

T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA BİLİM DALI

***p*-FENİLENDİAMİNDEN TÜREYEN BAZI SCHİFF BAZLARININ
YENİ Ti(IV) ve Pd(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU ve ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTELERİ**

Korhan MAVİLİ

Danışman
Prof. Dr. Funda DEMİRHAN



MANİSA-2022

Korhan
MAVILI

p-FENİLENDİAMİNDEN TÜREYEN BAZLARININ YENİ SCHIFF BAZ
METAL Ti(IV) VE Pd(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU VE ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTELERİ

2022

TEZ ONAYI

KORHAN MAVİLİ tarafından hazırlanan "***p*-FENİLENDİAMİNDEN TÜREYEN BAZI SCHİFF BAZLARININ YENİ Ti(IV) ve Pd(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTELERİ**" adlı tez çalışması 16/09/2022 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak savunulmuş ve **oybirliği** ile başarılı olarak kabul edilmiştir.

Danışman

Prof. Dr. Funda DEMİRHAN
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Elif SUBAŞI
Dokuz Eylül Üniversitesi

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Deniz DEMİR ATLI
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Korhan MAVİLİ



İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
TABLO DİZİNİ	XI
TEŞEKKÜR.....	XIII
ÖZET.....	XIV
ABSTRACT.....	XVI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Schiff Baz Kimyası	4
2.1.1 Schiff bazlarının ve komplekslerinin hazırlanması.....	7
2.1.1.a. Ligant sentezi ve sonrasında kompleks eldesi.....	7
2.1.1.b. Template Sentez	8
2.1.1.c. Heterosiklik halkaların yeniden düzenlenmesi (oksazoller, tiyazoller vb.)	8
2.1.2 Ligant olarak Schiff Bazları	9
2.1.3 Schiff bazlarda tautomerizim ve H bağı.....	11
2.2 Schiff bazların bazı uygulama alanları.....	13
2.3 Farkı aldehitler ve <i>p</i> -fenilendiaminden elde edilen simetrik Schiff bazları, metal kompleksleri ve uygulamaları	17
2.3.1. Salisilaldehit ile <i>p</i> -fenilendiaminden elde edilen simetrik Schiff bazı, metal kompleksleri ve uygulamaları	17
2.3.2. 3,5-di- <i>tersiyer</i> -2-hidroksobenzaldehit (3,5-di- <i>tersiyer</i> salisilaldehit) ile <i>p</i> -fenilendiaminden elde edilen simetrik Schiff baz metal kompleksleri.....	27
2.3.3. Ferrosenilkarboksialdehit ile <i>p</i> -fenilendiaminden elde edilen simetrik Schiff bazı metal kompleksleri ve uygulamaları.....	28
2.4. Tezin Amacı.....	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM	30
3.1. Materyal	30
3.1.1. Kullanılan Cihazlar	30
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	30
3.2. Yöntemler.....	31
3.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi	31

3.2.1.1.....	31
a) 3,5-ditertbütül-2-hidroksi benzaldehit	31
b) <i>N,N'</i> - <i>p</i> -fenilen-bis(3,5-di- <i>tert</i> -butilsalisiliden) (^{<i>tBu</i>} salpphenH ₂ , L ₁).....	31
3.2.1.2. <i>N,N'</i> - <i>p</i> -fenilen-bis(salisilidenimin) (SalpphenH ₂ , L ₂).....	32
3.2.2. Ti(IV)-Schiff baz komplekslerinin sentezi.....	33
3.2.2.1. <i>N,N'</i> - <i>p</i> -fenilen-bis(3,5-di- <i>tert</i> -butilsalisiliden) (^{<i>tBu</i>} salpphenH, L ₁) ile TiCl ₄ ·2THF'in reaksiyonu (K ₁)	33
3.2.2.2. <i>N,N'</i> - <i>p</i> -fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH ₂ , L ₂) ile TiCl ₄ ·2THF'in reaksiyonu (K ₃)	33
3.2.2.3. <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin (L ₃) ile TiCl ₄ ·2THF'in reaksiyonu (K ₅)	34
3.2.3. Schiff Bazlarının SnMe ₂ Cl ₂ ile reaksiyonları	34
3.2.3.1. <i>N,N'</i> - <i>p</i> -fenilen-bis(3,5-di- <i>tert</i> -butilsalisiliden) (^{<i>tBu</i>} salpphenH ₂ , L ₁) ile SnMe ₂ Cl ₂ 'in reaksiyonu.....	34
3.2.3.2. <i>N,N'</i> - <i>p</i> -fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH ₂ , L ₂) ile SnMe ₂ Cl ₂ 'in reaksiyonu	35
3.2.3.3. <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin (L ₃) ile SnMe ₂ Cl ₂ 'in reaksiyonu	35
3.2.4. Schiff Bazlarının Pd(OAc) ₂ ile reaksiyonları.....	36
3.2.4.1. <i>N,N'</i> - <i>p</i> -fenilen-bis(3,5-di- <i>tert</i> -butilsalisiliden) (^{<i>tBu</i>} salpphenH ₂ , L ₁) ile Pd(OAc) ₂ 'in reaksiyonu (K ₂)	36
3.2.4.2. <i>N,N'</i> - <i>p</i> -fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH ₂ , L ₂) ile Pd(OAc) ₂ 'in reaksiyonu (K ₄)	36
3.2.4.3. <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin (L ₃) ile Pd(OAc) ₂ 'in reaksiyonu (K ₆)	37
3.2.5. Schiff Bazlarının Zr(acac) ₄ ile reaksiyonları.....	37
3.2.5.1. <i>N,N'</i> - <i>p</i> -fenilen-bis(3,5-di- <i>tert</i> -butilsalisiliden) (^{<i>tBu</i>} salpphenH ₂ , L ₁) ile Zr(acac) ₄ 'nın reaksiyonu.....	37
3.2.5.2. <i>N,N'</i> - <i>p</i> -fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH ₂ , L ₂) ile Zr(acac) ₄ 'nın reaksiyonu38	
3.2.5.3. <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin (L ₃) ile Zr(acac) ₄ 'ün reaksiyonu38	
3.3. Antimikrobiyal Çalışmalar	39

3.3.1. Yöntem.....	39
3.4 Elektrokimyasal Çalışmalar	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	40
4.1. ^{tBu} salpphenH ₂ (L ₁) Schiff bazı, [TiCl ₂ (^{tBu} salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O (K ₁) ve [Pd(^{tBu} salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₂) Yapısındaki Kompleksler.....	40
4.1.1 ^{tBu} salpphenH ₂ (L ₁) Schiff bazı, [TiCl ₂ (^{tBu} salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O (K ₁) ve [Pd(^{tBu} salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₂) komplekslerinin IR spektrum verilerinin değerlendirilmesi.....	41
4.1.2 ^{tBu} salpphenH ₂ (L ₁) Schiff bazı, [TiCl ₂ (^{tBu} salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O (K ₁) ve [Pd(^{tBu} salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₂) komplekslerinin ¹ H-NMR verilerinin değerlendirilmesi.....	45
4.1.3 ^{tBu} salpphenH ₂ (L ₁) Schiff bazı, [TiCl ₂ (^{tBu} salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O (K ₁) ve [Pd(^{tBu} salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₂) komplekslerinin ¹³ C-NMR verilerinin değerlendirilmesi.....	48
4.1.4 [TiCl ₂ (^{tBu} salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O (K ₁) ve [Pd(^{tBu} salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₂) komplekslerinin kütle spektrum verilerinin değerlendirilmesi	51
4.1.5 [TiCl ₂ (^{tBu} salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O (K ₁) ve [Pd(^{tBu} salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₂) komplekslerinin TGA verilerinin değerlendirilmesi.....	53
4.1.6. [TiCl ₂ (^{tBu} salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O (K ₁) ve [Pd(^{tBu} salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₂) kompleksleri için önerilen yapılar.....	55
4.2 SalpphenH ₂ (L ₂) Schiff bazı, [TiCl ₂ (salpphenH ₂)]Cl ₂ ·5H ₂ O (K ₃) ve [Pd(salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₄) Yapısındaki Kompleksler	57
4.2.1 salpphenH ₂ (L ₂) Schiff baz ligandı, [TiCl ₂ (salpphenH ₂)]Cl ₂ ·5H ₂ O (K ₃), [Pd(salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₄) komplekslerinin IR spektrum verilerinin değerlendirilmesi.....	58
4.2.2 salpphenH ₂ (L ₂) ve [TiCl ₂ (salpphenH ₂)]Cl ₂ ·5H ₂ O (K ₃) kompleksinin ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR verilerinin değerlendirilmesi.	62
4.2.3 [TiCl ₂ (salpphenH ₂)]Cl ₂ ·5H ₂ O (K ₃) kompleksinin kütle spektrum verilerinin değerlendirilmesi	65
4.2.4. [TiCl ₂ (salpphenH ₂)]Cl ₂ ·5H ₂ O (K ₃) ve [Pd(salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₄) komplekslerinin TGA verilerinin değerlendirilmesi.....	66
salpphenH ₂	68

4.2.5. [TiCl ₂ (salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O (K ₃) ve [Pd(salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₄) kompleksleri için önerilen yapılar.....	68
4.3 <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin (L ₃) Schiff baz ligandı, [(L ₃)Ti ₂ Cl ₈]·5H ₂ O (K ₅) ve [Pd(L ₃)(OAc) ₂]·4H ₂ O (K ₆) Komplekslerinin Yapı Karakterizasyonu.....	70
4.3.1 <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin (L ₃) Schiff bazı, [(L ₃)Ti ₂ Cl ₈]·5H ₂ O (K ₅) ve [Pd(L ₃)(OAc) ₂]·4H ₂ O (K ₆) komplekslerinin FT-IR spektrum verilerinin değerlendirilmesi	71
4.3.2. <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin (L ₃) Schiff Bazı, [(L ₃)Ti ₂ Cl ₈]·5H ₂ O (K ₅) ve [Pd(L ₃)(OAc) ₂]·4H ₂ O (K ₆) bileşiklerinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR verilerinin değerlendirilmesi	74
4.3.3. [Pd(L ₃)(OAc) ₂]·4H ₂ O (K ₆) kompleksine ait kütle spektrum verilerinin değerlendirilmesi.....	79
4.3.4. [(L ₃)Ti ₂ Cl ₈]·5H ₂ O (K ₅) ve [Pd(L ₃)(OAc) ₂]·4H ₂ O (K ₆) komplekslerinin TGA verilerinin değerlendirilmesi.....	80
4.3.5 <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin (L ₃) Schiff baz ligandı, [(L ₃)Ti ₂ Cl ₈]·5H ₂ O (K ₅) [Pd(L ₃)(OAc) ₂]·4H ₂ O (K ₆) kompleksinin döngüsel voltammetri (CV) verileri ve değerlendirilmesi.....	82
4.3.6 [(L ₃)Ti ₂ Cl ₈]·5H ₂ O (K ₅) ve [Pd(L ₃)(OAc) ₂]·4H ₂ O (K ₆) kompleksleri için önerilen yapılar	86
4.4. Antibakteriyel Testler.....	88
4.4.1. Gram-Pozitif.....	88
4.4.2.2. Gram-Negatif	93
4.4.3. Antifungal Testler	98
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	102
KAYNAKLAR	105
ÖZGEÇMİŞ	109

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BSP	<i>Bis(salisiliden)-p-fenilendiamin</i>
CH₂Cl₂	Diklorometan
CH₃CN	Asetonitril
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltammetri)
DMSO	Dimetilsülfoksit
ESI	Elektrosprey İyonlaştırma
FT-IR	Fouirer Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
HFIP	Hekzafloroizopropil alkol
Hz	Hertz
<i>m</i>	meta
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
<i>o</i>	orto
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
<i>p</i>	para
<i>t</i>-Bu	<i>tert</i> -butil
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofuran
SalpphenH₂	<i>N,N'</i> - <i>p</i> -fenilen-bis(salisilidenimin)
Sal-<i>p</i>-pdaH₂	<i>N,N'</i> - <i>p</i> -fenilen-bis(salisilidenimin)
X-ray	Tek Kristal X-Işınları Kırınımı Yöntemi
	1,4- Salophen(^{tBu})(GaEt ₂) ₂
Salen	<i>N,N'</i> -bis(salisiliden)-etilendiamin
1,4- Salophen(^{tBu})	<i>N,N'</i> - <i>p</i> -fenilen-bis(3,5-di- <i>tert</i> -butilsalisiliden)
^{tBu}salpphenH₂	<i>N,N'</i> - <i>p</i> -fenilen-bis(3,5-di- <i>tert</i> -butilsalisiliden)
TLC	İnce tabaka kromatografisi
Fc	Ferrosen
OAc	CH ₃ COO ⁻

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1. İmin türevi komplekslerin uygulama alanlarının şematik gösterimi	2
Şekil 2. İmin türevlerinin biyolojik aktiviteleri.....	3
Şekil 2. 1 Schiff bazı.....	4
Şekil 2. 2 Bir aldehit veya ketondan oluşan Schiff bazlarının oluşumuna ilişkin tersinir reaksiyon	4
Şekil 2. 3 Schiff bazının oluşum mekanizması (asit katalizli)	5
Şekil 2. 4 Schiff baz oluşum mekanizması	6
Şekil 2. 5 Köprülü Schiff Bazlar	6
Şekil 2. 6 [PbL](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O bileşiğinin sentez yolu	8
Şekil 2. 7 2-(2-Hidroksifenil)benzotiyazolin sentezi ve metal iyonu ile etkileşimi ..	9
Şekil 2. 8 Değişken diş yapısına sahip Schiff bazları; tek dişliden dört dişliye, R grupları çeşitli şekillerde ikame edilebilir	9
Şekil 2. 9 Dört dişli Schiff bazlar salen ve salopen	10
Şekil 2. 10 . Beş dişli bir Schiff bazı	10
Şekil 2. 11 Naftaldiminlerde enol-imin ve keto-amin tautomerizimi	12
Şekil 2. 12 BSP molekülü için farklı tautomeriler	12
Şekil 2. 13 BSP ((CF ₃) ₂ CHOH) ₂	13
Şekil 2. 14 İncelenen komplekslerin antibakteriyel aktivitesi ve DNA etkileşimi için şematik diyagramı	14
Şekil 2. 15 Schiff bazlar ve Palladyum kompleksleri ve önerilen kompleks yapıları	15
Şekil 2. 16 Metal komplekslerinin önerilen yapıları	16
Şekil 2. 17 N,N'- bissalisiliden <i>p</i> -fenilendiamin ligandı	17
Şekil 2. 18 SalpphenH ₂ ligantının ORTEP diyagramı	17
Şekil 2. 19 B3LYP/TZVP/IEF-PCM(metanol) teorik seviyesinde <i>p</i> -BSP, <i>p</i> -BSP-O, <i>p</i> -BSP-S ve <i>p</i> -BSP-D formlarının optimize edilmiş yapıları	18
Şekil 2. 20 Solvent fazında (asetonitril) B3PW91/6–31G(d,p)'de (a) BSP ve (b) BSP-H ₂ O kompleksinin dienol formunun optimize edilmiş yapısı	19
Şekil 2. 21 [M(salpphen)] ₂ M=Cu, Cd (a) ve Co(salpphen) ₂ (H ₂ O) ₂ Sn ₂ Cl ₈ (b) komplekslerinin yapısı	19
Şekil 2. 22 SnCl ₄ (salpphen) kompleksinin yapısı	20
Şekil 2. 23 [Mo(salpphen)] ₂ kompleksinin yapısı	20

Şekil 2. 24 (BF ₂) ₂ L ² bileşiğinin sentez yolu	22
Şekil 2. 25 Pd(salen) komplekslerinin sentez yolu	22
Şekil 2. 26 Pd(salen) kompleksinin ORTEP diyagramı	23
Şekil 2. 27 [Pt(en)LH ₂] ₂ hfb kompleksinin yapısının top çubuk modeli ile gösterimi	23
Şekil 2. 28 (SalpphenH ₂)Mn(II) (A) ve (SalpphenH ₂) Co(II) (B)	24
Şekil 2. 29 <i>N,N'</i> - <i>p</i> -fenilen-bis (salisilidenimin)	24
Şekil 2. 30 <i>N,N'</i> -bis (salisiliden)-1,4-fenilendiamin Co(II) ve Cu(II)	25
Şekil 2. 31 Polimerik Schiff bazının sentezi, SBPBA	25
Şekil 2. 32 SBPBA'nın polimerik metal komplekslerinin sentezi	26
Şekil 2. 33 1,4-Salophen(^t Bu)H ₂ ligandı ve 1,4- Salophen(^t Bu)(GaEt ₂) ₂ kompleksine ilişkin ORTEP diyagramı	27
Şekil 2. 34 <i>N,N'</i> - <i>p</i> -fenilen-bis(3,5-di- <i>tert</i> -butilsalisiliden) Schiff bazı.....	28
Şekil 2. 35 [Cu (^t Bu salpphen)] ₂ için önerilen yapı	28
Şekil 2. 36 Biferrosen içeren Schiff bazı	29
Şekil 2. 37 <i>p</i> -fenilendiamin ve M:Fe, Al, Ti ile katkılanan <i>N,N'</i> - bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin Schiff baz kompleksleri	29
Şekil 4. 1 ^t Bu salpphenH ₂ (L ₁) Schiff bazı ligantının FT-IR spektumu.....	41
Şekil 4. 2 [TiCl ₂ (^t Bu salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O (K ₁) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	41
Şekil 4. 3 [Pd(^t Bu salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₂) bileşiğinin FT-IR spektrumu	42
Şekil 4. 4 ^t Bu salpphenH ₂ (L ₁) Schiff bazı ligantının azometin grubundaki nitrojen atomunun protonlanması ile oluşan zwitter iyonu (II)	43
Şekil 4. 5 ^t Bu salpphenH ₂ (L ₁) bileşiğine ilişkin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃ , 400 MHz)	46
Şekil 4. 6 [TiCl ₂ (^t Bu salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O (K ₁) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃ , 400 MHz)	47
Şekil 4. 7 [Pd(^t Bu salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₂) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu(CDCl ₃ , 400 MHz)	47
Şekil 4. 8 ^t Bu salpphenH ₂ (L ₁) bileşiğine ilişkin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃ , 400 MHz)	49
Şekil 4. 9 [TiCl ₂ (^t Bu salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O (K ₁) kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu. (CDCl ₃ , 400 MHz)	49
Şekil 4. 10 [Pd(^t Bu salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₂) kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu. (CDCl ₃ , 400 MHz)	50

