

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



SÜLFONİLHİDRAZİD İÇEREN SCHİFF BAZLARININ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZLENMESİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI VE BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ

Murat ÇİNARLI

DOKTORA TEZİ

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

SÜLFONİLHİDRAZİD İÇEREN SCHİFF BAZLARININ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZLENMESİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI VE BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ

Murat ÇİNARLI

KİMYA ANABİLİM DALI

SAMSUN
2016

Her Hakkı Saklıdır.

TEZ ONAYI

Murat ÇİNARLI tarafından hazırlanan “Sülfonilhidrazid İçeren Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi, Yapılarının Aydınlatılması ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi ” adlı tez çalışması 09/12/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman Prof. Dr. Hümeysra BATI
Kimya Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Prof. Dr. Zerrin HEREN
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye Prof. Dr. Hümeysra PAŞAOĞLU
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fizik Anabilim Dalı

Üye Yrd. Doç. Dr. Ayşin ZÜLFİKAROĞLU
Amasya Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU
Giresun Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2016

.....

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

.././2016

Murat ÇİNARLI

ÖZET

Doktora Tezi

SÜLFONİLHİDRAZİD İÇEREN SCHİFF BAZLARININ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZLENMESİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI VE BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ

Murat Çınarlı

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hümeysra Batı

Bu çalışmada p-toluensülfonilhidrazid'in dipiridilketon ve metil-2-piridilketon ile tepkimesinden iki adet yeni sülfonil hidrazon ligantı (L^1H , L^2H) ve bu ligantların on üç adet metal kompleksi sentezlendi.

Ligantların kimyasal yapıları elementel analiz, IR ve UV-Vis. spektral verileri ile karakterize edildi. Komplekslerin kimyasal yapıları; elementel analiz, IR ve UV-Vis. spektral verileri ve manyetik duyarlılık çalışmaları ile aydınlatılmaya çalışıldı. Komplekslerin termik davranışları termik analiz teknikleri ile incelendi.

Tek kristali elde edilebilen L^1H , L^2H ligantlarının ve $[Ni(L^1)_2]$, $[Zn(L^1)_2]$, $[Co(L^2)_2]$, $[Ni(L^2)_2]$ ve $[Cu(L^2)_2]$ komplekslerinin yapıları X-ışını tek kristal kırınım tekniği ile aydınlatıldı.

L^1H , L^2H ligantları ve $[Ni(L^1)_2]$, $[Co(L^2)_2]$, $[Ni(L^2)_2]$, $[Cu(L^2)_2]$ komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri 10 bakteri ve 1 mantara karşı araştırıldı. Sentezlenen tüm bileşiklerin DNA ile etkileşimi agaroz jel elektroforez yöntemiyle incelendi.

Aralık, 2016 135 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Sülfonilhidrazon, hidrazonlar, p-toluensülfonil hidrazon, sülfonilhidrazon kompleksleri

ABSTRACT

Doctoral Dissertation

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND BIOLOGICAL ACTIVITY INVESTIGATION OF SCHIFF BASES, WHICH CONTAINING SULFONYLHYDRAZIDE AND THEIR METAL COMPLEXES

Murat Çınarlı

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Hümeysra Batı

In this study, two new sulfonyl hydrazone ligands (L^1H , L^2H) were synthesized by the reactions of p-toluene sulfonyl hydrazide with di(2-pyridyl) ketone and methyl-2-pyridyl ketone and thirteen metal complexes of these ligands have been prepared.

Chemical structures of the ligands were characterized by elemental analysis, IR and UV-Vis. spectral data. Metal complexes were clarified by means of elemental analysis, IR, UV-Vis. spectral data and magnetic susceptibility studies. Thermal behaviours of complexes were determined thermal analysis techniques.

Crystal structures of L^1H , L^2H ligands and $[Ni(L^1)_2]$, $[Zn(L^1)_2]$, $[Co(L^2)_2]$, $[Ni(L^2)_2]$ and $[Cu(L^2)_2]$ complexes were studied and their structure were investigated by X-ray single crystal method. Antimicrobial activities of ligands (L^1H , L^2H) and complexes ($[Ni(L^1)_2]$, $[Co(L^2)_2]$, $[Ni(L^2)_2]$, $[Cu(L^2)_2]$) were also investigated ten bacteria and one fungi. The interactions of all synthesized compounds with plasmid DNA were characterized using agarose gel electrophoresis.

December 2016, 135 Pages

Key Words: Sülfonylhydrazone, hydrazones, p-toluenesulfonylhydrazone, complexes of sülfonylhydrazone

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen, değerli fikirleriyle bana yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hümeysra BATI' ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez jürimde bulunan kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. Hümeysra PAŞAOĞLU ve Sayın Prof. Dr. Zerrin HEREN'e öneri ve katkıları için çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında değerli tecrübe ve yardımlarını benden esirgemeyen, her zaman desteklerini hissettiğim Prof. Dr. Murat TAŞ'a ve Yrd. Doç. Dr. Ayşin ZÜLFİKAROĞLU'na çok teşekkür ederim.

Maddelerin X-ışınları kristal yapı çözümlerini yapan Doç. Dr. Çiğdem YÜKSEKTEPE'ye, termik analiz çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU'ya, antibakteriyel çalışmalarımda yardımcı olan Doç. Dr. Hatice ÖĞÜTÇÜ'ye ve DNA etkileşim çalışmalarını gerçekleştiren Prof. Dr. Leyla AÇIK'a teşekkür ederim.

Doktoram süresince bana emeği geçen tüm hocalarıma, çalışmalarım süresince yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Lisans yıllarımdan beri hep beraber olduğumuz, her alanda omuz omuza mücadele ettiğimiz kardeşlerime çok teşekkür ederim.

Bugüne kadar hep yanımda olup bana her türlü destek veren çok değerli eşim Esra ÇİNARLI'ya, oğlum İleriş ve kızım Almira'ya, bugünlere ulaşmamda her türlü maddi ve manevi desteklerini gördüğüm, dualarını esirgemeyip daima yanımda olan sevgili aileme ve manevi babam olarak gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Ahmet KÖKDEMİR'e ne kadar teşekkür etsem azdır.

Bu tez çalışması, PYO.FEN.1904.14.002'nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Aralık, 2016

Murat Çınarlı

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Schiff Bazları ve Özellikleri.....	3
2.1.1. Schiff bazlarında hidrojen bağı	5
2.1.2. Schiff bazlarının tautomerisi	6
2.1.3. Schiff bazlarının tepkimeleri	8
2.2. Hidrazonlar.....	11
2.2.1. Hidrazon türevlerinde tautomerizm ve geometrik izomeri	12
2.3. Sülfonil Hidrazonlar.....	15
2.3.1. Sülfonilhidrazonların oluşumu	16
2.3.2. Asidik ve bazik şartların sülfonilhidrazonlar üzerine etkisi	17
3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	19
3.1. Sülfonilhidrazonlar.....	19
3.2. Dipiridilketon	22
3.3. Metil-2-piridilketon.....	25
4. MATERYAL VE METOT	29
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	29
4.2. Kullanılan Biyolojik Materyaller	29
4.3. Kullanılan Cihazlar	29
4.4. Deneysel Çalışmalar.....	31
4.4.1. (L^1H) ve (L^2H) ligantlarının sentezi	31
4.4.2. (L^1H) ve (L^2H) ligantlarının metal komplekslerinin sentezlenmesi.....	31
4.4.3. Antimikrobiyal çalışmalar	32
4.4.4. DNA etkileşim çalışmaları	33
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
5.1. N'-(dipiridin-2-ylmetilen)-4-metilbenzensulfonhidrazon (L^1H) Ligantı ve Metal Kompleksleri.....	35
5.1.1. N'-(dipiridin-2-ylmetilen)-4-metilbenzensulfonhidrazon (L^1H) ligantı ..	35
5.1.1.1. Elementel analiz	35
5.1.1.2. IR çalışması	35
5.1.1.3. UV-Vis. çalışması	36
5.1.1.4. 1H -NMR çalışması	37
5.1.1.5. X-Işınları tek kristal yapı analizi	37
5.1.2. (L^1H) ligantının metal kompleksleri.....	40

5.1.2.1. Elementel analiz	41
5.1.2.2. Manyetik duyarlılık çalışmaları	41
5.1.2.3. IR çalışması	42
5.1.2.4. UV-Vis. çalışması	45
5.1.2.5. Termik analiz çalışması	47
5.1.2.6. Komplekslerin yapıları	48
5.1.2.6.1. $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin yapısı	48
5.1.2.6.2. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin yapısı	51
5.1.2.6.3. $[\text{Cu}(\text{3-ptp})_2(\text{p-TS})_2]$ kompleksinin yapısı	55
5.1.2.6.4. $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin yapısı	60
5.2. (E)-4-metil-N'-(1-(piridin-2-yl)etiliden)benzensulfonhidrazon (L^2H) Ligantı ve Metal Kompleksleri	61
5.2.1. (E)-4-metil-N'-(1-(piridin-2-yl)etiliden)benzensulfonhidrazon (L^2H) ligantı	61
5.2.1.1. Elementel Analiz	61
5.2.1.2. IR çalışması	62
5.2.1.3. UV-Vis. çalışması	62
5.2.1.4. ^1H -NMR çalışması	63
5.2.1.5. X-Işınları tek kristal yapı analizi	64
5.2.2. (L^2H) ligantının metal kompleksleri	66
5.2.2.1. Elementel analiz	66
5.2.2.2. Manyetik duyarlılık çalışmaları	67
5.2.2.3. IR çalışması	68
5.2.2.4. UV-Vis. çalışması	72
5.2.2.5. Termik analiz çalışması	76
5.2.2.6. Komplekslerin yapıları	79
5.2.2.6.1. $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin yapısı	79
5.2.2.6.2. $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin yapısı	82
5.2.2.6.3. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin yapısı	85
5.2.2.6.4. $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{L}^2)_1\text{Cl}]$ komplekslerinin yapıları	89
5.3. $[\text{CoL}^1\text{L}^2]$, $[\text{NiL}^1\text{L}^2]$ ve $[\text{CuL}^1\text{L}^2]$ Kompleksleri	91
5.3.1. Elementel analiz	91
5.3.2. Manyetik duyarlılık çalışmaları	91
5.3.3. IR çalışması	92
5.3.4. UV-Vis. çalışması	94
5.3.5. Termik analiz çalışması	96
5.3.6. Komplekslerin Yapıları	98
5.4. Antibakteriyel Çalışmalar	99
5.5. DNA Etkileşim Çalışmaları	104
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	107
KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ	115

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

μg	: Mikrogram
nm	: Nanometre
Å	: Angstrom
ϵ	: Molar absorpsiyon katsayısı

KISALTMALAR

E.N.	: Erime Noktası
M_A	: Molekül Ağırlığı
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
TG	: Termogravimetri
DTG	: Diferansiyel termogravimetri
DTA	: Diferansiyel termik analiz
DMSO-d6	: dötero-Dimetil Sülfoksit
IR	: Infrared Spektroskopisi
UV-Vis.	: Ultraviyole Visible
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
EDTA	: Etilendiamintetraasetikasit
B.N.	: Bozunma Noktası
(3-ptp)	: 3-(piridin-2-yl)-[1,2,3]triazolo[1,5-a]piridin
(p-TS)	: p-toluen sülfonilik asit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Schiff bazı oluşumuna ait genel tepkime	3
Şekil 2.2. İmin oluşum mekanizması.....	4
Şekil 2.3. Salisilaldimin Schiff bazında H bağı	5
Şekil 2.4. Fenol-imin keto-amin tautomerizm dengesi.....	7
Şekil 2.5. Keto-amin ve fenol-imin tautomerisi	7
Şekil 2.6. Schiff bazlarının indirgenme tepkimesi.....	8
Şekil 2.7. Schiff bazlarının hidrolizi	8
Şekil 2.8. Schiff bazlarının HCN ile tepkimesi	9
Şekil 2.9. Schiff bazlarının siklokatalıma tepkimesi	9
Şekil 2.10. Schiff bazlarının organometalik bileşiklerle tepkimesi.....	9
Şekil 2.11. Schiff bazlarının diazoalkanlarla tepkimesi.....	9
Şekil 2.12. Schiff bazlarının alkollerle tepkimesi	10
Şekil 2.13. Schiff bazlarının aminlerle tepkimesi	10
Şekil 2.14. Aldiminlerin yükseltgenmesi.....	10
Şekil 2.15. Ketiminlerin yükseltgenmesi.....	11
Şekil 2.16. Aldehit ve ketonlardan hidrazon eldesi.....	11
Şekil 2.17. Wolff-Kishner indirgenmesi	12
Şekil 2.18. Monosubstitüe hidrazonların azo bileşik veya vinil hidrazin tautomerliği.....	12
Şekil 2.19. Fenilhidrazonların izomerizasyonu	13
Şekil 2.20. Fenilhidrazonların 1-hiperperoksi-1-fenilazoalkenlere oksitlenmesi	13
Şekil 2.21. 4-arilazo-naftollerin keto-enol tautomerisi.....	14
Şekil 2.22. Hidrazonlarda cis- trans- izomerisi	14
Şekil 2.23. Hidrazonlarda E ve Z izomeri	14

Şekil 2.24. Tolil, piridin ve sülfonilhidrazon gruplarını içeren bileşiklerin keto enol formları ...	15
Şekil 2.25. Sülfonilhidrazonların (tosilhidrazon) genel görünümü	16
Şekil 2.26. Sülfonilhidrazonların oluşum mekanizması	16
Şekil 2.27. Bir imin hidrolizi.....	17
Şekil 2.28. Sübstitüe hidrazonun protonasyona direnci.....	17
Şekil 2.29. Sülfonilhidrazonların bozunma tepkimesi	17
Şekil 2.30. Protik çözücüde sülfonilhidrazonun bozunması.....	18
Şekil 2.31. Aprotik çözücüde sülfonilhidrazonun bozunması.....	18
Şekil 3.1. (E)-2-((2-tosilhidrazon)metil)piridin 1-oksit ve türevleri	19
Şekil 3.2. Furan sülfonilhidrazon türevleri	19
Şekil 3.3. [1,2-a]piridin-3-yl)metilen]-N,2-dimetil-5-nitrobenzensulfonhidrazid türevi	20
Şekil 3.4. 2-hidroksiasetofenon metan sülfonil hidrazon	20
Şekil 3.5. N-(2-piridinkarbaldehit)-N'-[4-(4-klorofenilsulfonil) benzoil]-hidrazon ligantı	20
Şekil 3.6. 2-hidroksi-1-naftaldehit-N-metil propansulfonilhidrazon ligantının metal kompleksleri.....	21
Şekil 3.7. N-tosil-1H-indol-2-karbohidrazid ligantı	21
Şekil 3.8. Benzensülfonamit türevi bileşiklerin genel yapısı	21
Şekil 3.9. N-arilsülfonil hidrazon türevleri	22
Şekil 3.10. Dipiridilketon	22
Şekil 3.11. a) Dipiridilketon benzoilhidrazon b) Dipiridilketon izonikotinoilhidrazon	22
Şekil 3.12. [Cu(dpksme)Cl] ₂ kompleksi	23
Şekil 3.13. HDpT4mT Ortep görünümü	23
Şekil 3.14. Di-2-piridil keton nikotinoilhidrazon.....	24
Şekil 3.15. [Cu(DKN) ₂].H ₂ O kompleksi.....	24
Şekil 3.16. Di-2-piridil imin ligantları genel görünümü	24
Şekil 3.17. Di-2-piridil imin ligantı Pd(II) kompleksi	25
Şekil 3.18. [Li(dpNmei) ₂ Cl] kompleksinin yapısı	25
Şekil 3.19. Metil-2-piridil keton.....	26

Şekil 3.20. Metil 2-piridil keton tiyosemikarbazon ve metil-2-piridil keton p-isopropilbenzaldehit ligantlarının Zn (II), Cd(II) kompleksleri	26
Şekil 3.21. Ni(L')NCS] kompleksinin yapısı	26
Şekil 3.22. a) 2-Asetilpiridin-fenilhidrazon ve b) 2-benzoilpiridin-fenilhidrazon türevleri	27
Şekil 3.23. ([Ga(2AcPh) ₂] ⁺) kompleks iyonu	27
Şekil 3.24. [ML(H ₂ O) ₂ (Ac)].H ₂ O komplekslerinin genel görünümü	28
Şekil 3.25. Metil-2-piridilketon S-metil ditiyokarbazat Mn(II) kompleksi	28
Şekil 4.1. (L ¹ H) ligantının sentezlenmesi	31
Şekil 4.2. . (L ² H) ligantının sentezlenmesi	31
Şekil 5.1. L ¹ H ligantının IR spektrumu	36
Şekil 5.2. L ¹ H ligantının UV-Vis. spektrumu	36
Şekil 5.3. L ¹ H ligantının ¹ H-NMR spektrumu	37
Şekil 5.4. L ¹ H ligantının molekül yapısı	38
Şekil 5.5. L ¹ H ligantının birim hücre yapısı	39
Şekil 5.6. L ¹ H ligantında moleküller arası hidrojen bağları	39
Şekil 5.7. [Co(L ¹) ₂] kompleksinin IR spektrumu	43
Şekil 5.8. [Ni(L ¹) ₂] kompleksinin IR spektrumu	44
Şekil 5.9. [Zn(L ¹) ₂] kompleksinin IR spektrumu	44
Şekil 5.10. [Co(L ¹) ₂] kompleksinin UV-Vis. spektrumu	45
Şekil 5.11. [Ni(L ¹) ₂] kompleksinin DMSO'da UV-Vis. spektrumu	46
Şekil 5.12. [Zn(L ¹) ₂] kompleksinin UV-Vis. spektrumu	46
Şekil 5.13. [Ni(L ¹) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri	47
Şekil 5.14. [Zn(L ¹) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri	48
Şekil 5.15. [Ni(L ¹) ₂] kompleksinin molekül görünümü ve hidrojen bağları	49
Şekil 5.16. [Ni(L ¹) ₂] kompleksinin birim hücre istiflenmesi ve C-H···π etkileşimleri	49
Şekil 5.17. [Zn(L ¹) ₂] kompleksinin Ortep görünümü	52
Şekil 5.18. [Zn(L ¹) ₂] kompleksinin molekül istiflenmesinde Cg (π)···Cg (π) etkileşimi	52
Şekil 5.19. [Zn(L ¹) ₂] kompleksinin birim hücre istiflenmesinde PLUTON görünümü	54
Şekil 5.20. [Cu(3-ptp) ₂ (p-TS) ₂] kompleksinin oluşumuna ait mekanizma	56

Şekil 5.21. [Cu(3-ptp) ₂ (p-TS) ₂] kompleksinin görünümü.....	57
Şekil 5.22. [Cu(3-ptp) ₂ (p-TS) ₂] kompleksinin hidrojen bağı etkileşimleri.....	58
Şekil 5.23. [Cu(3-ptp) ₂ (p-TS) ₂] kompleksinin birim hücre istiflenmesi.....	58
Şekil 5.24. [Co(L ¹) ₂] kompleksi için önerilen yapı	61
Şekil 5.25. L ² H ligantının IR spektrumu	62
Şekil 5.26. L ² H ligantının UV-Vis. spektrumu.....	63
Şekil 5.27. L ² H ligantının ¹ H-NMR spektrumu	63
Şekil 5.28. L ² H ligantının Ortep3 görüntüsü.....	64
Şekil 5.29. L ² H ligantının birim hücre istiflenmesi ve hidrojen bağı etkileşimleri	64
Şekil 5.30. [Fe(L ²) ₂] kompleksinin IR spektrumu	69
Şekil 5.31. [Co(L ²) ₂] kompleksinin IR spektrumu.....	70
Şekil 5.32. [Ni(L ²) ₂] kompleksinin IR spektrumu	70
Şekil 5.33. [Cu(L ²) ₂] kompleksinin IR spektrumu.....	71
Şekil 5.34. [Zn(L ²) ₂] kompleksinin IR spektrumu	71
Şekil 5.35. [Pt(L ²) ₁ Cl] kompleksinin IR spektrumu.....	72
Şekil 5.36. [Fe(L ²) ₂] kompleksinin UV-Vis. spektrumu.....	73
Şekil 5.37. [Co(L ²) ₂] kompleksinin UV-Vis. spektrumu	73
Şekil 5.38. [Ni(L ²) ₂] kompleksinin UV-Vis. spektrumu.....	74
Şekil 5.39. [Cu(L ²) ₂] kompleksinin UV-Vis. spektrumu	74
Şekil 5.40. [Zn(L ²) ₂] kompleksinin UV-Vis. spektrumu.....	75
Şekil 5.41. [Pt(L ²) ₁ Cl] kompleksinin UV-Vis. spektrumu	75
Şekil 5.42. [Fe(L ²) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri.....	76
Şekil 5.43. [Co(L ²) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri	77
Şekil 5.44. [Ni(L ²) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri.....	77
Şekil 5.45. [Cu(L ²) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri	78
Şekil 5.46. [Zn(L ²) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri.....	78
Şekil 5.47. [Co(L ²) ₂] kompleksinin molekül yapısı	79
Şekil 5.48. [Co(L ²) ₂] kompleksinin hidrojen bağı etkileşimleri	80

Şekil 5.49. $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ kompleksine ait birim hücre istiflenmesi	80
Şekil 5.50. $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin Ortep görünümü	83
Şekil 5.51. $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinde hidrojen bağları	84
Şekil 5.52. $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ kompleksine ait birim hücre istiflenmesi	84
Şekil 5.53. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin görünümü	86
Şekil 5.54. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinde hidrojen bağı etkileşimleri	88
Şekil 5.55. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin birim hücre istiflenmesi	88
Şekil 5.56. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$ kompleksi için önerilen yapı	90
Şekil 5.57. $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$ kompleksi için önerilen yapı	90
Şekil 5.58. $[\text{Pt}(\text{L}^2)_1\text{Cl}]$ kompleksi için önerilen yapı	90
Şekil 5.59. $[\text{CoL}^1\text{L}^2]$ kompleksinin IR spektrumu	93
Şekil 5.60. $[\text{NiL}^1\text{L}^2]$ kompleksinin IR spektrumu	93
Şekil 5.61. $[\text{CuL}^1\text{L}^2]$ kompleksinin IR spektrumu	94
Şekil 5.62. $[\text{CoL}^1\text{L}^2]$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu	95
Şekil 5.63. $[\text{NiL}^1\text{L}^2]$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu	95
Şekil 5.64. $[\text{CuL}^1\text{L}^2]$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu	96
Şekil 5.65. $[\text{CoL}^1\text{L}^2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri	97
Şekil 5.66. $[\text{NiL}^1\text{L}^2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri	97
Şekil 5.67. $[\text{CuL}^1\text{L}^2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri	98
Şekil 5.68. $[\text{CoL}^1\text{L}^2]$, $[\text{NiL}^1\text{L}^2]$ ve $[\text{CuL}^1\text{L}^2]$ ve kompleksleri için önerilen yapılar	99
Şekil 5.69. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin <i>Bacillus cereus</i> bakterisine karşı aktivitesi (25 µg/ml)	102
Şekil 5.70. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin <i>Bacillus cereus</i> bakterisine karşı aktivitesi 1: 100 µg/ml 2: 200	102
Şekil 5.71. $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin <i>Candida albicans</i> mantarına karşı aktivitesi (25 µg/ml) ..	102
Şekil 5.72. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin <i>Candida albicans</i> mantarına karşı aktivitesi 1: 100 µg/ml 2: 200 µg/ml	103
Şekil 5.73. $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin <i>Candida albicans</i> mantarına karşı aktivitesi 1: 100 µg/ml 2: 200 µg/ml	103
Şekil 5.74. L^1H ve $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin <i>Candida albicans</i> mantarına karşı aktivitesi 25 µg/ml 1: L^1H 2: $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$	103

Şekil 5.75. $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$, L^2H , $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ bileşiklerinin DNA ile etkileşimi	105
Şekil 5.76. $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin DNA ile etkileşimi	105
Şekil 5.77. $[\text{Pt}(\text{L}^2_1)\text{Cl}]$ ve $[\text{NiL}^1\text{L}^2]$ bileşiklerinin DNA ile etkileşimi	105



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1. Elde edilen ligantlar (L^1H ve L^2H) ve adlandırılmaları	31
Çizelge 5.1. L^1H ligantının teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları, kapalı formülü, molekül ağırlığı, rengi ve verimi.....	35
Çizelge 5.2. L^1H ligantına ait kristal verileri	38
Çizelge 5.3. L^1H ligantına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları	40
Çizelge 5.4. L^1H ligantının hidrojen bağlarına ait değerler.....	40
Çizelge 5.5. $[Co(L^1)_2]$, $[Ni(L^1)_2]$ ve $[Zn(L^1)_2]$ komplekslerine ait teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları, kapalı formül, molekül ağırlığı, bozunma noktaları, renk ve verimleri	41
Çizelge 5.6. $[Co(L^1)_2]$, $[Ni(L^1)_2]$ ve $[Zn(L^1)_2]$ komplekslerinin manyetik moment değerleri.....	42
Çizelge 5.7. L^1H ligantı ve $[Co(L^1)_2]$, $[Ni(L^1)_2]$ ve $[Zn(L^1)_2]$ komplekslerine ait IR değerleri (cm^{-1})	42
Çizelge 5.8. $[Ni(L^1)_2]$ kompleksine ait kristal verileri	50
Çizelge 5.9. $[Ni(L^1)_2]$ kompleksi için seçilmiş hidrojen bağları ve $C-H \cdots \pi$ etkileşimleri	50
Çizelge 5.10. $[Ni(L^1)_2]$ kompleksine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları	51
Çizelge 5.11. $[Zn(L^1)_2]$ kompleksine ait kristal verileri.....	53
Çizelge 5.12. $[Zn(L^1)_2]$ kompleksine ait $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri	54
Çizelge 5.13. $[Zn(L^1)_2]$ kompleksine ait $C-H \cdots \pi$ etkileşimleri.....	54
Çizelge 5.14. $[Zn(L^1)_2]$ kompleksine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları	55
Çizelge 5.15. $[Cu(3-ptp)_2(p-TS)_2]$ kompleksinin hidrojen bağı değerleri	57
Çizelge 5.16. $[Cu(3-ptp)_2(p-TS)_2]$ kompleksine ait kristal verileri	59
Çizelge 5.17. $[Cu(3-ptp)_2(p-TS)_2]$ kompleksine ait bağ uzunlukları, bağ açıları	60
Çizelge 5.18. L^2H ligantının teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları, kapalı formülü, molekül ağırlığı, erime noktası, rengi ve verimi	61
Çizelge 5.19. L^2H ligantına ait kristal verileri	65

Çizelge 5.20. L^2H ligantına ait seçilmiş hidrojen bağı ve C-H... π etkileşim değerleri.....	65
Çizelge 5.21. L^2H ligantına ait bağ uzunlukları, bağ açıları.....	66
Çizelge 5.22. $[Fe(L^2)_2]$, $[Co(L^2)_2]$, $[Ni(L^2)_2]$, $[Cu(L^2)_2]$, $[Zn(L^2)_2]$ ve $[Pt(L^2)_1Cl]$ komplekslerine ait teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları, kapalı formülleri, molekül ağırlıkları, bozunma noktaları, renk ve verimleri.....	67
Çizelge 5.23. $[Fe(L^2)_2]$, $[Co(L^2)_2]$, $[Ni(L^2)_2]$, $[Cu(L^2)_2]$ ve $[Zn(L^2)_2]$ komplekslerinin manyetik moment değerleri.....	67
Çizelge 5.24. $[Fe(L^2)_2]$, $[Co(L^2)_2]$, $[Ni(L^2)_2]$, $[Cu(L^2)_2]$, $[Zn(L^2)_2]$ ve $[Pt(L^2)_1Cl]$ komplekslerinin IR değerleri.....	68
Çizelge 5.25. $[Co(L^2)_2]$ kompleksine ait kristal verileri	81
Çizelge 5.26. $[Co(L^2)_2]$ kompleksine ait seçilmiş hidrojen bağları	81
Çizelge 5.27. $[Co(L^2)_2]$ kompleksini bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	82
Çizelge 5.28. $[Ni(L^2)_2]$ kompleksine ait kristal verileri	83
Çizelge 5.29. $[Ni(L^2)_2]$ kompleksine ait seçilmiş hidrojen bağları	85
Çizelge 5.30. $[Ni(L^2)_2]$ kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	85
Çizelge 5.31. $[Cu(L^2)_2]$ kompleksine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	87
Çizelge 5.32. $[Cu(L^2)_2]$ kompleksine ait hidrojen bağı etkileşimleri	87
Çizelge 5.33. $[Cu(L^2)_2]$ kompleksine ait kristal verileri	89
Çizelge 5.34. $[CoL^1L^2]$, $[NiL^1L^2]$ ve $[CuL^1L^2]$ komplekslerinin teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları, kapalı formülleri, molekül ağırlıkları, bozunma noktaları ve renkleri.....	91
Çizelge 5.35. $[CoL^1L^2]$, $[NiL^1L^2]$ ve $[CuL^1L^2]$ komplekslerinin deneysel ve teorik manyetik momentleri.....	91
Çizelge 5.36. $[CoL^1L^2]$, $[NiL^1L^2]$ ve $[CuL^1L^2]$ komplekslerinin IR değerleri.....	92
Çizelge 5.37. L^1H , L^2H ligantları ve $[Ni(L^1)_2]$, $[Ni(L^2)_2]$, $[Co(L^2)_2]$, $[Cu(L^2)_2]$ komplekslerine ait inhibisyon zonları	101

1. GİRİŞ

Temelini 1910'lu yıllarda yapmış olduğu başarılı çalışmalarla A. Werner'in attığı koordinasyon kimyası, son yıllarda araştırmaların en yoğun olduğu inorganik kimya alanıdır. Bunun nedeni, canlı kimyasında önemli işlevleri olan komplekslerin varlığı ve koordinasyon bileşiklerinin sanayide kullanımının giderek yaygın hale gelmesidir. Bugün koordinasyon bileşiklerinin girmediği alan yok gibidir (Kaya, 2011).

Koordinasyon bileşiklerinin endüstrideki önemi giderek artmaktadır. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayiinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha bir çok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Metzler & Snell, 1952; Meffin vd., 1977; Fay & Howie, 1979; Pesavento & Soldi, 1983; Zishen vd., 1987; Masternak vd., 2016).

Schiff bazları birçok geçiş metalleri ile kolayca kararlı kompleksler oluşturdıklarından anorganik kimyada önemli bir rol oynar. Biyoanorganik kimyadaki gelişme, biyolojik olarak önemli türler için model olan Schiff bazı metal komplekslerine ilgiyi artırmıştır (Khlood, 2008). Bu bileşikler ve metal komplekslerinin redoks aktif bileşik sentezi, endüstriyel ve biyokimyasal tepkimelerde katalitik etkileri, lantanit komplekslerinin düşük toksik etki ve yüksek paramanyetik özelliğe sahip olması yanı sıra ışıltama özelliği göstermesi ve daha birçok alanda kullanılması nedeniyle yeni sentez çalışmaları sürmektedir (Yakuphanoglu & Şekerci, 2005 ; Hall vd., 1998). Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazının bulunması bu konuda yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur. Ayrıca ilaç sanayiinde, hastalıkların teşhis ve tedavisinde kullanımları da önem kazanmaya başlamıştır. Özellikle kükürt içeren Schiff bazı metal komplekslerinin antikanser özelliğinin ortaya çıkarılmasından sonra bu komplekslere olan ilgi daha da artmıştır (Klayman vd.,1983; Scovill vd., 1984; Kim & Lee 1992; Amirkhanov vd., 1999; Mirabelli vd., 1987; Patel vd., 1989; Sıtku vd., 2016).

Antiparaziter tedavilerde kullanılan hidrazon türevi bileşikler; aldehit veya ketonların, hidrazin veya alkilhidrazinler ile kondanzasyon tepkimesinden elde edilen

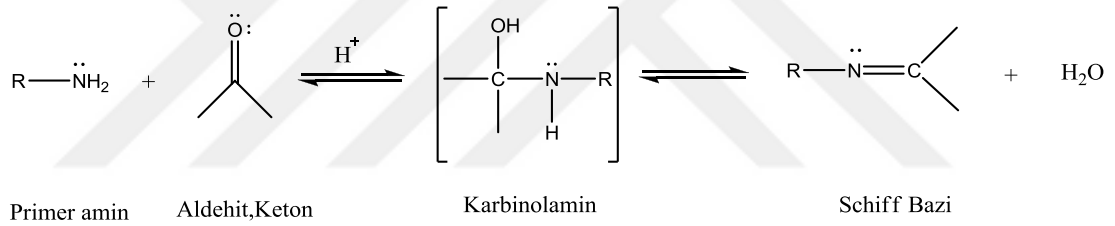
ve kimyasal yapısı $-C=N-NH-$ grubu olan bileşik sınıfının genel adıdır. Hidrazon grubunun farmakolojik ve biyolojik olarak aktif bileşiklerin merkezinde yer alması, pek çok araştırmaya ve yeni ilaç geliştirme sürecine kaynak oluşturmıştır. Hidrazonların anti-mikrobiyal, anti-konvülzan, analjezik, anti-enflamatuvar, pıhtılaşmayı önleyici ve tümörler, virüsler ve malaryaya karşı etkinliklere sahip olduğu rapor edilmiştir (Direkel vd., 2016). N, O ve S içeren heterosiklik parçaları barındıran hidrazon kompleksleri, kimyasal yapı ve biyolojik aktiviteleri arasındaki muhtemel ilişkileri kurmak amacı ile yoğun olarak çalışılmaktadır (Padhy vd., 1985; West vd., 1991; Sharaby, 2007; Manikandan vd., 2011). Ayrıca hidrazonlar, biyolojik sistemlerde, analitik kimyada ve doğrusal olmayan optik sistemlerde (NLO) kullanıldıkları için, bunlar üzerine pek çok çalışma yapılmaktadır. Hidrazon türevlerinin iyi bir şelat oluşturabilmeleri nedeniyle geçiş metalleri ile kararlı bileşikler oluşturduğu görülmektedir (Shawali vd., 1992). Aril hidrazonların metal kompleksleri, tüberküloz (Bau vd., 1953), diyabet , AIDS (Ali vd., 2012; Kumar vd., 2010) lepra ve zihin bozuklukları gibi hastalıklarda tedavi amaçlı kullanılmaktadır (Sayaji vd., 1999).

Sülfonilhidrazonlar antibakteriyel, idrar sökücü, antiviral, karbonikanhidraz gibi spesifik enzim inhibisyonu, HIV proteaz ve hormon düzenleyici gibi aktiviteler göstermektedirler (Özbek vd., 2009; Ozawa vd., 2001; Lima vd., 1999). Ayrıca nanopartiküllere aşılınmış sülfonilhidrazidler polimerize köpüklendirme maddesi olarak kullanılır (Caj vd., 2007).

2. GENEL BİLGİLER

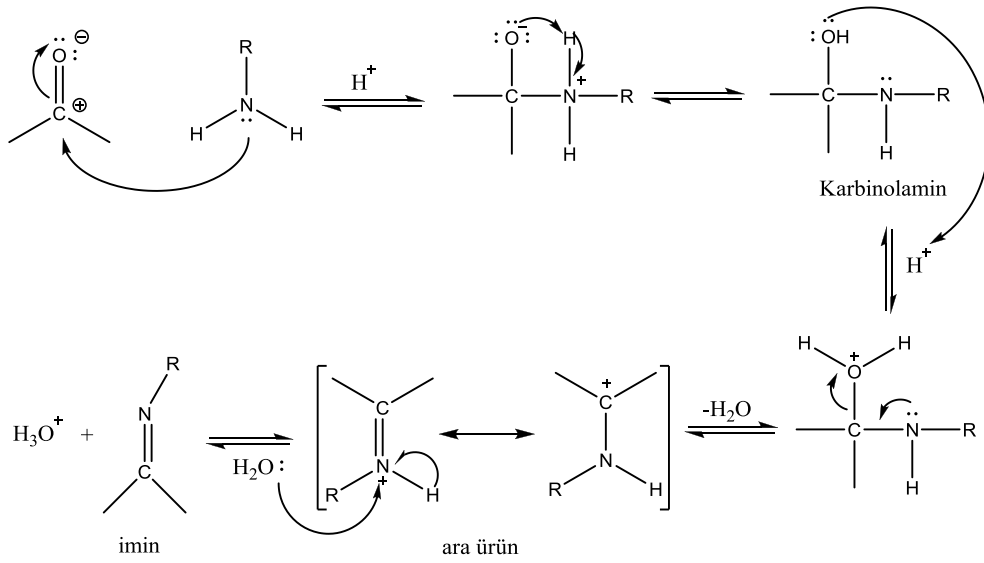
2.1. Schiff Bazları ve Özellikleri

Aldehit ve ketonların uygun tepkime şartlarında primer aminlerle kondenzasyonu sonucu meydana gelen ve yapılarında karbon-azot çift bağı bulunan bileşiklere “Schiff Bazları” denir (Şekil 2.1). Genel olarak yapılarında karbon-azot çift bağı (- C=N -) bulunan bileşiklere “azometin ya da imin bileşikleri” ve karbon azot çift bağından oluşan fonksiyonel gruba da “azometin grubu” denir. İmin azotu baziktir ve pi-alıcı özelliğe sahiptir. Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiş (Schiff, 1869) ve ligant olarak ilk Pfeiffer tarafından kullanılmıştır (Pfeiffer, 1933). Schiff bazları $RCH=NR_1$ genel formülüyle gösterilebilir, bu formülde R ve R₁ alkil veya aril süstitüentleridirler.



Şekil 2.1. Schiff bazı oluşumuna ait genel tepkime

Asit katalizörlüğünde gerçekleşen bu tepkime sonucunda (E) ve (Z) izomerlerinin bir karışımı olan ürün oluşabilir. Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları aldol tepkimelerine çok benzemektedir. İmin oluşumu, küçük bir molekül veya suyun ayrılması ile iki veya daha fazla organik bileşikleri birleştiren kondenzasyon tepkimelerine örnektir (Wade, 1999). Yapıda bulunan R grupları ne kadar çok elektron çekici ve rezonans özelliği gösterirse imin bileşiği de o kadar kararlı olur. İmin oluşumu, pH'a bağımlı bir tepkimedir; çok düşük ve çok yüksek pH'da tepkime yavaş gerçekleşmektedir. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi önerilen mekanizma, bir karbinolamin ara ürünü varlığında gerçekleşmektedir. İmin oluşmasının mekanizması iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamakta, nükleofilik amin kısmı elektronca yoksun karbonil karbonuna katılır, oksijen azot üzerindeki protonu koparır ve karbinolamin ara ürünü oluşur.



Şekil 2.2. İmin oluşum mekanizması

Mekanizmanın ikinci basamağında, karbinolamindeki, -OH grubu asit tarafından protonlanarak, zayıf bir ayrılan grubu (-OH grubu) iyi bir ayrılan gruba (-OH₂ grubu) çevirir. Suyun ayrılması ile azotta pozitif yük ve okteti tamamlanmış kararlı rezonans yapıda imin oluşmaktadır (Wade, 1999). Tepkime hidronyum iyonu derişimi çok yüksek ise tepkime daha yavaş ilerler, çünkü amin önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak daha yavaş yürür, çünkü hidronyum iyonu derişimi azalması ile protonlanmış amin alkol derişimi azalmaktadır (Solomons, 2002). Uygun pH'da (pH=3-5) aminin bir kısmı protonlanmıştır, ancak nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin ve su ayrılması gerçekleşmesi için gerekli asit de vardır.

Azometin grubundaki azot atomuna elektron salıcı bir alkil veya açıl grubu bağlandığında azometin bileşiğinin kararlılığı (stabilitesi) artmaktadır. Azot atomunda -OH taşıyan oksimler, -NH taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil ya da açıl substituentini taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok daha dayanıklıdır.

Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-Alkil veya N-açıl substitue imin yapısındaki Schiff bazları hidrolize karşı pek dayanıklı

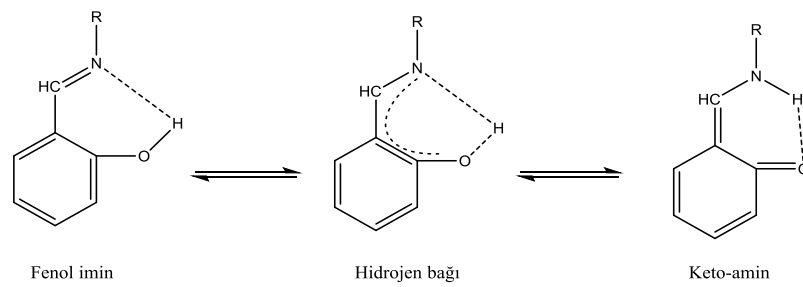
değildir. Özellikle düşük pH'larda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır (Şekil 2.1).

Aromatik aldehitler ile yapılan Schiff bazı tepkimelerinin düşük sıcaklıklar ve uygun çözücü ortamında gerçekleştirildiği, ayrıca bu aldehitlerin para konumunda elektron çekici bir süstitüentin bulunması tepkime hızını artırdığı, aminde bulunması durumunda ise tepkime hızını azalttığı anlaşılmıştır (Pratt & Kamlet, 1961).

Aldehitler, primer aminlerle kolayca Schiff bazı verdikleri halde, ketonların Schiff bazı tepkimeleri oldukça zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için tepkime sırasında açığa çıkan su ile azeotrop bir karışım oluşturan bir çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun tepkime sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekir. Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazını elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun tepkime süresi ve katalizör gerekmektedir (Bilman & Tai, 1958).

2.1.1. Schiff bazlarında hidrojen bağı

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



Şekil 2.3. Salisilaldimin Schiff bazında H bağı

Salisilaldimin komplekslerinin X-ışınları kristalografisi ile yapılarının aydınlatılması konusunda pek çok çalışma yapılmasına rağmen serbest ligantları oldukça az çalışılmıştır. Benzer bileşik olan 2-hidroksi-1-naftalaldimin bileşiklerinde yapılan çalışmalarda (Hökelek vd., 1995) çok kuvvetli $O\cdots H-N$ şeklinde (Bağ uzunluğu 1.936 Å) hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu tür hidrojen bağının

sonucu olarak bileşik keto formuna kaymaktadır. Enol-imin formunda C–O bağının uzunluğu 1.362 Å iken keto-amin formunda C=O bağının uzunluğu 1.222 Å bulunmuştur. Ayrıca bu etkiden dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı görülmüştür.

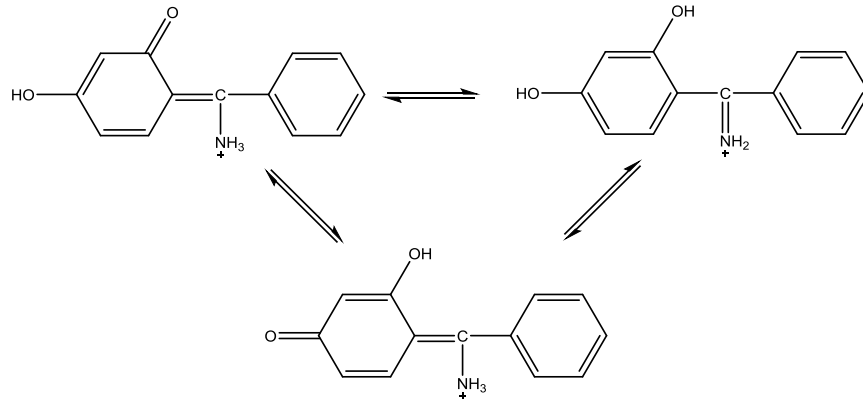
Hidrojen bağının varlığı IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile de bulunmuştur. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm^{-1} 'de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde $2300\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir (Freedman, 1961).

Schiff bazlarındaki $\text{O-H}\cdots\text{N}$ hidrojen bağının varlığı, orto substitüe OH grubu bulunduran ve bulundurmayan bir seri Schiff bazı ligantlarının potansiyometrik titrasyonu ile baziklikleri karşılaştırılarak bulunmuştur (Gündüz vd., 1991). Bu seride orto hidroksi aromatik aldehit ve orto hidroksi aromatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında hidrojen bağının iki OH grubu arasında $\text{O-H}\cdots\text{O}$ şeklinde olduğu ve OH grubu bulundurmayan Schiff bazları ile aynı veya yakın bazik özelliğe sahip olduğu görülmüştür. $\text{O-H}\cdots\text{N}$ hidrojen bağı oluşturan tek OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise yarı nötralizasyon potansiyel değerinin büyüdüğü yani iki OH grubu bulunduran ve hiç bulundurmayan Schiff bazlarına göre bazlık kuvvetinin azaldığı gözlenmiştir.

Molekül içi hidrojen bağının oluşmasıyla beşli ya da altılı halka oluşmaktadır. Altılı halkanın, beşli olana göre daha sağlam olduğu sonucu spektroskopik olarak bulunmuştur (Garnovski vd., 1993).

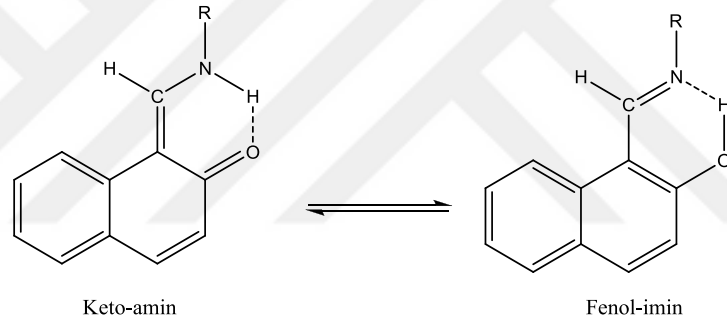
2.1.2. Schiff bazlarının tautomerisi

Konjugasyon ve indüktif etkilerden farklı birkaç faktörün azometin kimyasal bağının reaktivitesini etkilediği bulunmuştur. Orto- ve para- hidroksi-süstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı oldukça kararlıdır. Bu kararlılık Şekil 2.4'deki gibi bir enol-imin, keto-amin tautomerizminin varlığından kaynaklanmaktadır. Orto- ve para hidroksi süstitüe ketiminlerin keto-amin yapısında büyük yüzdeyle bulunuşu, ketoamin yapısı hidrolize tabi tutulduğunda gözlenen düşük hidroliz hızlarıyla açıklanmıştır (Patai, 1968).



Şekil 2.4. Fenol-imin keto-amin tautomerizm dengesi

Schiff bazlarının bazıları proton transferinden kaynaklanan keto-enol tautomerizm özelliğini göstermektedir. Genellikle orto- hidroksi grup içeren aldehitlerden oluşan bu tür bileşiklerde fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik form mevcuttur (Şekil 2.5) (Salman, 1990).



Şekil 2.5. Keto-amin ve fenol-imin tautomerisi

Bu bileşiklerdeki tautomerleşme ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1961 yılında 1-hidroksinaftaldimin bileşiklerinde gösterilmiştir (Işıklan, 1997). Daha sonra 2- hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında yapılan çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın yapısının kloroform gibi polar çözücülerde keto-amin, apolar çözücülerde ise fenol-imin olduğu UV ve ^1H -NMR spektroskopi yöntemleri ile belirlenmiştir (Dudek & Dudek., 1964).

Proton tautomerizmi kimya alanında ve biyokimyada önemli rol oynar. Moleküller arası proton transferi özellikle lazer boyalarında, yüksek enerjili radyasyon dedektörlerinde ve polimer koruyucularında gözlenir (Joshi vd., 2002).

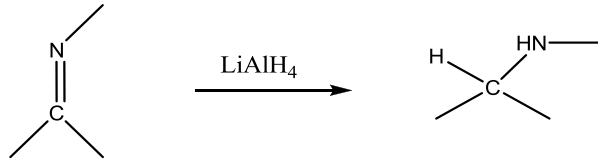
Fenol-imin ve keto-amin tautomerisi gösteren bu Schiff bazları, hidroksil grubundan imin azot atomuna proton transferi sebebiyle termokromik ve fotokromik

özellik göstermektedir (Dey vd., 2001; Bilge vd., 2005). Maddelerin ultraviyole ışınların etkisine bağlı olarak renk değiştirmesine fotokromizm, sıcaklığa bağlı olarak renk değiştirmesine termokromizm denir (Balık, 2009).

