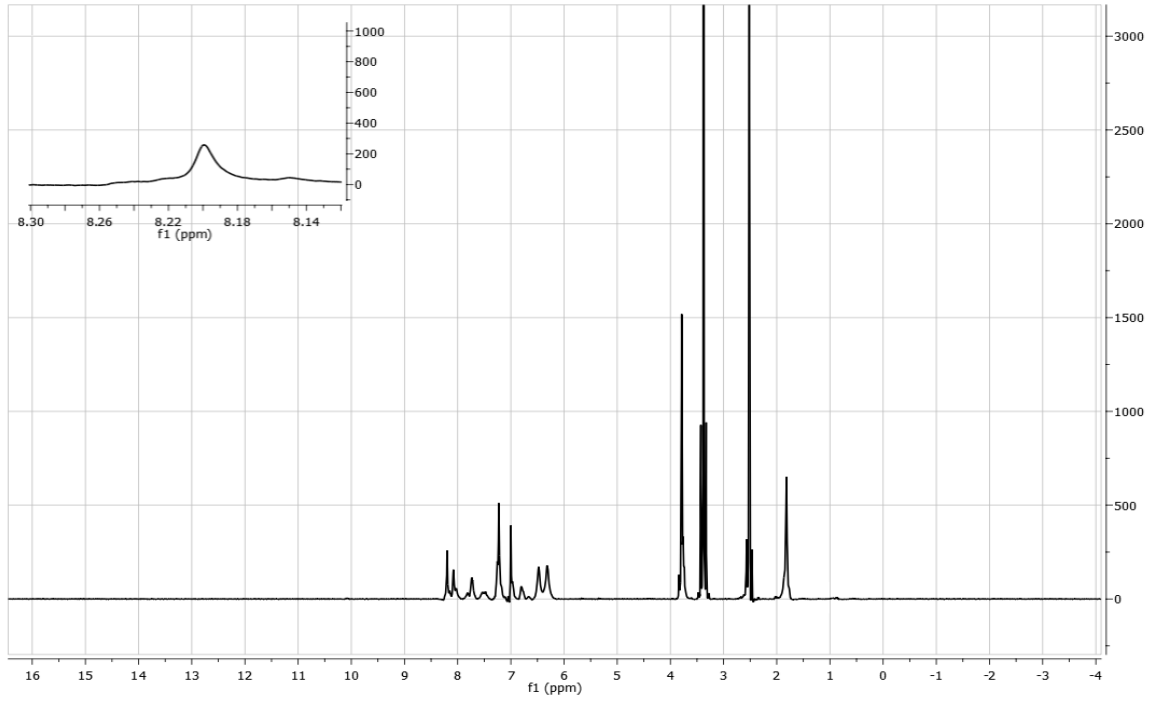


Şekil 4.3.6. Komplekslerin IR spektrumları

Tablo 4.3.6. Komplekslerin karakteristik IR spektrum verileri

L³H	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Dalga Sayısı (cm⁻¹) / Titreşim Türü
---	1588	1590	1584	1585	-C=O (Asetat)
1614	1609	1610	1608	1610	-C=N gerilmesi
1254	1237	1236	1235	1234	-C-O (fenolik)
---	3425	3412	3458	3443	H ₂ O
1350	1342	1342	1345	1338	SO ₂ gerilmesi (asimetrik)
1143	1138	1138	1144	1136	SO ₂ gerilmesi (simetrik)

L³H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin KBr’ de alınan IR spektrumlarında en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N gerilme titreşiminde, fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşiminde, C=N titreşimlerinde ve S=O simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Ligandda 1614 cm⁻¹, de gözlenen karakteristik C=N (alifatik) gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu ile birlikte 1608-1610 cm⁻¹e kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir (Dayan vd., 2014). Buna ek olarak ligandda 1254 cm⁻¹ de gözlenen ve C-O (fenolik) gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda 17-20 cm⁻¹e kadar kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Maurya vd., 2015). Ayrıca 1584-1590 cm⁻¹ aralığındaki yeni pik metale koordine olmuş asetatın ve 3412-3458 cm⁻¹ aralığındaki pikte komplekslerde metale koordine olmuş suyun varlığına işaret etmektedir (Kubas, 1992; Canpolat vd, 2014; Fellah vd, 2014).



Şekil 4.3.7. Zn(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 4.3.7. Zn(II) kompleksinin karakteristik ^1H -NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü (δ)
8.19 (s, 1H)	-CH=N
1.80 (s, 3 H)	-CH ₃ (Asetat)
8.15-6.30 (m, 11H)	Arom-H
3.79 (s, 3H)	-OCH ₃

L^3H ligandının Zn(II) kompleksinin DMSO- d_6 çözücüsünde alınan ^1H -NMR spektrumunda ligandda 12.62 ppm’ de gözlenen ve O-H grubuna ait olan pikin gözlenmemesi ve yine ligand da 8.92 ppm’ de de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen azometin (H_8) protonuna ait olan pikin 8.19 ppm’e kayması, ligandın metalle imin grubundaki azot atomu ve aldehit grubundaki fenolik C-O oksijeni üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir [Tablo 4.3.7.] (Huang vd., 2002; Canpolat vd, 2007; Bakırdere vd, 2012).

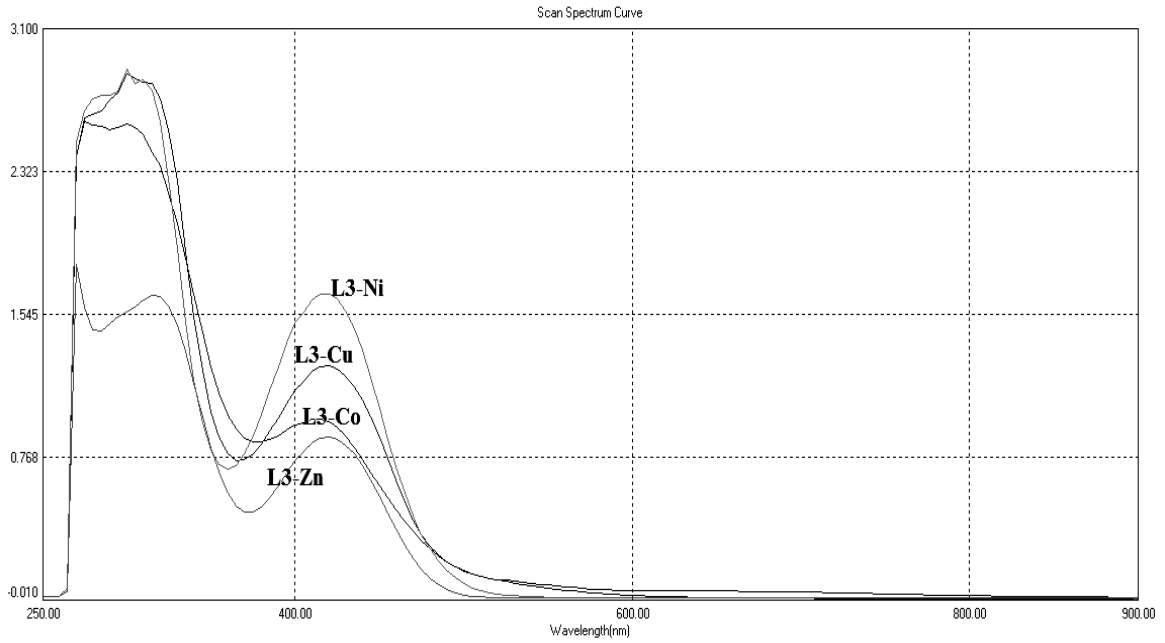
Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin Elementel Analiz verileri Tablo 4.3.8’ de; Elektronik Absorbsiyon spektrumu Şekil 4.3.8’de ve değerlendirmesi Tablo 4.3.9., Manyetik Süsseptibilite değerleri de Tablo 4.3.10’ de verilmiştir.

Tablo 4.3.8. Komplekslerin Elementel Analiz verileri

	C		H		N		S	
	H(%) [*]	B(%) ^{**}	H(%) [*]	B(%) ^{**}	H(%) [*]	B(%) ^{**}	H(%) [*]	B(%) ^{**}
Co(II) kompleksi	35.76	36.28	4.57	3.93	5.96	6.41	4.55	5.01
Ni(II) kompleksi	38.74	38.16	4.02	3.85	6.45	6.67	4.92	5.06
Cu(II) kompleksi	38.45	38.84	4.00	3.57	6.41	7.07	4.89	4.36
Zn(II) kompleksi	38.34	38.86	3.98	3.75	6.39	6.75	4.87	4.42

^{*}H%: Hesaplanan %^{**}B%: Bulunan %

L^3H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları L^3H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} tuzları ile metal:ligand oranı 1:1 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca Co^{+2} yapısında 2 mol koordinasyon suyu, 5 mol kristal suyu ve 1 mol asetat iyonunun olduğu ve Ni^{+2} , Cu^{+2} , ve Zn^{+2} yapısında 2 mol koordinasyon suyu, 2 mol kristal suyu ve 1 mol asetat iyonunun olduğu görülmektedir.

**Şekil 4.3.8.** Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon spektrumları

Tablo 4.3.9. Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon verileri

Elektronik Geçiş / Kompleks	L^3H (λ_{nm})	L^3-Co (λ_{nm})	L^3-Ni (λ_{nm})	L^3-Cu (λ_{nm})	L^3-Zn (λ_{nm})
$\pi \rightarrow \pi^*$	290	300	300	300	300
$n \rightarrow \pi^*$	340	318	319	325	315
Yük Transfer	---	415	420	420	420

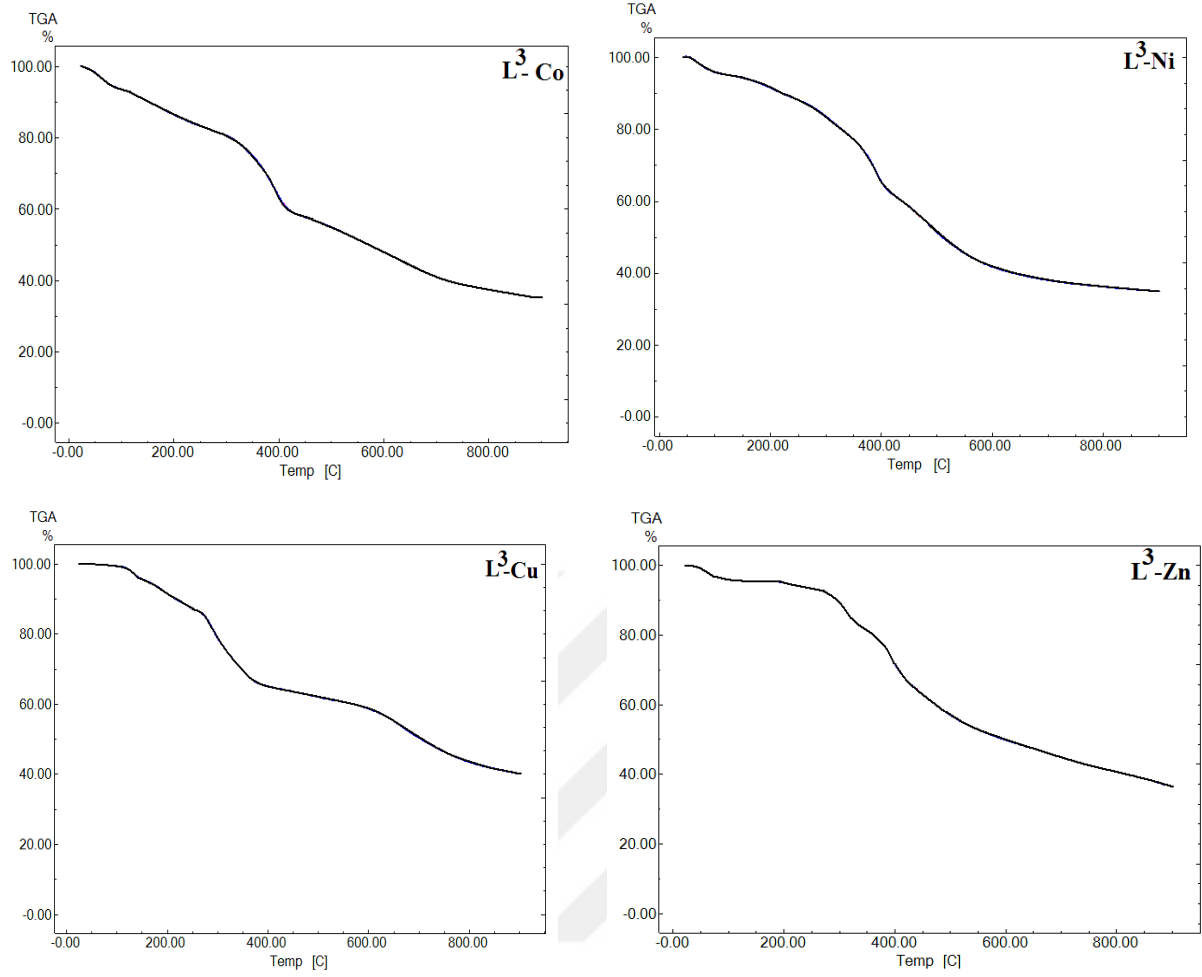
L^3H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan UV-Vis spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. Liganda 340 nm’ de gözlenen imin grubunun azot atomlarının eşleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında 315-325 nm aralığına kaymıştır. Komplekslerde 415-420 nm aralığında ortaya çıkan yeni bandlar, yük transfer geçişlerini göstermektedir (Tümer vd., 1999; Canpolat vd, 2005; Tuna vd, 2006). 500-1000 nm aralığında gözlenmesi beklenen d-d geçişleri gözlenememiştir.

Tablo 4.3.10. Komplekslerin Manyetik Süsseptibilite değerleri

Kompleks	μ_{eff} (B.M)
Co(II)	3.91
Ni(II)	3.01
Cu(II)	1.76
Zn(II)	Dia

Elde edilen komplekslerin manyetik süsseptibilite değerleri Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik olduğunu göstermektedir. Zn(II) kompleksi ise d^{10} yapısından dolayı diyamanyetiktir. Co(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.81 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Ni(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.01 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Cu(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 1.76 B.M. olarak tespit edilmiştir (Özkan vd, 2005; Canpolat vd, 2005).

Komplekslerin termogravimetrik çalışmaları TGA ölçümleriyle belirlenmiştir. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki kompleks örnekleri azot gazı atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızıyla 900 °C’ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. Elde edilen sonuçlardan Termal Analiz eğrileri Şekil 4.3.9.’de, değerlendirmeleri ise Tablo 4.3.11’de verilmiştir.



Şekil 4.3.9. Komplekslerin TGA eğrileri

Tablo 4.3.11. Komplekslerin TGA verileri

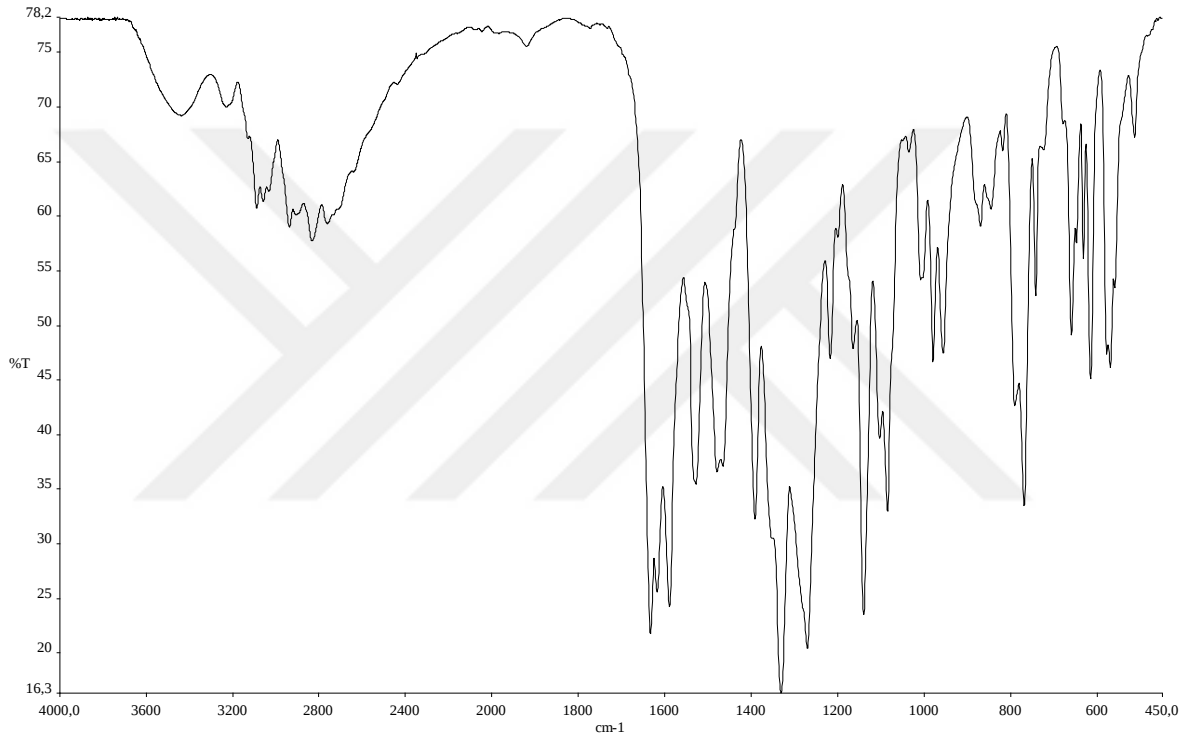
Dehidrasyon aşamaları			
Bileşikler	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Bulunan (Hesaplanan)	Kayıplar
[Co(L ³)AcO(H ₂ O) ₂] ₅ H ₂ O	25-190	12.85 (12.75)	Kristal Suyu
	190-272	4.76 (5.10)	Koordinasyon Suyu
[Ni(L ³)AcO(H ₂ O) ₂] ₂ H ₂ O	25-137	5.59 (5.52)	Kristal Suyu
	137-251	6.20 (5.52)	Koordinasyon Suyu
[Cu(L ³)AcO(H ₂ O) ₂] ₂ H ₂ O	25-161	4.76 (5.48)	Kristal Suyu
	161-226	5.23 (5.48)	Koordinasyon Suyu
[Zn(L ³)AcO(H ₂ O) ₂] ₂ H ₂ O	25-133	5.75 (5.47)	Kristal Suyu
	133-283	5.32 (5.47)	Koordinasyon Suyu

Bu veriler sonucunda $[\text{Co}(\text{L}^3)\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})_2]5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 2 mol koordinasyon suyu ve 5 mol de kristal suyu olduğu $[\text{Ni}(\text{L}^3)\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{L}^3)\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Zn}(\text{L}^3)\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde 2 mol koordinasyon suyu ve 2 mol kristal suyu olduğu bulunmuştur. Gerek koordinasyon gerekse kristal suyuna ait TGA değeri literatür ile uyumludur (El-Ansary vd.,2002; Bakırdere vd, 2015; Şahal vd, 2015).



4.4. 4-[(E)-(2-hydroxy-3-methoxy-5-nitrobenzylidene)amino]-N-(pyridin-2-yl) benzenesulfonamide (L⁴H) Ligandının ve Komplekslerinin Karakterizasyonu

L⁴H ligandının IR spektrumu Şekil 4.4.1 ve değerlendirmesi Tablo 4.4.1.' de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.4.2., değerlendirmesi Tablo 4.4.2.'de, ¹³C-NMR spektrumu Şekil 4.4.3 ve değerlendirmesi Tablo 4.4.3.' de verilmiştir.

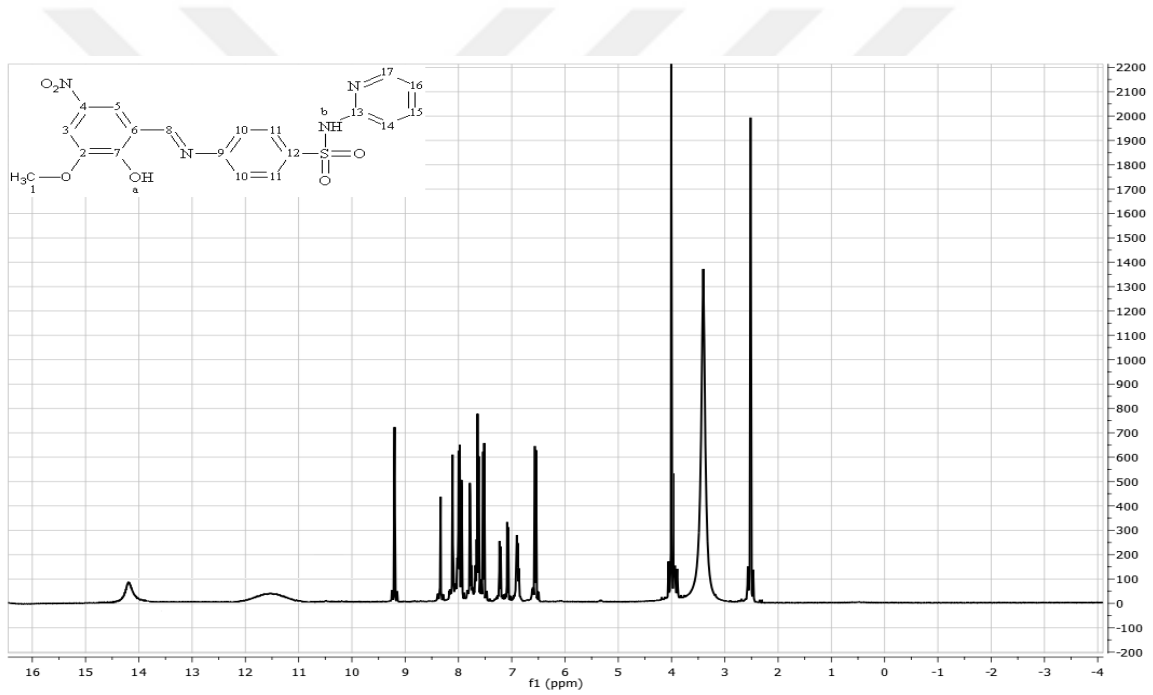


Şekil 4.4.1. L⁴H' ın IR spektrumu

Tablo 4.4.1. L⁴H ligandının karakteristik IR spektrum verileri

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3436	-OH gerilmesi (fenolik)
3030-3125 ve 2758-2936	-CH gerilmesi (Sırasıyla Aromatik ve Alifatik)
1617	-C=N gerilmesi
1270	-C-O (fenolik)
1351	-OH eğilmesi (fenolik)
1331	SO ₂ gerilmesi (asimetrik)
1140	SO ₂ gerilmesi (simetrik)

L⁴H ligandının KBr’de alınan karakteristik IR pikleri, C=N, C-O, O-H, S=O ve (C=N)_{Ar} gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğerleri ise C=C ve C=O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve N-H ve aromatik C-H gerilme titreşimi pikleridir. L⁴H ligandının IR spektrumu incelendiğinde fenolik –OH grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3436 cm⁻¹, de yayvan, azometin grubuna ait C=N gerilme titreşimi 1617 cm⁻¹, de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi zayıf pik halinde 3030-3125 cm⁻¹, de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2758-2936 cm⁻¹, de, C=C gerilme titreşimi 1633 cm⁻¹, de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1270 cm⁻¹, de görülmektedir. [Tablo 4.4.1.]. Bu bandlar L⁴H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir Bu sonuçlar literatür çalışmalarında verilen değerlerle uyum içerisinde (Maurya ve Patel, 1999).

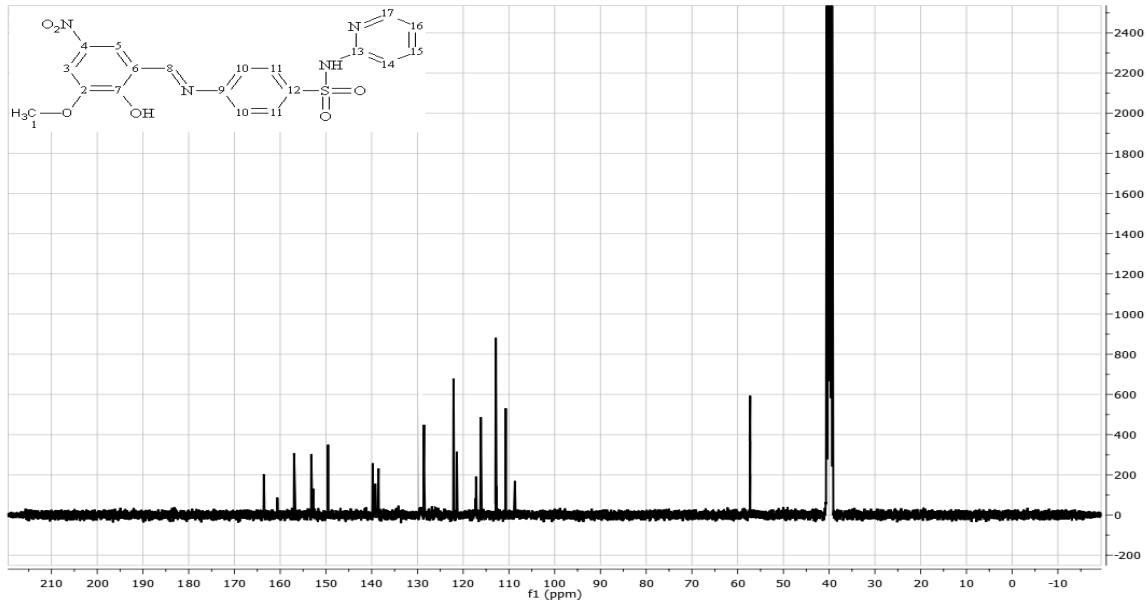


Şekil 4.4.2. L⁴H’ ın ¹H-NMR spektrumu

Tablo 4.4.2. L⁴H ligandının karakteristik ¹H-NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü (δ)
14.24 (s, 1H)	-OH
11.52 (s, 1H)	-NH
9.20 (s, 1H)	-CH=N
8.33-6.56 (m, 11H)	Arom-H
4.00 (s, 3H)	-OCH ₃

L⁴H ligandının DMSO-d₆ çözücüsünde alınan ¹H-NMR spektrumunda 14.24 ppm’ de gözlenen bir protonluk singlet H_a protonuna aittir. Ayrıca 9.20 ppm’ de de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen pik de yapıda bulunan azometin (H₈) protonuna aittir. Aromatik halkaya ait protonlar ise multipler olarak 8.33-6.56 ppm’ de gözlenmiştir. Ayrıca spektrumda 11.52 ppm’ deki bir protonluk yayvan olarak gözlenen kimyasal kayma, yapıda bulunan –SO₂ grubuna bağlı (-NH) protonuna aittir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir [Tablo 4.4.2.] (Dayan vd., 2014).



Şekil 4.4.3. L⁴H’ ın ¹³C-NMR spektrumu

Tablo 4.4.3. L⁴H ligandının karakteristik ¹³C-NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
57.27	C ₁	139.22	C ₄
110.69	C ₃	139.78	C ₁₂
112.87	C ₁₄	149.66	C ₁₇
116.14	C ₁₆	152.77	C ₁₃
117.19	C ₃	153.21	C ₂
121.39	C ₆	156.97	C ₉
122.11	C ₁₀	160.62	C ₇
128.56	C ₁₁	163.57	C ₈
138.51	C ₁₅		

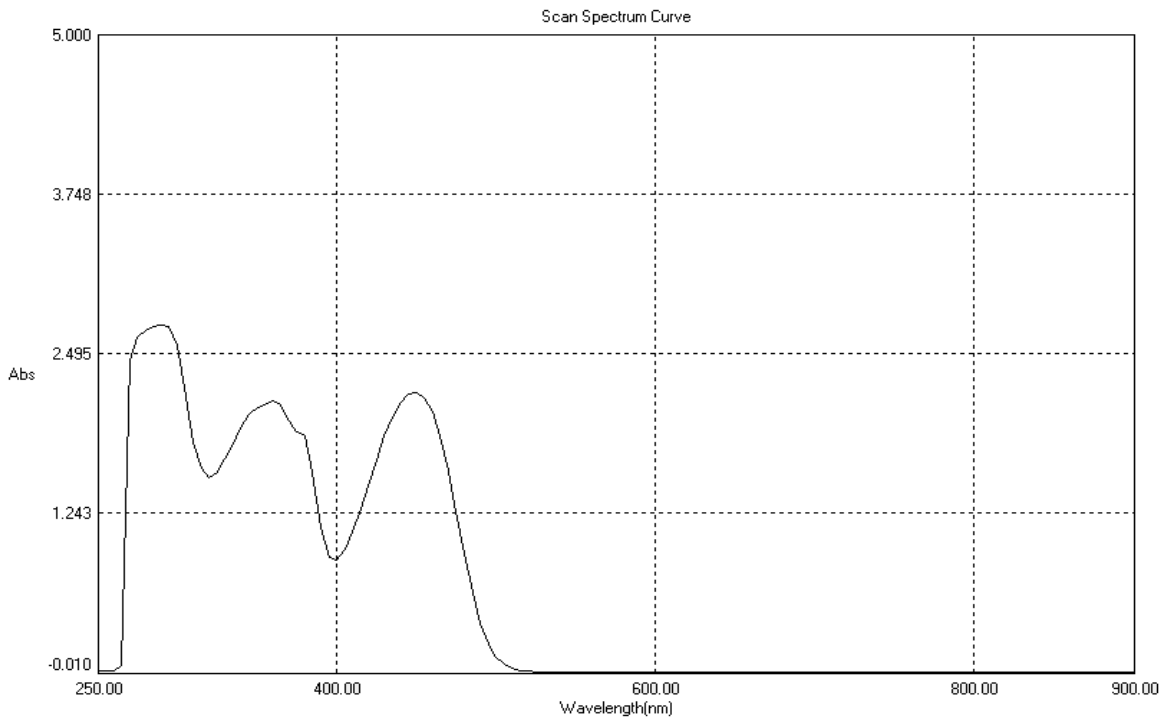
L^4H ligandının DMSO- d_6 çözücüsünde alınan ^{13}C -NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili daha detaylı bilgi vermektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda C_7 ve C_9 karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 160.62 ve 156.97 ppm' de gözlenmiştir. 163.57 ppm' de gözlenen rezonans azometin grubu (C_8) karbonuna aittir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 110.69-153.21 ppm' de gözlenmiştir. Tablo 4.4.3.'de verilen pikler yapı ve literatür ile uyum içindedir (Dayan vd., 2014).