Şekil 4. 11 $[\text{TiCl}_2(\text{}^{\text{tBu}}\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K₁) bileşiğine ilişkin ESI (-) spektrumu	51
Şekil 4. 12 $[\text{Pd}(\text{}^{\text{tBu}}\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K₂) kompleksinin ilişkin ESI (-) spektrumu	52
Şekil 4. 13 $[\text{TiCl}_2(\text{}^{\text{tBu}}\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K₁) kompleksine ilişkin TGA spektrumu.....	54
Şekil 4. 14 $[\text{Pd}(\text{}^{\text{tBu}}\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K₂) kompleksine ilişkin TGA spektrumu.....	55
Şekil 4. 15 $[\text{TiCl}_2(\text{}^{\text{tBu}}\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K₁) kompleksinin önerilen yapısı	56
Şekil 4. 16 $[\text{Pd}(\text{}^{\text{tBu}}\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ R= tBu (K₂) kompleksinin önerilen yapısı.....	57
Şekil 4. 17 salpphenH ₂ ligantının (L₂) FT-IR spektumu	59
Şekil 4. 18 $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (K₃) bileşiğinin IR spektrumu.....	59
Şekil 4. 19 $[\text{Pd}(\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K₄) bileşiğinin IR spektrumu.	60
Şekil 4. 20 SalpphenH ₂ (L₂) Shiff bazı ligantının azometin grubundaki nitrojen atomunun protonlanması ile oluşan zwitter iyonu (II)	61
Şekil 4. 21 SalpphenH ₂ (L₂) bileşiğine ilişkin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃ , 400 MHz)	63
Şekil 4. 22 $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (K₃) kompleksine ilişkin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃ , 400 MHz)	64
Şekil 4. 23 $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (K₃) kompleksine ilişkin ESI (-) spektrumu	65
Şekil 4. 24 $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (K₃) kompleksine ilişkin TGA spektrumu	67
Şekil 4. 25 $[\text{Pd}(\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K₄) kompleksine ilişkin TGA spektrumu	68
Şekil 4. 26 $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (K₃) kompleksinin önerilen yapısı	69
Şekil 4. 27 $[\text{Pd}(\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K₄) kompleksinin önerilen yapısı	69
Şekil 4. 28 <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin (L₃) ligantının FT-IR spektrumu.....	72
Şekil 4. 29 $[(\text{L}_3)\text{Ti}_2\text{Cl}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (K₅) kompleksine ilişkin FT-IR spektrumu.....	73
Şekil 4. 30 $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (K₆) kompleksine ilişkin FT-IR spektrumu.....	73
Şekil 4. 31 <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin (L₃) ligantına ilişkin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆ , 400 MHz).....	76
Şekil 4. 32 <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin (L₃) ligantına ilişkin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃ , 400 MHz)	77
Şekil 4. 33 <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin (L₃) ligantına ilişkin ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃ , 400 MHz)	77

Şekil 4. 34 [(L ₃)Ti ₂ Cl ₈]·5H ₂ O (K ₅) kompleksine ilişkin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆ , 400 MHz).....	78
Şekil 4. 35 [Pd(L ₃)(OAc) ₂]·4H ₂ O (K ₆) kompleksine ilişkin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃ , 400 MHz)	78
Şekil 4. 36 [Pd(L ₃)(OAc) ₂]·4H ₂ O (K ₆) kompleksine ilişkin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃ , 400 MHz)	79
Şekil 4. 37 [Pd(L ₃)(OAc) ₂]·4H ₂ O (K ₆) kompleksinin ilişkin ESI (-) spektrumu	79
Şekil 4. 38 [(L ₃)Ti ₂ Cl ₈]·5H ₂ O (K ₅) kompleksine ilişkin TGA spektrumu	81
Şekil 4. 39 [Pd(L ₃)(OAc) ₂]·4H ₂ O (K ₆) kompleksine ilişkin TGA spektrumu.....	82
Şekil 4. 40 . FcCHO bileşiğine ilişkin döngüsel voltammogram.....	84
Şekil 4. 41 Ferrosene ilişkin döngüsel voltammogram.....	84
Şekil 4. 42 L ₃ 'e ilişkin döngüsel voltammogram.....	84
Şekil 4. 43 K ₆ 'e ilişkin döngüsel voltammogram	85
Şekil 4. 44 Fc, L ₃ ve K ₆ bileşiklerin döngüsel voltammogramları.....	85
Şekil 4. 45 FcCHO, Fc, L ₃ ve K ₆ bileşiklerin döngüsel voltammogramlar.....	86
Şekil 4. 46 [(L ₃)Ti ₂ Cl ₈]·5H ₂ O (K ₅) kompleksinin önerilen yapısı	86
Şekil 4. 47 [Pd(L ₃)(OAc) ₂]·4H ₂ O (K ₆) kompleksinin önerilen yapısı.	87
Şekil 4. 48 Schiff bazlar (L ₁ -L ₃) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal komplekslerinin (K ₁ -K ₆) <i>Staphylococcus aureus</i> 'a (ATTC 6538), karşı antibakteriyel aktivite sonuçları	90
Şekil 4. 49 Schiff bazlar (L ₁ -L ₃) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal komplekslerinin (K ₁ -K ₆) <i>Enterococcus faecalis</i> 'e (ATCC 29212) karşı antibakteriyel aktivite sonuçları	91
Şekil 4. 50 Schiff bazlar (L ₁ -L ₃) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal bileşiklerinin (K ₁ -K ₆) <i>Bacillus cereus</i> 'e (ATCC 10876) karşı antibakteriyel aktivite sonuçları	92
Şekil 4. 51 Schiff bazlar (L ₁ -L ₃) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal komplekslerinin (K ₁ -K ₆) <i>Escherichia coli</i> 'ye (ATCC 8739) karşı antibakteriyel aktivite sonuçları	95
Şekil 4. 52 Schiff bazlar (L ₁ -L ₃) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal bileşiklerinin (K ₁ -K ₆) <i>Pseudomonas aeruginosa</i> 'ya (ATCC 15442) karşı antibakteriyel aktivite sonuçları	96
Şekil 4. 53 Schiff bazlar (L ₁ -L ₃) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal komplekslerinin (K ₁ -K ₆) <i>Salmonella typhimurium</i> 'a (ATCC 14028) karşı antibakteriyel aktivite sonuçları	97

Şekil 4. 54 Schiff bazlar (**L₁-L₃**) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal bileşiklerinin (**K₁-K₆**) *Candida albicans*'a (ATCC 10231) karşı antifungal aktivite sonuçları 99

Şekil 5. 1 [TiCl₂(^tBu salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (**K₁**), [Pd(^tBu salpphen)]₂·2H₂O (**K₂**), [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (**K₃**), [Pd(salpphen)]₂·2H₂O (**K₄**), [(**L₃**)Ti₂Cl₈]·5H₂O (**K₅**) ve [Pd(**L₃**)(OAc)₂]·4H₂O (**K₆**) kompleksleri için önerilen yapılar.....102



Tablo 2. 1 Bileşiklere ilişkin IC50 değerleri.....	15
Tablo 2. 2 Bileşiklerin bazı mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktiviteleri...	16
Tablo 2. 3 Schiff baz ve [Pt(sal- <i>p</i> -phdnH ₂)(H ₂ O) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O kompleksinin antimikrobiyal aktivitesi.....	21
Tablo 2. 4 Pt(II) kompleksinin bazı mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivitesi.....	21
Tablo 2. 5 Polimerik Schiff baz (SBPBA) ve metal komplekslerinin bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitesi.....	26
Tablo 2. 6 Polimerik Schiff baz (SBPBA) ve metal komplekslerinin bazı mantar ve mayalara karşı antifungal aktivitesi.....	27
Tablo 4. 1 ^t Bu salpphenH ₂ (L ₁) Schiff Bazı, [TiCl ₂ (^t Bu salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O (K ₁) ve [Pd(^t Bu salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₂) komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz değerleri	40
Tablo 4. 2 ^t Bu salpphenH ₂ (L ₁), [TiCl ₂ (^t Bu salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O (K ₁) ve [Pd(^t Bu salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₂) bileşiklerine ilişkin önemli FT-IR titreşim frekansları (cm ⁻¹).....	42
Tablo 4. 3 ^t Bu salpphenH ₂ (L ₁), [TiCl ₂ (^t Bu salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O (K ₁) ve [Pd(^t Bu salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₂) bileşiklerine ilişkin ¹ H-NMR verileri (ppm).....	46
Tablo 4. 4 ^t Bu salpphenH ₂ (L ₁), [TiCl ₂ (^t Bu salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O (K ₁) ve [Pd(^t Bu salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₂) bileşiklerine ilişkin ¹³ C -NMR verileri (ppm)	50
Tablo 4. 5 [TiCl ₂ (^t Bu salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O (K ₁) kompleksine ilişkin ESI (-) spektrumundaki parçalanma ürünleri.....	52
Tablo 4. 6 [Pd(^t Bu salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₂) kompleksine ilişkin ESI (-) spektrumundaki parçalanma ürünleri.....	53
Tablo 4. 7 [TiCl ₂ (^t Bu salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O (K ₁) kompleksine ilişkin TGA analiz sonuçları	54
Tablo 4. 8 [Pd(^t Bu salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₂) kompleksine ilişkin TGA analiz sonuçları	55
Tablo 4. 9 salpphenH ₂ (L ₂) ligandı, TiCl ₂ (salpphenH ₂)]Cl ₂ ·5H ₂ O (K ₃), [Pd(salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₄) komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz değerleri.....	58

Tablo 4. 10 salpphenH ₂ (L ₂), [TiCl ₂ (salpphenH ₂)]Cl ₂ ·5H ₂ O (K ₃), [Pd(salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₄) bileşiklerine ilişkin önemli IR titreşimleri (cm ⁻¹).....	60
Tablo 4. 11 SalpphenH ₂ (L ₂)ve [TiCl ₂ (salpphenH ₂)]Cl ₂ ·5H ₂ O (K ₃) kompleksine ilişkin ¹ H-NMR verileri (ppm).....	63
Tablo 4. 12 [TiCl ₂ (salpphenH ₂)]Cl ₂ ·5H ₂ O (K ₃) kompleksine ilişkin ESI (-) spektrumundaki parçalanma ürünleri.....	66
Tablo 4. 13 [TiCl ₂ (salpphenH ₂)]Cl ₂ ·5H ₂ O (K ₃) kompleksine ilişkin TGA analiz sonuçları.....	67
Tablo 4. 14 [Pd(salpphen)] ₂ ·2H ₂ O (K ₄) kompleksine ilişkin TGA analiz sonuçları.	68
Tablo 4. 15 <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin (L ₃) Schiff baz ligandı, [(L ₃)Ti ₂ Cl ₈]·5H ₂ O (K ₅) ve [Pd(L ₃)(OAc) ₂]·4H ₂ O (K ₆) komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz değerleri	70
Tablo 4. 16 <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin (L ₃) Schiff baz ligandı, [(L ₃)Ti ₂ Cl ₈]·5H ₂ O (K ₅) ve [Pd(L ₃)(OAc) ₂]·4H ₂ O (K ₆) komplekslerinin ilişkin önemli FT-IR titreşimleri (cm ⁻¹)	72
Tablo 4. 17 <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin (L ₃) ligantına ilişkin ¹ H NMR verileri (ppm) (DMSO-d ₆ , 400 MHz)	76
Tablo 4. 18 <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin (L ₃) ligantına ilişkin ¹ H- NMR verileri (ppm) (CDCl ₃ , 400 MHz).....	76
Tablo 4. 19 <i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin (L ₃) ligantına ilişkin ¹³ C- NMR verileri (ppm) (CDCl ₃ , 400 MHz).....	76
Tablo 4. 20 [Pd(L ₃)(OAc) ₂]·4H ₂ O (K ₆) kompleksine ilişkin ESI (-) spektrumundaki parçalanma ürünleri.....	80
Tablo 4. 21 [(L ₃)Ti ₂ Cl ₈]·5H ₂ O (K ₅) kompleksine ilişkin TGA analiz sonuçları.....	81
Tablo 4. 22 [Pd(L ₃)(OAc) ₂]·4H ₂ O (K ₆) kompleksine ilişkin TGA analiz sonuçları	82
Tablo 4. 23 Bileşiklerin döngüsel voltammetrik verileri	83
Tablo 4. 24 Schiff bazlar (L ₁ - L ₃) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal bileşiklerinin (K ₁ - K ₆) inhibisyon zon çapları (mm) (gram (+) bakterilerde).....	89
Tablo 4. 25 Schiff bazlar (L ₁ - L ₃) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal komplekslerinin (K ₁ - K ₆) inhibisyon zon çapları (mm) (gram (-) bakterilerde)	94
Tablo 4. 26 Schiff bazlar (L ₁ - L ₃) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal komplekslerinin (K ₁ - K ₆) inhibisyon zon çapları(mm) (maya kültüründe).....	98
Tablo 4. 27 Schiff bazlar (L ₁ - L ₃) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal komplekslerinin antimikrobiyel aktiviteleri.....	101

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın her aşamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Funda DEMİRHAN'a,

Yüksek lisans yapmam için beni yüreklendiren değerli hocam emekli öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Şebnem E. SÖZERLİ'ye,

Bu sürecin her aşamasında bilgi ve tecrübesi ile yardımcı olan ve desteğini hiç esirgemeyen Sayın Araş. Gör. Dr. Hülya AVCI ÖZBEK'e,

Antimikrobiyal çalışmaları gerçekleştiren Sayın Dr. Aslı ÖZŞAHİN'e,

Yüksek lisans tez çalışmamı maddi olarak destekleyen Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na ((2020-035 ve 2022-040 nolu projeler),

Öğrenim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen ve hep yanımda olan aileme yürekten teşekkür ederim.

Korhan MAVİLİ

Manisa, 2022

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

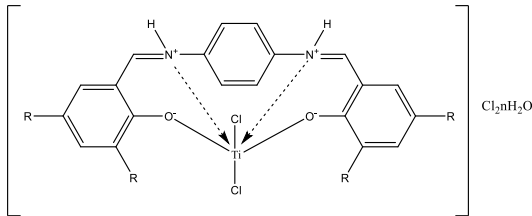
p-Fenilendiaminden Türeyen Bazı Schiff Bazlarının Yeni Ti(IV) ve Pd(II) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Aktiviteleri

Korhan MAVİLİ

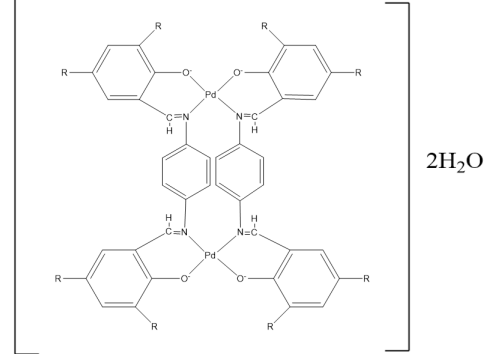
Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Funda DEMİRHAN

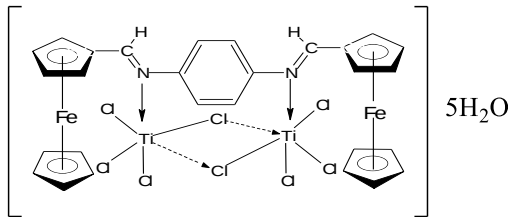
Bu çalışmada simetrik *N,N'*-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) (*t*^{Bu}salpphenH₂, **L**₁), *N,N'*-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH₂, **L**₂) ve *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilenadiamin (**L**₃) Schiff bazlarının, TiCl₄.2THF ve Pd(OAc)₂ ile reaksiyonlarından TiCl₂(*t*^{Bu}salpphenH₂)]Cl₂.2H₂O (**K**₁), [Pd(*t*^{Bu}salpphen)]₂.2H₂O (**K**₂), [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂.5H₂O (**K**₃), [Pd(salpphen)]₂.2H₂O (**K**₄), [(**L**₃)Ti₂Cl₈].5H₂O (**K**₅) ve [Pd(**L**₃)(OAc)₂].4H₂O (**K**₆) kompleksleri elde edilmiştir.