Schiff bazlarının fotokromizm ve termokromizm özellik göstermesi kristal ve moleküler yapılarına da bağlıdır. Termokromizm özellik gösteren Schiff bazları düzlemsel ve sık istiflenmiş bir yapıya sahipken fotokromizm özellik gösteren Schiff bazları düzlemsel olmayan ve daha gevşek biçimde istiflenmiş yapıdadır. Termokromik türler cis-keto form ile meydana gelirken fotokromik türler trans-keto formla oluşur. Cis-trans dönüşümü termokromik moleküllerin düzlemsel olarak paketlenmelerinden dolayı mümkün değilken fotokromik olanlarda bu dönüşüm kolaylıkla sağlanır. Bir Schiff bazının fotokromizm gösterebilmesi için iki molekül arasındaki uzaklığın en az 3,5 Å olması gerekir. Bu uzaklık moleküler dönmeyi sağlar. Değerin 3,5 Å'dan daha düşük olması moleküler dönmeyi engellediğinden molekülün fotokromizm göstermesine de engel olur (Hadjoudis vd., 1987).

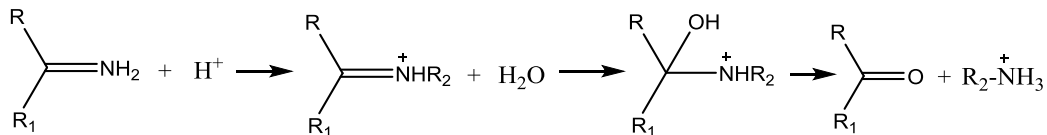
2.1.3. Schiff bazlarının tepkimeleri

- Schiff bazlarının LiAlH_4 , NaBH_4 , Na-EtOH gibi indirgeme reaktifleri ile indirgenebildikleri bulunmuştur (Şekil 2.6) (March, 1972).



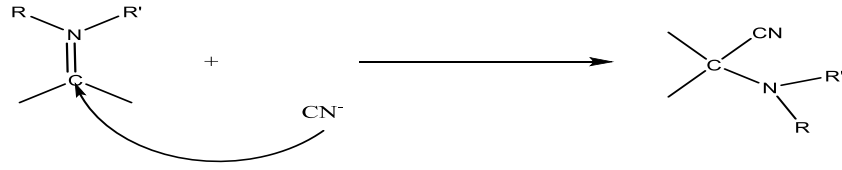
Şekil 2.6. Schiff bazlarının indirgenme tepkimesi

- Schiff bazları asidik ortamda hidroliz edildiklerinde karbonil grubu ve amonyum iyonu oluşur (Şekil 2.7) (Kırk & Othmer, 1954).



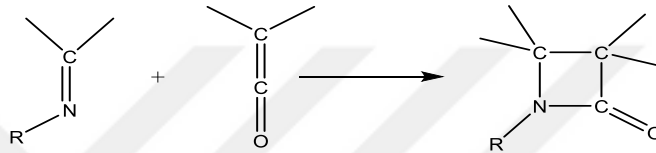
Şekil 2.7. Schiff bazlarının hidrolizi

- c. Schiff bazları HCN ile tepkimeye girerek nitril türevlerini meydana getirir (Şekil 2.8) (March, 2007).



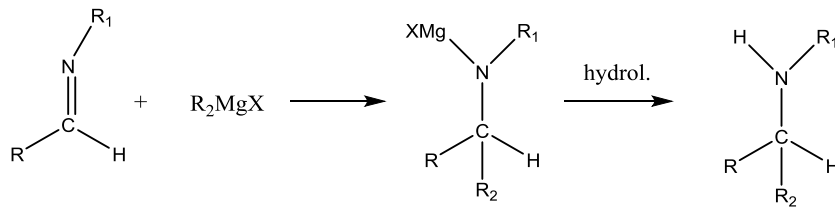
Şekil 2.8. Schiff bazlarının HCN ile tepkimesi

- d. Schiff bazları, keten ile siklo katılma tepkimesi sonucunda β -laktamları oluşturmaktadır (Şekil 2.9) (March, 1972).



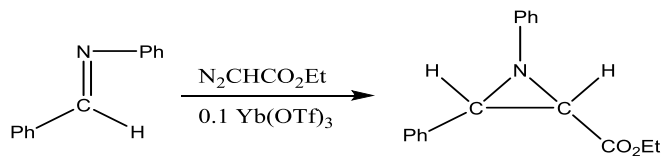
Şekil 2.9. Schiff bazlarının siklokatılma tepkimesi

- e. Aldiminler, Grignard reaktifleriyle hidrolizden sonra sekonder aminleri oluşturular. Ketiminler ise genellikle katılma ürünleri yerine indirgenme tepkimesi vermektedir. Organolityum bileşikler ise hem aldimin hem ketiminlerle katılma ürünü oluştururlar (Şekil 2.10) (March, 2007).



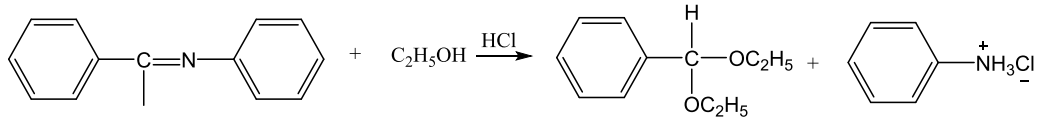
Şekil 2.10. Schiff bazlarının organometalik bileşiklerle tepkimesi

- f. Schiff bazlarının metal katalizör varlığında diazoalkanlarla tepkimesi ile aziridinler oluşur (Şekil 2.11) (March, 2007).



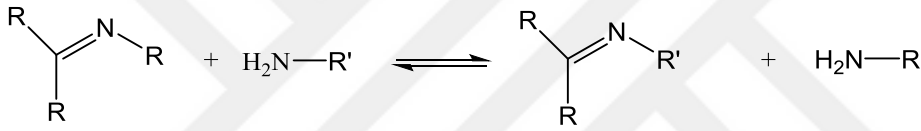
Şekil 2.11. Schiff bazlarının diazoalkanlarla tepkimesi

g. Schiff bazları asidik ortamda kuru alkoller ile etkileştirildiğinde karşılık gelen asetal türevlerini oluştururlar (Şekil 2.12) (Kırk & Othmer, 1954).



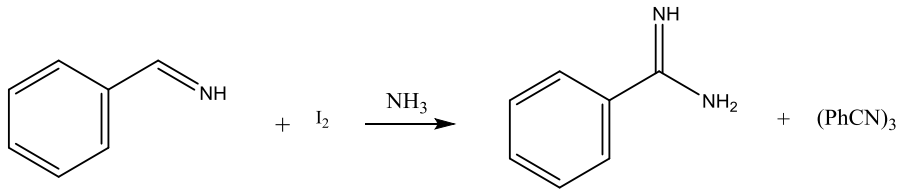
Şekil 2.12. Schiff bazlarının alkollerle tepkimesi

h. Primer aminlerin Schiff bazları ile tepkimesi genellikle yer değiştirme, transalkilidenasyon ile sonuç verir ve ortamdan bir amin distilasyon ile uzaklaştırılmadığı sürece denge tepkimesi halinde yürür. Sekonder aminler Schiff bazları ile tepkime vermezler. Tepkimeye giren primer aminin bazikliği arttıkça yer değiştirme tepkimesinin hızı doğrusal bir biçimde artar. Primer aminlerin Schiff bazları ile tepkimelerinde asitlerin katalizörlüğüne ihtiyaç yoktur (Şekil 2.13).



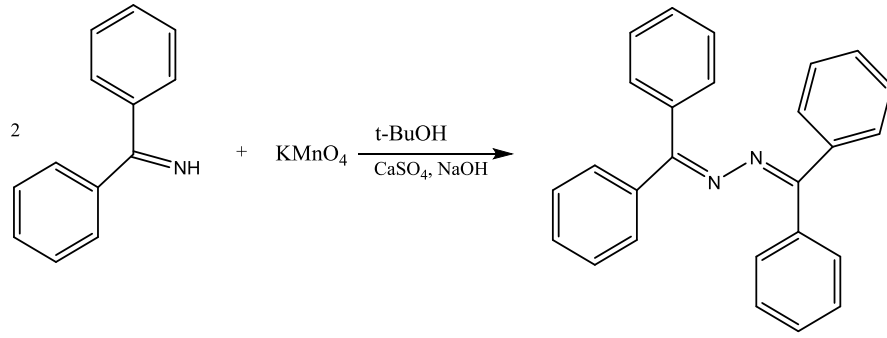
Şekil 2.13. Schiff bazlarının aminlerle tepkimesi

i. Aldiminler kolaylıkla yükseltgenebilirler fakat aldiminler hidrolize yatkın bileşikler olduklarından yükseltgenme tepkimelerini susuz ortamda gerçekleştirmek gerekir. Benzaldimin sıvı amonyak ortamında iyodür ile kolaylıkla yükseltgenebilir ve ürün olarak benzamidin ve trimerik benzonitril oluşur (Şekil 2.14) (March, 1972).



Şekil 2.14. Aldiminlerin yükseltgenmesi

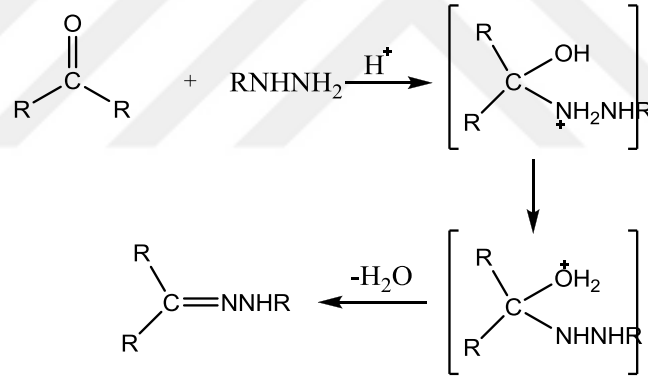
Ketiminlerin yükseltgenmesi peroksitler ile gerçekleşebilir. Yeterli miktarda yükseltgen reaktif kullanıldığında keton ve nitrozo dimer oluşabilir. Azot atomu substitue olmamış ketiminler KMnO_4 varlığında azot atomundaki dimerizasyon ile azinlere dönüşebilir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Ketiminlerin yükseltgenmesi

2.2. Hidrazonlar

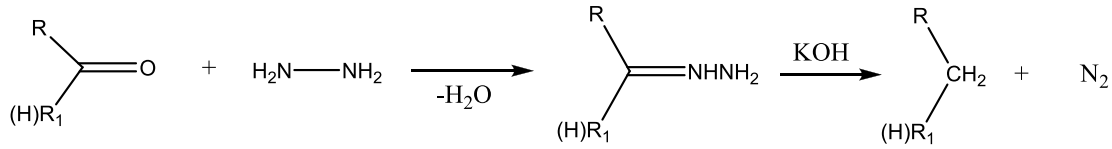
En az bir primer amin grubu içeren hidrazin türevlerinin aldehit ve ketonların karbonil grubuna katılması ile elde edilen bileşikler hidrazonlar olarak bilinirler. Uç azot atomu üzerindeki serbest elektron çifti polarize edilmiş karbonil grubu üzerine saldırıyı başlatır. Bunu suyun ayrılması basamağı takip eder (Şekil 2.16) (Overberger vd., 1966).



Şekil 2.16. Aldehit ve ketonlardan hidrazon eldesi

Asit katalizi ketonun konjuge asidini oluşturmak suretiyle tepkimenin ilk basamağını kolaylaştırır. Bu tepkime birçok sıvı aldehit ve ketonun katı hidrazonlara dönüştürülmesinde oldukça faydalı bulunmuştur (Overberger vd., 1966).

Bir keton ve aldehitin bir hidrazin (H_2NNH_2) ile KOH ortamında etkileşmesinden imin oluşma tepkimesi ilk olarak 1911 yılında birbirinden bağımsız olarak Ludwing Wolff ve N.M Kishner tarafından keşfedildi (Şekil 2.17). Bu bir keton ve aldehidi bir alkana çevirmek için geçerli bir metottur.

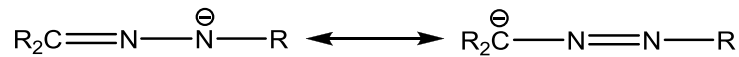


Şekil 2.17. Wolff-Kishner indirgenmesi

Wolff-Kishner tepkimesinin orijinali 240 °C gibi yüksek sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Çözücü olarak dimetilsülfoksit kullanılmasıyla oda sıcaklığı civarında da tepkime gerçekleşebilir. Wolff-Kishner tepkimesi bir hidrazon ara formuna neden olmaktadır ($\text{R}_2\text{C}=\text{NNH}_2$). Baz katalizlenmesiyle çift bağ göçü oluşur ve alkan ürünü elde edildiğinde N_2 gazı tepkimeden ayrılır. Baz, bir hidrazon anyonu oluştururken zayıf asidik NH protonlarından birini ortadan kaldırdığından çift bağ göçü oluşur. Hidrazon anyonu birleşik bir rezonans yapıya sahip olduğundan azot ve karbondaki negatif yükler arasında çift bağ oluşur. Sonraki adım azot kaybı ve bir alkil anyon formudur ki, bu olay N_2 molekülünün büyük termodinamik düzenliliği ile yürütülür (Çakıcı, 2009).

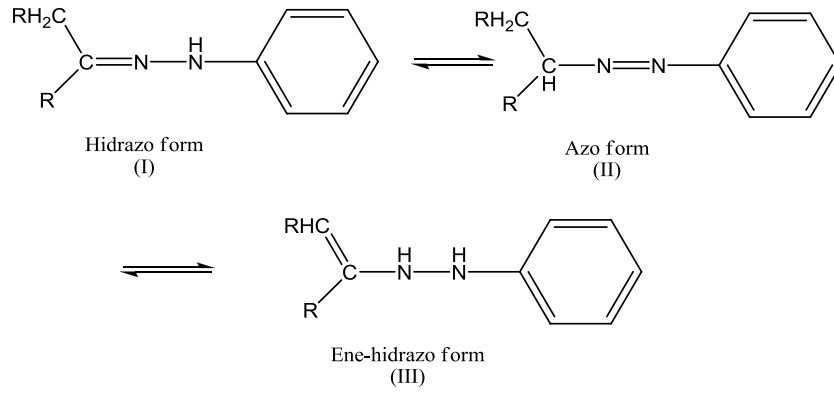
2.2.1. Hidrazon türevlerinde tautomerizm ve geometrik izomeri

Hidrozonlarda tautomerizm olasılığı çok uzun zamandan beri tartışılmaktadır. Fakat çok yakın zamanda bu olasılığı ispatlayabilecek fiziksel metotlar ortaya çıkmıştır. En az bir α -hidrojenine sahip monosubstitüe hidrazonlar azo bileşiklerine veya vinil hidrazinlere tautomer olabilir. Genellikle hidrazonların rastlandığı birçok formun bir veya diğerinin azo tautomeri olduğu sık sık ifade edilmektedir (Çakıcı, 2009).



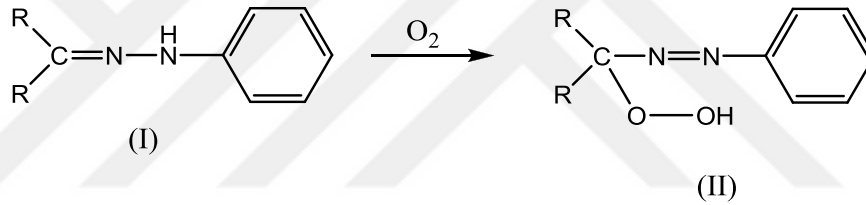
Şekil 2.18. Monosubstitüe hidrazonların azo bileşik veya vinil hidrazin tautomerliği

Hidrazo (I), azo (II) ve ene-hidrazo (III) yapılarını içeren fenilhidrazonların izomerizasyonu (Şekil 2.19) birçok araştırmanın konusu olmuştur (March, 1972; Patai, 1968).



Şekil 2.19. Fenilhidrazonların izomerizasyonu

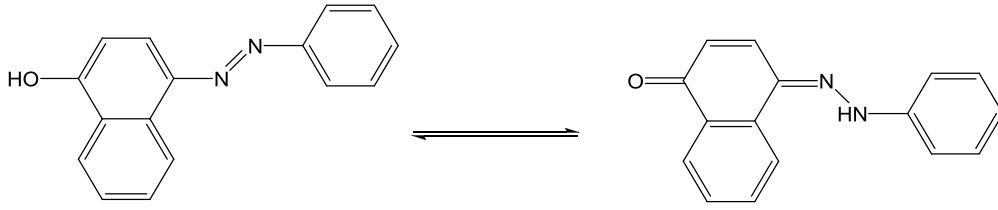
Spektroskopik veriler temelinde, fenil hidrazonların ilgili fenilazoalkenlere nötr çözücü içerisinde kolaylıkla tautomerize oldukları bildirilmiştir. Ayrıca araştırmalarda tautomerizmden kaynaklanmayan fakat fenilhidrazonların 1-hidroperoksi-1-fenilazoalkenlere oksitlenmesinden kaynaklanan spektroskopik değişimler de gözlenmiştir (Patai, 1968).



Şekil 2.20. Fenilhidrazonların 1-hidroperoksi-1-fenilazoalkenlere oksitlenmesi

Spektroskopik veriler Şekil 2.20'deki yapı II'yi doğrular. Yakın IR ve NMR çalışmaları, bileşiklerin infrared spektrumlarında karbon-karbon çift bağı var iken polar olmayan çözücüler veya metanol gibi saf sıvılarda fenil hidrazonların hidrazo formda var oldukları bildirilmiştir. Bu farklılık polar çözücü içerisinde ene-hidrazin yapısı için tautomerik yön değişimine işaret eder. Metanol içerisinde yirmi dört fenil ve metil fenilhidrazonun polarografik eğrileri üç tautomerik formun hepsinin varlığını gösterir (Patai, 1968).

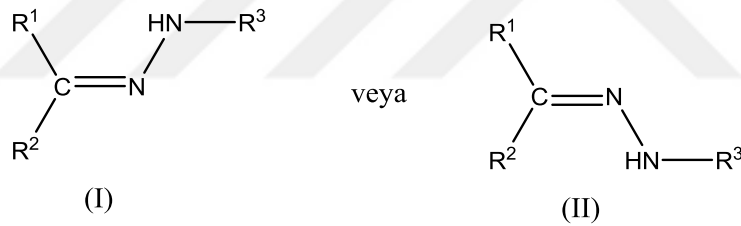
Bazı fenilhidrazonlar hidrazo-azo tautomerileri gösterir (Şekil 2.21). Mesela 4-arilazo-naftoller (I) hidrazo-azo tautomerisinin yanı sıra keto-enol tautomerisi gösterebilirler. Dengenin pozisyonu polar çözücüler içerisinde hidrazo (II) tautomer lehinedir. Çözücü polaritesi aynı yönde benzer keto-enol dengesini de etkiler.



Şekil 2.21. 4-arilazo-naftollerin keto-enol tautomerisi

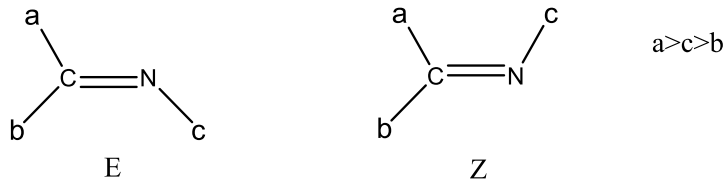
Hidrazon yapısı, C=N çift bağından dolayı, geometrik izomere sahip olmalıdır. Bu olay sadece aldehytlerin ve simetrik olmayan keton hidrazonlarında gözlenebilir. Sınırlı örnekler için, hidrazonların farklı formlarını ortaya koymak mümkündür. Geometrik izomerinin ilk örneği, sikloheksanon-4-karboksilik asidin fenilbenzoilhidrazonudur. Bu durumda geometrik izomerler birbirinin ayna görüntüsüdür ve 1914’de Mills ve Bain bu bileşiğin optik izomerlerini ayırmayı başarmıştır (Çakıcı, 2009).

Karbon-azot çift bağı etrafında dönmenin engellenmesiyle cis-trans izomerisi ortaya çıkar (Şekil 2.22) (Overberger vd., 1966).



Şekil 2.22. Hidrazonlarda cis- trans- izomerisi

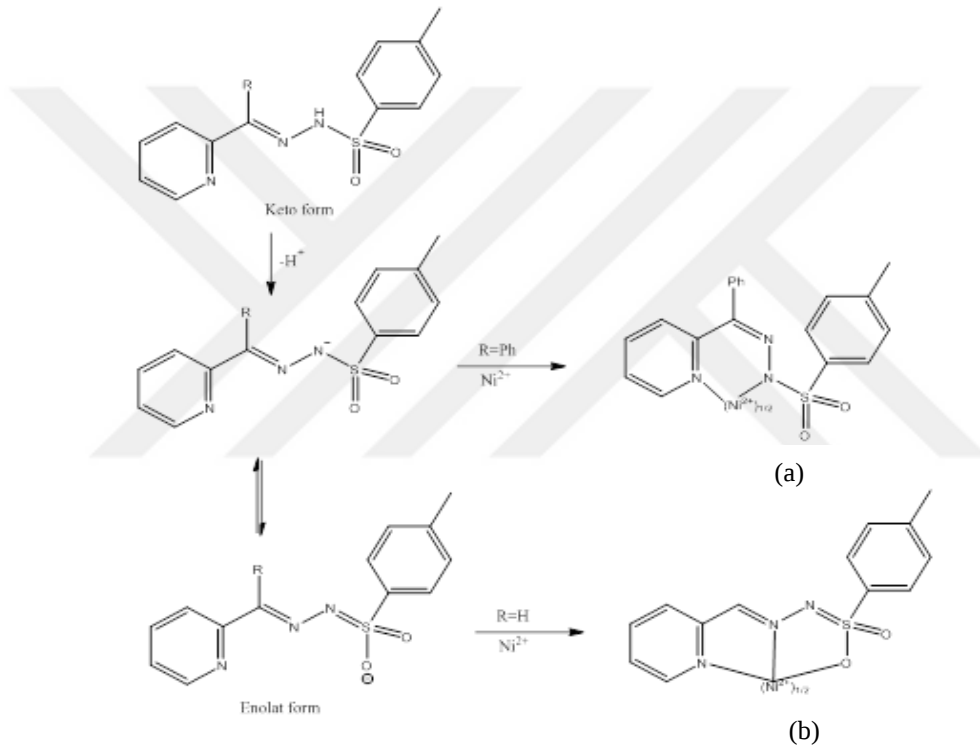
İkili bağ içeren bileşiklerde izomerlik E ve Z sistemi ile de belirtilir. İkili bağın çevresinde bulunan yüksek öncelikli gruplar düzlemin aynı tarafında ise Z, farklı tarafındalar ise E izomeri olarak adlandırılır (Şekil 2.23) (Jensen vd., 2008).



Şekil 2.23. Hidrazonlarda E ve Z izomeri

Tolil, piridin ve sülfonilhidrazon gruplarını içeren bileşikler farklı özellikte davranabilirler;

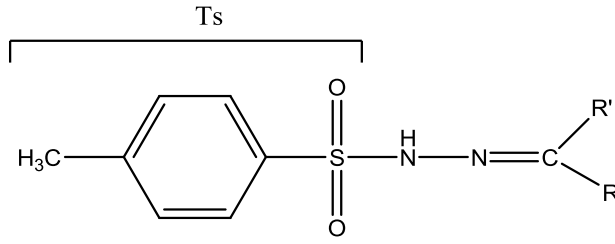
(E)-4-metil-N'-(piridin-2-ylmetilen)benzen sülfon hidrazid (HL) esnek bir ligant olarak davranır. Ligant metale, piridin azotu ve sülfonil hidrazon azot atomu vasıtasıyla bağlanır. Oluşan bu yapı N-N, C-C, S-N ve S-C tek bağlarını içerir (Şekil 2.24-a). NH grubu deprotonasyona uğradığı zaman keto formundaki HL, anyonik enolat formundaki L⁻'ye dönüşürse, sülfonilin O⁻ atomu, piridin azotu ve sülfonil hidrazon azot atomu ile ligant üç dişli olarak metal iyonuna bağlanır (Şekil 2.24-b) (Wang vd., 2014).



Şekil 2.24. Tolil, piridin ve sülfonilhidrazon gruplarını içeren bileşiklerin keto enol formları

2.3. Sülfonil Hidrazonlar

Genellikle, sülfonil hidrazitlerin aldehit ve ketonla kondenzasyon tepkimesi sonucu oluşurlar. Aromatik sübstitüentlerin hacmi arttıkça inhibitör etkisi artmaktadır (Stefan vd., 2002). Sülfonilhidrazonlar; tosilhidrazonlar, p-toluensülfonilhidrazonlar ve arensülfonilhidrazonlar olarak da adlandırılırlar.



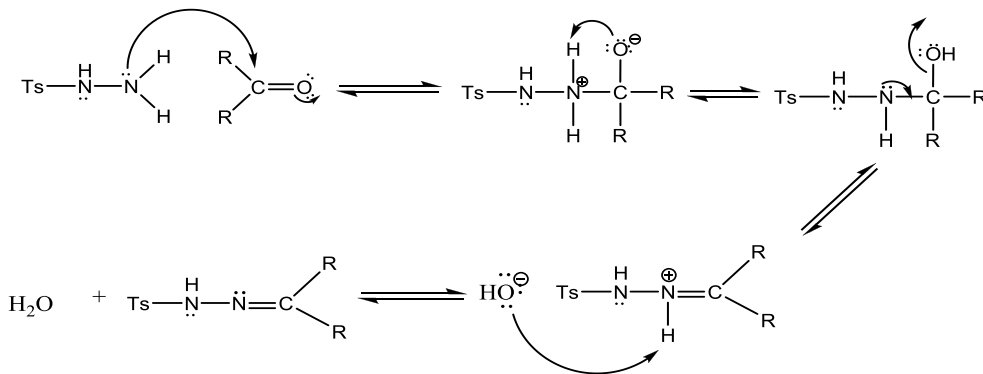
Şekil 2.25. Sülfonilhidrazonların (tosilhidrazon) genel görünümü

Sülfonilhidrazonlar kullanım durumuna göre çeşitli özellik gösterirler. Genellikle kolay ve hafif şartlar altında yüksek verimde oluşurlar (Myers & Movassaghi, 1998), kolay kristallenirler ve kolay ayrılırlar (Ho & Wong, 1974).

Sülfonilhidrazonların belki de en avantajlı özelliği ortam koşulları altında kararlı olmalarıdır (Myers & Movassaghi, 1998). Fenilhidrazon gibi yapısal olarak sülfonilhidrazonlara benzeyen bileşikler ısı, ışık ve su'ya maruz kaldıkları zaman tepkime verebilirler (Binkley, 1970).

2.3.1. Sülfonilhidrazonların oluşumu

Sülfonilhidrazon hazırlanmasında kullanılan yaygın metot, p-toluen sülfonilhidrazid ve bir karbonil bileşiği arasındaki tepkimedir (Bandwell vd., 1993). Sülfonilhidrazonların hazırlanması dietileter ve tetrahidrofuranda daha verimli olmasına rağmen bu tepkime genelde etanol veya metanolde gerçekleştirilir (Berte & Dabbagh, 1983). Sülfonilhidrazon oluşum mekanizması Şekil 2.26'daki gibidir (Solomons, 1992; Fessenden, 1982).



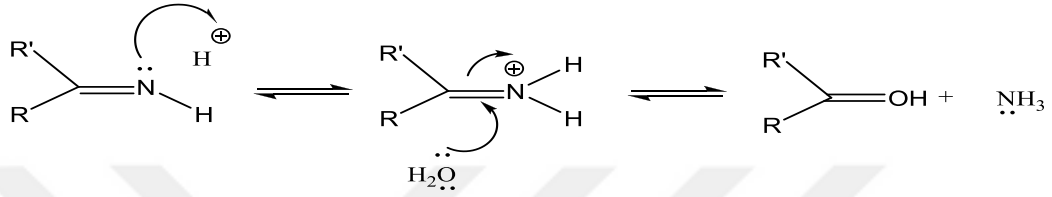
Şekil 2.26. Sülfonilhidrazonların oluşum mekanizması

Son zamanlarda sülfonilhidrazon oluşumu ile ilgili yeni bir metot önerilmiştir. Ortamda sadece katalizör değil aynı zamanda çözücü de

bulunmamaktadır. Bu metot; bir karbonil bileşiği, sülfonilhidrazid ve birkaç damla metanolün mikrodalga fırında karıştırılmasından ibarettir (Bandgar vd., 2001).

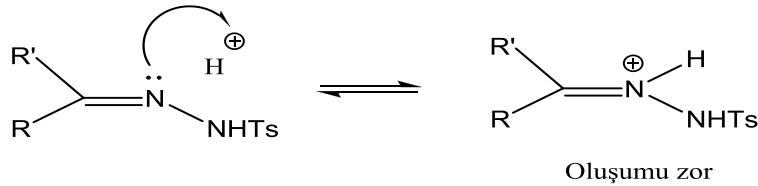
2.3.2. Asidik ve bazik şartların sülfonilhidrazonlar üzerine etkisi

Birçok durumda karbon-azot çift bağlı bir bileşik karbonil bileşiğine hidroliz olur. Örneğin, bir imin, imin azotu üzerindeki elektron çiftinin protonosyonu ile kolayca keton ve amonyağa hidroliz olur (Şekil 2.27) (Binkley, 1970).



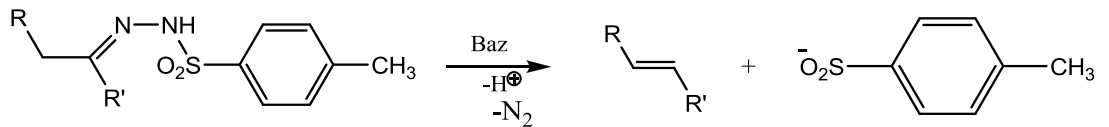
Şekil 2.27. Bir imin hidrolizi

Hidrazonlar, özellikle de sülfonilhidrazonlar kolayca hidrolize uğramazlar çünkü asit protonosyonuna dayanıklıdır. C=N azotu üzerindeki elektronları imin azotu çeker ve bazlık azalır. Böylece de protonasyon mümkün olmaz.



Şekil 2.28. Süstitüe hidrazonun protonasyona direnci

Asitlere karşı dirençli olmalarına rağmen bazlara karşı hassastırlar. Bazik ortamda Şekil 2.29'daki tepkimeye göre bozunurlar (Bamford & Stevens, 1952).



Şekil 2.29. Sülfonilhidrazonların bozunma tepkimesi

Sülfonilhidrazon tuzlarının bozunmalarının iki yolu vardır ve bu yollar çözücü tipine bağlıdır. Tüm durumlarda, sülfonilhidrazon tuzu, p-toluensulfonat anyonunun ve N₂ molekülünün ayrılmasıyla alkenlere dönüşür (Bamford & Stevens,

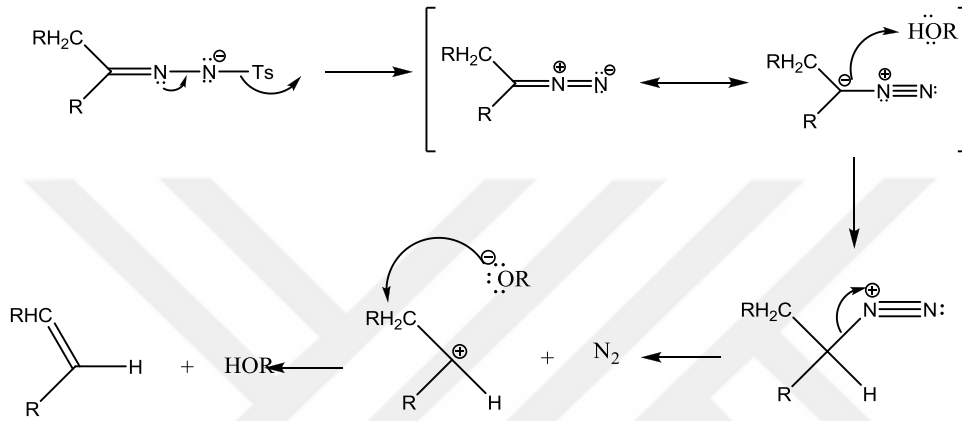
1952; Powell & Whiting, 1959; Grandi vd., 1979). Protik çözücülerde, sülfonilhidrazon, diazonyum iyonu formuna protonlanır (Shapiro & Heath, 1967). Molekülün azot kaybı ile sonuçta karbokatyon üzerinden;

I. Proton kaybı ile bir olefin

II. Çözücü molekülüyle tepkimesi ile bir eter

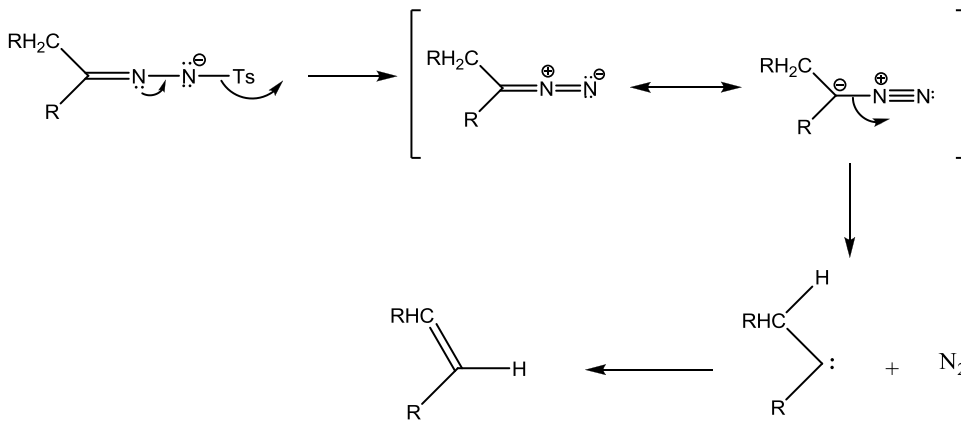
III. Bir Wagner-Marwein düzenlenmesi

gerçekleşir (Friedman & Shecter, 1959; DePuy & Froemsdorf, 1960).



Şekil 2.30. Protik çözücünde sülfonilhidrazonun bozunması

Aprotik çözücülerde diazo bileşiği bir azot molekülünü kaybeder ve karben formu olur. Bu karben bir olefine düzenlenir yada nükleofille tepkime verir ve yan ürünler oluşur (Şekil 2.31) (Closs vd., 1963; Wilt vd., 1966; Grandi vd., 1979).



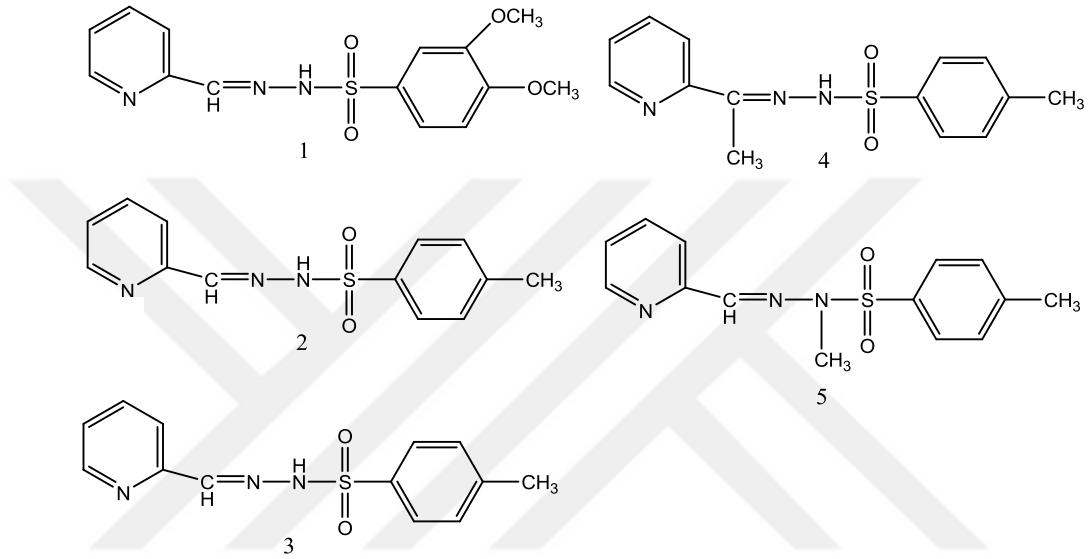
Şekil 2.31. Aprotik çözücünde sülfonilhidrazonun bozunması

Her iki yoldan da sonuçta alken sentezlenir. Bu yüzden sülfonilhidrazonlar alken sentezinde kullanılmaktadır.

3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

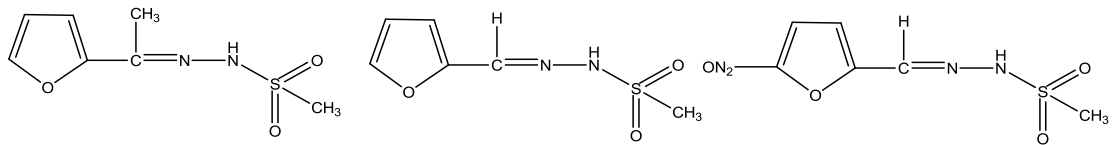
3.1. Sülfonilhidrazonlar

(E)-2-((2-tosilhidrazon)metil)piridin 1-oksit ve bazı türevlerinin (Şekil 3.1) L 1210 hücresinde anti kanser özellik gösterdiği belirtilmiştir (Shiba vd., 1984).



Şekil 3.1. (E)-2-((2-tosilhidrazon)metil)piridin 1-oksit ve türevleri

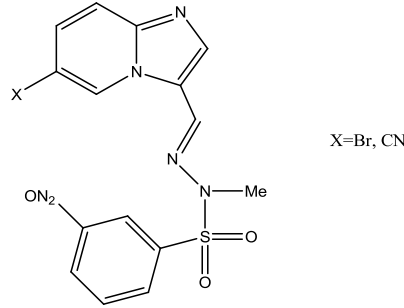
2-asetil furan, 2-furan aldehit, 5-nitro-2-furan aldehit ve metan sülfonik asit hidrazit kullanılarak hazırlanan furan sülfonilhidrazon bileşiklerinin (Şekil 3.2) karbonik anhidraz enzimine (hCA) karşı inhibisyon etkileri incelenmiş ve glokom hastalığının tedavisinde kullanılan güçlü AAZ (asetazolamid) standardına yakın değerler elde edilmiştir (Gündüzalp vd. 2015).



Şekil 3.2. Furan sülfonilhidrazon türevleri

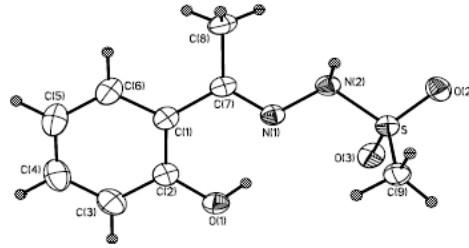
Hayakawa ve arkadaşları imidazo[1,2-a]piridin ile 2-metil-5-nitrobenzensulfonil klorid'in tepkimesiyle elde ettikleri bir seri sülfonilhidrazid süstitüe imidazol türevinin (Şekil 3.3) fosfoinositid 3-kinaz (P13Ks) inhibasyon

özelliklerini inceleyerek bazı bileşiklerin tümörlü hücre büyümesini azalttığını belirtmişlerdir (Hayakawa vd., 2007).



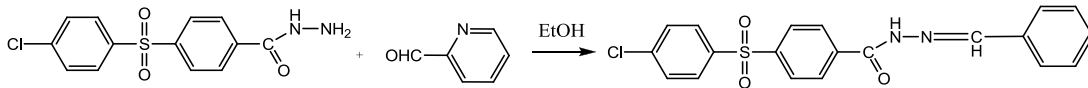
Şekil 3.3. [1,2-a]piridin-3-yl)metylen]-N,2-dimetil-5-nitrobenzensulfonhidrazid türevi

2-hidroksiasetofenon metan sülfonil hidrazon ligantının deneysel ve teorik çalışmaları karşılaştırılmış ve tautomerik özellikleri incelenerek fenol-imin formunda olduğu belirtilmiştir (Şekil 3.4) (Alyar vd., 2008).



Şekil 3.4. 2-hidroksiasetofenon metan sülfonil hidrazon

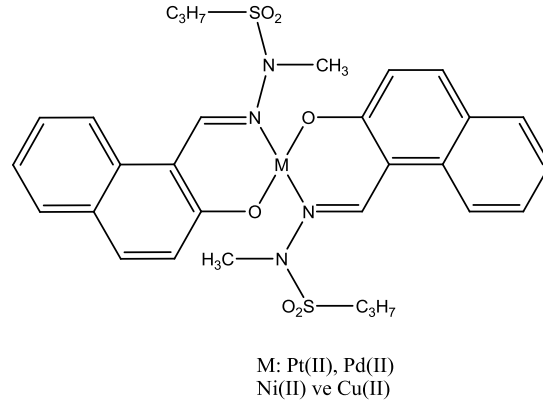
2-piridinkarbaldehit ve 4-(4-kloro-fenilsulfonil)benzhidrazid kullanılarak elde edilen N-(2-piridinkarbaldehit)-N'-[4-(4-klorofenilsulfonil) benzoil]-hidrazon ligantının (Şekil 3.5) ve Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerinin yapıları aydınlatılmış ve antibakteriyel etkileri incelenmiştir. Çalışmada komplekslerin antibakteriyel etkilerinin liganttan daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır (Angelusiu vd. 2010).



Şekil 3.5. N-(2-piridinkarbaldehit)-N'-[4-(4-klorofenilsulfonil) benzoil]-hidrazon ligantı

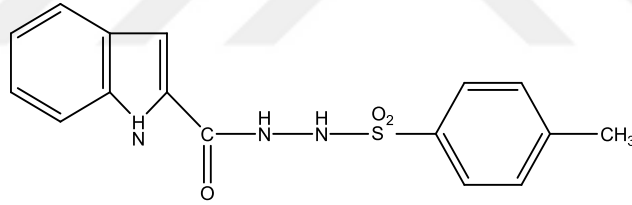
Propansülfonik asit 1-metilhidrazid ve 2-hidroksi-1-naftaldehit ile 2-hidroksi-1-naftaldehit-N-metil propansulfonilhidrazon ligantı ve bu ligantın Ni(II), Cu(II), Pt(II) ve Pd(II) metal kompleksleri (Şekil 3.6) sentezlenerek bunların

antimikrobiyal etkileri incelenmiştir. Daha polar olan bileşiklerin daha fazla antibakteriyel özellik gösterdiği belirtilmiştir (Özbek vd. 2013).



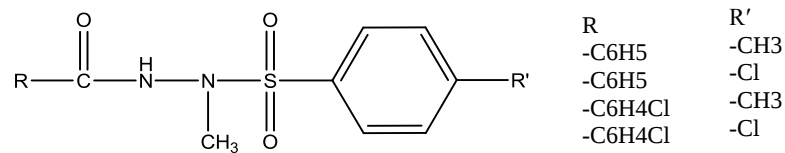
Şekil 3.6. 2-hidroksi-1-naftaldehit-N-metil propansulfonilhidrazon ligantının metal kompleksleri

Khan ve arkadaşları indol-2-karboksilik asit ve p-toluen sülfonil hidrazid kullanarak N-tosil-1H-indol-2-karbohidrazid ligantı (Şekil 3.7) ve geçiş metal komplekslerini sentezlemiş ve bu bileşiklerin ağrı kesici etki gösterdiklerini açıklamışlardır (Khan vd. 2013).



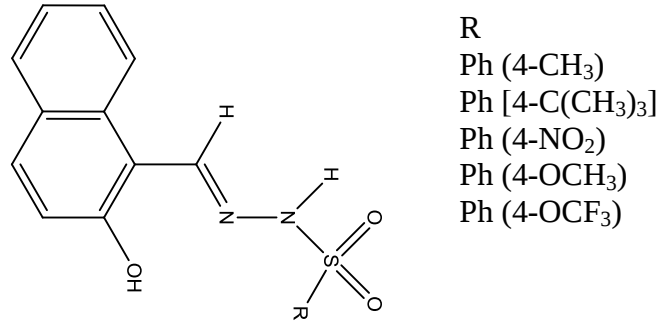
Şekil 3.7. N-tosil-1H-indol-2-karbohidrazid ligantı

Süstitüe benzensülfonamit türevi bazı bileşiklerin (Şekil 3.8) antibakteriyel etkileri incelenmiştir. Bu bileşiklerin özellikle Staphylococcus aureus bakterisine karşı aktiflik gösterdikleri belirlenmiştir (Zareef vd. 2008).



Şekil 3.8. Benzensülfonamit türevi bileşiklerin genel yapısı

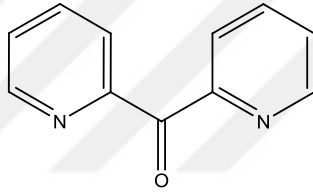
Bazı N-aril-süstitüebenzen sülfonil hidrazon bileşikleri (Şekil 3.9) metalo-β-laktamazlara karşı inhibisyon göstermektedirler (Siemann vd. 2002).



Şekil 3.9. N-arilsülfonil hidrazon türevleri

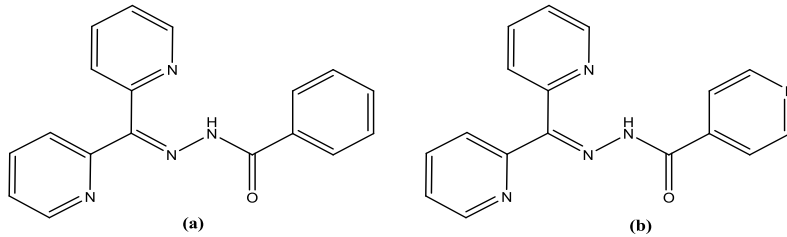
3.2. Dipiridilketon

Dipiridil keton (Şekil 3.10) C₁₁H₈N₂O kapalı formülüne sahip 184,14 g/mol molekül ağırlığı olan 52-55 °C de eriyen hafif sarı renkli katı bir maddedir. Literatürde dipiridil keton ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu maddelerin biyolojik aktivite ve analitik uygulaması araştırılmıştır.



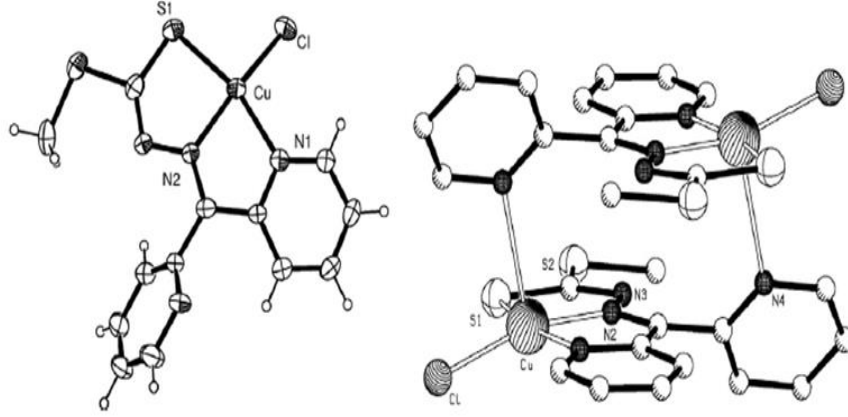
Şekil 3.10. Dipiridilketon

Dipiridilketon benzoilhidrazon ve dipiridilketon izonikotinoilhidrazon (Şekil 3.11) ligantları ve bu ligantların Fe(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Ligant ve komplekslerin anti-tümör özellik gösterdikleri belirtilmiştir (Bernhardt vd., 2006).



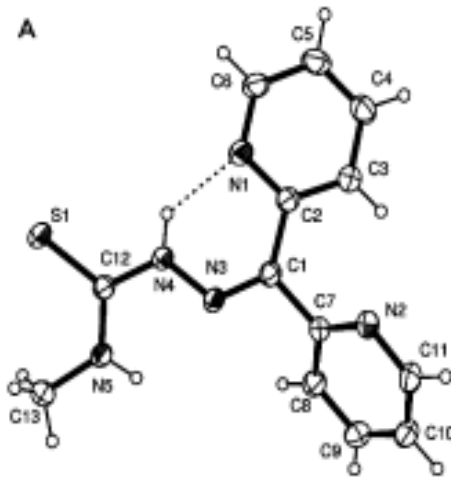
Şekil 3.11. a) Dipiridilketon benzoilhidrazon b) Dipiridilketon izonikotinoilhidrazon

Dipiridilketon ve S-alkilditiyokarbazat ile di-2-piridilketon S-metil ditiyosemikarbazon (Hdpksme) ligantı ve bakır kompleksinin $[\text{Cu}(\text{dpksme})\text{Cl}]_2$ (Şekil 3.12) yapıları aydınlatılmıştır (Ali vd. 2011).