L^4H ligandının Elementel Analiz verileri Tablo 4.4.4.' de verilmiştir.

Tablo 4.4.4. L^4H ligandının Elementel Analiz verileri

Atom	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	53.27	54.91
H	3.76	3.95
N	13.08	13.37
S	7.48	7.75

L^4H ligandının Elektronik Absorbsiyon spektrumu Şekil 4.4.4.'de ve değerlendirmesi Tablo 4.4.5.'de verilmiştir.

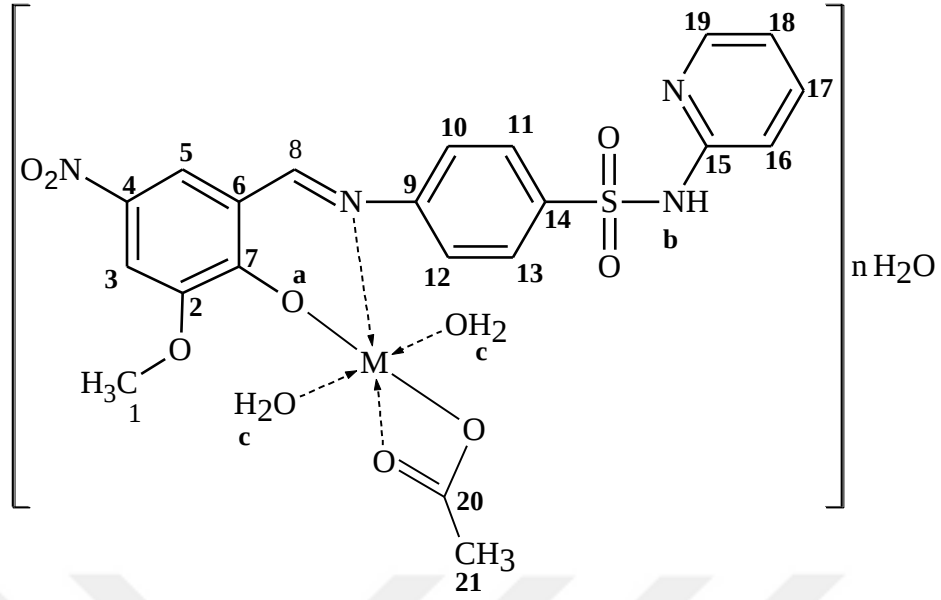


Şekil 4.4.4. L^4H in Elektronik Absorbsiyon spektrumu

Tablo 4.4.5. L⁴H' ın Elektronik Absorbsiyon verileri

Elektronik Geçiş	Dalga Boyu (nm)
$\pi \rightarrow \pi^*$	290
$n \rightarrow \pi^*$	360

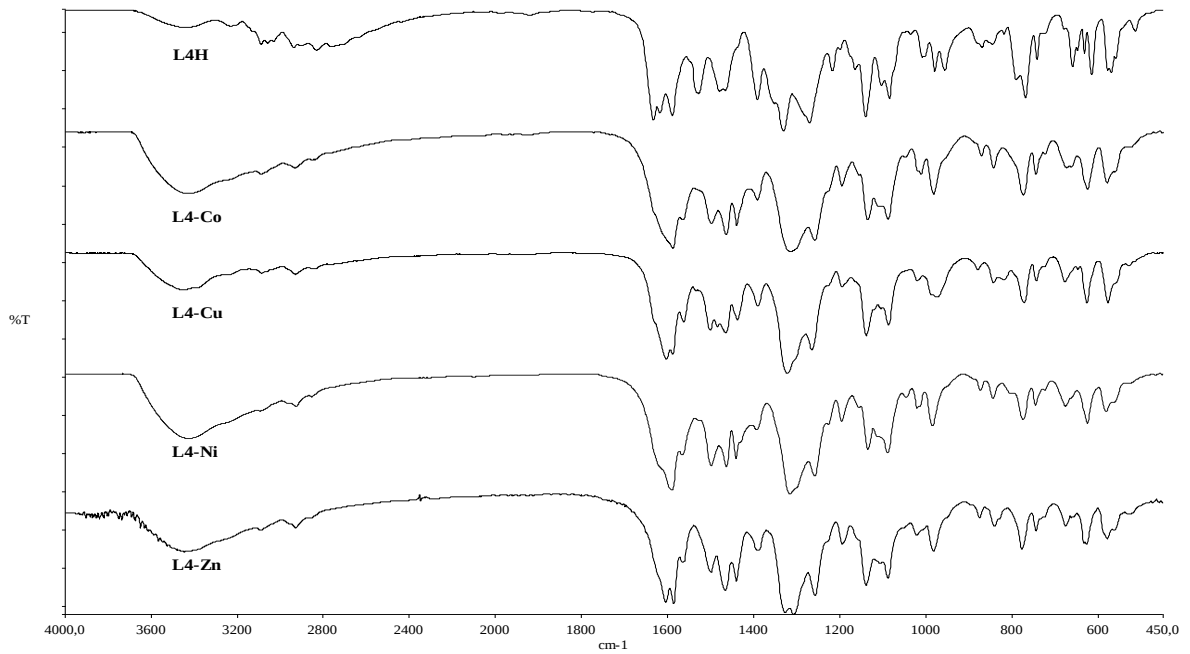
L⁴H ligandının DMF çözeltisinde alınan UV- Vis spektrumu incelendiğinde 280-475 nm aralığında bir kısım geçişler gözlenmiştir. Bu geçişler aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan band geçişleridir. 360 nm' de gözlenen band CH=N (azometin) grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçiştir (Rsmussen vd., 1996).



M: Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)
n: 3 (Co ve Ni için), 1 (Cu için) ve 2 (Zn için)

Şekil 4.4.5. L⁴H'n Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin gösterimi

Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu Şekil 4.4.6 ve değerlendirmesi Tablo 4.4.6' da Zn(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.4.7., değerlendirmesi Tablo 4.4.7'de verilmiştir.

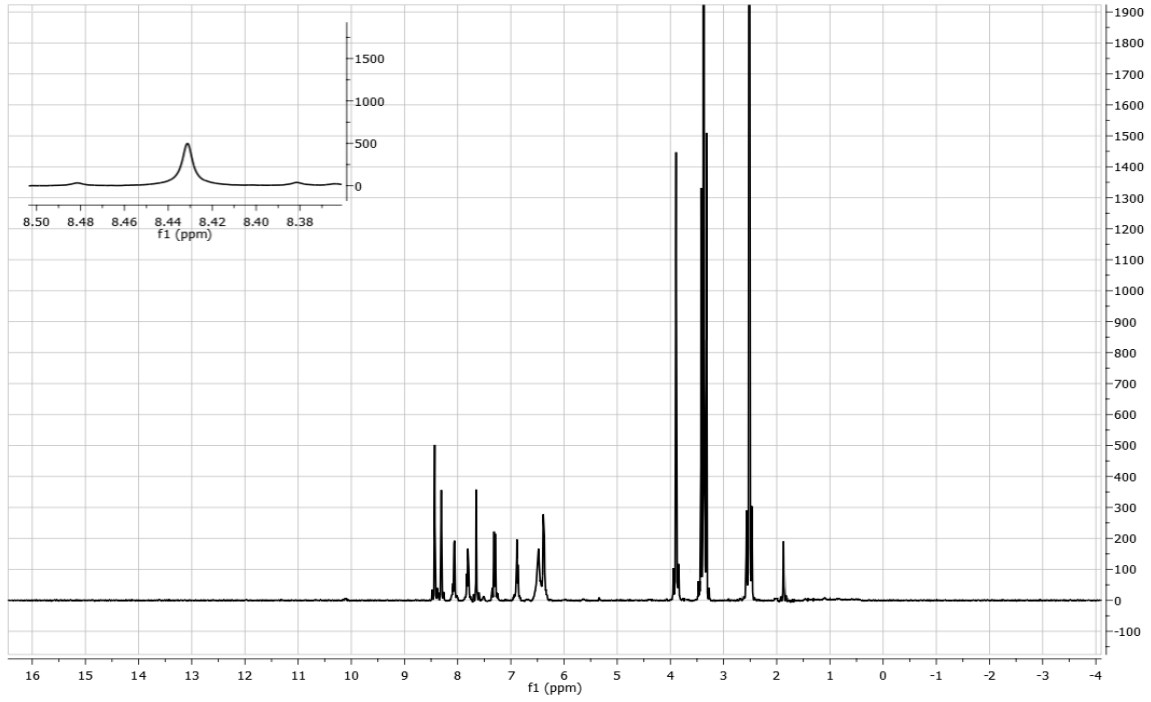


Şekil 4.4.6. Komplekslerin IR spektrumları

Tablo 4.4.6. Komplekslerin karakteristik IR spektrum verileri

L⁴H	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Dalga Sayısı (cm⁻¹) / Titreşim Türü
---	1564	1565	1562	1563	-C=O (Asetat)
1617	1604	1610	1602	1604	-C=N gerilmesi
1270	1258	1258	1264	1258	-C-O (fenolik)
---	3429	3429	3449	3446	H ₂ O
1331	1314	1315	1321	1327	SO ₂ gerilmesi (asimetrik)
1140	1135	1135	1138	1139	SO ₂ gerilmesi (simetrik)

L⁴H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin KBr’ de alınan IR spektrumlarında en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N gerilme titreşiminde, fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşiminde, C=N titreşimlerinde ve S=O simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Ligandda 1617 cm⁻¹, de gözlenen karakteristik C=N (alifatik) gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu ile birlikte 1602-1610 cm⁻¹ e kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir (Dayan vd., 2014). Buna ek olarak ligandda 1270 cm⁻¹ de gözlenen ve C-O (fenolik) gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda 6-12 cm⁻¹’e kadar kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Maurya vd., 2015). Ayrıca 1562-1565 cm⁻¹ aralığındaki yeni pik metale koordine olmuş asetatin ve 3429-3449 cm⁻¹ aralığındaki pikte komplekslerde metale koordine olmuş suyun varlığına işaret etmektedir (Kubas, 1992; Canpolat vd, 2014; Fellah vd, 2014).



Şekil 4.4.7. Zn(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 4.4.7. Zn(II) kompleksinin karakteristik ^1H -NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü (δ)
8.43 (s, 1H)	$-\text{CH}=\text{N}$
1.85 (s, 3 H)	$-\text{CH}_3$ (Asetat)
8.30-6.37 (m, 11H)	Arom- H
3.89 (s, 3H)	$-\text{OCH}_3$

L^4H ligandının Zn(II) kompleksinin DMSO- d_6 çözücüsünde alınan ^1H -NMR spektrumunda ligandda 14.24 ppm’ de gözlenen ve O-H grubuna ait olan pikin gözlenmemesi ve yine ligand da 9.20 ppm’ de de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen azometin (H_8) protonuna ait olan pikin 8.43 ppm’e kayması, ligandın metalle imin grubundaki azot atomu ve aldehit grubundaki fenolik C-O oksijeni üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir [Tablo 4.4.7.] (Huang vd., 2002; Canpolat vd, 2007; Bakırdere vd, 2012).

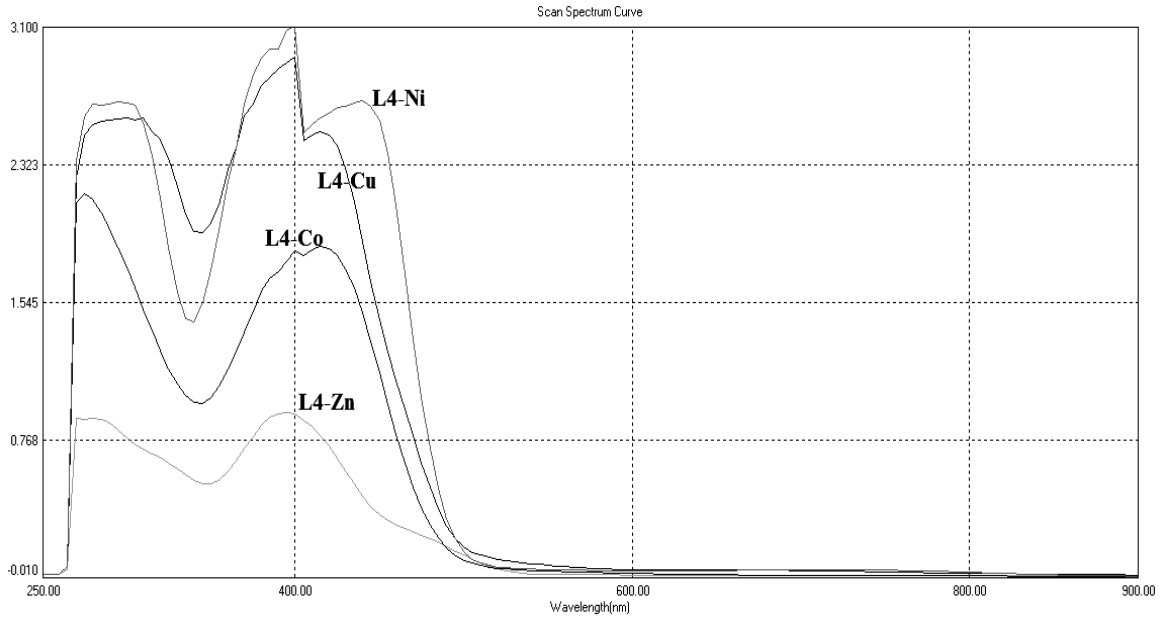
Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin Elementel Analiz verileri Tablo 4.4.8’ de; Elektronik Absorbsiyon spektrumu Şekil 4.4.8’de ve değerlendirmesi Tablo 4.4.9., Manyetik Süsseptibilite değerleri de Tablo 4.4.10’ da verilmiştir.

Tablo 4.4.8. Komplekslerin Elementel Analiz verileri

	C		H		N		S	
	H(%) [*]	B(%) ^{**}	H(%) [*]	B(%) ^{**}	H(%) [*]	B(%) ^{**}	H(%) [*]	B(%) ^{**}
Co(II) kompleksi	39.69	39.83	4.44	4.03	8.82	8.92	5.05	5.14
Ni(II) kompleksi	39.71	39.96	4.44	3.96	8.82	9.01	5.05	5.18
Cu(II) kompleksi	41.76	41.95	4.00	3.50	9.28	9.52	5.31	5.79
Zn(II) kompleksi	40.43	40.67	4.20	3.95	8.98	9.28	5.14	5.62

^{*}H%: Hesaplanan %^{**}B%: Bulunan %

L⁴H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları L⁴H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² tuzları ile metal:ligand oranı 1:1 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca Co⁺² ve Ni⁺² yapısında 2 mol koordinasyon suyu, 3 mol kristal suyu ve 1 mol asetat iyonunun olduğu ve Cu⁺² yapısında 2 mol koordinasyon suyu, 1 mol kristal suyu ve 1 mol asetat iyonunun olduğu ve Zn⁺² yapısında 2 mol koordinasyon suyu, 2 mol kristal suyu ve 1 mol asetat iyonunun olduğu görülmektedir.

**Şekil 4.4.8.** Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon spektrumları

Tablo 4.4.9. Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon verileri

Elektronik Geçiş / Kompleks	L ⁴ H (λ_{nm})	L ⁴ -Co (λ_{nm})	L ⁴ -Ni (λ_{nm})	L ⁴ -Cu (λ_{nm})	L ⁴ -Zn (λ_{nm})
$\pi \rightarrow \pi^*$	290	275	280	275	280
$n \rightarrow \pi^*$	360	383	385	381	394
Yük Transfer	---	415	425	415	415

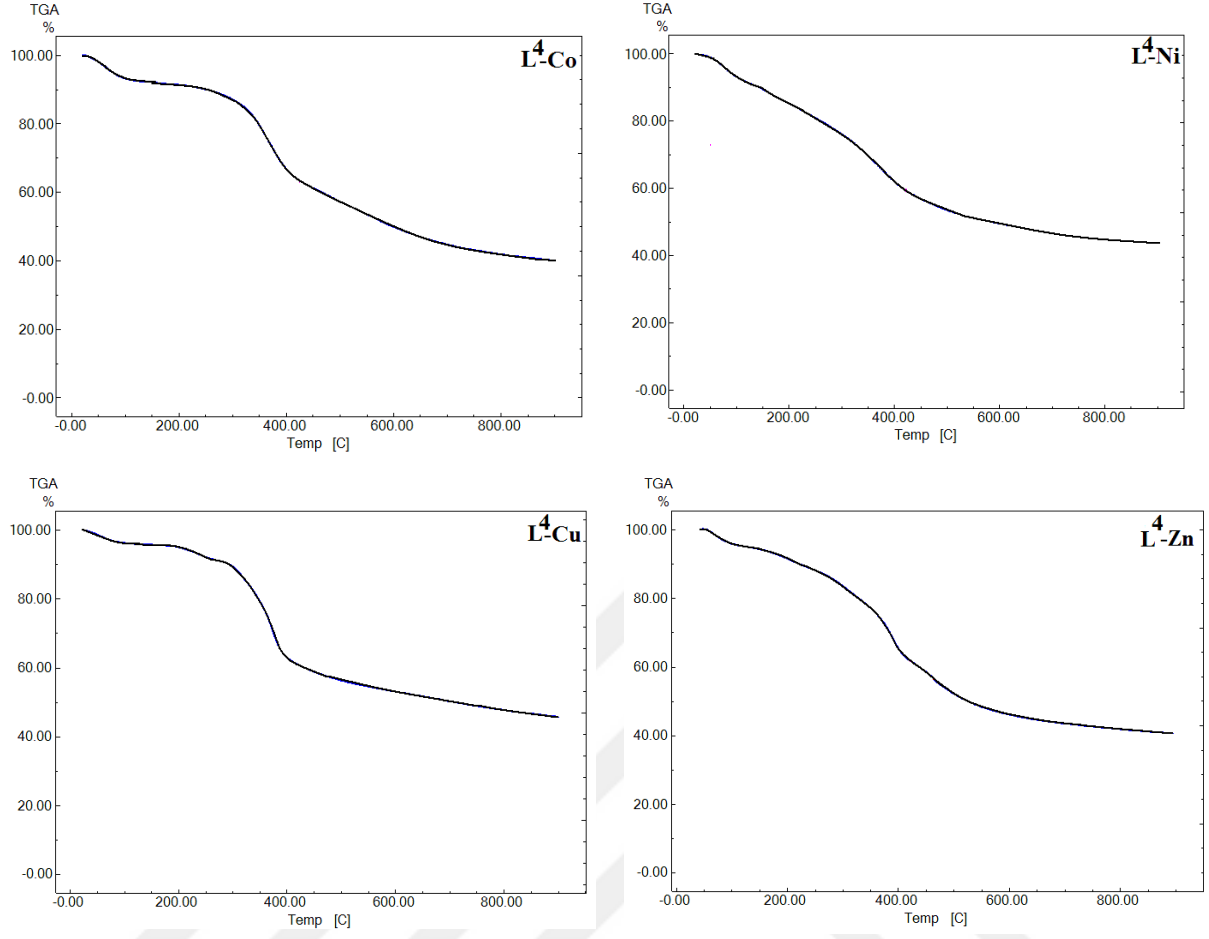
L⁴H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan UV-Vis spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. Liganda 360 nm’ de gözlenen imin grubunun azot atomlarının eşleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında 381-394 nm aralığına kaymıştır. Komplekslerde 415-425 nm aralığında ortaya çıkan yeni bandlar, yük transfer geçişlerini göstermektedir (Tümer vd., 1999; Canpolat vd, 2005; Tuna vd, 2006). 500-1000 nm aralığında gözlenmesi beklenen d-d geçişleri gözlenememiştir.

Tablo 4.4.10. Komplekslerin Manyetik Süsseptibilite değerleri

Kompleks	μ_{eff} (B.M)
Co(II)	4.57
Ni(II)	3.26
Cu(II)	1.76
Zn(II)	Dia

Elde edilen komplekslerin manyetik süsseptibilite değerleri Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik olduğunu göstermektedir. Zn(II) kompleksi ise d¹⁰ yapısından dolayı diyamanyetiktir. Co(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.57 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Ni(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.26 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Cu(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 1.76 B.M. olarak tespit edilmiştir (Özkan vd, 2005; Canpolat vd, 2005).

Komplekslerin termogravimetrik çalışmaları TGA ölçümleriyle belirlenmiştir. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki kompleks örnekleri azot gazı atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızıyla 900 °C’ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. Elde edilen sonuçlardan Termal Analiz eğrileri Şekil 4.4.10’de, değerlendirmeleri ise Tablo 4.4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.4.9. Komplekslerin TGA eğrileri

Tablo 4.4.11. Komplekslerin TGA verileri

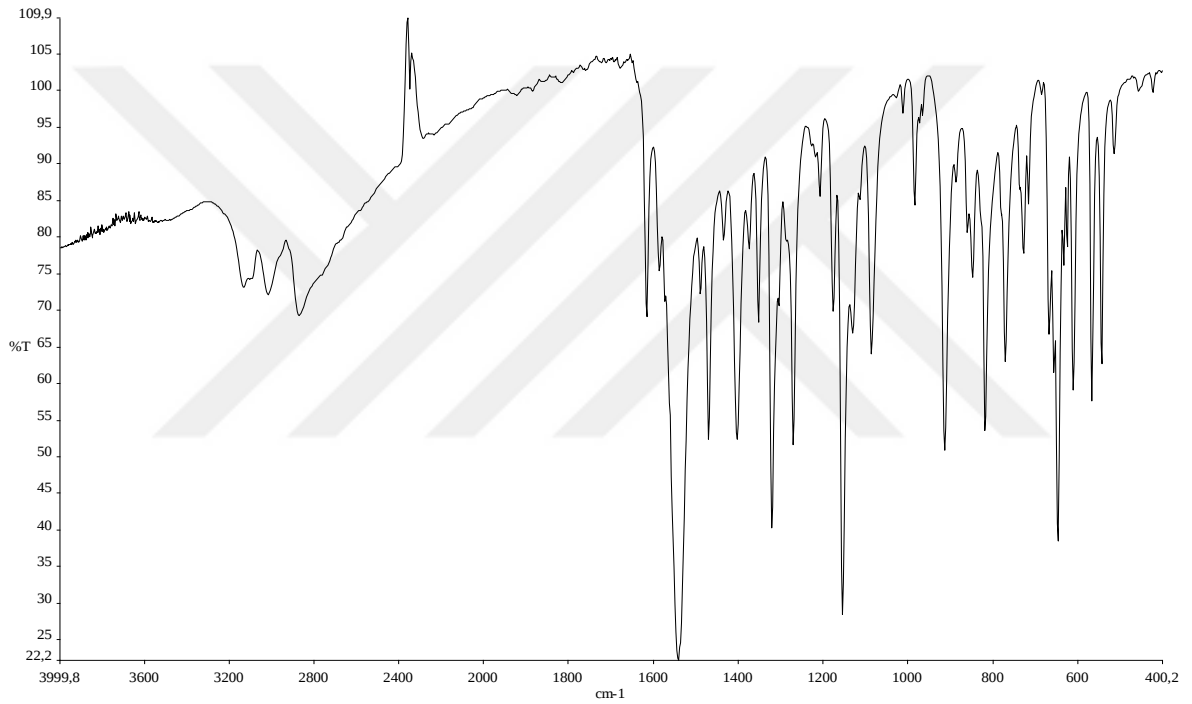
Dehidrasyon aşamaları			
Bileşikler	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Bulunan (Hesaplanan)	Kayıplar
[Co(L ⁴)AcO(H ₂ O) ₂] ₃ H ₂ O	25-173	7.69 (8.49)	Kristal Suyu
	173-260	4.75 (5.66)	Koordinasyon Suyu
[Ni(L ⁴)AcO(H ₂ O) ₂] ₃ H ₂ O	25-130	8.37 (8.50)	Kristal Suyu
	130-193	5.59 (5.66)	Koordinasyon Suyu
[Cu(L ⁴)AcO(H ₂ O) ₂] ₂ H ₂ O	25-114	3.97 (2.97)	Kristal Suyu
	114-267	4.87 (5.95)	Koordinasyon Suyu
[Zn(L ⁴)AcO(H ₂ O) ₂] ₂ H ₂ O	25-139	5.95 (5.77)	Kristal Suyu
	139-233	5.02 (5.77)	Koordinasyon Suyu

Bu veriler sonucunda $[\text{Co}(\text{L}^4)\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})_2]3\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Ni}(\text{L}^4)\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})_2]3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 2 mol koordinasyon suyu ve 3 mol de kristal suyu olduğu ve $[\text{Cu}(\text{L}^4)\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 2 mol koordinasyon suyu ve 1 mol de kristal suyu olduğu ve $[\text{Zn}(\text{L}^4)\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde 2 mol koordinasyon suyu ve 2 mol kristal suyu olduğu bulunmuştur. Gerek koordinasyon gerekse kristal suyuna ait TGA değeri literatür ile uyumludur (El-Ansary vd.,2002; Bakırdere vd, 2015; Şahal vd, 2015).



4.5. 4-[[(1E)-(5-bromo-2-hydroxyphenyl)methylene]amino}-N-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)benzenesulfonamide (L^5H) Ligandının ve Komplekslerinin Karakterizasyonu

L^5H ligandının IR spektrumu Şekil 4.5.1. ve değerlendirmesi Tablo 4.5.1.' de; 1H -NMR spektrumu Şekil 4.5.2., değerlendirmesi Tablo 4.5.2'de, ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 4.5.3 ve değerlendirmesi Tablo 4.5.3' de verilmiştir.

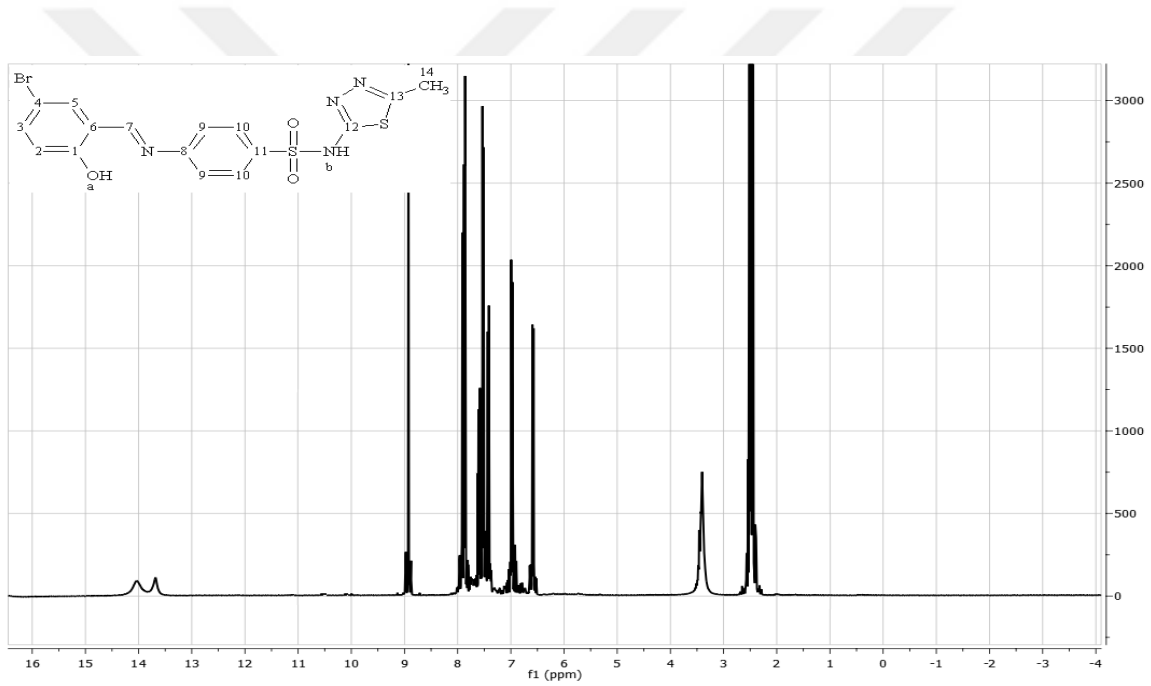


Şekil 4.5.1. L^5H ' ın IR spektrumu

Tablo 4.5.1. L^5H ligandının karakteristik IR spektrum verileri

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3472	-OH gerilmesi (fenolik)
3019-3135 ve 2764-2872	-CH gerilmesi (Sırasıyla Aromatik ve Alifatik)
1616	-C=N gerilmesi
1470	-C-O (fenolik)
1353	-OH eğilmesi (fenolik)
1403	SO ₂ gerilmesi (asimetrik)
1154	SO ₂ gerilmesi (simetrik)

L⁵H ligandının KBr’de alınan karakteristik IR pikleri, C=N, C-O, O-H, S=O ve (C=N)_{Ar} gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğerleri ise C=C ve C=O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve N-H ve aromatik C-H gerilme titreşimi pikleridir. L⁵H ligandının IR spektrumu incelendiğinde fenolik –OH grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3472 cm⁻¹, de yayvan, azometin grubuna ait C=N gerilme titreşimi 1616 cm⁻¹, de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi zayıf pik halinde 3019-3135 cm⁻¹, de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2764-2872 cm⁻¹, de, C=C gerilme titreşimi 1640 cm⁻¹, de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1470 cm⁻¹, de görülmektedir. [Tablo 4.5.1.]. Bu bandlar L¹H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir Bu sonuçlar literatür çalışmalarında verilen değerlerle uyum içerisinde (Maurya ve Patel, 1999).