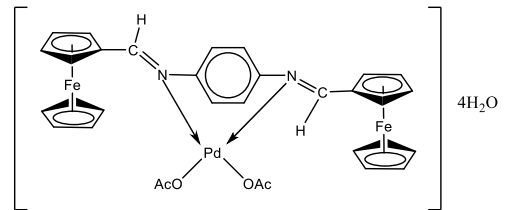
R: *t*bu, n: 2 (**K**₁), R:H, n:5 (**K**₃)



R: *t*bu, (**K**₂), R:H, (**K**₄)



K₅



K₆

Komplekslerin yapıları elementel analiz, TGA, Kütle (ESI-), FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR gibi spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir. *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilenadamin (**L**₃) Schiff bazının ve $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**K**₆) kompleksinin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltammetri yöntemi ile incelenmiştir. Ligandlar ve sentezlenen komplekslerin antimikrobiyal aktiviteleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Schiff baz Ti(IV) kompleksleri, Schiff baz Pd(II) kompleksleri, Ti(IV) katılma ürünü, Pd(II) katılma ürünü

2022, 109 sayfa



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

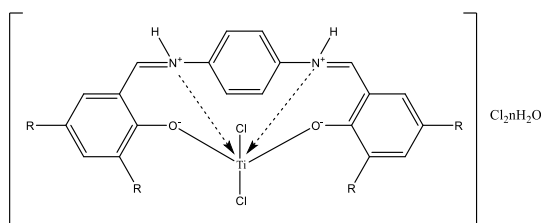
Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activities of New Ti(IV) and Pd(II) Complexes of Some Schiff Bases Derived from *p*-Phenylenediamine

Korhan MAVİLİ

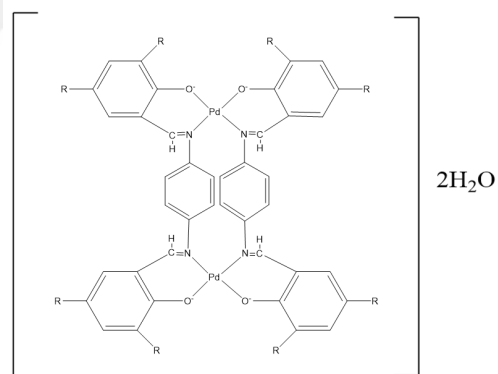
Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Funda DEMİRHAN

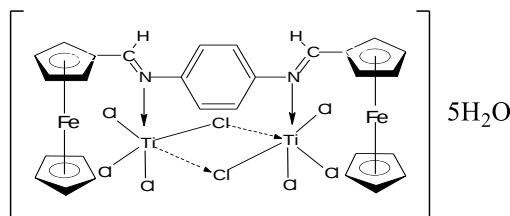
In this study, symmetrical *N,N'*-*p*-phenylene-bis(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene) (^tBu₂salpphenH₂, **L**₁), *N,N'*-*p*-phenylene-bis(salicylideneimin) (salpphenH₂, **L**₂) and from the reaction of *N,N'*-bis(ferrocenylmethylene)-*p*-phenylenediamine (**L**₃) Schiff bases with TiCl₄.2THF and Pd(OAc)₂, TiCl₂(^tBu₂salpphenH₂)]Cl₂.2H₂O (**K**₁), [Pd(^tBu₂salpphen)]₂.2H₂O (**K**₂), [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂.5H₂O (**K**₃), [Pd(salpphen)]₂.2H₂O (**K**₄), [(**L**₃)TiCl₃].5H₂O (**K**₅) and [Pd(**L**₃)(OAc)₂].4H₂O (**K**₆) complexes are obtained.



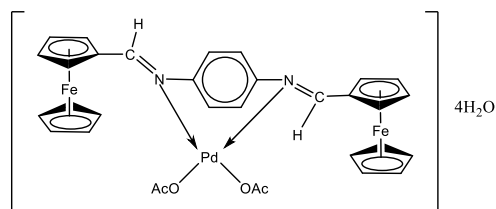
R: *t*bu, n: 2 (**K**₁), R:H, n:5 (**K**₃)



R: *t*bu, (**K**₂), R:H, (**K**₄)



K₅



K₆

The structures of the complexes were characterized by elemental analysis, spectroscopic methods such as TGA, Mass (ESI-), FT-IR, ¹H and ¹³C-NMR. The

electrochemical properties of the *N,N'*-bis(ferrocenylmethylene)-*p*-phenylenediamine (**L**₃) Schiff base and [Pd(**L**₃)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K**₆) complex were investigated by cyclic voltammetry method. Antimicrobial activities of ligands and synthesized complexes were determined.

Keywords: Schiff base Ti(IV) complexes, Schiff base Pd(II) complexes, Ti(IV) adduct, Pd(II) adduct,

2022, 109 pages



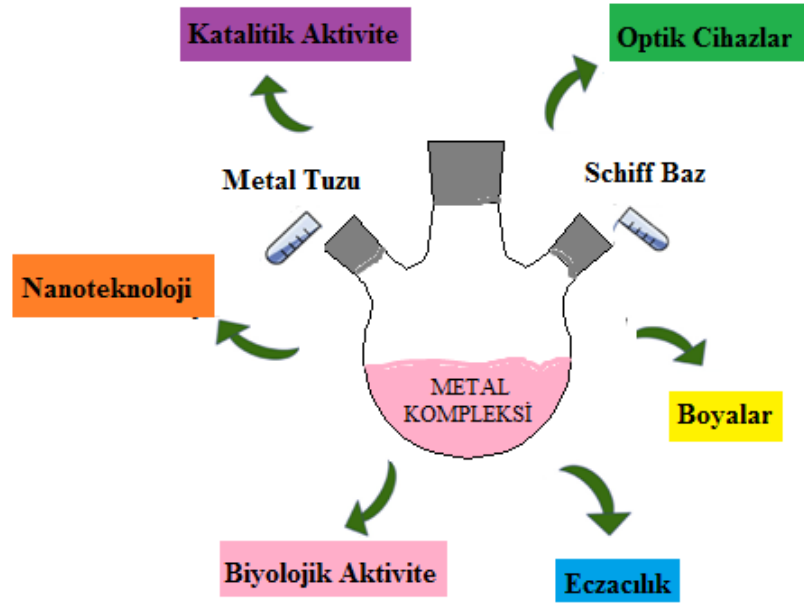
1. GİRİŞ

Schiff bazları, farklı amino bileşikleri ile aldehitler veya ketonlarla kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenen ve yaygın olarak kullanılan çok yönlü organik bileşiklerdir. İlk kez Hugo Schiff tarafından elde edildikleri için onun adı ile bilinirler.

Schiff bazları $R-CH=N-R'$ genel yapısına sahip iminler olarak da bilinirler, burada R ve R', doğrusal veya siklik alkil ve/veya aril grubudur. Schiff bazları koordinasyon kimyası için önemli bir ligant sınıfıdır ve azometin azotu yoluyla metal iyonlarına koordine olurlar. Schiff baz ligantları, temel olarak kolay sentezleri, kolay kullanılabilirlikleri ve elektronik özellikleri nedeniyle koordinasyon kimyası alanında kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır [1, 2].

Metal katyonu ile oluşan Schiff baz komplekslerinin sayısı ve tipi azot atomunun orto-, meta-, veya para- pozisyonunda olmasıyla direkt ilgilidir. o-fenilendiaminlerden türeyen Schiff bazlarındaki azot atomlarının yakınlığı, aynı metal katyonuna iki azot atomunun bağlanmasına izin verir ve bu durumda monomer türler oluşur. m- veya p-fenilendiaminden türeyen Schiff bazları yapılarındaki bir azot atomu ile herhangi bir metal katyonuna koordine olurlar. Bu tip kompleksleri, aşırı ligant kullanımı (2:1; ligant:metal), bire bir ligant metal kullanımı (1:1; ligant:metal) ve aşırı metal kullanımı (1:2; ligant:metal) yoluyla elde etmek mümkün olabilir [3].

Schiff bazları ve kompleksleri, gıda endüstrisi, boya endüstrisi, analitik kimya, kataliz, antimikrobiyal, antitümör, antifungal, antibakteriyal ve farmakolojik alanlarındaki muazzam uygulamaları nedeniyle birçok araştırmacının ilgi odağı olmaya devam etmektedir (Şekil 1) [1]. Schiff bazları, modern koordinasyon kimyasının ilerlemesinde, biyoinorganik kimyanın bünyesinde, kataliz kimyasında, optik ve manyetik özelliklerden dolayı faydalı materyallerin geliştirilmesinde hayati bir rol oynamışlardır. Son yıllarda, ışık emisyonuna veya yük taşıma kapasitesine dayalı teknoloji, güneş pilleri ve görüntü ve veri işleme depolaması için aktif bileşenler gibi elektronik cihazlar için özel ilgi konusudur. Schiff bazı ve metal kompleksleri farklı fonksiyonel gruplara sahip olduklarından, stereokimya, spektroskopi ve manyetik alanlar alanlarında da önemli rol oynamaktadırlar [4-7].

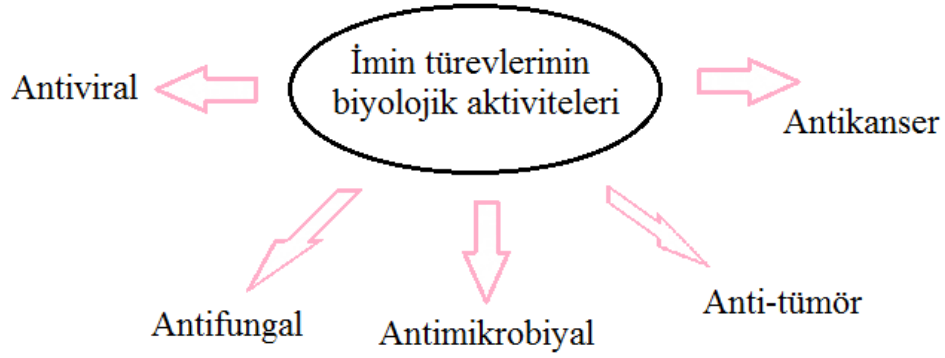


Şekil 1. İmin türevi komplekslerin uygulama alanlarının şematik gösterimi [1]

Birçok Schiff baz metal iyonu kompleksi, yüksek katalitik aktivite gösterir ve çeşitli reaksiyonlarda verim ve ürün seçiciliğini artırmada önemli rol oynarlar. Schiff baz ligantlarının uygun sentez yolu ve termal kararlılığı, metal komplekslerinin katalizdeki olası uygulamalarına önemli ölçüde katkıda bulunmuştur [4,8].

Geçiş metal iyonlarının Schiff baz kompleksleri, hem homojen hem de heterojen reaksiyonlarda etkili katalizörlerdir ve bu komplekslerin aktivitesi, ligantların tipine, koordinasyon bölgelerine ve metal iyonlarına göre değişir. Kiral Schiff baz kompleksleri, oksidasyon, hidroksilasyon, aldol yoğunlaşması ve epoksidasyon gibi çeşitli reaksiyonlarda daha seçicidir.

Son yıllarda antibakteriyel, antifungal, antikanser, antioksidan, antiinflamatuvar, antimalaryal, antiviral aktivite dahil olmak üzere biyolojideki uygulamaları hakkında birçok rapor yapılmıştır (Şekil 2) [1,2,6,7].



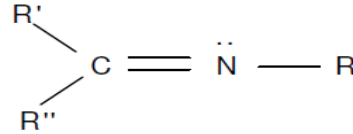
Şekil 2. İmin türevlerinin biyolojik aktiviteleri [1]

p-fenilendiaminden türeyen Schiff baz metal komplekslerinin organik çözücülerde çözünürlüklerinin sınırlı olması ve kristallendirmelerinde yaşanan zorluklar nedeni ile bu bileşikler üzerine az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu nedenle bu yüksek lisans çalışmasında farklı aldehytler (salisilaldehit, 3,5-di-terciyer salisilaldehit, ferrosenkarboksilaldehit) ve *p*-fenilendiaminin kondenzasyon reaksiyonu sonucu simetrik Schiff bazları *N,N'*-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) (^{*t*Bu}salpphenH₂, L₁), *N,N'*-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH₂, L₂) ve *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilenadamin hazırlanarak bunların yeni metal (Ti(IV), Pd(II), Sn (IV), Zr(IV)) komplekslerinin sentezlerinin gerçekleştirilmesi, yapılarının elementel analiz ve çeşitli spektroskopik yöntemlerden (IR, Kütle, ¹H ve ¹³C NMR) elde edilecek verilerin değerlendirilmesiyle aydınlatılması ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

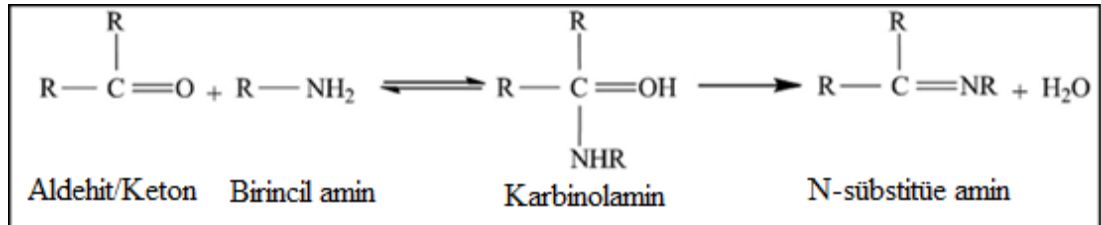
2.1. Schiff Baz Kimyası

Karbonil bileşikleri ve primer aminlerin asit ile katalizlenen tersine çevrilebilir kondenzasyon reaksiyonundan elde edilen Schiff bazları Nobel Ödülü sahibi Alman kimyager Hugo Schiff tarafından keşfedilmiştir ve bu bileşiklere onun adı verilmiştir. Yapısal olarak, karbonil grubunun (C=O) bir imin veya azometin grubu ile değiştirildiği bir keton veya aldehitten Schiff bazı (imin veya azometin (-C=N-)) elde edilir (Şekil 2. 1). Schiff bazı, nitrojen atomunun aril grubuna veya alkil grubuna (R) bağlı ancak hidrojenin bağlı olmadığı, fonksiyonel grup olarak bir karbon-nitrojen çift bağı (-C=N-) içeren bir tür kimyasal bileşiktir. Schiff bazlarının genel yapısı $CR'R''=NR$ şeklindedir, burada R hidrojen değil ($R \neq H$), R Schiff bazını kararlı bir imin yapan bir fenil veya alkil grubudur (Şekil 2.1) [9].



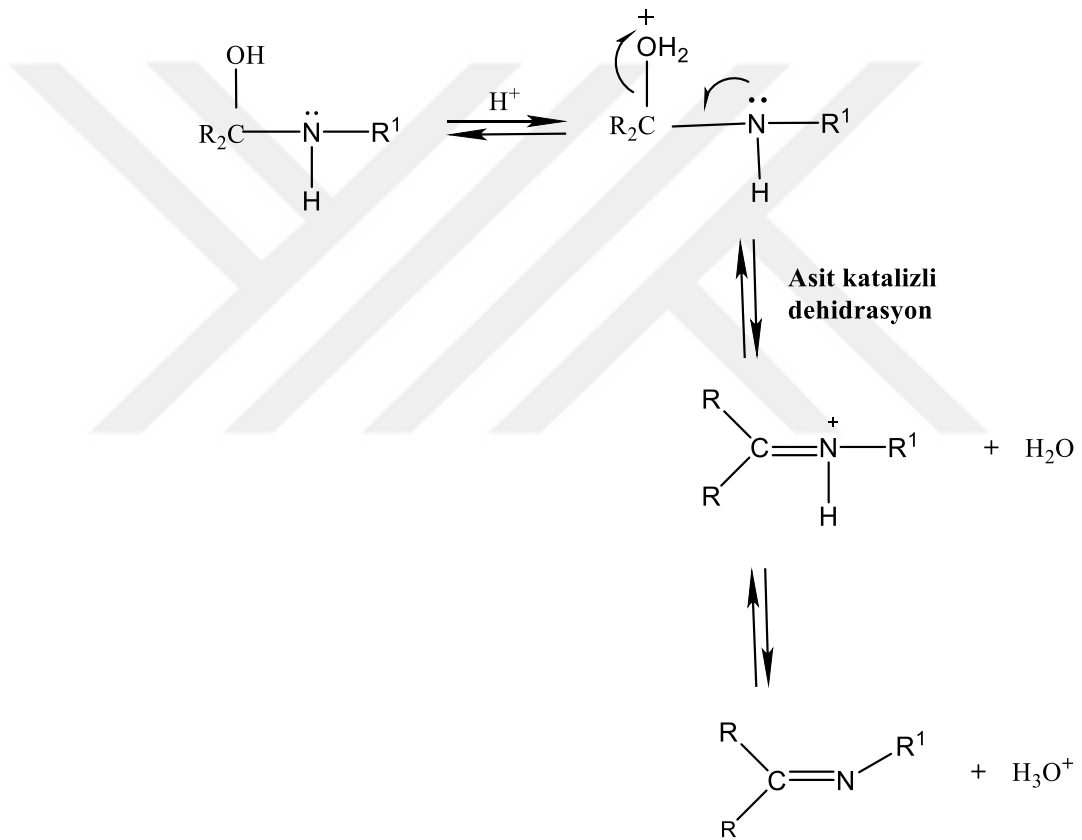
Şekil 2. 1 Schiff bazı [9]

Bir aldehit veya ketondan bir Schiff bazı oluşumu tersine çevrilebilir bir reaksiyondur (Şekil 2. 2) ve genellikle asit veya baz katalizi altında veya ısıtma ile gerçekleşir.