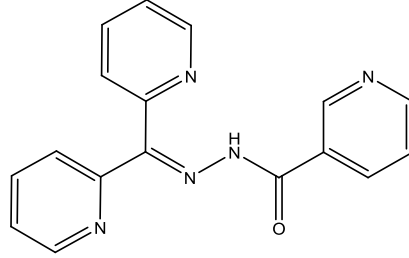
Şekil 3.12. $[\text{Cu}(\text{dpksme})\text{Cl}]_2$ kompleksi

Des R. Richardson ve arkadaşları dipiridil tiyosemikarbazon (HDpT) türevlerini ve Fe(II) komplekslerini sentezleyerek DNA ile etkileşimlerini incelemişlerdir. HDpT ligantının türevlerinin fizyolojik pH'da iyi derecede lipofiliteye sahip olduğu, hücre içi Fe'e, sitotoksik ajan olan DOX'a (doxorubicin) benzer bir şekilde bağlandığı belirtilmiştir. HDpT türevlerinin DNA ile etkileşiminin incelenmesinde; HDp44mT ligantının (Şekil 3.13) DNA'yı bozmasının diğer türevlere oranla daha az olduğu gözlenmiştir (Richardson vd., 2006).

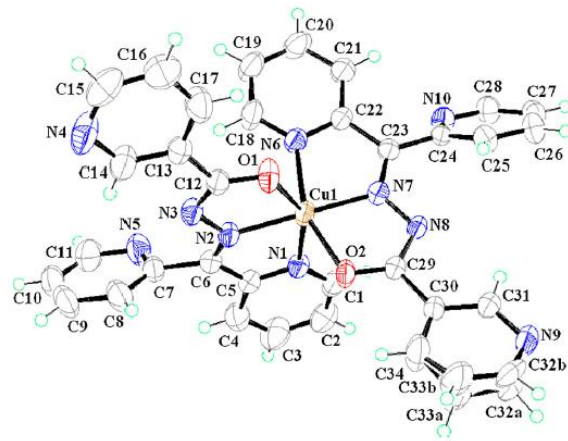


Şekil 3.13. HDpT4mT Ortep görünümü

Di-2-piridil keton ve nikotinoil hidrazinden hazırlanan di-2-piridilketon nikotinoilhidrazon ligantı (DKN) (Şekil 3.14) ile Cu(II) kompleksi sentezlenmiş, $[\text{Cu}(\text{DKN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin (Şekil 3.15) yapısı X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen ligantın üç dişli davrandığı, Cu(II) atomu etrafında oktahedral yapı meydana getirdiği açıklanmıştır (Mangalam vd., 2011).

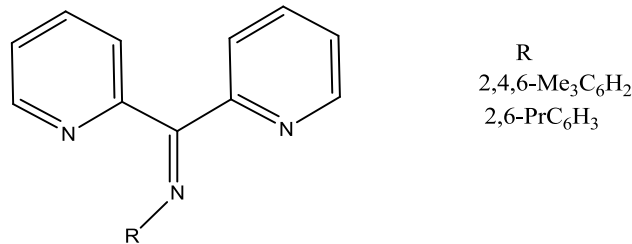


Şekil 3.14. Di-2-piridil keton nikotinoilhidrazon

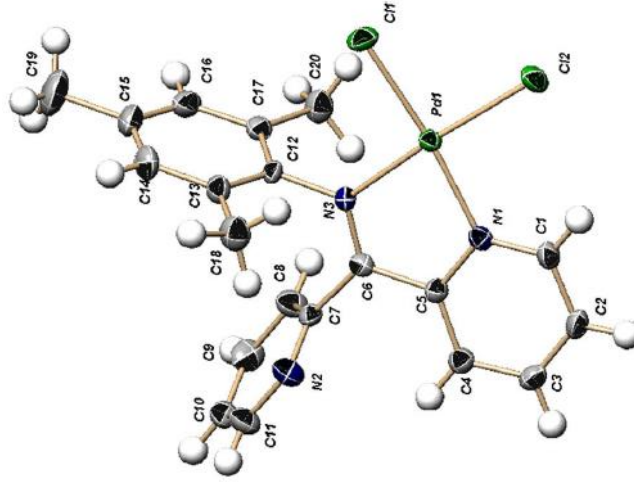


Şekil 3.15. $[\text{Cu}(\text{DKN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi

Di-2-piridil keton ve bazı anilin türevleri kullanılarak di-2-piridil imin ligantları (Şekil 3.16) ve Pd(II) kompleksleri sentezlenmiş ve Pd(II) kompleksinin kanser ilacı olarak bilinen cis-platine benzer bir yapıda olduğu belirtilmiştir (Şekil 3.17) (Yorke vd., 2010).

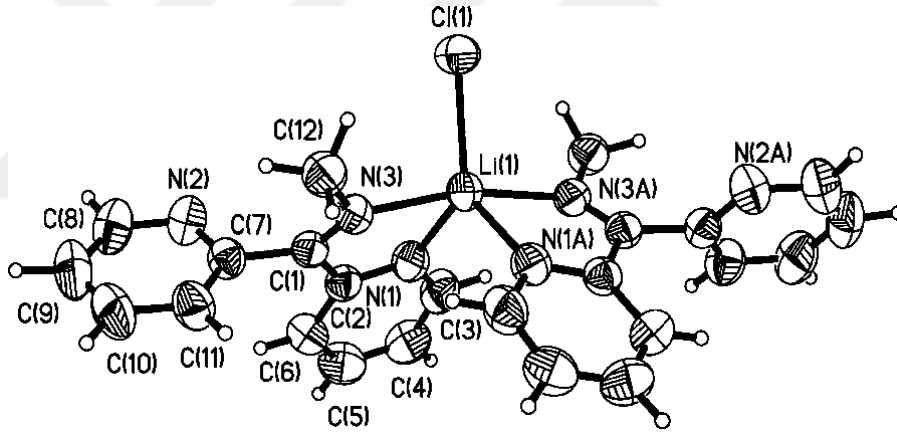


Şekil 3.16. Di-2-piridil imin ligantları genel görünümü



Şekil 3.17. Di-2-piridil imin ligantı Pd(II) kompleksi

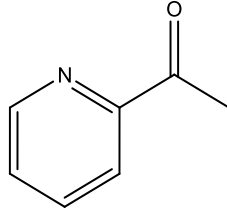
Chavez ve arkadaşları 2,2'-dipiridil keton ve metilamin ile 2,2'-dipiridil-N-metilimin (dpNmei) ve lityum kompleksini $[\text{Li}(\text{dpNmei})_2\text{Cl}]$ (Şekil 3.18) sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlardır (Chavez vd., 2005).



Şekil 3.18. $[\text{Li}(\text{dpNmei})_2\text{Cl}]$ kompleksinin yapısı

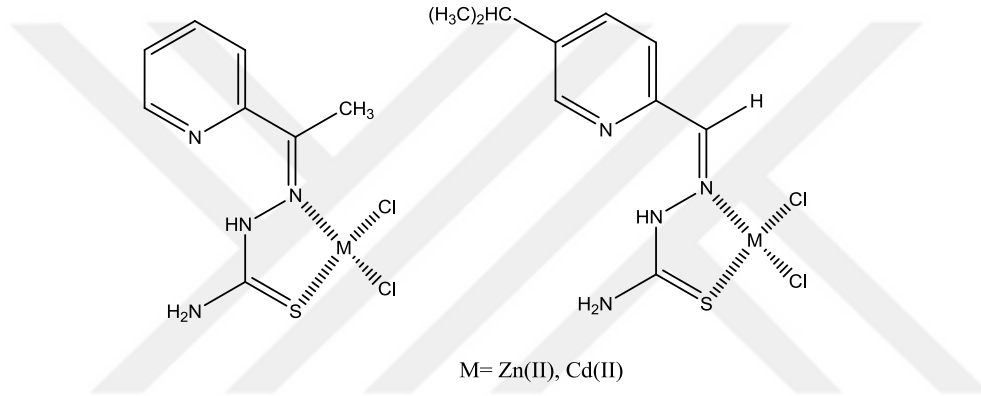
3.3. Metil-2-piridilketon

Metil-2-piridil keton (Şekil 3.19) $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$ kapalı formülüne sahip 121,14 g/mol molekül ağırlığı olan 10 °C erime noktasına sahip hafif sarı renkli sıvı bir maddedir. Literatürde metil-2-dipiridil keton türevi ile ilgili birçok çalışma yapılmış, bu maddelerin biyolojik aktiviteleri araştırılmıştır (Nawar vd. 1999; Koo vd., 2011; Daher vd., 2013).



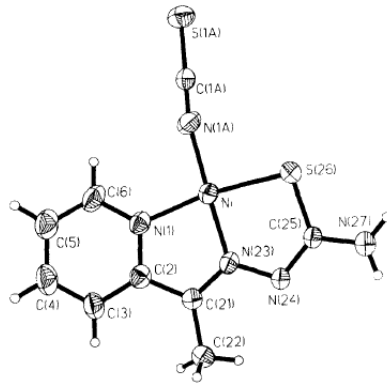
Şekil 3.19. Metil-2-piridil keton

Metil 2-piridil keton tiyosemikarbazon ve metil-2-piridil keton p-isopropilbenzaldehit ligantları ve bunların Zn (II) ve Cd(II) kompleksleri (Şekil 3.20) elde edilerek sitotoksik çalışmaları yapılmıştır. Zn(II) komplekslerinin önemli derecede sitotoksiteye sahip olduğu belirtilmiştir (Perez vd., 1999).



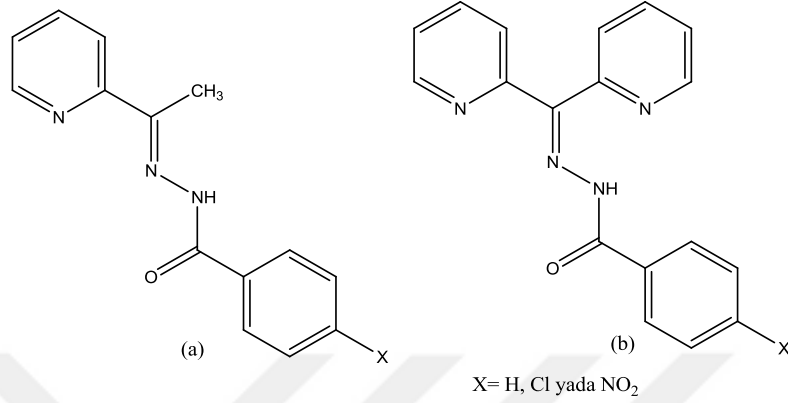
Şekil 3.20. Metil 2-piridil keton tiyosemikarbazon ve metil-2-piridil keton p-isopropilbenzaldehit ligantlarının Zn (II), Cd(II) kompleksleri

Metil 2-piridil keton tiyosemikarbazon (L'H) ile bu ligantın [Ni(L')NCS] kompleksinin yapısı X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatılmıştır (Şekil 3.21) (Souza vd. 2014). Ligantın piridin-N, hidrazin-N ve S atomlarından metale bağlandığı gözlenmiştir.

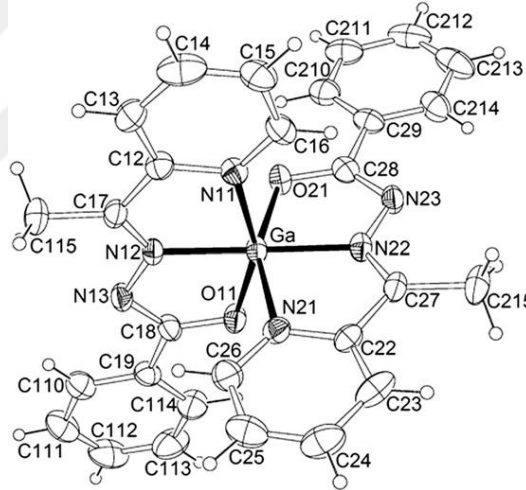


Şekil 3.21. Ni(L')NCS] kompleksinin yapısı

2-Asetilpiridin-fenilhidrazon ligantı (H2AcPh) türevleri (Şekil 3.22) ve Ga (III) komplekslerinin $[Ga(2AcPh)_2]^+$ (Şekil 3.23) sitotoksik aktiviteleri çalışılmıştır. 2-Asetilpiridin-fenilhidrazon türevlerinin 2-benzoilpiridin-fenilhidrazon türevlerinden daha aktif oldukları belirlenmiştir (Despaigne vd. 2012).

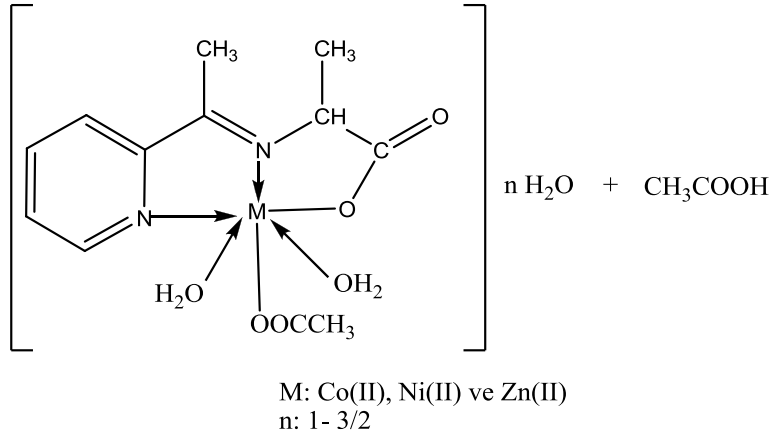


Şekil 3.22. a) 2-Asetilpiridin-fenilhidrazon ve b) 2-benzoilpiridin-fenilhidrazon türevleri



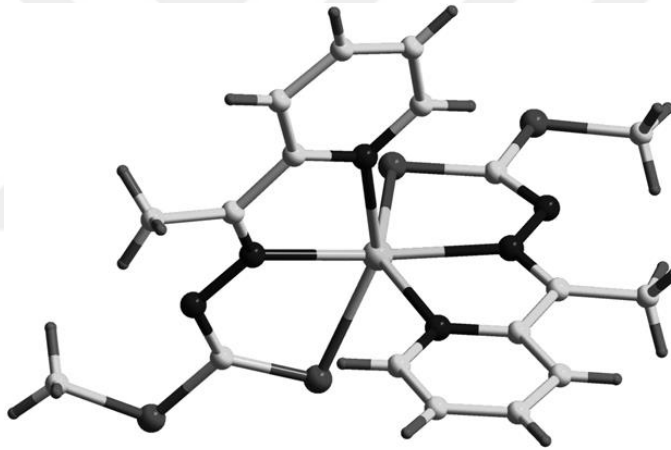
Şekil 3.23. $[Ga(2AcPh)_2]^+$ kompleks iyonu

Metil-2-piridilketon, alanin ve metal tuzlarının template etki tepkimesi ile metil-2-piridilketon kompleksleri $[ML(H_2O)_2(Ac)].H_2O$ (Şekil 3.24) sentezlenmiştir. Ligant N, N, O atomlarından metale bağlanarak üç dişli davranış sergilemiştir. Komplekslerin oktahedral yapıda olduğu görülmektedir (Hosny, 2007).



Şekil 3.24. $[ML(H_2O)_2(Ac)].H_2O$ komplekslerinin genel görünümü

Metil-2-piridilketon S-metil ditiyokarbazonat ligantının Co(II) ve Mn(II) komplekslerinin (Şekil 3.25) K562 lösemi kanser hücresi üzerine etkisi çalışılmıştır, bu bileşkerin tümör büyümesini azalttıkları belirlenmiştir. (Chen vd. 2011).



Şekil 3.25. Metil-2-piridilketon S-metil ditiyokarbazonat Mn(II) kompleksi

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ligantların sentezinde; p-toluensülfonil hidrazid, dipiridilketon (Sigma-Aldrich), metil-2-piridilketon (Merck) ve çözücü olarak metanol kullanılmıştır.

Komplekslerin sentezinde; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PtCl_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve çözücü olarak, metanol ve asetonitril kullanılmıştır.

4.2. Kullanılan Biyolojik Materyaller

Araştırmada *Listeria monocytogenes* 4b ATCC19115, *Staphylococcus aureus* ATCC25923, *Escherichia coli* ATCC1280, *Salmonella typhi* H NCTC901.8394, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853, *Staphylococcus epidermis* sp., *Micrococcus luteus* ATCC9341, *Shigella dysenteria* type 2 NCTC9363, *Bacillus cereus* RSKK-863, *Enterobacter aerogenes* sp. Gram (+) ve Gram (-) bakterileri ve mantar *Candida albicans* Y-1200-NIH, Tokyo kullanılmıştır. Antimikrobiyal çalışmalar Ahi Evran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Mikrobiyoloji Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

4.3. Kullanılan Cihazlar

- i. Ligant ve komplekslerin elektronik spektrumları, çözücü olarak DMSO kullanılarak, Thermo Evolution 300 marka UV/Vis spektrometresinde kaydedildi.
- ii. Infrared (IR) spektrumları, Thermo Nicolet IS10 FT-IR spektrometresiyle ATR'de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi.
- iii. Elementel analiz çalışmaları Thermo FLASH 2000 CHNS / O Analyzer cihazı ile yapıldı.
- iv. ^1H -NMR spektrumları Bruker Avance-III spektrometresiyle çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılarak alındı.

- v. Kristal verileri Sinop Üniversitesi, Dicle Üniversitesi ve Ondokuz Mayıs Üniversitesinde, 296 K'de, X-ışını kaynağı olarak MoK α kullanılarak toplandı. Veri indirgemedede XRED32, yapı çözümünde SHELXS97 ve verilerin arıtılmasında SHELXL97 programı kullanıldı (Sheldrick, 1997). Moleküler grafikler ORTEP-III programı ile hazırlandı (Farrugia, 1997).
- vi. Termik analizler Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde S-O Exstar 6000 thermal analyzer cihazı ile durgun hava atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızı ile kaydedildi.
- vii. Komplekslerin manyetik ölçümleri MXI model Sherwood Scientific Manyetik Duyarlık Terazisiyle Gouy Metodu'nun daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans Metodu'na göre yapıldı. İnce toz haline getirilmiş numuneler homojen olarak 1,5-2,0 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak ölçümler alındı. Manyetik moment (μ) ve tek elektron sayısı (n) aşağıda verilen denklemlerden hesaplandı. Sonuçlar Bohr magnetonu (BM) cinsinden verildi.

$$X_g = \frac{C_{ter} \cdot l \cdot (R - R_o)}{10^9 \cdot m}$$

X_g: gram duyarlılık (cm³/g)

l: numunenin yüksekliği (cm)

m: numnenin ağırlığı (g)

R_o: boş tüp için okunan değer

R: numune doldurulduktan sonra okunan değer

C_{ter}: terazinin kalibrasyon sabiti (C=0.924)

$$X_M = X_g \cdot M_A$$

M_A: numunenin molekül ağırlığı

X_M: molar duyarlılık (cm³/mol)

$$\mu = 2,828 \sqrt{X_M \cdot T}$$

μ = manyetik moment (BM)

T: mutlak sıcaklık (K)

Spin manyetik momentlerin teorik değerleri ise aşağıda verilen formülle hesaplandı.

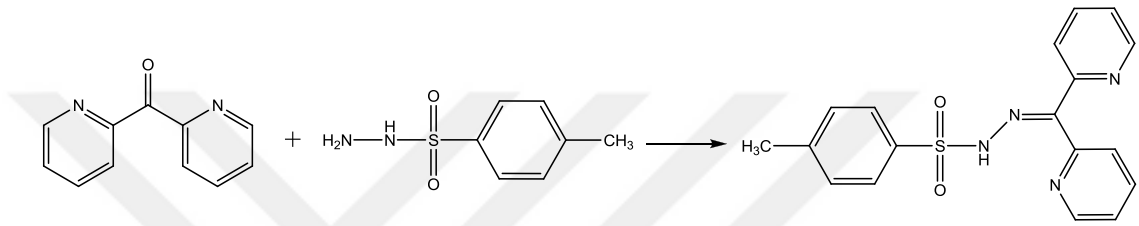
$$\mu_s = \sqrt{n(n + 2)} \quad n: \text{tek elektron sayısı}$$

- viii. Ligant ve komplekslerin DNA etkileşim çalışmaları Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü'nde gerçekleştirildi. Sentezlenen maddelerin plasmid DNA (pBR322) ile etkileşimi agaroz jel elektroforez ile çalışıldı.

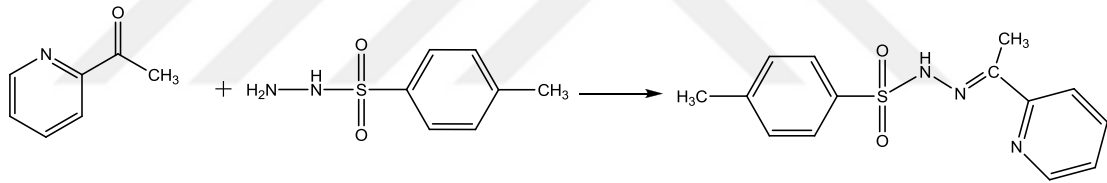
4.4. Deneysel Çalışmalar

4.4.1. (L^1H) ve (L^2H) ligantlarının sentezi

1 mmol keton türevlerinin (0,184 g dipiridilketon, 0,11 ml metil-2-piridilketon) 20 ml metanoldeki çözeltileri üzerine 1 mmol (0,186 g) p-toluen sülfonilhidrazidin 20 ml metanolde hazırlanan çözeltisi damla damla ilave edildi ve 4-5 saat geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. Ligant çözeltileri kristallenmeye bırakıldı ve 2-3 gün içinde X-ışınları için uygun kristaller elde edildi. Ligantların elde edilış tepkimeleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’ de verilmiştir.



Şekil 4.1. (L^1H) ligantının sentezlenmesi



Şekil 4.2. . (L^2H) ligantının sentezlenmesi

Çizelge 4.1. Elde edilen ligantlar (L^1H ve L^2H) ve adlandırılmaları

Ligantın Adı	
(L^1H)	N'-(dipiridin-2-ylmetilen)-4-metilbenzensulfonhidrazon
(L^2H)	(E)-4-metil-N'-(1-(piridin-2-yl)etiliden)benzensulfonhidrazon

4.4.2. (L^1H) ve (L^2H) ligantlarının metal komplekslerinin sentezlenmesi

2 mmol L^1H ligantı 20 ml metanolde çözüldü. Ligantın üzerine 40-50 °C’de 1 mmol Cu(CH₃COO)₂·2H₂O, Co(CH₃COO)₂·6H₂O, Zn(CH₃COO)₂·2H₂O ve Ni(CH₃COO)₂·6H₂O tuzlarının 20 ml metanoldeki çözeltileri ilave edilerek 4-5 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Çöken [Co(L^1)₂] kompleksi süzülüp eterle

yıkanarak kurutuldu. $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$, $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ ve $\text{Cu}(\text{II})$ kompleks çözeltileri kristallenmeye bırakılarak birkaç gün içinde uygun kristaller elde edildi. Elde edilen kristaller eterle yıkanarak kurutuldu.

2 mmol L^2H ligantı 20 ml metanolde çözüldü. Liganta 40-50 °C'de 1 mmol $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PtCl_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzlarının 20 ml metanoldeki çözeltileri ilave edilerek 3-4 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Oluşan $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleks çözeltileri kristallenmeye bırakıldı. Elde edilen kristaller eter ile yıkanarak kurutuldu. Çöken $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$ kompleksleri süzüldü ve kurutuldu.

$\text{Pt}(\text{II})$ kompleksi için; 1 mmol L^2H 20 ml metanolde çözüldü ve üzerine 1mmol $\text{Pt}(\text{Cl})_4$ tuzunun 20 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çöken $[\text{Pt}(\text{L}^2)\text{Cl}]$ kompleksi süzülerek ayrıldı ve kurutuldu.

$[\text{CoL}^1\text{L}^2]$, $[\text{NiL}^1\text{L}^2]$ ve $[\text{CuL}^1\text{L}^2]$ kompleksleri sentezlenirken; 2 mmol L^1H ligantı 20 ml metanolde çözülerek üzerine 2 mmol L^2H ligantının 20 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım 15 dakika geri soğutucu altında karıştırıldı. Karışımın üzerine 1 mmol $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzlarının 20 ml metanoldeki çözeltileri ilave edilerek 3-4 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Çöken kompleksler süzülüp kurutuldu.

4.4.3. Antimikrobiyal çalışmalar

L^1H , L^2H ligantları ve $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$, $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri Bölüm 4.2'de verilen bakteri ve mantara karşı disk difüzyon metodu kullanılarak test edilmiştir. Maddelerin 25, 100 ve 200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 'deki konsantrasyonları çalışılmıştır. Stok bakteri kültürlerinden 10 ml Nutrient Broth 'a aşılanmış ve 37 °C' de 24 saat süre ile inkübe edilerek aktiveleştirilmiştir. Sterilize edilen ve 45-50 °C'ye kadar soğutulan Mueller Hinton Agar 100 mm çapındaki steril petri kutularına 0,4 cm kalınlıkta olacak şekilde dökülmüştür. Katılaştıran agar üzerine mikropipet yardımıyla 1 ml aktiveleştirilmiş bakteri kültüründen konarak pamuk eküvyonla katı besi yerine homojen bir şekilde yayılmış ve çeşitli konsantrasyonlarda bileşikler emdirilmiş 6 mm çapındaki diskler, besiyeri yüzeyine yerleştirilmiştir. Besiyerleri 37 °C' de 24 saat inkübe edilmiş ve bu süre sonunda disk

sınırından inhibisyon zonunun bittiği, bakteri üremesinin başladığı sınıra kadar olan mesafe mm olarak ölçülmüştür.

4.4.4. DNA etkileşim çalışmaları

DNA ile ligant ve komplekslerin etkileşimi agaroz jel elektroforezi ile çalışıldı. Agaroz kırmızı bir alg türü olan Agar'dan izole edilen doğrusal bir polisakkarittir. Agaroz sıcak suda çözünür ve soğutulduğu zaman polimerde karşılıklı hidrojen bağlarının oluşumu ile jel yapısı oluşur. Bu oluşum geri dönüşümlüdür. Bu agarozların ayırım gücü çok fazladır. Agaroz konsantrasyonu % 0,5-1,5 arasında değiştirilerek jelin por çapı ayarlanabilir. Böylece küçük DNA fragmentleri için yüksek, büyük DNA fragmentleri için ise düşük agaroz konsantrasyonu kullanılarak DNA'nın jelde en uygun şekilde yürümesi sağlanır. DNA'nın jelde görünür hale gelebilmesi etidyum bromürün DNA bağları arasına bağlanarak 300 veya 360 nm'de ışığı absorblaması sonucu floresan etki göstermesi ile olur.

L^1H , $[Ni(L^1)_2]$, $[Co(L^1)_2]$, L^2H , $[Fe(L^2)_2]$, $[Co(L^2)_2]$, $[Ni(L^2)_2]$, $[Cu(L^2)_2]$, $[Zn(L^2)_2]$, $[Pt(L^2_1)Cl]$, $[CoL^1L^2]$, $[NiL^1L^2]$ ve $[CuL^1L^2]$ bileşiklerinin çözeltileri 1 saat içinde hazırlandı ve kullanıldı. Bileşikler azalan konsantrasyonlarda (5000-312 μM) 1 μl süpersarım DNA ile 37 °C karanlık ortamda 24 saat inkübe edildi. DNA/Bileşik karışım (10 μl) alikotları tampon (% 0,1 bromfenol mavisi, % 0,1 sukroz) ile karıştırıldı ve %1 lik agaroz jel üzerine yüklendi. Elektroforez TAE tamponu (% 0,05 M Tris baz, 0,05 M glasiyel asetik asit ve 1 mM EDTA, pH=8) altında 3 saat 70 V de yürütüldü. Daha sonra jel, etidyum bromid (0,5 $\mu g/ml$) ile boyandı, transilluminatör kullanılarak UV ışığı altında görüntülendi ve bir video ile görüntü yakalandı ve TIFF dosyası olarak kaydedildi. Deneyler üç kez tekrarlandı.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. N'-(dipiridin-2-ylmetilen)-4-metilbenzensulfonhidrazon (L¹H) Ligantı ve Metal Kompleksleri

5.1.1. N'-(dipiridin-2-ylmetilen)-4-metilbenzensulfonhidrazon (L¹H) ligantı

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

5.1.1.1. Elementel analiz

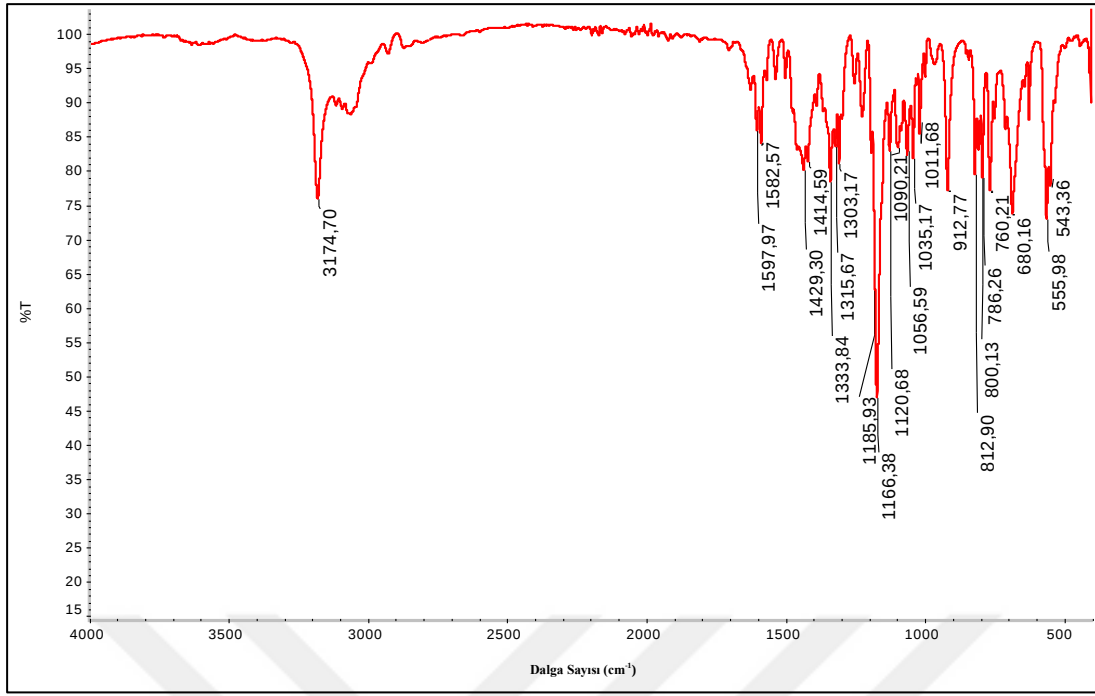
N'-(dipiridin-2-ylmetilen)-4-metilbenzensulfonhidrazon (L¹H) ligantının teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları, erime noktası, kapalı formülü, molekül ağırlığı, rengi ve verimi Çizelge 5.1’ de verilmiştir. Ligantın teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları uyum içindedir.

Çizelge 5.1. L¹H ligantının teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları, kapalı formülü, molekül ağırlığı, rengi ve verimi

L ¹ H Ligantı	E.N. (°C)	M _A (g/mol)	Renk % Verim	Teorik/Deneysel (%)			
				C	H	N	S
(C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₂ S)	105	352.1	Sarı	61.35	4.58	15.90	9.10
			72	60.29	4.49	15.53	8.84

5.1.1.2. IR çalışması

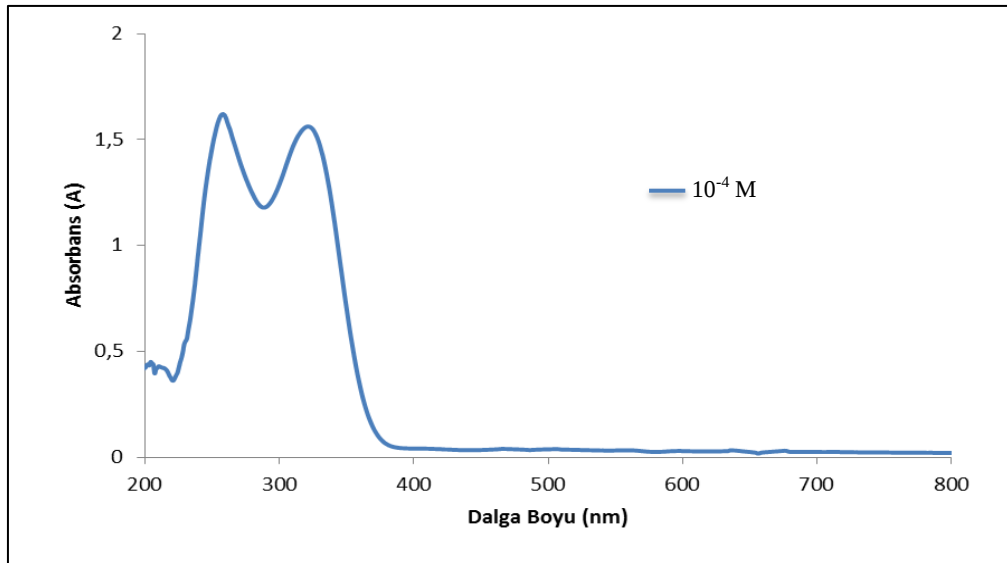
Ligantın IR spektrumunda (Şekil 5.1), 3174 cm⁻¹’de N-H gerilme piki, 3055 cm⁻¹ civarında aromatik C-H pikleri, 1597 cm⁻¹’de C=N_(azometin) ve 1582 cm⁻¹’de C=N_(piridin) gerilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi. SO₂ grubuna ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1333 ve 1166 cm⁻¹’de ve NH düzlemiçi eğilmesine ait pik ise 680 cm⁻¹’de belirlendi (Albrecht vd. 2010).



Şekil 5.1. L¹H ligantının IR spektrumu

5.1.1.3. UV-Vis. çalışması

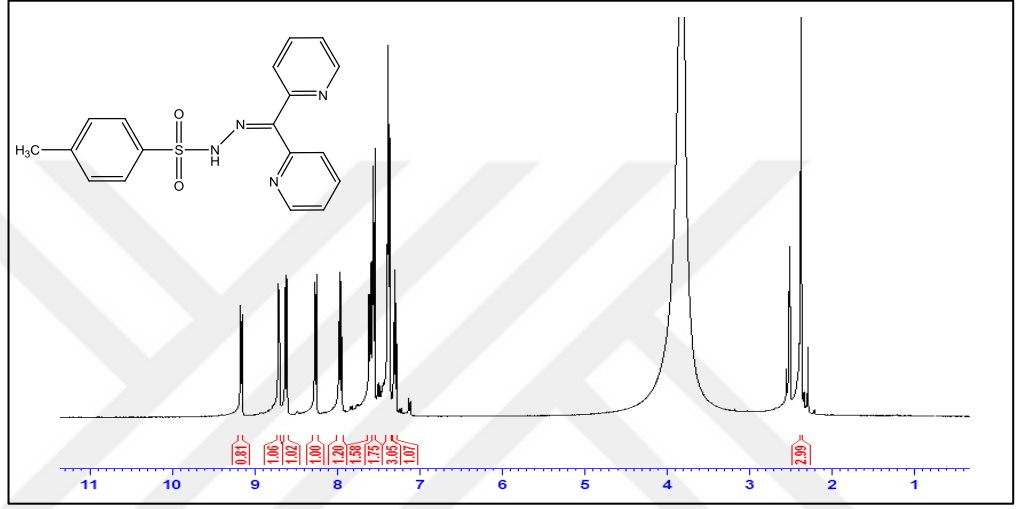
L¹H ligantının Şekil 5.2'deki UV-Vis. spektrumu incelendiğinde 258 nm'de ($\epsilon=16205 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (C=N) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 321 nm'de ($\epsilon=15619 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (SO₂) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler görülmektedir. C=N ve SO₂ gruplarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise 321 nm' de ki geniş $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi altında kaldığı için gözlenememiştir (Wang vd., 2014).



Şekil 5.2. L¹H ligantının UV-Vis. spektrumu

5.1.1.4. ^1H -NMR çalışması

L^1H ligantının ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 5.3) , 9.8 ppm’de NH, 2.38 ppm’de CH (Tos-CH₃) protonlarının rezonansa geldiği görülmektedir. Piridin halka protonlarının rezonansları 7.95-8.25 ppm ve 8.61-8.71 ppm aralıklarında gözlenirken, tosil halkasının protonlarının rezonansları 7.31 ppm ve 7.58 ppm’de gözlenmiştir. Bu değerler literatürde verilen ^1H -NMR değerleri ile uyumludur (Lopez vd., 2010; Albrecht vd., 2010).

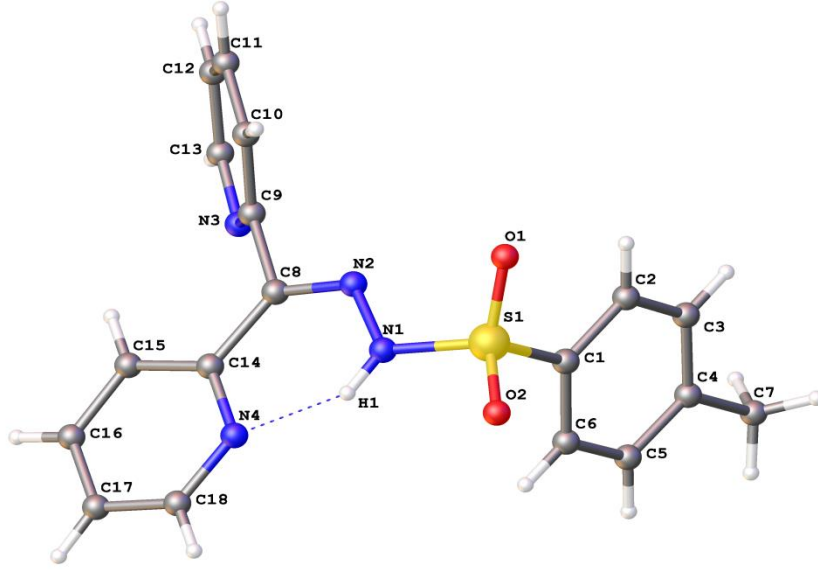


Şekil 5.3. L^1H ligantının ^1H -NMR spektrumu

5.1.1.5. X-Işınları tek kristal yapı analizi

L^1H ligantının molekül yapısı Şekil 5.4’de, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri Şekil 5.5 ve Şekil 5.6’da gösterilmiştir. Ligant ile ilgili kristal verileri Çizelge 5.2’de, geometrik parametreleri Çizelge 5.3’de ve seçilmiş hidrojen bağı değerleri Çizelge 5.4’de verilmiştir.

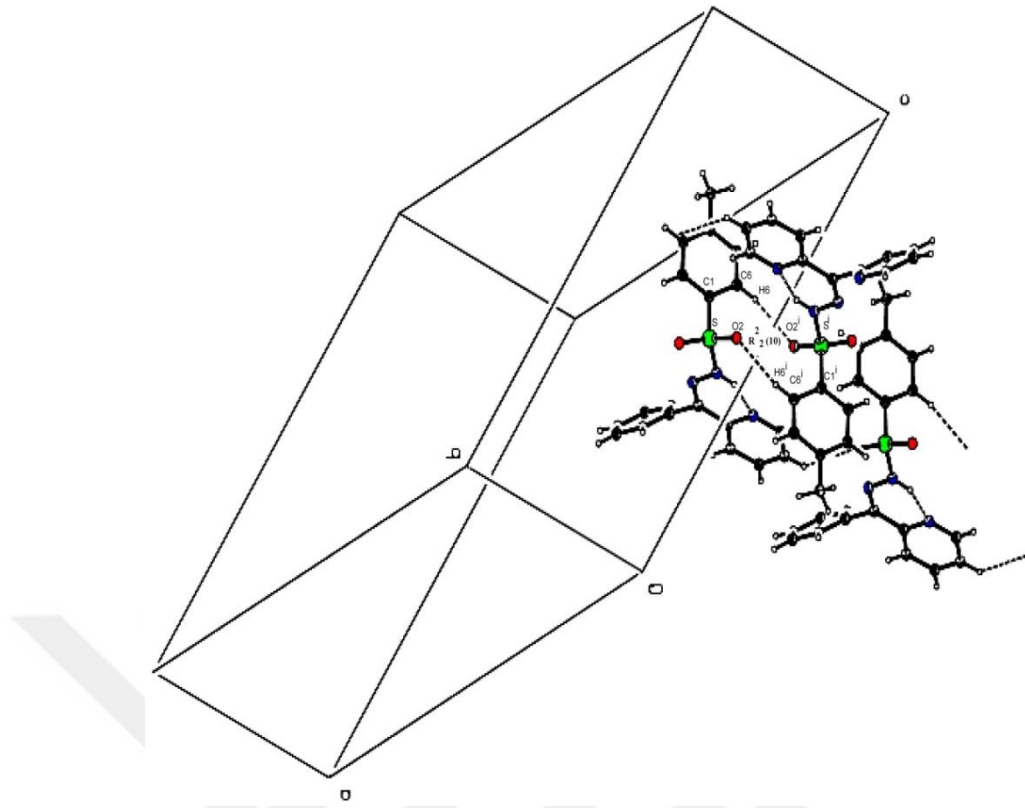
Molekülde $\text{N1-H1}\cdots\text{O4}$ molekül içi hidrojen bağı mevcuttur. Fenil halkasında bulunan C6 atomuna bağlı H6 atomu (simetri kodu: x,y,z) ile sülfonil grubunun O2 atomu (simetri kodu: -x, -y, 1-z) arasında $\text{C-H}\cdots\text{O}$ hidrojen bağı oluşmasıyla moleküller arasında $\text{R}^2_2(10)$ motifli halkalar (Şekil 5.5) meydana gelir. Bununla birlikte, bu dimerler C17 atomu (simetri kodu: x, y, z) ile O1 atomu (simetri kodu: x, -1+y, z) arasında meydana gelen $\text{C-H}\cdots\text{O}$ hidrojen bağları (Şekil 5.6) ile birlikte birim hücrenin b ve c eksenleri boyunca devam etmektedir.



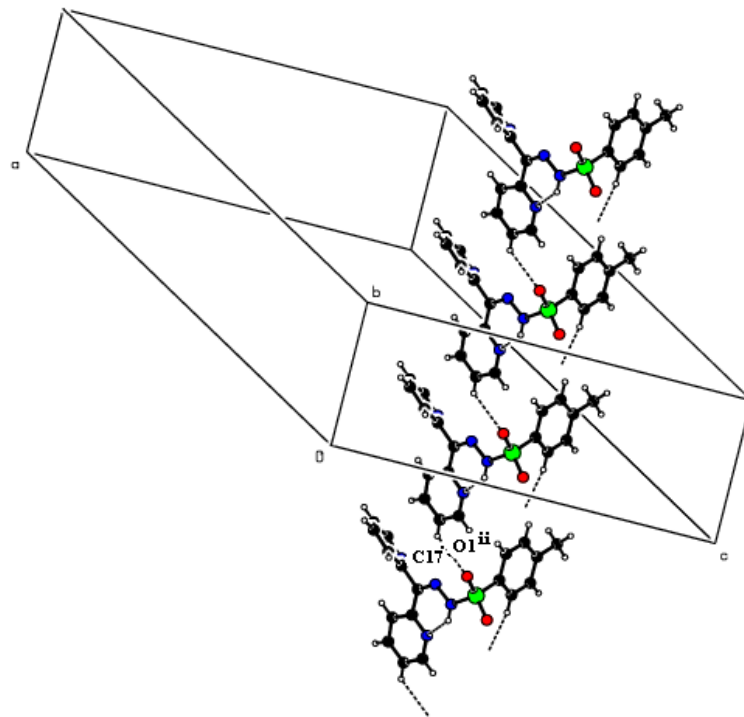
Şekil 5.4. L¹H ligantının molekül yapısı

Çizelge 5.2. L¹H ligantına ait kristal verileri

Kimyasal Formül	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₂ S
Moleküler Ağırlık	352.41
Sıcaklık (K)	293
Dalga Boyu (Å)	0.71073, Mo-K _α
Kristal Sistemi	Monolinik
Uzay Grubu	C2/c
Birim Hücre Parametreleri (Å, °)	
a, b, c (Å)	26.3776(9) 9.0450(3) 20.0630(7)
α, β, γ (°)	90.00 , 134.874(2), 90.00
V(Å ³)	3392.2(2)
Z	8
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.380
Kristal boyutları (mm)	
θ aralığı (°)	1.84-25.00
h,k,l aralığı	h=-31→31, k=-10→10 , l=-23→23
Toplam Yansıma Sayısı	16081
Bağımsız Yansıma Sayısı	2994
Gözlenen Yansımalar (I>2σ)	2624
Goof (S)	1.19
R (I>2σ)	0.068
wR (I>2σ)	0.12



Şekil 5.5. L^1H ligantının birim hücre yapısı



Şekil 5.6. L^1H ligantında moleküller arası hidrojen bağları

Çizelge 5.3. L¹H ligantına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunlukları (Å)			
S1-O1	1.425	N3-C9	1.337
S1-O2	1.425	N3-C13	1.337
S1-C1	1.760	C1-C6	1.386
S1-N1	1.631	C5-C6	1.376
N1-N2	1.371	C16-C17	1.363
C8-C9	1.496	C17-C18	1.366
C8-C14	1.482	N4-C14	1.339
N4-C18	1.333	N2-C8	1.298
Bağ açıları (°)			
N1-N2-C8	119.2	O1-S1-O2	119.9
N1-S1-O1	109.1	S1-C1-C6	118.9
N1-S1-O2	104.0	C9-C8-C14	119.1
O2-S1-C1	108.3	C9-N3-C13	116.8
O1-S1-C1	107.7	N2-N1-S1	116.3
N1-S1-C1	106.9		
Dihedral açıları (°)			
C8-N2-N1-S1	-169.9	N2-N1-S1-O2	-173.4
N2-N1-S1-C1	72.1	C6-C1-S1-O1	-177.9
N2-N1-S1-O1	-44.3	C2-C1-S1-O2	131.6

Çizelge 5.4. L¹H ligantının hidrojen bağlarına ait değerler

V-H...A	V-H (Å)	H...A (Å)	V...A (Å)	V-H...A (°)
C6-H6...O2 ⁱ	0.93	2.36	3.281(3)	168
N1-H1...O4	0.86	1.981	2.614(2)	129
C17-H1...O1 ⁱⁱ	0.93	2.57	3.191(5)	125

V= Verici, H= Hidrojen, A= Alıcı

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

5.1.2. (L¹H) ligantının metal kompleksleri

L¹H ligantının Co(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapıları, elementel analiz, IR, UV-Vis. spektral verileri, termik analiz, manyetik moment ve X-ışınları tek kristal yapı analizi yardımı ile aydınlatıldı. L¹H ligantının Cu(II) kompleksinin sentezinde; ligantın bozularak 3-(piridin-2-yl)-[1,2,3]triazolo[1,5-a]piridin'e dönüştüğü ve bu

bileşiğın Cu^{2+} iyonu ile kompleks oluşturduğu X-ışınları yapı analizi ile belirlenmiştir. Kompleksin bozunmasına ilişkin literatür ışığında bir bozunma mekanizması önerilmiştir.

5.1.2.1.Elementel analiz

L^1H ligantının Co(II) , Ni(II) ve Zn(II) komplekslerine ait teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları, kapalı formülleri, molekül ağırlıkları, bozunma noktaları renk ve verimleri Çizelge 5.5’ de verilmiştir. Komplekslerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde teorik ve deneysel değerlerin uyum içinde olduğu görölmektedir.

Çizelge 5.5. $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ ve $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ komplekslerine ait teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları, kapalı formül, molekül ağırlığı, bozunma noktaları, renk ve verimleri

Bileşik	M_A (g/mol)	Renk % Verim	B. N. (°C)	Hesaplanan /Deneysel (%)			
				C	H	N	S
$[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$	760.9	Kahverengi 65	230	56.77 55.98	3.94 3.91	14.71 13.65	8.41 7.77
$[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$	760.7	Yeşil 77	>280	56.78 58.23	3.94 4.07	14.72 14.77	8.41 8.71
$[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$	767.3	Açık sarı 55	210-215	56.29 55.45	3.90 3.78	14.59 13.89	8.34 8.01

5.1.2.2.Manyetik duyarlılık çalışmaları

L^1H ligantının Co(II) , Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin deneysel ve teorik manyetik momentleri Çizelge 5.6’da verilmiştir. Çizelge incelendiğinde; Co(II) , Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin deneysel ve teorik manyetik momentlerinin uyumlu olduğu görölmektedir. $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ komplekslerinin paramanyetik, d^{10} elektronik yapısında bulunan $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin ise beklenildiği gibi diamanyetik olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.6. $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ ve $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ komplekslerinin manyetik moment değerleri

Kompleksler	d^x	Teorik μ_s (BM)	Deneyysel μ (BM)	n
$[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$	d^7	3.87	3.60	3
$[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$	d^8	2.82	2.60	2
$[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$	d^{10}	0	0.24	0

5.1.2.3. IR çalışması

L^1H ligantının ve $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ ve $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ komplekslerinin karakteristik IR titreşim değerleri Çizelge 5.7’de, IR spektrumları ise sırayla Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da verilmiştir.