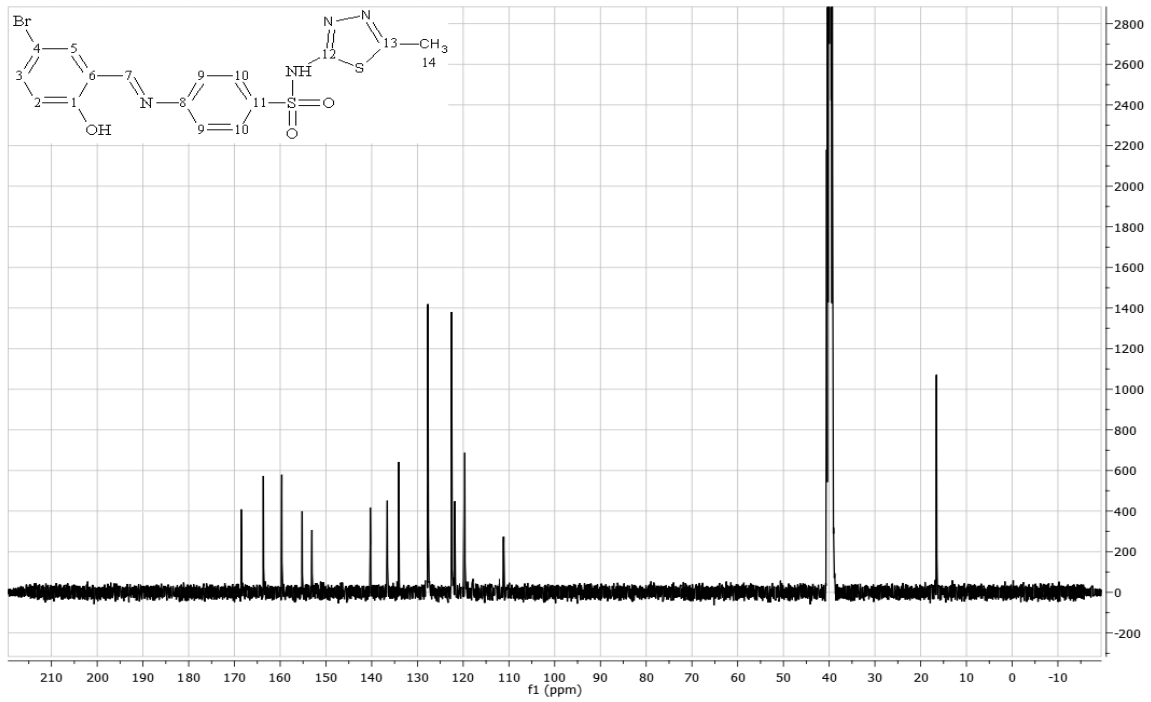


Şekil 4.5.2. L⁵H’ in ¹H-NMR spektrumu

Tablo 4.5.2. L⁵H ligandının karakteristik ¹H-NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü (δ)
14.05 (s, 1H)	-OH
13.68 (s, 1H)	-NH
8.92 (s, 1H)	-CH=N
7.91-6.57 (m, 7H)	Arom-H
2.47 (s, 3H)	-CH ₃

L^5H ligandının DMSO- d_6 çözücüsünde alınan 1H -NMR spektrumunda 14.05 ppm’ de gözlenen bir protonluk singlet H_a protonuna aittir. Ayrıca 8.92 ppm’ de de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen pik de yapıda bulunan azometin (H_7) protonuna aittir. Aromatik halkaya ait protonlar ise multipler olarak 7.91-6.57 ppm’ de gözlenmiştir. Ayrıca spektrumda 13.68 ppm’ deki bir protonluk yayvan olarak gözlenen kimyasal kayma, yapıda bulunan $-SO_2$ grubuna bağlı ($-NH$) protonuna aittir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir [Tablo 4.5.2.] (Dayan vd., 2014).



Şekil 4.5.3. L^5H ’ in ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 4.5.3. L^5H ligandının karakteristik ^{13}C -NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
16.55	C_{14}	136.59	C_3
111.20	C_4	140.31	C_{11}
119.65	C_2	153.06	C_{13}
121.83	C_6	155.19	C_{12}
122.54	C_9	159.65	C_8
127.71	C_{10}	163.68	C_1
134.10	C_5	168.52	C_7

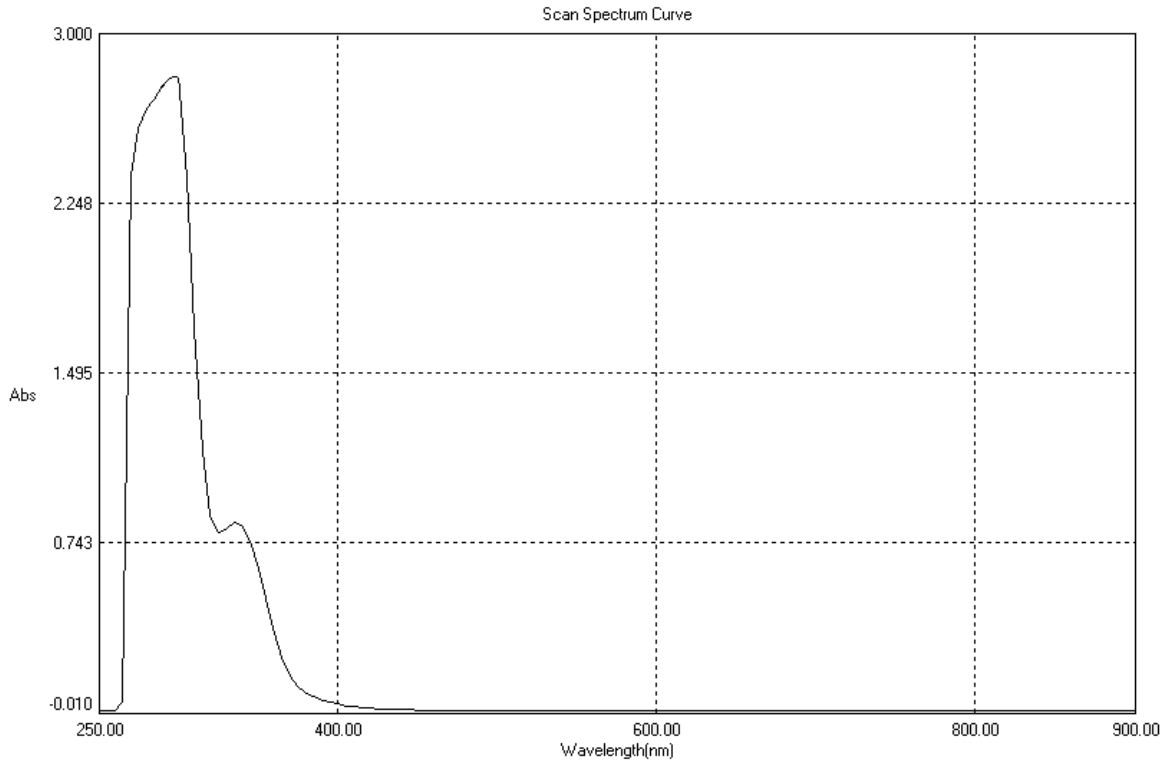
L^5H ligandının DMSO- d_6 çözücüsünde alınan ^{13}C -NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili daha detaylı bilgi vermektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda C_1 ve C_8 karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 163.68 ve 159.65 ppm’ de gözlenmiştir. 168.52 ppm’ de gözlenen rezonans azometin grubu (C_7) karbonuna aittir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 111.20-155.19 ppm’ de gözlenmiştir. Tablo 4.5.3.’de verilen pikler yapı ve literatür ile uyum içindedir. (Dayan vd., 2014).

L^5H ligandının Elementel Analiz verileri Tablo 4.5.4’ de verilmiştir.

Tablo 4.5.4. L^5H ligandının Elementel Analiz verileri

Atom	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	42.39	43.70
H	2.89	3.04
N	12.26	12.36
S	14.15	14.68

L^5H ligandının Elektronik Absorbsiyon spektrumu Şekil 4.5.4’de ve değerlendirmesi Tablo 4.5.5.’de verilmiştir.

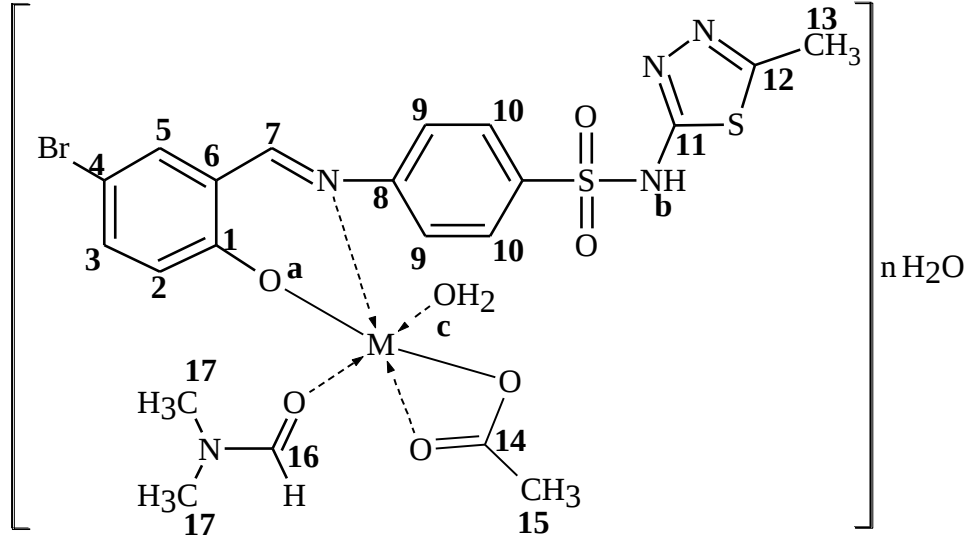


Şekil 4.5.4. L^5H' in Elektronik Absorbsiyon spektrumu

Tablo 4.5.5. L^5H' in Elektronik Absorbsiyon verileri

Elektronik Geçiş	Dalga Boyu (nm)
$\pi \rightarrow \pi^*$	295
$n \rightarrow \pi^*$	335

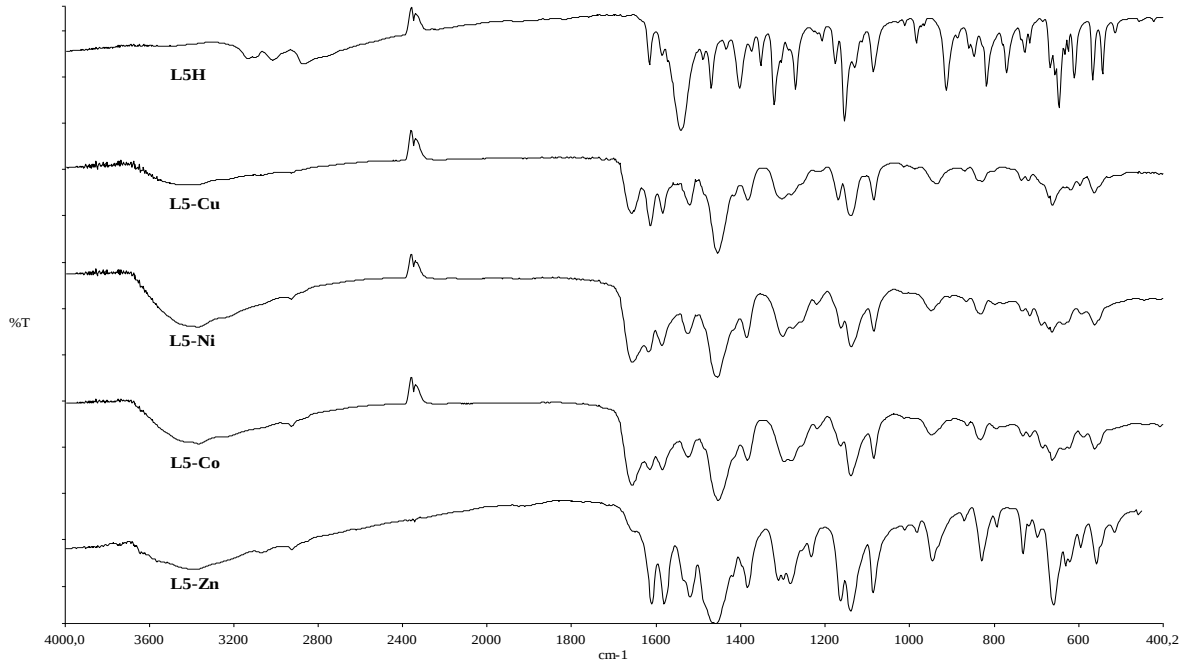
L^5H ligandının DMF çözeltisinde alınan UV- Vis spektrumu incelendiğinde 275-350 nm aralığında bir kısım geçişler gözlenmiştir. Bu geçişler aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan band geçişleridir. 335 nm' de gözlenen band $CH=N$ (azometin) grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişidir (Rsmussen vd., 1996).



M: Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)
n: 2 (Co, Ni ve Zn için), 1 (Cu için)

Şekil 4.5.5. L⁵H'nin Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin gösterimi

Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu Şekil 4.5.6 ve değerlendirmesi Tablo 4.5.6' da Zn(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.5.7., değerlendirmesi Tablo 4.5.7'de verilmiştir.

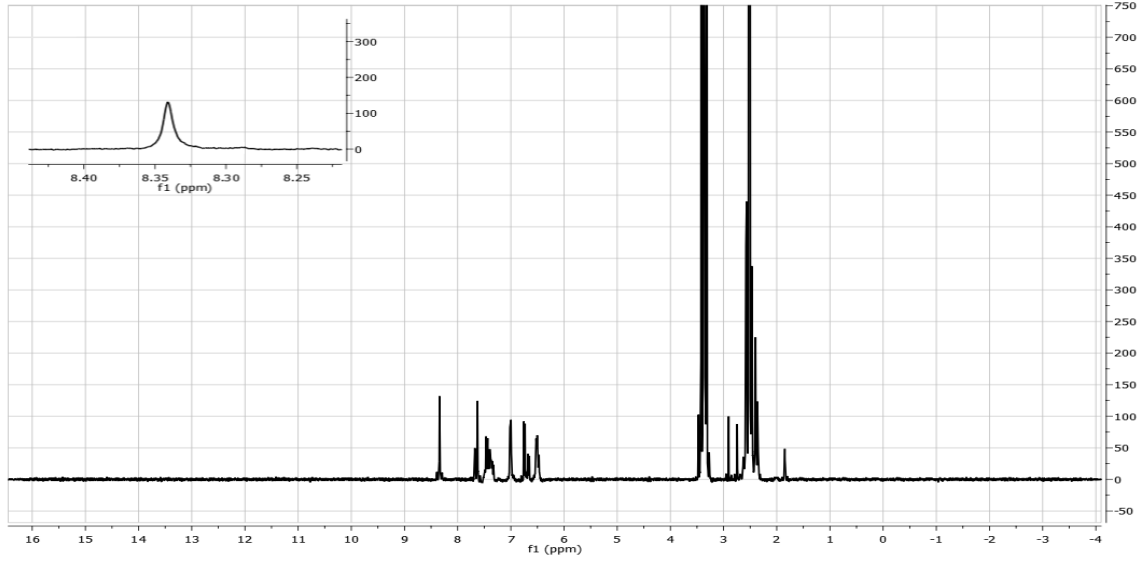


Şekil 4.5.6. Komplekslerin IR spektrumları

Tablo 4.5.6. Komplekslerin karakteristik IR spektrum verileri

L⁵H	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Dalga Sayısı (cm⁻¹) / Titreşim Türü
---	1595	1595	1587	1581	-C=O (Asetat)
---	1655	1655	1659	1655	-C=O (DMF)
1616	1611	1607	1609	1610	-C=N gerilmesi
1470	1453	1455	1455	1458	-C-O (fenolik)
---	3369	3373	3445	3392	H ₂ O
1403	1384	1386	1384	1384	SO ₂ gerilmesi (asimetrik)
1154	1140	1139	1140	1140	SO ₂ gerilmesi (simetrik)

L⁵H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin KBr’ de alınan IR spektrumlarında en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N gerilme titreşiminde, fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşiminde, C=N titreşimlerinde ve S=O simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Liganda 1616 cm⁻¹, de gözlenen karakteristik C=N (alifatik) gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu ile birlikte 1607-1611 cm⁻¹, e kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir (Dayan vd., 2014). Buna ek olarak liganda 1470 cm⁻¹, de gözlenen ve C-O (fenolik) gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda 12-17 cm⁻¹,e kadar kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Maurya vd., 2015). Ayrıca 1581-1595 cm⁻¹ aralığındaki yeni pik metale koordine olmuş asetatin, 1655-1659 cm⁻¹ aralığındaki yeni pik metale koordine olmuş DMF (dimetilformamit)’in ve 3369-3445 cm⁻¹ aralığındaki pikte komplekslerde metale koordine olmuş suyun varlığına işaret etmektedir (Kubas, 1992; Kaya vd.,2015; Canpolat vd, 2014; Fellah vd, 2014).



Şekil 4.5.7. Zn(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 4.5.7. Zn(II) kompleksinin karakteristik ^1H -NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü (δ)
8.33 (s, 1H)	-CH=N
1.85(s, 3 H)	-CH ₃ (Asetat)
7.67-6.45 (m, 7H)	Arom-H
2.40 (s, 3H)	-CH ₃
2.73 (s, 3H), 2.89 (s, 3H)	-CH ₃ (DMF)
7.68 (s, 1H)	-CH=O (DMF)

L^5H ligandının Zn(II) kompleksinin DMSO-d_6 çözücüsünde alınan ^1H -NMR spektrumunda ligandda 14.05 ppm’ de gözlenen ve O-H grubuna ait olan pikin gözlenmemesi ve yine ligand da 8.92 ppm’ de de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen azometin (H_7) protonuna ait olan pikin 8.33 ppm’e kayması, ligandın metalle imin grubundaki azot atomu ve aldehit grubundaki fenolik C-O oksijeni üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. Bununla birlikte 2.73, 2.89 ve 7.68’deki pikler çözücü olarak kullanılan DMF’nin de koordinasyona katıldığını göstermektedir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir [Tablo 4.5.7.] (Huang vd., 2002; Canpolat vd, 2007; Bakırdere vd, 2012).

Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin Elementel Analiz verileri Tablo 4.5.8’ de; Elektronik Absorbsiyon spektrumu Şekil 4.5.8’de ve değerlendirmesi Tablo 4.5.9., Manyetik Süsseptibilite değerleri de Tablo 4.5.10’ de verilmiştir.

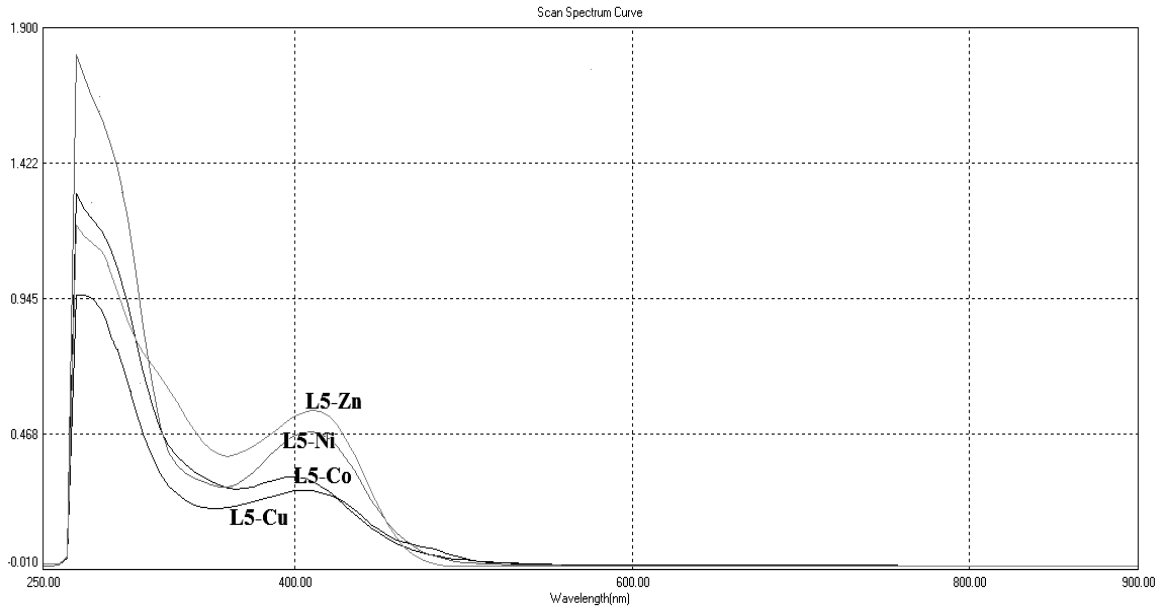
Tablo 4.5.8. Komplekslerin Elementel Analiz verileri

	C		H		N		S	
	H(%) [*]	B(%) ^{**}	H(%) [*]	B(%) ^{**}	H(%) [*]	B(%) ^{**}	H(%) [*]	B(%) ^{**}
Co(II) kompleksi	36.16	36.28	4.05	3.53	10.04	10.17	9.20	8.79
Ni(II) kompleksi	36.18	36.32	4.05	3.77	10.04	10.21	9.20	8.72
Cu(II) kompleksi	36.87	37.24	3.83	3.49	10.24	10.83	9.38	8.96
Zn(II) kompleksi	35.83	36.16	4.01	3.82	9.95	10.24	9.11	8.66

*H%: Hesaplanan %

**B%: Bulunan %

L⁵H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları L⁵H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² tuzları ile metal:ligand oranı 1:1 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca Co⁺², Ni⁺² ve Zn⁺² tuzları için yapıda 1 mol koordinasyon suyu, 2 mol kristal suyu, 1 mol asetat iyonu ve 1 mol de DMF olduğu ve Cu⁺² tuzu için yapıda 1 mol koordinasyon suyu, 1 mol kristal suyu, 1 mol asetat iyonu ve 1 mol de DMF olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5.8. Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon spektrumları

Tablo 4.5.9. Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon verileri

Elektronik Geçiş / Kompleks	L ⁵ H (λ_{nm})	L ⁵ -Co (λ_{nm})	L ⁵ -Ni (λ_{nm})	L ⁵ -Cu (λ_{nm})	L ⁵ -Zn (λ_{nm})
$\pi \rightarrow \pi^*$	295	280	280	280	275
$n \rightarrow \pi^*$	335	350	343	327	325
Yük Transfer	---	400	410	405	410

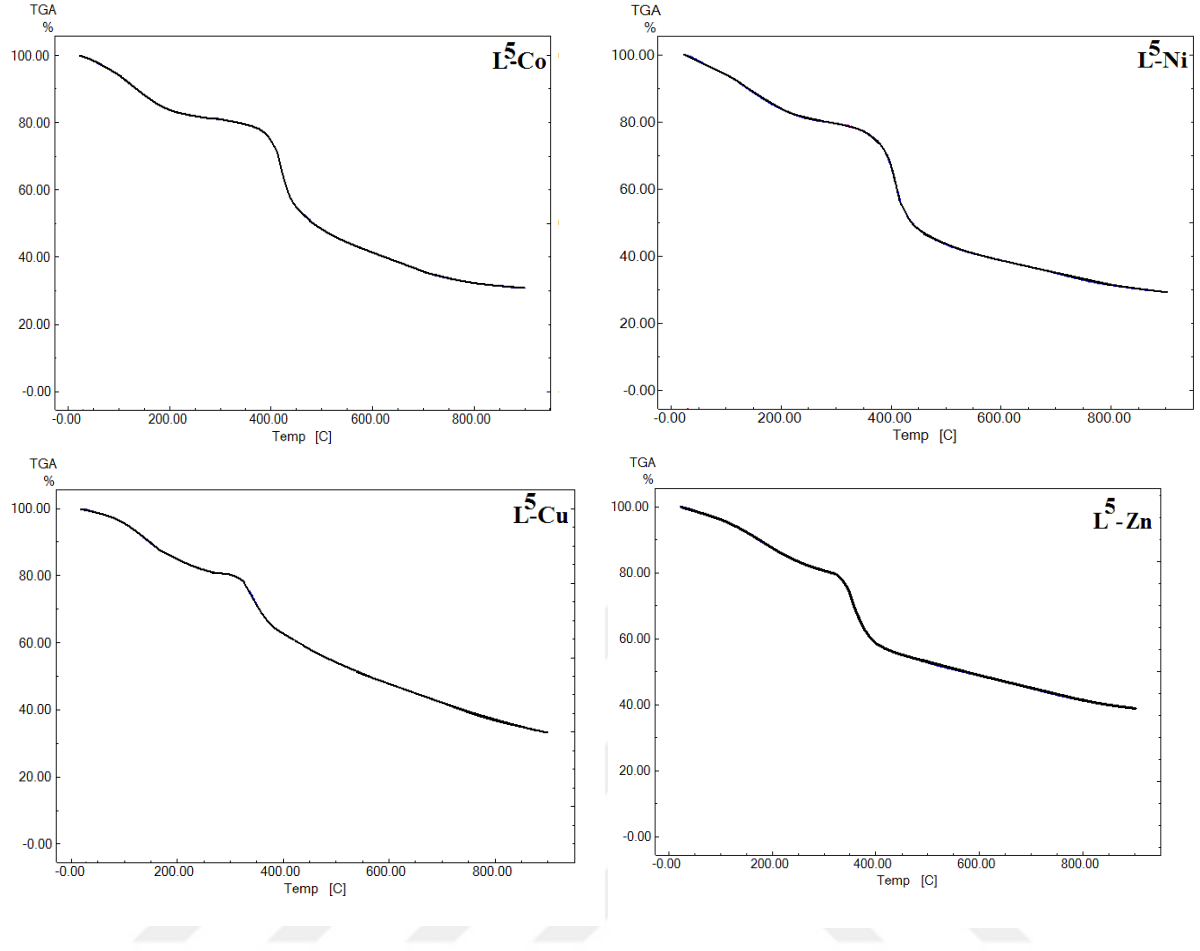
L⁵H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan UV-Vis spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. Liganda 335 nm’ de gözlenen imin grubunun azot atomlarının eşleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında 325- 350 nm aralığına kaymıştır. Komplekslerde 400-410 nm aralığında ortaya çıkan yeni bandlar, yük transfer geçişlerini göstermektedir (Tümer vd., 1999; Canpolat vd, 2005; Tuna vd, 2006). 500-1000 nm aralığında gözlenmesi beklenen d-d geçişleri gözlenememiştir.

Tablo 4.5.10. Komplekslerin Manyetik Süsseptibilite değerleri

Kompleks	μ_{eff} (B.M)
Co(II)	4.75
Ni(II)	3.18
Cu(II)	1.83
Zn(II)	Dia

Elde edilen komplekslerin manyetik süsseptibilite değerleri Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik olduğunu göstermektedir. Zn(II) kompleksi ise d¹⁰ yapısından dolayı diyamanyetiktir. Co(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.75 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Ni(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.18 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Cu(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 1.83 B.M. olarak tespit edilmiştir (Özkan vd, 2005; Canpolat vd, 2005).

Komplekslerin termogravimetrik çalışmaları TGA ölçümleriyle belirlenmiştir. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki kompleks örnekleri azot gazı atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızıyla 900 °C’ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. Elde edilen sonuçlardan Termal Analiz eğrileri Şekil 4.5.9.’de, değerlendirmeleri ise Tablo 4.5.11’de verilmiştir.