Şekil 2. 2 Bir aldehit veya ketondan oluşan Schiff bazlarının oluşumuna ilişkin tersinir reaksiyon [1]

Genel olarak, aldehitin reaksiyon merkezi, keton ile karşılaştırıldığında sterik olarak daha az engellendiğinden, Schiff bazı oluşumunda aldehitin reaktivitesi ketondan daha fazladır. Kondenzasyon reaksiyonu, çözeltinin pH'ından, amin ve karbonil bileşiklerinin sterik ve elektronik etkisinden etkilenir. Karbinolaminin dehidrasyonu, Schiff bazı oluşumunun hız belirleyici adımı olduğundan, bu tür reaksiyonlar asitler tarafından katalize edilir. Mekanizmanın ilk bölümünde amin, karbinolamin adı verilen kararsız bileşiği vermek için aldehit veya keton ile reaksiyona girer. Karbinolamin, asit veya baz katalizli yollarla su kaybeder. Karbinolamin bir alkol olduğu için asitle katalize edilerek dehidrasyona (su kaybı) uğrar (Şekil 2. 3).

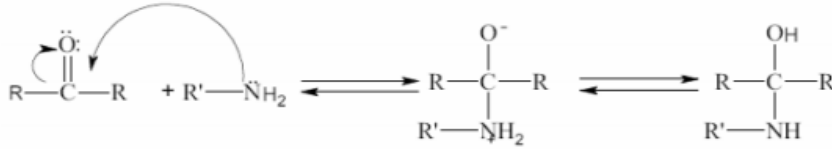


Şekil 2. 3 Schiff bazının oluşum mekanizması (asit katalizli) [9]

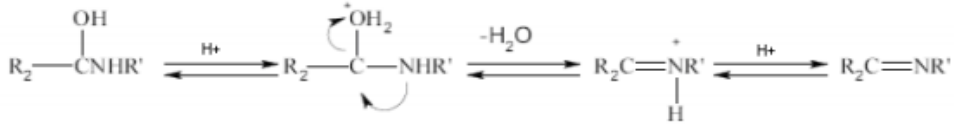
Ayrıca, yüksek asit konsantrasyonunun amini protonlaştıracacağı ve bunun bir nükleofil olarak işlevini kısıtlayacağı ve böylece karbinolamin oluşumunu baskılayacağı da unutulmamalıdır. Bu nedenle, birçok Schiff bazının sentezi hafif asidik pH'ta gerçekleştirilir. Benzer şekilde, bazik koşullarda, karbinolamin hidroksil grubunun ayrılmasını katalize etmek için protonların bulunmaması nedeniyle

reaksiyon engellenir. Karbinolaminlerin dehidrasyonu baz tarafından da katalize edilir. Bu reaksiyon, alkil halojenürlerin E2 eliminasyonuna biraz benzer. Anyonik bir ara üründen iki adımda ilerler. Özetlersek Schiff bazı oluşumu (Şekil 2. 4) gerçekte iki tip reaksiyon dizisidir, katılma ve ardından ayrılma.

Katılma



Ayrılma

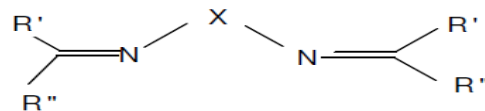


Şekil 2. 4 Schiff baz oluşum mekanizması

Bu tür ligantlar, metal iyonlarını, imin nitrojen ve genellikle aldehite bağlı başka bir grup aracılığıyla koordine edebilir.

Kimyagerler bugün dahi Schiff bazlarını hazırlamaktadır ve günümüzde aktif, iyi tasarlanmış Schiff baz ligantları "ayrıcılık ligantları" olarak kabul edilmektedir [9]. Schiff bazları koordinasyon kimyası için önemli bir ligant sınıfıdır. Bu tür ligantlar azometin azotu ve genellikle aldehite bağlı başka bir grup aracılığıyla metal iyonlarına koordine olurlar.

Köprülü Schiff bazları, gereken amaca göre değişebilen birçok fonksiyonel grubu içeren Şekil 2. 5'teki yapıya sahiptir.



Şekil 2. 5 Köprülü Schiff Bazlar [9]

Burada $R' = H$ veya alkil grubu olduğunda, $R'' = \text{fenil}$ veya sübsitit fenil, $X =$ alkil veya aril grubudur. En yaygın olarak Schiff bazları NO veya N_2O_2 verici gruplarına sahiptir fakat oksijen atomları kükürt, nitrojen veya selenyum atomları ile değiştirilebilir.

2.1.1 Schiff bazlarının ve komplekslerinin hazırlanması

Kondenzasyon reaksiyonları aldehitler veya ketonlar ve aminler arasındaki, farklı reaksiyon koşullarında ve farklı çözücülerde gerçekleştirilir. Schiff bazının hazırlanmasında kullanılan yaygın çözücüler metanol veya etanoldür. Schiff bazı oluşumu, oda sıcaklığında karıştırma veya geri kaynatma koşullarında meydana gelir. Magnezyum sülfat gibi su çekici ajanların varlığı normalde Schiff bazlarının oluşumuna yardımcı olur. Sentezler toluen veya benzen içinde gerçekleştirilirse, reaksiyon sırasında oluşan su bir Dean Stark cihazı kullanılarak ortamdan uzaklaştırılabilir. Schiff bazlarının bozunması, saflaştırma adımı sırasında meydana gelebilir. Schiff bazları kromatografik olarak saflaştırılabilir. Schiff bazlarını saflaştırmanın diğer bir yolu ise kristallendirme.

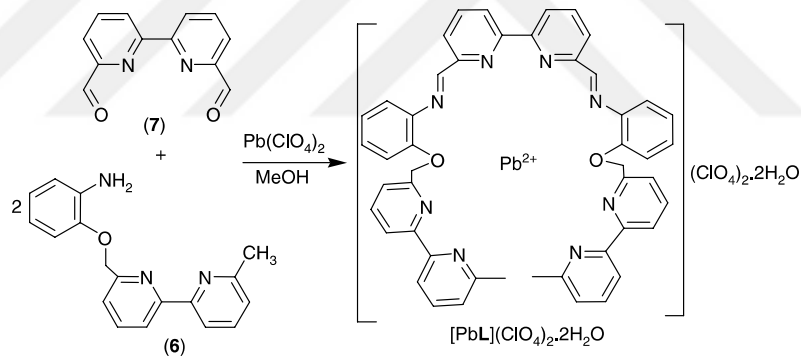
Genel olarak, Schiff bazları kararlı katılardır ve önlem alınmadan saklanabilirler. Aminleri ve aldehitleri/ketonları çeşitlendirerek, geniş bir Schiff bazı serisi kolaylıkla hazırlanabilir. Mono-, di-, tri- ve çok-dişli şelatlayıcı Schiff baz ligantları, metal iyonlarının bağlanma ortamlarına göre tasarlanabilir. Schiff bazlarının ve komplekslerinin hazırlanması aşağıdaki yöntemlerle gerçekleştirilebilir [9].

2.1.1.a. Ligant sentezi ve sonrasında kompleks eldesi

Bu yöntemde, Schiff bazlarının izolasyonu ve saflaştırılması, kompleksleşmeden önce gerçekleştirilir. Kompleksler, daha sonra metal iyonu ve Schiff bazları ile reaksiyona sokularak hazırlanır. Bu yöntemin avantajlarından biri, komplekslerin spektral karakterizasyonunu ligantların spektral verileri ile karşılaştırarak gerçekleştiriminin mümkün olmasıdır.

2.1.1.b. Template Sentez

Bu yöntemde, komplekslerin sentezleri, tek aşamalı bir reaksiyonda aldehit, amin ve metal bileşiği ile etkileşime girerek Schiff bazlarının izolasyonu olmaksızın gerçekleştirilir [10]. Metal iyonları, bir reaksiyon template olarak hareket ederek reaksiyonu katalize eder. Busch template için "atomların belirli bir şekilde bağlanmasını sağlamak için bir veya daha fazla geometriye göre bir atomlar topluluğunu düzenleyen" kimyasal tür olarak tanımlamıştır. Rotaksanlar, sarmallar, makro çevrimler ve katenanlar gibi alışılmadık topolojilere sahip düzenekler hazırlamak için template sentezi kullanılmıştır [11]. Bu nedenle, bir template oluşturma ajanının, belirli bir şekilde birbirine bağlanabilmeleri için bir yapı blokları koleksiyonunu organize etmek için gerekli bilgileri içerdiği söylenebilir. Üç bipyridin birimi içeren Schiff baz Pb(II) bileşiğinin template reaksiyonu ile elde edildiği reaksiyon Şekil 2.6'da verilmiştir [12].

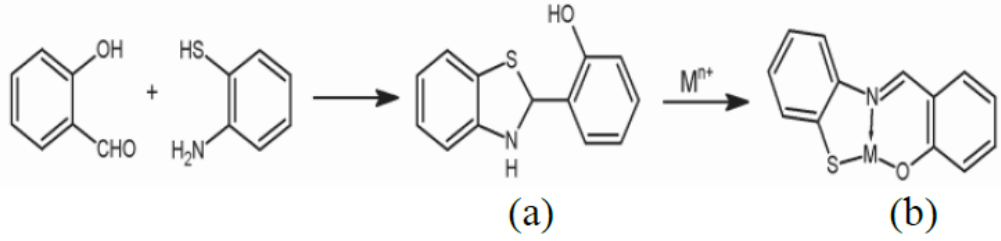


Şekil 2. 6 [PbL](ClO₄)₂·2H₂O bileşiğinin sentez yolu [12]

2.1.1.c. Heterosiklik halkaların yeniden düzenlenmesi (oksazoller, tiyazoller vb.)

Bir *o*-hidroksi-, *o*-amino- veya *o*-merkaptaminin bir karbonil bileşiği ile kondenzasyon reaksiyonu ile bir Schiff bazının sentezlenmesindeki doğrudan yaklaşım, genellikle bir heterosiklik bileşiğin oluşumu ile halka kapanmasını içeren istenmeyen yan reaksiyona neden olur. 1869'da Schiff bu sorunu, Schiff bazını, başlangıç maddelerinden birinin (aldehit veya amin) metal kompleksini, diğeriyle reaksiyona sokarak kendi metal şelatı şeklinde hazırlayarak çözmüştür [9].

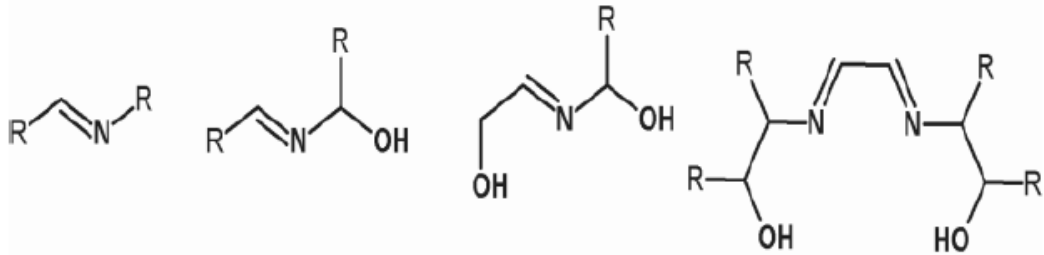
Benzotiyazolin ve benzoksazol halkasının, metal iyonlarının varlığında belirli ortamlarda açıldığı ve halkanın yeniden düzenlenmesinin, Schiff bazlarının karşılık gelen metal şelatlarının oluşumuna yol açtığı rapor edilmiştir (Şekil 2. 7). Duatti ve diğerleri tarafından rapor edilen böyle bir halka açma kompleksleşme reaksiyonunu göstermektedir [13].



Şekil 2. 7 2-(2-Hidroksifenil)benzotiyazolin sentezi ve metal iyonu ile etkileşimi [13]

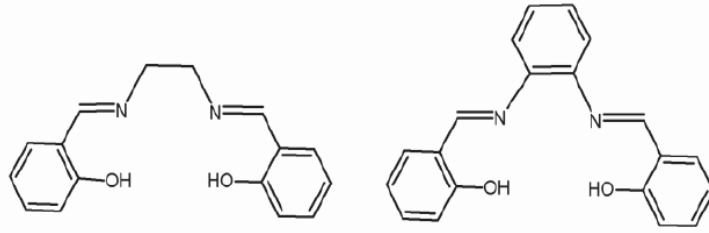
2.1.2 Ligant olarak Schiff Bazları

Ligantlar, verici atomlarının sayısına göre sınıflandırılır ve tek, iki, üç veya dört dişli ligantlar olarak bilinirler. Bir ligantın verici bölgeleri aynı merkezi metal iyonu üzerinde iki veya daha fazla koordinasyon pozisyonunu işgal ettiğinde, kapalı bir halkaya sahip bir kompleks oluşur. Halka oluşumu olgusuna şelasyon, oluşan halka ise şelat halkası olarak adlandırılır. "Şelat" terimi ilk olarak 1920'de Morgan ve Drew tarafından tanımlanmıştır. Şekil 2. 8'de gösterildiği gibi, çoğu bi-, tri-, tetra- veya polidentat karışık verici yetenekleri olarak hareket edebilmesine rağmen, Schiff bazları esas olarak nitrojen verici atomlara sahiptir. Genel olarak ligantların verici doğası, hem kullanılan aldehit/keton tipine hem de primeramin / diaminamin amine/ diaminin doğasına bağlıdır.



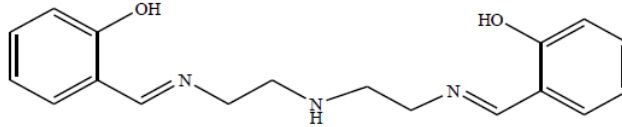
Şekil 2. 8 Değişken diş yapısına sahip Schiff bazları; tek dişliden dört dişliye, R grupları çeşitli şekillerde ikame edilebilir [9]

Literatürde çok sayıda tetradentat Schiff baz ligantı rapor edilmiştir. Bunların çoğu salisilaldehit ve 1,2-diaminlerden türetilmiştir (Şekil 2. 9). ONNO verici Schiff bazları, çok çeşitli uygulamalara sahip olan, salen veya salopen ailesi oluşturur. Benzer şekilde, üç dişli Schiff bazları üzerinden çok sayıda çalışma yapılmıştır [9,14,15]. Bu tip Schiff bazları ONN, ONS, ONO, NNS veya NNN verici atomları içerirler.



Şekil 2. 9 Dört dişli Schiff bazlar salen ve salopen [9]

Bi-, tri- ve tetradentat Schiff bazları ile metal kompleksleri karşılaştırıldığında penta-, hekza- ve hepta dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri üzerine nispeten az sayıda çalışma vardır. Dietilentriamin ve salisiladehitten türetilen Schiff bazı (Şekil 2. 10), bir dibazik pentadentat (N_3O_2) verici ligantı olarak davranır.



Şekil 2. 10 . Beş dişli bir Schiff bazı [16]

Schiff bazlarının kompleks oluşturmak için uygun ve çekici ligantlar olması birkaç nedene bağlıdır.

İlk olarak, metal çekirdek etrafındaki sterik ve elektronik etkiler, Schiff bazlarına dahil edilen uygun hacimli ve / veya elektron çekici veya verici grupların seçilerek sübsitit edilmesi ile ince bir şekilde ayarlanabilir.

İkinci olarak, kenetlenmiş Schiff bazının iki verici atomu, N ve O, iki zıt elektronik etki uygular: fenolat oksijeni, sert bir vericidir ve metal iyonunun ve diğer atomların yüksek oksidasyon durumunu stabilize eder; oysa imin azotu, sınır çizgisi vericisidir ve metal iyonunun daha düşük oksidasyon durumunu stabilize eder [9].

Üçüncüsü, Schiff bazları şu anda pratik olarak kantitatif verimlerde yaygın aldehitlerin aminlerle kondensasyon yoluyla tek adımlı yöntemlerle yüksek verimle hazırlanmaktadır. Yumuşak baz olan sülfür verici ligantlar geç geçiş elementleri ve daha düşük oksidasyon durumundaki metal iyonları ile birleşmeyi tercih eder. Yumuşak kükürt atomunun varlığı, oksijen atomunun sertliğini yumuşatır ve bu, bu tür ligantların yapısal çeşitlilikle çok sayıda kompleks oluşturmalarını sağlar.