Çizelge 5.7. L^1H ligantı ve $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ ve $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ komplekslerine ait IR değerleri (cm^{-1})

Bileşik	N-H	Ar C-H	$\text{C}=\text{N}_{(\text{azometin+piridin})}$	$\text{SO}_2(\text{Asim.})$ $\text{SO}_2(\text{Sim.})$	M-O	M-N
L^1H	3174	3055	1597 1582	1333 1166		
$[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$	-	3039	1603	1262 1184	568	515
$[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$	-	3044	1589	1267 1105	562	538
$[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$		3025	1604	1235 1173	567	545

L^1H ligantında 3174 cm^{-1} ’de gözlenen N-H gerilme pikinin komplekslerde kaybolması, ligantın keto yapısından enol yapısına dönüştüğünü ve N-H protonunun ayrıldığını göstermektedir (Wang vd., 2014).

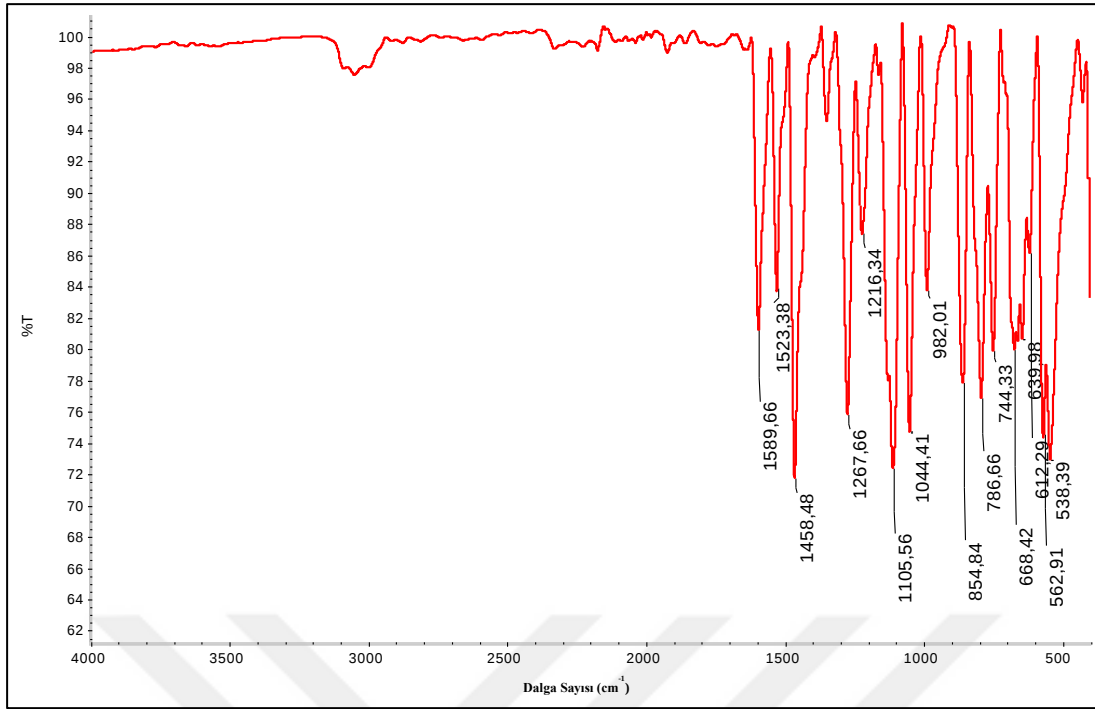
$\text{C}=\text{N}_{(\text{azometin})}$ ve $\text{C}=\text{N}_{(\text{piridin})}$ gerilme titreşimleri üst üste çıkışarak, $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ ve $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ kompleks spektrumlarında sırasıyla 1603 cm^{-1} , 1589 cm^{-1} ve 1604 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Ligant ve komplekslerin X-ışınları kırınım değerlerinden de $\text{C}=\text{N}_{(\text{azometin})}$ ve $\text{C}=\text{N}_{(\text{piridin})}$ bağ uzunluklarının birbirine yakın değerler alması bu durumu desteklemektedir.

L^1H ligantının IR spektrumunda 1333 cm^{-1} 'de gözlenen SO_2 asimetrik gerilme titreşimleri $[Co(L^1)_2]$, $[Ni(L^1)_2]$ ve $[Zn(L^1)_2]$ komplekslerinde sırasıyla 1262 cm^{-1} , 1267 cm^{-1} , 1235 cm^{-1} 'de ve 1166 cm^{-1} 'de gözlenen simetrik gerilme titreşimleri de $[Co(L^1)_2]$, $[Ni(L^1)_2]$ ve $[Zn(L^1)_2]$ komplekslerinde 1184 cm^{-1} , 1105 cm^{-1} , 1173 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Gözlenen bu değerler literatürde verilen değerler ile uyumlu olup ligantın enolik yapıda davranarak O atomu üzerinden metallere koordine olduğunu göstermektedir (Wang vd., 2014).

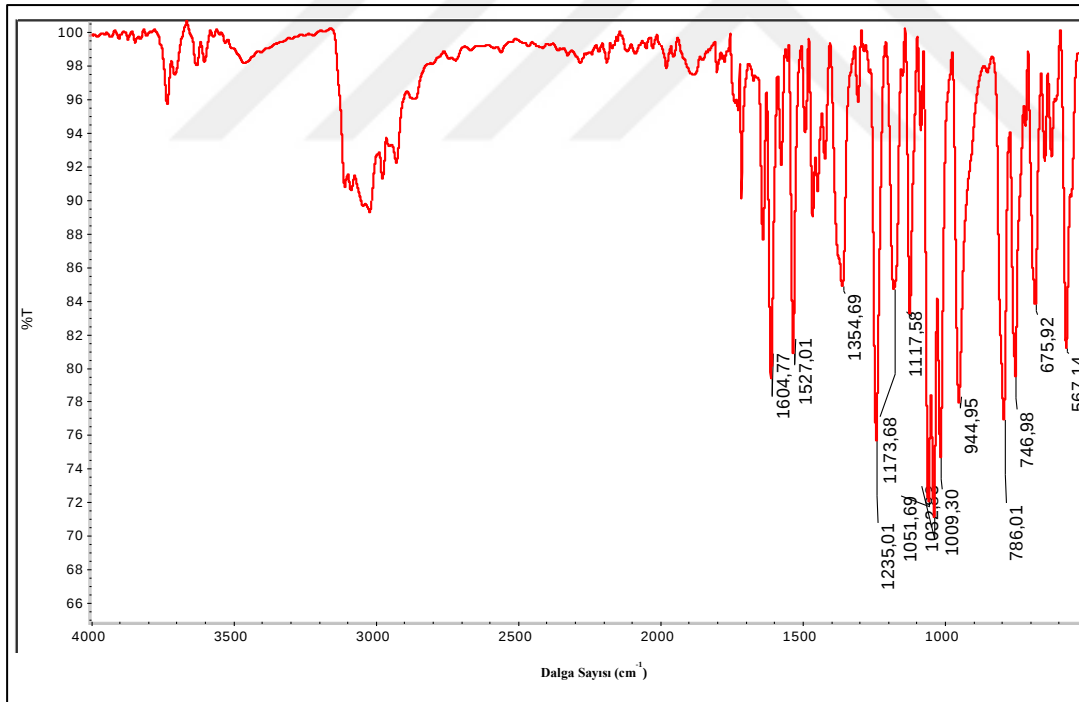
$[Co(L^1)_2]$, $[Ni(L^1)_2]$ ve $[Zn(L^1)_2]$ komplekslerinin IR spektrumlarında M-O bağına ait pikler sırasıyla 568 cm^{-1} , 562 cm^{-1} , 567 cm^{-1} 'de gözlenirken M-N bağına ait pikler ise sırasıyla 515 cm^{-1} , 538 cm^{-1} ve 545 cm^{-1} 'de görülmüştür (Yusnita vd., 2009; Zülfikaroğlu, 2009).



Şekil 5.7. $[Co(L^1)_2]$ kompleksinin IR spektrumu



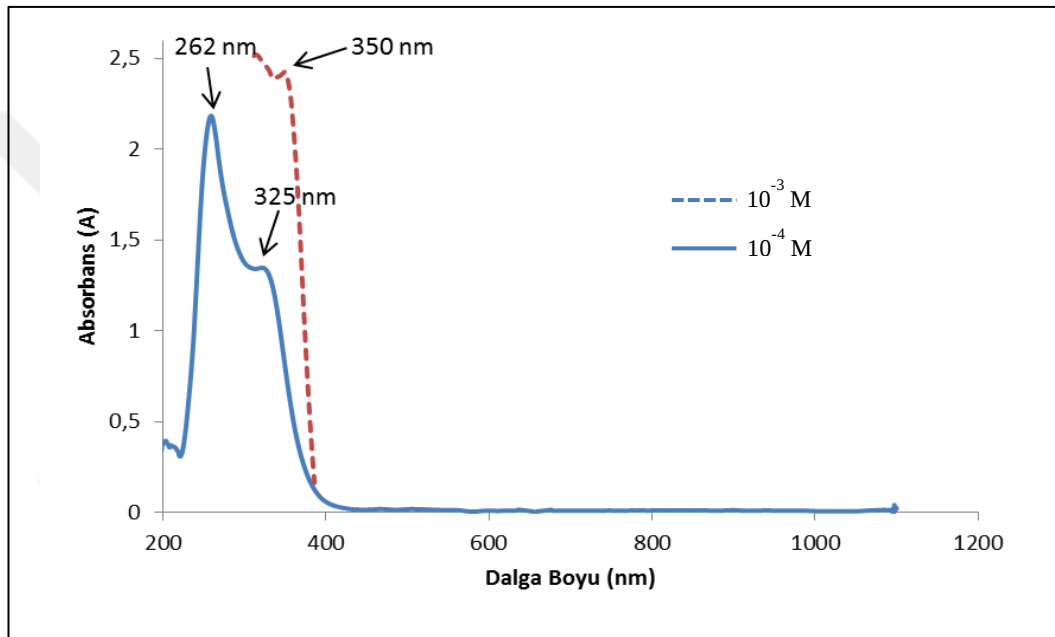
Şekil 5.8. $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 5.9. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin IR spektrumu

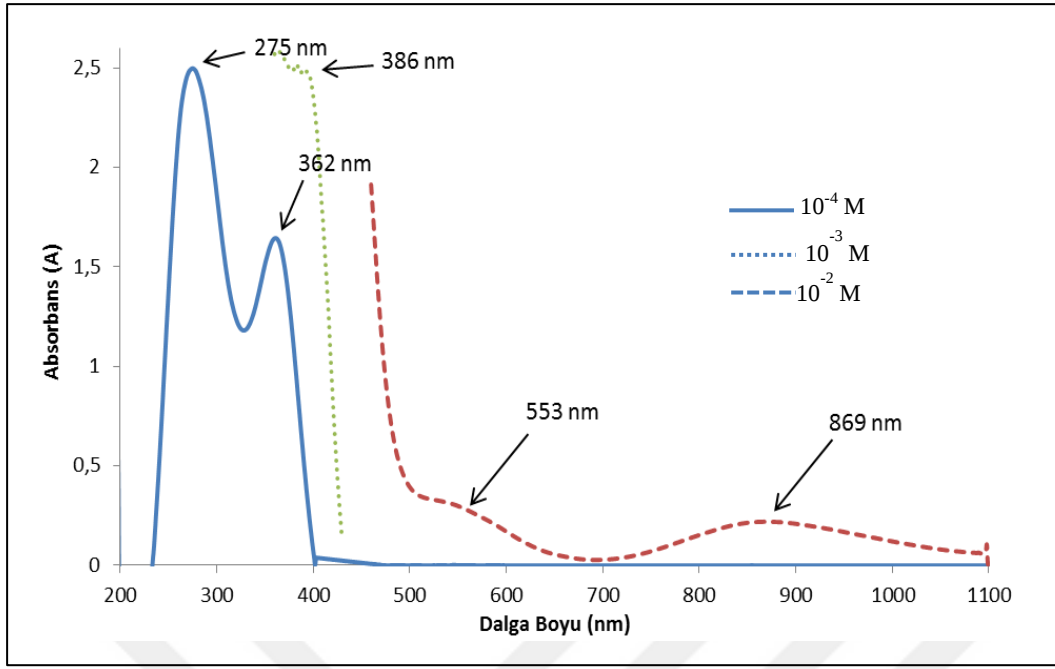
5.1.2.4. UV-Vis. çalışması

[Co(L¹)₂] kompleksinin UV-Vis. spektrumuna (Şekil 5.10) bakıldığında; ligant içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 262 nm ($\epsilon=21513 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 325 nm'de ($\epsilon=13437 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenmiştir. Yük aktarım geçişi 350 nm'de ($\epsilon=2246 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ortaya çıkarken $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin yük aktarım geçişinin altında kaldığı düşünülmektedir. Oktahedral geometride olduğu düşünülen [Co(L¹)₂] kompleksi için muhtemel üç $d \rightarrow d$ geçişi ($^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$, $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$, $^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$) IR ve UV bölgelere kaydıkları için gözlenmemiştir.



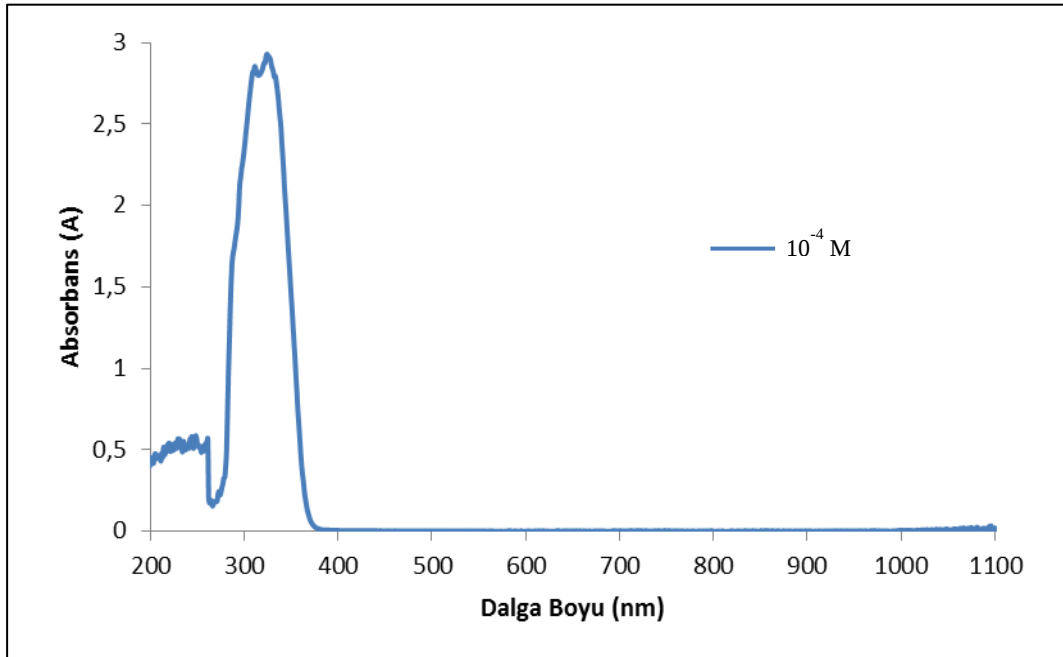
Şekil 5.10. [Co(L¹)₂] kompleksinin UV-Vis. spektrumu

[Ni(L¹)₂] kompleksinin UV-Vis. spektrumu (Şekil 5.11) incelendiğinde; ligant içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 275 nm ($\epsilon=24974 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 362 nm'de ($\epsilon=16448 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenirken komplekse ait yük aktarım geçişi 386 nm'de ($\epsilon=2499 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenmiştir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişi yük aktarım geçişinin altında kaldığı için gözlenmemiştir. Oktahedral geometride bulunan kompleks için üç $d \rightarrow d$ geçişi beklenmektedir. Beklenen bu geçişlerden $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ 553 nm'de ($\epsilon=29 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ ise 869 nm'de ($\epsilon=21 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) görülmektedir. Yüksek enerjili $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ geçişinin yük aktarım geçişinin altında kaldığı düşünülmektedir.



Şekil 5.11. $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin DMSO'da UV-Vis. spektrumu

$[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin UV-Vis. spektrumunda (Şekil 5.12); ligant içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 311 nm ($\epsilon=28540 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 324 nm'de ($\epsilon=29290 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenirken yük aktarım ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin altında kaldığından dolayı gözlenemediği düşünülmektedir. Zn^{+2} iyonunda tüm d orbitalleri dolu olduğundan $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ kompleksi için $d \rightarrow d$ geçişine ait pik gözlenmemiştir.

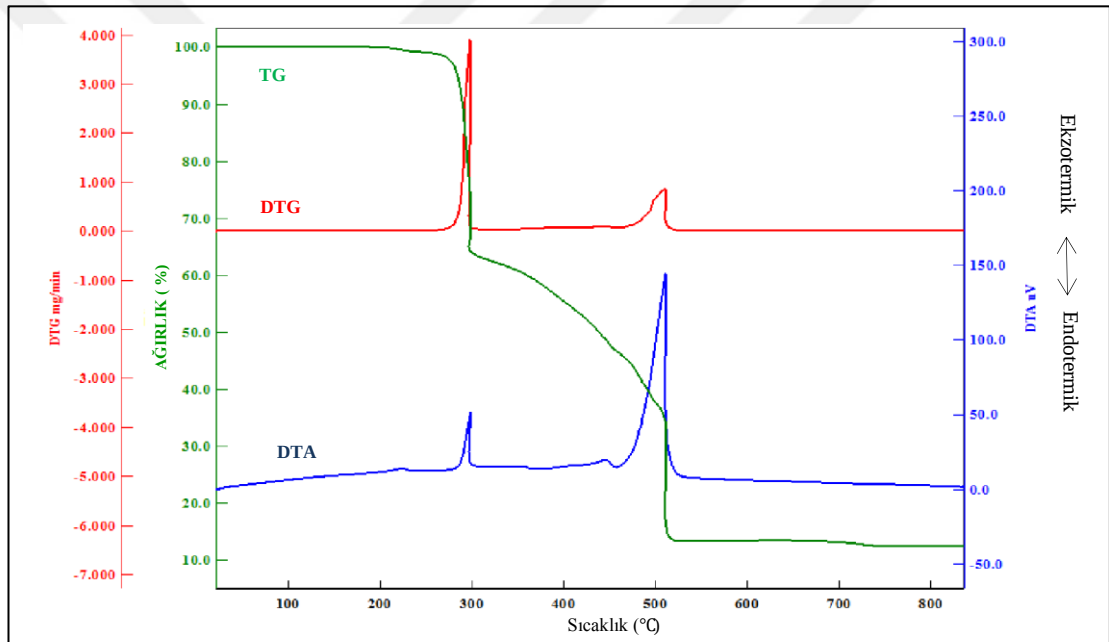


Şekil 5.12. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

5.1.2.5. Termik analiz çalışması

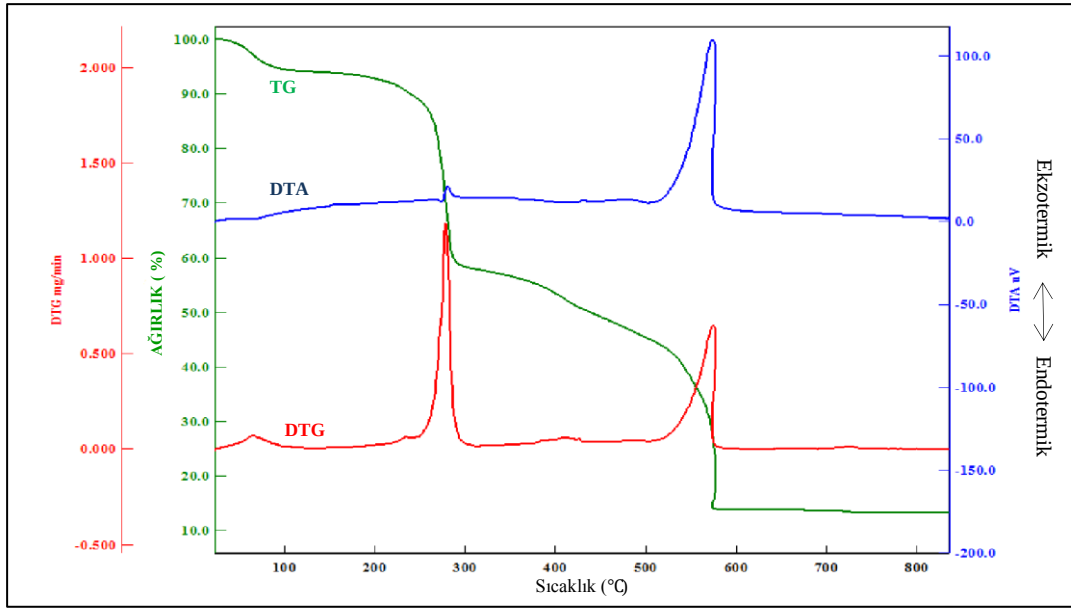
[Ni(L¹)₂] ve [Zn(L¹)₂] komplekslerinin termik analiz eğrileri sırasıyla Şekil 5.13 ve 5.14’de verilmiştir. Art arda gerçekleşen bozunma tepkimeleri nedeniyle, komplekslerde sürekli madde kaybı olduğundan net olarak bozunma basamakları belirlenememiştir.

[Ni(L¹)₂] kompleksinin termik analiz eğrileri (Şekil 5.13) incelendiğinde kompleksin 200 °C’ye kadar kararlı olduğu görülmektedir. Kompleks, DTG_{max} 297 °C ve DTG_{max} 510 °C olmak üzere iki basamakta bozunmaya uğramaktadır. [Ni(L¹)₂] kompleksinde termik bozunmalar sonucunda toplam % 87.6’lık (teorik % 90.3) bir kütle kaybı meydana gelmekte ve geriye % 12.4’lük (teorik % 9.7) NiO kalmaktadır.



Şekil 5.13. [Ni(L¹)₂] kompleksinin termik analiz eğrileri

[Zn(L¹)₂] kompleksinin termik analiz eğrilerinden kompleksin üç ana basamakta bozunduğu belirlenmiştir (Şekil 5.14). Bozunma basamakları 65-105 °C, 214-304 °C ve 480-589 °C aralıklarındadır. Komplekste toplam kütle kaybı % 86.5 (teorik % 89.5) olup son ürünün % 13.5’lik (teorik % 10.5) ZnO olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.14. $[Zn(L^1)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri

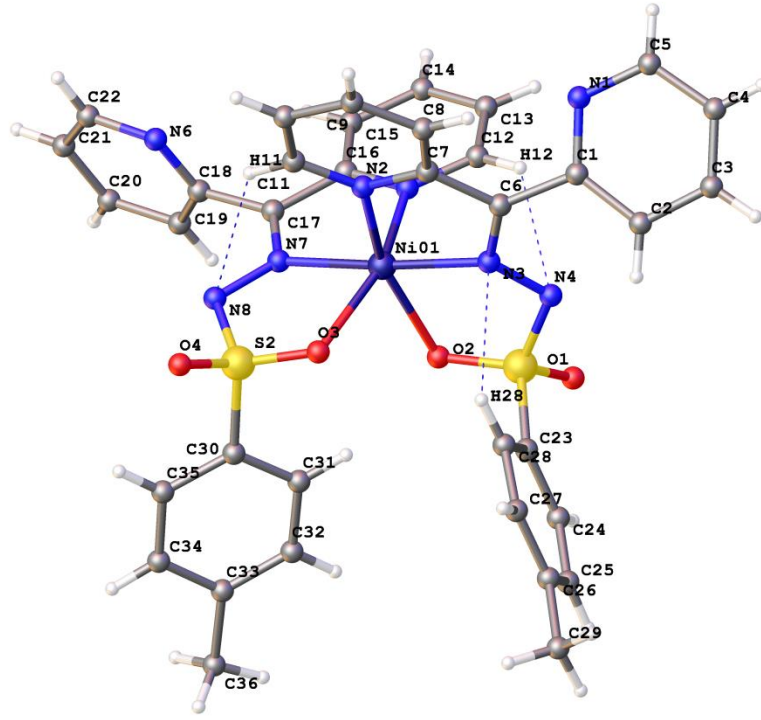
5.1.2.6. Komplekslerin yapıları

5.1.2.6.1. $[Ni(L^1)_2]$ kompleksinin yapısı

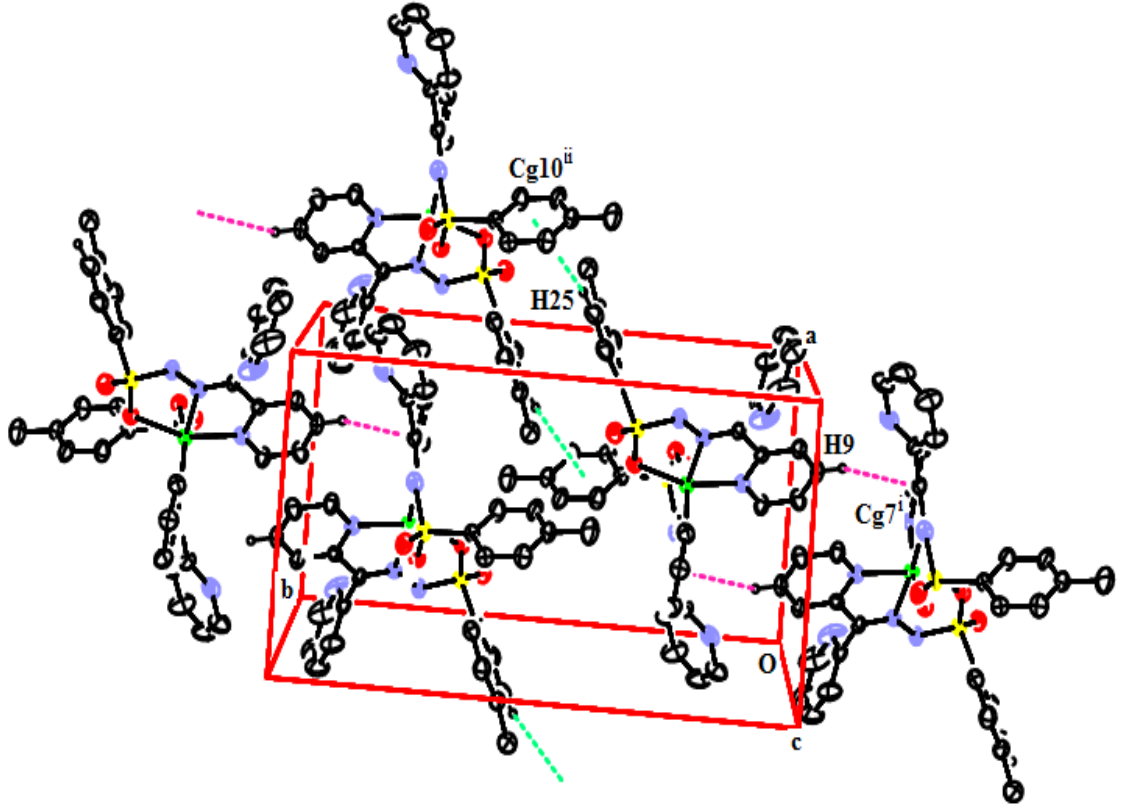
$[Ni(L^1)_2]$ kompleksinin molekül yapısı Şekil 5.15’de, birim hücre istiflenmesi ve $C-H \cdots \pi$ etkileşimleri Şekil 5.16’da gösterilmiştir. Kompleks ile ilgili kristal verileri Çizelge 5.8’de, molekül içi hidrojen bağı uzunlukları ve açıları Çizelge 5.9’da ve $[Ni(L^1)_2]$ kompleksinin bağı uzunlukları ve bağı açıları Çizelge 5.10’da verilmiştir.

X-ışınları verilerinden $[Ni(L^1)_2]$ kompleksinin, monoklinik $P2_1/c$ uzay grubunda kristallendiği belirlenmiştir. Ligantın Ni^{2+} iyonuna üç dişli olarak, piridin-N, hidrazon-N ve sülfonil-O atomlarından bağlandığı ve metal : ligand oranının 1 : 2 olduğu gözlenmiştir. Ni^{2+} iyonunun etrafı bozulmuş oktahedral yapıdadır.

Kristal paketlenmede, moleküller arası hidrojen bağı olmayıp, kristal yapı $C-H \cdots \pi$ etkileşimleri ile kararlılık kazanmaktadır. Benzen halkasında bulunan C25 atomunun donör olarak davranmasıyla Cg(10) ile $C-H \cdots \pi$ etkileşimi gözükmemektedir. Bu bitişik moleküller piridin halkasındaki C9 atomunun donör olarak davranıp Cg(7) ile oluşturduğu diğer $C-H \cdots \pi$ etkileşimi ile de zincirleme bağlantı oluşturur.



Şekil 5.15. $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin molekül görünümü ve hidrojen bağları



Şekil 5.16. $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin birim hücre istiflenmesi ve C-H... π etkileşimleri

Çizelge 5.8. $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ kompleksine ait kristal verileri

Kimyasal Formül	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{NiO}_4\text{S}_2$
Moleküler Ağırlık	761.51
Sıcaklık (K)	293
Dalga Boyu (Å)	0.71073, Mo- K_α
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	$\text{P2}_1/\text{c}$
Birim Hücre Parametreleri (Å, °)	
a, b, c (Å)	9.8691(5), 18.2556(8), 19.9144(9)
α , β , γ (°)	90.00, 102.112(3), 90.00°
$V(\text{Å}^3)$	3508.0(3)
Z	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m^{-3})	1.44
Kristal boyutları (mm)	
θ aralığı (°)	1.53-26.50
h,k,l aralığı	$h=-9 \rightarrow 12$, $k=-22 \rightarrow 22$, $l=-24 \rightarrow 24$
Toplam Yansıma Sayısı	20581
Bağımsız Yansıma Sayısı	7241
Gözlenen Yansımalar ($I > 2\sigma$)	3374
Goof (S)	0.962
R ($I > 2\sigma$)	0.077
wR ($I > 2\sigma$)	0.107

Çizelge 5.9. $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ kompleksi için seçilmiş hidrojen bağları ve $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ etkileşimleri

$\text{V}-\text{H} \cdots \text{A}$	$\text{V}-\text{H}$ (Å)	$\text{H} \cdots \text{A} // \text{Cg}$ (Å)	$\text{V} \cdots \text{A} / \text{Cg}$ (Å)	$\text{V}-\text{H} \cdots \text{A} / \text{Cg}$ (°)
C12- H12...N4	0.93	2.71	3.386(9)	129
C11- H11...N8	0.93	2.95	2.647(8)	132
C28- H28...N3	0.93	2.65	3.272(8)	124
C9- H9...Cg(7) ⁱ	0.93	3.0001	3.869(6)	156.1
C25- H25...Cg(10) ⁱⁱ	0.93	3.1611	4.079(8)	169.2

V= Verici, H= Hidrojen, A= Alıcı

Simetri kodları: (i) 1-x,1-y,-z; (ii) -x,-y,-z

Cg(7): N(5)-C(12)-C(13)-C(14)-C(15)-C(16), Cg(10):C(30)-C(31)-C(32)-C(33)-C(34)-C(35)

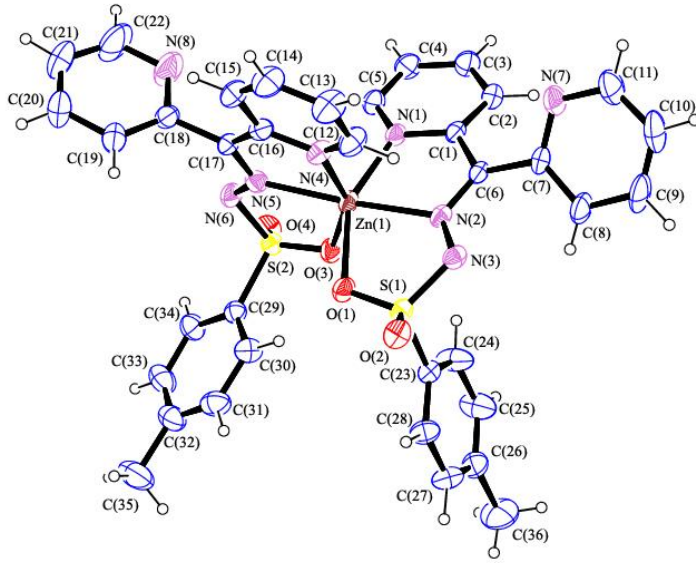
Çizelge 5.10. $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ kompleksine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunlukları (Å)			
N2-Ni1	2.059(4)	O1-S1	1.430(4)
N5-Ni1	2.044(5)	O2-S1	1.465(3)
N3-Ni1	2.028(4)	O3-S2	1.470(3)
N7-Ni1	2.035(4)	O4-S2	1.420(4)
N5-Ni1	2.044(5)	C6-N3	1.319(4)
O3-Ni1	2.115(4)	C18-N6	1.314(16)
N7-N8	1.361(6)	C17-N7	1.302(12)
N8-S2	1.607(5)	C1-N1	1.322(15)
C11-N2	1.343(13)		
Bağ açıları (°)			
N5-Ni1-O3	157.5(14)	N7-Ni1-N2	95.1(16)
N2-Ni1-O2	158.0(15)	N5-Ni1-N2	98.8(19)
N3-Ni1-O2	79.3(15)	N7-Ni1-N5	79.3(18)
N3-Ni1-N7	174.3(18)	N7-Ni1-O3	79.6(17)
N3-Ni1-O3	101.7(16)	N3-Ni1-N5	99.9(17)
N3-Ni1-N2	79.3(16)	N2-Ni1-O3	90.8(15)
O3-Ni1-O2	88.2(14)	N7-Ni1-O2	106.2(15)
N5-Ni1-O2	90.1(17)		

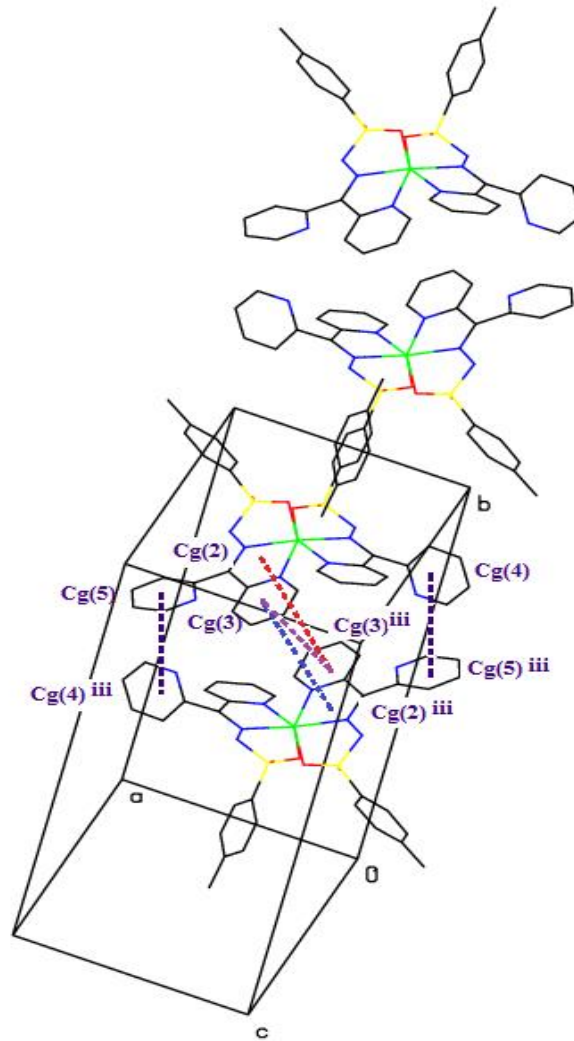
5.1.2.6.2. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin yapısı

$[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin molekül yapısı Şekil 5.17’de, $\text{Cg}(\pi) \cdots \text{Cg}(\pi)$ etkileşimleri Şekil 5.18’de ve birim hücre istiflenmesi Şekil 5.19’da gösterilmiştir. Kompleks ile ilgili kristal verileri Çizelge 5.11’de, $(\pi) \cdots (\pi)$ etkileşimlerine ait değerler Çizelge 5.12’de, $\text{C-H} \cdots (\pi)$ etkileşimlerine ait değerler Çizelge 5.13’de ve $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 5.14’ de verilmiştir.

$[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ kompleksi $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ kompleksine benzer şekilde olup, monoklinik kristal sisteminde, $\text{P2}_1/\text{c}$ uzay grubunda kristallenmiştir. Metal : ligant oranı 1 : 2 olarak belirlenen kristal yapıda, enolik yapıdaki ligantlar, Zn^{2+} iyonuna piridin-N, hidrazon-N ve sülfonil-O atomlarından bağlanmıştır. Zn^{2+} iyonunun etrafı bozulmuş oktahedral yapıdadır. Hidrazon grubundaki C(6)–N(2) ve C(17)–N(5) bağ uzunlukları çift bağ karakterinde olup literatürdeki ilgili yapılar ile de uyumludur (Choo vd., 1998).



Şekil 5.17. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin Ortep görünümü



Şekil 5.18. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin molekül istiflenmesinde Cg (π)⋯Cg (π) etkileşimi

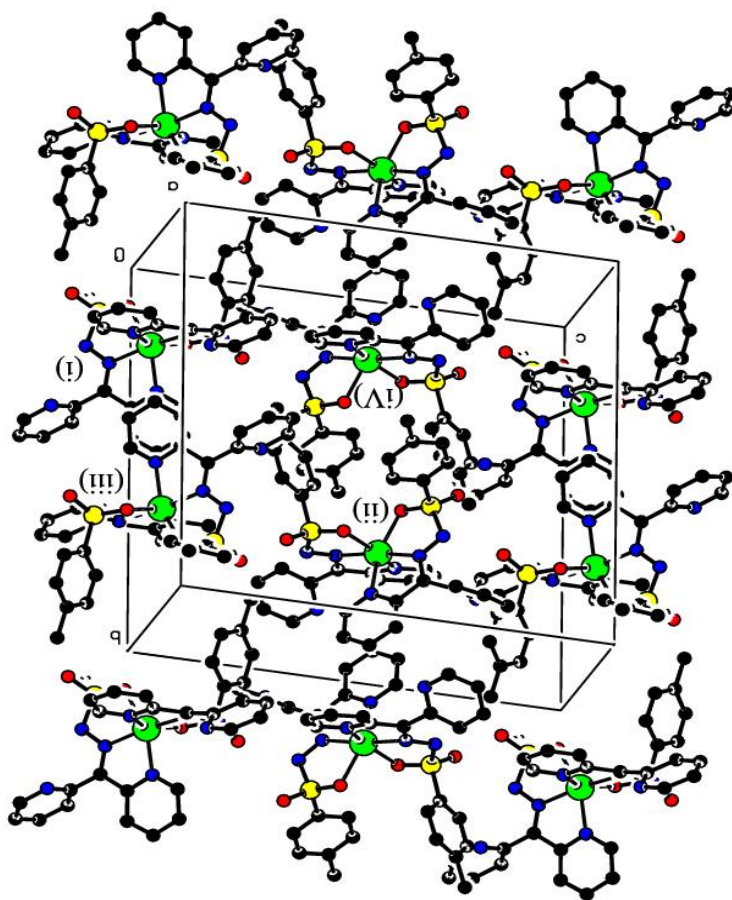
Kristal paketlenmede, moleküller arası hidrojen bağı gözlenmezken zayıf Cg (π) $\cdots$ Cg (π) bağları vardır. Şekil 5.19’ da kompleksin etkileşimsiz birim hücre istiflenmesi ve Şekil 5.18’ de moleküllerin zayıf $\pi\cdots\pi$ etkileşimleriyle birim hücrenin *b* doğrultusunda istiflendiği görülmektedir.

Çizelge 5.11. [Zn(L¹)₂] kompleksine ait kristal verileri

Kimyasal Formül	C ₃₆ H ₃₀ N ₈ ZnO ₄ S ₂
Moleküler Ağırlık	768.17
Sıcaklık (K)	293
Dalga Boyu (Å)	0.71073, Mo-K _{α}
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
Birim Hücre Parametreleri (Å, °)	
a, b, c (Å)	9.9243(7), 18.3419(15), 19.8311(16)
α , β , γ (°)	90.00, 100.978(2), 90.00°
V(Å ³)	3543.8(5)
Z	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.44
Kristal boyutları (mm)	
θ aralığı (°)	3.05-26.96
h,k,l aralığı	h=-11 $\rightarrow$ 10, k=-21 $\rightarrow$ 251, l=-23 $\rightarrow$ 23
Toplam Yansıma Sayısı	71433
Bağımsız Yansıma Sayısı	6227
Gözlenen Yansımalar ($I > 2\sigma$)	4837
Goof (S)	1.077
R ($I > 2\sigma$)	0.043
wR ($I > 2\sigma$)	0.103

Çizelge 5.12. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ kompleksine ait $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri

D-H...A	V...A/ Cg (Å)
Cg(2) $\cdots$ Cg(3) ⁱⁱⁱ	5.1621(4)
Cg(3) $\cdots$ Cg(2) ⁱⁱⁱ	5.1621(4)
Cg(3) $\cdots$ Cg(3) ⁱⁱⁱ	3.8190(3)
Cg(4) $\cdots$ Cg(5) ⁱⁱⁱ	5.0010(4)
Cg(5) $\cdots$ Cg(4) ⁱⁱⁱ	5.0010(4)



Şekil 5.19. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin birim hücre istiflenmesinde PLUTON görünümü

Çizelge 5.13. $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ kompleksine ait C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri

V-H...A	V-H (Å)	H...A// Cg (Å)	V...A/ Cg (Å)	V-H...A/Cg (°)
C(5)-H(5) $\cdots$ Cg(1)	0.93	2.87	3.2888(3)	109
C(30)-H(30) $\cdots$ Cg(1)	0.93	2.89	3.1466(3)	97

V= Verici, H= Hidrojen, A= Alıcı

Simetri kodları: (iii): 1-x, 1-y, -z

Cg(1) : Zn-O(3)-S(2)-N(6)-N(5), **Cg(2)** : Zn-N(4)-C(16)-C(17)-N(5), **Cg(3)** : N(4)-C(12)-C(13)-C(14)-C(15)-C(16), **Cg(4)** : N(7)-C(7)-C(8)-C(9)-C(10)-C(11), **Cg(5)** : N(8)-C(18)-C(19)-C(20)-C(21)-C(22)

Çizelge 5.14. $[Zn(L^1)_2]$ kompleksine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

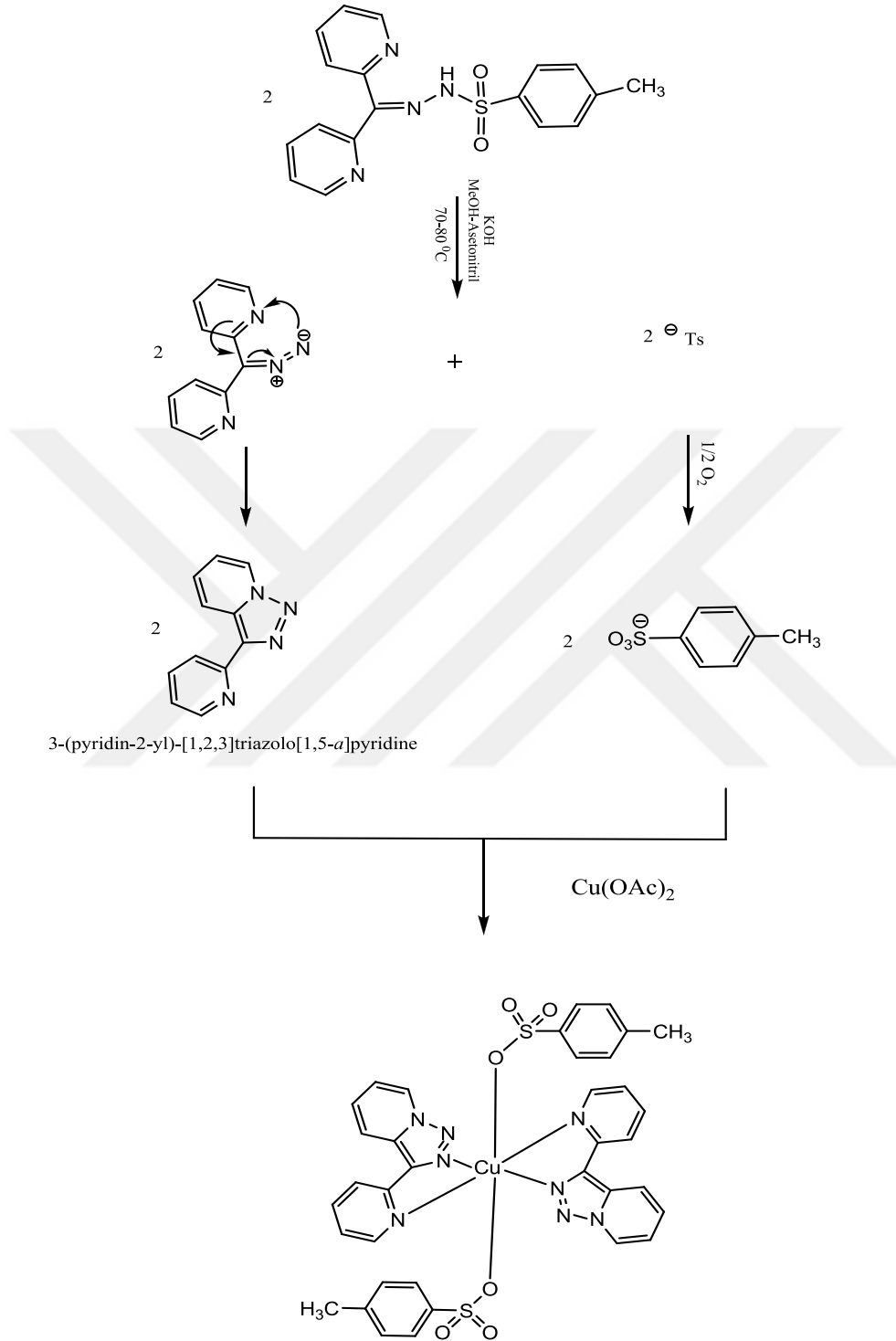
Bağ uzunlukları (Å)			
Zn–N(1)	2.114(3)	Zn–N(2)	2.119(3)
Zn–N(4)	2.145(3)	Zn–N(5)	2.121(3)
Zn–O(1)	2.160(2)	N(5)–N(6)	1.338(4)
Zn–O(3)	2.189(2)	S(1)–N(3)	1.613(3)
N(2)–N(3)	1.372(4)	S(1)–O(1)	1.461(2)
S(1)–O(2)	1.429(2)	N(2)–C(6)	1.299(4)
S(2)–N(6)	1.643(3)	N(4)–C(12)	1.329(4)
S(2)–O(3)	1.454(2)	N(4)–C(16)	1.346(4)
S(2)–O(4)	1.426(2)	N(5)–C(17)	1.307(4)
N(1)–C(1)	1.353(4)	N(7)–C(7)	1.337(5)
N(1)–C(5)	1.337(4)	N(7)–C(11)	1.344(5)
N(8)–C(18)	1.310(5)	N(8)–C(22)	1.343(7)
Bağ açıları (°)			
O(1)–Zn–N(2)	77.4(9)	N(2)–Zn–O(3)	109.8(9)
N(1)–Zn–N(2)	76.8(10)	C(6)–N(2)–N(3)	120.9(3)
O(3)–Zn–N(5)	76.9(10)	C(17)–N(5)–N(6)	119.7(3)
N(4)–Zn–N(5)	76.8(11)	N(2)–N(3)–S(1)	110.1(2)
O(1)–Zn–O(3)	87.9(9)	N(5)–N(6)–S(2)	110.4(2)
O(1)–Zn–N(4)	91.5(10)	O(1)–S(1)–O(2)	116.0(14)
O(1)–Zn–N(5)	103.4(9)	O(3)–S(2)–O(4)	117.1(15)
N(1)–Zn–O(3)	90.7(9)	N(2)–Zn–N(5)	173.2(10)
N(1)–Zn–N(4)	101.8(11)	N(2)–Zn–N(4)	96.4(10)
N(1)–Zn–N(5)	103.3(10)	N(4)–Zn–O(3)	152.8(10)
N(1)–Zn–O(1)	152.1(9)		

5.1.2.6.3. $[Cu(3\text{-ptp})_2(p\text{-TS})_2]$ kompleksinin yapısı

L^1H ligantının $Cu(II)$ kompleksinin sentezinde bozunmalar meydana gelmiş ve bu bozunmalara ait literatür ile uyumlu bir mekanizma önerilmiştir (Sha & Wei, 2013; Hirayama vd., 2014; Joule & Mills, 2010). Oluşan kompleksin kristal yapısı X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatılmıştır.