Şekil 4.5.9. Komplekslerin TGA eğrileri

Tablo 4.5.11. Komplekslerin TGA verileri

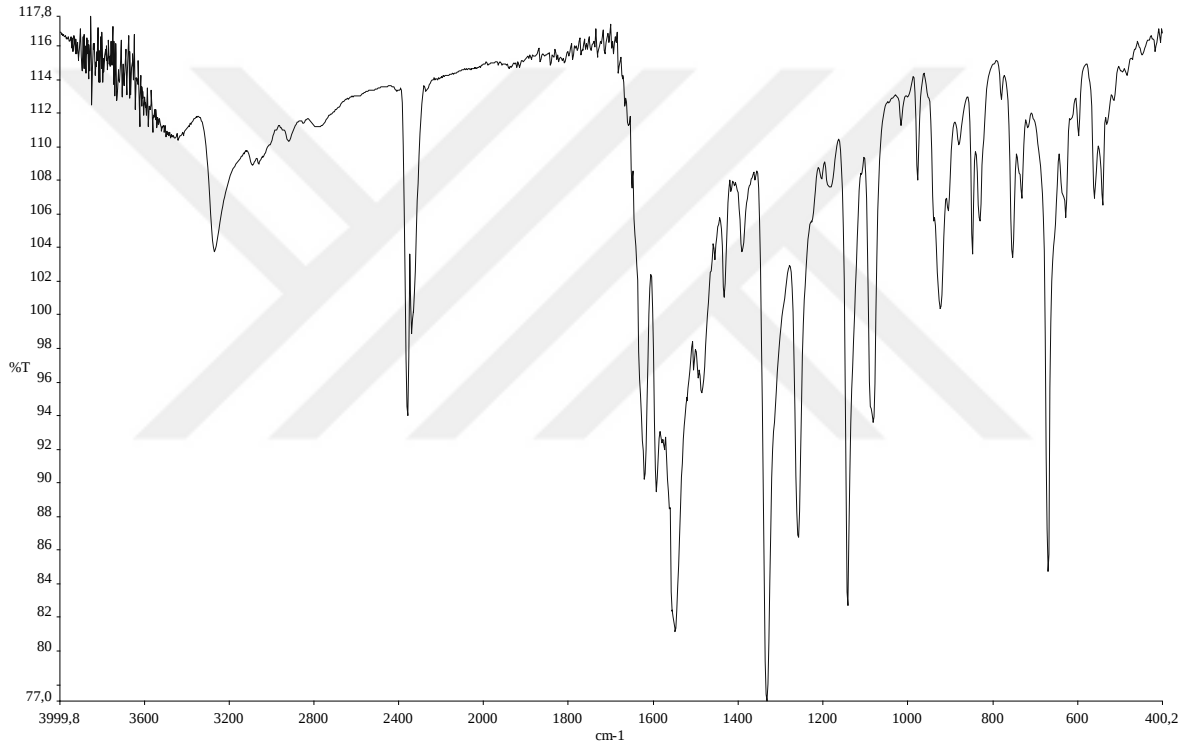
Dehidrasyon aşamaları			
Bileşikler	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Bulunan (Hesaplanan)	Kayıplar
[Co(L ⁵)(DMF)AcO(H ₂ O)]2H ₂ O	25-107	5.16 (5.16)	Kristal Suyu
	107-265	13.33 (13.05)	Koordinasyon Suyu +DMF
[Ni(L ⁵)(DMF)AcO(H ₂ O)]2H ₂ O	25-110	6.20 (5.16)	Kristal Suyu
	110-258	13.05 (13.68)	Koordinasyon Suyu +DMF
[Cu(L ⁵)(DMF)AcO(H ₂ O)]H ₂ O	25-108	3.32 (2.63)	Kristal Suyu
	108-231	14.00 (13.30)	Koordinasyon Suyu +DMF
[Zn(L ⁵)(DMF)AcO(H ₂ O)]2H ₂ O	25-121	5.89 (5.11)	Kristal Suyu
	121-275	13.24 (12.92)	Koordinasyon Suyu +DMF

Bu veriler sonucunda $[\text{Co}(\text{L}^5)(\text{DMF})\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{L}^5)(\text{DMF})\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Zn}(\text{L}^5)(\text{DMF})\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 1 mol koordinasyon suyu, 1 mol DMF ve 2 mol de kristal suyu ve $[\text{Cu}(\text{L}^5)(\text{DMF})\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 1 mol koordinasyon suyu, 1 mol DMF ve 1 mol de kristal suyu olduğu bulunmuştur. Gerek koordinasyon gerekse kristal suyuna ait TGA değerleri literatür ile uyumludur (El-Ansary vd.,2002, Kaya, 2015; Bakırdere vd, 2015; Şahal vd, 2015).



4.6. 4-[[(1E)-(2-hydroxy-5-nitrophenyl)methylene]amino}-N-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)benzensulfonamide (L⁶H) Ligandının ve Komplekslerinin Karakterizasyonu

L⁶H ligandının IR spektrumu Şekil 4.6.1. ve değerlendirmesi Tablo 4.6.1.' de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.6.2., değerlendirmesi Tablo 4.6.2.'de, ¹³C-NMR spektrumu Şekil 4.6.3 ve değerlendirmesi Tablo 4.6.3.' de verilmiştir.

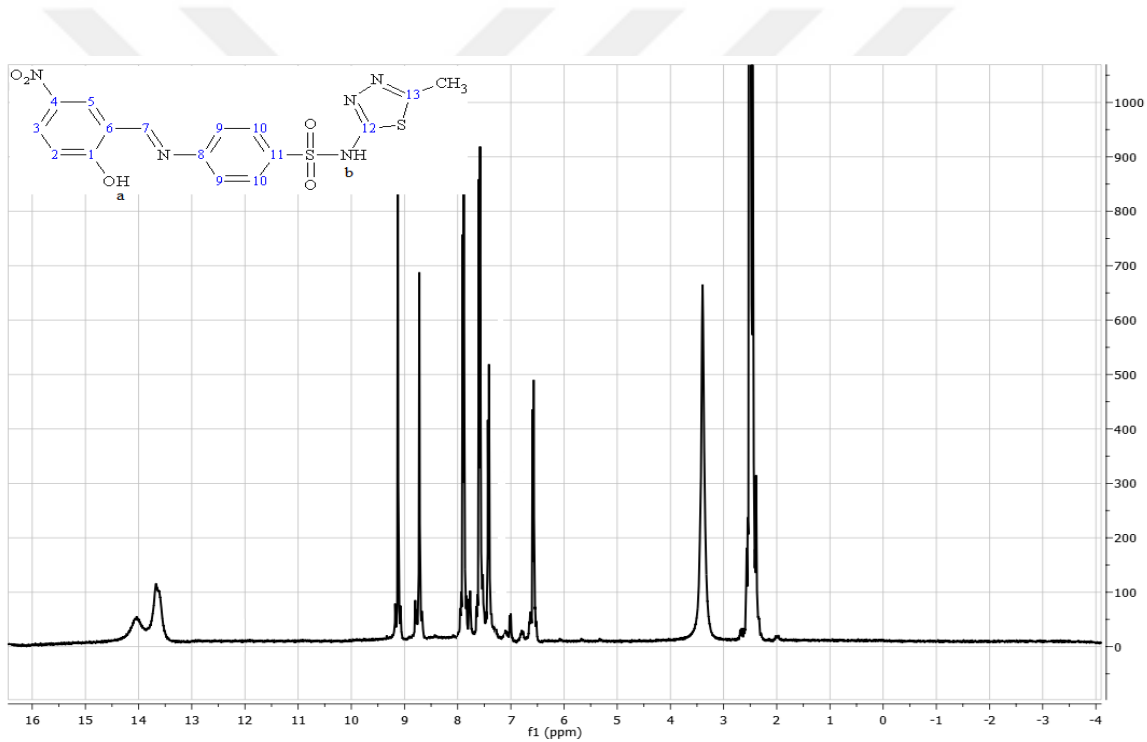


Şekil 4.6.1. L⁶H' ın IR spektrumu

Tablo 4.6.1. L⁶H ligandının karakteristik IR spektrum verileri

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3455	-OH gerilmesi (fenolik)
3059-3271 ve 2782-2949	-CH gerilmesi (Sırasıyla Aromatik ve Alifatik)
1621	-C=N gerilmesi
1486	-C-O (fenolik)
1356	-OH eğilmesi (fenolik)
1333	SO ₂ gerilmesi (asimetrik)
1142	SO ₂ gerilmesi (simetrik)

L⁶H ligandının KBr’de alınan karakteristik IR pikleri, C=N, C-O, O-H, S=O ve (C=N)_{Ar} gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğerleri ise C=C ve C=O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve N-H ve aromatik C-H gerilme titreşimi pikleridir. L⁶H ligandının IR spektrumu incelendiğinde fenolik –OH grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3455 cm⁻¹, de yayvan, azometin grubuna ait C=N gerilme titreşimi 1621 cm⁻¹, de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi zayıf pik halinde 3059-3271 cm⁻¹, de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2782-2949 cm⁻¹, de, C=C gerilme titreşimi 1631 cm⁻¹, de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1486 cm⁻¹, de görülmektedir. [Tablo 4.6.1.]. Bu bandlar L⁶H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir. Bu sonuçlar literatür çalışmalarında verilen değerlerle uyum içerisinde (Maurya ve Patel, 1999).

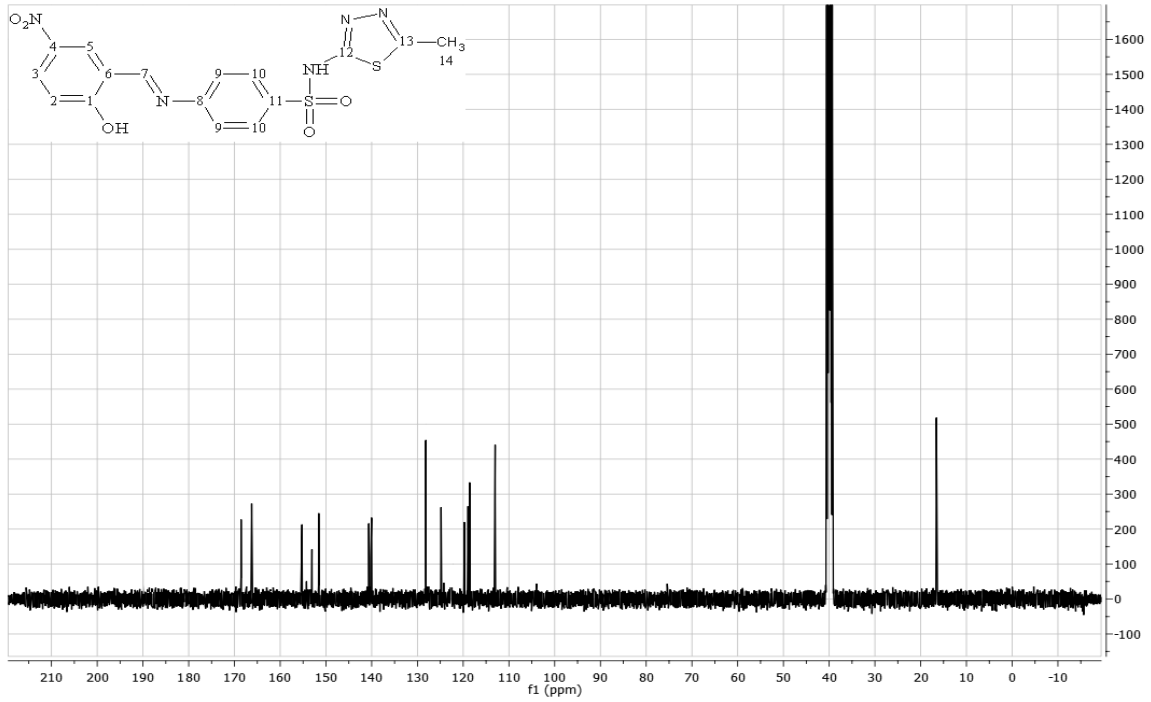


Şekil 4.6.2. L⁶H’ ın ¹H-NMR spektrumu

Tablo 4.6.2. L⁶H ligandının karakteristik ¹H-NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü (δ)
14.04 (s, 1H)	-OH
13.68 (s, 1H)	-NH
9.12 (s, 1H)	-CH=N
8.72-6.57 (m, 7H)	Arom-H
2.45 (s, 3H)	-CH ₃

L^6H ligandının DMSO- d_6 çözücüsünde alınan 1H -NMR spektrumunda 14.04 ppm’ de gözlenen bir protonluk singlet H_a protonuna aittir. Ayrıca 9.12 ppm’ de de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen pik de yapıda bulunan azometin (H_7) protonuna aittir. Aromatik halkaya ait protonlar ise multipler olarak 8.72-6.57 ppm’ de gözlenmiştir. Ayrıca spektrumda 13.68 ppm’ deki bir protonluk yayvan olarak gözlenen kimyasal kayma, yapıda bulunan $-SO_2$ grubuna bağlı ($-NH$) protonuna aittir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir [Tablo 4.6.2] (Dayan vd., 2014).



Şekil 4.6.3. L^6H ’ in ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 4.6.3. L^6H ligandının karakteristik ^{13}C -NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
16.56	C_{14}	140.02	C_4
113.01	C_2	140.63	C_{11}
118.95	C_6	151.57	C_{13}
119.74	C_9	153.06	C_8
122.60	C_5	155.24	C_{12}
124.83	C_3	166.15	C_7
128.17	C_{10}	168.55	C_1

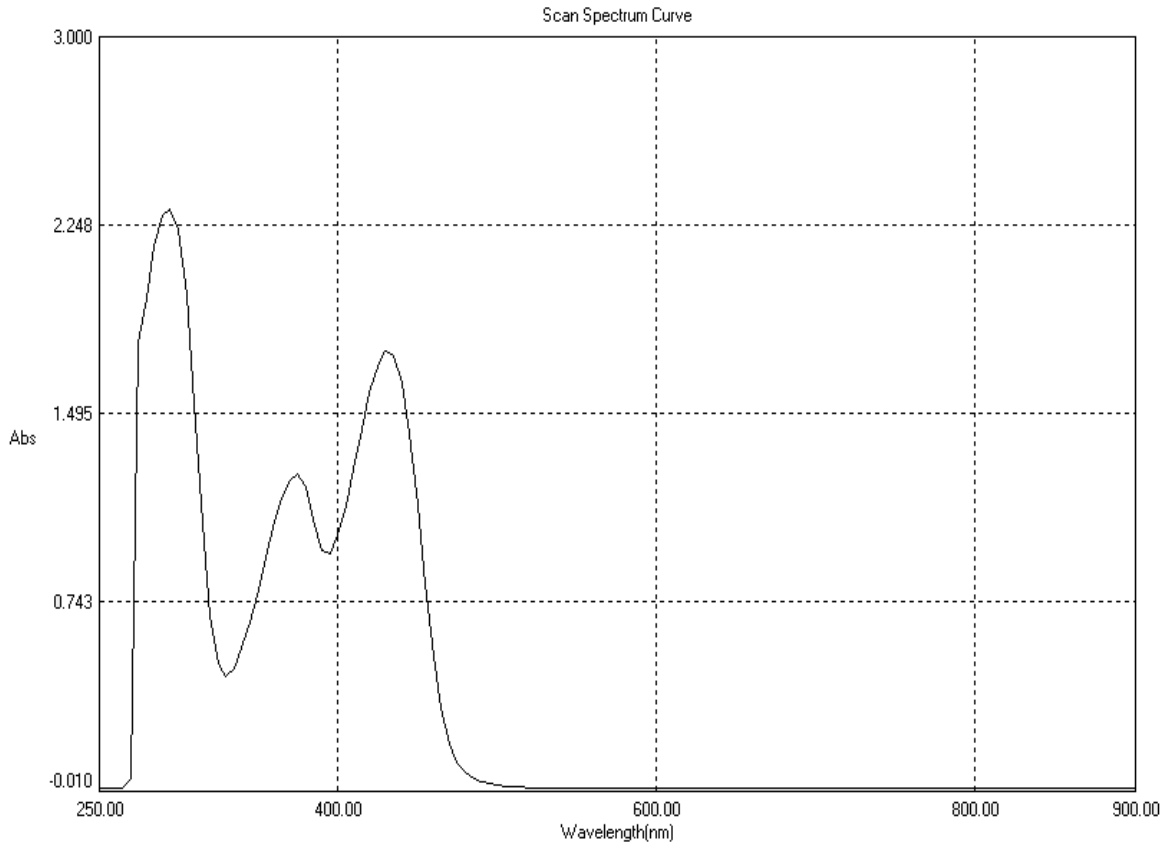
L⁶H ligandının DMSO-d₆ çözücüsünde alınan ¹³C-NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili daha detaylı bilgi vermektedir. ¹³C-NMR spektrumunda C₁ ve C₈ karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 168.55 ve 153.06 ppm’ de gözlenmiştir. 166.15 ppm’ de gözlenen rezonans azometin grubu (C₇) karbonuna aittir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 113.01-155.24 ppm’ de gözlenmiştir. Tablo 4.6.3.’de verilen pikler yapı ve literatür ile uyum içindedir. (Dayan vd., 2014).

L⁶H ligandının Elementel Analiz verileri Tablo 4.6.4.’ de verilmiştir.

Tablo 4.6.4. L⁶H ligandının Elementel Analiz verileri

Atom	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	45.82	46.28
H	3.12	3.35
N	16.70	16.92
S	15.29	15.45

L⁶H ligandının Elektronik Absorbsiyon spektrumu Şekil 4.6.4.’de ve değerlendirmesi Tablo 4.6.5.’de verilmiştir.

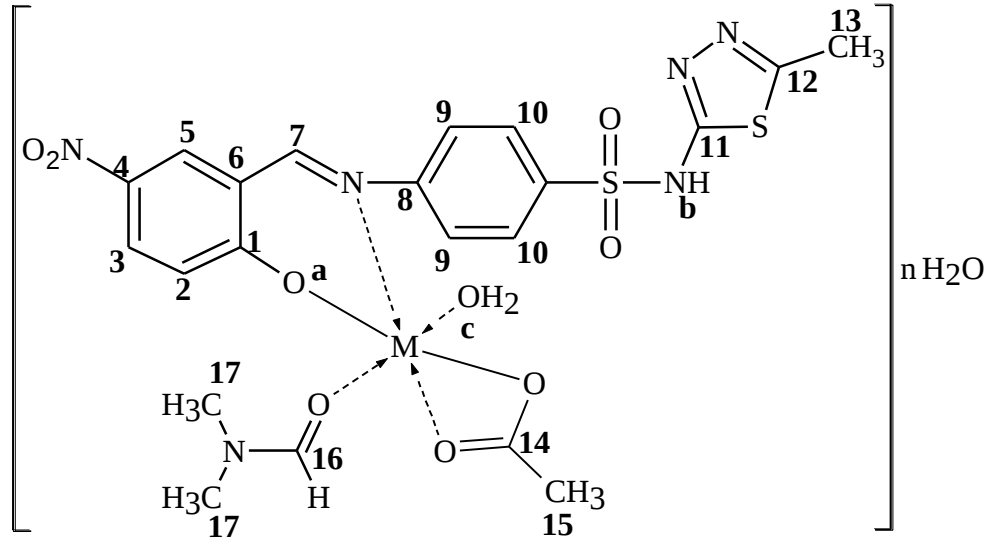


Şekil 4.6.4. L⁶H' in Elektronik Absorbsiyon spektrumu

Tablo 4.6.5. L⁶H' in Elektronik Absorbsiyon verileri

Elektronik Geçiş	Dalga Boyu (nm)
$\pi \rightarrow \pi^*$	295
$n \rightarrow \pi^*$	375

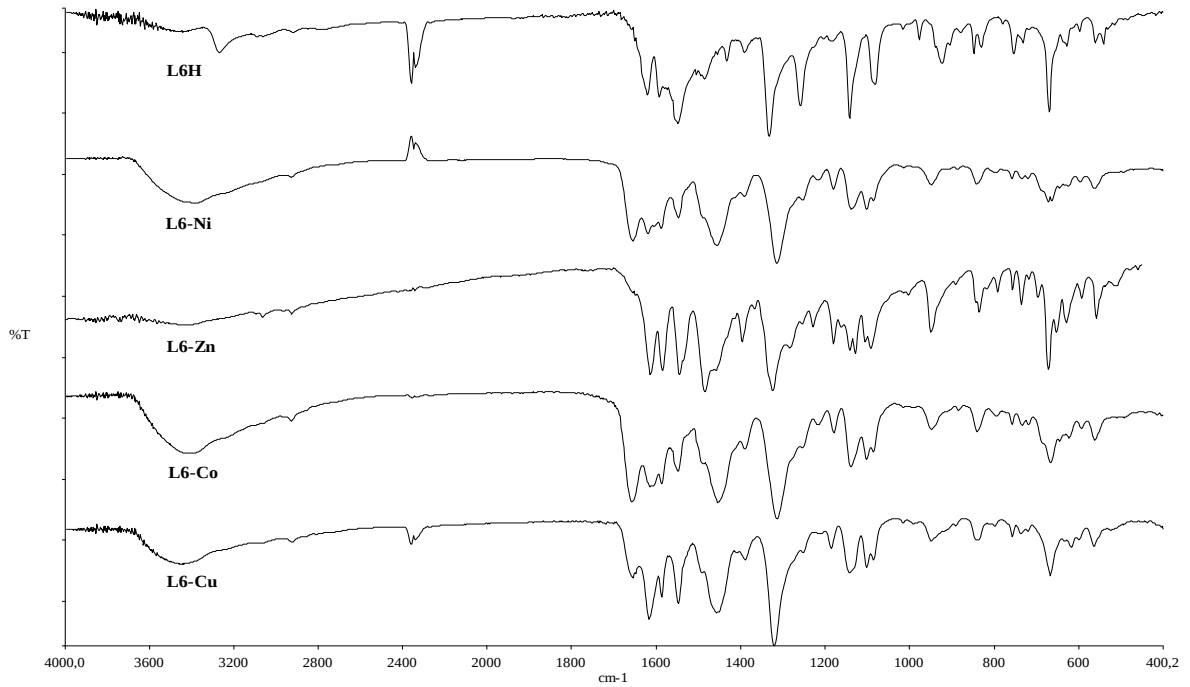
L⁶H ligandının DMF çözeltisinde alınan UV- Vis spektrumu incelendiğinde 275-430 nm aralığında bir kısım geçişler gözlenmiştir. Bu geçişler aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan band geçişleridir. 375 nm' de gözlenen band CH=N (azometin) grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçiştir (Rsmussen vd., 1996).



M: Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)
n: 3 (Co ve Ni için), 2 (Cu ve Zn için)

Şekil 4.6.5. L⁶H'n Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin gösterimi

Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu Şekil 4.6.6. ve değerlendirmesi Tablo 4.6.6' da Zn(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.6.7., değerlendirmesi Tablo 4.6.7'de verilmiştir.

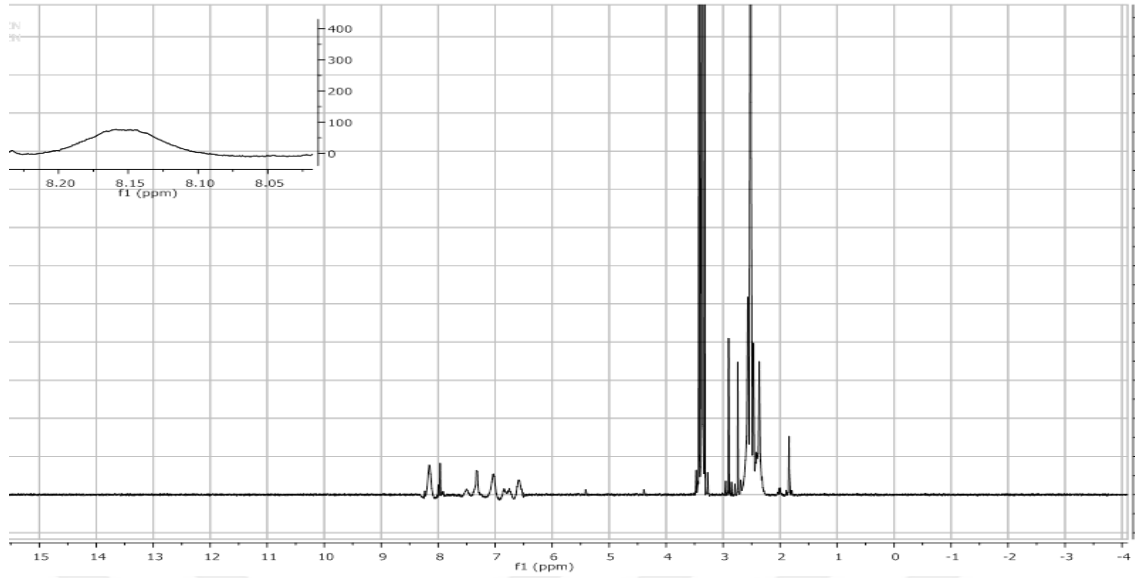


Şekil 4.6.6. Komplekslerin IR spektrumları

Tablo 4.6.6. Komplekslerin karakteristik IR spektrum verileri

L⁶H	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Dalga Sayısı (cm⁻¹) / Titreşim Türü
---	1607	1604	1606	1603	-C=O (Asetat)
---	1656	1655	1654	1655	-C=O (DMF)
1621	1612	1615	1616	1613	-C=N gerilmesi
1486	1455	1456	1458	1456	-C-O (fenolik)
---	3448	3385	3448	3446	H ₂ O
1333	1315	1315	1320	1324	SO ₂ gerilmesi (asimetrik)
1142	1139	1138	1136	1142	SO ₂ gerilmesi (simetrik)

L⁶H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin KBr’ de alınan IR spektrumlarında en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N gerilme titreşiminde, fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşiminde, C=N titreşimlerinde ve S=O simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Ligandda 1621 cm⁻¹, de gözlenen karakteristik C=N (alifatik) gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu ile birlikte 1612-1616 cm⁻¹, e kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir (Dayan vd., 2014). Buna ek olarak ligandda 1486 cm⁻¹, de gözlenen ve C-O (fenolik) gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda 28-31 cm⁻¹,e kadar kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Maurya vd., 2015). Ayrıca 1604-1607 cm⁻¹ aralığındaki yeni pik metale koordine olmuş asetatin, 1654-1656 cm⁻¹ aralığındaki yeni pik metale koordine olmuş DMF (dimetilformamit)’in ve 3385-3448 cm⁻¹ aralığındaki pikte komplekslerde metale koordine olmuş suyun varlığına işaret etmektedir (Kubas, 1992; Kaya vd.,2015; Canpolat vd, 2014; Fellah vd, 2014).



Şekil 4.6.7. Zn(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 4.6.7. Zn(II) kompleksinin karakteristik ^1H -NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü (δ)
8.15 (s, 1H)	-CH=N
1.84 (s, 3H)	-CH ₃ (Asetat)
7.35-6.45 (m, 7H)	Arom-H
2.36 (s, 3H)	-CH ₃
2.73 (s, 3H), 2.90 (s, 3H)	-CH ₃ (DMF)
7.50 (s, 1H)	-CH=O (DMF)

L^6H ligandının Zn(II) kompleksinin DMSO-d_6 çözücüsünde alınan ^1H -NMR spektrumunda ligandda 14.04 ppm' de gözlenen ve O-H grubuna ait olan pikin gözlenmemesi ve yine ligand da 9.12 ppm' de de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen azometin (H_7) protonuna ait olan pikin 8.15 ppm'e kayması, ligandın metalle imin grubundaki azot atomu ve aldehit grubundaki fenolik C-O oksijeni üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. Bununla birlikte 2.73, 2.90 ve 7.50'deki pikler çözücü olarak kullanılan DMF'nin de koordinasyona katıldığını göstermektedir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir [Tablo 4.6.7.] (Huang vd., 2002; Canpolat vd, 2007; Bakırdere vd, 2012).

Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin Elementel Analiz verileri Tablo 4.6.8’ de; Elektronik Absorbsiyon spektrumu Şekil 4.6.8’de ve değerlendirmesi Tablo 4.6.9., Manyetik Süsseptibilite değerleri de Tablo 4.6.10’ da verilmiştir.