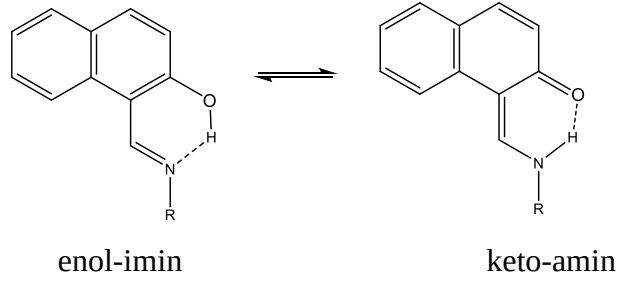
Schiff bazlarının bazlığı, komplekslerin oluşumu ve stabilizasyonunda da önemli bir rol oynar. Bu bileşiklerde bulunan –OH veya - SH grupları, bileşikte farklı yapılara sahip komplekslere yol açan tautomerizmi indükleyebilir. Çok sayıda salen kompleksi keto-enol tautomerizmini gösterir. Aynı zamanda, tiolik, alkol ve fenolik grupların protosuzlaşması, merkezi metal iyonunun çeşitli oksidasyon durumlarının stabilizasyonu nedeniyle tercih edilir [9].

2.1.3 Schiff bazlarda tautomerizim ve H bağı

o-hidroksiaromatik aldehitlerden ve ketonlardan türetilen Schiff bazları, çözelti içinde ve katı halde hem keto-enol tautomerizmi hemde proton transfer mekanizmaları çalışmaları için mükemmel modellerdir. Proton transfer dengesinin, bu bileşiklerin fizikokimyasal özellikleri (örneğin, termokromizm ve fotokromizm) üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. Bu tip Schiff bazların, moleküler yapıları, molekül içi güçlü N-H---O veya O-H---N rezonans-destekli hidrojen bağları ile karakterize edilir. Aldehitin -OH grubundaki protonun imino azot atomuna aktarılması ile π -elektronların dağılımında dikkate değer değişikliklere neden olur ve bu değişiklikler, Schiff bazlarındaki fiziksel özelliklerle (yani termokromizm ve fotokromizmdeki) yakından ilişkilidir. Ağırlıklı olarak termokromik bileşiklerin iyi bilinen bir sınıfı olan salisildiminlerin yapısal çalışmalarına dayanarak, bu iki etkinin konformasyona bağlı olduğu tespit edilmiştir. Düzlemsel olmayan Schiff baz molekülleri fotokromizm özellik sergileyebilirken, düzlemsel Schiff baz moleküllerinin termokromizm özellik sergiler [17,18].

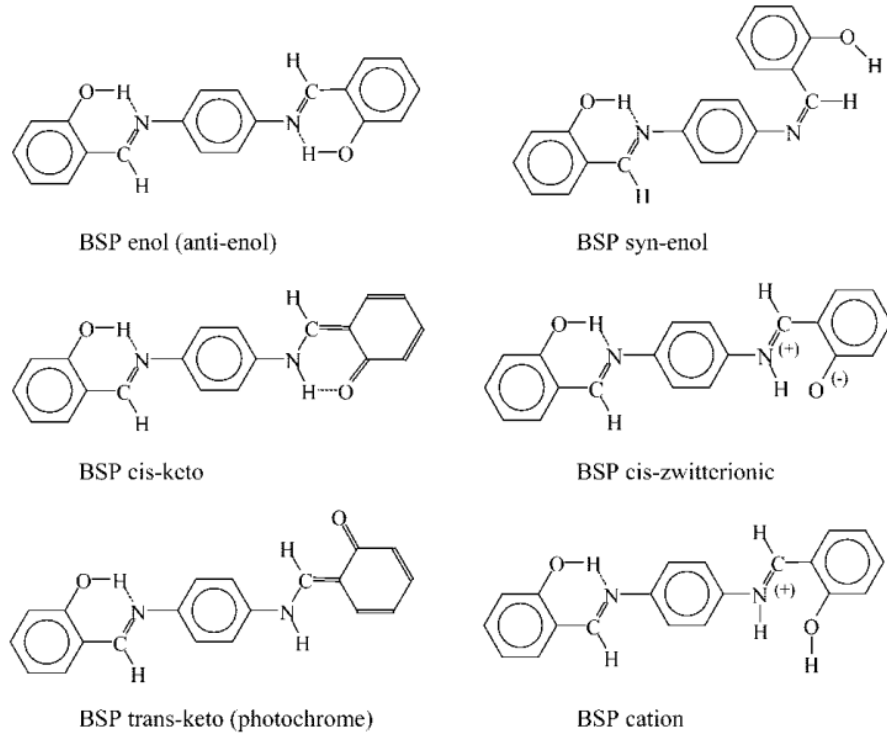
Aldehit grubuna orto pozisyonunda bir hidroksil grubuna sahip aromatik aldehitlerden türetilen Schiff baz bileşiklerinde, esas olarak N-H---O veya O-H---N tipi molekül içi hidrojen bağı ve enol-imin ve keto-amin formları arasındaki

tautomerizm gözlenir. Bu tautomerleşme sırasında -OH grubundaki proton diğer azota aktarılır. Naftaldiminlerde enol- imin ve keto-amin tautomerizimi Şekil 2. 11’de verilmiştir.



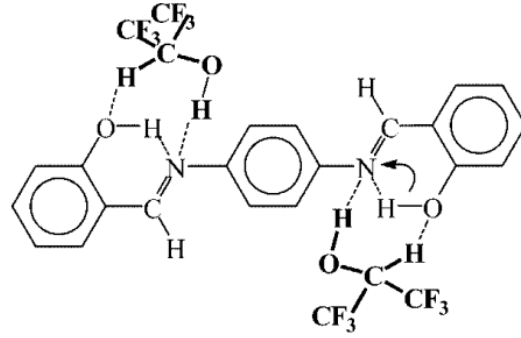
Şekil 2. 11 Naftaldiminlerde enol-imin ve keto-amin tautomerizimi [17]

Salisilaldehit ve *p*-fenilendiminin kondenzasyonu ile elde edilen *N,N'*-bis(salisiliden)-*p*-fenilendiamin (BSP) Schiff bazına ilişkin farklı tautomeriler Şekil 2. 12’de verilmiştir. Bu Schiff bazının farklı çözümler içinde oluşturduğu H bağları ve fotokromik özellikleri araştırılarak rapor edilmiştir.



Şekil 2. 12 BSP molekülü için farklı tautomeriler [19]

Bu çalışmada çok kuvvetli proton veren bir çözücü olan hekzafloroizopropil alkol (HFIP) ile yeni bir hidrojen bağı BSP kompleksinin oluştuğu kanıtlanmıştır. Bu kompleksin H bağı içeren asit içinde oluşan BSP katyonundan ve tipik alkol ile oluşan BSP kompleksinden farklı olduğu rapor edilmiştir (Şekil 2. 13).



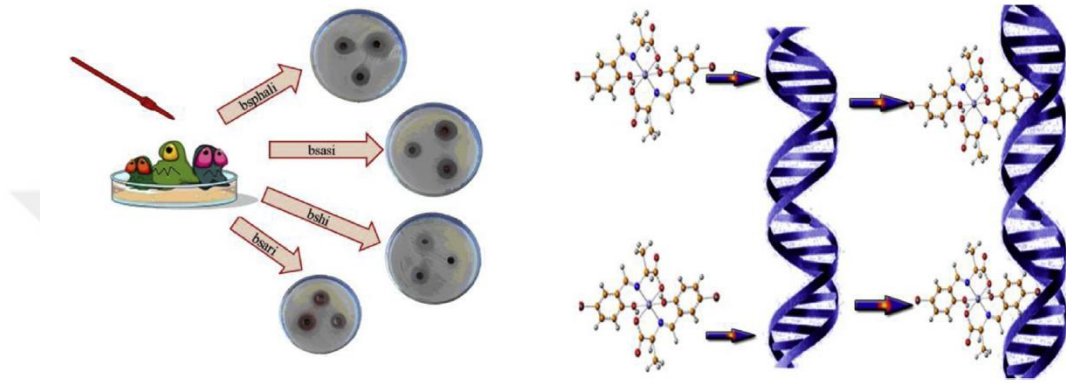
Şekil 2. 13 BSP ((CF₃)₂CHOH)₂ [19]

2.2 Schiff bazların bazı uygulama alanları

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin fotovoltaiik malzemeler olarak kullanımını ve özellikleri Jeevadason ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Organik güneş pillerine vurgu yapılan incelemede sıfır emisyonlu hava kirletici enerji hizmeti verme potansiyeline sahip güneş enerjisi kaynaklarının, teknolojik gelişmelerle ekonomik olarak daha cazip hale geldiği, organik güneş pilleri, uygun verimlilik ve düşük maliyetle gelecekteki enerji sistemimize önemli bir katkıda bulunmayı ayrıca organik güneş pillerinin temeli, temel prensipleri, malzeme gereksinimleri ve cihaz çalışma mekanizması hakkında bilgiler paylaşılmıştır [5].

Schiff baz geçiş metali kompleksleri, biyolojik proseslerdeki çeşitli uygulamaları nedeniyle son yıllarda çok ilgi görmüştür. Schiff baz ligandlarının kolayca sentezlenebilmesi ve birçok metal iyonu ile kompleksler oluşturabilmesi ve bu bileşiklerin biyolojideki uygulamaları üzerine çok sayıda çalışma vardır. Bilim adamları Schiff baz metal komplekslerinin antibakteriyel, antifungal, antikanser, antioksidan, anti-inflamatuar, antimalaryal, antiviral aktiviteleri ve polimerizasyon reaksiyonu gibi çeşitli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanım konusunda da çalışmalar yapmışlardır [6].

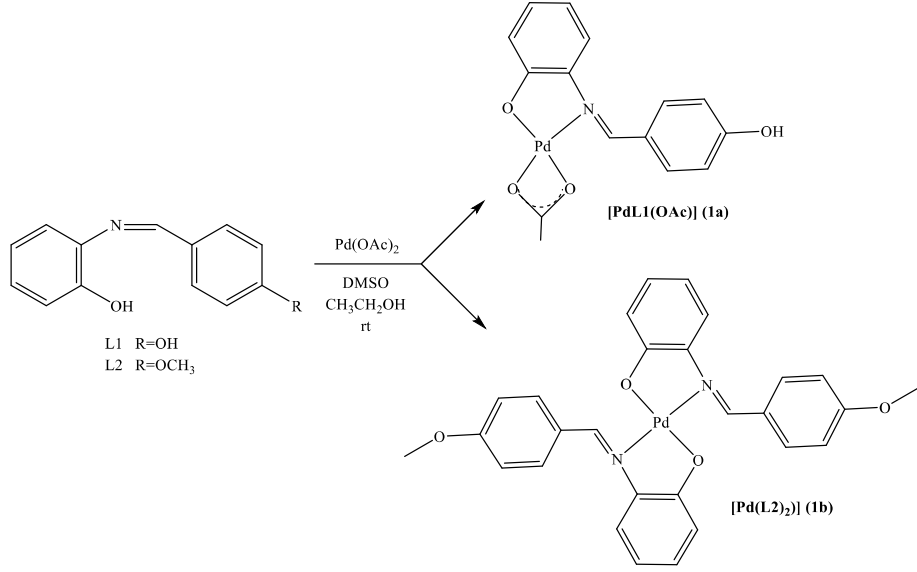
Mohamed ve arkadaşlarının sentezledikleri Fe(III) Schiff baz komplekslerinin spektrofotometrik ve viskozite ölçümlerine göre DNA'ya interkalatif mod ile bağlandığı; nükleik asit moleküler problemlerin geliştirilmesi ve hastalıklar için yeni terapötik reaktifler gibi birçok potansiyel pratik uygulamaya sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca bu komplekslerin DNA bağlama kapasiteleri Şekil 2. 14'de görüldüğü gibi bsari > bshi > bsali > bsasi > bsphali sırasında verilmiştir.



Şekil 2. 14 İncelenen komplekslerin antibakteriyel aktivitesi ve DNA etkileşimi için şematik diyagramı [6]

Daila ve arkadaşları çeşitli Schiff bazlarının sentez yöntemleri ve uygulama alanlarına ilişkin çalışmaları özetlenmiştir. Birçok Schiff baz kompleksinin antibakteriyel, antifungal, antiviral, antimalaryal, antiproliferatif, antienflamatuar, antikanser, anti-HIV, antelmintik ve antipiretik olmak üzere geniş bir biyolojik aktivite alanında uygulamaları rapor edilmiştir. Bazı Schiff baz komplekslerinin, çeşitli reaksiyonlarda ve nem varlığında iyi derecede katalitik aktivite gösterdiği ve homojen ve heterojen katalizdeki uygulamaları hakkında birçok rapor olduğu bildirilmiştir [9].

Şenocak ve arkadaşları L1 ve L2 ligandlarından sentezledikleri palladyum Schiff baz komplekslerinin (Şekil 2. 15) antioksidant aktivitelerini incelemişlerdir. Tablo 2.1'deki IC₅₀ değerleri incelendiğinde bu komplekslerin öncül maddeleri olan Schiff bazları ve bilinen antibiyotik standartlarına (BHA, BHT, Troloks ve Alfa-tokoferol) kıyasla yüksek aktivite gösterdiği rapor edilmiştir.



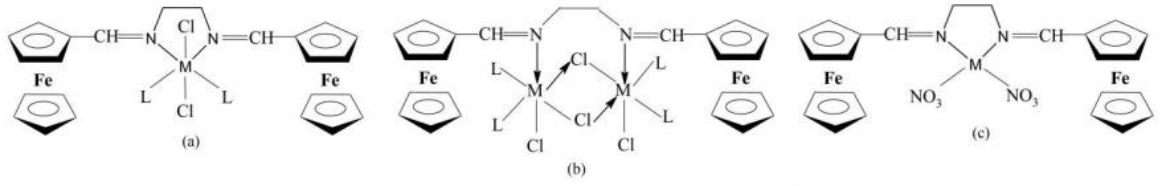
Şekil 2. 15 Schiff bazlar ve Palladyum kompleksleri ve önerilen kompleks yapıları [20]

Tablo 2. 1 Bileşiklere ilişkin IC₅₀ değerleri

Test bileşikleri	IC ₅₀
L1	19,21
Komples 1a	57,77
L2	10,48
Kompleks 1b	80,20
BHA	5,42
BHT	5,97
Troloks	13,66
α -tokoferol	4,39

Butylated hydroxyanisole (BHA), Butylated hydroxytoluene (BHT)

2017 yılında Akcan Kardaş ve arkadaşları tarafından biferrosenil Schiff baz ligandı ve hazırlanan metal kompleksleri üzerine yapılan çalışmada, N,N' -Bis(ferrocenylmethylene)ethylenediamine Schiff bazının (FcNN) alta yapıları verilen metal kompleksleri sentezlenerek yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatmış ve bu bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametre ile incelenmiş ve sonuçları yayınlanmıştır [21].



L:(Cl) M=Sn (IV), L:(H₂O) M=Sn(II) .(b) L:CH₃ M=Sn(IV), L:(Cl) M=Ti(IV) , (c) M=Cd(II), Cu(II)

Şekil 2. 16 Metal komplekslerinin önerilen yapıları [21]

2021 yılında Avcı Özbek ve arkadaşları tarafından yayınlanan diğer bir çalışmada ise, yukarıda açık yapıları verilen bu bileşiklerin antimikrobia ve SOD aktiviteleri incelenmiştir. *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin Schiff bazı (FcNN) ve metal kompleksleri (SnCl₄FcNN (1), SnCl₂FcNN(H₂O)₂ (2), Sn₂(CH₃)₄Cl₄FcNN (3), Ti₂Cl₈FcNN(4), CdFcNN(NO₃)₂ (5), and CuFcNN(NO₃)₂ (6)) iki Gram pozitif (*S. aureus*, *B. cereus*), dört Gram negatif (*E. Coli*, *C. Koseri*, *E. Aeruginosa*, *S. typhimurium*) bakteriye karşı antimikrobiyal aktivite ve bir *Candida albicans*'a karşı antifungal aktivite açısından in vitro olarak taranmıştır. CdFcNN(NO₃)₂ (5) ve CuFcNN(NO₃)₂ (6) kompleksleri, 12.0 ila 34.0 mm arasında değişen inhibisyon zonu ile tüm kompleksler arasında en iyi bakteriyel inhibisyonu göstermiştir (Tablo 2. 2). FcNN ligantının bu metal komplekslerine antimikrobiyal aktivitesini arttırdığı gözlenmiş ve rapor edilmiştir. Schiff bazı ve metal komplekslerinin süperoksit dismutaz aktivitesi ölçülmüş, sadece Cu (II) kompleksi SOD (40 µm IC₅₀) aktivite gösterdiği belirlenerek rapor edilmiştir [22].