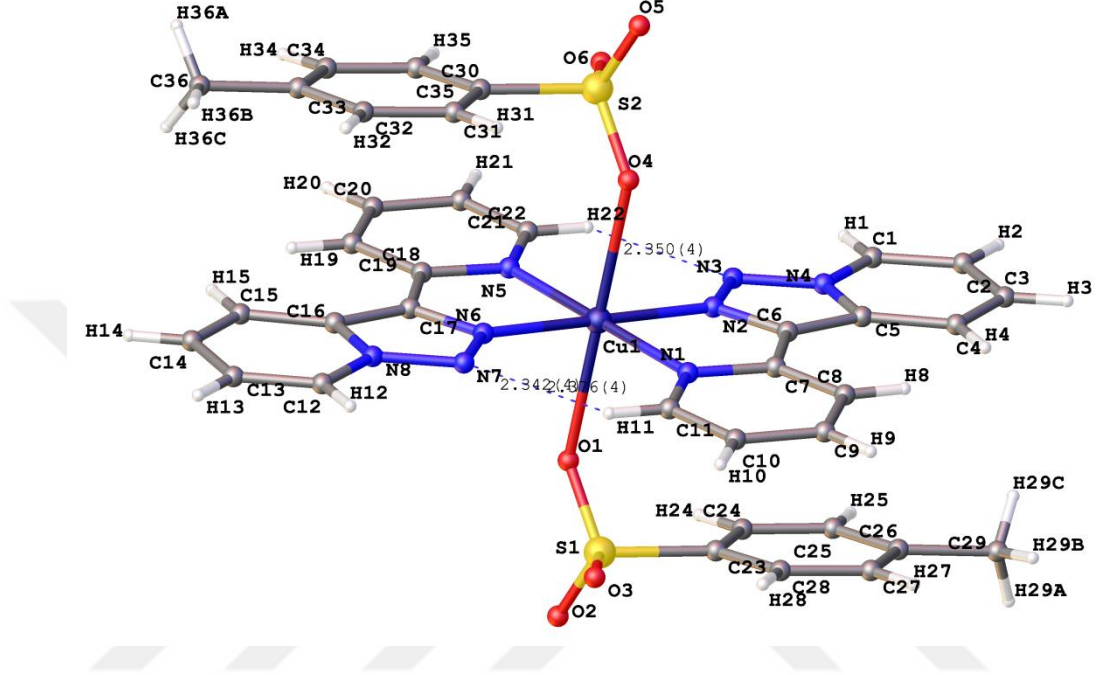
Sülfonilhidrazon ligantı (L^1H) bazık ortamda sülfonil grubundan parçalanmıştır. Meydana gelen diazo bileşiği şelatlaşarak 3-(piridin-2-yl)-[1,2,3]triazolo[1,5-a]piridin (3-ptp) bileşiğini oluştururken sülfonil grubu da atmosfer

oksijeni ile yükseltgenerek sülfonilik aside (p-TS) dönüşmüştür. Oluşan bu iki bileşik Cu^{2+} iyonuna koordine olarak kompleksi meydana getirmiştir (Şekil 5.20).



Şekil 5.20. $[\text{Cu}(\text{3-ptp})_2(\text{p-TS})_2]$ kompleksinin oluşumuna ait mekanizma

X-ışını kırınımından elde edilen verilerden $[\text{Cu}(\text{3-ptp})_2(\text{p-TS})_2]$ kompleksinin monoklinik $P2_1$ uzay grubunda kristallendiği belirlendi. L^1H ligantının bozunmasıyla oluşan 3-(piridin-2-yl)-[1,2,3]triazolo[1,5-a]piridin bileşiği, Cu^{2+} iyonuna piridin-N, triazol-N atomlarından ve p-toluen sülfonik asitin O atomundan koordine olarak Cu^{2+} iyonunun etrafında oktahedral yapı meydana getirmiştir (Şekil 5.21).



Şekil 5.21. $[\text{Cu}(\text{3-ptp})_2(\text{p-TS})_2]$ kompleksinin görünümü

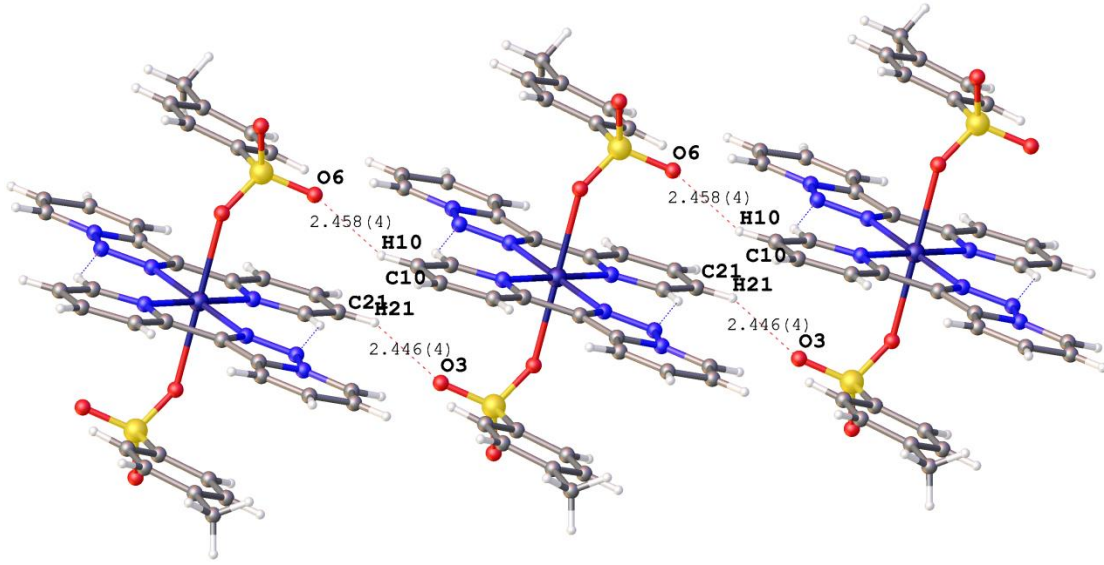
Yapıda $\text{C11-H11}\cdots\text{N7}$ ve $\text{C22-H22}\cdots\text{N3}$ molekül içi $\text{C-H}\cdots\text{N}$ hidrojen bağları görülmektedir (Şekil 5.21). Kristal paketlenme, moleküller arasında meydana gelen $\text{C21-H21}\cdots\text{O3}^i$ ve $\text{C10-H10}\cdots\text{O6}^{ii}$ moleküller arası hidrojen bağları (Şekil 5.22) ile birim hücrenin b ve c eksenleri boyunca devam etmektedir (Şekil 5.23).

Çizelge 5.15. $[\text{Cu}(\text{3-ptp})_2(\text{p-TS})_2]$ kompleksinin hidrojen bağı değerleri

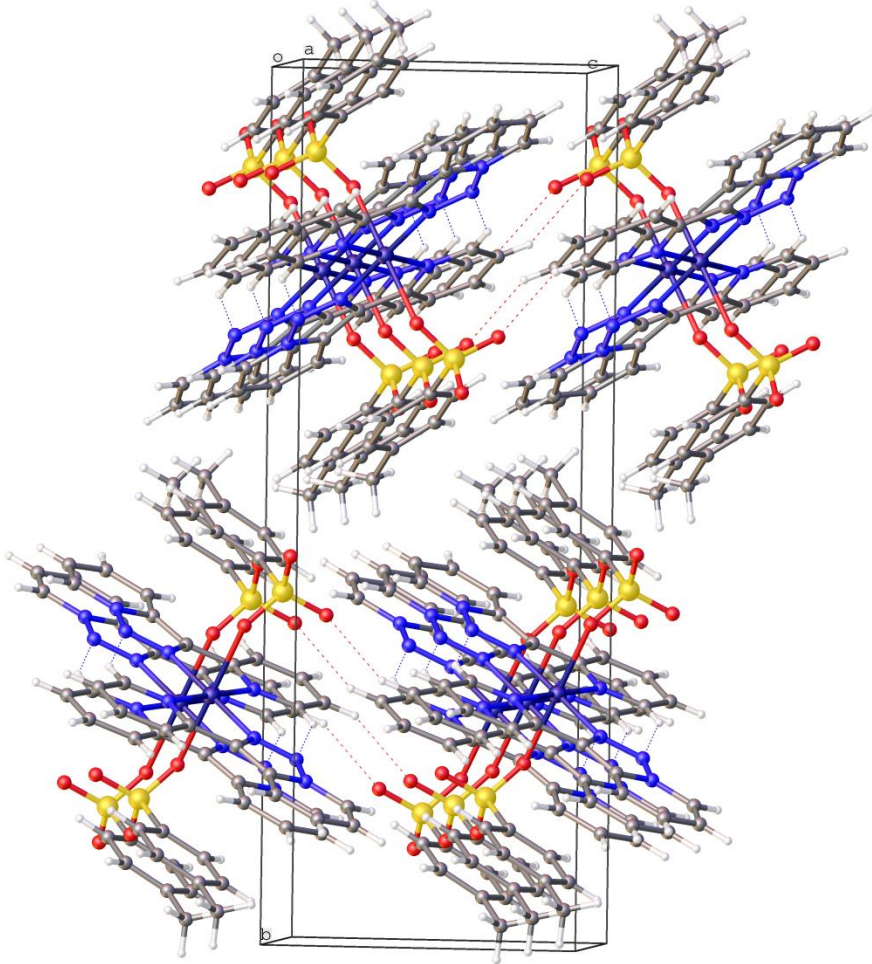
$\text{V-H}\cdots\text{A}$	$\text{V-H} (\text{\AA})$	$\text{H}\cdots\text{A} // \text{Cg} (\text{\AA})$	$\text{V}\cdots\text{A} / \text{Cg} (\text{\AA})$	$\text{V-H}\cdots\text{A} / \text{Cg} (^\circ)$
$\text{C22-H22}\cdots\text{N3}$	0.93	2.35	3.139(1)	142.52
$\text{C11-H11}\cdots\text{N7}$	0.93	2.342	3.134(1)	142.88
$\text{C21-H21}\cdots\text{O3}^i$	0.93	2.446(4)	3.262(4)	146.37
$\text{C10-H10}\cdots\text{O6}^{ii}$	0.93	2.458(4)	3.687(4)	140.22

V= Verici, H= Hidrojen, A= Alıcı

Simetri kodları: (i): $+x, +y, -1+z$ (ii): $+x, +y, 1+z$



Şekil 5.22. [Cu(3-tpy)2(p-TS)2] kompleksinin hidrojen bağı etkileşimleri



Şekil 5.23. [Cu(3-tpy)2(p-TS)2] kompleksinin birim hücre istiflenmesi

Çizelge 5.16. [Cu(3-ptp)₂(p-TS)₂] kompleksine ait kristal verileri

Kimyasal Formül	C ₃₆ H ₃₀ CuN ₈ O ₆ S ₂
Moleküler Ağırlık	798.34
Sıcaklık (K)	293
Dalga Boyu (Å)	0.71073, Mo-K _α
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁
Birim Hücre Parametreleri (Å, °)	
a, b, c (Å)	8.09750(10), 24.1689(4), 8.9547(2)
α, β, γ (°)	90.00, 98.4070(10), 90.00°
V(Å ³)	1733.67(5)
Z	2
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.529
Kristal boyutları (mm)	
θ aralığı (°)	3.37-59.012
h,k,l aralığı	h=-11 → 11, k=-33→33, l=-12→12
Toplam Yansıma Sayısı	19384
Bağımsız Yansıma Sayısı	9002
Goof (S)	1.036
R (I>2σ)	0.0425
wR (I>2σ)	0.1015

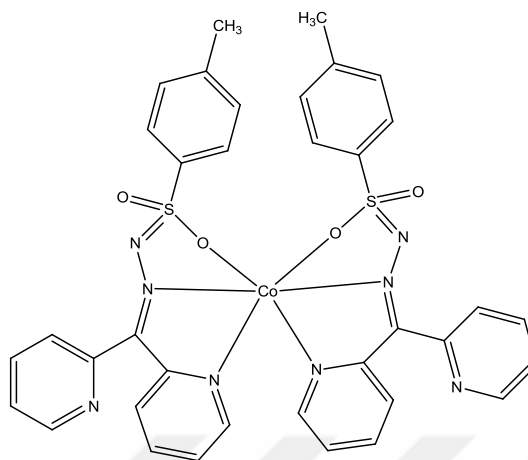
Çizelge 5.17. $[\text{Cu}(\text{3-ptp})_2(\text{p-TS})_2]$ kompleksine ait bağ uzunlukları, bağ açıları

Bağ uzunlukları (Å)			
Cu1-N6	2.022(4)	S2-O6	1.440(4)
Cu1-N2	2.024(4)	S2-O4	1.457(3)
Cu1-N5	2.036(3)	N4-N3	1.350(5)
Cu1-N1	2.040(3)	N4-C5	1.365(5)
Cu1-O4	2.374(4)	N8-N7	1.357(5)
Cu1-O1	2.376(4)	N2-N3	1.319(5)
S1-O3	1.439(4)	N2-C6	1.340(5)
S1-O2	1.441(4)	N6-N7	1.320(5)
S1-O1	1.462(3)	N6-C17	1.337(5)
S2-O5	1.437(4)	S1-C23	1.772(4)
Bağ açıları (°)			
N6-Cu1-N2	179.9(2)	N2-Cu1-N1	80.4(13)
N6-Cu1-N5	80.5(13)	N5-Cu1-N1	179.8(17)
N2-Cu1-N5	99.4(13)	N6-Cu1-O4	90.6(14)
N6-Cu1-N1	99.5(13)	N6-Cu1-N5	80.5(13)
N2-Cu1-N1	80.4(13)	O6-S2-O4	113.2(3)
N5-Cu1-N1	179.8(17)	N7-N8-C12	123.8(4)
N6-Cu1-O4	90.6(14)	S1-O1-Cu1	133.3(2)
N6-Cu1-O1	89.4(15)	S2-O4-Cu1	133.2(2)
N2-Cu1-O1	90.5(14)	N3-N2-C6	111.7(3)
N2-Cu1-N5	99.4(13)	N3-N2-Cu1	134.8(3)
N6-Cu1-N1	99.5(13)	O3-S1-O1	112.5(3)
O4-Cu1-O1	179.8(13)	O2-S1-O1	111.8(2)
O3-S1-O2	113.9(3)	O5-S2-O6	114.0(3)
O5-S2-O4	111.2(2)	N6-Cu1-N2	179.9(2)

5.1.2.6.4. $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin yapısı

$[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin IR spektrumunda (Şekil 5.7), ligantta 3174 cm^{-1} 'de gözlenen N-H gerilme pikinin kaybolması ligantın enolik yapıya dönüştüğünü gösterirken komplekste M-N pikinin gözlenmesi ve C=N gruplarına ait piklerin $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ ve $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ komplekslerinininkine yakın olması nedeniyle ligantın Co^{2+} iyonuna imin ve piridin azotu üzerinden bağlandığını düşündürmektedir. Elementel analiz çalışmalarında M:L oranı $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ kompleksi için 1:2 şeklinde belirlenmiştir. Manyetik moment ölçümleri de kompleksin yüksek spin oktahedral yapıda olduğuna

işaret etmektedir (Zahinos vd., 2008). Bu verilerin $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ kompleksi ile uyum içinde olmasından yola çıkarak $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ kompleksi için önerilen yapı Şekil 5.24’de verilmiştir.



Şekil 5.24. $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ kompleksi için önerilen yapı

5.2. (E)-4-metil-N'-(1-(piridin-2-yl)etiliden)benzensulfonhidrazon (L^2H) Ligantı ve Metal Kompleksleri

5.2.1. (E)-4-metil-N'-(1-(piridin-2-yl)etiliden)benzensulfonhidrazon (L^2H) ligantı

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

5.2.1.1. Elementel Analiz

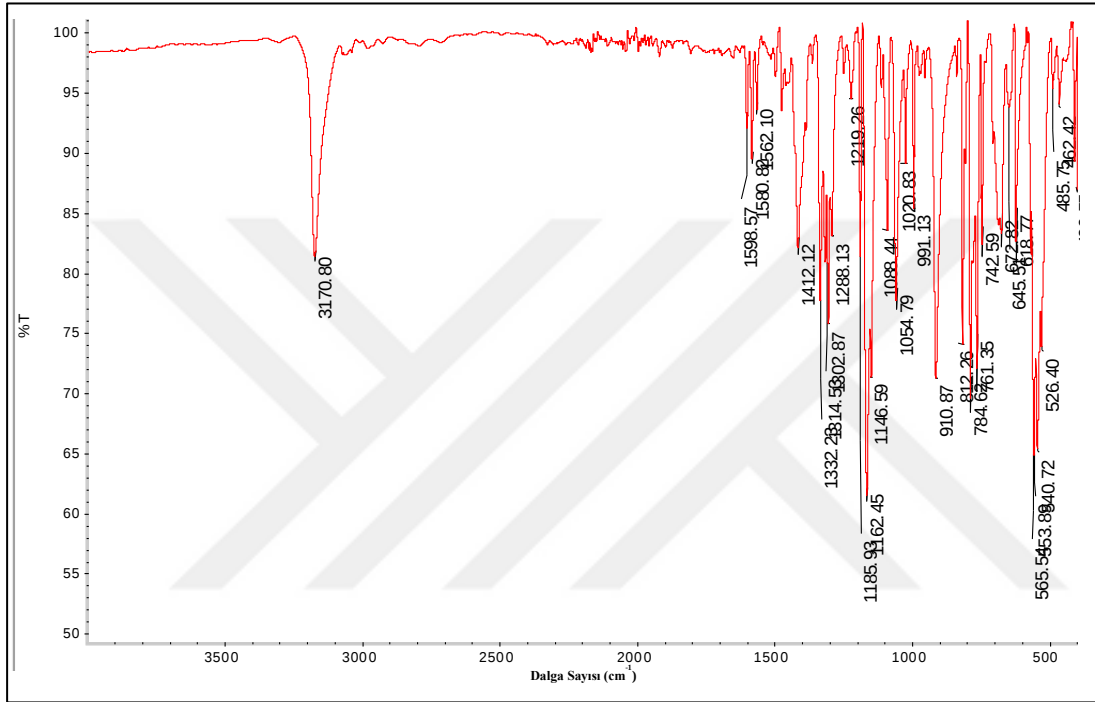
(E)-4-metil-N'-(1-(piridin-2-yl)etiliden)benzensulfonhidrazon (L^2H) ligantının teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları, kapalı formülü, molekül ağırlığı, erime noktası, renk ve verimi Çizelge 5.18’ de verilmiştir. Ligantın teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları uyum içindedir.

Çizelge 5.18. L^2H ligantının teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları, kapalı formülü, molekül ağırlığı, erime noktası, rengi ve verimi

L^2H Ligantı	M_A (g/mol)	E.N. (°C)	Renk % Verim	Teorik/Deneysel (%)			
				C	H	N	S
$(\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S})$	289	125	Beyaz 78	58.13	5.19	14.53	11.07
				60.35	5.43	14.87	11.53

5.2.1.2. IR çalışması

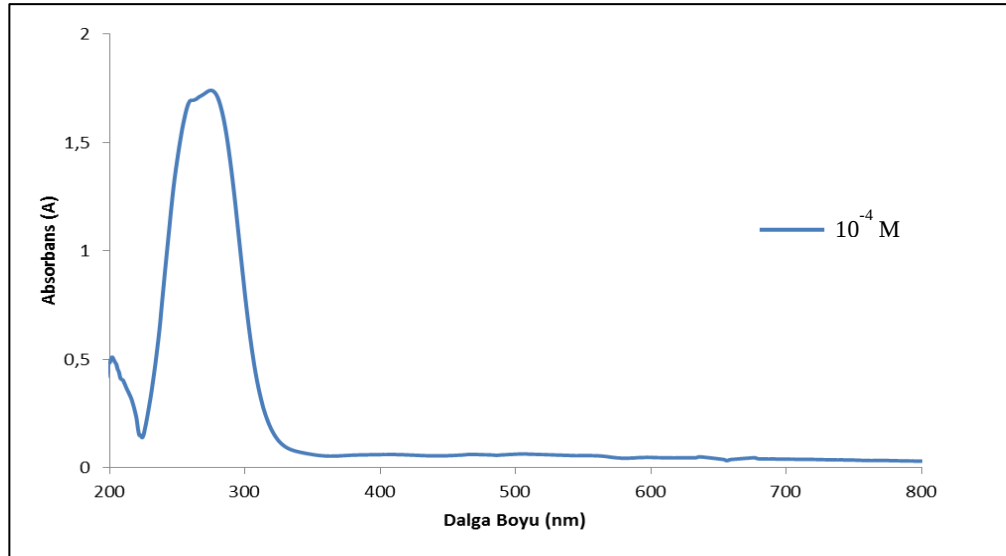
L²H ligantının IR spektrumunda (Şekil 5.25), N-H gerilme titreşimi 3170 cm⁻¹ ve aromatik C-H grubuna ait piklerde 3055 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir. C=N (azometin) 1598 cm⁻¹'de ve C=N_(piridin) gerilme titreşimlerine ait pik de 1580 cm⁻¹'de belirlendi. 1332 ve 1162 cm⁻¹'de gözlenen pikler sırasıyla SO₂ grubuna ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine ve 672 cm⁻¹'deki pik ise NH düzleimi eğilmesine aittir.



Şekil 5.25. L²H ligantının IR spektrumu

5.2.1.3. UV-Vis. çalışması

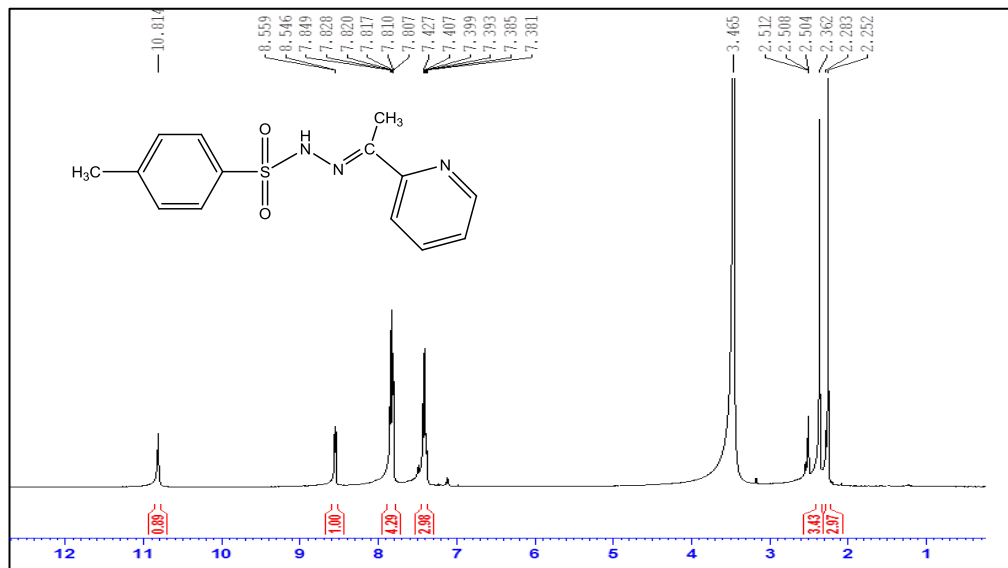
L²H ligantının Şekil 5.26'daki UV-Vis. spektrumu incelendiğinde 264 nm'de ($\epsilon=16992 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (C=N) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 275 nm'de ($\epsilon=17402 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (SO₂) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler görülmektedir. C=N ve SO₂ gruplarına ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise 275 nm' de ki geniş $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin altında kaldığı için gözlenmemiştir (Wang vd., 2014).



Şekil 5.26. L²H ligantının UV-Vis. spektrumu

5.2.1.4. ¹H-NMR çalışması

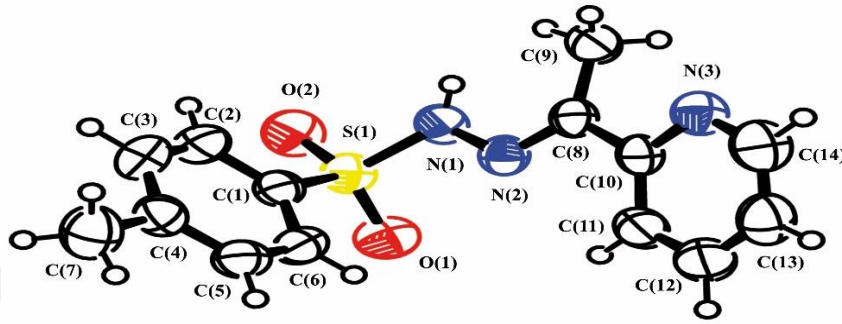
L²H ligantının Şekil 5.27’de verilen ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, 10.814 ppm’de NH, 2.25 ppm’de CH (Tos-CH₃) protonları, 2.51 ppm’de CH (C-CH₃), 8.55 ppm’de piridin halka protonları, 7.39 ppm ve 7.82 ppm’de tosil halkasının protonlarının rezonansa geldiği görülmektedir. L²H ligantının ¹H-NMR spektrumundan elde edilen kimyasal kayma değerleri literatürde verilen ¹H-NMR değerleri ile uyumludur (Nawar vd.,1999; Albrecht vd.,2010).



Şekil 5.27. L²H ligantının ¹H-NMR spektrumu

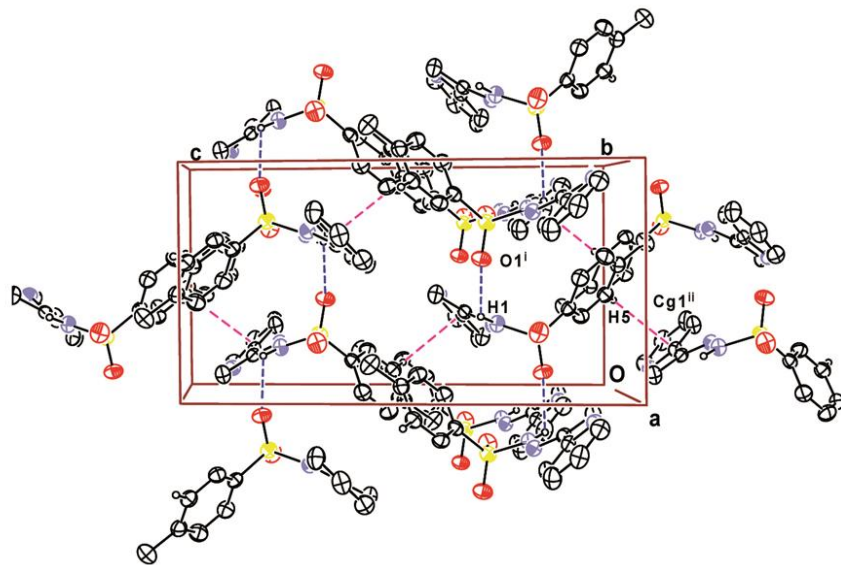
5.2.1.5.X-Işınları tek kristal yapı analizi

L²H ligantının molekül yapısı Şekil 5.28’de ve birim hücre yapısı Şekil 5.29’da gösterilmiştir. Ligant ile ilgili kristal verileri Çizelge 5.19’da, seçilmiş hidrojen bağı değerleri Çizelge 5.20’de ve geometrik parametreleri ve dihedral açıları Çizelge 5.21’de verilmiştir.



Şekil 5.28. L²H ligantının Ortep3 görüntüsü

Şekil 5.29’ de moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri görülmektedir. N1 atomu (simetri kodu: x,y,z) ile O1 atomu (simetri kodu: -x, 1/2+y, 1/2+z) arasında N-H···O hidrojen bağı meydana gelmektedir. Bunun yanında kristal yapı moleküller arası C-H··· π etkileşimleri ile de kararlılık kazanmaktadır. Fenil halkasında bulunan C5 atomuna bağlı H5 atomu (simetri kodu: x,y,z) ile Cg(1) arasında C-H··· π etkileşimi oluşmaktadır. Bu etkileşimler ile kristal paketlenme b ve c eksenleri boyunca devam etmektedir.



Şekil 5.29. L²H ligantının birim hücre istiflenmesi ve hidrojen bağı etkileşimleri

Çizelge 5.19. L²H ligantına ait kristal verileri

Kimyasal Formül	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₂ S
Moleküler Ağırlık	289.92
Sıcaklık (K)	293
Dalga Boyu (Å)	0.71073, Mo-K _α
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
Birim Hücre Parametreleri (Å, °)	
a, b, c (Å)	10.4803(7) 8.5438(6) 16.4221(11)
α, β, γ (°)	90.00 , 102.389(5), 90.00
V(Å ³)	1436.22(17)
Z	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.3407
Kristal boyutları (mm)	
θ aralığı (°)	3.98-55.2
h,k,l aralığı	h=-13→13, k=-11→11, l=-21→19
Toplam Yansıma Sayısı	8786
Bağımsız Yansıma Sayısı	3279
Goof (S)	0.96
R (I>2σ)	0.102
wR (I>2σ)	0.289

Çizelge 5.20. L²H ligantına ait seçilmiş hidrojen bağı ve C-H...π etkileşim değerleri

V-H...A	V-H (Å)	H...A// Cg (Å)	V...A/ Cg (Å)	V-H...A /Cg(°)
N(1)-H(1)...O(1) ⁱ	0.86	2.44	3.014(2)	125
C5-H5...Cg1 ⁱⁱ	0.93	2.90	3.584(2)	131

V= Verici, H= Hidrojen, A= Alıcı
Simetri kodları: (i) -x, ½+y, -z+1/2; (ii) x, -y+1/2, z+1/2,
Cg(1): N3-C10-C11-C12-C13-C14halka merkezi

Çizelge 5.21. L²H ligantına ait bağ uzunlukları, bağ açıları

Bağ uzunlukları (Å)			
S1-O2	1.414(4)	C1-C2	1.389(7)
S1-N1	1.651(4)	N3-C14	1.339(7)
S1-O1	1.431(4)	C10-C8	1.496(6)
S1-C1	1.753(4)	C8-C9	1.487(6)
N2-N1	1.391(5)	C10-N3	1.337(5)
N2-C8	1.277(5)		
Bağ açıları (°)			
N1-S1-O2	104.8(2)	C2-C1-S1	119.6(3)
O1-S1-O2	119.5(2)	C2-C1-C6	120.4(4)
O1-S1-N1	107.1(2)	C14-N3-C10	116.4(4)
C8-N2-N1	116.9(3)	C11-C10-N3	122.5(4)
N2-N1-S1	112.2(3)	C13-C14-N3	124.9(5)
C10-C8-N2	114.2(3)	N3-C10-C8	115.5(3)
C9-C8-N2	126.3(4)	C6-C1-S1	119.9(3)
Dihedral açılar (°)			
O1-S1-N1-N2	-54.86	N1-N2-C8-C9	-0.1
O1-S1-C1-C2	-153.35	N2-C8-C10-N3	-164.48
O1-S1-C1-C6	26.1	N1-S1-C1-C2	91.18

5.2.2. (L²H) ligantının metal kompleksleri

L²H ligantının Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Pt(IV) komplekslerinin yapıları, elementel analiz, IR, UV-Vis. spektral verileri, termik analiz, manyetik moment ve X-ışınları tek kristal yapı analizi yardımı ile aydınlatıldı.

5.2.2.1. Elementel analiz

[Fe(L²)₂], [Co(L²)₂], [Ni(L²)₂], [Cu(L²)₂], [Zn(L²)₂] ve [Pt(L²)₁Cl] komplekslerine ait teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları, kapalı formülleri, molekül ağırlıkları, bozunma noktaları, renk ve verimleri Çizelge 5.22' de verilmiştir. Komplekslerin deneysel ve teorik elementel analiz verilerinin birbiri ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.22. $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{L}^2)_1\text{Cl}]$ komplekslerine ait teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları, kapalı formülleri, molekül ağırlıkları, bozunma noktaları, renk ve verimleri

Bileşik	M_A (g/mol)	Renk % Verim	B. N. (°C)	Hesaplanan /Deneysel (%)			
				C	H	N	S
$[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$	631.8	Kiremit rengi 58	180-190	56.77	3.94	14.71	8.41
				55.98	3.91	13.65	7.77
$[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$	634.9	Kahverengi 79	275-280	52.91	4.40	13.22	10.07
				51.46	4.30	12.55	10.34
$[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$	634.7	Sarı 76	>280	52.93	4.41	13.23	10.08
				53.27	4.45	13.02	10.71
$[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$	639.5	Kahverengi 69	215	52.53	4.37	13.13	10.01
				53.17	4.43	12.99	10.55
$[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$	641.7	Açık sarı 65	220-225	52.38	4,36	13,09	9,97
				51.46	4.75	14.08	10.44
$[\text{Pt}(\text{L}^2)\text{Cl}]$	518.5	Sarı 45	-	34.78	2.89	8.69	6.62
				32.87	2.73	7.59	6.06

5.2.2.2. Manyetik duyarlılık çalışmaları

Çizelge 5.23 incelendiğinde $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$, ve $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$ komplekslerinin deneysel ve teorik manyetik momentlerinin uyumlu olduğu görülmektedir. $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksleri paramanyetik ve $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$ kompleksi de beklenildiği gibi diamanyetiktir. $[(\text{L}^2)_1\text{PtCl}]$ kompleksinin manyetik duyarlılık çalışması yeterli miktarda madde olmadığı için yapılamamıştır.

Çizelge 5.23. $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ ve $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$ komplekslerinin manyetik moment değerleri

Kompleksler	d^x	Teorik μ_s (BM)	Deneysel μ (BM)	n
$[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$	d^6	4.89	4.51	4
$[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$	d^7	3.87	4.06	3
$[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$	d^8	2.82	2.73	2
$[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$	d^9	1.73	1.92	1
$[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$	d^{10}	0	0.23	0

5.2.2.3. IR çalışması

L^2H ligantının ve $[Fe(L^2)_2]$, $[Co(L^2)_2]$, $[Ni(L^2)_2]$, $[Cu(L^2)_2]$, $[Zn(L^2)_2]$ ve $[Pt(L^2)_1Cl]$ komplekslerinin karakteristik IR titreşim değerleri Çizelge 5.24’de, IR spektrumları da sırasıyla Şekil 5.30, Şekil 5.31, Şekil 5.33, Şekil 5.33, Şekil 5.34 ve Şekil 5.35’de, verilmiştir.

Çizelge 5.24. $[Fe(L^2)_2]$, $[Co(L^2)_2]$, $[Ni(L^2)_2]$, $[Cu(L^2)_2]$, $[Zn(L^2)_2]$ ve $[Pt(L^2)_1Cl]$ komplekslerinin IR değerleri

Bileşik	N-H	Ar C-H	C=N _(azometin+piridin)	SO ₂ (Asim.) SO ₂ (Sim.)	M-O	M-N
L^2H	3170	3055	1598 1580	1332 1162		
$[Fe(L^2)_2]$	-	3058	1590	1263 1148	591	541
$[Co(L^2)_2]$	-	3060	1591	1262 1152	593	542
$[Ni(L^2)_2]$	-	3066	1592	1261 1157	595	540
$[Cu(L^2)_2]$	-	3063	1589	1265 1164	594	539
$[Zn(L^2)_2]$	-	3063	1590	1263 1157	593	539
$[Pt(L^2)_1Cl]$	-	3064	1593	1229 1169	571	466

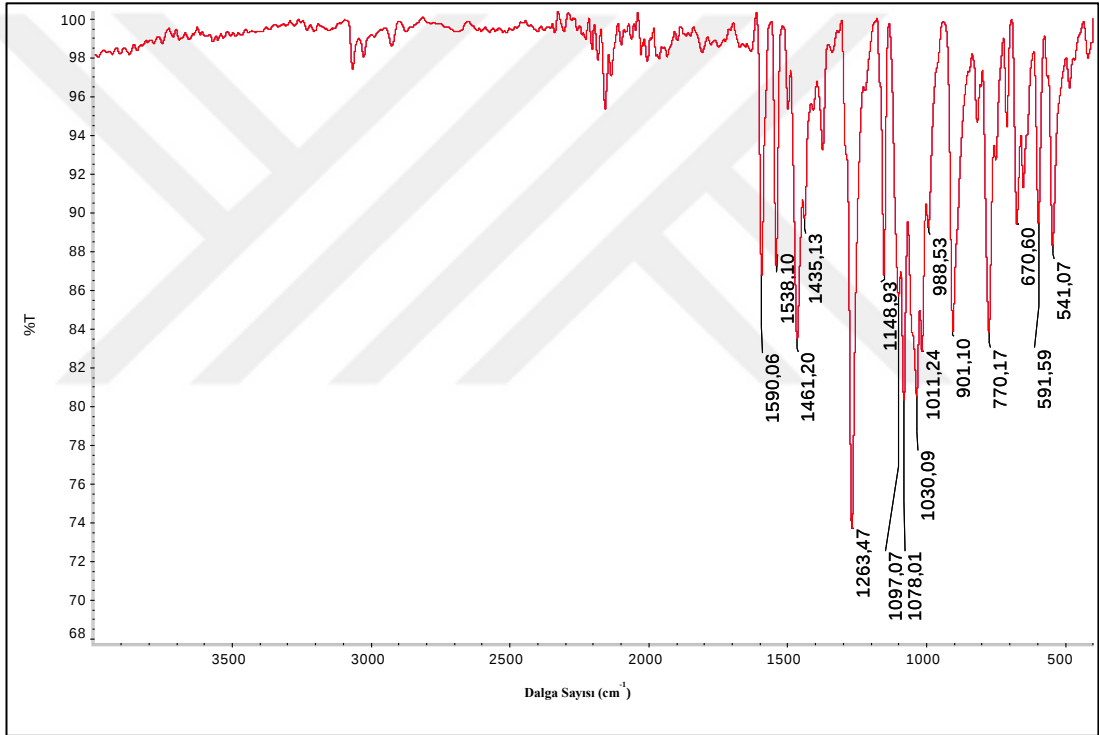
L^2H ligantının IR spektrumunda (Şekil 5.24) 3170 cm^{-1} ’de gözlenen N-H gerilme pikinin kompleksleşme sonucunda kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durum N-H protonunun ayrılarak L^2H ligantının enolik yapıya dönüştüğünü göstermektedir.

C=N_(azometin) ve C=N_(piridin) gerilme titreşimleri üst üste çakışarak, $[Fe(L^2)_2]$, $[Co(L^2)_2]$, $[Ni(L^2)_2]$, $[Cu(L^2)_2]$, $[Zn(L^2)_2]$ ve $[Pt(L^2)_1Cl]$ kompleks spektrumlarında sırasıyla 1590 cm^{-1} , 1591 cm^{-1} , 1592 cm^{-1} , 1589 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} ve 1593 cm^{-1} ’de ortaya çıkmıştır.

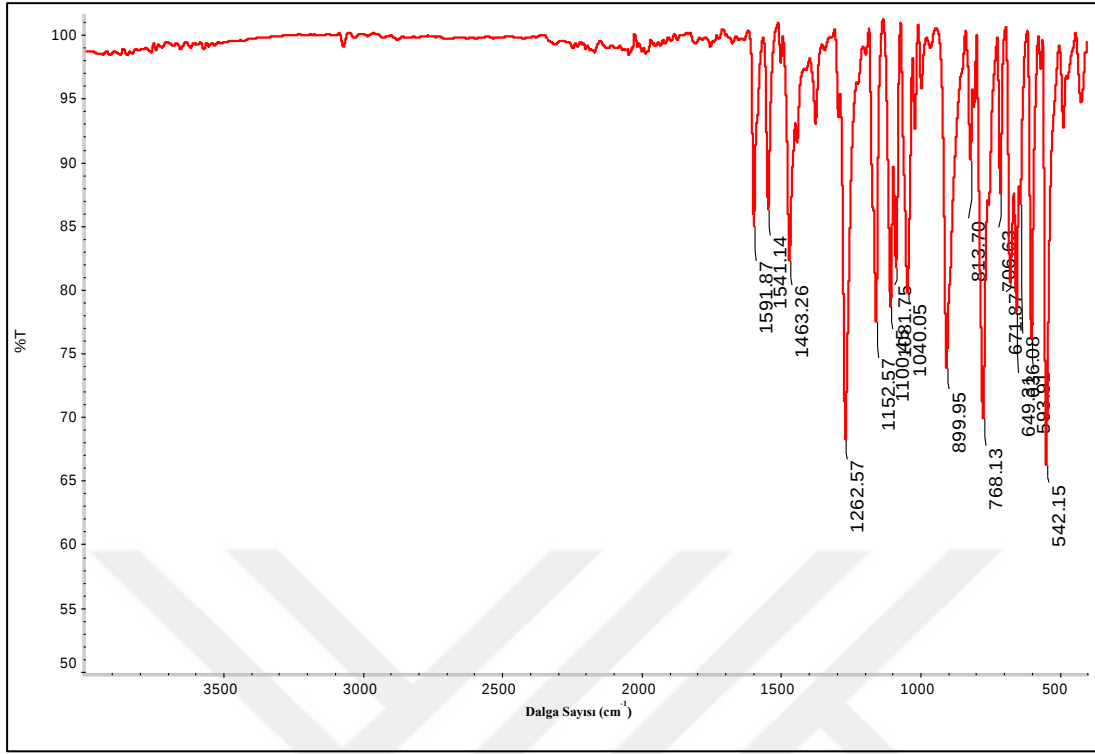
Ligantın enolik yapıya dönüşerek metallere sülfonil O atomu üzerinden koordine olmasıyla L^2H ligantının IR spektrumunda 1332 cm^{-1} ’de gözlenen SO₂ asimetrik gerilme titreşimleri $[Fe(L^2)_2]$, $[Co(L^2)_2]$, $[Ni(L^2)_2]$, $[Cu(L^2)_2]$, $[Zn(L^2)_2]$ ve

[Pt(L²)₁Cl] komplekslerinde sırasıyla 1263 cm⁻¹, 1262 cm⁻¹, 1261 cm⁻¹, 1265 cm⁻¹, 1263 cm⁻¹, 1229 cm⁻¹ ve 1162 cm⁻¹'de gözlenen simetrik gerilme titreşimleri [Fe(L²)₂], [Co(L²)₂], [Ni(L²)₂], [Cu(L²)₂], [Zn(L²)₂] ve [Pt(L²)₁Cl] komplekslerinde sırasıyla 1145 cm⁻¹, 1152 cm⁻¹, 1157 cm⁻¹, 1164 cm⁻¹, 1157 cm⁻¹, 1169 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bu değerler literatür ile uyumludur (Wang vd., 2014).

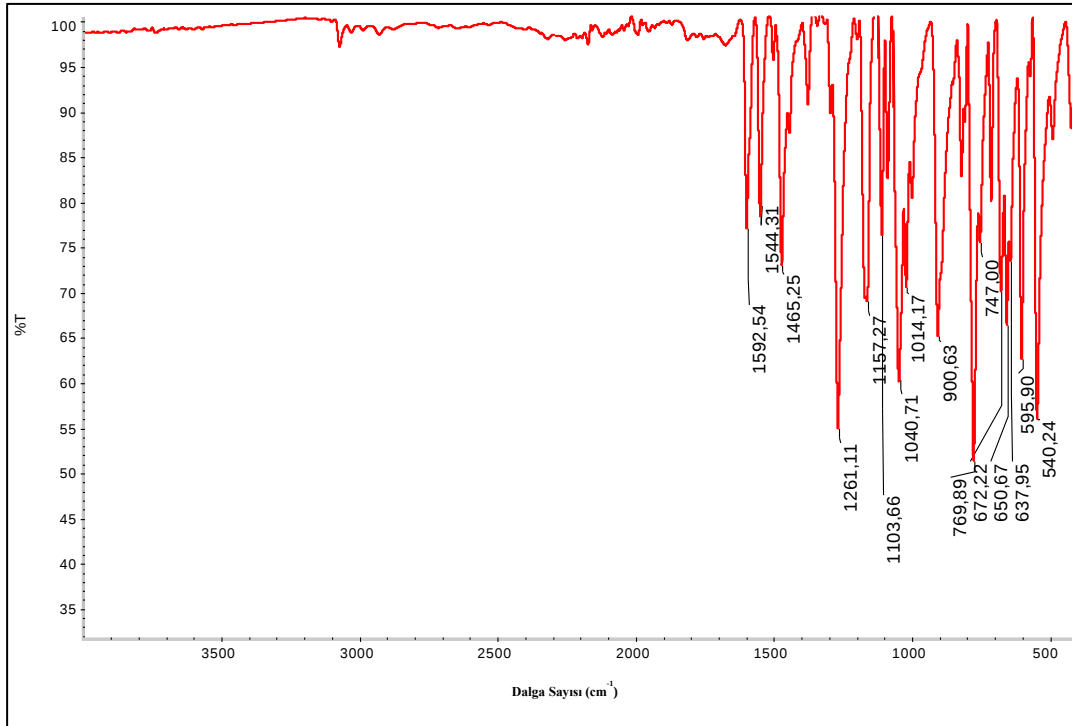
[Fe(L²)₂], [Co(L²)₂], [Ni(L²)₂], [Cu(L²)₂], [Zn(L²)₂] ve [Pt(L²)₁Cl] komplekslerinin IR spektrumlarında M-O bağına ait pikler sırasıyla 591 cm⁻¹, 593 cm⁻¹, 595 cm⁻¹, 594 cm⁻¹, 593 cm⁻¹ ve 571 cm⁻¹'de gözlenirken M-N bağına ait pikler ise sırasıyla 541 cm⁻¹, 542 cm⁻¹, 540 cm⁻¹, 539 cm⁻¹, 539 cm⁻¹ ve 466 cm⁻¹'de görülmüştür (Yusnita vd., 2009; Zülfikaroğlu, 2009).