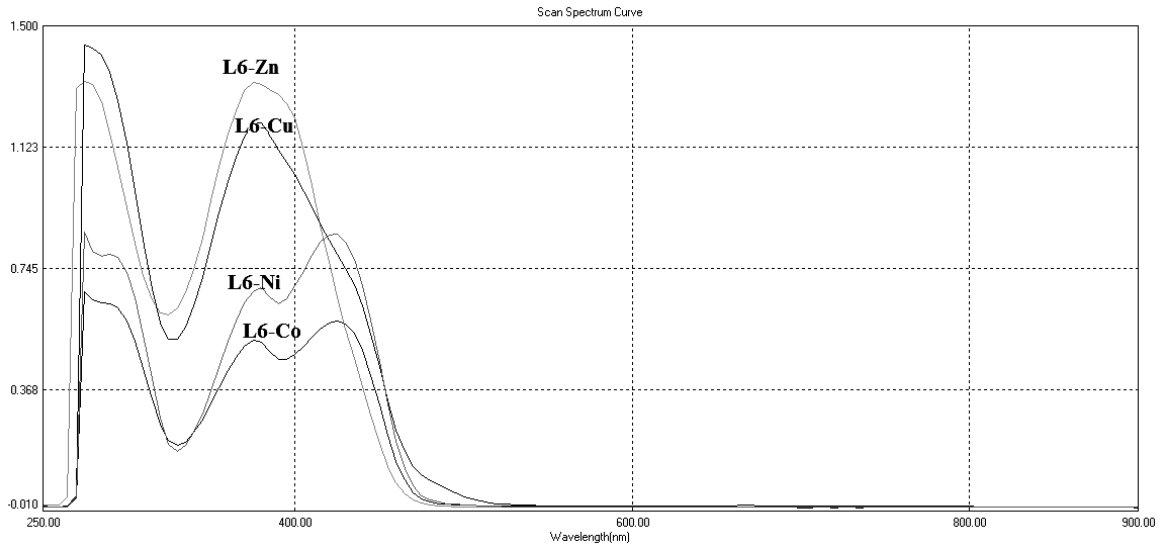
Tablo 4.6.8. Komplekslerin Elementel Analiz verileri

	C		H		N		S	
	H(%) *	B(%) **	H(%) *	B(%) **	H(%) *	B(%) **	H(%) *	B(%) **
Co(II) kompleksi	37.01	37.83	4.44	3.98	12.33	12.51	9.41	9.16
Ni(II) kompleksi	37.02	37.16	4.44	4.02	12.33	12.68	9.41	9.04
Cu(II) kompleksi	37.75	38.21	4.22	3.65	12.58	12.84	9.60	9.43
Zn(II) kompleksi	37.64	37.95	4.21	3.96	12.54	12.85	9.76	9.38

*H%: Hesaplanan %

**B%: Bulunan %

L⁶H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları L⁶H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² tuzları ile metal:ligand oranı 1:1 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca Co⁺² ve Ni⁺² yapısında 1 mol koordinasyon suyu, 3 mol kristal suyu ve 1 mol asetat iyonu ve 1 mol de DMF olduğu, Cu⁺² ve Zn⁺² yapısında 1 mol koordinasyon suyu, 2 mol kristal suyu, 1 mol asetat iyonu 1 mol de DMF olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6.8. Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon spektrumları

Tablo 4.6.9. Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon verileri

Elektronik Geçiş / Kompleks	$L^6H (\lambda_{nm})$	$L^6-Co (\lambda_{nm})$	$L^6-Ni (\lambda_{nm})$	$L^6-Cu (\lambda_{nm})$	$L^6-Zn (\lambda_{nm})$
$\pi \rightarrow \pi^*$	295	290	288	285	280
$n \rightarrow \pi^*$	375	380	380	380	375
Yük Transfer	---	425	425	430	430

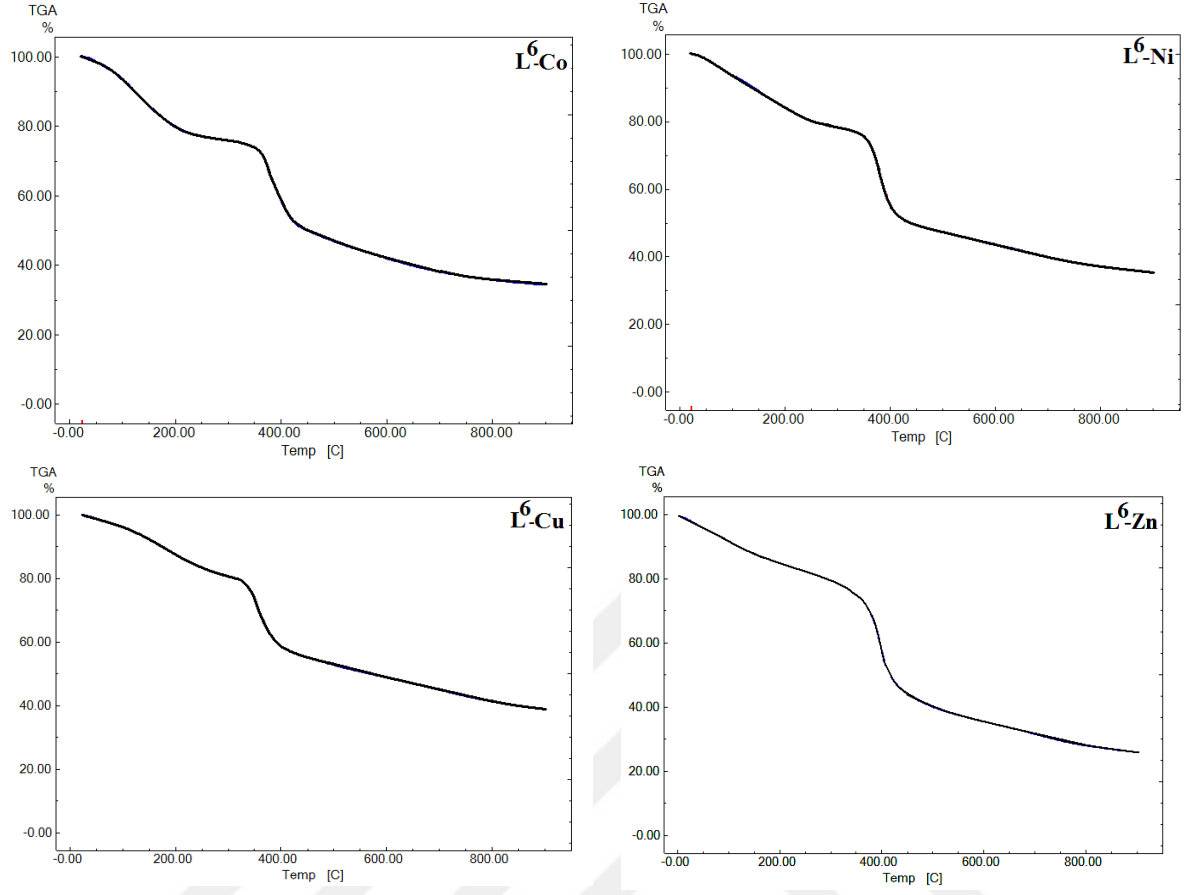
L^6H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan UV-Vis spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. Liganda 375 nm’ de gözlenen imin grubunun azot atomlarının eşleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında 375-380 nm aralığına kaymıştır. Komplekslerde 425-430 nm aralığında ortaya çıkan yeni bandlar, yük transfer geçişlerini göstermektedir (Tümer vd., 1999; Canpolat vd, 2005; Tuna vd, 2006). 500-1000 nm aralığında gözlenmesi beklenen d-d geçişleri gözlenememiştir.

Tablo 4.6.10. Komplekslerin Manyetik Süsseptibilite değerleri

Kompleks	μ_{eff} (B.M)
Co(II)	4.26
Ni(II)	3.27
Cu(II)	1.97
Zn(II)	Dia

Elde edilen komplekslerin manyetik süsseptibilite değerleri Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik olduğunu göstermektedir. Zn(II) kompleksi ise d^{10} yapısından dolayı diyamanyetiktir. Co(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.26 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Ni(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.27 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Cu(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 1.97 B.M. olarak tespit edilmiştir (Özkan vd, 2005; Canpolat vd, 2005).

Komplekslerin termogravimetrik çalışmaları TGA ölçümleriyle belirlenmiştir. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki kompleks örnekleri azot gazı atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızıyla 900 °C’ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. Elde edilen sonuçlardan Termal Analiz eğrileri Şekil 4.6.9’de, değerlendirmeleri ise Tablo 4.6.11’de verilmiştir.



Şekil 4.6.9. Komplekslerin TGA eğrileri

Tablo 4.6.11. Komplekslerin TGA verileri

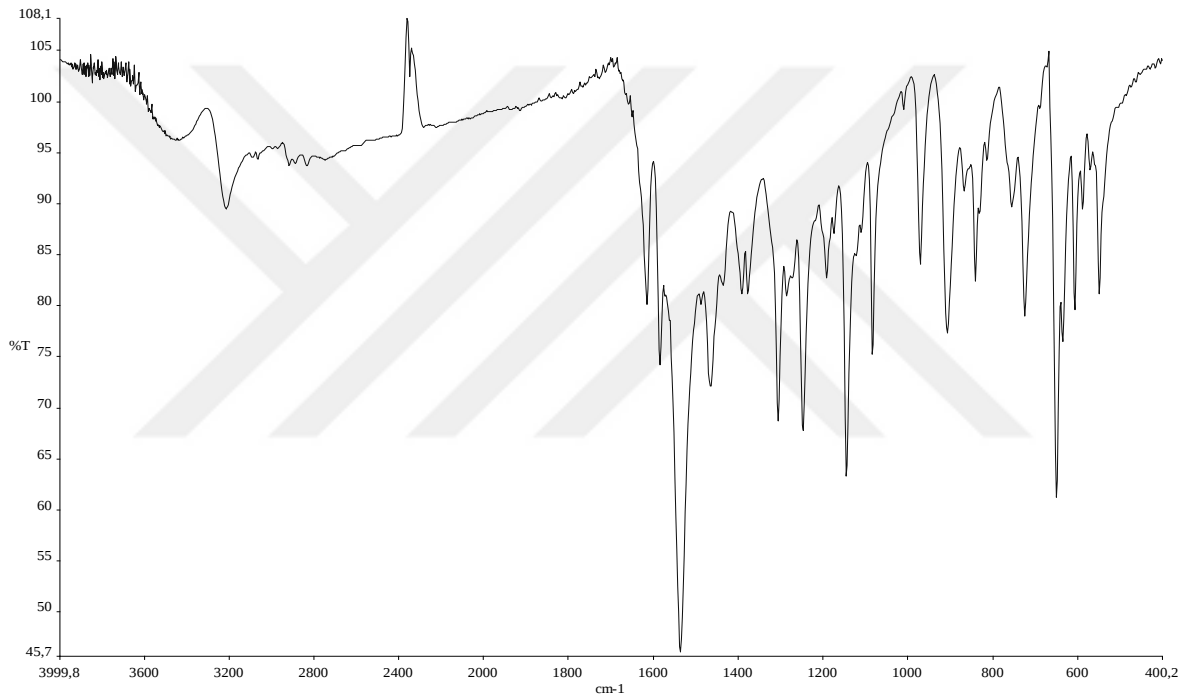
Dehidrasyon aşamaları			
Bileşikler	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Bulunan (Hesaplanan)	Kayıplar
[Co(L ⁶)(DMF)AcO(H ₂ O)]3H ₂ O	25-117	8.57 (7.92)	Kristal Suyu
	117-228	14.28 (13.35)	Koordinasyon Suyu +DMF
[Ni(L ⁶)(DMF)AcO(H ₂ O)]3H ₂ O	25-125	8.00 (7.92)	Kristal Suyu
	125-264	13.10 (13.36)	Koordinasyon Suyu +DMF
[Cu(L ⁶)(DMF)AcO(H ₂ O)]2H ₂ O	25-113	4.28 (5.38)	Kristal Suyu
	113-262	12.85 (13.62)	Koordinasyon Suyu +DMF
[Zn(L ⁶)(DMF)AcO(H ₂ O)]2H ₂ O	25-125	5.69 (5.37)	Kristal Suyu
	125-273	12.34 (11.97)	Koordinasyon Suyu +DMF

Bu veriler sonucunda $\text{Co}(\text{L}^6)(\text{DMF})\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})]3\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Ni}(\text{L}^6)(\text{DMF})\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})]3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 1 mol koordinasyon suyu, 1 mol DMF ve 3 mol de kristal suyu, $[\text{Cu}(\text{L}^6)(\text{DMF})\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Zn}(\text{L}^6)(\text{DMF})\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde 1 mol koordinasyon suyu, 1 mol DMF ve 2 mol de kristal suyu olduğu bulunmuştur. Gerek koordinasyon gerekse kristal suyuna ait TGA değerleri literatür ile uyumludur (El-Ansary vd.,2002, Kaya, 2015; Bakırdere vd, 2015; Şahal vd, 2015).



4.7. 4-[[[(1E)-(5-bromo-2-hydroxy-3-methoxyphenyl)methylene]amino}-N-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)benzenesulfonamide (L⁷H) Ligandının ve Komplekslerinin Karakterizasyonu

L⁷H ligandının IR spektrumu Şekil 4.7.1. ve değerlendirmesi Tablo 4.7.1.' de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.7.2., değerlendirmesi Tablo 4.7.2'de, ¹³C-NMR spektrumu Şekil 4.7.3 ve değerlendirmesi Tablo 4.7.3' de verilmiştir.

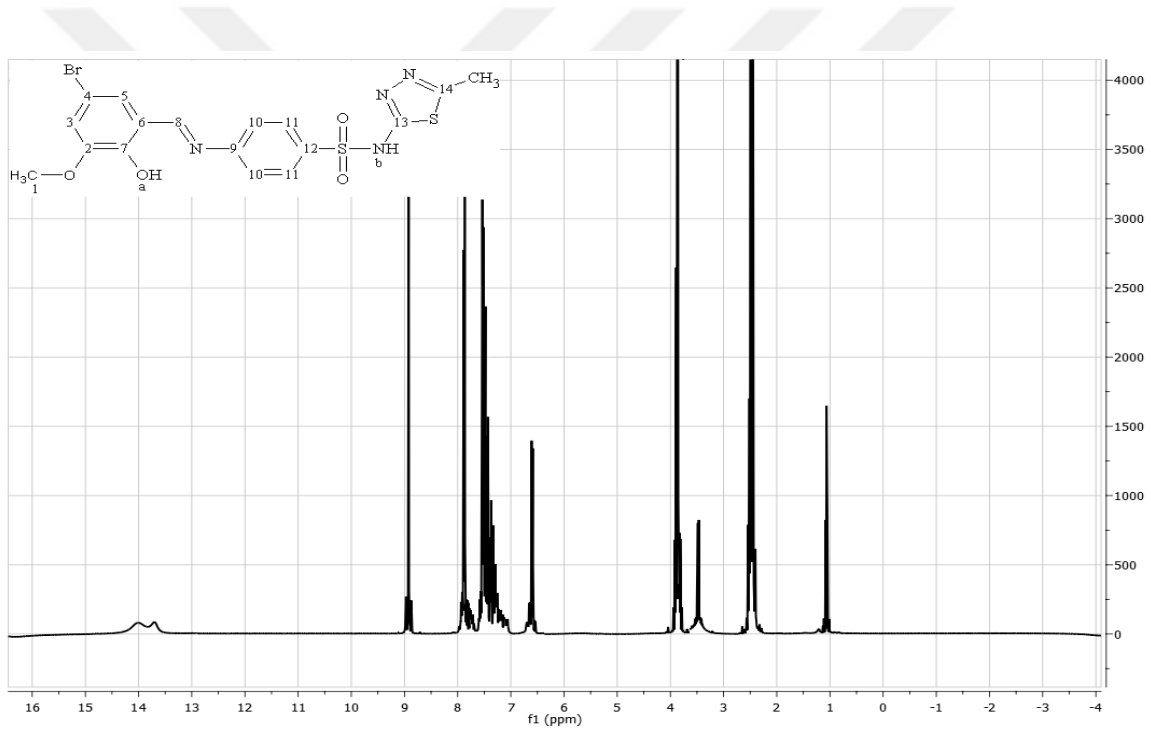


Şekil 4.7.1. L⁷H' ın IR spektrumu

Tablo 4.7.1. L⁷H ligandının karakteristik IR spektrum verileri

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3478	-OH gerilmesi (fenolik)
3059-3217 ve 2742-2919	-CH gerilmesi (Sırasıyla Aromatik ve Alifatik)
1615	-C=N gerilmesi
1247	-C-O (fenolik)
1377	-OH eğilmesi (fenolik)
1306	SO ₂ gerilmesi (asimetrik)
1145	SO ₂ gerilmesi (simetrik)

L^7H ligandının KBr’de alınan karakteristik IR pikleri, C=N, C-O, O-H, S=O ve (C=N)_{Ar} gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğerleri ise C=C ve C=O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve N-H ve aromatik C-H gerilme titreşimi pikleridir. L^7H ligandının IR spektrumu incelendiğinde fenolik –OH grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3478 cm⁻¹, de yayvan, azometin grubuna ait C=N gerilme titreşimi 1615 cm⁻¹, de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi zayıf pik halinde 3059-3217 cm⁻¹, de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2742-2919 cm⁻¹, de, C=C gerilme titreşimi 1630 cm⁻¹, de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1247 cm⁻¹, de görülmektedir. [Tablo 4.7.1.]. Bu bandlar L^3H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir Bu sonuçlar literatür çalışmalarında verilen değerlerle uyum içerisinde (Maurya ve Patel, 1999).

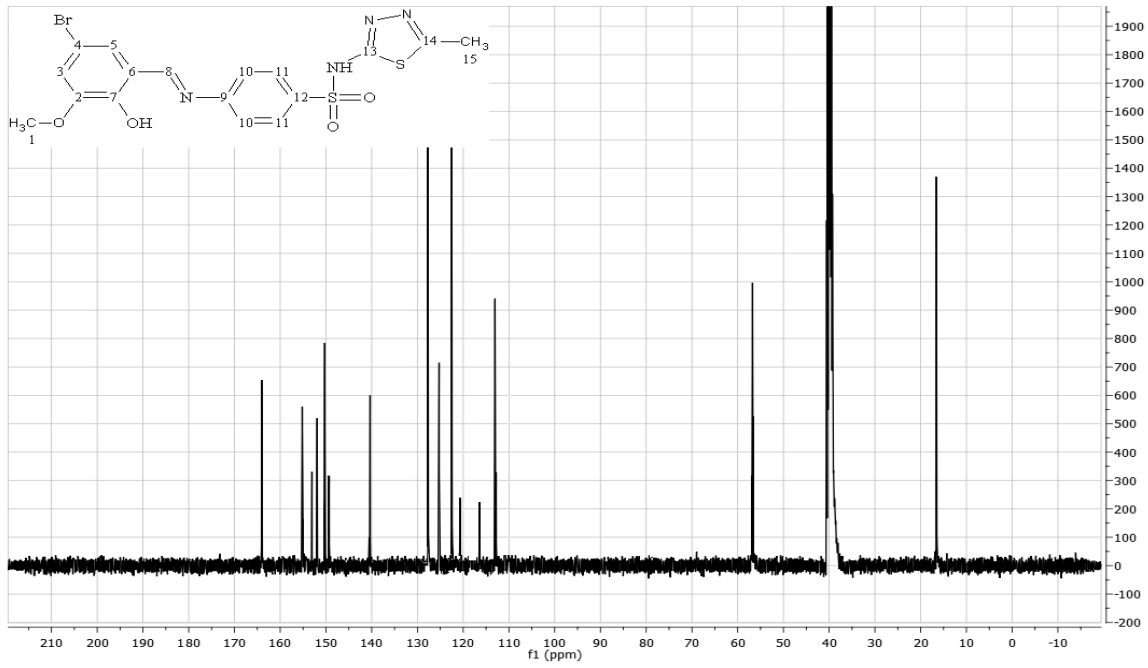


Şekil 4.7.2. L^7H ’ in 1H -NMR spektrumu

Tablo 4.7.2. L^7H ligandının karakteristik 1H -NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü (δ)
14.02 (s, 1H)	-OH
13.70 (s, 1H)	-NH
8.92 (s, 1H)	-CH=N
7.88-6.58 (m, 6H)	Arom-H
3.86 (s, 3H)	-OCH ₃

L^7H ligandının DMSO- d_6 çözücüsünde alınan 1H -NMR spektrumunda 14.02 ppm' de gözlenen bir protonluk singlet H_a protonuna aittir. Ayrıca 8.92 ppm' de de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen pik de yapıda bulunan azometin (H_8) protonuna aittir. Aromatik halkaya ait protonlar ise multipler olarak 7.88-6.58 ppm' de gözlenmiştir. Ayrıca spektrumda 13.70 ppm' deki bir protonluk yayvan olarak gözlenen kimyasal kayma, yapıda bulunan $-SO_2$ grubuna bağlı ($-NH$) protonuna aittir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir [Tablo 4.7.2.] (Dayan vd., 2014).



Şekil 4.7.3. L^7H ' in ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 4.7.3. L^7H ligandının karakteristik ^{13}C -NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
16.55	C_{15}	140.35	C_{12}
56.76	C_1	149.65	C_7
112.80	C_4	150.26	C_2
116.43	C_3	151.93	C_{14}
121.56	C_6	153.06	C_{13}
122.51	C_{10}	155.18	C_9
125.26	C_5	164.04	C_8
127.71	C_{11}		

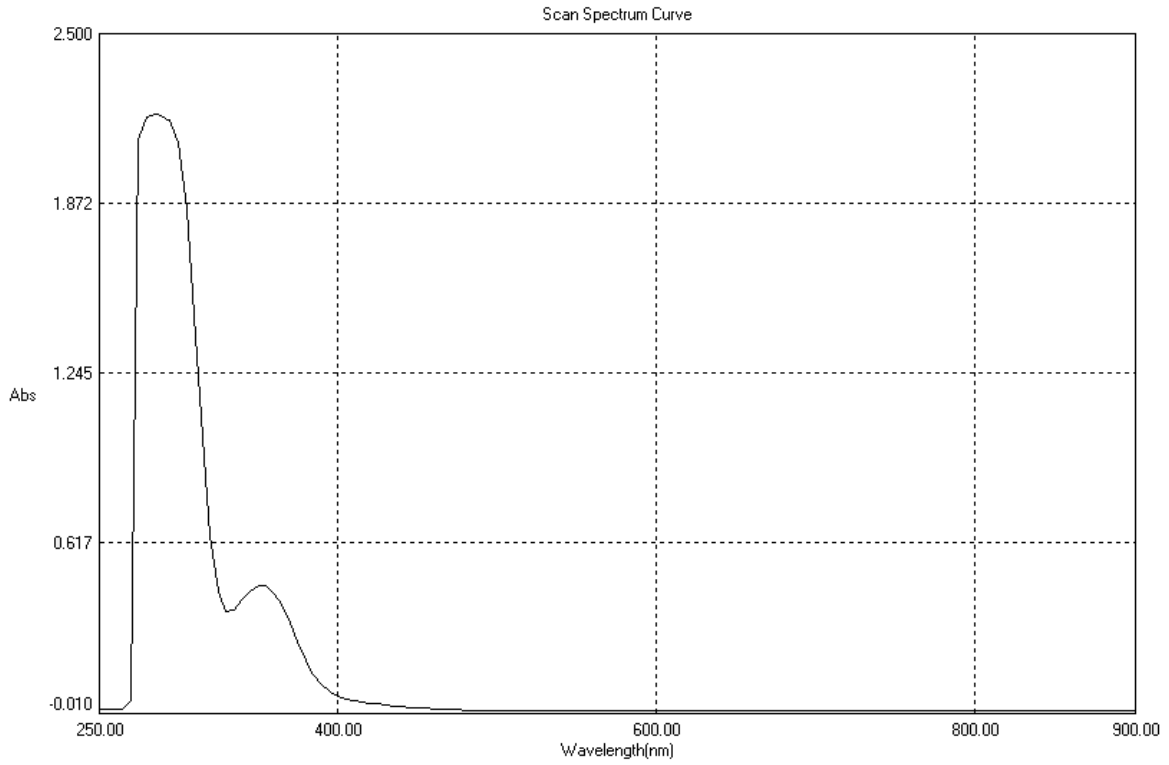
L^7H ligandının DMSO- d_6 çözücüsünde alınan ^{13}C -NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili daha detaylı bilgi vermektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda C_7 ve C_9 karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 149.65 ve 155.18 ppm’ de gözlenmiştir. 164.04 ppm’ de gözlenen rezonans azometin grubu (C_8) karbonuna aittir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 112.80-153.06 ppm’ de gözlenmiştir. Tablo 4.7.3.’de verilen pikler yapı ve literatür ile uyum içindedir. (Dayan vd., 2014).

L^7H ligandının Elementel Analiz verileri Tablo 4.7.4’ de verilmiştir.

Tablo 4.7.4. L^7H ligandının Elementel Analiz verileri

Atom	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	42.24	43.02
H	3.13	3.25
N	11.59	11.83
S	13.27	13.52

L^7H ligandının Elektronik Absorbsiyon spektrumu Şekil 4.7.4’de ve değerlendirmesi Tablo 4.7.5.’de verilmiştir.

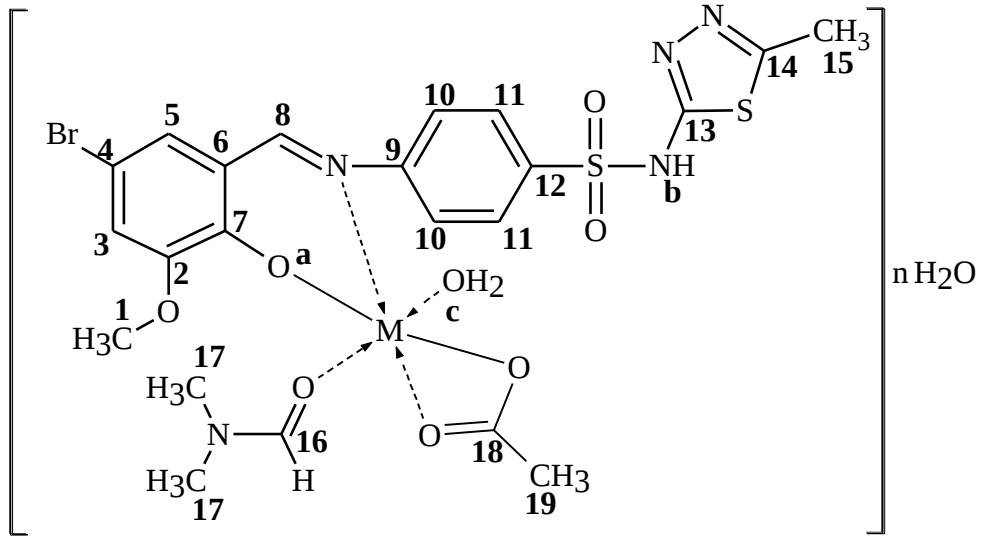


Şekil 4.7.4. L^7H' ın Elektronik Absorbsiyon spektrumu

Tablo 4.7.5. L^7H' ın Elektronik Absorbsiyon verileri

Elektronik Geçiş	Dalga Boyu (nm)
$\pi \rightarrow \pi^*$	280
$n \rightarrow \pi^*$	350

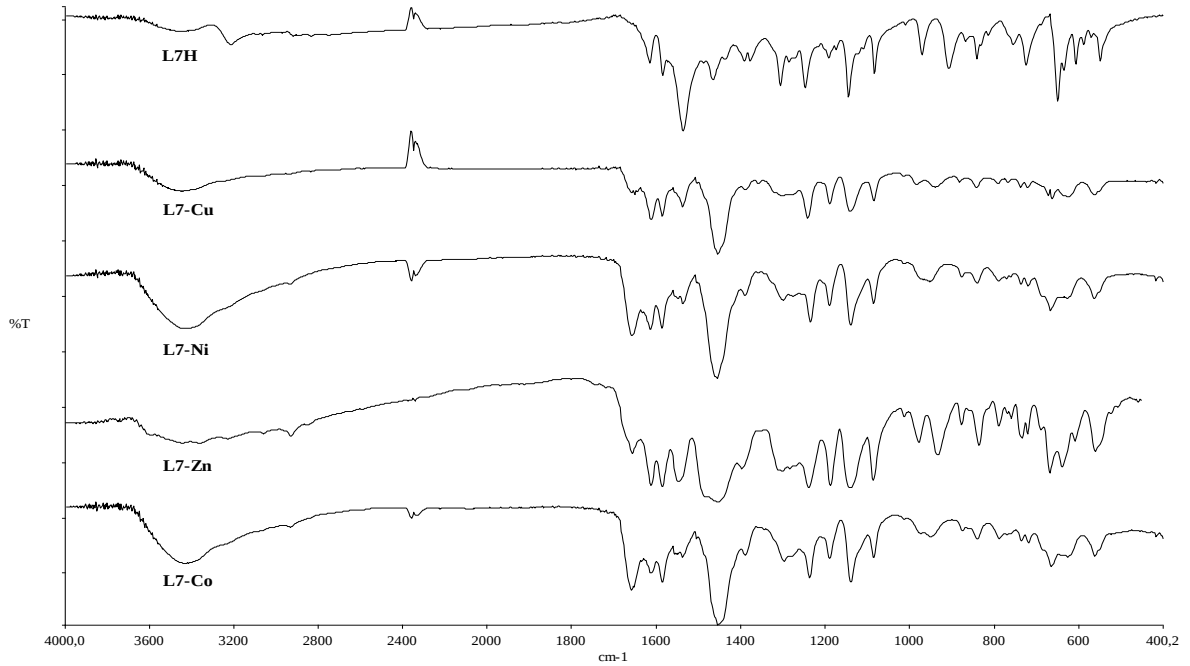
L^7H ligandının DMF çözeltisinde alınan UV- Vis spektrumu incelendiğinde 275-375 nm aralığında bir kısım geçişler gözlenmiştir. Bu geçişler aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan band geçişleridir. 350 nm’ de gözlenen band $CH=N$ (azometin) grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçiştir (Rsmussen vd., 1996).



M: Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)
n: 2 (Co ve Zn için), 3 (Ni için), 1 (Cu için)

Şekil 4.7.5. L⁷H'n Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin gösterimi

Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu Şekil 4.7.6. ve değerlendirmesi Tablo 4.7.6' da Zn(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.7.7., değerlendirmesi Tablo 4.7.7'de verilmiştir.

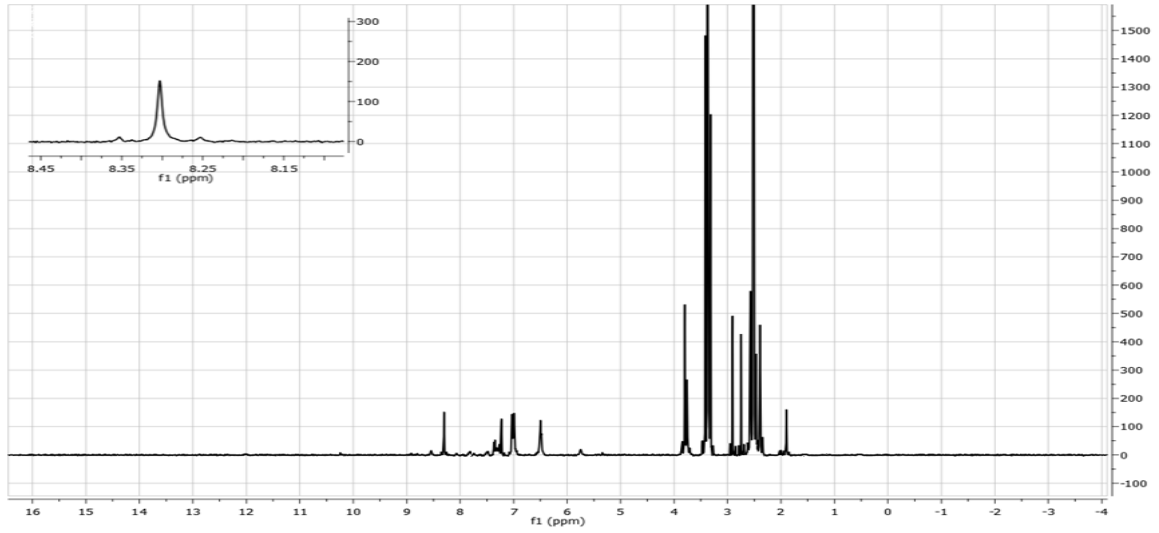


Şekil 4.7.6. Komplekslerin IR spektrumları

Tablo 4.7.6. Komplekslerin karakteristik IR spektrum verileri

L^7H	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Dalga Sayısı (cm^{-1}) / Titreşim Türü
---	1588	1590	1584	1586	-C=O (Asetat)
---	1659	1658	1651	1656	-C=O (DMF)
1615	1611	1610	1612	1612	-C=N gerilmesi
1247	1237	1235	1241	1239	-C-O (fenolik)
---	3439	3440	3444	3447	H ₂ O
1306	1297	1300	1301	1302	SO ₂ gerilmesi (asimetrik)
1145	1140	1140	1141	1140	SO ₂ gerilmesi (simetrik)

L^7H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin KBr’ de alınan IR spektrumlarında en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N gerilme titreşiminde, fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşiminde, C=N titreşimlerinde ve S=O simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Ligandda 1615 cm^{-1} , de gözlenen karakteristik C=N (alifatik) gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu ile birlikte $1610\text{--}1612\text{ cm}^{-1}$ ’e kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir (Dayan vd., 2014). Buna ek olarak ligandda 1247 cm^{-1} de gözlenen ve C-O (fenolik) gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda $6\text{--}12\text{ cm}^{-1}$ ’e kadar kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Maurya vd., 2015). Ayrıca $1584\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki yeni pik metale koordine olmuş asetatın, $1651\text{--}1659\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki yeni pik metale koordine olmuş DMF (dimetilformamit)’in ve $3439\text{--}3447\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikte komplekslerde metale koordine olmuş suyun varlığına işaret etmektedir (Kubas, 1992; Kaya vd.,2015; Canpolat vd, 2014; Fellah vd, 2014).