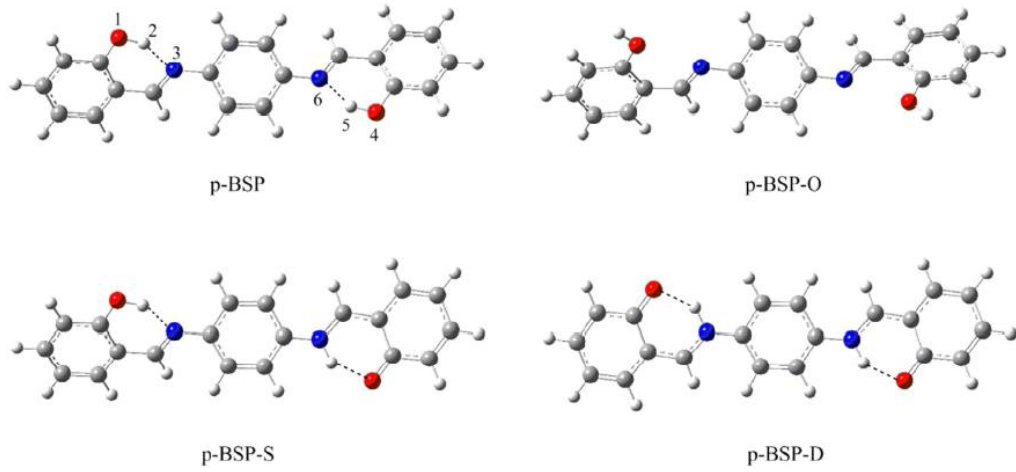
Tablo 2. 2 Bileşiklerin bazı mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktiviteleri

		Compounds					
Microorganisms ^a	FcNN	1	2	3	4	5	6
<i>Escherichia coli</i>	10	12 ^b	-	-	10	22	14
<i>Staphylococcus aureus</i>	-	12	-	-	10	34	26
<i>Citrobacter koseri</i>	-	-	-	-	10	32	10
<i>Enterobacter aerogenes</i>	-	16	-	-	14	34	20
<i>Salmonella typhimurium</i>	-	14	-	-	12	30	26
<i>Bacillus cereus</i>	8	-	-	-	8	22	12
<i>Candida albicans</i>	-	-	-	-	-	28	24

SnCl₄FcNN (1), SnCl₂FcNN(H₂O)₂ (2), Sn₂(CH₃)₄Cl₄FcNN (3), Ti₂Cl₈FcNN (4), CdFcNN(NO₃)₂ (5), ve CuFcNN(NO₃)₂ (6)

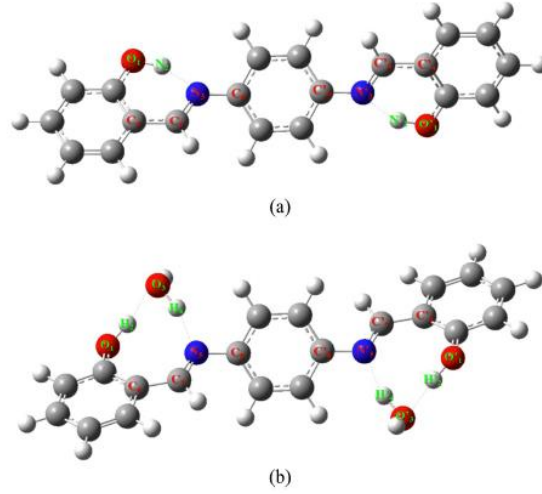
N,N'-bissalisiliden-*p*-fenilendiamin (SalpphenH₂, BSP) Schiff bazının, fotokromatik özellikleri, çözgene bağlı olarak enol-ketol tautomerisi (Bkz. Şekil 2. 12) molekül için farklı tautomerler, floresan nanopartikül olarak özellikleri rapor edilmiştir. Bu liganttaki molekül içi hidrojen bağları absorpsiyon ve emisyon spektroskopik teknikleri ile incelenerek sonuçlar yayınlanmıştır. [19, 24-27].

Hao ve Yang tarafından ligantın molekül içi proton transferi mekanizması zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi yöntemi kullanılarak önerilmiştir, bu mekanizma 2009 yılında Ziólek ve arkadaşları, tarafından önerilen mekanizmadan farklıdır [19, 28].



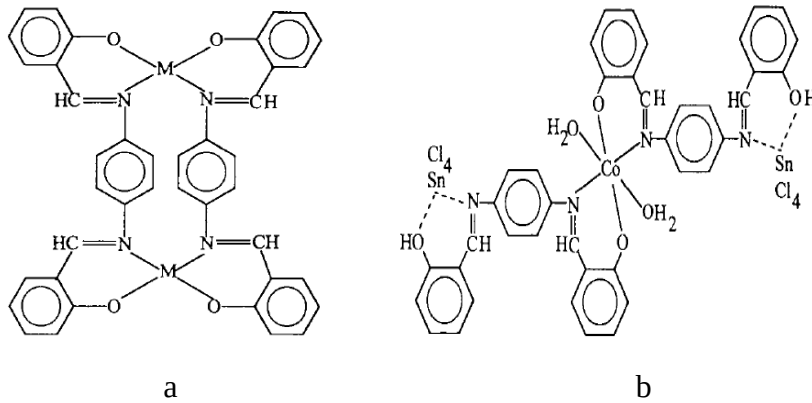
Şekil 2. 19 B3LYP/TZVP/IEF-PCM(metanol) teorik seviyesinde *p*-BSP, *p*-BSP-*O*, *p*-BSP-*S* ve *p*-BSP-*D* formlarının optimize edilmiş yapıları [28]

N,N'-bis(salisiliden)-*p*-fenilendiamin (BSP)' nin Schiff bazı Miengmern ve arkadaşları tarafından sentezlenerek moleküler yapısı deneysel olarak element analiz, ¹H NMR, FT-IR, UV, floresan spektroskopik teknikler ile aydınlatılmıştır ve sayısal olarak yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) metodu karakterize edilmiştir ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir [29].

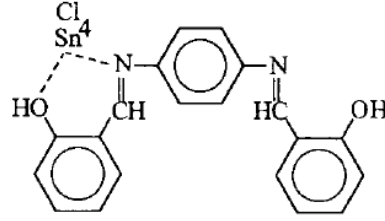


Şekil 2. 20 Solvent fazında (asetonitril) B3PW91/6–31G(d,p)'de (a) BSP ve (b) BSP-H₂O kompleksinin dienol formunun optimize edilmiş yapısı [29]

N,N'-bis(salisiliden)-*p*-fenilendiamin (BSP) ligantının bilinen ilk kompleksi çift çekirdekli Cu₂(sal-*p*-pda)₂ Pfeifer ve Pfitzner tarafından 1936 yılında sentezlenmiş ve yapısının polimerik olduğu belirtilmiştir [23]. Bu kompleks üzerine yapılan manyetik çalışmalarda zayıf dimer için antiferromanyetik etkileşimlerin olduğu rapor edilmiştir [30]. Demirhan ve arkadaşları, *N,N'*-bis(salisiliden)-*p*-fenilendiamin (SalpphenH₂, BSP) ligantının tek çekirdekli (Co, Sn) ve iki çekirdekli (Cd, Cu) komplekslerini sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlardır. Bu çalışmada [Cu(salpphen)]₂ kompleksinin dimerik yapıda olduğu önerilmiştir. Benzer şekilde Cd(II) kompleksinin dimerik ve kare düzlem yapıda olduğu rapor edilmiştir. Monomerik Sn(IV) kompleksinin yapısı oktahedral olarak önerilmiştir. (Şekil 2.22) [31].

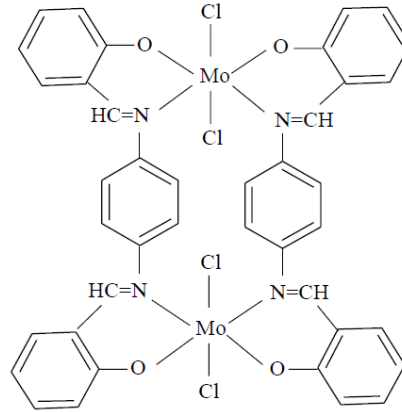


Şekil 2. 21 [M(salpphen)]₂ M=Cu, Cd (a) ve Co(salpphen)₂ (H₂O)₂ Sn₂Cl₈ (b) komplekslerinin yapısı [31]



Şekil 2. 22 SnCl₄(salpphen) kompleksinin yapısı [31]

[MoCl₂(salpphen)]₂ bileşiği, [MoCl₄(CH₃CN)₂] ve salpphenH₂ Schiff baz ligantı ile reaksiyonundan elde edilerek yapısı IR, kütle, elementel analiz ve magnetik duyarlılık değerlerinden yararlanarak aydınlatılmıştır [32].



Şekil 2. 23 [Mo(salpphen)]₂ kompleksinin yapısı [32]

Gaballa ve arkadaşları 2007 yılında *p*-fenilendiaminden elde edilen *N,N'*-*p*-fenilen-bis (salicylidenimin) (sal-*p*-phdnH₂) Schiff bazının K₂PtCl₄ reaksiyonundan [Pt(sal-*p*-phdnH₂))(H₂O)₂]Cl₂·H₂O formülüne sahip kompleksi elde ederek yapısını elemental analiz, IR, UV spektroskopisi ve TGA verilerinden yararlanarak yapılarını aydınlatmışlardır. Bu ligantın ve platin kompleksinin antimikrobiyal aktiviteleri *E. coli*, *B. subtilis*, *P. aereuginosa*, *S.aureus*; bakterilerine, fungus *A. niger*, *A. Fluves* mantarına ve *C. albican*, *S. Cervisiea* mayalarına karşı test edilmiştir. Pt(II) Schiff baz kompleksinin bir veya daha fazla mikroorganizmaya karşı Schiff baz ligantından daha güçlü antimikrobiyal aktivite gösterdiği bu çalışmada rapor edilmiştir.(Tablo 2. 3) .

Tablo 2. 3 Schiff baz ve [Pt(sal-*p*-phdnH₂)(H₂O)₂]Cl₂·H₂O kompleksinin antimikrobiyal aktivitesi

İnhibasyon zonu (mm)				
Bakteriler				
	<i>B. subtilis</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>
Ligand	04.6 ± 0.047	04.3 ± 0.047	00.0 ± 0.000	00.0 ± 0.000
Kompleks	11.6 ± 0.120	14.0 ± 0.250	11.6 ± 0.094	13.6 ± 0.047

İnhibasyon zonu (mm)				
Mantar		Maya		
	<i>A. niger</i>	<i>A. flaves</i>	<i>C. albicans</i>	<i>S. cervisiae</i>
Ligand	04.6 ± 0.094	04.3 ± 0.047	00.0 ± 0.000	00.0 ± 0.000
Kompleks	16.3 ± 0.047	09.6 ± 0.094	00.0 ± 0.000	00.0 ± 0.000

Ligant; *N,N'*-bis(salisiliden)-*p*-fenilendiamin, **Kompleks;** [Pt(sal-*p*-phdnH₂)(H₂O)₂]Cl₂·H₂O

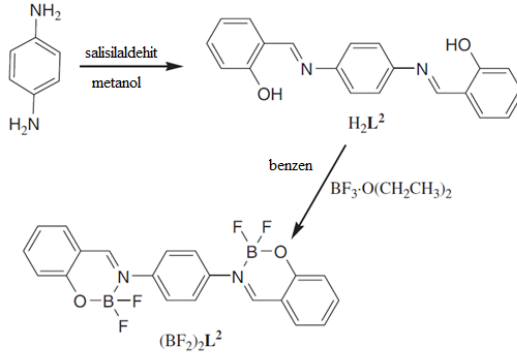
Pt(II) kompleksinin minimum inhibisyon konsantrasyonu (MIC, µmol/ml) değerini bazı mikroorganizmalara karşı belirlemişlerdir (Tablo 2. 4) [33].

Tablo 2. 4 Pt(II) kompleksinin bazı mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivitesi

	Bakteri		Mantar		
	<i>B. subtilis</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>A. niger</i>	<i>A. flaves</i>
Kompleks	75.0	75.0	100.0	100.0	100.0

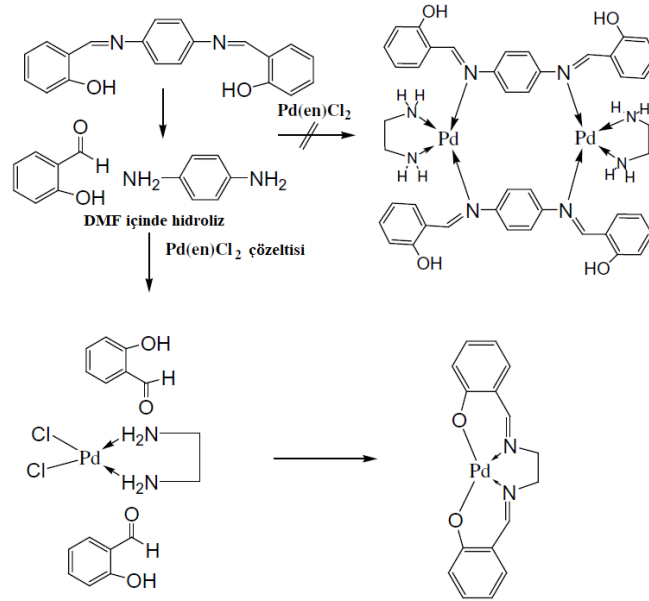
Kompleks; [Pt(sal-*p*-phdnH₂)(H₂O)₂]Cl₂·H₂O

Hou ve arkadaşları *N,N'*-*p*-fenilenbis (salisilidenimin) (BPS) (H₂L²) Schiff bazı ile bor kompleksini (BF₂)₂L² sentezleyerek yapısını, kütle spektrometrisi, ¹H-NMR, elementel analiz ile karakterize etmiş ve bu kompleksin lüminesans özelliğini UV–VIS ve fotolüminesans spektroskopi ile incelemişlerdir.

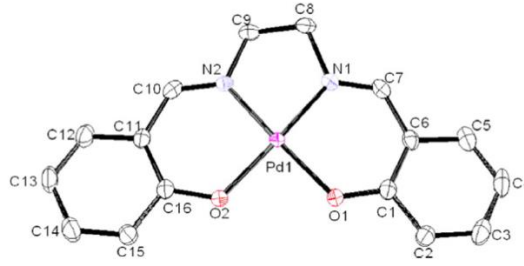


Şekil 2. 24 $(BF_2)_2L^2$ bileşiğinin sentez yolu [34].

Kumari ve arkadaşları *N,N'*-bis(salisiliden) *p*-fenilendiamin (BPS) Schiff bazı ile $Pt(en)Cl_2$ ve $Pd(en)Cl_2$ kompleksleri ile reaksiyonundan $[Pt(en)L]_2 4PF_6$ ve $Pd(Salen)$ komplekslerini sentezleyerek yapılarını element analiz spektroskopik ve X-ray verilerinden yararlanarak karakterize etmişlerdir. *N,N'*-bis(salisiliden)-*p*-fenilendiamin ligantı ile $Pt(en)Cl_2$ ile reaksiyonu sonucu $[Pt(en)L]_2 4PF_6$ kompleksi elde edilebildiği halde $Pd(en)Cl_2$ reaksiyonundan benzer yapıdaki kompleks elde edilememiştir. $Pd(salen)$ kompleksi elde edilmiş (Şekil 2. 25) ve yapısı X-ray kristalografisi ile aydınlatılmıştır (Şekil 2. 26) [35].

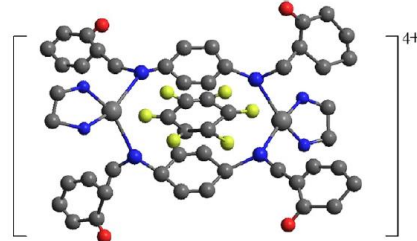


Şekil 2. 25 $Pd(salen)$ komplekslerinin sentez yolu [35].



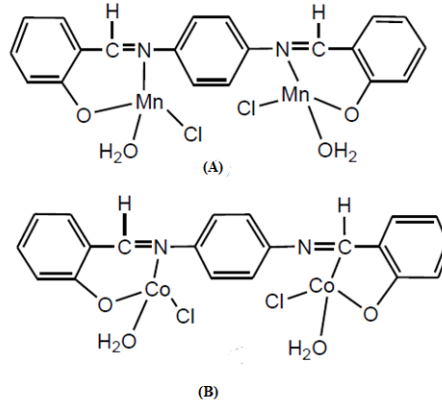
Şekil 2. 26 Pd(salen) kompleksinin ORTEP diyagramı [35].

[Pt(en)L]₂ 4PF₆ kompleksinden çıkılarak PF₆ anyon kısmı hekzaflorobenzen (hfb) ile değiştirilmek sureti ile [Pt(en)LH₂]₂ hfb kompleks tuzu elde edilerek UV–Vis, NMR (¹H, ¹³C ve ¹⁹F) verilerinden yararlanarak yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 2. 27).



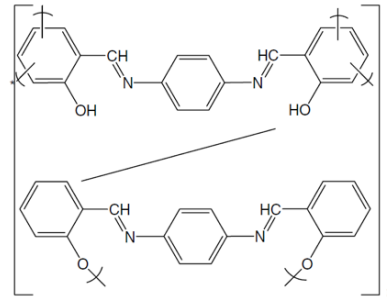
Şekil 2. 27 [Pt(en)LH₂]₂ hfb kompleksinin yapısının top çubuk modeli ile gösterimi [35]

Erdemir ve arkadaşları, salisilaldehit ve *p*-fenilendiamin ile elde edilen Schiff bazının *N,N'*-bis(salisiliden) *p*-fenilendiamin (BPS, SalpphenH₂) (SalpphenH₂)Co(II) ve Mn(II) metal komplekslerini sentezlenmişler ve yapıları elementel analiz, magnetik duyarlılık, termogravimetrik analiz ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatmışlardır. Bu çalışmada sentezlenen komplekslerin stiren ve benzil alkolün oksidasyonlarındaki katalitik etkinlikleri hidrojen peroksit oksitleyicisi varlığında oda koşullarında incelemiştir. Mn(II) ve Co(II) kompleksleirnin hidrojen peroksit varlığında benzin alkolün oksidasyonu benzaldehite dönüştürme rekasiyonunda katalatik etkisinin çok düşük olduğunu rapor etmişlerdir. Önerilen Co(II) ve Mn(II) kompleks yapıları Şekil 2. 28' da verilmiştir [36].