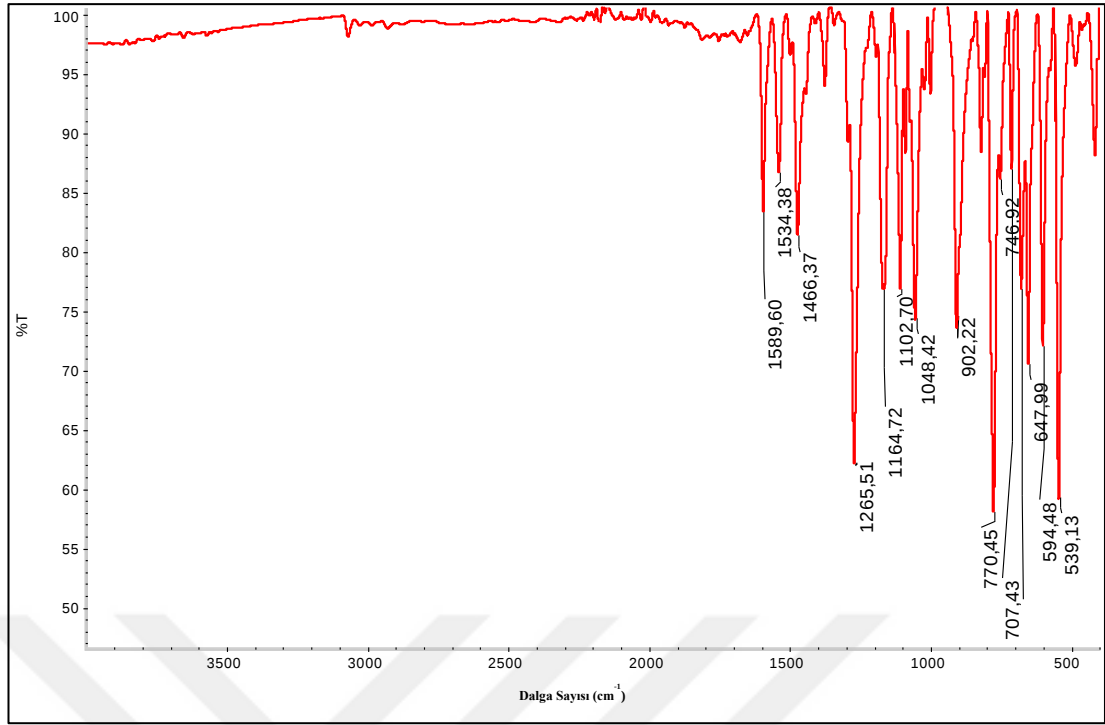
Şekil 5.30. [Fe(L²)₂] kompleksinin IR spektrumu



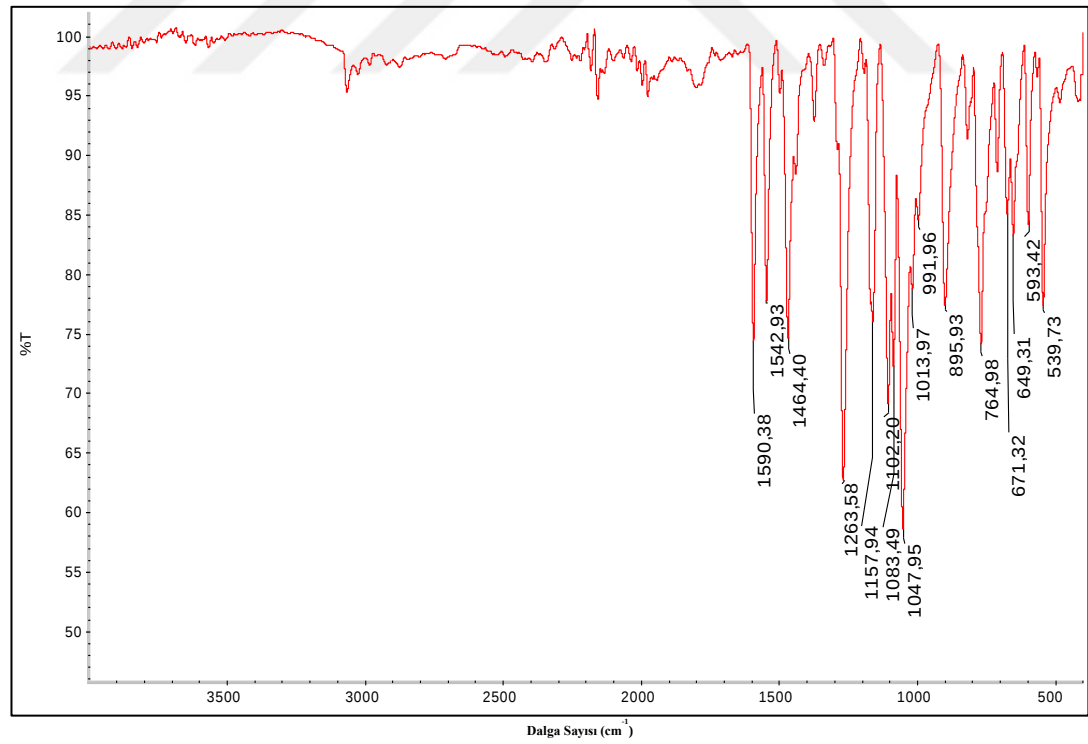
Şekil 5.31. $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin IR spektrumu



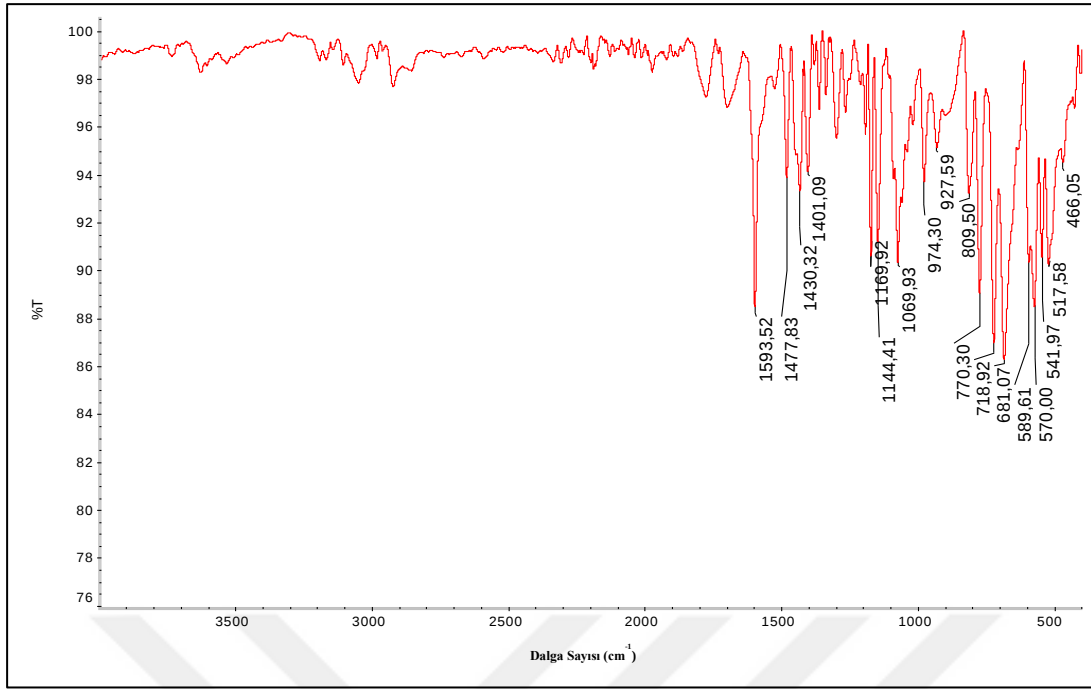
Şekil 5.32. $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 5.33. $[Cu(L^2)_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 5.34. $[Zn(L^2)_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 5.35. [Pt(L²)₁Cl] kompleksinin IR spektrumu

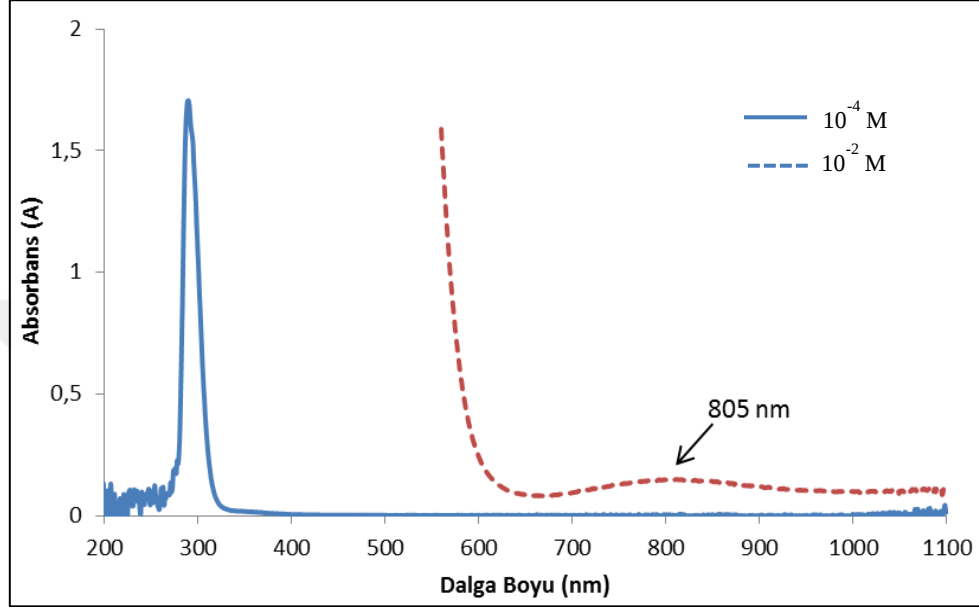
5.2.2.4. UV-Vis. çalışması

[Fe(L²)₂] kompleksinin UV-Vis. spektrumuna bakıldığında (Şekil 5.36); 289 nm ($\epsilon=17040 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 293 nm'de ($\epsilon=15870 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ligant içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler görülmektedir. Komplekse ait $n \rightarrow \pi^*$ ve yük aktarım geçişleri $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin altında kaldığı için gözlenmezken oktahedral yapıda olduğu düşünülen kompleks için beklenen tek $d \rightarrow d$ geçişi (${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$) 805 nm'de ($\epsilon=15 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenmiştir.

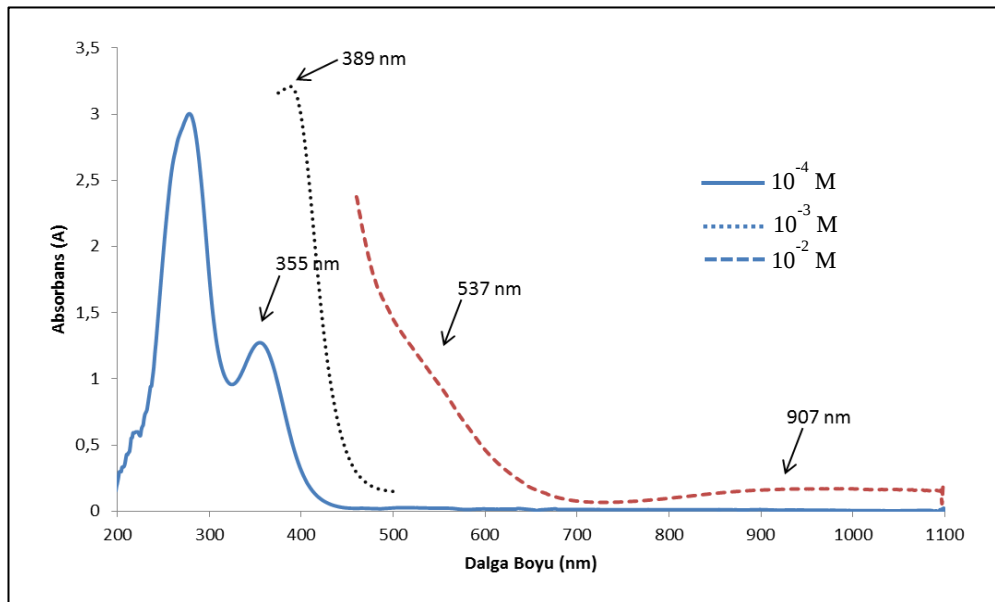
[Co(L²)₂] kompleksinin UV-Vis. spektrumunda (Şekil 5.37) ligant içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 268 nm ve 278 nm ve 355 nm'de ($\epsilon=12735 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ortaya çıkmıştır. Yük aktarım geçişi 389 nm'de ($\epsilon=3208 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenirken komplekse ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin yük aktarım geçişinin altında kaldığı düşünülmektedir. Oktahedral geometriye sahip olan kompleksin spektrumunda beklenen üç $d \rightarrow d$ geçişinden (${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$) iki tanesi 537 nm ($\epsilon=107 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 907 nm'de ($\epsilon=16 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) görülmektedir. Diğer $d \rightarrow d$ geçişinin ise IR bölgede olduğu için gözlenememiştir (Tunalı & Özkar, 1993).

[Ni(L²)₂] kompleksinin UV-Vis. spektrumu (Şekil 5.38) incelendiğinde; ligant içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 266 nm ($\epsilon=22481 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 284 nm ($\epsilon=23095 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 358 nm'de ($\epsilon=28122 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenirken komplekse ait yük aktarım

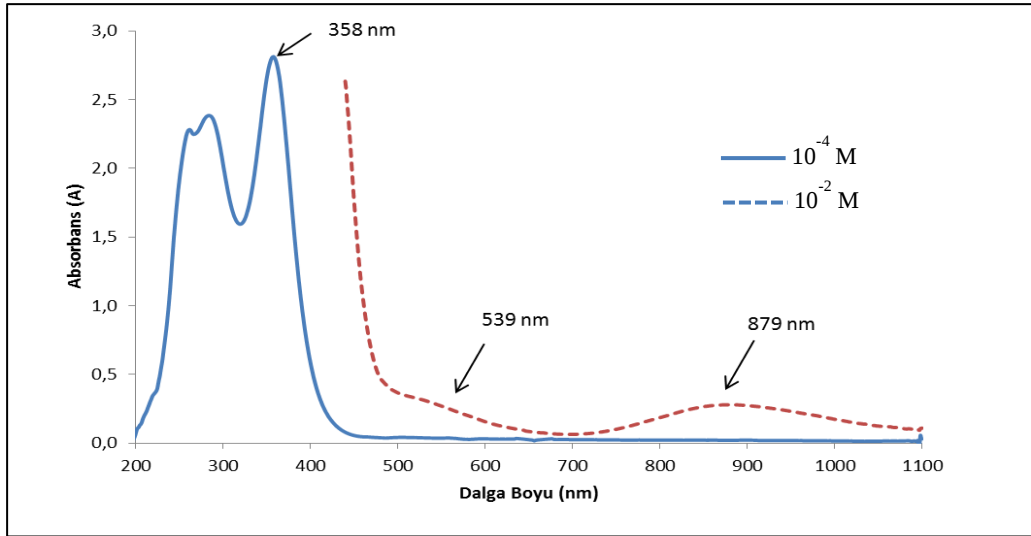
geçişinin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin altında kaldığı için gözlenmemiştir. Oktahedral geometride bulunan kompleks için üç $d \rightarrow d$ geçişi beklenmektedir. Beklenen bu geçişlerden ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ 539 nm'de ($\epsilon=29 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ise 879 nm'de ($\epsilon=27 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) görülmektedir. Yüksek enerjili ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ geçişin yük aktarım geçişinin altında kaldığı düşünülmektedir.



Şekil 5.36. $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

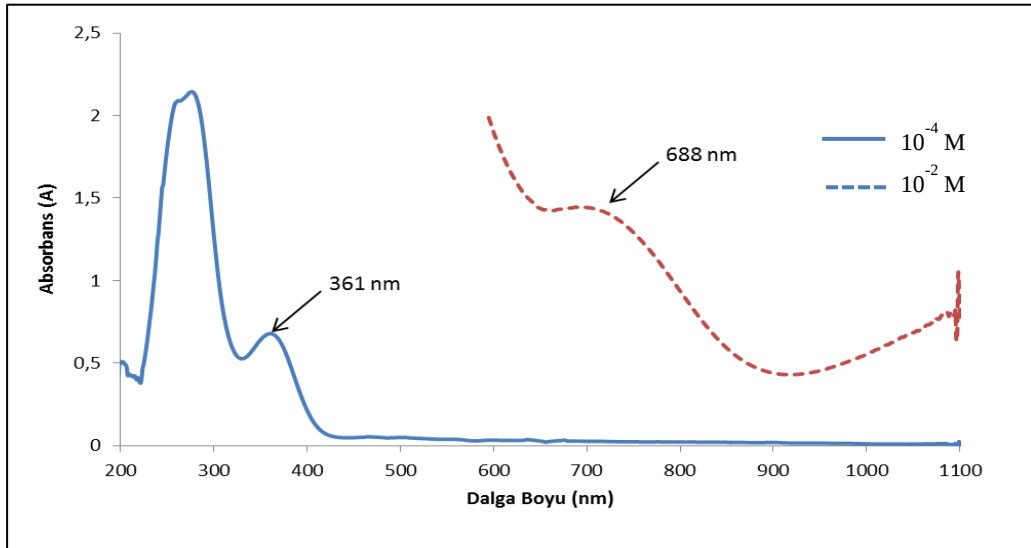


Şekil 5.37. $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu



Şekil 5.38. $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

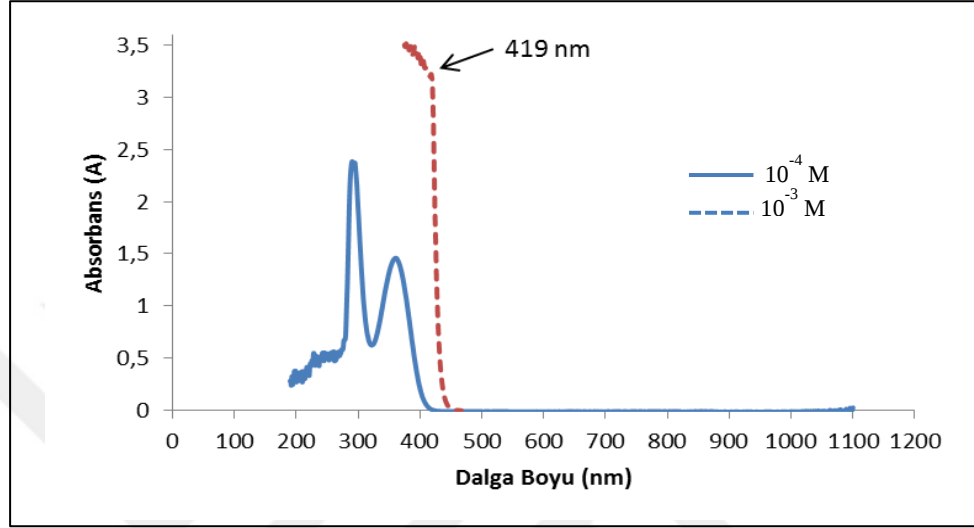
$[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin Şekil 5.39'daki UV-Vis. spektrumuna bakıldığında ligant içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 268 nm ($\epsilon=21032 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 278 nm'de ($\epsilon=21420 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenmiştir. Yük aktarım geçişine ait pik 361 nm'de ($\epsilon=6788 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ortaya çıkarken $n \rightarrow \pi^*$ geçişi yük aktarım geçişinin altında kalmıştır. Oktahedral geometrideki komplekse ait tek $d \rightarrow d$ geçişi (${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$) ise 688 nm'de ($\epsilon=144 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ortaya çıkmıştır.



Şekil 5.39. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

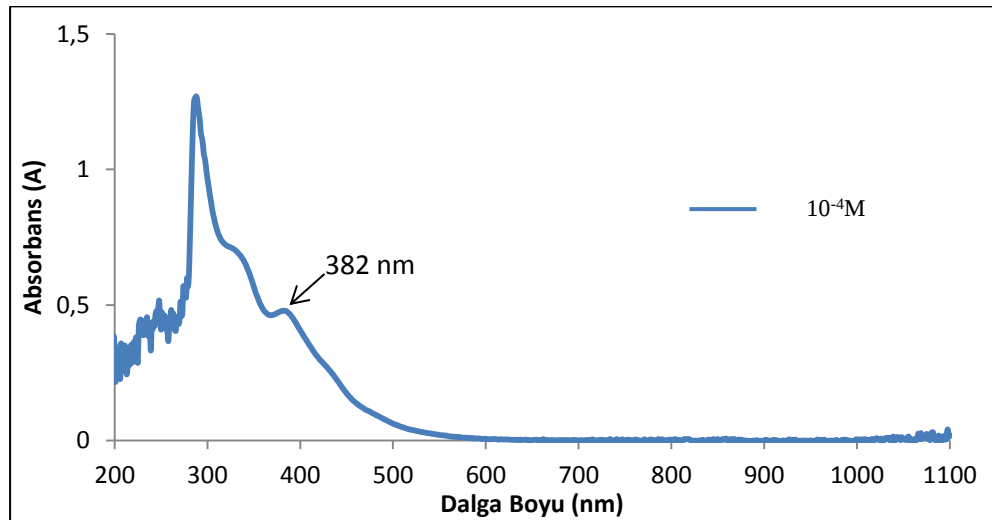
$[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu (Şekil 5.40) incelendiğinde; ligant içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler 291 nm ($\epsilon=23830 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 295 nm ($\epsilon=23720 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 360 nm'de ($\epsilon=14600 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenirken yük

aktarım geçişi 419 nm’de ($\epsilon=3196 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ortaya çıkmıştır. $n\rightarrow\pi^*$ geçişinin yük aktarım geçişinin altında kaldığından görülmemektedir. Zn^{+2} iyonunda tüm d orbitalleri dolu olduğu için $d\rightarrow d$ geçişine ait pik gözlenmemiştir. $d\rightarrow d$ geçişlerinin olmadığı $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin açık sarı renkli gözlenmesinin nedeni 360 nm’de ortaya çıkan yük aktarım geçişidir.



şekil 5.40. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

$[\text{Pt}(\text{L}^2)_1\text{Cl}]$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu (şekil 5.41) incelendiğinde; serbest ligantta 264 ve 275 nm’de gözlenen $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişleri sırasıyla 288 nm ve 320 nm’de gözlenmiştir. Kompleksin yük aktarım geçişi 382 nm’de ($\epsilon=4790 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenirken $n\rightarrow\pi^*$ geçişi ise bu geçişin altında kaldığından gözlenmemiştir.

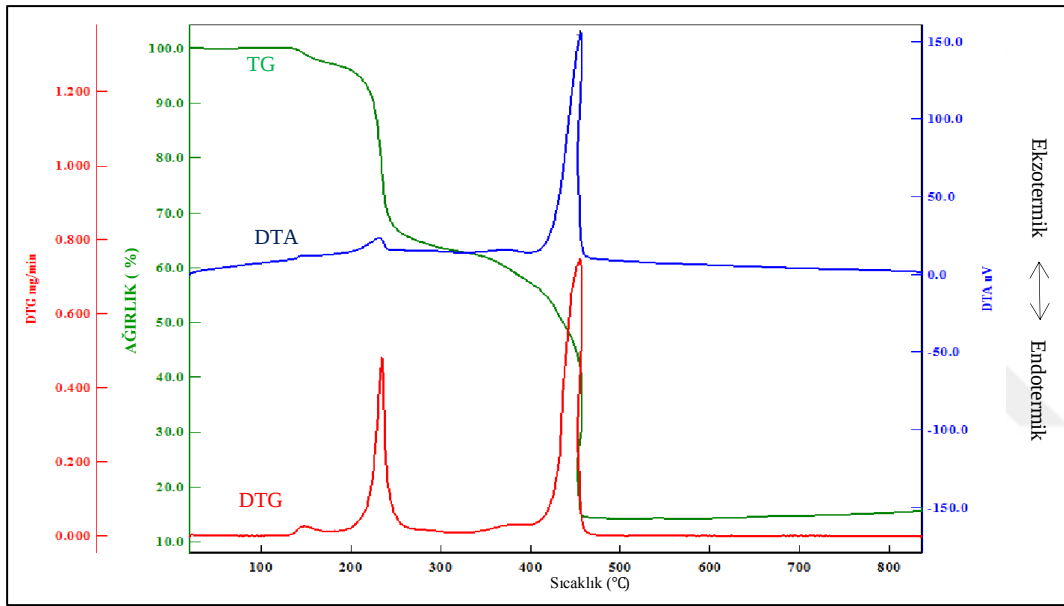


şekil 5.41. $[\text{Pt}(\text{L}^2)_1\text{Cl}]$ kompleksinin UV-Vis. spektrumu

5.2.2.5. Termik analiz çalışması

[Fe(L²)₂], [Co(L²)₂], [Ni(L²)₂], [Cu(L²)₂] ve [Zn(L²)₂] komplekslerinin termik analiz eğrileri sırasıyla Şekil 5.42, Şekil 5.43, Şekil 5.44, Şekil 5.45 ve Şekil 5.46’da verilmiştir.

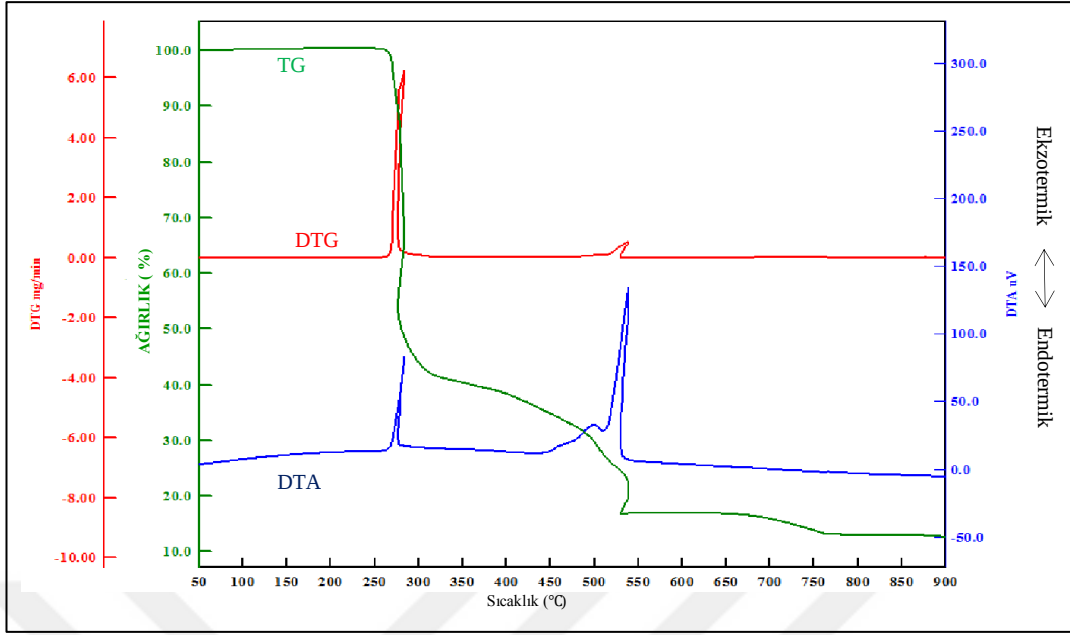
Şekil 5.42’deki termik analiz eğrilerinden [Fe(L²)₂] kompleksinin üç basamakta bozunduğu gözlenmiştir. Birinci basamakta kompleks 133-179 °C aralığında bozunmaya başlamaktadır. İkinci basamak 180-307 °C ve üçüncü basamak 402-472 °C aralıklarında kaydedilmiştir. Bozunma sonucu % 85.8 (teorik % 88.6) kütle kaybı gerçekleşirken geriye % 14.2 (teorik % 11.4) FeO kalmıştır.



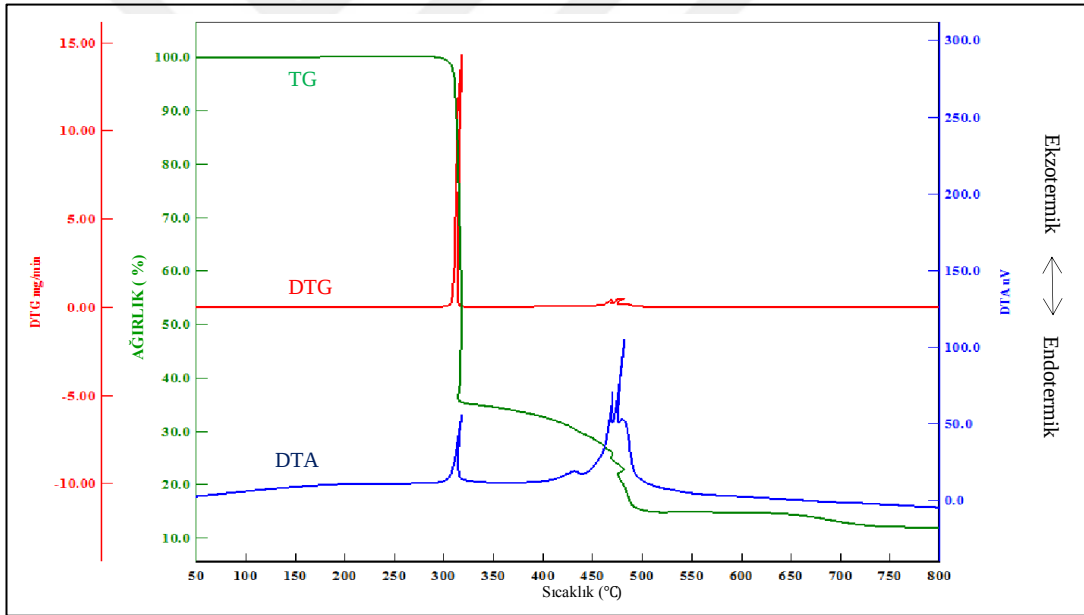
Şekil 5.42. [Fe(L²)₂] kompleksinin termik analiz eğrileri

[Co(L²)₂] kompleksinin Şekil 5.43’deki termik analiz eğrileri incelendiğinde kompleksin iki basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci basamakta, kompleksin 281 °C’de bozunmaya başlamasıyla % 57.3’lük bir kütle kaybı meydana gelmektedir. İkinci basamakta ise 285-541 °C’de kompleksin kalan kısmının bozunduğu belirlenmiştir. Kalan % 13’lük kısmın teorik %11.7 olarak belirlenen CoO olduğu düşünülmektedir.

[Ni(L²)₂] kompleksinin termik analiz eğrileri Şekil 5.44’de verilmiştir. DTG_{max} 317 °C ve 416-507 °C’de gerçekleşen termik bozunmalar sonucu kompleksin toplam % 87.7’sinin (teorik % 88.3) termik bozunmaya uğradığı ve geriye % 12.3’lük kütleyle sahip (teorik % 11.7) NiO kaldığı belirlenmiştir.

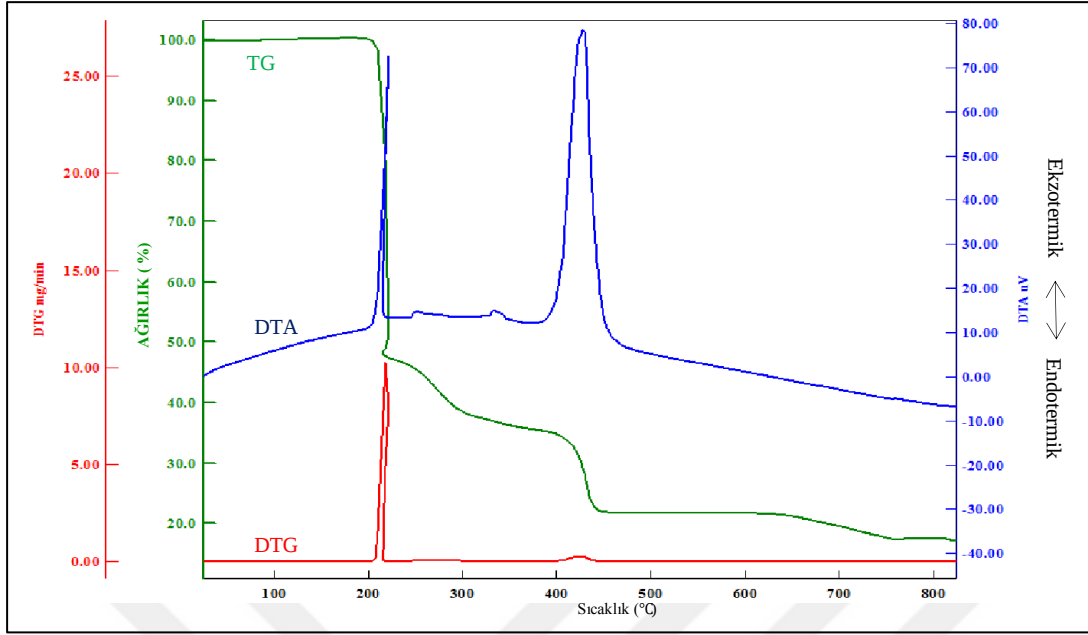


Şekil 5.43. $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri



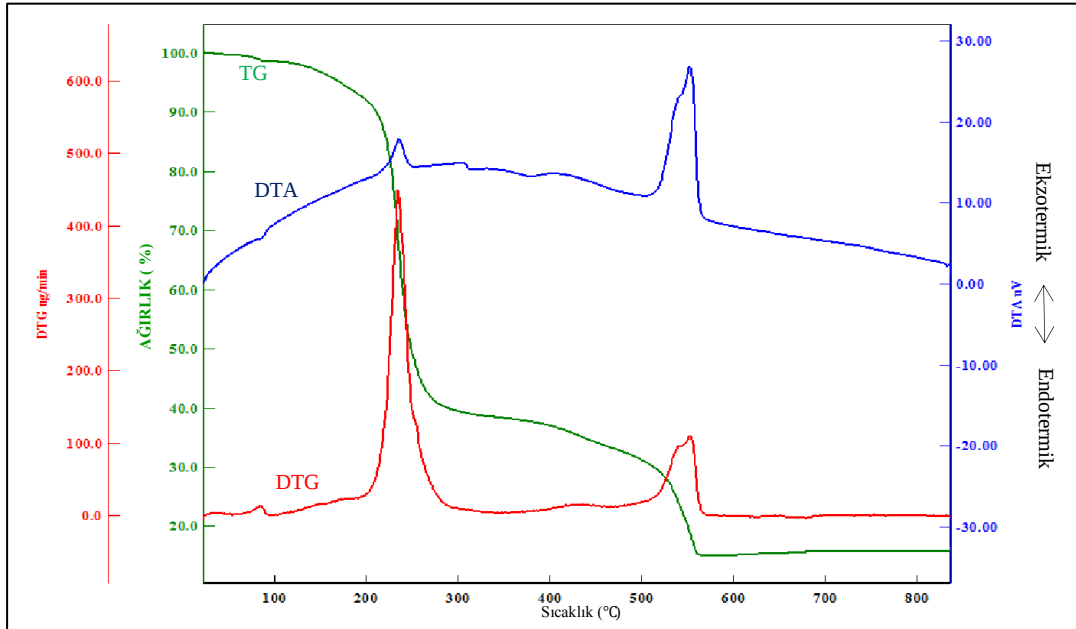
Şekil 5.44. $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri

$[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin 190 °C'ye kadar kararlı olduğu, daha sonra ise 2 ana basamakta bozunduğu, bozunma basamaklarının 195-228 °C ve 371-467 °C aralıklarında olduğu belirlendi (Şekil 5.45). Bozunma sonucunda toplam % 82.9 kütle kaybı gözlenirken geriye kalan % 17.1'lik kısım (teorik % 12.4) ise CuO 'tır.



Şekil 5.45. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri

$[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrilerinde (Şekil 5.46) 86 °C’de gözlenen endotermik pik kompleksin nem kapmış olabileceğini düşündürmektedir. Kompleks iki ana basamakta bozunmaktadır. Bozunma DTG_{max} 234 °C ve 482-575 °C aralıklarında gerçekleşmektedir. Toplamda kompleksin kütlece % 84.8’i (teorik % 87.4) bozunurken geriye % 15.2’lik (teorik % 12.6) ZnO kalmıştır.

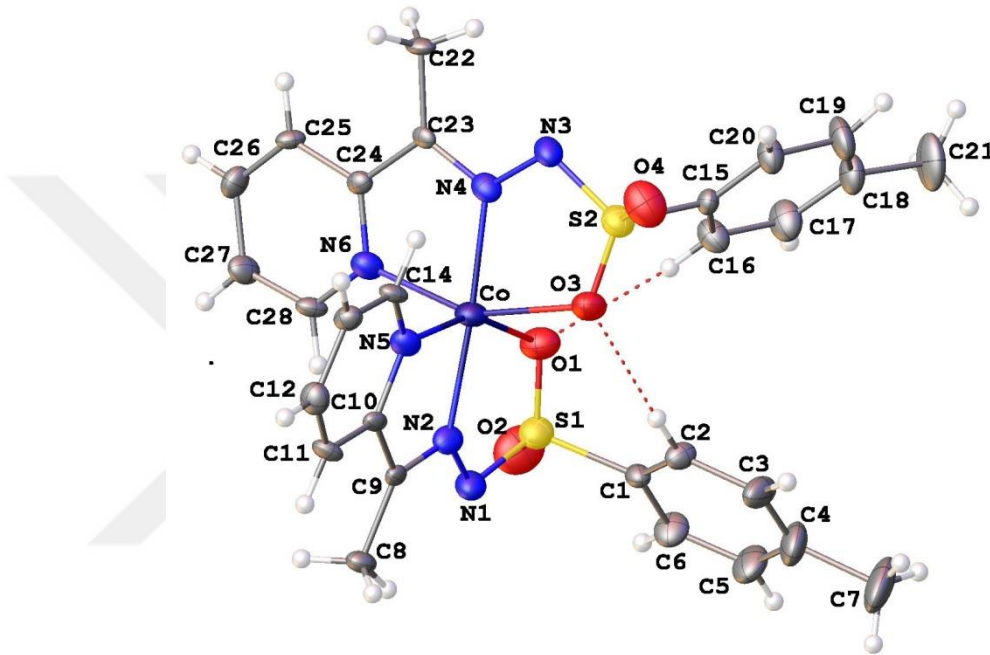


Şekil 5.46. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri

5.2.2.6. Komplekslerin yapıları

5.2.2.6.1. $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin yapısı

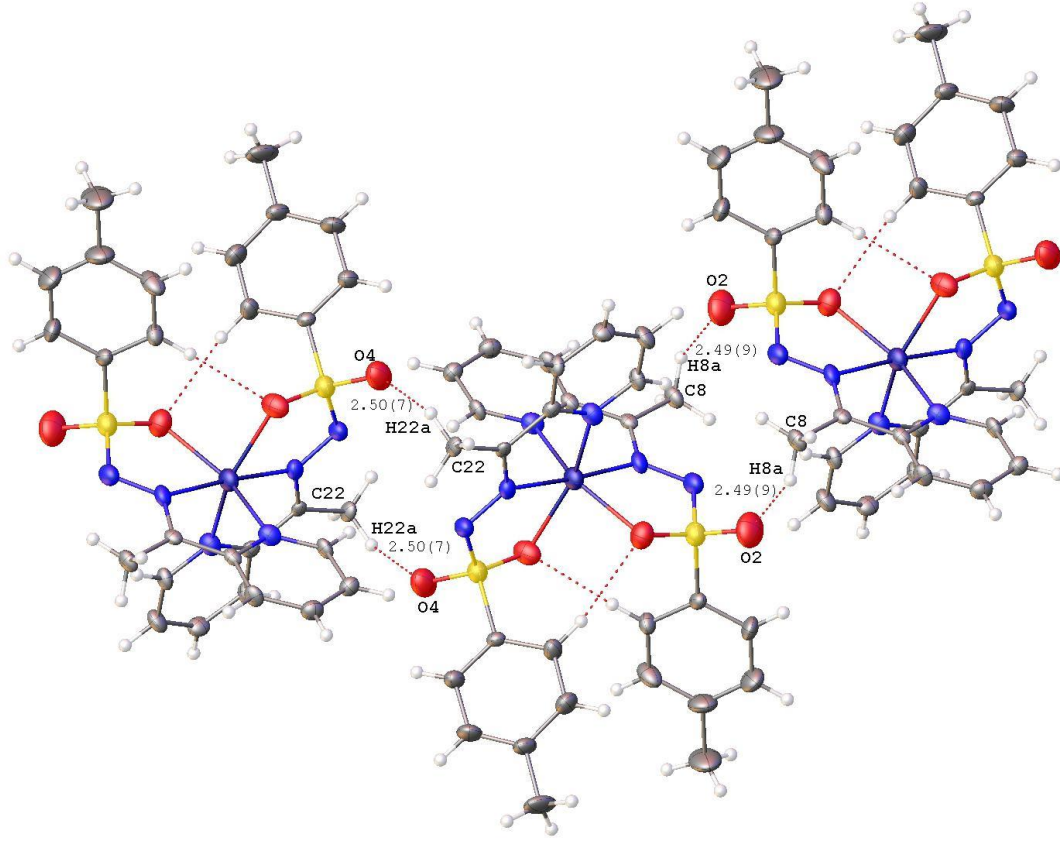
Monoklinik kristal sisteminde olan $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ kompleksi, $\text{P2}(1)/n$ uzay grubunda kristallenmiştir. Kristal yapının molekül görünümü Şekil 5.47’de, komplekse ait hidrojen bağı etkileşimleri Şekil 5.48’de ve komplekse ait birim hücre istiflenmesi de Şekil 5.49’da verilmiştir.



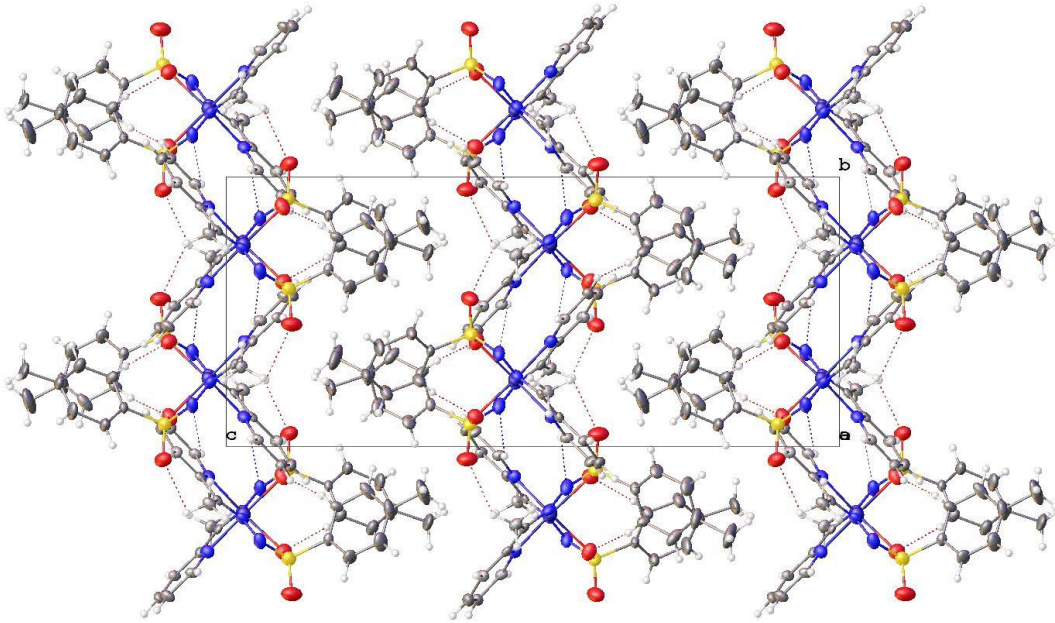
Şekil 5.47. $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin molekül yapısı

Kompleksin Şekil 5.47’de verilen molekül yapısı incelendiğinde ligantın üç dişli davranarak merkezi Co^{2+} iyonuna piridin-N (N5 ve N6), hidrazon-N (N2 ve N4) ve sülfonil-O (O1 ve O3) atomlarından bağlandığı görülmektedir.

Komplekste, sülfonil O1 atomu ile C16-H16 protonu ve sülfonil O3 atomu ile de C2-H2 protonu arasında molekül içi hidrojen bağları oluşmuştur (Şekil 5.48). C8 ve C22 atomları (x, y, z) ile de sırasıyla O2 atomu ($-x, -y, 1-z$) ve O4 atomu ($1-x, 1-y, 1-z$) arasında moleküller arası hidrojen bağları meydana gelmiştir (Şekil 5.48). Bu etkileşimler birim hücrenin b ve c eksenleri boyunca devam etmektedir (Şekil 5.49).



Şekil 5.48. $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin hidrojen bağı etkileşimleri



Şekil 5.49. $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ kompleksine ait birim hücre istiflenmesi

Çizelge 5.25. [Co(L²)₂] kompleksine ait kristal verileri

Kimyasal Formül	C ₂₈ H ₂₈ CoN ₆ O ₄ S ₂
Moleküler Ağırlık	635.64
Sıcaklık (K)	293
Dalga Boyu (Å)	0.71073, Mo-K _α
Kristal Sistemi	Monolinik
Uzay Grubu	P21/n
Birim Hücre Parametreleri (Å, °)	
a, b, c (Å)	11.6694(10) 10.5685(8) 24.707(2)
α, β, γ (°)	90.00 , 103.323(3), 90.00
V(Å ³)	2965.0(4)
Z	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.4238
Kristal boyutları (mm)	
θ aralığı (°)	5.78-56.84
h,k,l aralığı	h=-15→15, k=-14→14 , l=-32→32
Toplam Yansıma Sayısı	151492
Bağımsız Yansıma Sayısı	7402
Goof (S)	1.049
R (I>2σ)	0.1519
wR (I>2σ)	0.3725

Çizelge 5.26. [Co(L²)₂] kompleksine ait seçilmiş hidrojen bağları

V-H...A	V-H (Å)	H...A/ Å	Cg (Å)	V...A/ Cg (Å)	V-H...A /Cg(°)
C16- H16...O1	0.93	2.484	3.406	170	
C2- H2...O3	0.93	2.431	3.348	169	
C8- H8...O2 ⁱ	0.96	2.492	3.230	133	
C22- H22...O4 ⁱⁱ	0.96	2.502	3.260	135	

V= Verici, H= Hidrojen, A= Alıcı
Simetri kodları: (ii) 1-x,-y,1-z (ii) 1-z, 1-y, 1-z

Çizelge 5.27. $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ kompleksini bağ uzunlukları ve bağ açıları

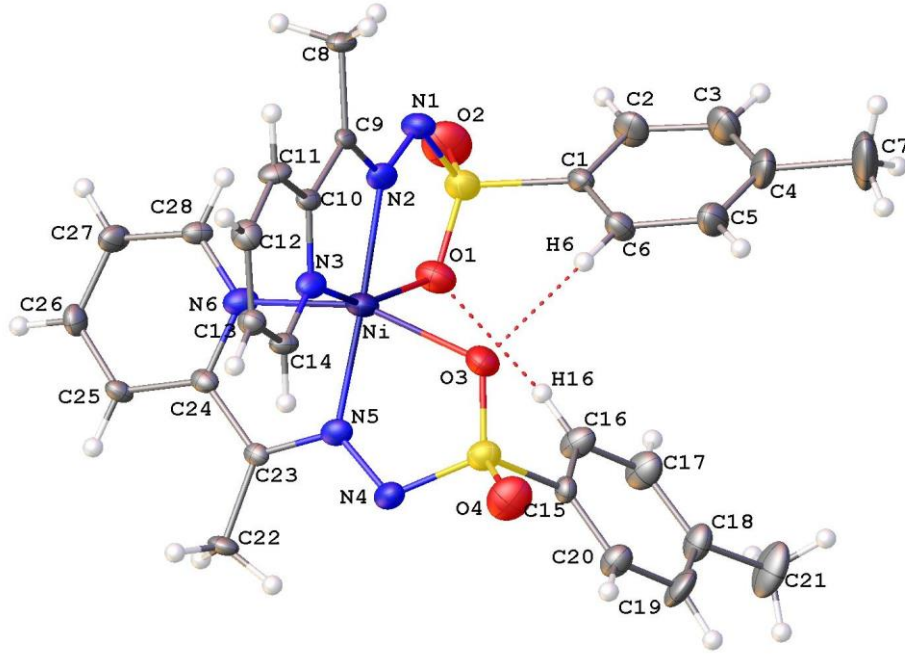
Bağ uzunlukları (Å)			
Co01-O1	2.1683(2)	S1-O1	1.4466(1)
Co01-N4	2.0492(2)	S2-O3	1.4603(1)
Co01-O3	2.1720(2)	S1-O2	1.4817(1)
S1-N1	1.6087(1)	S2-O4	1.4487(1)
Co01-N6	2.1001(2)	N9-C2	1.3398(1)
Co01-N2	2.050(8)	N4-C23	1.3396(1)
Co01-N5	2.0900(2)	N6-C28	1.313(13)
S2-N3	1.6096(1)	N5-C14	1.313(14)
Bağ açıları (°)			
O1-Co01-O3	89.9(1)	O1-Co01-N2	76.9(1)
O1-Co01-N4	105.3(1)	O2-Co01-N6	93.8(1)
O3-Co01-N5	91.3(1)	O5-Co01-N4	76.7(1)
N1-Co01-N5	79.1(1)	N1-Co01-N4	176.3(1)
N5-Co01-N4	98.8(1)	N5-Co01-N6	95.3(1)
O1-Co01-N5	155.3(1)	S1-N1-N2	109.7(1)
O3-Co01-N2	106.2(1)	O4-S2-N3	107.8(1)
O3-Co01-N6	154.7(1)	O1-S1-N1	111.5(1)
N2-Co01-N6	98.8(1)	O1-S1-N1	107.8(1)
N4-Co01-N6	78.1(1)	O3-S2-N3	111.3(1)

5.2.2.6.2. $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin yapısı

$[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin molekül görünümü Şekil 5.50' de ve kristale ait birim hücre istiflenmesi de Şekil 5.52'de verilmiştir.

Bileşiğin moleküler yapısında (Şekil 5.50), iki sülfonilhidrazon liganının üç dişli olarak Ni^{2+} iyonuna imin N atomları, sülfonil O atomları ve piridin N atomları üzerinden koordine olduğu görülmektedir. Ni^{2+} iyonunun etrafında bozulmuş oktahedral bir yapı mevcuttur.