Şekil 4.7.7. Zn(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 4.7.7. Zn(II) kompleksinin karakteristik ^1H -NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü (δ)
8.30 (s, 1H)	-CH=N
1.89 (s, 3 H)	-CH ₃ (Asetat)
7.49-6.48 (m, 7H)	Arom-H
2.39 (s, 3H)	-CH ₃
2.74 (s, 3H), 2.89 (s, 3H)	-CH ₃ (DMF)
7.37 (s, 1H)	-CH=O (DMF)
3.79 (s, 3H)	-OCH ₃

L^7H ligandının Zn(II) kompleksinin DMSO-d_6 çözücüsünde alınan ^1H -NMR spektrumunda ligandda 14.02 ppm’ de gözlenen ve O-H grubuna ait olan pikin gözlenmemesi ve yine ligand da 8.92 ppm’ de de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen azometin (H_8) protonuna ait olan pikin 8.30 ppm’e kayması, ligandın metalle imin grubundaki azot atomu ve aldehit grubundaki fenolik C-O oksijeni üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. Bununla birlikte 2.74, 2.89 ve 7.37’deki pikler çözücü olarak kullanılan DMF’nin de koordinasyona katıldığını göstermektedir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir [Tablo 4.6.7.] (Huang vd., 2002; Canpolat vd, 2007; Bakırdere vd, 2012).

Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin Elementel Analiz verileri Tablo 4.7.8’ de; Elektronik Absorbsiyon spektrumu Şekil 4.7.8’de ve değerlendirmesi Tablo 4.7.9., Manyetik Süsseptibilite değerleri de Tablo 4.7.10’ da verilmiştir.

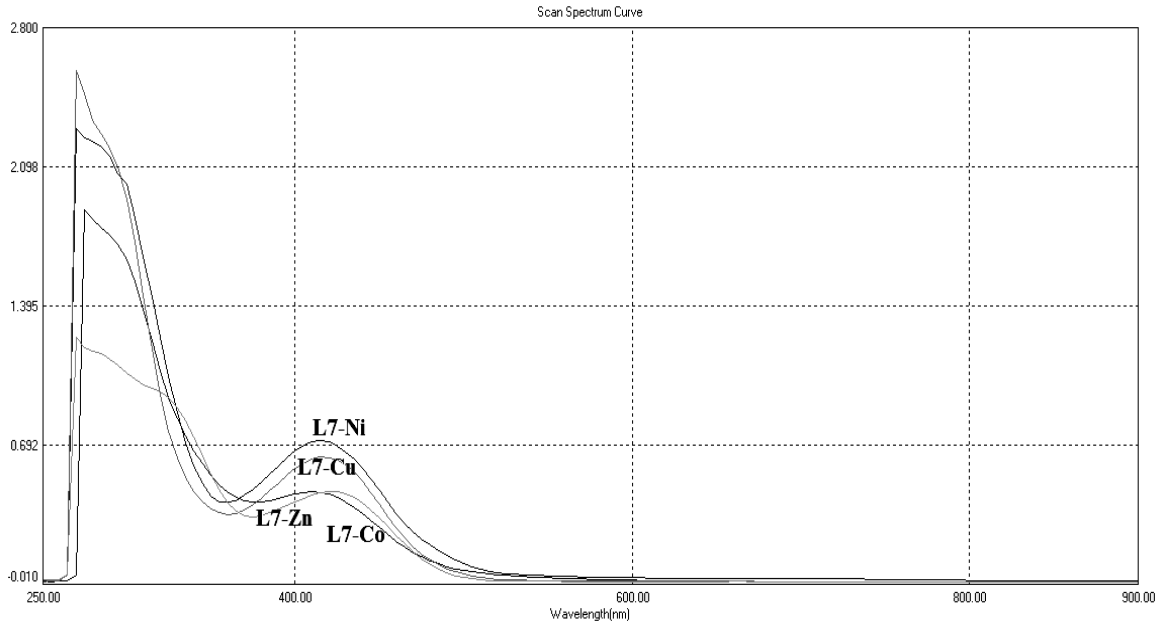
Tablo 4.7.8. Komplekslerin Elementel Analiz verileri

	C		H		N		S	
	H(%) *	B(%) **	H(%) *	B(%) **	H(%) *	B(%) **	H(%) *	B(%) **
Co(II) kompleksi	36.32	36.53	4.16	3.85	9.63	9.92	8.82	8.58
Ni(II) kompleksi	35.46	35.76	4.33	4.06	9.40	9.74	8.61	8.43
Cu(II) kompleksi	37.00	37.68	3.95	3.59	9.81	10.04	8.98	8.24
Zn(II) kompleksi	36.00	36.26	4.12	4.01	9.54	9.92	8.74	8.05

*H%: Hesaplanan %

**B%: Bulunan %

L⁷H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları L⁷H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² tuzları ile metal:ligand oranı 1:1 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca Co⁺², Zn⁺² yapısında 1 mol koordinasyon suyu, 2 mol kristal suyu, 1 mol asetat iyonu ve 1 mol de DMF olduğu, Ni⁺² tuzu için yapıda 1 mol koordinasyon suyu, 3 mol kristal suyu, 1 mol asetat iyonu ve 1 mol de DMF olduğu ve Cu⁺² tuzu için yapıda 1 mol koordinasyon suyu, 1 mol kristal suyu, 1 mol asetat iyonu ve 1 mol de DMF olduğu görülmektedir.



Şekil 4.7.8. Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon spektrumları

Tablo 4.7.9. Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon verileri

Elektronik Geçiş / Kompleks	L ⁷ H (λ_{nm})	L ₇ -Co (λ_{nm})	L ₇ -Ni (λ_{nm})	L ₇ -Cu (λ_{nm})	L ₇ -Zn (λ_{nm})
$\pi \rightarrow \pi^*$	280	275	270	270	270
$n \rightarrow \pi^*$	350	335	330	325	325
Yük Transfer	---	410	415	415	420

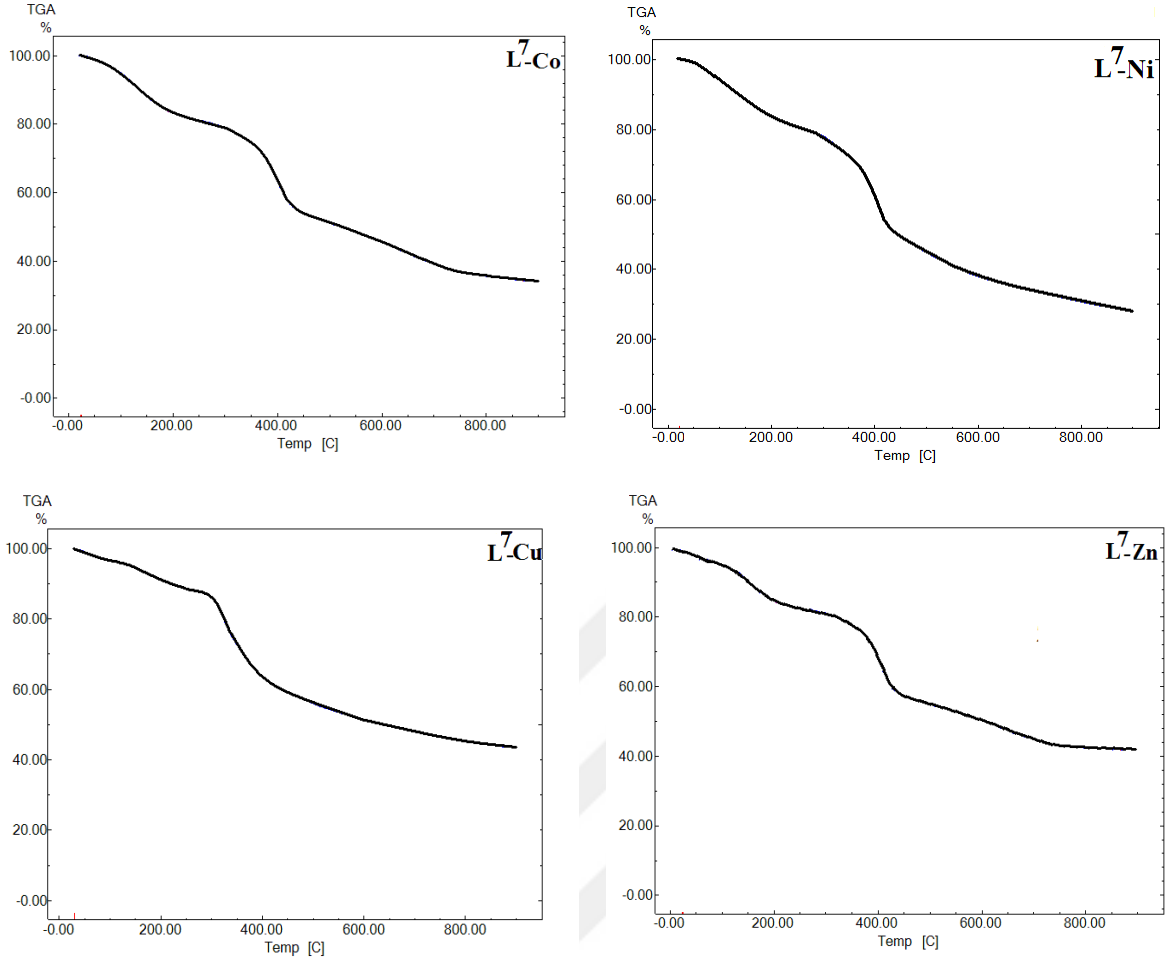
L⁷H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan UV-Vis spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. Liganda 350 nm’ de gözlenen imin grubunun azot atomlarının eşleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında 325-335 nm aralığına kaymıştır. Komplekslerde 410-420 nm aralığında ortaya çıkan yeni bandlar, yük transfer geçişlerini göstermektedir (Tümer vd., 1999; Canpolat vd, 2005; Tuna vd, 2006). 500-1000 nm aralığında gözlenmesi beklenen d-d geçişleri gözlenememiştir.

Tablo 4.7.10. Komplekslerin Manyetik Süsseptibilite değerleri

Kompleks	μ_{eff} (B.M)
Co(II)	4.17
Ni(II)	3.38
Cu(II)	2.02
Zn(II)	Dia

Elde edilen komplekslerin manyetik süsseptibilite değerleri Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik olduğunu göstermektedir. Zn(II) kompleksi ise d¹⁰ yapısından dolayı diyamanyetiktir. Co(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.17 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Ni(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.38 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Cu(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.02 B.M. olarak tespit edilmiştir (Özkan vd, 2005; Canpolat vd, 2005).

Komplekslerin termogravimetrik çalışmaları TGA ölçümleriyle belirlenmiştir. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki kompleks örnekleri azot gazı atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızıyla 900 °C’ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. Elde edilen sonuçlardan Termal Analiz eğrileri Şekil 4.7.9.’de, değerlendirmeleri ise Tablo 4.7.11’de verilmiştir.



Şekil 4.7.9. Komplekslerin TGA eğrileri

Tablo 4.7.11. Komplekslerin TGA verileri

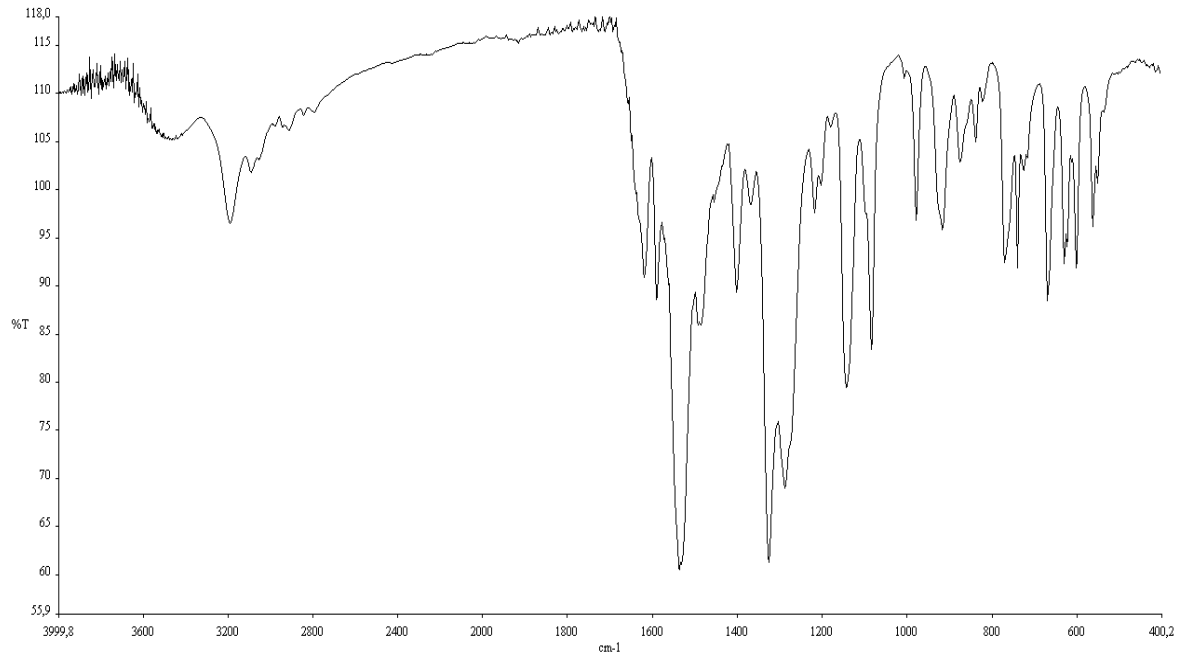
Dehidrasyon aşamaları			
Bileşikler	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Bulunan (Hesaplanan)	Kayıplar
[Co(L ⁷)(DMF)AcO(H ₂ O)]2H ₂ O	25-112	5.09 (4.94)	Kristal Suyu
	112-215	12.80 (12.50)	Koordinasyon Suyu +DMF
[Ni(L ⁷)(DMF)AcO(H ₂ O)]3H ₂ O	25-108	6.43 (7.24)	Kristal Suyu
	108-281	11.95 (12.21)	Koordinasyon Suyu +DMF
[Cu(L ⁷)(DMF)AcO(H ₂ O)]H ₂ O	25-110	3.33 (2.52)	Kristal Suyu
	110-262	11.92 (12.74)	Koordinasyon Suyu +DMF
[Zn(L ⁶)(DMF)AcO(H ₂ O)]2H ₂ O	25-114	5.59 (4.90)	Kristal Suyu
	114-246	13.02 (12.39)	Koordinasyon Suyu +DMF

Bu veriler sonucunda $\text{Co}(\text{L}^7)(\text{DMF})\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Zn}(\text{L}^7)(\text{DMF})\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde 1 mol koordinasyon suyu, 1 mol DMF ve 2 mol de kristal suyu, $[\text{Ni}(\text{L}^7)(\text{DMF})\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})]3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 1 mol koordinasyon suyu, 1 mol DMF ve 3 mol de kristal suyu ve $[\text{Cu}(\text{L}^7)(\text{DMF})\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde 1 mol koordinasyon suyu, 1 mol DMF ve 1 mol de kristal suyu olduğu bulunmuştur. Gerek koordinasyon gerekse kristal suyuna ait TGA değerleri literatür ile uyumludur (El-Ansary vd.,2002, Kaya, 2015; Bakırdere vd, 2015; Şahal vd, 2015).



4.8. 4-[[{(1E)-(2-hydroxy-3-methoxy-5-nitrophenyl)methylene]amino}-N-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)benzenesulfonamide (L⁸H) Ligandının ve Komplekslerinin Karakterizasyonu

L⁸H ligandının IR spektrumu Şekil 4.8.1 ve değerlendirmesi Tablo 4.8.1.' de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.8.2., değerlendirmesi Tablo 4.8.2.'de, ¹³C-NMR spektrumu Şekil 4.8.3 ve değerlendirmesi Tablo 4.8.3.' de verilmiştir.

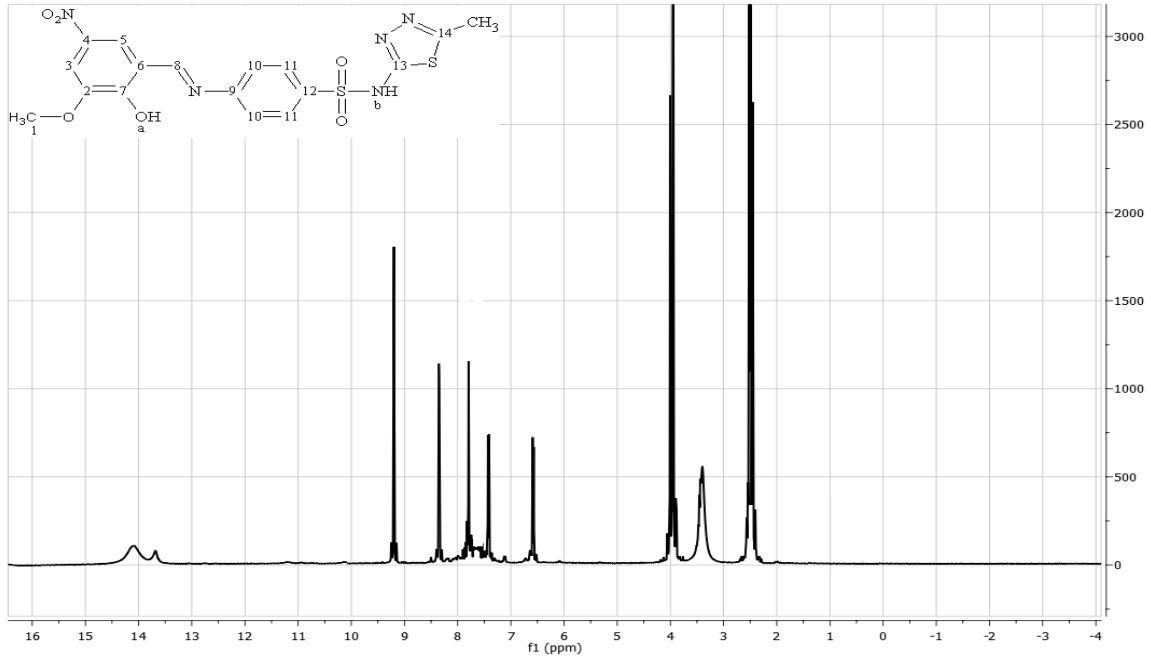


Şekil 4.8.1. L⁸H' ın IR spektrumu

Tablo 4.8.1. L⁸H ligandının karakteristik IR spektrum verileri

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3478	-OH gerilmesi (fenolik)
3050-3192 ve 2791-2980	-CH gerilmesi (Sırasıyla Aromatik ve Alifatik)
1620	-C=N gerilmesi
1288	-C-O (fenolik)
1367	-OH eğilmesi (fenolik)
1326	SO ₂ gerilmesi (asimetrik)
1143	SO ₂ gerilmesi (simetrik)

L^8H ligandının KBr’de alınan karakteristik IR pikleri, C=N, C-O, O-H, S=O ve (C=N)_{Ar} gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğerleri ise C=C ve C=O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve N-H ve aromatik C-H gerilme titreşimi pikleridir. L^8H ligandının IR spektrumu incelendiğinde fenolik –OH grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3478 cm⁻¹, de yayvan, azometin grubuna ait C=N gerilme titreşimi 1620 cm⁻¹, de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi zayıf pik halinde 3050-3192 cm⁻¹, de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2791-2980 cm⁻¹, de, C=C gerilme titreşimi 1632 cm⁻¹, de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1288 cm⁻¹, de görülmektedir. [Tablo 4.8.1.]. Bu bandlar L^8H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir Bu sonuçlar literatür çalışmalarında verilen değerlerle uyum içerisinde (Maurya ve Patel, 1999).

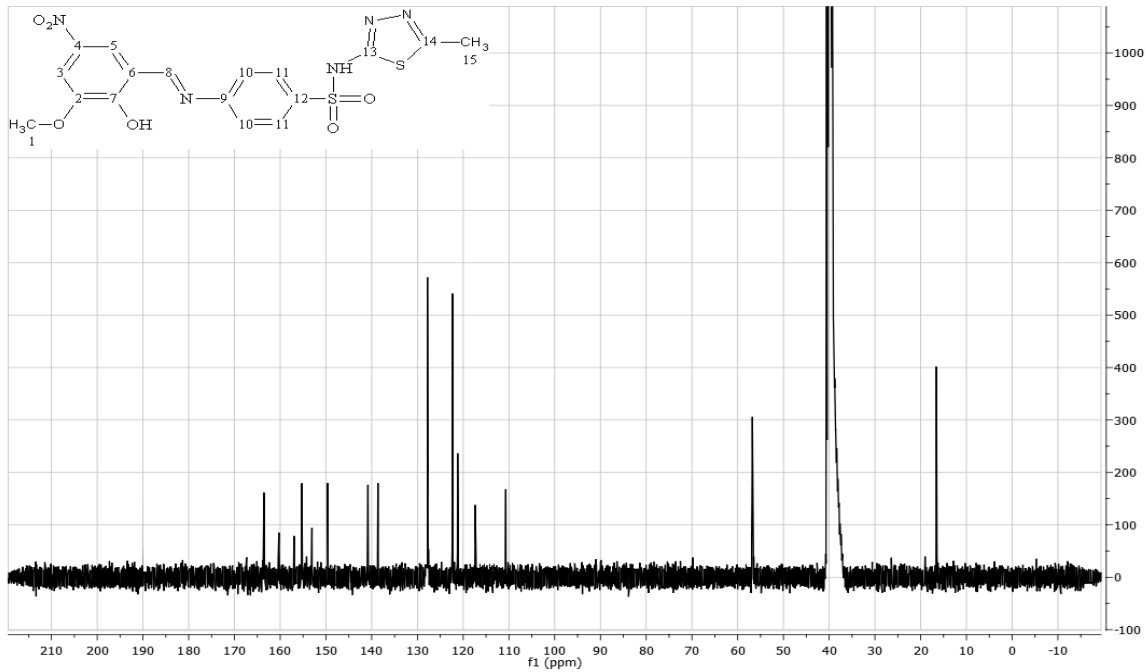


Şekil 4.8.2. L^8H in ¹H-NMR spektrumu

Tablo 4.8.2. L^8H ligandının karakteristik ¹H-NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü (δ)
14.85 (s, 1H)	-OH
13.68 (s, 1H)	-NH
9.19 (s, 1H)	-CH=N
8.34-6.56 (m, 6H)	Arom-H
3.95 (s, 3H)	-OCH ₃

L^8H ligandının DMSO- d_6 çözücüsünde alınan 1H -NMR spektrumunda 14.85 ppm’ de gözlenen bir protonluk singlet H_a protonuna aittir. Ayrıca 9.19 ppm’ de de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen pik de yapıda bulunan azometin (H_8) protonuna aittir. Aromatik halkaya ait protonlar ise multipler olarak 8.34-6.56 ppm’ de gözlenmiştir. Ayrıca spektrumda 13.68 ppm’ deki bir protonluk yayvan olarak gözlenen kimyasal kayma, yapıda bulunan $-SO_2$ grubuna bağlı ($-NH$) protonuna aittir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir [Tablo 4.8.2.] (Dayan vd., 2014).



Şekil 4.8.3. L^8H ’ in ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 4.8.3. L^8H ligandının karakteristik ^{13}C -NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
16.55	C_{15}	140.82	C_{12}
56.79	C_1	149.54	C_2
110.69	C_3	153.06	C_{14}
117.38	C_5	155.26	C_9
121.21	C_6	156.97	C_{13}
122.35	C_{10}	160.28	C_7
127.82	C_{11}	163.54	C_8
138.64	C_4		

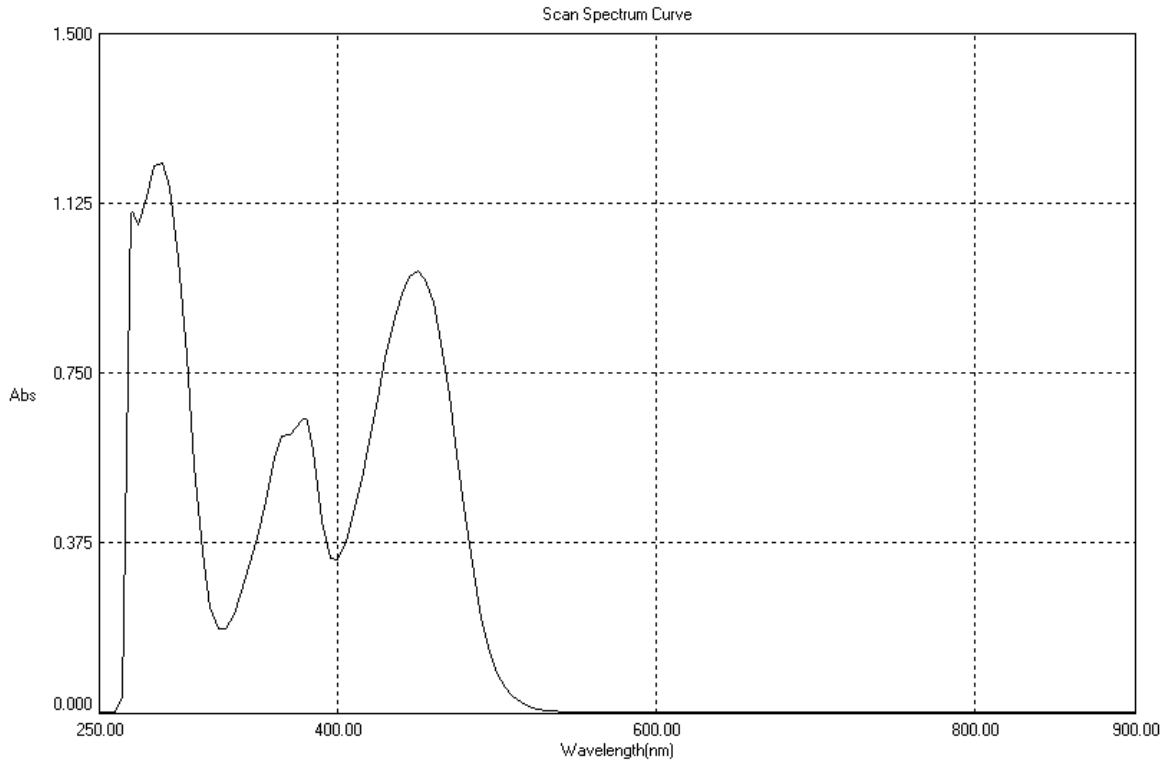
L^8H ligandının DMSO- d_6 çözücüsünde alınan ^{13}C -NMR spektrumundaki veriler ligandın yapısı ile ilgili daha detaylı bilgi vermektedir ^{13}C -NMR spektrumunda C_7 ve C_9 karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 160.28 ve 155.26 ppm' de gözlenmiştir. 163.54 ppm' de gözlenen rezonans azometin grubu (C_8) karbonuna aittir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 110.69-156.97 ppm' de gözlenmiştir. Tablo 4.8.3.'de verilen pikler yapı ve literatür ile uyum içindedir. (Dayan vd., 2014).

L^8H ligandının Elementel Analiz verileri Tablo 4.8.4.' de verilmiştir.

Tablo 4.8.4. L^8H ligandının Elementel Analiz verileri

Atom	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
C	45.43	46.24
H	3.36	3.62
N	15.58	15.93
S	14.27	14.74

L^8H ligandının Elektronik Absorbsiyon spektrumu Şekil 4.8.4.'de ve değerlendirmesi Tablo 4.8.5.'de verilmiştir.