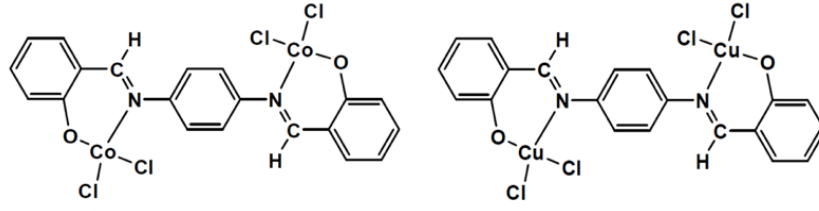
Şekil 2. 28 (SalpphenH₂)Mn(II) (A) ve (SalpphenH₂) Co(II) (B) [36]

Serin ve arkadaşlarının bir başka çalışmasında ise *p*-fenilendiamin ve salisilaldehittin kondenzasyon reaksiyonları ile polimerik yapıda çift azometin gruplarına sahip Schiff bazı polimeri [*N,N'*-*p*-fenilen-bis (salisilidenimin)] sentezlemişlerdir (Şekil 2. 29). Bu ligantın ortalama molekül ağırlığını, jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlemişlerdir. Schiff baz polimerik ligantı ile Cu(II), Ni(II) ve Co(II) polimerik komplekslerini elde edilmiş ve yapıları UV, FT-IR elemental analiz, atomik absorpsiyon spektrokopisi ve manyetik duyarlılık ölçümleri ile aydınlatılmıştır [37].



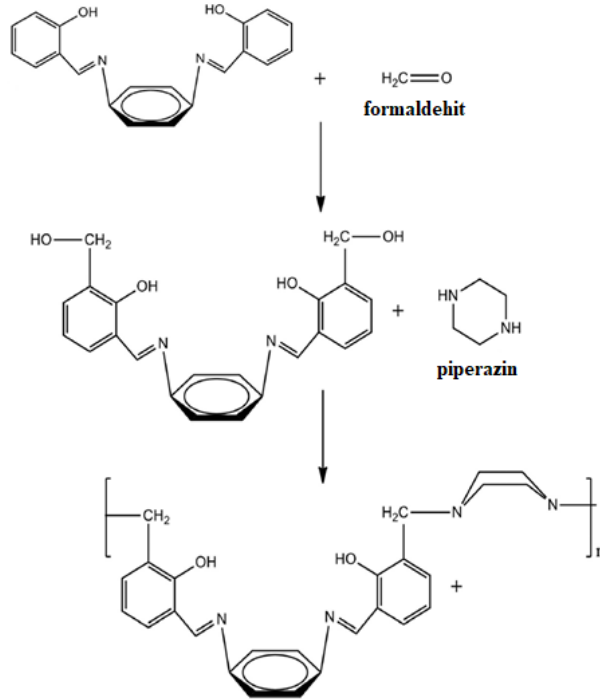
Şekil 2. 29 *N,N'*-*p*-fenilen-bis (salisilidenimin) [37]

Youseff ve arkadaşları tarafından *N,N'*-bis (salisiliden)-1,4-fenilendiamin (PBS, SalpphenH₂) ligant ile Cu(II) ve Co(II) komplekslerini (Şekil 2. 30) hazırlayarak yapılarını FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve UV-Vis spektroskopi yöntemleri ile aydınlatmışlardır.



Şekil 2. 30 *N,N'*-bis (salisiliden)-1,4-fenilendiamin Co(II) ve Cu(II) [38]

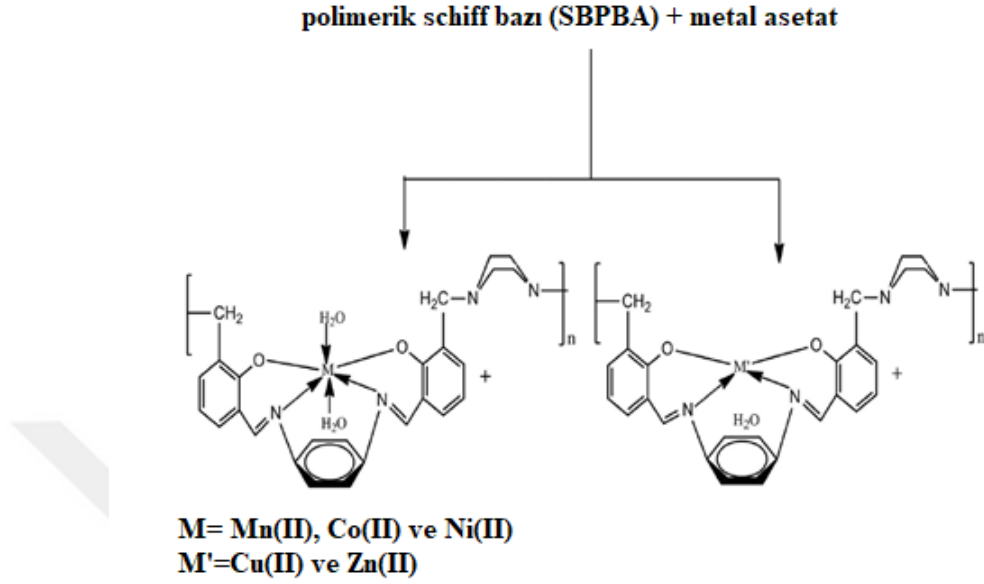
Khan ve arkadaşları tarafından *N,N'*-bis(salisiliden)-*p*-fenilendiamin (BPS, SalpphenH₂) Schiff baz ligantı, formaldehit ve piperazin ile yeni bir polimerik Schiff bazının sentezini (SBOPA) gerçekleştirmişlerdir. (Şekil 2. 31) [39].



Şekil 2. 31 Polimerik Schiff bazının sentezi, SBPBA [39]

Polimerik Schiff bazı ile Mn (II), Co (II), Ni (II) Cu (II) ve Zn (II) geçiş metal asetatları reaksiyonu sonucunda yapısı aşağıda verilen polimerik Schiff baz metal kompleksleri sentezlenmiş, yapıları spektroskopik teknikler (FT-IR, ¹H NMR ve UV), elementel analiz, manyetik moment ve TGA değerlerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır. Mn(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinde metal iyonu çevresindeki

geometri oktahedral iken Cu(II), ve Zn(II) polimerik komplekslerinde kare düzlemdir (Şekil 2. 32) [39].



Şekil 2. 32 SBPBA'nın polimerik metal komplekslerinin sentezi [39].

Polimerik Schiff bazı ligantı ve metal komplekslerinin antimikrobiyel aktivite çalışmalarının sonuçları rapor edilmiştir. Antimikrobiyel ve antifungal aktivite çalışmalarında tetrasiklin ve mikonazol standart ilaç olarak kullanılmıştır Cu(II)-SBPBA'nın en yüksek antimikrobiyel aktiviteyi gösterdiği belirlenmiştir (Tablo 2. 5), (Tablo 2. 6) [39].

Tablo 2. 5 Polimerik Sciff baz (SBPBA) ve metal komplekslerinin bazı bakterilere karşı antimikrobiyel aktivitesi

Bileşikler	İnhibisyon zonu (mm) 50 µgml ⁻¹				
	<i>E. coli</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. typhi</i>
SBPBA	13 ± 0.11	13 ± 0.14	14 ± 0.19	14 ± 0.20	14 ± 0.18
SBPBA-Mn(II)	15 ± 0.12	16 ± 0.11	16 ± 0.09	16 ± 0.14	17 ± 0.18
SBPBA-Co(II)	16 ± 0.16	16 ± 0.13	17 ± 0.17	16 ± 0.12	18 ± 0.21
SBPBA-Ni(II)	17 ± 0.19	17 ± 0.17	17 ± 0.15	18 ± 0.20	18 ± 0.21
SBPBA-Cu(II)	18 ± 0.14	18 ± 0.17	19 ± 0.19	19 ± 0.18	21 ± 0.21
SBPBA- Zn(II)	15 ± 0.11	17 ± 0.10	16 ± 0.16	16 ± 0.12	17 ± 0.17
Tetracyclin ^a	17 ± 0.13	18 ± 0.17	18 ± 0.19	19 ± 0.15	20 ± 0.18
Miconazole ^b	—	—	—	—	—

^a Standart ilaç(pozitif kontrol antimikrobiyel aktivite), ^b Standart ilaç(negatif kontrol antifungal aktivite)

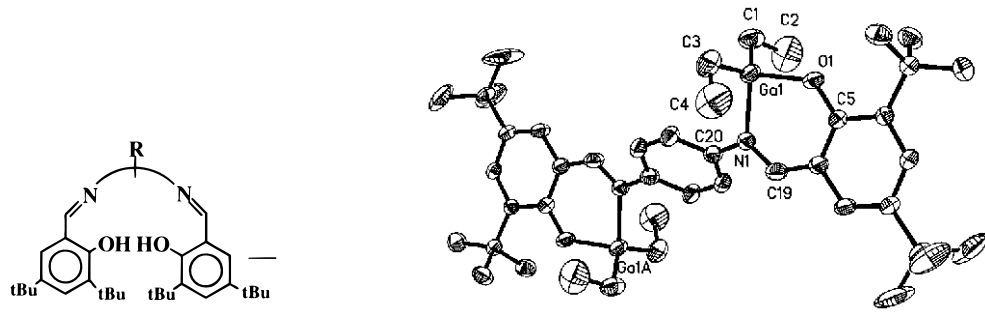
Tablo 2. 6 Polimerik Schiff baz (SBPBA) ve metal komplekslerinin bazı mantar ve mayalara karşı antifungal aktivitesi

Bileşikler	<i>C. albicans</i>	<i>A. niger</i>	<i>M. canis</i>
SBPBA	18 ± 0.21	18 ± 0.18	17 ± 0.15
SBPBA-Mn(II)	20 ± 0.25	21 ± 0.27	21 ± 0.26
SBPBA-Co(II)	21 ± 0.24	21 ± 0.26	21 ± 0.19
SBPBA-Ni(II)	23 ± 0.27	23 ± 0.26	22 ± 0.28
SBPBA-Cu(II)	26 ± 0.26	25 ± 0.23	26 ± 0.29
SBPBA- Zn(II)	21 ± 0.19	21 ± 0.18	22 ± 0.25
Tetracyclin ^a	—	—	—
Miconazole ^b	25 ± 0.14	24 ± 0.23	26 ± 0.26

^a Standart ilaç (pozitif kontrol antimikrobiyel aktivite), ^b Standart ilaç (negatif kontrol antifungal aktivite)

2.3.2. 3,5-di-terciyer-2-hidroksobenzaldehit (3,5-di-terciyer salisilaldehit) ile *p*-fenilendiaminden elde edilen simetrik Schiff baz metal kompleksleri

Toluen içindeki triethylgallium ile 1,4-Salophen(^tBu)₂ Schiff baz ligantının reaksiyonu sonucu oluşan 1,4-Salophen(^tBu)[GaEt₂]₂ kompleksi sentezlenerek yapısı ¹H NMR, IR, elementel analiz ve x-Ray ile karakterize edilmiştir, bileşiğin ORTEP diyagramı Şekil 2. 33’de verilmiştir [40].

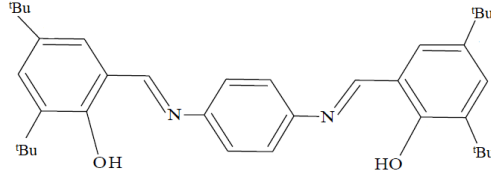


1,4-Salophen(^tBu)₂, R= *p*-fenilen diamin (1,4 fenilen)

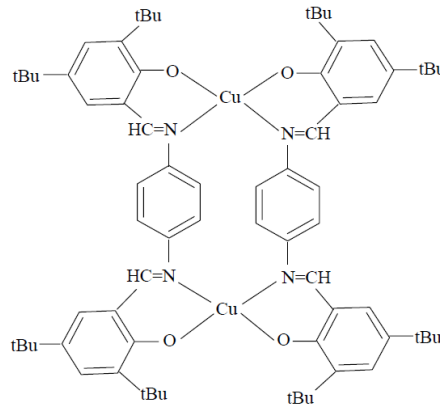
Şekil 2. 33 1,4-Salophen(^tBu)₂ ligandı ve 1,4- Salophen(^tBu)(GaEt₂)₂ kompleksine ilişkin ORTEP diyagramı [40]

İki mol 3,5-di-terciyer-2-hidroksobenzaldehit (3,5-di-terciyer salisilaldehit) ve *p*-fenilendiaminin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen *N,N'*-*p*-fenilen-bis(3,5-di-tert-butilsalisiliden) Schiff bazı (Şekil 2. 34) ile Cu(OAc)₂·2H₂O reaksiyonu sonucu [Cu(^tBu₂salpphen)]₂ kompleksi (Şekil 2. 35) elde edilmiş yapısı elementel analiz,

IR ve kütle spektroskopisi verileri ile yapısı önerilmiştir. Cu(II) kompleksinde para pozisyonundaki azot atomlarının bakır iyonlarına bağlandığı ve metal atomu çevresindeki koordinasyonun kare düzlem olduğu rapor edilmiştir [32].



Şekil 2. 34 *N,N'*-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) Schiff bazı

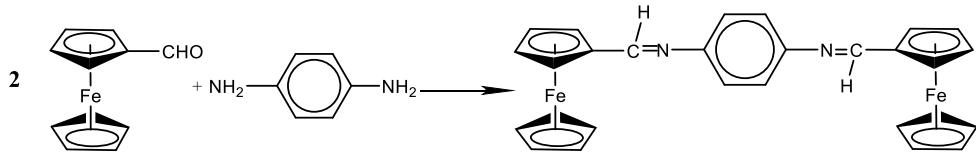


Şekil 2. 35 $[Cu(tBu\text{-}salpphen)]_2$ için önerilen yapı [32]

Aynı çalışmada havada kararlı olan $SnCl_4$ ile $tBu\text{-}salpphenH_2$ ligantı arasındaki reaksiyon sonucu elde edilen $Sn_2Cl_8(tBu\text{-}salpphen)_2 \cdot 2HNEt_3$ dimerik katılma ürününde kalay merkezleri etrafındaki koordinasyon oktahedral olduğu belirtilmiştir [32].

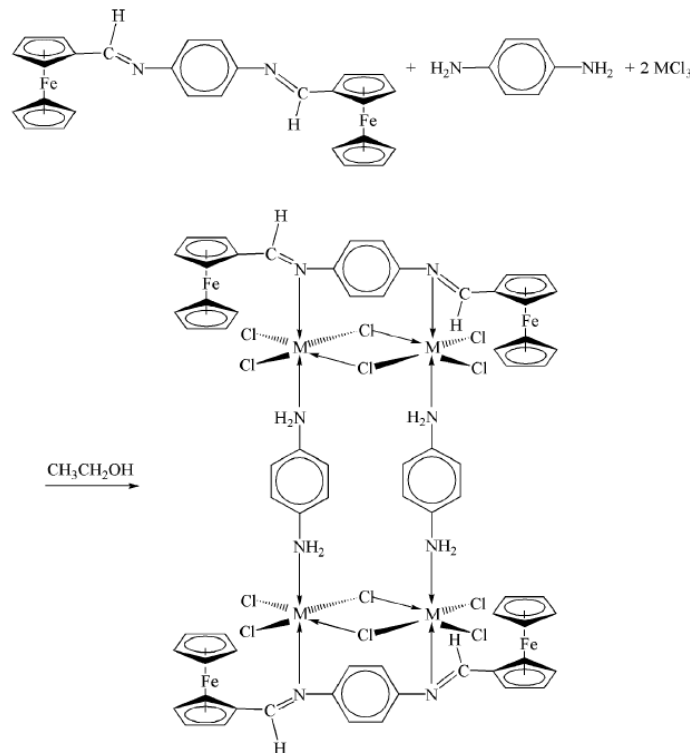
2.3.3. Ferrosenilkarboksialdehit ile *p*-fenilendiaminden elde edilen simetrik Schiff bazı metal kompleksleri ve uygulamaları

Le Cun ve arkadaşları bir mol *p*-fenilendiamin, ve iki mol ferrosenkarboksialdehitin etanol içindeki kondenzasyon reaksiyonu sonucu biferrosen içeren *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin .(Şekil 2. 34) Schiff bazını ve bu Schiff bazını etanol içinde iyot varlığında yükseltgeyerek karışık değerlikli paramanyetik özellik gösteren $[Fc-CH=N-C_6H_4-N=CH-Fc]I_3 \cdot I_2$ (Şekil 2. 36) bileşiklerini sentezleyerek yapılarını elementel analiz ve spetral (1H NMR, FT-IR, UV, kütle) verileri ile aydınlatmışlardır [41].