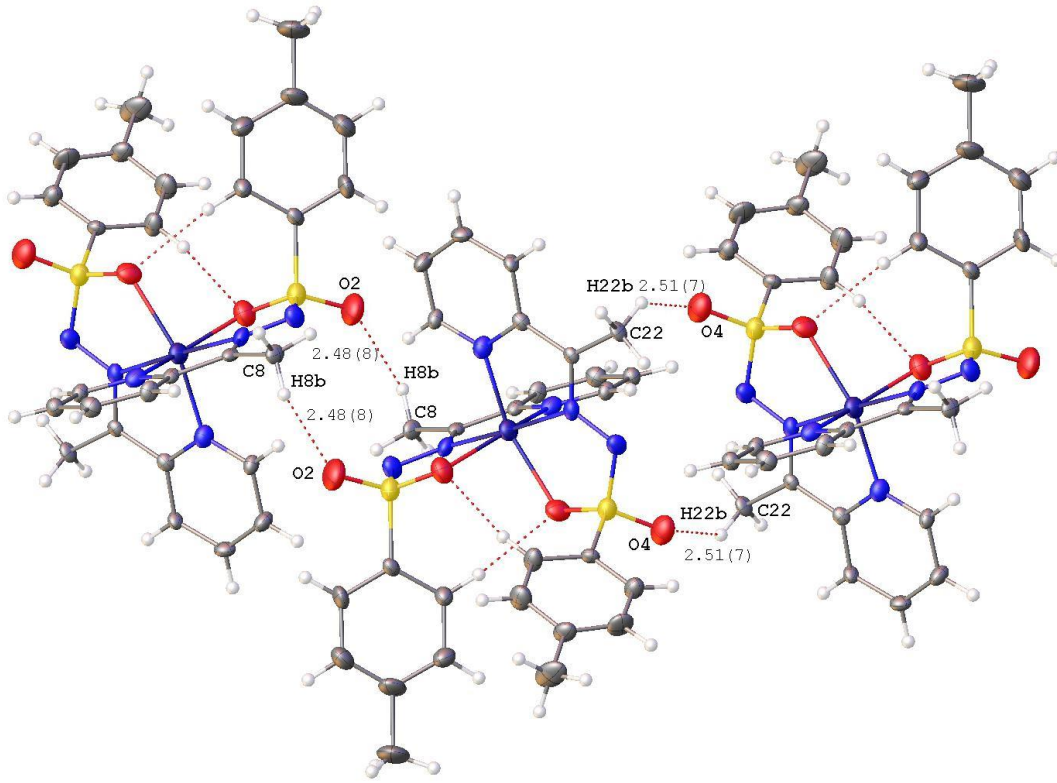
Komplekste iki tane molekül içi H bağı görülmektedir (Şekil 5.51). Bunlar; sülfonil oksijen atomları (O1 ve O3) ile C16-H16 ve C6-H6 protonları arasında meydana gelen C16-H16 $\cdots$ O1 ve C6-H6 $\cdots$ O3 molekül içi hidrojen bağlarıdır. Birim hücre yapısı incelendiğinde, molekülün C8-H8 $\cdots$ O2ⁱ ve C22-H22 $\cdots$ O4ⁱⁱ moleküller arası hidrojen bağları (Şekil 5.51) ile istiflendiği görülmektedir (Şekil 5.52).



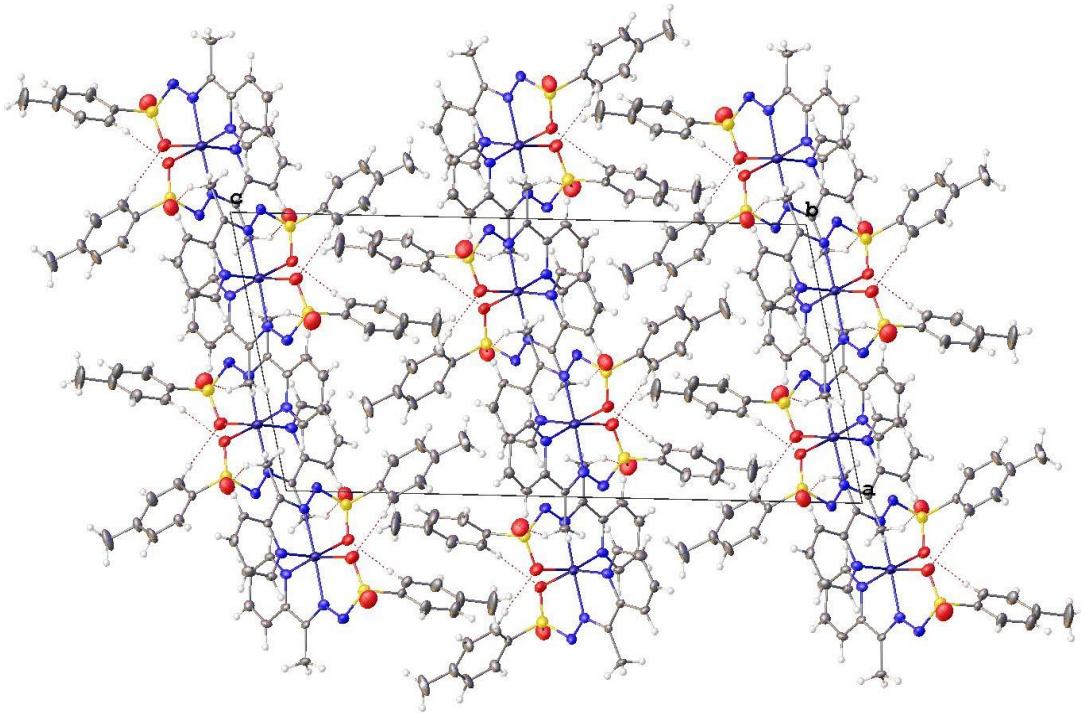
Şekil 5.50. $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin Ortep görünümü

Çizelge 5.28. $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ kompleksine ait kristal verileri

Kimyasal Formül	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{NiN}_6\text{O}_4\text{S}_2$
Moleküler Ağırlık	635.40
Sıcaklık (K)	293
Dalga Boyu (Å)	0.71073, Mo- K_α
Kristal Sistemi	Monolinik
Uzay Grubu	P21/n
Birim Hücre Parametreleri (Å, °)	
a, b, c (Å)	11.5785(9) 10.6100(8) 24.7138(19)
α, β, γ (°)	90.00, 103.189(3), 90.00
V(Å ³)	2956.0(4)
Z	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m^{-3})	1.4277
Kristal boyutları (mm)	
θ aralığı (°)	6.36-56.78
h,k,l aralığı	$h=-15 \rightarrow 15, k=-14 \rightarrow 14, l=-32 \rightarrow 32$
Toplam Yansıma Sayısı	84366
Bağımsız Yansıma Sayısı	7348
Goof (S)	1.066
R ($I > 2\sigma$)	0.1290
wR ($I > 2\sigma$)	0.3309



Şekil 5.51. $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinde hidrojen bağları



Şekil 5.52. $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ kompleksine ait birim hücre istiflenmesi

Çizelge 5.29. $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ kompleksine ait seçilmiş hidrojen bağları

$\text{V-H}\cdots\text{A}$	$\text{V-H} (\text{\AA})$	$\text{H}\cdots\text{A}/\text{Cg} (\text{\AA})$	$\text{V}\cdots\text{A}/\text{Cg} (\text{\AA})$	$\text{V-H}\cdots\text{A}/\text{Cg} (^\circ)$
C16- H16...O1	0.95	2.344	3.272(11)	165.4
C6- H6...O3	0.95	2.397	3.334(11)	168.6
C8-H8...O2 ⁱ	0.98	2.479	3.220(8)	132
C22-H22...O4 ⁱⁱ	0.98	2.510	3.262(7)	133

V= Verici, H= Hidrojen, A= Alıcı
Simetri kodları: (i) 1-x,1-y,1-z (ii) -x,2-y,1-z

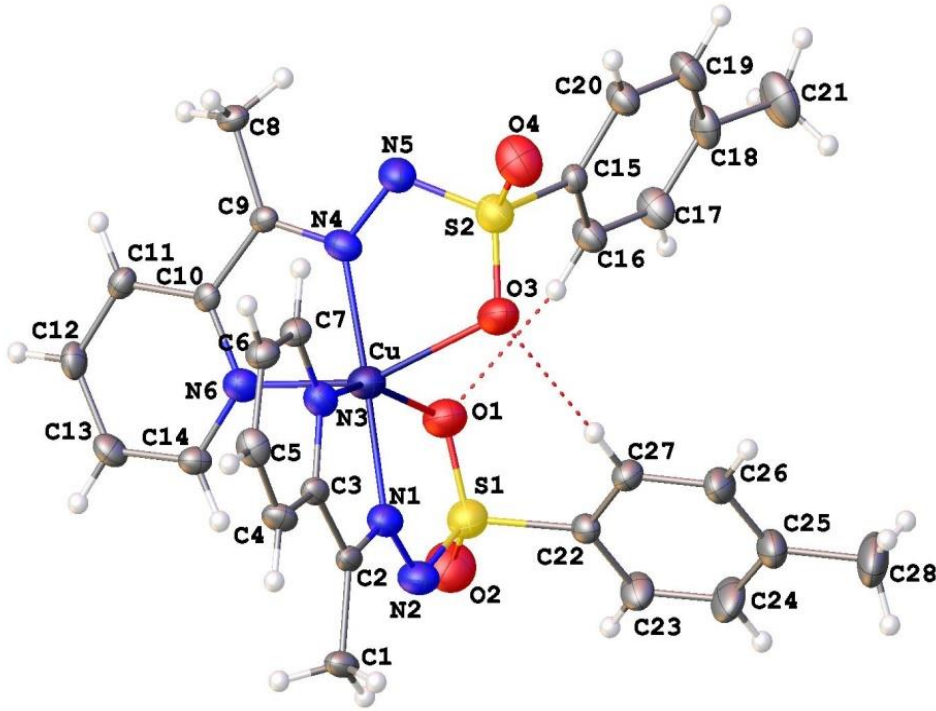
Çizelge 5.30. $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunlukları (Å)			
Ni01-O1	2.165(5)	S1-O1	1.460(5)
Ni01-N5	2.007(6)	S2-O3	1.475(6)
Ni01-O3	2.161(7)	N1-N2	1.366(8)
Ni01-N6	2.053(5)	N4-N5	1.366(8)
Ni01-N2	2.007(5)	S1-O2	1.442(6)
Ni01-N3	2.064(5)	S2-O4	1.440(7)
N2-C9	1.312(8)	N3-C10	1.351(9)
N5-C23	1.310(9)	N6-C28	1.323(12)
Bağ açıları (°)			
O1-Ni01-O3	88.6(19)	N5-Ni01-N6	80.0(2)
O1-Ni01-N5	103.8(2)	O2-S1-N1	108.3(4)
O3-Ni01-N3	92.8(2)	O4-S2-N4	108.4(4)
N2-Ni01-N3	79.6(2)	S2-N4-N5	110.3(4)
N3-Ni01-N5	98.3(2)	N4-N5-C23	118.8(6)
O1-Ni01-N2	78.4(19)	O1-S1-N1	111.7(3)
O1-Ni01-N6	90.7(2)	N4-S2-C15	106.8(3)
O3-Ni01-N5	78.6(2)	N1-N2-C9	118.5(5)
N2-Ni01-N5	177.2(2)	O3-Ni01-N2	103.2(2)
N3-Ni01-N6	96.1(2)	O3-Ni01-N6	157.8(2)
O1-Ni01-N3	157.7(2)	N2-Ni01-N6	98.4(2)

5.2.2.6.3. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin yapısı

Tek kristal X-ışını kırınımı verilerinden bileşiğin monoklinik $P2_1/n$ uzay grubunda kristallendiği belirlendi. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin molekül yapısı Şekil 5.53’de,

hidrojen bağı etkileşimleri Şekil 5.54’de ve birim hücre istiflenmesi ise Şekil 5.55’de verilmiştir.



Şekil 5.53. [Cu(L²)₂] kompleksinin görünümü

Kristal yapıda (Şekil 5.53); sülfonilhidrazon ligantının üç dişli olarak davrandığı ve Cu²⁺ iyonuna piridin-N (N3 ve N6), hidrazon-N (N1 ve N4) ve sülfonil-O atomları (O1 ve O3) üzerinden koordine olduğu görülmektedir. Komplekste Cu²⁺ iyonu çevresinde bozulmuş oktahedral yapı meydana gelmiştir. Hidrazon grubundaki C(2)–N(1) ve C(9)–N(4) bağ uzunluklarının literatür ile uyumlu bir şekilde çift bağ karakterinde olduğu gözlenmiştir (Choo vd., 1998).

Sülfonil oksijen atomları ile tosil halkaları arasında molekül içi C16–H16...O1 ve C27–H27...O3 hidrojen bağları meydana gelmektedir. Kristal paketlenmede meydana gelen C1–H1...O2ⁱ, C14–H14...N2ⁱ, C8–H8...O4ⁱⁱ ve C7–H7...N5ⁱⁱ moleküller arası hidrojen bağları (Şekil 5.54) ile kristalin istiflenmesi sağlanmıştır (Şekil 5.55).

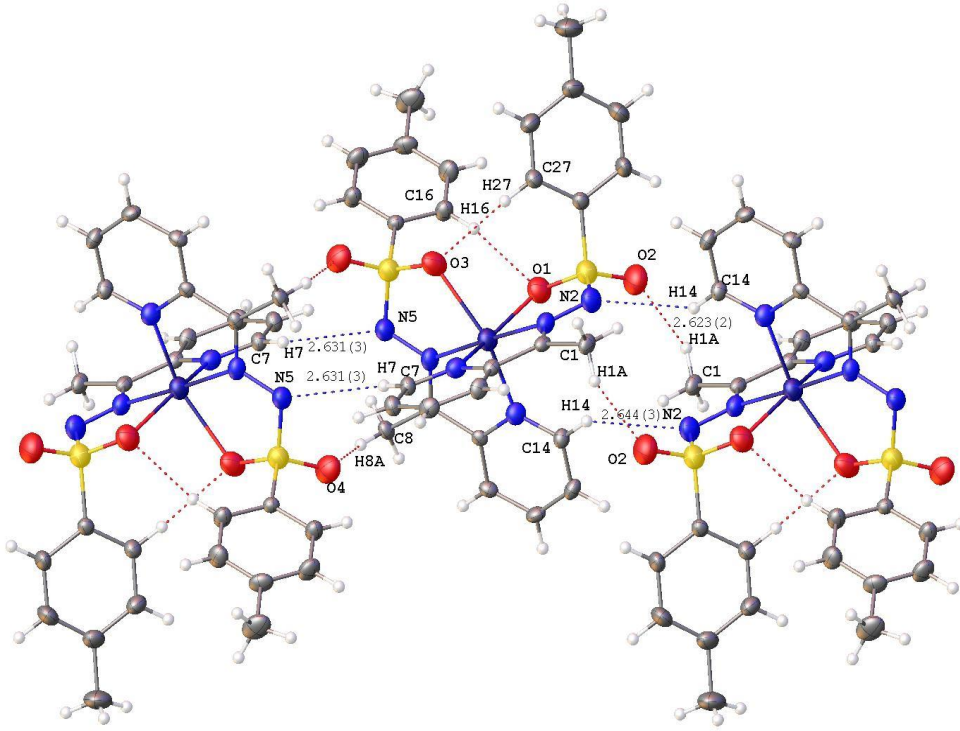
Çizelge 5.31. [Cu(L²)₂] kompleksine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunlukları (Å)			
Cu01-N1	1.972(2)	N4-N5	1.367(3)
Cu01-N4	1.975(2)	N3-C7	1.331(4)
Cu01-N3	2.074(3)	S1-N2	1.609(3)
Cu01-N6	2.121(2)	S1-O2	1.427(2)
Cu01-O1	2.211(2)	S1-O1	1.460(2)
Cu01-O3	2.313(2)	S2-O3	1.450(2)
N4-C9	1.3132(1)	N1-C2	1.3014(1)
S2-O4	1.430(2)	N6-C14	1.339(4)
Bağ açıları (°)			
N1-Cu01-N4	177.8(10)	N1-Cu01-O1	78.6(10)
N1-Cu01-N3	79.8(10)	N4-Cu01-O1	102.7(9)
N4-Cu01-N3	99.0(10)	N3-Cu01-O1	156.5(9)
N1-Cu01-N6	99.3(10)	N6-Cu01-O1	92.3(9)
N4-Cu01-N6	78.9(10)	N1-Cu01-O3	103.7(9)
N4-Cu01-O3	78.0(9)	N6-Cu01-O3	156.3(9)
N3-Cu01-O3	88.7(9)	O1-Cu01-O3	87.2(8)
S1-O1-Cu01	112.9(14)	C2-N1-Cu01	116.8(2)
S2-O3-Cu01	110.5(12)	N2-N1-Cu01	123.4(2)
C9-N4-Cu01	118.1(2)	C14-N6-Cu01	128.3(2)
N5-N4-Cu01	124.5(19)	C10-N6-Cu01	111.5(2)
N3-Cu01-N6	100.4(9)	N1-N2-S1	112.1(2)

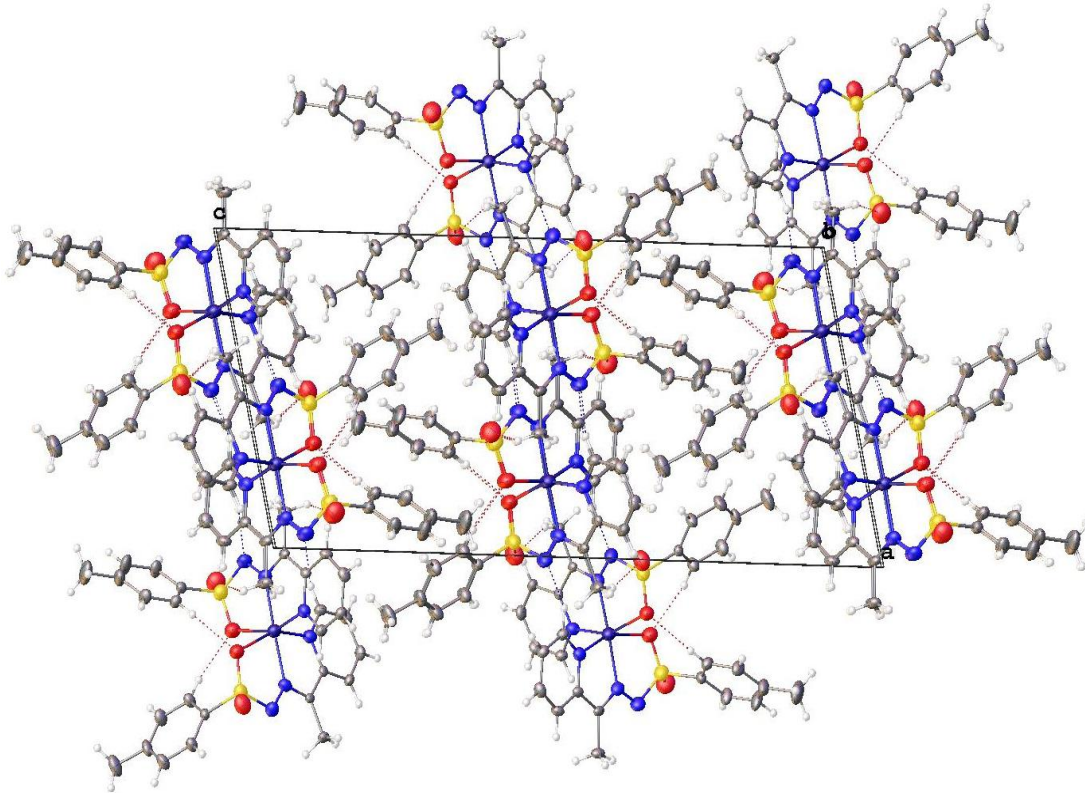
Çizelge 5.32. [Cu(L²)₂] kompleksine ait hidrojen bağı etkileşimleri

V-H...A	V-H (Å)	H...A// Cg (Å)	V...A/ Cg (Å)	V-H...A /Cg(°)
C1- H1...O2 ⁱ	0.96	2.623	3.246(2)	122
C14- H14...N2 ⁱ	0.93	2.644	3.337(3)	131
C8- H8...O4 ⁱⁱ	0.96	2.404	3.293(2)	153
C7- H7...N5 ⁱⁱ	0.93	2.631	3.293(3)	119
C16- H16...O1	0.93	2.44	3.357(2)	168
C27- H27...O3	0.93	2.37	3.300(2)	171

V= Verici, H= Hidrojen, A= Alıcı
Simetri kodları: (i) -x,1-y,-z (ii) 1-x, 2-y, -z



Şekil 5.54. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinde hidrojen bağı etkileşimleri



Şekil 5.55. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin birim hücre istiflenmesi

Çizelge 5.33. [Cu(L²)₂] kompleksine ait kristal verileri

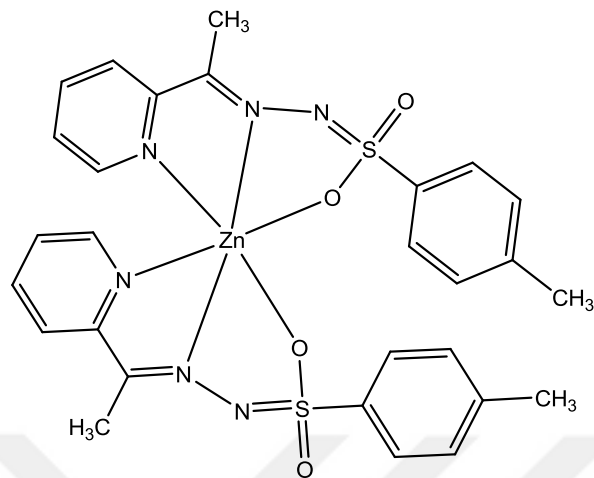
Kimyasal Formül	C ₂₈ H ₂₈ CuN ₆ O ₄ S ₂
Moleküler Ağırlık	640.22
Sıcaklık (K)	293
Dalga Boyu (Å)	0.71073, Mo-K _α
Kristal Sistemi	Monolinik
Uzay Grubu	P21/n
Birim Hücre Parametreleri (Å, °)	
a, b, c (Å)	11.5755(7) 10.6718(7) 24.5284(14)
α, β, γ (°)	90.00 , 103.65(5), 90.00
V(Å ³)	2944.5(3)
Z	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.444
Kristal boyutları (mm)	
θ aralığı (°)	3.418-60.408
h,k,l aralığı	h=-16 16, k=-14→15 , l=-34→33
Toplam Yansıma Sayısı	17507
Bağımsız Yansıma Sayısı	7216
Goof (S)	0.96
R (I>2σ)	0.0510
wR (I>2σ)	0.0995

5.2.2.6.4. [Fe(L²)₂], [Zn(L²)₂] ve [Pt(L²)₁Cl] komplekslerinin yapıları

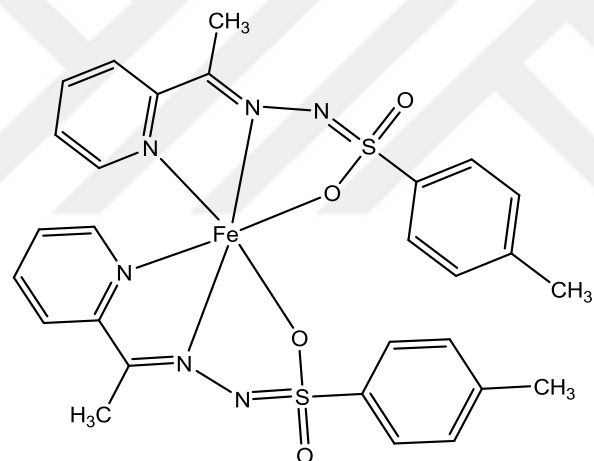
L²H ligantının IR spektrumunda 3170 cm⁻¹'de gözlenen N-H gerilme pikinin [Fe(L²)₂], [Zn(L²)₂] ve [Pt(L²)₁Cl] kompleks spektrumlarında kaybolması ligantın enolik yapıya dönüştüğünü göstermektedir. Komplekslere ait M-N pikinin ortaya çıkması ve C=N_(azometin) ile C=N_(piridin) piklerinin [Co(L²)₂], [Ni(L²)₂], [Cu(L²)₂] kompleksleri ile yakın değerlerde gözlenmesi, ligantın imin ve piridin azotları üzerinden metallere bağlandığını düşündürmektedir. Elementel analiz çalışmalarında M:L oranı [Fe(L²)₂], [Zn(L²)₂] komplekslerinde 1:2, [Pt(L²)₁Cl] kompleksinde ise 1:1 olarak belirlenmiştir.

Manyetik moment ölçümleri [Fe(L²)₂] kompleksinin yüksek spin oktahedral yapıda olduğuna işaret etmektedir. Bunun yanında UV-Vis., elementel analiz

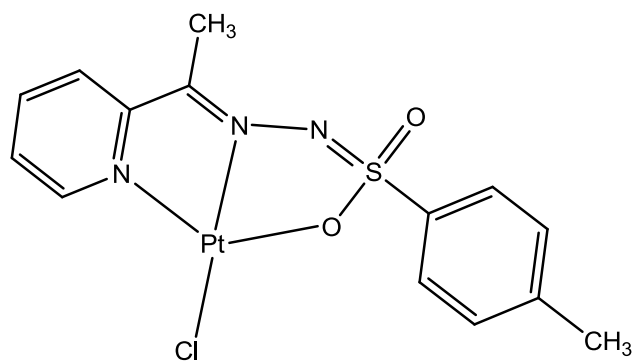
verilerinin, $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ komplekslerinin verileri ile uyum içinde olmasından yola çıkarak, $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{L}^2)_1\text{Cl}]$ kompleksleri için önerilen yapılar sırasıyla Şekil 5.56, Şekil 5.57 ve Şekil 5.58’de verilmiştir.



Şekil 5.56. $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$ kompleksi için önerilen yapı



Şekil 5.57. $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$ kompleksi için önerilen yapı



Şekil 5.58. $[\text{Pt}(\text{L}^2)_1\text{Cl}]$ kompleksi için önerilen yapı

5.3. [CoL¹L²], [NiL¹L²] ve [CuL¹L²] Kompleksleri

5.3.1. Elementel analiz

[CoL¹L²], [NiL¹L²] ve [CuL¹L²] ve komplekslerine ait teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları, kapalı formülleri, molekül ağırlıkları, bozunma noktaları, renk ve verimleri Çizelge 5.34’de verilmiştir. Komplekslerin deneysel ve teorik elementel analiz verileri birbiri ile uyum içindedir.

Çizelge 5.34. [CoL¹L²], [NiL¹L²] ve [CuL¹L²] komplekslerinin teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları, kapalı formülleri, molekül ağırlıkları, bozunma noktaları ve renkleri

Bileşik	M _A (g/mol)	Renk % Verim	B. N. (°C)	Hesaplanan /Deneysel (%)			
				C	H	N	S
[CoL ¹ L ²]	697.9	Kahverengi 78	215-220	55.03	4.15	14.04	9.19
				57.17	4.93	14.37	10.43
[NiL ¹ L ²]	697.7	Sarı 74	>280	55.03	4.15	14.04	9.19
				57.65	4.77	14.19	10.39
[CuL ¹ L ²]	702.5	Kahverengi 65	210-215	54.65	4.12	13.94	9.12
				55.95	4.70	14.09	10.39

5.3.2. Manyetik duyarlılık çalışmaları

Çizelge 5.35 incelendiğinde; [CoL¹L²], [NiL¹L²] ve [CuL¹L²] komplekslerinin deneysel ve teorik manyetik momentlerinin uyumlu olduğu görülmektedir. [CoL¹L²], [NiL¹L²] ve [CuL¹L²] komplekslerinin hepsinin paramanyetik özellikte olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.35. [CoL¹L²], [NiL¹L²] ve [CuL¹L²] komplekslerinin deneysel ve teorik manyetik momentleri

Kompleksler	d ^x	Teorik	Deneysel	n
		μ _s (BM)	μ (BM)	
[CoL ¹ L ²]	d ⁷	3.87	4.19	3
[NiL ¹ L ²]	d ⁸	2.82	2.92	2
[CuL ¹ L ²]	d ⁹	1.73	1.60	1

5.3.3. IR çalışması

[CoL¹L²], [NiL¹L²] ve [CuL¹L²] komplekslerinin karakteristik IR titreşim değerleri Çizelge 5.36’da, IR spektrumları ise sırasıyla Şekil 5.60, Şekil 5.61 ve Şekil 5.62’de verilmiştir.

Çizelge 5.36. [CoL¹L²], [NiL¹L²] ve [CuL¹L²] komplekslerinin IR değerleri

Bileşik	N-H	Ar C-H	C=N _(azo) C=N _(pir.)	SO ₂ (Asim.) SO ₂ (Sim.)	M-O	M-N
L ¹ H	3174	3055	1597 1582	1333 1166		
L ² H	3170	3055	1598 1580	1332, 1162		
[CoL ¹ L ²]		3064	1591	1263, 1152	594	540
[NiL ¹ L ²]	-	3065	1592	1265, 1163	596	539
[CuL ¹ L ²]	-	3063	1588	1265, 1163	594	538

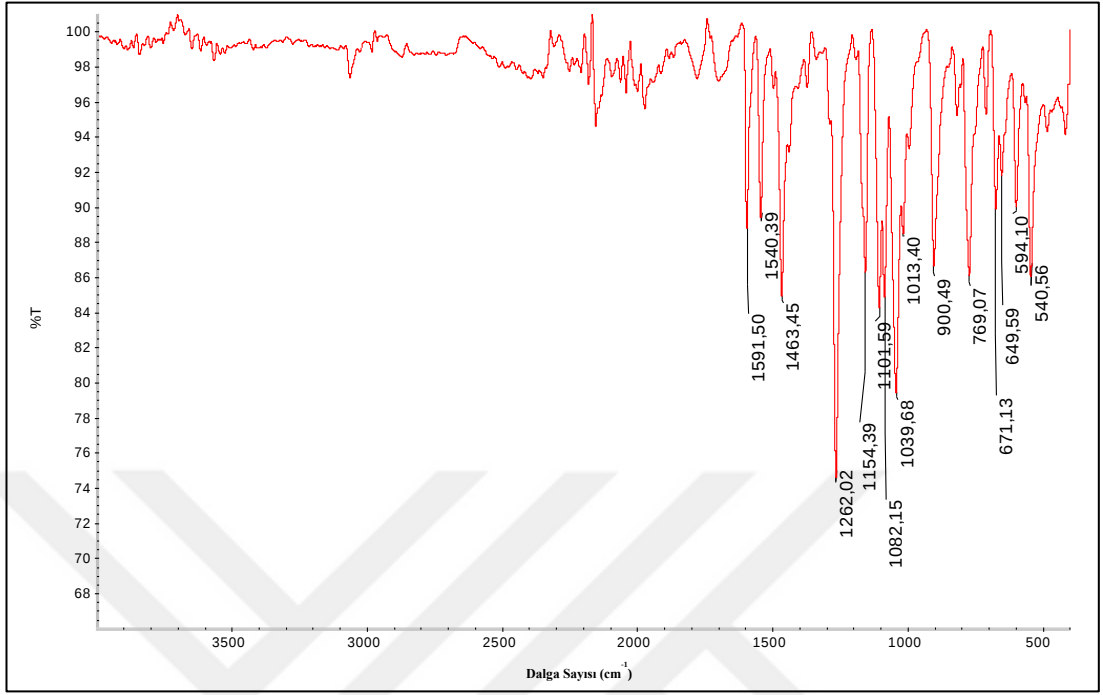
L¹H ligantında 3174 cm⁻¹’de ve L²H ligantında 3170 cm⁻¹’de gözlenen N-H gerime piklerinin [CoL¹L²], [NiL¹L²] ve [CuL¹L²] komplekslerinde kaybolması ligantların enolik yapıya dönüştüklerini göstermektedir.

C=N_(azometin) ve C=N_(piridin) gerilme titreşimleri üst üste çıkışarak, [CoL¹L²], [NiL¹L²] ve [CuL¹L²] kompleks spektrumlarında sırasıyla 1591 cm⁻¹, 1592 cm⁻¹ ve 1588 cm⁻¹’de gözlenmiştir.

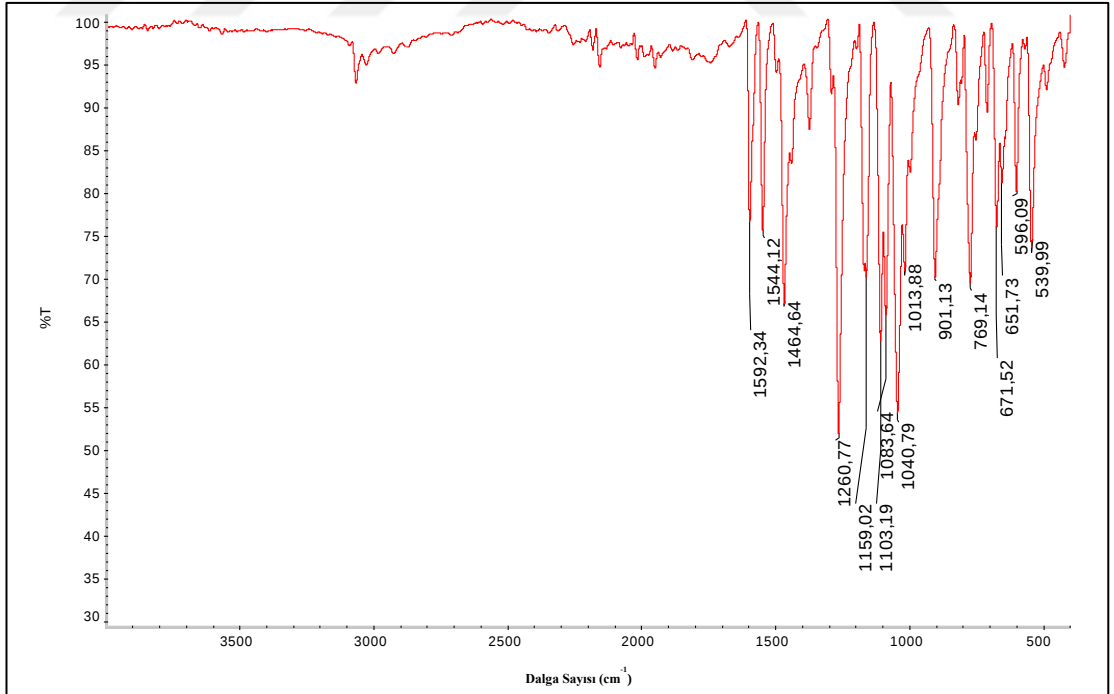
L¹H ve L²H ligantlarının IR spektrumlarında gözlenen SO₂ simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin [CoL¹L²], [NiL¹L²] ve [CuL¹L²] komplekslerinde L¹H ve L²H ligantlarından daha düşük frekanslarda (Çizelge 5.36) gözlenmesi ligantların enolik yapıya dönüşerek metallere O atomları üzerinden koordine olduğunu gösterir (Wang vd., 2014).

[CoL¹L²], [NiL¹L²] ve [CuL¹L²] komplekslerinin IR spektrumlarında M-O bağına ait pikler sırasıyla 594 cm⁻¹, 596 cm⁻¹ ve 594 cm⁻¹’de gözlenirken M-N bağına

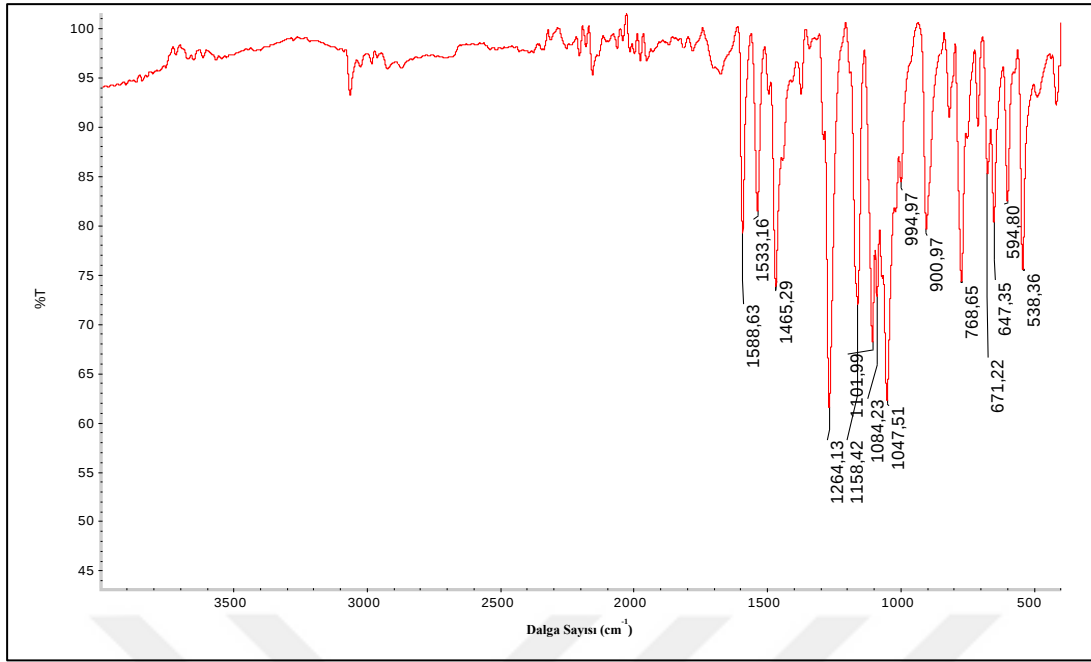
ait pikler ise sırasıyla 540 cm^{-1} , 539 cm^{-1} ve 538 cm^{-1} 'de görülmüştür (Yusnita vd., 2009; Zülfikaroğlu, 2009).



Şekil 5.59. [CoL¹L²]kompleksinin IR spektrumu



Şekil 5.60. [NiL¹L²] kompleksinin IR spektrumu

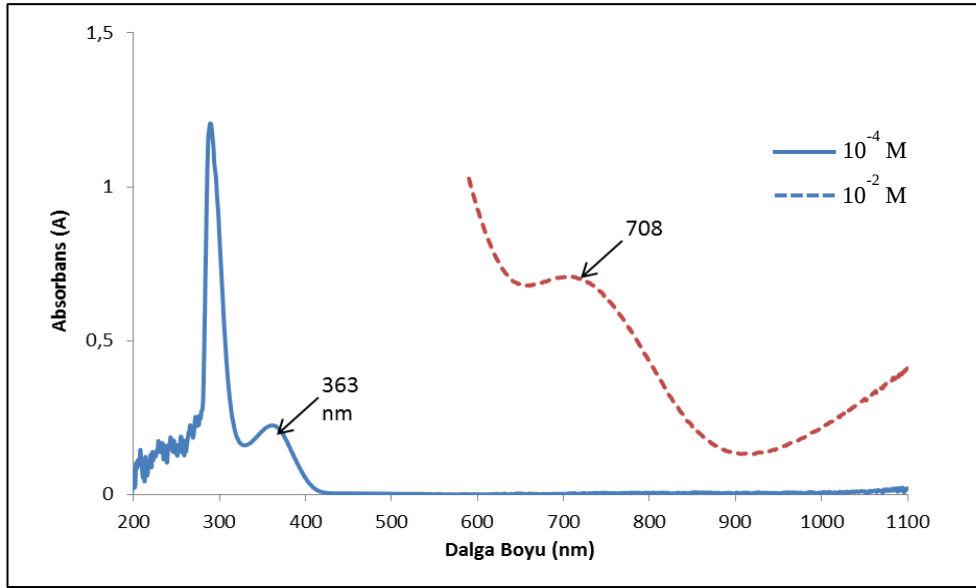


Şekil 5.61. [CuL¹L²] kompleksinin IR spektrumu

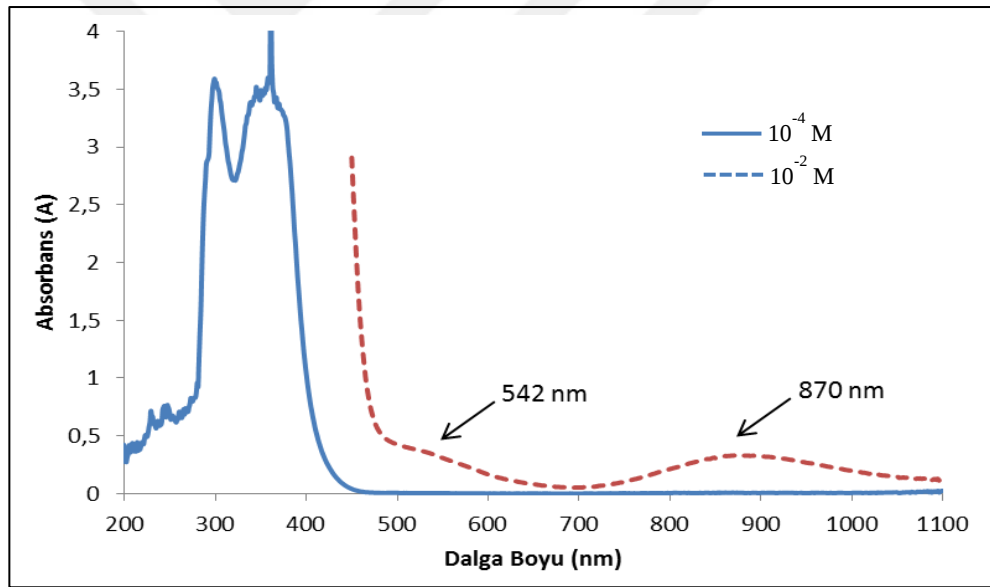
5.3.4. UV-Vis. çalışması

[CoL¹L²] kompleksinin UV-Vis. spektrumunda (Şekil 5.62) ligant içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 289 nm'de ($\epsilon=12060 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenirken komplekse ait yük aktarım geçişi 363 ($\epsilon=2240 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) nm'de gözlenmiştir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin yük aktarım geçişinin altında kaldığı düşünülmektedir. Oktahedral geometriye sahip olduğu düşünülen kompleksin spektrumunda üç $d \rightarrow d$ geçişi beklenmektedir. Bu geçişlerden biri 708 nm'de ($\epsilon=70 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) görülmektedir. Diğer $d \rightarrow d$ geçişlerinin yük aktarım geçişinin altında kaldığı ya da IR bölgede olduğu için gözlenemediği düşünülmektedir (Tunalı & Özkar, 1993).

[NiL¹L²] kompleksinin UV-Vis. spektrumu (Şekil 5.63) incelendiğinde; ligant içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 289 nm ($\epsilon=27040 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 297 nm ($\epsilon=35150 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 361 nm'de ($\epsilon=37590 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenirken komplekse ait $n \rightarrow \pi^*$ ve yük aktarım geçişleri $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin altında kaldığı için gözlenmemiştir. Oktahedral geometriye sahip olduğu düşünülen kompleks için beklenen üç $d \rightarrow d$ geçişinden ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ 542 nm'de ($\epsilon=36 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ise 870 nm'de ($\epsilon=33 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ortaya çıkmıştır. Yüksek enerjili ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ geçişi UV bölgeye kaydığı için gözlenememiştir.

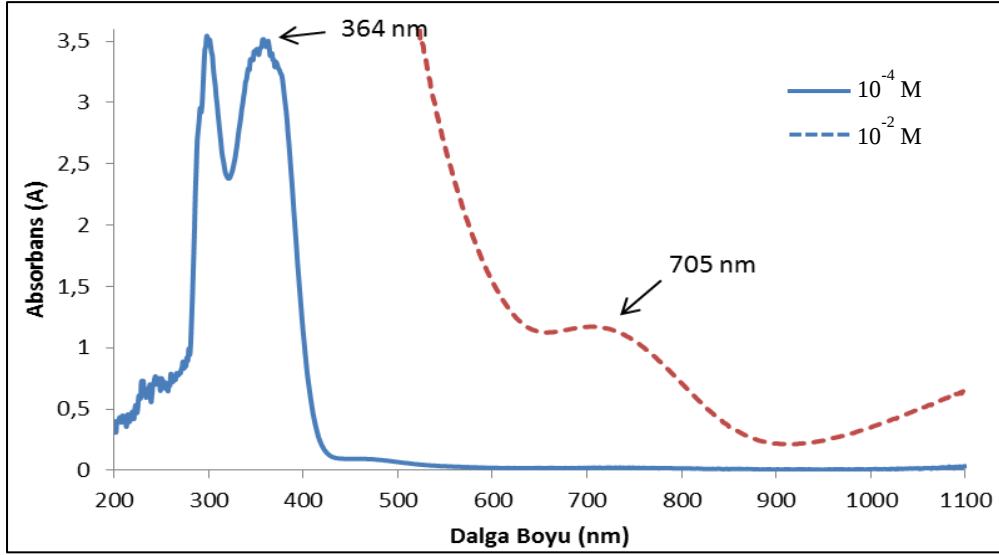


Şekil 5.62. [CoL¹L²] kompleksinin UV-Vis. spektrumu



Şekil 5.63. [NiL¹L²] kompleksinin UV-Vis. spektrumu

[CuL¹L²] kompleksinin UV-Vis. spektrumuna (Şekil 5.64) bakıldığında ligant içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 289 nm ($\epsilon=27780 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 296 nm ($\epsilon=34260 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 364 nm'de ($\epsilon=35040 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenirken yük aktarım geçişi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin altında kalmıştır. Oktahedral geometride olduğu düşünülen komplekse ait tek d→d geçişi (${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$) ise 705 nm'de ($\epsilon=117 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) görülmektedir.



Şekil 5.64. [CuL¹L²] kompleksinin UV-Vis. spektrumu

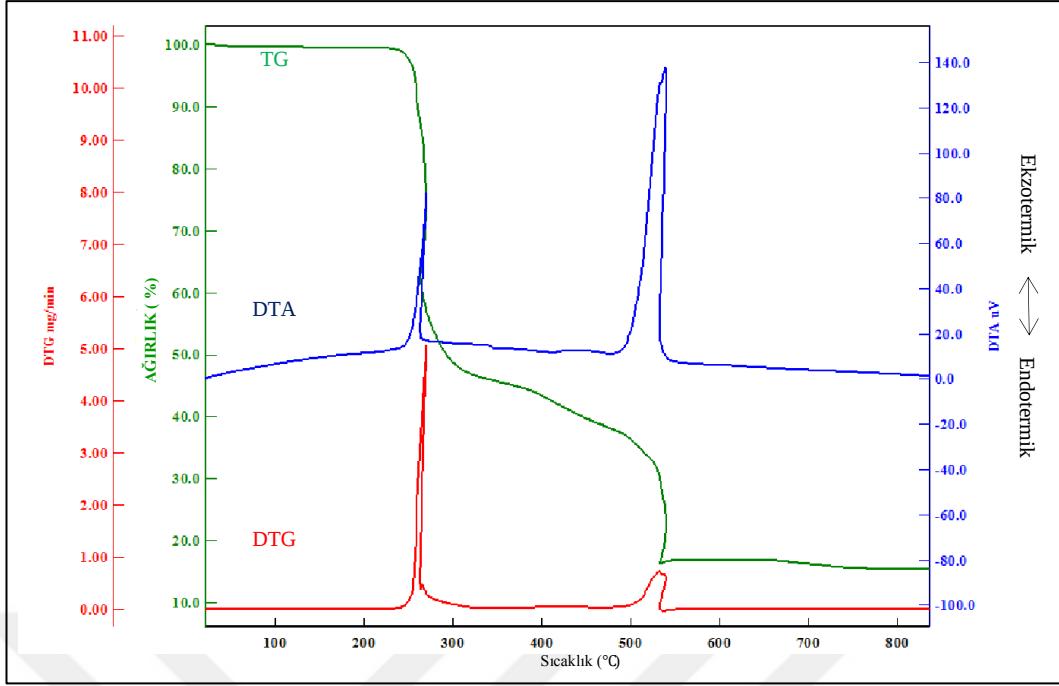
5.3.5. Termik analiz çalışması

[CoL¹L²], [NiL¹L²] ve [CuL¹L²] komplekslerinin termik analiz eğrileri sırasıyla Şekil 5.65, Şekil 5.66 ve 5.67’de verilmiştir.

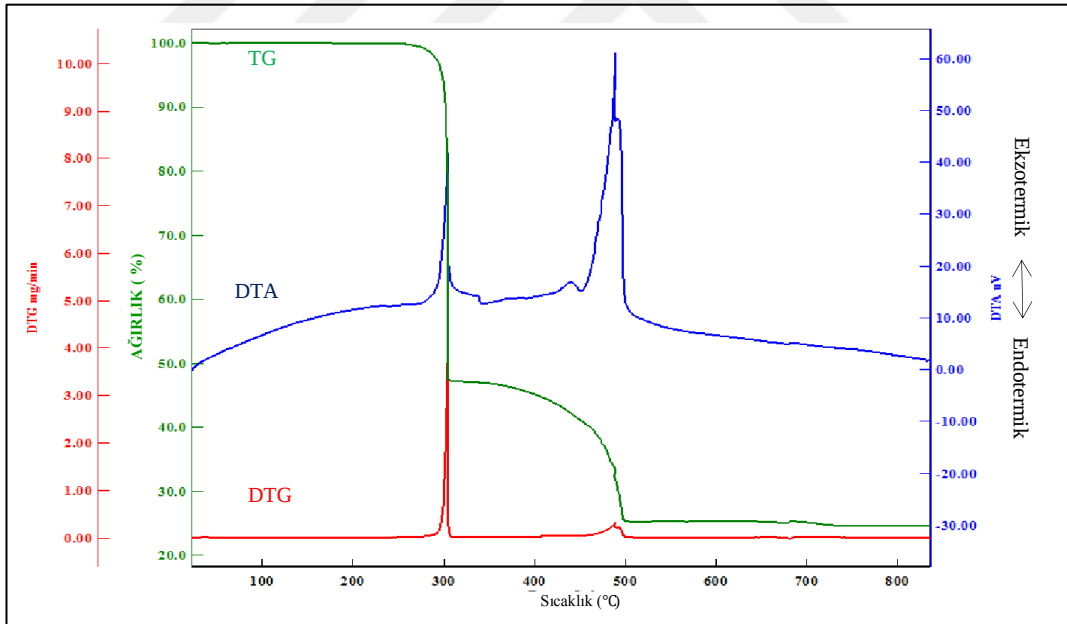
[CoL¹L²] kompleksinin Şekil 5.65’deki termik analiz eğrilerinden kompleksin iki basamakta bozunduğu belirlenmiştir. Bozunma basamakları 226-313 °C ve 462-551 °C’de gerçekleşmiştir. Bozunma sonucu komplekste toplam % 83.4 kayıp gözlenirken kalan % 16.6’lık kısmın CoO (teorik % 10.6) olduğu düşünülmektedir.