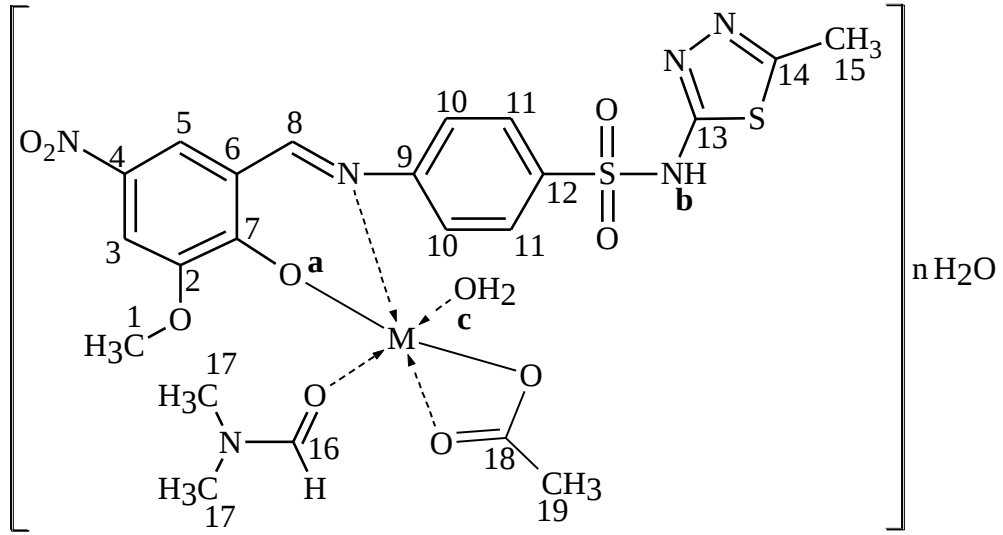


Şekil 4.8.4. L^8H' in Elektronik Absorbsiyon spektrumu

Tablo 4.8.5. L^8H' in Elektronik Absorbsiyon verileri

Elektronik Geçiş	Dalga Boyu (nm)
$\pi \rightarrow \pi^*$	290
$n \rightarrow \pi^*$	380

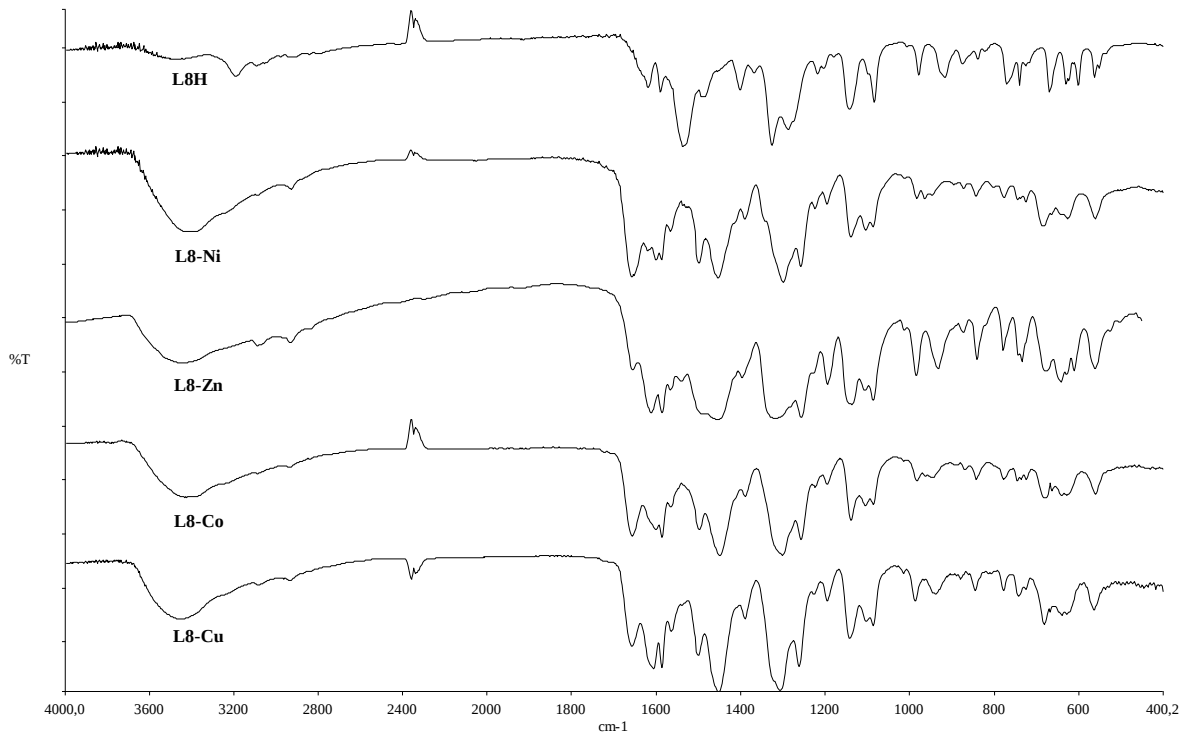
L^8H ligandının DMF çözeltisinde alınan UV- Vis spektrumu incelendiğinde 275-400 nm aralığında bir kısım geçişler gözlenmiştir. Bu geçişler aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan band geçişleridir. 380 nm' de gözlenen band $CH=N$ (azometin) grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçiştir (Rsmussen vd., 1996).



M: Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)
n: 3 (Co için), 4 (Ni için), 2 (Cu ve Zn için)

Şekil 4.8.5. L^8H 'ın Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin gösterimi

Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumu Şekil 4.8.6 ve değerlendirmesi Tablo 4.8.6' da Zn(II) kompleksinin 1H -NMR spektrumu Şekil 4.8.7., değerlendirmesi Tablo 4.8.7'de verilmiştir.

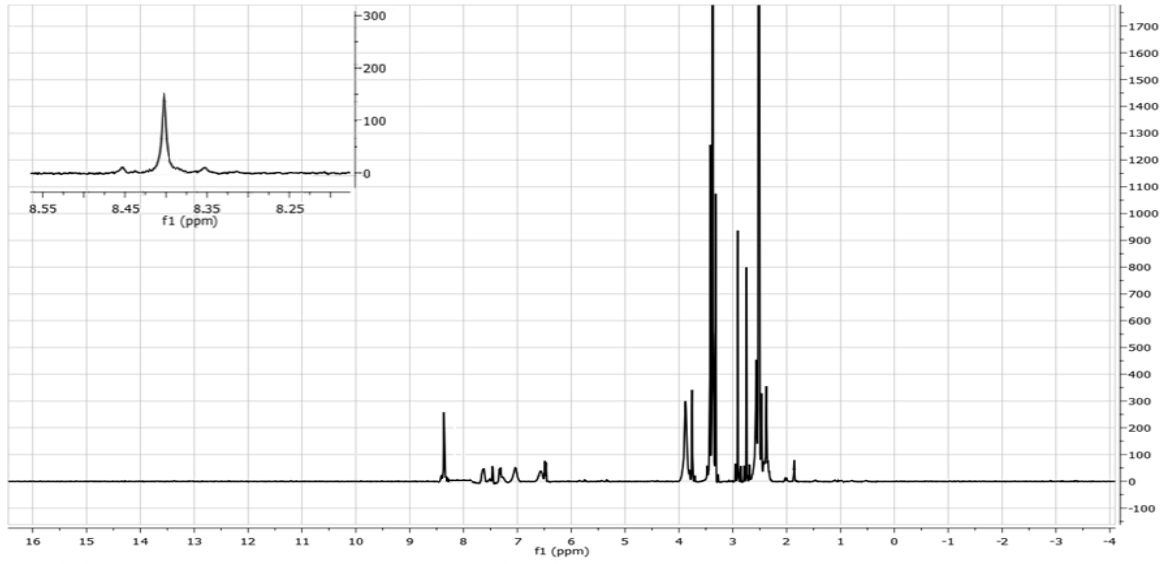


Şekil 4.8.6. Komplekslerin IR spektrumları

Tablo 4.8.6. Komplekslerin karakteristik IR spektrum verileri

L^8H	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Dalga Sayısı (cm^{-1}) / Titreşim Türü
---	1566	1567	1563	1567	-C=O (Asetat)
---	1655	1658	1658	1655	-C=O (DMF)
1620	1604	1603	1607	1612	-C=N gerilmesi
1288	1257	1258	1262	1257	-C-O (fenolik)
---	3435	3418	3454	3451	H ₂ O
1326	1301	1299	1306	1296	SO ₂ gerilmesi (asimetrik)
1143	1139	1140	1142	1137	SO ₂ gerilmesi (simetrik)

L^8H ligandının Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerinin KBr’ de alınan IR spektrumlarında en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N gerilme titreşiminde, fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşiminde, C=N titreşimlerinde ve S=O simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Liganda 1620 cm^{-1} , de gözlenen karakteristik C=N (alifatik) gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu ile birlikte $1603\text{--}1612\text{ cm}^{-1}$ e kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir (Dayan vd., 2014). Buna ek olarak liganda 1288 cm^{-1} de gözlenen ve C-O (fenolik) gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda $26\text{--}31\text{ cm}^{-1}$ ’e kadar kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Maurya vd., 2015). Ayrıca $1563\text{--}1567\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki yeni pik metale koordine olmuş asetatin, $1655\text{--}1658\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki yeni pik metale koordine olmuş DMF (dimetilformamit)’in ve $3418\text{--}3454\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikte komplekslerde metale koordine olmuş suyun varlığına işaret etmektedir (Kubas, 1992; Kaya vd.,2015; Canpolat vd, 2014; Fellah vd, 2014).



Şekil 4.8.7. Zn(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 4.8.7. Zn(II) kompleksinin karakteristik ^1H -NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü (δ)
8.40 (s, 1H)	-CH=N
1.86 (s, 3 H)	-CH ₃ (Asetat)
7.64-6.46 (m, 7H)	Arom-H
2.37 (s, 3H)	-CH ₃
2.74 (s, 3H), 2.90 (s, 3H)	-CH ₃ (DMF)
7.62 (s, 1H)	-CH=O (DMF)
3.75 (s, 3H)	-OCH ₃

L^8H ligandının Zn(II) kompleksinin DMSO-d_6 çözücüsünde alınan ^1H -NMR spektrumunda ligandda 14.85 ppm' de gözlenen ve O-H grubuna ait olan pikin gözlenmemesi ve yine ligand da 9.19 ppm' de de bir proton şiddetinde singlet olarak gözlenen azometin (H_8) protonuna ait olan pikin 8.40 ppm'e kayması, ligandın metalle imin grubundaki azot atomu ve aldehit grubundaki fenolik C-O oksijeni üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. Bununla birlikte 2.74, 2.90 ve 7.62'deki pikler çözücü olarak kullanılan DMF'nin de koordinasyona katıldığını göstermektedir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ve literatür ile uyum halindedir [Tablo 4.8.7.] (Huang vd., 2002; Canpolat vd, 2007; Bakırdere vd, 2012).

Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin Elementel Analiz verileri Tablo 4.8.8’ de; Elektronik Absorbsiyon spektrumu Şekil 4.8.8’da ve değerlendirmesi Tablo 4.8.9., Manyetik Süsseptibilite değerleri de Tablo 4.8.10’ da verilmiştir.

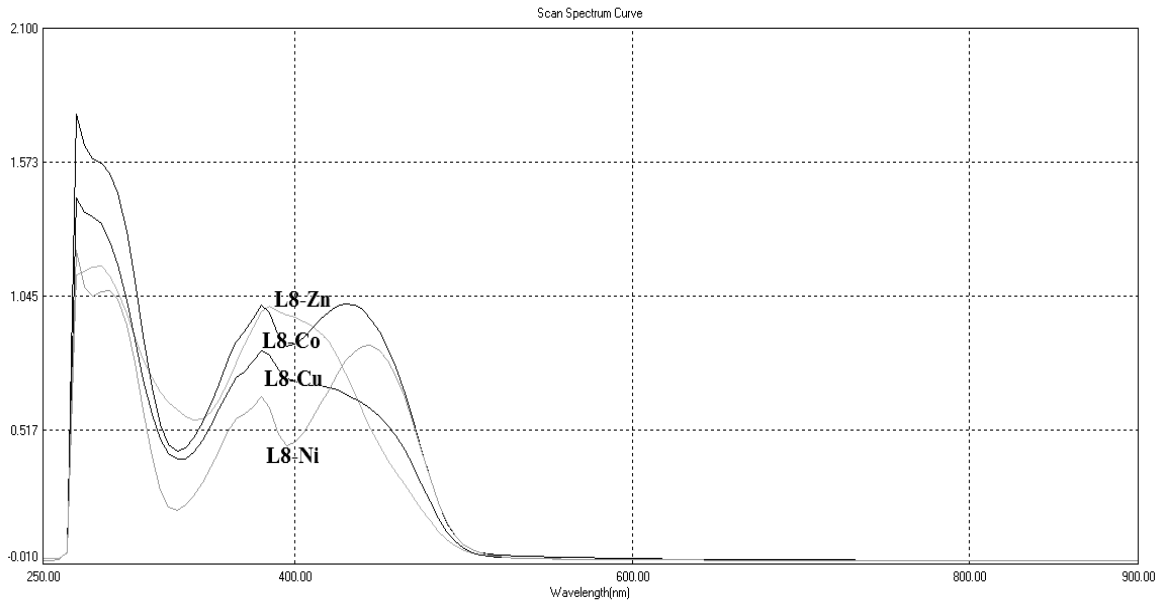
Tablo 4.8.8. Komplekslerin Elementel Analiz verileri

	C		H		N		S	
	H(%) [*]	B(%) ^{**}	H(%) [*]	B(%) ^{**}	H(%) [*]	B(%) ^{**}	H(%) [*]	B(%) ^{**}
Co(II) kompleksi	37.13	37.72	4.53	4.09	11.81	11.29	9.01	8.63
Ni(II) kompleksi	36.23	36.85	4.70	4.01	11.52	11.16	8.79	8.52
Cu(II) kompleksi	37.85	37.04	4.33	4.25	12.04	11.97	9.19	8.76
Zn(II) kompleksi	37.75	37.18	4.32	4.23	12.00	11.83	9.16	9.01

*H%: Hesaplanan %

**B%: Bulunan %

L⁸H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları L⁸H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² tuzları ile metal:ligand oranı 1:1 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca Co⁺² yapısında 1 mol koordinasyon suyu, 3 mol kristal suyu ve 1 mol asetat iyonu ve 1 mol de DMF (dimetilformamit) olduğu, Ni⁺² tuzu için yapıda 1 mol koordinasyon suyu, 4 mol kristal suyu, 1 mol asetat iyonu ve 1 mol de DMF (dimetilformamit) olduğu ve Cu⁺² ve Zn⁺² tuzları için yapıda 1 mol koordinasyon suyu, 2 mol kristal suyu, 1 mol asetat iyonu ve 1 mol de DMF (dimetilformamit) olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8.8. Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon spektrumları

Tablo 4.8.9. Komplekslerin Elektronik Absorbsiyon verileri

Elektronik Geçiş / Kompleks	L ⁸ H	L ₈ -Co (λ_{nm})	L ₈ -Ni (λ_{nm})	L ₈ -Cu (λ_{nm})	L ₈ -Zn (λ_{nm})
$\pi \rightarrow \pi^*$	290	285	285	280	280
$n \rightarrow \pi^*$	380	365	365	365	375
Yük Transfer	---	430	440	425	415

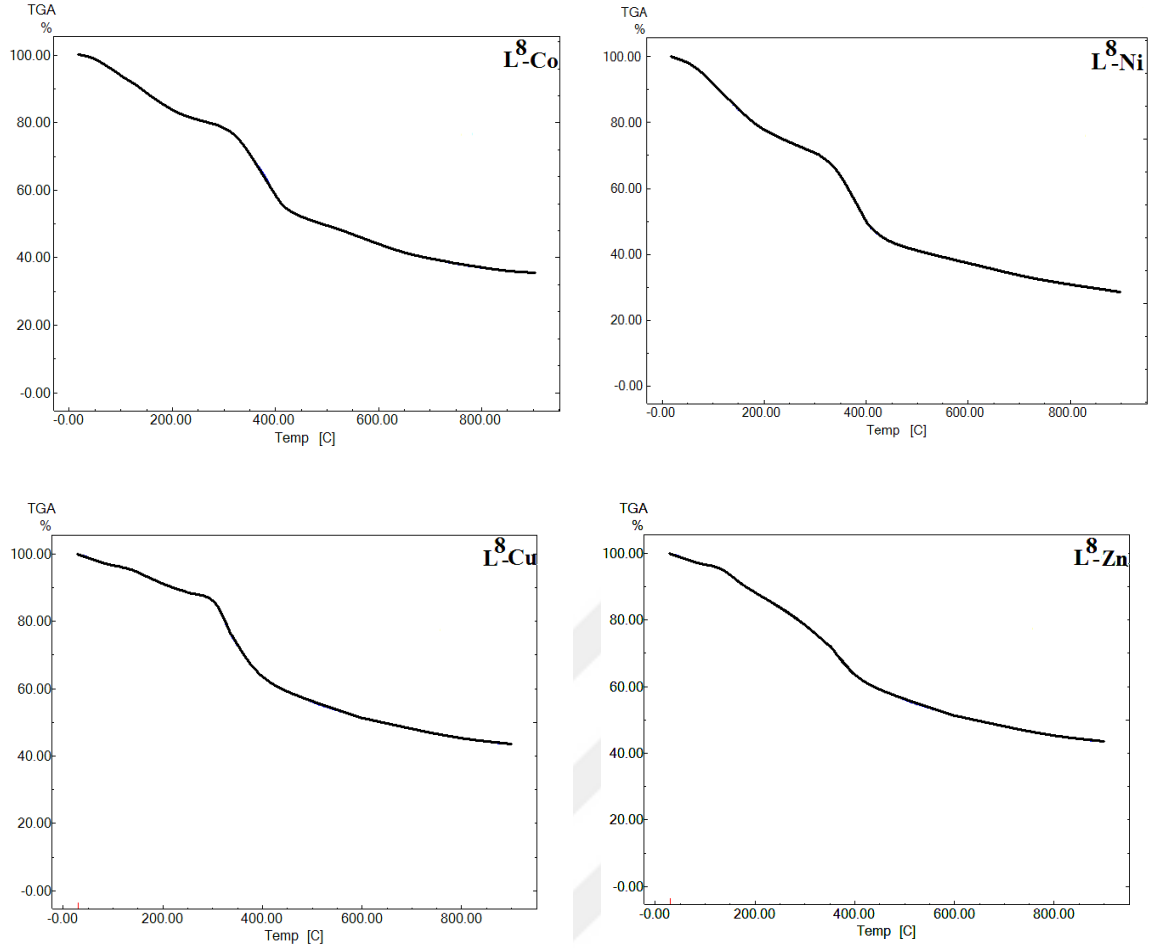
L⁸H ligandının Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin DMF çözeltisinde alınan UV-Vis spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. Liganda 380 nm’ de gözlenen imin grubunun azot atomlarının eşleşmemiş elektronlarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi komplekslerin oluşumu sırasında 365-375 nm aralığına kaymıştır. Komplekslerde 415-440 nm aralığında ortaya çıkan yeni bandlar, yük transfer geçişlerini göstermektedir (Tümer vd., 1999; Canpolat vd, 2005; Tuna vd, 2006). 500-1000 nm aralığında gözlenmesi beklenen d-d geçişleri gözlenememiştir.

Tablo 4.8.10. Komplekslerin Manyetik Süsseptibilite değerleri

Kompleks	μ_{eff} (B.M)
Co(II)	4.41
Ni(II)	3.12
Cu(II)	1.91
Zn(II)	Dia

Elde edilen komplekslerin manyetik süsseptibilite değerleri Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik olduğunu göstermektedir. Zn(II) kompleksi ise d¹⁰ yapısından dolayı diyamanyetiktir. Co(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.41 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Ni(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.12 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Cu(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 1.91 B.M. olarak tespit edilmiştir (Özkan vd, 2005; Canpolat vd, 2005).

Komplekslerin termogravimetrik çalışmaları TGA ölçümleriyle belirlenmiştir. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki kompleks örnekleri azot gazı atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızıyla 900 °C’ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. Elde edilen sonuçlardan Termal Analiz eğrileri Şekil 4.8.9’de, değerlendirmeleri ise Tablo 4.8.11’da verilmiştir.



Şekil 4.8.9. Komplekslerin TGA eğrileri

Tablo 4.8.11. Komplekslerin TGA verileri

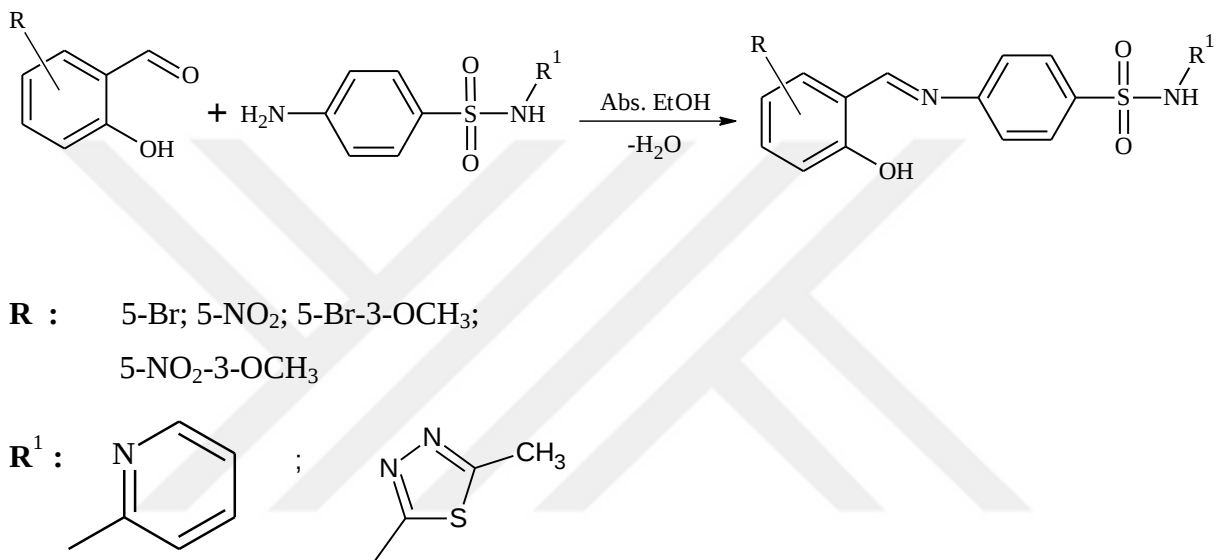
Dehidrasyon aşamaları			
Bileşikler	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%) Bulunan (Hesaplanan)	Kayıplar
[Co(L ⁸)(DMF)AcO(H ₂ O)]3H ₂ O	25-108	7.13 (7.58)	Kristal Suyu
	108-260	12.10 (12.78)	Koordinasyon Suyu +DMF
[Ni(L ⁸)(DMF)AcO(H ₂ O)]4H ₂ O	25-116	9.87 (10.12)	Kristal Suyu
	116-220	12.40 (12.90)	Koordinasyon Suyu +DMF
[Cu(L ⁸)(DMF)AcO(H ₂ O)]2H ₂ O	25-113	5.75 (5.16)	Kristal Suyu
	113-225	13.33 (13.03)	Koordinasyon Suyu +DMF
[Zn(L ⁸)(DMF)AcO(H ₂ O)]2H ₂ O	25-118	5.63 (5.14)	Kristal Suyu
	118-255	13.16 (13.00)	Koordinasyon Suyu +DMF

Bu veriler sonucunda $\text{Co}(\text{L}^8)(\text{DMF})\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})]3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 1 mol koordinasyon suyu, 1 mol DMF ve 3 mol de kristal suyu, $[\text{Ni}(\text{L}^8)(\text{DMF})\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})]4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 1 mol koordinasyon suyu, 1 mol DMF ve 4 mol de kristal suyu, $[\text{Cu}(\text{L}^8)(\text{DMF})\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Zn}(\text{L}^8)(\text{DMF})\text{AcO}(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde 1 mol koordinasyon suyu, 1 mol DMF ve 2 mol de kristal suyu olduğu bulunmuştur. Gerek koordinasyon gerekse kristal suyuna ait TGA değeri literatür ile uyumludur (El-Ansary vd.,2002, Kaya, 2015; Bakırdere vd, 2015; Şahal vd, 2015).



SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında; 5-bromsalisilaldehit, 5-nitrosalisilaldehit, 5-brom-3-metoksialisilaldehit ve 5-nitro-3-metoksialisilaldehitin ayrı ayrı Sülfapiridin ve Sülfametizol ile reaksiyonundan 8 farklı Schiff bazı ligandı sentezlendi. Elde edilen bu bileşiklerin genel oluşum şeması aşağıdaki gibidir.



Daha sonra Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) asetat tuzları; bu ligandlardan L¹⁻⁴H ile susuz etanol ortamında, L⁵⁻⁸H ile susuz etanol ve DMF karışımında etkileştirilerek 32 farklı kompleks elde edildi. Yapılan deneyler sonucunda kompleksleşme reaksiyonlarının kesinlikle susuz ortamda yapılması gerektiği, metal tuzlarının ise hidratları şeklinde kullanılmalarının reaksiyonun tamamlanabilmesi için gerekli olduğu sonucuna varıldı. Bu elde edilen sonuç literatürle de uyuşmaktadır (Maurya ve Patel, 1999).

Elde edilen Schiff bazları ve komplekslerinin yapıları Elementel Analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-VIS, Manyetik süsseptibilite ve Termogravimetrik Analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Elde edilen verilerden bütün Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin oktahedral yapıda olduğuna karar verildi. Metal/Ligand oranının tüm kompleksler için 1:1 olduğu ve tüm Schiff bazlarının hem karbonil grubundaki oksijen atomu hem de azometin grubundaki azot atomu ile metal atomuna bağlandığı tespit edilmiştir.

Zn(II) komplekslerinin ^1H -NMR verileri ligand NMR verileriyle karşılaştırıldığında yapıda bulunan 11 ppm civarında pik veren $\text{SO}_2\text{-NH}$ protonunun kompleksleşme sonrası rezonans etkisiyle 16 ppm üzerinde pik verdiği belirlenmiştir.

Manyetik süsseptibilite verileri incelendiğinde ligandların zayıf lewis bazı olarak davrandığı, bu sebeple de bütün komplekslerin sp^3d^2 hibritleşme yapısında ve dış küre kompleksi olduğu sonucuna varıldı.

Termal analiz verileri sonucuna göre de tüm kompleks yapıların $800\text{ }^\circ\text{C}$ üzerine kadar termal kararlılığa sahip olduğu tespit edildi.

Tez kapsamında, potansiyel ilaç etken maddesi olarak kullanılmakta olan sülfonamid türevlerinden elde edilen bileşiklerin antibakteriyel ve antioksidant özellikleri incelendiğinde, yapı içerisinde görülen yüksek konjugasyon sebebiyle elektriksel özellikleri araştırıldığında literatüre ve bilime büyük katkılar sağlayacağı kanaatindeyim.

KAYNAKLAR

- Adly, O. M. I., Taha, A.,** 2013. Coordination diversity of new mononuclear ONS hydrazone with transition metals: Synthesis, characterization, molecular modeling and antimicrobial studies, *J. Mol. Struct.*, **1038**, 250-259.
- Ahamad, T., Alshehri, S. M.,** 2010. New Thermal and Microbial Resistant Metal-Containing Epoxy Polymers, *Bioinorg. Chem. Appl.*, doi:10.1155/2010/976901.
- Ahamad, T., Alshehri, S. M.,** 2012. Synthesis, characterization and anti-microbial activity of phenylurea-formaldehyde resin (PUF) and its polymer metal complexes (PUF-Mn(II), *Spectrochim. Acta A.*, **96**, 179-187.
- Akhtar, M. S., Ismail, A., Murtaza, S., Tahir, M. N., Shamim S., Rana, U. A.,** 2016. Biological and Docking Studies of Sulfonamide Derivatives of 4-Aminophenazone, *J.Chem.Soc.Pak.*, **38**, 242-257.
- Akkuş, Ö. N.,** 1999. Substitüe/Non-substitüe Ğmin BileĞiklerinin ve Onların Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Alafeefy, A.M., Ceruso, M., Al-Tamimi, A.-M.,** 2014. Quinazoline-sulfonamides with potent inhibitory activity against the α -carbonic anhydrase from *Vibrio cholera*, *Bioorgan. Med. Chem.*, **22**, 5133-5140.
- Alaghaza, A.M.A., Bayoumic, H.A., Ammara, Y. A., Aldhlmanid S. A.,** 2013. Synthesis, characterization, and antipathogenic studies of some transition metal complexes with N,O-chelating Schiff's base ligand incorporating azo and sulfonamide Moieties, *J. Mol. Struct.*, **1035**, 383-399.
- Al-Quadawi, S. ve Salman, S.R.,** 2002. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange as a Model Compound., *J. Photoch. Photobio A*, **148**, 161-168.
- Allen, D. G., Pringle, J. K., Smith, D. A., Pasloske, K., Day, K.,** 1998. Handbook of Veterinary Drugs. Second Edition. Philadelphia, New York.
- Alyar S., Özbek N., Iskeleli N. O., Karacan N.,** 2013. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of Copper(II) Complexes with N,N'-Propanediyl-Bisbenzenesulfonamide and N,N'-Ethanediyl-Bis-2-Methylbenzene sulfonamide, *Med. Chem. Res.*, **22**, 2051-2060.
- Anacona, J. R.; Ortega, G.,** 2015. Metal-Based Antibacterial Agents: Synthesis, Characterization, and Biological Evaluation of Ternary Mn(II) and Co(II) Complexes Containing Sulfamethoxazole and Cephalosporins, *Synth. React. Inorg. M.*, **45**, 363-369.
- Antony, R., Tembe, G.L., Ravindanathan, M., Ram, RN.,** 2001. Synthesis and Catalytic Activity of Fe(III) Anchored to a Polystyrene-Schiff Base Support, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **171**, 159-168.
- Ashish P. K., Girish D. H., Rajesh H. T., Atish H. R., Satish S. B., Vandana M. K.,** 2012. A Novel Pyrimidine Derivatives with Aryl Urea, Thiourea and Sulfonamide Moieties: Synthesis, Anti-Inflammatory and Antimicrobial

Evaluation, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **22**, 3445–3448.