[NiL¹L²] kompleksinin yaklaşık 285 °C’ye kadar kararlı olduğu görülmektedir (Şekil 5.66). Kompleks DTG_{max} 305 °C ve 454-516 °C’de ekzotermik olarak bozunmuştur. Bozunma ile birlikte komplekste toplam % 75.4’lük kütle kaybı gözlenmiştir.

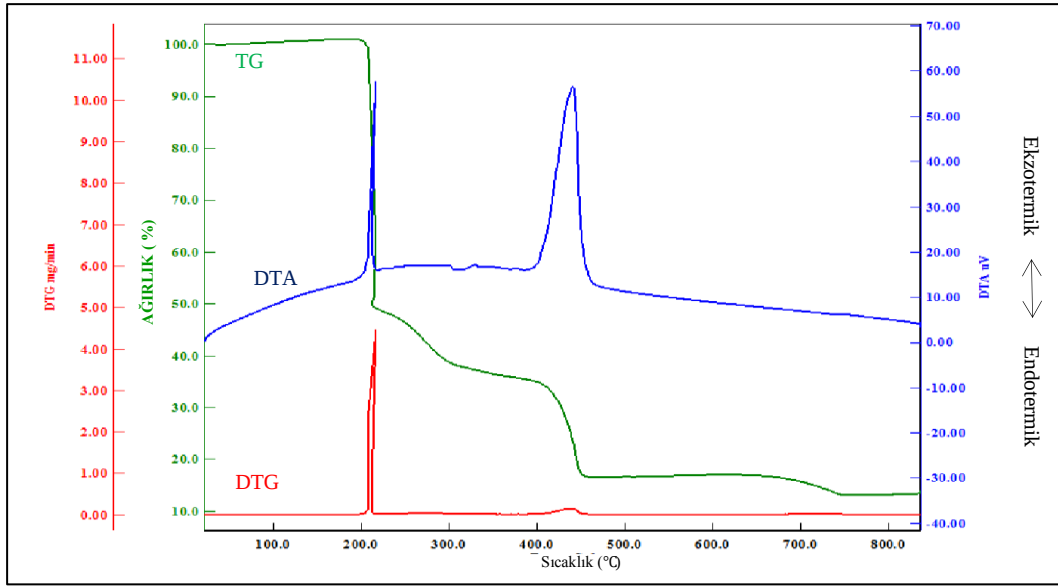
Şekil 5.67’deki termik analiz eğrilerinden [CuL¹L²] kompleksinin iki bozunma basamağının olduğu gözlenmiştir. Birinci basamak DTG_{max} 216 °C’de gözlenirken, ikinci basamak 383-476 °C aralığında gerçekleşmiştir. Bozunma sonucu % 87.8 (teorik % 87.3) kütle kaybı gerçekleşirken geriye % 12.2 (teorik % 12.7) CuO kalmıştır.



Şekil 5.65. $[\text{CoL}^1\text{L}^2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri



Şekil 5.66. $[\text{NiL}^1\text{L}^2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri

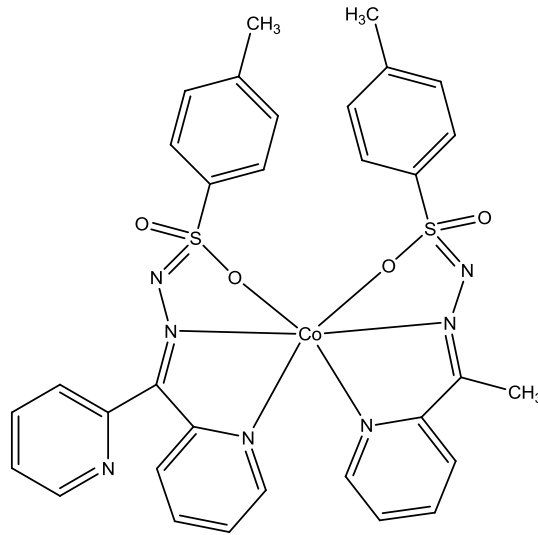


Şekil 5.67. $[\text{CuL}^1\text{L}^2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri

5.3.6. Komplekslerin Yapıları

L^1H ve L^2H ligantlarının IR spektrumlarında gözlenen N-H gerilme piklerinin $[\text{CoL}^1\text{L}^2]$, $[\text{NiL}^1\text{L}^2]$ ve $[\text{CuL}^1\text{L}^2]$ komplekslerinde kaybolması her iki ligantın da enolik yapıya dönüştüğünü göstermektedir. Komplekslere ait M-N piklerinin ortaya çıkması, $\text{C}=\text{N}_{(\text{azometin})}$ ve $\text{C}=\text{N}_{(\text{piridin})}$ gerilme titreşimlerinin $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$, $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleks spektrumları ile benzerlik göstermesi ligantların metallerle azometin ve piridin azotları üzerinden bağlandığına işaret etmektedir. Benzer şekilde SO_2 grubunun simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinde gözlenen kaymalar da O atomlarının metal atomlarına koordine olduğunu göstermektedir.

Elementel analiz çalışmalarında M:L oranı $[\text{CoL}^1\text{L}^2]$, $[\text{NiL}^1\text{L}^2]$ ve $[\text{CuL}^1\text{L}^2]$ kompleksleri için 1:2 olarak belirlenmiştir. Manyetik duyarlılık çalışmalarında komplekslerin üçünün de paramanyetik özellikte olduğu, $[\text{NiL}^1\text{L}^2]$ kompleksinin oktahedral, $[\text{CoL}^1\text{L}^2]$ kompleksinin ise yüksek spin oktahedral yapıda olduğu görülmektedir. Bu veriler ışığında önerilen yapılar Şekil 5.68’de verilmiştir.



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

Şekil 5.68. $[\text{CoL}^1\text{L}^2]$, $[\text{NiL}^1\text{L}^2]$ ve $[\text{CuL}^1\text{L}^2]$ ve kompleksleri için önerilen yapılar

5.4. Antibakteriyel Çalışmalar

Tez çalışması kapsamında sentezlenen L^1H , L^2H ligantları ve $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ komplekslerinin antimikrobiyal etkileri *Listeria monocytogenes* 4b ATCC19115, *Staphylococcus aureus* ATCC25923, *Escherichia coli* ATCC1280, *Salmonella typhi* H NCTC901.8394, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853, *Staphylococcus epidermis* sp., *Micrococcus luteus* ATCC9341, *Shigella dysenteria* type 2 NCTC9363, *Bacillus cereus* RSKK-863, *Enterobacter aerogenes* sp. bakterileri (Gram (+) ve Gram (-) bakterileri) ve maya *Candida albicans* Y-1200-NIH Tokyo (mantar) kullanılarak üç farklı derişimde disk difüzyon yöntemi ile belirlenmiştir.

L^1H , L^2H ligantları ve $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ komplekslerinin özellikle *Candida albicans* mantarına karşı Nystatin standartına eş değer aktiflik gösterdikleri belirlenmiştir. En az aktiflik ise *Listeria monocytogenes* bakterisinde olmuştur.

L^1H ve L^2H ligantlarının aktiflikleri incelendiğinde (Çizelge 5.37); genel olarak düşük konsantrasyonlarda L^2H ligantının daha aktif olduğu, yüksek konsantrasyonlarda ise L^1H ve L^2H 'ın eş değer aktiflik gösterdikleri kaydedilmiştir. Ancak L^1H ligantı *Candida albicans* mantarına karşı L^2H ligantından daha fazla aktiflik göstermiştir.

L^1H ligantı ve $[Ni(L^1)_2]$ kompleksi karşılaştırıldığında; genel olarak $[Ni(L^1)_2]$ kompleksinin L^1H ligantından daha aktif olduğu, $[Ni(L^1)_2]$ kompleksinin *Salmonella typhi* *H* ve *Pseudomonas aeruginosa* bakterilerine karşı inhibisyon zonu ölçülemediğinden bu bakterilere karşı antimikrobiyal aktiviteye sahip olmadığı belirlenmiştir.

L^2H ligantı ve $[Ni(L^2)_2]$, $[Co(L^2)_2]$ ve $[Cu(L^2)_2]$ komplekslerinin aktifliklerine bakıldığında; *Enterobacter aerogenes* bakterisine karşı aktiflik sırası $[Cu(L^2)_2] > L^2H$ ligantı $> [Ni(L^2)_2]$ ve $[Co(L^2)_2]$ kompleksleri olarak belirlenmiştir. *Candida albicans* mantarına karşı en aktif bileşik $[Co(L^2)_2]$ kompleksi iken, *Escherichia coli* bakterisine en etkili olan $[Cu(L^2)_2]$ kompleksidir.

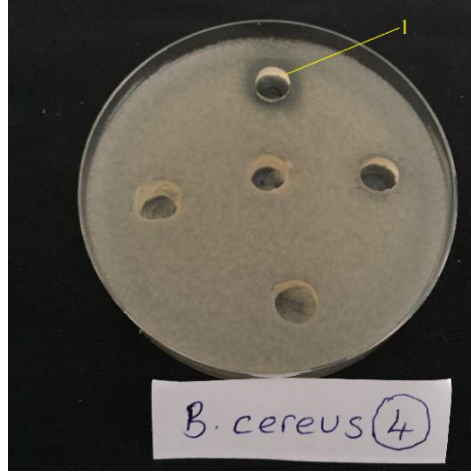
L^2H ligantının *Staphylococcus epidermis* ve *Pseudomonas aeruginosa* bakterilerine karşı düşük konsantrasyonlarda aktivite göstermemesine karşılık yüksek konsantrasyonda aktiflik kaydedilmiştir.

Bileşiklere ait detaylı inhibisyon zonları Çizelge 5.37’da verilmiştir.

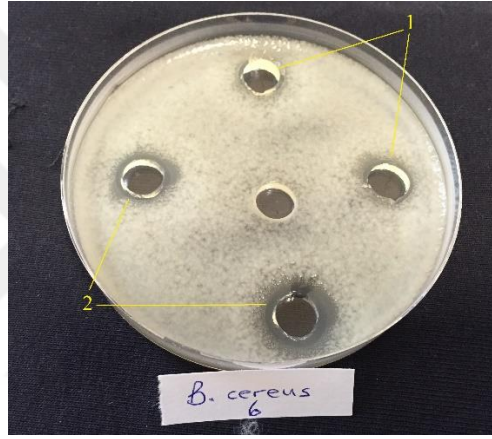
Çizelge 5.37. L^1H , L^2H ligantları ve $[Ni(L^1)_2]$, $[Ni(L^2)_2]$, $[Co(L^2)_2]$, $[Cu(L^2)_2]$ komplekslerine ait inhibisyon zonları

	L^1H			$[Ni(L^1)_2]$			L^2H			$[Co(L^2)_2]$			$[Ni(L^2)_2]$			$[Cu(L^2)_2]$			AMP10	SXT25	NYS 100
$\mu g/ml$	25	100	200	25	100	200	25	100	200	25	100	200	25	100	200	25	100	200			
<i>Enterobacter aerogenes</i>	17	19	20	18	-	20	19	-	20	13	17	20	15	14	19	18	21	23			
<i>Staphylococcus epidermis</i>	12	18	-	-	15	15	-	-	12	14	16	17	-	14	18	12	-	-			
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	-	19	20	-	-	-	-	-	15	-	13	17	-	15	13	-	16	14			
<i>Staphylococcus aureus</i>	-	12	13	14	15	18	13	13	14	-	18	17	-	13	18	13	15	16	30	24	
<i>Bacillus cereus</i>	-	14	24	15	18	20	15	22	23	15	21	23	16	14	17	18	16	21			
<i>Candida albicans</i>	26	22	24	29	20	27	20	20	23	30	19	23	20	20	22	25	16	20	-	-	20
<i>Micrococcus luteus</i>	15	18	19	19	15	17	16	17	18	17	14	21	17	16	19	18	13	20			
<i>Salmonella typhi H</i>	14	16	19	-	-	-	14	12	18	14	15	21	19	13	18	12	15	20	11	17	
<i>Escherichia coli</i>	-	12	15	15	15	16	14	-	16	-	15	17	13	13	20	15	27	21	10	18	
<i>Shigella dysenteria type 2</i>	12	16	-	16	12	13	14	11	14	14	15	18	14	20	22	15	15	17			
<i>Listeria monocytogenes</i>	15	13	15	13	-	-	14	-	-	-	-	12	11	-	-	12	-	-			

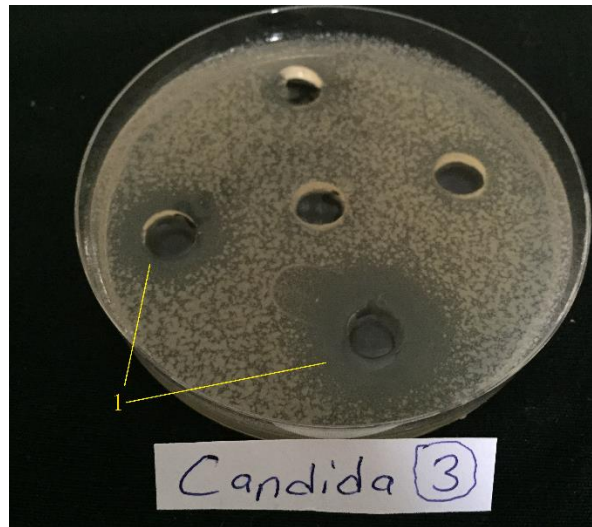
SXT25, Sulphamethoxazol, 25 μg ; AMP10, Ampicillin 10 μg ; NYS100, Nystatin 100 μg ;



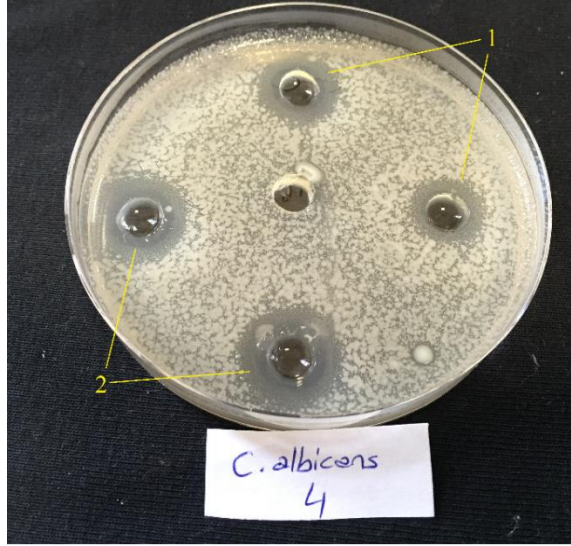
Şekil 5.69. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin *Bacillus cereus* bakterisine karşı aktivitesi (25 $\mu\text{g/ml}$)



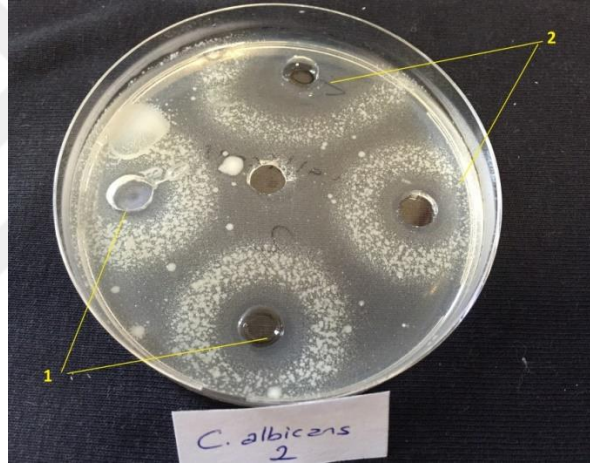
Şekil 5.70. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin *Bacillus cereus* bakterisine karşı aktivitesi 1: 100 $\mu\text{g/ml}$
2: 200



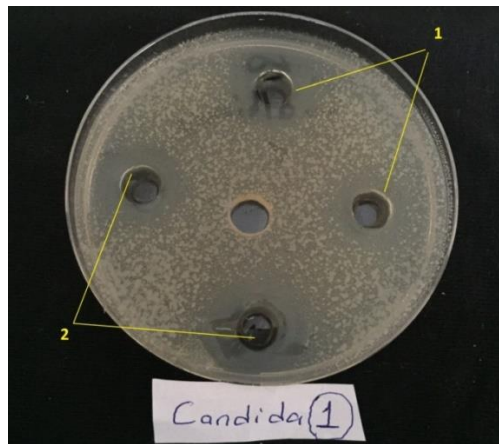
Şekil 5.71. $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin *Candida albicans* mantarına karşı aktivitesi (25 $\mu\text{g/ml}$)



Şekil 5.72. $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin *Candida albicans* mantarına karşı aktivitesi 1: 100 $\mu\text{g/ml}$
2: 200 $\mu\text{g/ml}$



Şekil 5.73. $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin *Candida albicans* mantarına karşı aktivitesi 1: 100 $\mu\text{g/ml}$
2: 200 $\mu\text{g/ml}$



Şekil 5.74. L^1H ve $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin *Candida albicans* mantarına karşı aktivitesi 25 $\mu\text{g/ml}$ 1: L^1H 2: $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$

5.5. DNA Etkileşim Çalışmaları

L^1H , $[Ni(L^1)_2]$, $[Co(L^1)_2]$, L^2H , $[Fe(L^2)_2]$, $[Co(L^2)_2]$, $[Ni(L^2)_2]$, $[Cu(L^2)_2]$, $[Zn(L^2)_2]$, $[Pt(L^2_1)Cl]$, $[CoL^1L^2]$, $[NiL^1L^2]$ ve $[CuL^1L^2]$ bileşiklerinin plazmid DNA ile etkileşimleri agaroz jel elektroforezi ile incelenmiş, kesme reaksiyon sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 5.75., 5.76., 5.77.). Plazmid DNA'nın jeldeki görüntüsünde genellikle üç farklı biçimi gözlenir; Süpersarım form Form I, gevşek sarmal form Form II ve doğrusal form Form III şeklinde gösterilir. Molekül ağırlıkları aynı olmasına rağmen bu üç formun jeldeki göçleri farklıdır. Bu farklılık agaroz konsantrasyonuna bağlı olmakla birlikte uygulanan akıma, tamponun iyonik kuvvetine ve Form I' in yoğunluğuna da bağlıdır. Süpersarmal form (Form I) plazmid DNA'nın (pBR322) kesilmemiş halidir ve optimize koşullarda jel üzerinde en hızlı ilerler. Eğer kesme plazmid DNA'nın tek zincirinden meydana gelirse, plazmidin aşırı sargılı hali gevşeyerek Form II' ye dönüşür ve bu form jelde en yavaş ilerleyen formdur. İki zincirin birlikte kesildiği durumda ise plazmid DNA Form II ve Form I arasında bir ilerleme hızına sahip olan Form III' e dönüşür.

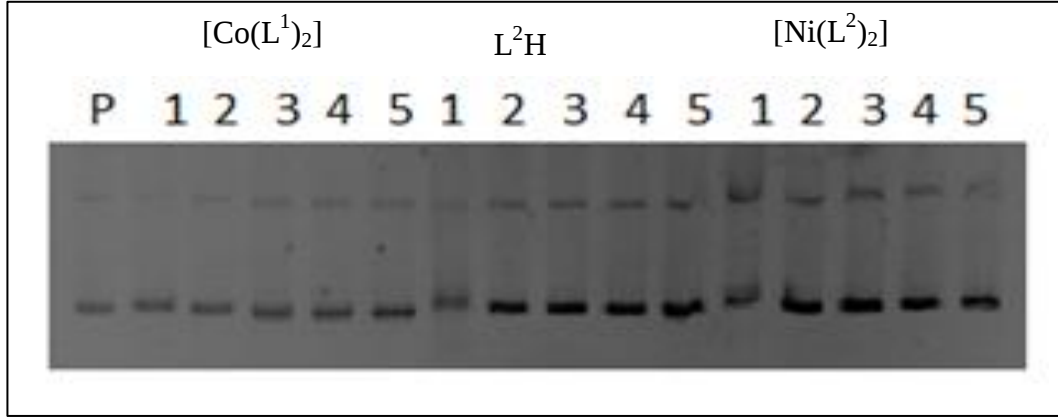
Şekillerde ilk bant (P bandı) kontrollü olarak kullanılan ilaçsız plazmit DNA'yı gösterirken 1-5 bantları komplekslerin azalan derişimleri (5000-312 μM) ile plazmit DNA'nın 24 saatlik inkübasyon etkileşimini göstermektedir.

L^1H , $[Ni(L^1)_2]$, $[Co(L^1)_2]$, L^2H , $[Ni(L^2)_2]$, $[Co(L^2)_2]$, $[Cu(L^2)_2]$, $[Zn(L^2)_2]$, $[CoL^1L^2]$ ve $[CuL^1L^2]$ ligant ve komplekslerinde herhangi bir kesme aktivitesine rastlanmamıştır. $[Co(L^1)_2]$, L^2H ve $[Ni(L^2)_2]$ bileşiklerinin DNA ile etkileşmediği Şekil 5.75'de örnek olarak verilmiştir.

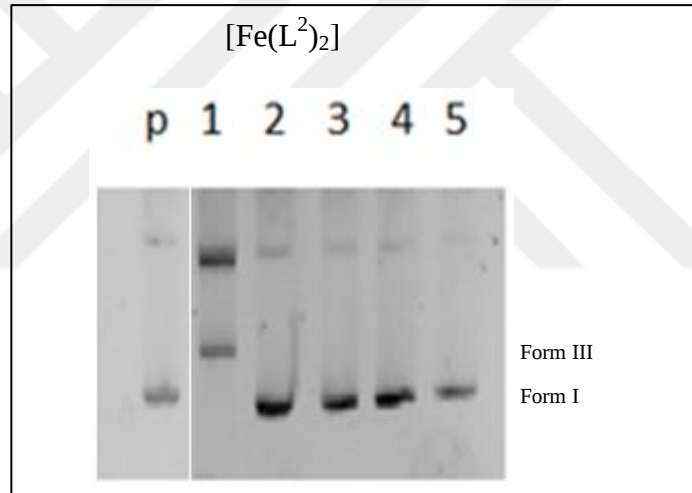
$[Fe(L^2)_2]$ kompleksinin DNA ile etkileşimiyle Form I bandının hareketliliği değişmiş ve $[Fe(L^2)_2]$ bileşiğinin yüksek derişiminde Form III DNA gözlenmiştir (Şekil 5.76). Form III'ün oluşması L^2H ligantının aksine $[Fe(L^2)_2]$ kompleksinin ortamda herhangi bir indirgeyici reaktif olmadan plazmid DNA'ya etki ettiğini göstermektedir.

$[Pt(L^2_1)Cl]$ kompleksinin DNA ile etkileşimine bakıldığında, kompleksin derişimi azaldıkça (5000 μM -625 μM) Form II'nin yoğunluğunun arttığı en düşük derişimde ise (312 μM) Form III yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir (Şekil 5.77).

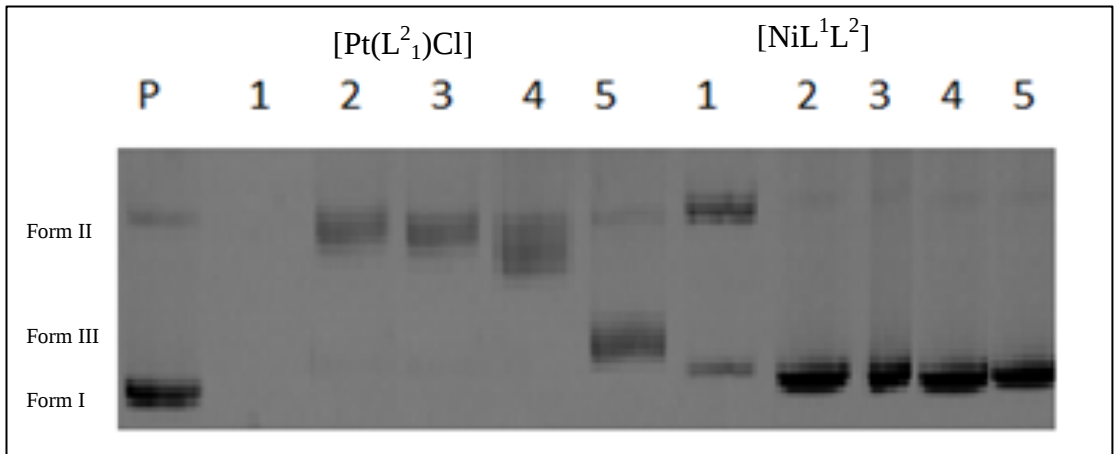
$[\text{NiL}^1\text{L}^2]$ kompleksinin DNA ile etkileşiminde ise en yüksek derişimde Form I'in azalarak Form II'ye dönüştüğü gözlenmiştir (Şekil 5.77). Bu da süpersarmal formun gevşek sarmal forma dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 5.75. $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$, L^2H , $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ bileşiklerinin DNA ile etkileşimi



Şekil 5.76. $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin DNA ile etkileşimi



Şekil 5.77. $[\text{Pt}(\text{L}^1)\text{Cl}]$ ve $[\text{NiL}^1\text{L}^2]$ bileşiklerinin DNA ile etkileşimi

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

- Tez kapsamında 2 adet yeni sülfonilhidrazon ligantı ve bu ligantlardan 13 adet kompleks sentezlendi.
- L^1H ve L^2H ligantlarının yapıları elementel analiz, IR ve X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatıldı ve UV-Vis. spektral özellikleri incelendi.
- L^1H ligantının Co(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlendi. L^1H ligantının Fe(II) ve Cu(II) kompleksleri farklı çözücü, pH, metal tuzu ve sıcaklık denemelerine rağmen elde edilemedi. $[Ni(L^1)_2]$ ve $[Zn(L^1)_2]$ komplekslerinin yapıları elementel analiz, IR ve X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatılarak UV-Vis. spektral özellikleri ve termik davranışları incelendi. $[Co(L^1)_2]$ kompleksinin yapısı elementel analiz, IR, UV-Vis. spektroskopisi ve termik analiz teknikleri ile aydınlatıldı.
- L^1H ligantının Cu(II) kompleksinin sentezinde ligantın yapısının bozulduğu yeni bir türevi olduğu, bu yeni oluşan madde ile bozulan kısmın Cu(II) ile bir kompleks meydana getirdiği gözlemlendi. Elde edilen bu kompleksin yapısı X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatıldı. Bozunma için ise bir bozunma mekanizması önerildi.
- L^2H ligantının Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Pt(IV) kompleksleri sentezlendi. $[Co(L^2)_2]$, $[Ni(L^2)_2]$ ve $[Cu(L^2)_2]$ komplekslerinin yapıları elementel analiz, IR ve X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatılarak UV-Vis. spektral özellikleri ve termik davranışları incelendi. $[Fe(L^2)_2]$, $[Zn(L^2)_2]$ ve $[Pt(L^2)_1Cl]$ komplekslerin yapıları elementel analiz, IR, UV-Vis. spektroskopisi teknikleri ile aydınlatıldı.
- L^1H ve L^2H ligantlarının 1:1 oranında eklenmesi ile $[CoL^1L^2]$, $[NiL^1L^2]$ ve $[CuL^1L^2]$ kompleksleri sentezlendi. Komplekslerin yapıları elementel analiz, IR, UV-Vis. spektroskopisi ve termik analiz teknikleri ile aydınlatıldı.
- Yapılan çalışmalarda L^1H ve L^2H ligantlarının etanol, metanol, asetonitril, DMSO çözücülerinde, komplekslerin ise asetonitril, metanol ve DMSO çözücülerinde çözündüğü belirlenmiştir.
- Sentezlenen 2 ligant (L^1H , L^2H) ve 4 kompleksin ($[Ni(L^1)_2]$, $[Ni(L^2)_2]$, $[Co(L^2)_2]$, $[Cu(L^2)_2]$) *Listeria monocytogenes* 4b ATCC19115,

Staphylococcus aureus ATCC25923, *Escherichia coli* ATCC1280, *Salmonella typhi* H NCTC901.8394, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853, *Staphylococcus epidermis* sp., *Micrococcus luteus* ATCC9341, *Shigella dysenteriae* type 2 NCTC9363, *Bacillus cereus* RSKK-863, *Enterobacter aerogenes* sp. Bakterileri ve mantar *Candida albicans* Y-1200-NIH bakteriler üzerine biyolojik aktiviteleri incelenmiştir. Bazı komplekslerin verimleri düşük olduğu için çalışılmamıştır.

- Yapılan antimikrobiyal çalışmalarda komplekslerin özellikle *Candida albicans* mantarına karşı etkili zon çapı oluşturduğu belirlenmiştir. Bunun dışında da referans olarak kullanılan ilaçlar ile karşılaştırıldığında da iyi zon çapları gözlenmiştir.
- Sentezlenen 2 ligant ve 12 kompleksin DNA ile etkileşim çalışmaları yapılmıştır.
- Bileşiklerden sadece $[Pt(L^2)_1Cl]$, $[Fe(L^2)_2]$ ve $[NiL^1L^2]$ komplekslerinin DNA ile etkileşime girdiği belirlenmiştir.

Bu çalışmaların devamı olarak;

- Sentezlenen ligant ve komplekslerin elektrokimyasal özellikleri incelenebilir.
- Ligantların metal ekstraksiyon çalışmaları yapılabilir.
- Diğer geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlenerek yapıları aydınlatılabilir.
- Sülfonilhidrazonların kanser tedavisinde kullanılan ilaçların bileşiminde kullanılması nedeni ile tıp alanında kullanılması araştırılabilir.
- Antimikrobiyal çalışmalardan elde edilen veriler ışığında etkili zon çapları oluşturan bileşiklerin farklı organizmalara karşı etkileri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Albrecht, M., Latorre, I., Liu, Y., Fröhlich, R., 2010. Changing the Overall Shape of Heterodinuclear Helicates via Substitution of Acylhydrazones by Tosylhydrazones, *Z. Naturforsch*, 65b, 311-316.
- Ali, A., M., Mirza, A.H., Butcher, R.J., Bernhardt, P.V., ve Karim, M.R., 2011. *Polyhedron* 30 (2011) 1478–1486.
- Ali M.R, Marella A., Alam M.T., Naz R., Akhter M., Shaquiquzzaman M., Saha R., Tanwar O., Alam M.M., Hooda J., Re-view of Biological Activities of Hydrazones. *Indonesian J. Pharm.*, 2012, 23(4): 193-202.
- Alyar S., Özmen Ü. Ö., Karacan N., Şentürk O. Ş. And Udachin K. A., 2008. *Journal of Molecular Structure* 889 (2008) 144-149.
- Amirkhanov, V.M., Bundya E.A., Trush V.A., Ovchynnikov V.A. and Zaitsev V.N. 1999. Coordination compounds of Co(II), Ni(II), Mn(II), and Zn(II) with new representative of carbacylamidophosphates–potential anticancer drugs. 5th International symposium on applied bioinorganic chemistry. Corfu, 13-17, Greece.
- Angelusiu M. V., Barbuceanu S. F., Draghici C. And Almajan G. L., 2010. *European Journal of Medicinal Chemistry* 45 (2010) 2055-2062.
- Balık M., <http://www.deu.edu.tr/DEUWeb/Icerik/Icerik.php?KOD=11022>, *Tekstilde Renk Değiştiren Giysiler*, 2009, Esiroğlu F.
- Bamford W.R., Stevens T.S., 1952. *J. Chem. Soc.* 120, 8891
- Bandgar B.P., Sadavarte V.S., Uppaila L.S., Govande R., 2001. *Monatshefte für Chemie*. 132,403
- Bandwell M.G., Corbett M., Gulbis J., Mackay M.F., Reum M.E., 1993. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*. 945
- Bau-Hri N.P., Xuong M.D., Binon F ve Roger F., *J.Chem.Soc.* Vol 1: 1358 (1953).
- Bernhardt, P.V., Caldwell, L.M., Chaston, T.B., Richardson, D.R., 2003. *J BiolInorgChem* (2003) 8: 866–880.
- Berte S.H., Dabbagh G., 1983. *J. Org. Chem.* 48,116
- Bilge S., Demiriz Ş., Kılıç Z. and Hökelek T., 2005. Hidrojen Bağları ve Tautomeri, *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, Kuşadası, Türkiye, 30 Eylül-04 Ekim.
- Bilman, J.M. and Tai, K.M. (1958) Reduction of Schiff Bases II. Benzhydrylamines and Structurally Related Compounds, *J. Of Org. Chem.*, 23, 535-539.
- Binkley R.W., 1970. *J. Chem. Soc.* 35, 2796
- Caj, L. F., Rong, M. Z., Zhang, M. Q., & Ruan, W. H. (2007). *Compos. Mater. Struct.*, 334 (Pts.1 and 2), 729.
- Chavez F. B., Ortega B. A. M., Rodriguez A. J. G. and Lopez N. A., 2005. *Journal of Chemical Crystallography*, Vol. 35, No. 6, June 2005.

- Chen, C.L., Zhu, X.F., Li, M.X., Guo, H.M. and Niu, J.Y., 2011. Russian Journal of Coordination Chemistry, 2011, Vol. 37, No. 6, pp. 435–438.
- Choo J., Yoo S., Moon S., et al., *Vibr. Spectrosc* **17**, 173 (1998).
- Closs, G.L., Closs, L.E., Boll, W.A. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3796 (1963).
- Çakıcı T., 2009. Adnan Menderes Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi 2009.
- Daher. A.G. M. ve Mustafa, S. M., 2013. *Raf. J. Sci.*, Vol. 24, No.5 pp. 72-86, 2013.
- DePuy, C.H., Froemsdorf, D.H., 1960. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 634.
- Despaigne, A.A.R., Parrilha, G.L., Izidoro, J.B., da Costa, B.R. vedosSantos, R.G., 2012. *European Journal of Medicinal Chemistry* **50** (2012) 163e172.
- Dey D.K., Dey S.P., Elmali A. and Elerman Y., 2001. Molecular Structure and Conformation of N-2-[3'-(methoxysalicylideneimino)benzyl]-3''-methoxy salicylideneimine, *Journal of Molecular Structure*, **562**, 177-184
- Direkel, Ş., Karaman, Ü., Tezcan, Ü., Utku, S., Aslan, G., Uysal, M., Şahin, M. F., Delialioğlu, N., Ülger, M. Ve Emekdaş, G., 2016. *Kafkas Univ Vet Fak Derg* **22** (4): 519-524, 2016.
- Dudek, G.O., Dudek, E.P., Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. VII. Nitrogen-15 Substituted Schiff Bases, *J. of Am. Chem. Soc* , **86** (1964) 4283-4287.
- Farrugia L.J., 1997. *J. Appl. Cryst.*, **30**, 565.
- Fay, R.C., and Howie, J.K., 1979. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 115.
- Fessenden R.J., . 1982. J.S. Fessenden. Organic Chemistry, 2nd Edn. Willard Grant Press, Boston.
- Freedman, H.H., 1961. Intramolecular H-Bonds I. A Spectroscopic Study of Hydrogen Bond Between Hydroxyl and Nitrogen, *Journal of the American Chemical Society*, 900-2905.
- Friedman, L., Shechter, H., 1959. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5512.
- Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L., Minkin, V.I., Ligand environment and the structure of schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates, *Coord. Chem Rev* , **126** (1993) 1-69.
- Grandi R., Marchesini, A., Pagnomi, U.M., Trave R. *J. Org. Chem.* **41**, 1755 (1979).
- Grandi R., Pagnomi U.M., Trave R. *J. Chem. Research Synopses* **246** (1979).
- Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıc, E., Atakol, O., Köseoğlu, F., Potentiometric investigations of intramolecular nine- and ten-membered ring hydrogen bonds observed in Schiff bases, *Analytical Chimica Acta* , **249** (1991) 427-431.
- Gündüzalp A. B., Parlakgümüş G., Uzun D., Özmen Ü. Ö., Özbek N., Sarı M. ve Tunç T., 2015. *Journal of Molecular Structure* **1105** (2016) 332-340.
- Hadjoudis, E., Vittorakis, M. ve Moustakali-Mavridis, I., 1987. Photochromism and Thermochromism of Schiff bases in the solid state and in rigid glasses, *Tetrahedron* **43**, 1345-1360.
- Hall, C.D., Sachsinger, N. ve Steed, W.J., 1998. Redox-active Schiff Base Ligands, *Journal of Organometallic Chemistry*, **561**, 202-219.

- Hayakawa M., Kawaguchi K., Kaizawa H., Koizumi T., Ohishi T., Yamano M., Okada M., Ohta M., Tsukaoto S., Raynaud F. I., Parker P., Workman P. And Waterfield M. D., 2007. *Bioorganic and Medicinal Chemistry* 15 (2007) 5837-5844.
- Hirayama T., Ueda S., Okada T., Tsurue N., Okuda K., Nagasawa H., 2014. *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 4156-4162.
- Ho T.L., Wong C.M., 1974. *J. Org. Chem.* 39, 3453.
- Hosny N.M., 2007. *Journal of Coordination Chemistry* Vol. 60, No. 24, 15 December 2007, 2755–2764
- Hökelek, T., Gunduz, N., Hayvalı, Z., Kılıc, Z., Schiff Bases and Their Complexes with Metal Ions. 2-Hydroxy-N-n-propyl-1-naphthaldimine (1) and Bis(2-hydroxy- O-N-npropyl-1-naphthaldiminato- N)nickel(II), *Acta Cryst.C* , 51 (1995) 880-884.
- Işıklan, M., 1997. 2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale
- Jensen, L. S. Ve Lütnaes, F. B., 2008. *Carotenoids Volume 4: Natural Functions*, Chapter3.
- Joshi, H., Kamounah, F.S., Goojer, C., Van der Zwan, G. ve Antonov, L., 2002. Excited State Intra Molecular Proton Transfer in Some Tautomeric Azo Dyes and Schiff Bases Containing and Intramolecular Hydrogen Bond, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 152, 183-191.
- Joule J.A., Mills K., 2010. *Heterocyclic Chemistry*, 2010 Blackwell Publishing Ltd.
- Kaya, C., 2011. *İnorganik Kimya*, Cilt 2, sayfa 289-290.
- Khan, M.N., Ahmad, S., 2013. *Journal of Chemical Pharmaceutical Research*, 2013, 5(7) :194-198.
- Khlood S. Abou-Melha-Spectrochimica Acta-, part A 70 (2008)162-170
- Kırk, R.E. ve Othmer, D.F., 1954. *Encyclopedia Of Chemical Technolog*, 12, ABD.
- 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).
- Klayman, D.L., Scovill, J.P., Bartosevich, J.F. and Bruce, J. 1983. *J. Med. Chem*, 26-35.
- Koo, B. K., 2011. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2011, Vol. 32, No. 5.
- Kumar D., Judge V., Narang R., Sangwan S., Clercq D.E., Balzarini J., Narasimhan B., Benzylidene/2-chlorobenzylidene hydrazides: Syn- thesis, antimicrobial activity, QSAR studies and antiviral evaluation, *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, 45, 2806-2816.
- Lima, L. M., Amarante, E. G., Miranda, A. L. P., Faraga, C. A. M., & Barreiro, E. J. (1999). *Pharma. Pharmacol. Commun.*, 5, 673.
- López N., Hanna T.A., Rodríguez J.G.A., Reyes AL., Ortega B.A.M., Espinosa D.M., 2010. *Polyhedron* 29(2010) 2304-2310.

- Mangalam, N.A., Kurup, N.R.P., 2011. *Spectrochimica Acta Part A* 78 (2011) 926–934.
- Manikandan R., Viswanathamurthi P., Muthukumar M., *Spectrochim. Acta A* 83 (2011) 297–303.
- March, J. 1972. *Advanced Organic Chemistry*, A Wiley-Interscience Publication, New York.
- March, J. 2007. *Advanced Organic Chemistry*, Pages 1337, A Wiley-Interscience Publication, New York.
- Masternak, J., Machnik, Z. M., Kowalik, M., Jabłońska-Wawrzycka, A., Rogala, P., Adach, A. and Barszcz, B., 2016. *Coordination Chemistry Reviews* 327–328 (2016) 242–270.
- Meffini P.J., Williams, R.L., Blaschke, R.F. and Rowland, M., 1977. *J. Pharm. Sci.*, 66, 135.
- Metzler, D.E., and Snell, E. E., 1952. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 979.
- Mirabelli, C.K., Hill D.T., Faucette L.F., McCabe F.L., Girard G.R., Bryan D.B., Sutton, B.M., Bartus, J.O., Crooke, S.T. and Johnson, R.K. 1987. Antitumor activity of bis(diphenylphosphino)alkanes, their gold(I) coordination complexes, and related compounds. *J. Med. Chem*, 30, 2181-90
- Myers A.G., Movassaghi M., 1998. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 8891.
- Nawar N., Hosny M.N., 1999. *Chem. Pharm. Bull.* 47(7) 944-949 (1999).
- Overberger, C.G., Anselme, J.T., Lonbardino, J.G. 1966. *Organic Compounds with Nitrogen-Nitrogen Double Bonds*, Ronald Press Company, New York.
- Ozawa, Y., Sugi, N., Nagasu, T., Owa, T., Watanabe, T., Koyanagi N., Yoshino, H., Kitoh, K., & Yoshimathu, K., (2001). *Eur. J. Cancer*, 37, 2275.
- Özbek, N., Alyar, S., & Karacan, N. (2009). *J. Mol. Struct.* 48, 938.
- Özbek, N., Alyar, S., Alyar, H., Şahin, E., Karacan, N., 2013. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 108 (2013) 123–132.
- Padhy S.B., Kauffman G.B., *Coord. Chem. Rev.* 63 (1985) 127–160
- Patai, S. 1968. *The Chemistry of the Amino Group*, Interscience Publishers, London.
- Patai S. (1970) *The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond. Interscience Publisher*, 360, London.
- Patel, V. K., Vasanwala, A. M. and Jejurkar, C. R. 1989. Synthesis of mixed Schiff base complexes of Cu (II) and Ni (II) and their spectral, magnetik and antifungal studies. *Indian Journal of Chemistry*, 28A, 719-721.
- Perez, J.M., Matesanz, A.I., Ambite, A.M., Alonso, C., Souza, P. ve Navarro, P., 1999. *Journal of Inorganic Biochemistry* 75 (1999) 255-261.
- Pesavento, M. and Soldi, T., 1983. *Analyst*, 108, 1128-1134.
- Pfeiffer, P, Breith, E., Lubbe, E. ve Tsumaki, T., 1933. Tricyclische Orthokondensierte Nebenvale n zringe. *Annalen der Chemie*, 503, 84.
- Powell J. W. And Whiting M. C., 1959. *Tetrahedron Vol.7, Issues 3-4*, 1959, 305-310.

- Pratt, E.F. ve Kamlet, M.J. (1961) Reaction Rates by Distillation. IX. The Condensation of Anilines with Benzaldehydes. *J. Org. Chem.*, 26(10), 4029-4031.
- Richardson, D.R., Sharpe, P.C., Lovejoy, D.B., Senaratne, D., Kalinowski, D.S., Islam, M., ve Bernhardt, P.V., 2006. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2006, Vol. 49, No. 22.
- Salman, S. R., Farrant, R. D., Lindon, J.C., Carpenter, T.A., Tautomerism in 2-hydroxy-1-naphthaldehyde schiff bases in solution and the solid state investigated using ^{13}C NMR spectroscopy, *Magnetic Resonance in Chemistry*, (1993) 991-994.
- Sayaji M., Rao and K.Hussain Reddy, *Indian Journal of Chemistry*, 38A, 262-266 (1999).
- Schiff, H.(1869) Untersuchungen Über Salicinderivative, *Ann. Chem.*, 150: 193-200.
- Scovill, J.P., Klayman, D.L, Lambos, C., Childs, G.E. and Nortsch, J.P. 1984. *J. Med. Chem.*, 27-87.
- Sharaby C.M., *Spectrochim. Acta A* 66 (2007) 1271–1278.
- Shawali, A..S; Fahmy, A.M; Mazzah, A., Chelate Formation by Hydrazones, *Transition Met.Chem*, 17(6): 517-520 (1992).
- Sheldrick G.M., 1997. SHELXS97 and SHELXL97. University of Göttingen, Germany.
- Siemann, S., Evanoff, D.P., Marrone, L., Clarke, A.J., Viswanatha, T., Dmitrienko, G.I., 2002. *Antimicrob. Agents Chemother.* 2002, 46(8):2450.
- Solomons, T.W.G. ve Fryhle, C.B.(2002) *Organik Kimya*, Literatür Yayıncılık Dağıtım, 1350 sayfa, İstanbul.
- Sha Q., Wei Y., 2013. *Tetrahedron* 69 (2013) 3829-3835.
- Shapiro R.H., Health M.J. *J. Am. Chem. Soc.* 89, 5734(1967).
- Shiba A.D., Cosby L.A., ve Sartorelli A.C., 1984. *Cancer Res.* 44:5707-5711.
- Sıku, P., Özkınalı, S., Öztürk, Z., Asan, A. ve Köse A., 2016. *Journal of Molecular Structure* 1116 (2016) 72-83.
- Solomons T.W.G., 1992. *Organic Chemistry*, 6th Edn. John Wiley&Sons, New York.
- Souza, P., Navarro, P., Matesanz, A.I., ve Moreno, J.M., 2014. *J. Coord. Chem.*, 1999, Vol. 48, pp. 79-86.
- Stefan, S., Evanoff, D.P., Marrone, L., Clarke, A.J., Viswanatha, T., Dmitrienko, G.I., —N-Arylsulfonyl Hydrazones as Inhibitors of IMP-1 Metallo- β -Lactamase, *Antimicrobial Agents And Chemotherapy*, 2450–2457 (2002).
- Tunalı N.K., Özkar S., 1993. *Anorganik Kimya*, Gazi Üniversitesi Yayınları, No:185, İkinci Baskı, Ankara, 354-364,
- Wade, L.G., *Organic Chemistry*, Wiley, New York, s.818-819, 1999.
- Wang, J.L., Jiao, Y. and Yang, B.S., 2013. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2014,30.
- West D.X., Padhy S.B., Sonawane P.B., Chikte R.C., *Struct. Bond.* 76 (1991) 1–50

- Wilt J.W., Schneider C.A., Dabek H.F., Kraemer J.F., Wagner W.J., J. Org. Chem. 31, 1543 (1966).
- Yakuphanoglu, F. ve Sekerci, M., 2005. Determination of The Optical Constants of Co(II) Complex of Schiff Base Obtained from 1,8-Diaminonaphthalene Thin Film by Infrared Spectra, Journal of Molecular Structure, 751, 200-203.
- Yorke, J., Dent, C., Decken, A., ve Xia, A., 2010. Inorganic Chemistry Communications 13 (2010) 54–57
- Yusnita, J., Puvaneswary, S., Ali, H.M., Robinson, W.T., Kwai-Lin, T., 2009. Synthesis, Structural Characterization and Antibacterial Activity of 2,6-diacetylpyridine bis(benzensulfonohydrazide) Schiff Bases and Their Copper(II) Comolexes, *Polyhedron*, 28, 3050-3054.
- Zahinos, E. V., Rogado, M.A., Giles, F.L. and Garcia, F.J., 2008. *Polyhedron* 27 (2008) 879–886.
- Zareef, M., Iqbal, R., Mirza, B., Khan, K.M., Manan, A., Asim, F., Khan, W.S., 2008. ARKIVOC 2008 (ii) 141-152.
- Zishen, W., Huxia, W., Zhenhuan, Y. and Changai, H., 1987. XXV. International Conference on Coordination Chemistry, Book of Abstracts', p. 663.
- Zülfikaroğlu, A., 2009, Bazı Hidrazonoksim Ligantlarının ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezlenerek Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi. O.M.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 136s.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Murat ÇİNARLI
Doğum Yeri : KARS
Doğum Tarihi : 02.07.1986
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Sincan Lisesi (2004)
Lisans : On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (2005-2010)
Yüksek Lisans : On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Adı
(02/2010 – 09/2012)
Doktora : On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Adı
(09/2012 – 12/2016)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Ahi Evran Üniversitesi (Uzman) 2012/-

Yayınlar

- Aydın E. M., Çınarlı M., Bati H., Çalışkan N., and Yüksektepe Ç. Experimental (X-ray, FT-IR and UV-vis spectra) and theoretical methods (DFT study) of N'-(dipyridin-2-ylmethylene)-4-Methylbenzenesulfonohydrazide. Molecular Crystals And Liquid Crystals (Baskıda)