- Aslan H. G., Özcan S., Karacan N.**, 2012. The Antibacterial Activity of Some Sulfonamides and Sulfonyl Hydrazones, and 2D-QSAR Study of A Series of Sulfonyl Hydrazones, *Spectrochim. Acta A.*, **98**, 329-336.
- Avupatia, V. R., Yejellaa, R. P., Akulab, A., Guntukuc, G. S., Doddia, B. R., Vutlaa, V. R., Anagania, S. R., Adimulama, L. S., Vyricharla, A. K.**, 2012. Synthesis, characterization and biological evaluation of some novel 2,4-thiazolidinediones as potential cytotoxic, antimicrobial and antihyperglycemic agents, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **22**, 6442-6450.
- Bahramian, B; Mirkhani, V; Tangestaninejad, S.**, 2006. Catalytic epoxidation of olefins and hydroxylation of alkanes with sodium periodate by water-soluble manganese(III)salen, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **244**, 139-145.
- Bakirdere, E. G., Canpolat, E., Kaya, M., Gür, N.**, 2012. Synthesis, Antibacterial and Antifungal Activity of a new 2-{(E)-[(4-Aminophenyl) Imino]Methyl}-6-Methoxy-4-Nitrophenol and its Complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), *J.Chem. Soc. Pak.*, **34**, 1186-1190.
- Bakirdere, E.G., Fellah M.F., Canpolat, E., Kaya, M.**, 2015. Synthesis and Characterization of a New 2-{(E)-[(4-aminophenyl)imino]methyl}-6-bromo-4-chlorophenol and its Complexes with Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) : An Experimental and DFT Stud, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **45**, 1337-1346.
- Bevil, R. F.**, 1988. Sulfonamides. In: *Veterinary Pharmacology and Therapeutics*, Ed: N. H. Booth. 6 th Edition, Iowa State University, Ames, 785-795.
- Bogert, M.T., Beal, G.D. ve Amend, C.G.**, 1910. Researches on Quinazolines (Twenty-Sixth Paper) the Synthesis of Some Stilbazoles, Hydrazones and Schiff Bases in the 4-Quinazolone Group, *J. Am. Chem. Soc.*, **32**, 1654-1664.
- Budavari, S.**, 1996. The Merck In: *An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*, 12th ed. Whitehouse Station, N.J.: Merck & Co, Inc.
- Bywater, R. J.**, 1991. Sulphonamides and diaminopyrimidines. In: *Veterinary Applied Pharmacology and Therapeutics*, pp. 489-494, Eds: G. C. Brander, D. M. Pugh, R. J. Bywater, W. L. Jenkins. 5 th Ed. Baillere Tindall, London.
- Canpolat, E., Şahal, H., Kaya, M., Gür, S.**, 2014. Synthesis, Characterization Antibacterial and Antifungal Activities Studies of Copper (II), Cobalt (II) and Zinc (II) Complexes of the Schiff Base Ligand Derived from 4,4-Diaminodiphenylether, *J.Chem. Soc. Pak.*, **36**, 106-112.
- Canpolat, E., Kaya, M., Öztürk, Ö. F.**, 2007. Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff-base Ligands (part 6): Synthesis and Characterization of a New 3-Ethoxysalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime and Its Complexes with Co(II) Ni(II), Cu(II) and Zn(II), *J. Coord. Chem.*, **60**, 2621-2627.
- Canpolat, E., and Kaya, M.**, 2005. Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff Bases Ligands (Part 4): Synthesis and Characterization of a New 5-Hydroxysalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime and Its

- Complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), *Turk. J. Chem.*, **29**, 409-415.
- Canpolat, E., Kaya, M.**, 2005. Spectroscopic Characterization of N,N-bis(2-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl]amino}ethyl) N',N'-dihydroxyethane diimidamide and Its Complexes, *Koord. Khim.*, **31**, 511-515.
- Chen, D., Martell, A.E. ve Sun, Y.Z.**, 1989. New Synthesis Cobalt Schiff Base plexes as Oxygen Carriers, *Inorg.Chem.*, **28**, 2647-2652.
- Chen, F., Askari, M. S., Ottenwaelder, X.**, 2013. Synthesis of a sulfonamide-Schiff base ligand and its Cu(II), Fe(III) and Co(III) complexes, *Inorg. Chim. Acta.*, **407**, 25-30.
- Chen, Y., Ge, Y., Zhou, W., Ye, L., Gu, Z., Ma, G., Li, W., Li, H., Cai Y.**, 2011. The first Mn-Zn heterometallic dinuclear compound based on Schiff base ligand N, N '-bis(salicylidene)-1,3-diaminopropane, *Inorg. Chem. Commun.*, **14**, 1228-1232.
- Clarke, E. G. C.**, 1974. Isolation and identification of drugs in pharmaceuticals, body fluids and post-modern material, *The Pharmaceutical Press.*, pp.452, London.
- Cordes, E.H. ve Jencks, W.P.**, 1963. Mechanism of Hydrolysis of Schiff Bases Derived from Aliphatic Amines, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2843-2848.
- Cockerill, F. R., Edson, R. S.**, 1991. Trimethoprim-sulphamethoxazole, *Mayo Clin Proc.* **66**, 1260-1269.
- Correia, I., Pessoa, J.C., Duarte, M.T., da Piedade, M.F.M., Jackush, T., Kiss, T. Castro, M. M. C. A., Geraldés, C. F. G. C., AVECILLA, F.**, 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.*, **2005**, 732-744.
- Dayan, S., Kalaycioglu Ozpozan, N, Ozdemir, N., Dayan O.**, 2014. Synthesis of some ruthenium(II) Schiff base complexes bearing sulfonamide fragment: New catalysts for transfer hydrogenation of ketones, *J. Organomet. Chem.*, **770**, 21-28.
- Dayan, S., Çetin, A., Arslan, N. B., Kalaycioglu Özpozan, N., Özdemir, N., Dayan, O.**, 2015. Palladium(II) complexes bearing bidentate pyridyl-sulfonamide ligands: Synthesis and catalytic applications, *Polyhedron*, **85**, 748-753.
- Depre, L., Poinsignon, C., Popall, M.**, 1999. Organic-inorganic hybrid protonic polymeric electrolytes grafted by sulfonic acid/sulfonamide moieties, *Symposium on New Materials for Batteries and Fuel Cells Location*, SAN FRANCISCO, CA, Date: April 05-08, pp. 253-258.
- Donnelly, T. H.**, 1996. The origins of use of antioxidants in foods, *J. Chem. Educ.*, **73**, 158-162.
- Du, X.D., Yu, X.D.**, 1997. Synthesis of Catalytically Active Polymer-Bound Schiff Base Manganese Complexes for Selective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **35**, 3249-3254.

- Elmas, M.**, 1997. Bazı antimikrobiyel ilaçların plazma ve lenf sıvısındaki farmakokinetik profillerinin karşılaştırılması, *Doktora Tezi*, Selçuk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- El-Ansary, A. L., Soliman A. A., Sheriff, O. E., Ezzat, J.A.**, 2002. Preparation and Thermal Study of New Complexes of Salicylidene-2-aminothiophenol Schiff Bases, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **32**, 1301-1318.
- El-Din, M. M. G., El-Gamald, M. I., Abdel-Maksoud, M. S., Yooe, K. H., Oh, C. H.**, 2014, Synthesis and in vitro antiproliferative activity of new 1,3,4-oxadiazole derivatives possessing sulfonamide moiety, *Europ. J. Med. Chem.*, **90**, 45-52.
- Emtithal A. El-Sawi, Tahany M. Sayed**, 2013. Metallation of Some New Imines and Evaluation of Their Antimicrobial and Anticancer Activity, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **43**, 722–727.
- Fellah, M. F., Bakırdere, E. G., Canpolat, E., Kaya, M.**, 2014. A Density Functional Theory Study of [(4-Aminophenyl)Imino]Methyl-6-Methoxy-4-Nitrophenol Complexes with Co, Ni, Cu and Zn Metals, *J. Indian Chem. Soc.*, **91**, 1321-1326.
- Fessenden, R. J., Fessenden, J. S.**, 1992. Organik Kimya Güneş Kitabevi (Çeviri Editörü: Uyar,T.), Dördüncü Baskı, Ankara.
- Feng, H.X., Wang, R.M., He, Y.F., Leib, Z.Q., Wangb, Y.P., Xiaa, C.G., Suoa, J.S.**, 2000. Preparation and Catalysis of Porous Silica Supported Metal Schiff-Base Complex, *J. Mol. Catal. A-Chem*, **159**, 25-29.
- Gaber, M., Issa, R.M., Aly, F.A. ve Ayad, M.I.**, 1989. Studies of Ti(IV) and Zr(IV) Chelates with N₂O₂ Schiff Bases of 2-Hydroxy-1-Naphtaldehyde with Aromatic Diamines, *Thermochim. Acta*, **155**, 309-316.
- Ghosh, S, Malik, S., Jain, B., Iqbal, S: A.**, 2011. Synthesis, characterization, antimicrobial and diuretic study of Mg(II), Mn(II), Fe(II) and VO(II) complexes of chemotherapeutic importance, *J. Saudi Chem. Soc.*, **16**, 137-143.
- Ghorab, M. M., Shaaban, M. A., Refaat, H. M., Heiba, H. I., Ibrahim, S. S.**, 2012. Anticancer and radiosensitizing evaluation of some new pyranothiazole-Schiff bases bearing the biologically active sulfonamide moiety, *Eur. J. Med. Chem.*, **53**, 403-407.
- Ghorab, M. M., Alsaid, M. S., Ceruso, M., Nissan, Y. M., Supuran, C. T.**, 2014. Carbonic anhydrase inhibitors: Synthesis, molecular docking, cytotoxic and inhibition of the human carbonic anhydrase isoforms I, II, IX, XII with novel benzenesulfonamides incorporating pyrrole, pyrrolopyrimidine and fused pyrrolopyrimidine moieties, *Bioorgan. Med. Chem.*, **22**, 3684-3695.
- Gobis K., Foks H., Wisniewska K., Dałbrowska-Szponar M., Augustynowicz-Kopec E., and Napiorkowska A.**, 2012. Synthesis and Antimicrobial Activity of Novel Heterocyclic Sulfamoyl-phenyl-carboximidamides Derived from Clinically Applied Sulfonamides, *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, **345**, 911–917.
- Hasnain, S., Zulfequar, M.; Nishat, N.**, 2011. Metal-containing polyurethanes from

- tetradentate Schiff bases: synthesis, characterization, and biocidal activities, *J. Coord. Chem.*, **64**, 952-964.
- Hranjeca, M., Starčević, K., Pavelić, S. K., Lučinc, Pavelić, P. K., Zamolaa, G. K.**, 2011. Synthesis, spectroscopic characterization and antiproliferative evaluation in vitro of novel Schiff bases related to benzimidazoles, *Eur. J. Med. Chem.*, **46**, 2274-2279.
- Huang, Y.H., Shen, H.Y. and Long, S.**, 2002, Synthesis, Characterization, and Biological Activities of Schiff Base Complexes Derived from Methyl-substituted Salicylaldehyde and D-glucosamine, ML₂ (M = Cu(II), Zn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II); L = 3- or 4-methylsalicylaldehyde D-glucoseimine), *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **32**, 1611-1624.
- Hussein, M. A.; Abdel-Rahman, M.A. and Geies, A. A.**, 2011, New heteroaromatic polyazomethines containing naphthyridine moieties: Synthesis, characterization, and biological screening, *J. App. Poly. Sci.*, **126**, 2-12.
- Islama, S.M., Roya, A. S., Mondala, P., Mubarak, M., Mondala, S., Hossaina, D., Banerjee, S., Santrab, S.C.**, 2011. Synthesis, catalytic oxidation and antimicrobial activity of copper(II) Schiff base complex, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **336**, 106-114.
- Itagaki, M; Hagiya, K; Kamitamari, M., Masumoto, K., Suenobu, K., Yamamoto, Y.**, 2004. Highly efficient chiral copper Schiff-base catalyst for asymmetric cyclopropanation of 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene, *Tetrahedron*, **60**, 7835-7843.
- Kudukjawska, J.**, 1994, New Platinum(II) Complexes with Schiff Base Ligands, *Transit. Metal Chem.*, **19**, 296-298.
- Kaya, I., Vilayetoğlu A. R., and Mart H.**, 2001. The Synthesis and Properties of Oligosalicylaldehyde and Its Schiff Base Oligomers, *Polymer*, **42**, 4859-4865.
- Kaya, S.**, 2000. Kemoterapötikler. Alınmıştır: Veteriner Uygulamalı Farmakoloji. Editörler: S. Kaya, İ. Pirinçci, A. Bilgili. 2. Baskı. 2. Cilt. A. Medisan Yayınevi, Ankara., syf. 267-440.
- Kaya, Y., Erçağ, A., Koca, A.**, 2015. Synthesis, structures, electrochemical studies and antioxidant activities of cis-dioxomolybdenum(VI) complexes of the new bithiocarbohydrazones, **1102**, 117-126.
- Kayaalp, O.**, 1998. Sülfonamidler, ko-trimoksazol ve trimetoprim, Rasyonel Tedavi Yönünden Tıbbi Farmakoloji, Ankara Hacettepe T.A.Ş. I. Cilt. 8. Baskı, 277-286.
- Khalil, M. M. H., Aboaly, M. M., Ramadan, R. M.**, 2005. Spectroscopic and Electrochemical Studies of Ruthenium and Osmium Complexes of Salicylideneimine-2-thiophenol Schiff Base, *Spectrochim. Acta. A.*, **61**, 157-161.
- Kim, C. and Yoong-He, L.**, 1992. Synthesis and evaluation of uracil-6-carboxaldehyde Schiff bases as potential antitumor agents, *Korean J. of Med. Chem.*, **2**, 1.
- Krátký M., Vinsová J., Volková M., Buchta V., Trejtnar F., Stolaríková J.**, 2012. Antimicrobial Activity of Sulfonamides Containing 5-Chloro-2-

Hydroxybenzaldehyde and 5-Chloro-2-Hydroxybenzoic Acid Scaffold, *Eur. J. Med. Chem.*, **50**, 433-440.

- Krátký M., Vinsová J., Volková, M., Buchtac, V., Trejtnar, F., Stolaříková, J.**, 2012. Antimicrobial activity of sulfonamides containing 5-chloro-2-hydroxybenzaldehyde and 5-chloro-2-hydroxybenzoic acid scaffold, *Eur. J. Med. Chem.*, **50**, 433-440.
- Kubas G.J.**, 1992. Dihydrogen - A Better Ligand Than Water - Ir And X-Ray Evidence For Aquo Coordination In $W(CO)_3(Pr_3)_2(H_2O)$, Thermodynamics of H_2O Versus $\eta^2(H_2)$ Binding, and H_2O/D_2 Isotopic Exchange - Implications On The Biological Activation of Hydrogen, *Organometallics*, **11**, 3396.
- Kuduk, J. and Trynda, L.**, 1994. Impact of K_2PtCl_6 on the structure of human serum albumin and its binding ability of heme and bilirubin., *J. of Inorg. Biochem.*, **53**, 249-260.
- Li, C.H. ve Chang, T.C.**, 1990. Studies on the Thermotropic Liquid-Crystalline Polymer 1. Synthesis and Properties of Polyamide-Azomethine-Ether, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **28**, 3625-3638.
- Li, Q., Xuea, L., Yanga W., Zhaoa, G.**, 2013. A New Cu–Zn Heteronuclear Schiff Base Complex: Synthesis, Structure, and Antimicrobial Activity, *Syn. React. Inorg. Met.*, **43**, 822–825.
- Li, J.**, 2013., Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Cobalt(II) and Zinc(II) Complexes with Schiff Bases, *Synth. React. Inorg. M.*, **43**, 826-831.
- Li, J.**, 2013., Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of $[Cu-2(L-1)(3)(NCS)] \cdot CH_3CN$ and $[Cu_2Br_2(L-2)(2)(\mu(1),(1)-N-3)(2)]$, *Syn. React. Inorg. Met.*, **43**, 832-837.
- Louloudi, M., Kolokytha, C., Hadjiliadis, N.**, 2002. Alkene epoxidation catalysed by binuclear manganese complexes, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **180**, 19-24.
- Mandell, G. L., Petri WA Jr.**, 1996. Sulfonamides, Trimethoprim-Sulfometahoxazole, Quinolones and Agents for Urinary Tract Infections, In: *Hardman J. G., Limbird Le.(eds)*, pp. 1057-1072, Goodman and Gilman's the Pharmacological Basis of Therapeutics, Ninth edition, New York: Mc Graw Hill.
- Marzano, I. M., Franco, M. S., Silva, P. P., Augusti, R., Santos, G. C., Fernandes N. G., Bucciarelli-Rodriguez, M., Chartone-Souza E., Pereira-Maia, E. C.**, 2013. Crystal Structure, Antibacterial and Cytotoxic Activities of a New Complex of Bismuth(III) with Sulfapyridine, *Molecules*, **18**, 1464-1476.
- Maurya, M. R., Chaudhary, N., Avecilla, F., Correia, I.**, 2015. Mimicking peroxidase activity by a polymer-supported oxidovanadium(IV) Schiff base complex derived from salicylaldehyde and 1,3-diamino-2-hydroxypropane, *J. Inorg. Biochem.*, **147**, 181–192.
- Maurya, R. C., Patel, P.**, 1999. Synthesis, magnetic and special studies of some novel metal complexes of Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Nd(III), Th(IV), and UO_2 (VI) with schiff bases derived from sulfa drugs, viz., Sulfanilamide/Sulfamerazine and o-vanillin, *Spectrosc-Int. J.*, **32**, 213-236.

- Mirkhani, V., Tangestaninejad, S., Moghadam, M., Moghbela, M.,** 2004. Rapid and Efficient Oxidative Decarboxylation of Carboxylic Acids with Sodium Periodate Catalyzed by Manganese(III) Schiff Base Complexes, *Bioorgan. Med. Chem.*, **12**, 903-906.
- Nartop, D., Sari, N.,** 2012. Novel Poly(Styrene) Attached Schiff Bases for Uptake Mn(II) and Ni(II) Ions and as Antimicrobial Agent against *Micrococcus luteus*, *J. Inorg. Organomet. P.*, **22**, 772-779.
- Nasra, G., Cristiana, A., Barboiua, M., Vullob, D., Winumc, J-Y., Supuran C.T.,** 2014. Carbonic anhydrase inhibitors. Inhibition of human cytosolic isoforms I and II with (reduced) Schiff's bases incorporating sulfonamide, carboxylate and carboxymethyl moieties, *Bioorgan. Med. Chem.*, **22**, 2867-2874.
- Nishat, N., Khan, S. A, Parveen, S., Rasool, R.,** 2010. Antimicrobial agents: synthesis, spectral, thermal, and biological aspects of a polymeric Schiff base and its polymer metal(II) complexes, *J. Coord. Chem.*, **63**, 3944-3955.
- Nizamhoğlu, F.,** 1992. Sülfonamid-trimetoprim kombinasyonu uygulanan broyler piliçlerin plazma, kırmızı kas ve karaciğer ilaç düzeyleri ve atılma sürelerinin araştırılması, *Veterinarium*, **3**, 22-27.
- Sari, N., Sahin, S. C., Ogutcu, H., Dede, Y., Yalcina, S., Altundaşa, A., Doğanaya K.,** 2013. Ni(II)-tetrahedral complexes: Characterization, antimicrobial properties, theoretical studies and a new family of charge-transfer transitions, *Spectrochim. Acta. A.*, **106**, 60-67.
- Şahal, H., Canpolat, E., Kaya, M., Kara N.,** 2015. Synthesis, Physico-Chemical Characterization, Antibacterial and Antifungal Activities Studies of a New Schiff Base Ligand and its Transition Metal Complexes, *J. Chem. Soc. Pak.*, **37**, 245-251.
- Ozbulbul, A; Mart, H; Tuncel, M.,** 2006. A new soluble Schiff base polymer with a double azomethine group synthesized by oxidative polycondensation, *Des. Monomers Polym.*, **2**, 169-179.
- Özkan, E.G., Canpolat, E., Kaya, M.,** 2005. Synthesis of New Glyoxime Derivatives, Characterization and Investigation of Their Complexes with Co(II), Ni(II) and Cu(II) Metals and Thermal Studies, *Koord. Khim.*, **31**, 506-510.
- Özkazanç, N., Kaya, S.,** 1983. Hayvanların pişmemiş yenilebilir dokularında sülfonamid analizi, *Ankara Üniv. Vet. Fak. Derg.*, **30**, 624-638.
- Öztürk, N. S.,** 1998. Değişik Piridin Aldehitler ile ÇeÇitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Patel, N.H., Patel, K.M., Patel, K.N., Patel, M.N.,** 2001. Coordination Chain Polymers of Some Transition Metals with Schiff Base, *Syn. React. Inorg. Met.*, **31**, 1031-1039.
- Prasad, K. S., Kumar, L. S., Chandan, S., Kumarc, R. M. N., Revanasiddappac, H. D.,** 2013. Palladium(II) complexes as biologically potent metallo-drugs: Synthesis, spectral characterization, DNA interaction studies and antibacterial activity, *Spectrochim. Acta. A.*, **107**, 108-116.

- Prescott, J.F., Baggot, J.D.,** 1993. Sulfonamides, trimethoprim, ormetoprim and their combinations. In: *Antimicrobial Therapy in Veterinary Medicine*. 2 nd Ed. Iowa State Univ. Press. Ames. p.: 229-243.
- Raman, N., Johnson Raja, S.; Sakthivel, A.,** 2009. Transition metal complexes with Schiff-base ligands: 4-aminoantipyrine based derivatives - a review, *J. Coord. Chem.*, **62**, 691-709.
- Ress, W. M.,** 2000. N-chlorosulfamate Composition Having Enhanced Antimicrobial Activity, *United States Patent*, **6**, 471-974.
- Rsmussen, J.C., Toftlund, H., Nivorzhkin, A.N., Bourasse, J. and Ford, P.C.,** 1996. Luminescent Tetranuclear Copper(I) Clusters Containing Tetradentate NS Schiff Base Ligands. X-Ray Crystal Structure of Cu_4L_2 ($\text{L}=\text{N},\text{N}'\text{-(2,2'-Diphenyl)-Bis(1,3-Diphenyl-4-Iminomethyl-5-Thiopyrazole)}$), *Inorg. Chem. Acta.*, **251**, 291-298.
- Saeed-ur-Rehman, Faiza, A., Nawaza R., Ali N.,** 2013. Antibacterial and Thermal Study of Selected Transition Metal Complexes of N-[(E)-pyridin-3-ylmethylidene]quinolin-3-amine (PMQA), *Syn. React. Inorg. Met.*, **43**, 761-767.
- Salahuddin, N., Badr, B., Abdeen, R.,** 2012. Synthesis and antimicrobial activity of the Schiff base from polyoxyalkylene-montmorillonite nanocomposites and aldehydes, *Polym. Composite*, **33**, 643-654.
- Shivakumar, L., Shivaprasad, K., Revanasiddappa, H. D.,** 2013. SODs, DNA binding and cleavage studies of new Mn(III) complexes with 2-((3-(benzyloxy)pyridin-2-ylimino)methyl)phenol, *Spectrochim. Acta A.*, **107**, 203-212.
- Singh, H. L., Singh, J. B., Sachedva, H.,** 2013. Synthesis, Spectroscopic and Antimicrobial Studies of Lead (II) Complexes of Schiff Bases Derived From Amino Acids and Isatins, *Spectrosc. Lett.*, **46**, 286-296.
- Smith, C. L., Keith, R. P.,** 2000. Review of the sulphonamides and trimethoprim. *Pediatrics in Review*. **21**, 368-371.
- Schiff, H.,** 1869. Untercuhungen Über Salicinderivate, *Ann. Chem.*, **150**, 193-200
- Scovill, P., Klayman, D. and Franchino, F.,** 1982. 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones .3. Complexes with Transition-Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents, *J. Med. Chem.*, **25**, 1261-1264.
- Selvi, C., Nartop, D.,** 2012. Novel polymer anchored Cr(III) Schiff base complexes: Synthesis, characterization and antimicrobial properties, *Spectrochim. Acta A.*, **95**, 165-171.
- Shaabani B., Khandar A.A., Dusek M., Pojarova M., Mahmoudi F.,** 2013. Synthesis, Crystal Structure, Antimicrobial Activity And Electrochemistry Study of Chromium(III) and Copper(II) Complexes Based on Semicarbazone Schiff Base and Azide Ligands, *Inorg. Chim. Acta.*, **394**, 563-568.
- Sharma, P. K. and Dubey, S. N.,** 1994. Synthesis and structural studies of iron (II) complexes with N-salicylidene-and N-(2-hydroxy-1-naphthylidene) amino acids, *Ind. J.Chem.*, **33**, 1113-1115.

- Sharma, R., Soman, S. S.,** 2015. Design and synthesis of sulfonamide derivatives of pyrrolidine and piperidine as anti-diabetic agents, *Eur. J. Med. Chem.*, **90**, 342-350.
- Sharshira, E. M., Hamada, N. M. M.,** 2012. Synthesis and Antimicrobial Evaluation of Some Pyrazole Derivatives, *Molecules*, **17**, 4962-4971.
- Spoos, J. W., Jim, J. E.,** 1995. Chemotherapy of microbial diseases. In: *Veterinary Pharmacology and Therapeutics*, pp. 753-773, Ed: H.R. Adams. Iowa State University Press., Ames.
- Supuran, C. T., Briganti, F., Tilli, S., Chegwidan, W. R., Scozzafava, A.,** 2000. Carbonic Anhydrase Inhibitors: Sulfonamide as Antitumor Agents, *Bioorgan. Med. Chem.*, **9**, 703-714.
- Supuran, C.T., Popescu, A., Ilisiu, M., Costandache, A., Banciu, M.D.,** 1996. Carbonic Anhydrase Inhibitors. Part 36. Inhibition of Isozymes I and II with Schiff Bases Derived from Chalcones And Aromatic/Heterocyclic Sulfonamides, *Eur. J. Med. Chem.*, **31**, 439-447.
- Şanlı, Y.,** 1999. Veteriner Klinik Farmakoloji, Özhan matbaacılık, Ankara.
- Şanlı, Y., Kaya, S., Özkazanç, N.,** 1987. Tavukçulukta kullanılan bazı sülfonamid türevlerinin yumurtaya geçme özellikleri üzerinde araştırmalar, *Ankara Üniv. Vet. Fak. Derg.*, **34**, 16-30.
- Şahindokuyucu, F.,** 2003. Sağlıklı ve koksidiyozlu etlik piliçlerde sülfakinoksalinin farmakokinetiği, *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tang, B., Zhang, G.Y., Liu, Y., Han, F.,** 2002. Studies on catalytic spectrophotometry using beta-cyclodextrin polymer-Schiff base metal complex as mimetic enzyme, *Anal. Chim. Acta*, **459**, 83-91.
- Tekman, Ş. ve Öner, N.,** 1994. Genel Biyokimya Dersleri, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Tuna, S.,** 2009. Eterik Dioksim ve Aromatik Diamin İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tuna, S., Canpolat, E., Kaya, M.,** 2006. Synthesis and Characterization of a New 4-Methoxysalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime and Its Complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), *Pol. J. Chem.*, **80**, 1651-1656.
- Tumer, M., Köksal, H., Serin, S.,** 1997. Synthesis and Characterization of Mononuclear Copper(II), Cobalt(II) and Nickel(II) Chelates with New Bidentate Aromatic Schiff Bases, *Syn. React. Inorg. Met.*, **27**, 775-786.
- Tuncel, M., Serin, S.,** 2003. Synthesis and Characterization of Copper(II), Nickel(II), and Cobalt(II) Chelates with Tridentate Schiff Base Ligands Derived from 4-Amino-5-Hydroxynaphthalene-2,7-Disulfonic Acid, *Syn. React. Inorg. Met.*, **33**, 985-988.
- Tümer, M., Köksal, H., Sener, M.K. and Serin, S.,** 1999. Antimicrobial Activity Studies of the Binuclear Metal Complexes Derived from Tridentate Schiff Base Ligands, *Transit. Metal Chem.*, **24**, 414-420.

- Upadhyay, M.J., Bhattacharya, P.K., Ganeshpure, P.A., Satish, S.,** 1992. Epoxidation of Alkenes with Iodosylbenzene using Mononuclear and Binuclear Ru(III)-Schiff Base Complex Catalysts, *J. Mol. Catal.*, **73**, 277-285.
- Venkatachalam, G., Ramesh, R.,** 2005. Catalytic and biological activities of Ru(III) mixed ligand complexes containing N,O donor of 2-hydroxy-1-naphthylideneimines, *Spectrochim Acta A*, **61**, 2081-2087.
- Wang, J., Lian, Z., Wang, H., Jin, X., Liu, Y.,** 2012. Synthesis and Antimicrobial Activity of Schiff Base of Chitosan and Acylated Chitosan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 3242-3247.
- Yazıcı, A. Ve Karabağ, E.T.,** 1988. Aminoasitlerden türeyen Schiff bazlarının Metal Komplekslerinin Araştırılması, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi.
- Yılmaz İ.,** 2003. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of the Schiffbases derived from 2,4-disubstituted thiazoles and 3-methoxysalicylaldehyde, and their cobalt(II), copper(II), nickel(II) and zinc(II) complexes, *Transit. Metal Chem.*, **28**, 399-404.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılı KIRIKKALE doğumluyum. İlk, orta, lise öğrenimimi Kırıkkale’de tamamladım. 2009 yılında F.Ü. Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümünden mezun oldum. Aynı yıl F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisans programına başladım. 2011 de yüksek lisansımı tamamladım ve aynı yıl aynı anabilim dalında doktora başladım. Halen F.Ü. Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım.

Hakan ŞAHAL