Şekil 2. 36 Biferrosen içeren Schiff bazı

Wei-Jun Liu ve arkadaşları *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin Schiff bazını, *p*-fenilendiamin varlığında Al^{+3} , Fe^{+3} , Ti^{+3} tuzları ile katkılayarak yeni organometalik yük transfer komplekslerini elde etmişlerdir (Şekil 2. 37). Doping ajanı dozajını ve doping sıcaklığının oda sıcaklığındaki komplekslerin elektriksel iletkenliği üzerine etkilerini araştırmışlardır. İlave olarak bu bileşiklerin sıcaklığa bağlı olarak elektrik iletkenliğini incelenmiştir. Bileşiklerin yapıları ve bileşimleri ^1H NMR, FT-IR ve UV spektroskopi yöntemleri ve elektron probu x- ray mikro analizörüyle karakterize edilmiştir. Schiff baz ligantının metalik tuzla katkılandıktan sonra elektrik iletkenliğinin 4-5 büyüklük derecesinde pozitif bir sıcaklık katsayısı etkisine sahip olduğunu göstermiştir [42].



Şekil 2. 37 *p*-fenilendiamin ve M:Fe, Al, Ti ile katkılanan *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin Schiff baz kompleksleri [42]

2.4. Tezin Amacı

Literatürde aldehit türevleri ve *p*-fenilendiaminden elde edilen simetrik Schiff bazlarının metal kompleksleri üzerinde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu nedenle bu tezde farklı aldehitler ve *p*-fenilendiaminden elde edilen simetrik Schiff bazları *N,N'*-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) (^{*t*Bu}salpphenH₂, L₁), *N,N'*-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH₂, L₂) ve *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilenadiamin (L₃) ile yeni Ti(IV), Pd(II), Zr(IV) ve Sn(IV) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve antimikrobiyal aktivitelerinin araştırılması amaçlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Cihazlar

CV	: IVIUM COMPACSTAT
Elementel Analiz	: LECO-932 CHNS
Erime Noktası	: ELECTROTHERMAL
FT-IR	: Perkin Elmer LR 64912 C
Kütle Spektroskopisi	: LC/MSMS Agilent Technologie 6420
NMR	: MERCURY plus-AS 400 MHz
TGA	: Hitachi Exstar TG/DTA 7300

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

2,4-di-*tert*-bütilfenol, heksametilentetraamin, *p*-fenilendiamin, n-pentan, n-hekzan, tetrahidrofuran, asetonitril, toluen, sülfürik asit, asetik asit: Merck; Pd(OAc)₂, TiCl₄·2THF, ZrOCl₂·8H₂O, ferrosenkarboksialdehit, dietileter, potasyum bromür, diklorometan, kloroform, metanol, aseton, asetilaseton: Sigma-Aldrich; firmalarından temin edilmiştir. Zr(acac)₄ asetilaseton ile ZrOCl₂·8H₂O reaksiyonundan hazırlanarak kullanıldı.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi

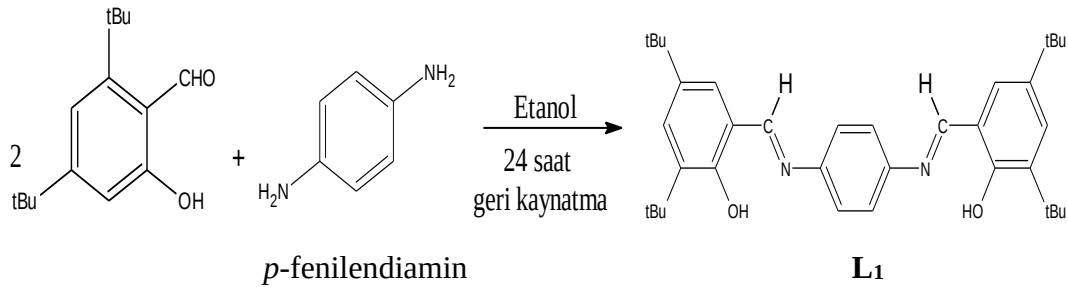
3.2.1.1.

a) 3,5-ditertbütıl-2-hidroksi benzaldehit

2,4-di-tert-bütılfenol (6,25 g; 0,03 mol), hekzametilentetraamin (HMT, 8,5 g; 0,06 mol) 15 mL glasiyel asetik asit içerisinde homojen hale gelen kadar 3 saat 130°C’de ısıtıldı. Daha sonra 75°C’ye soğutulup üzerine %33’lük (w/w) sulu H₂SO₄ ilave edildi. Çözelti 105°C-110°C’de 1 saat geribsoğutucu altında geri kaynatıldı ve 75°C’ye soğutuldu. Aynı sıcaklıktaki ayırma hunisine aktarıldı. Fazların 30 dakika süreyle bu sıcaklıkta ayrılması beklendi. Altta kalan sulu faz ayırma hunisinden uzaklaştırıldı. Organik faz bir erlene alındı. Sıcaklık 50°C’ye geldiğinde 5 mL metanol ilave edildi. Sarı renkli saf ürün bu karışımdan soğutularak kristallendirildi [43]. (1,55 g; Verim %66, Erime noktası: 53°C).

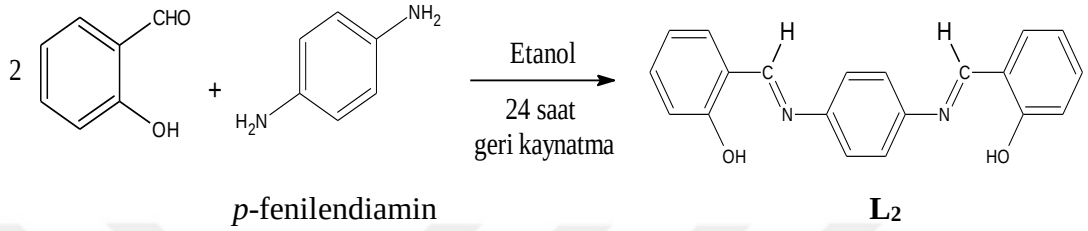
b) *N,N'*-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) (*t*Bu^{salpphen}H₂, L₁)

p-fenilendiamin (0,357 g; 3,3 mmol) 45 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye 3,5-ditert-bütıl-2-hidroksibenzaldehit (1,55 g; 6,6 mmol) (1:2 mol) eklendikten sonra 3 saat geri soğutucu altında geri kaynatıldı. Turuncu renkli katı madde süzüldü. Etanolle yıkanıp kurutuldu [30]. Ele geçen ürün miktarı 0,55 g, Verim %28, Erime noktası: 295°C. Elemental analiz C₃₆H₄₈N₂O₂ (540,78): Hesaplanan C, 79,96; H 8,95; N 5,18 Bulunan C 79,87; H, 8,82; N, 5,13.



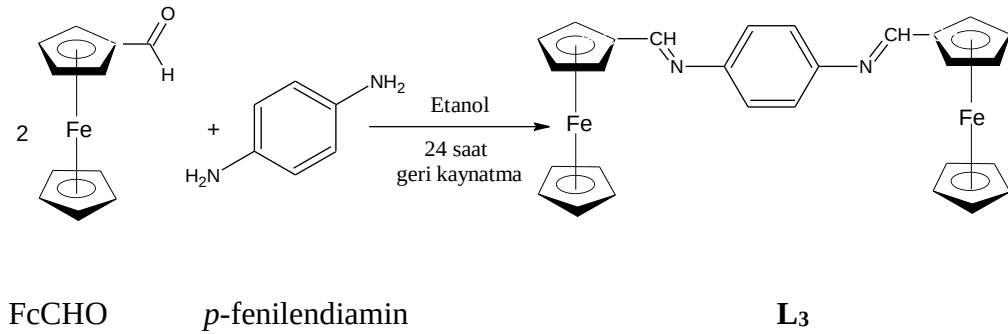
3.2.1.2. *N,N'*-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (SalpphenH₂, L₂)

p-fenilendiamin (0,675 g; 6,25 mmol) 25 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye salisilaldehit (3,05g; 12,5 mol) (1:2 mol) eklendikten sonra 2 saat geri soğutucu altında geri kaynatıldı. Katı madde süzöldü. Etanolle yıkanıp kurutuldu [29, 30]. (3,25 g; Verim %83), Erime noktası: 216°C.



3.2.1.3. *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (L₃)

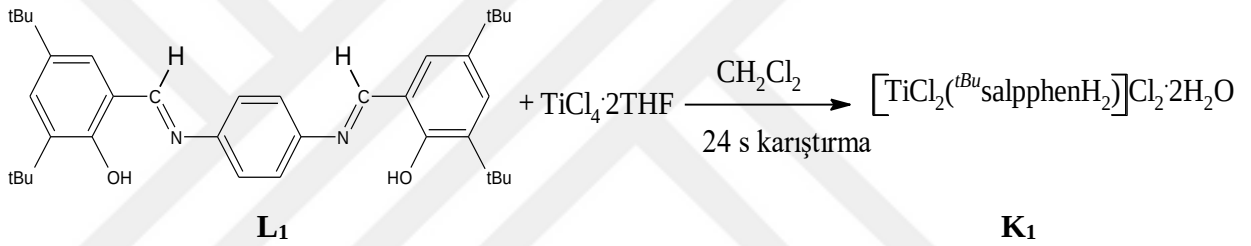
p-fenilendiamin (0,27 g; 2,5 mmol) 20 mL etanol içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye 40 mL etanolde çözülmüş ferrosenkarboksialdehit (FcCHO) (1,07 g; 5 mmol) (1:2 mol) eklendikten sonra 24 saat geri soğutucu altında geri kaynatıldı. Katı madde süzöldü. Etanolle yıkanıp kurutuldu [41,42]. (0,86 g; Verim %72), Erime noktası: 236°C.



3.2.2. Ti(IV)-Schiff baz komplekslerinin sentezi

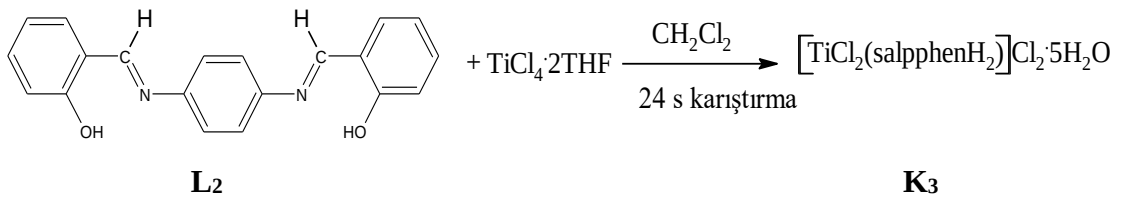
3.2.2.1. *N,N'*-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) (*t*Bu^{salpphenH}, L₁) ile TiCl₄·2THF'in reaksiyonu (K₁)

N,N'-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) (L₁) (54 mg; 0,1 mmol) 5 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözülüp bu çözeltiye TiCl₄·2THF (33 mg; 0,1 mmol) eklendi. Karışım 24 saat süreyle argon altında oda sıcaklığında karıştırıldı. Üzerine pentan eklenerek kristallendirme işlemi yapıldı. Elde edilen ürün pentan ile yıkandı. Erime noktası: >400°C. Elem. Anal. Hesaplanan. C₃₆H₄₈O₄N₄Cl₄Ti (766,49 g/mol): C, 56,41; H, 6,84; N, 3,65. Bulunan: C, 56,42; H, 6,45; N, 3,59.



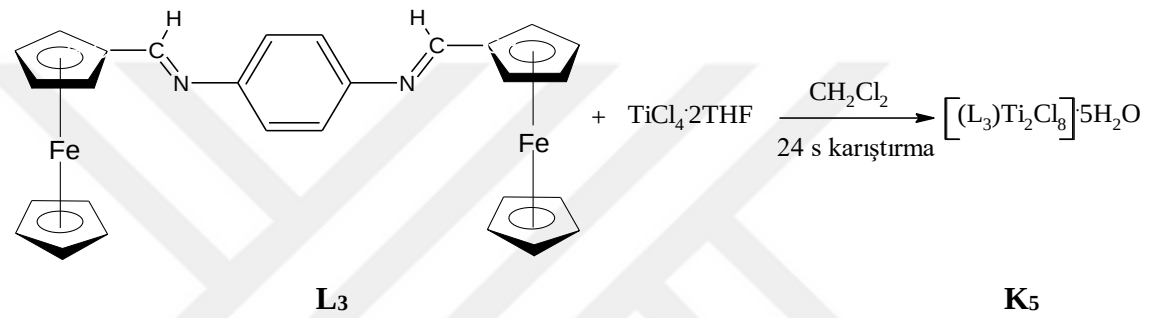
3.2.2.2. *N,N'*-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH₂, L₂) ile TiCl₄·2THF'in reaksiyonu (K₃)

N,N'-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (L₂) (100 mg; 0,3 mmol) 25 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözülüp bu çözeltiye TiCl₄·2THF (100 mg; 0,3 mmol) eklendi. Karışım 24 saat süreyle argon altında oda sıcaklığında karıştırıldı. CH₂Cl₂ içerisinde kristallendirme işlemi yapıldı. Erime noktası: >400°C. Elem. Anal. Hesaplanan. C₂₀H₂₆N₂O₇TiCl₄ (596.11g/mol); C, 40.39; H, 4.12; N, 4.58. Bulunan: C, 40,30; H, 4,40; N, 4,70.



3.2.2.3. *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) ile TiCl₄·2THF'in reaksiyonu (**K₅**)

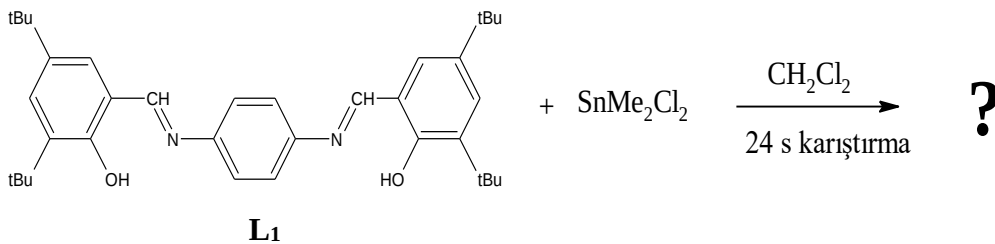
N,N'-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) (170 mg; 0,35 mmol) 20 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözülüp bu çözeltiye TiCl₄·2THF (120 mg; 0,35 mmol) eklendi. Karışım 24 saat süreyle argon altında oda sıcaklığında karıştırıldı. CH₂Cl₂ içerisinde kristallendirme işlemi yapıldı. Erime noktası: >400°C. Elem. Anal. Hesaplanan. C₂₈H₃₄O₅N₂Fe₂Cl₈Ti₂ (969,63 g/mol): C, 34,68; H, 3,53; N, 2,89. Bulunan: C, 34,17; H, 3,62; N, 2,92.



3.2.3. Schiff Bazlarının SnMe₂Cl₂ ile reaksiyonları

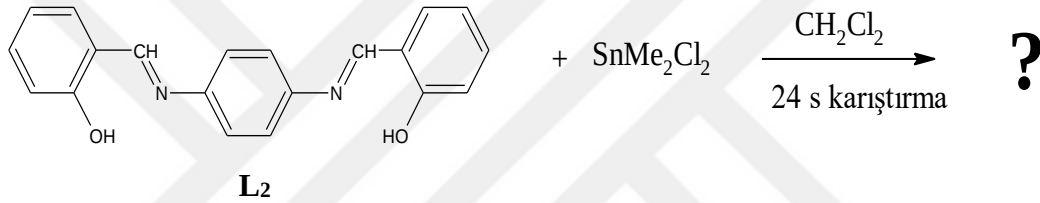
3.2.3.1. *N,N'*-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) (^{*t*}Bu₂salpphenH₂, **L₁**) ile SnMe₂Cl₂'in reaksiyonu

N,N'-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) (**L₁**) (100 mg; 0,1 mmol) 5 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözülüp bu çözeltiye SnMe₂Cl₂ (400 mg; 0,1 mmol) eklendi. Karışım 24 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırıldı. İnce tabaka kromatografi çalışmaları yapıldı. İnce tabaka çalışmalarından ve IR spektrumundan elde edilen verilerden yeni bir ürünün oluşmadığı sonucuna varıldı.



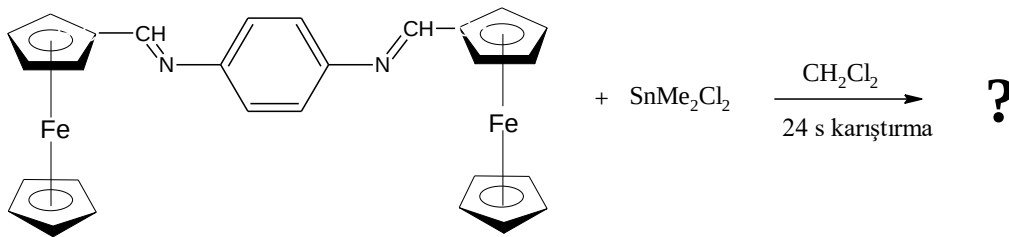
3.2.3.2. *N,N'*-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH₂, L₂) ile SnMe₂Cl₂'in reaksiyonu

N,N'-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (L₂) (200mg; 6,3 mmol) 10 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözülüp bu çözeltiye SnMe₂Cl₂ (140 mg; 6,3 mmol) eklendi. Karışım 24 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırıldı, renk değişimi gözlenmedi. CH₂Cl₂ içerisinde kristallendirme işlemi yapıldı. İnce tabaka kromatografi çalışmaları yapıldı. İnce tabaka çalışmalarından ve IR spektrumundan elde edilen verilerden yeni bir ürünün oluşmadığı sonucuna varıldı.



3.2.3.3. *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (L₃) ile SnMe₂Cl₂'in reaksiyonu

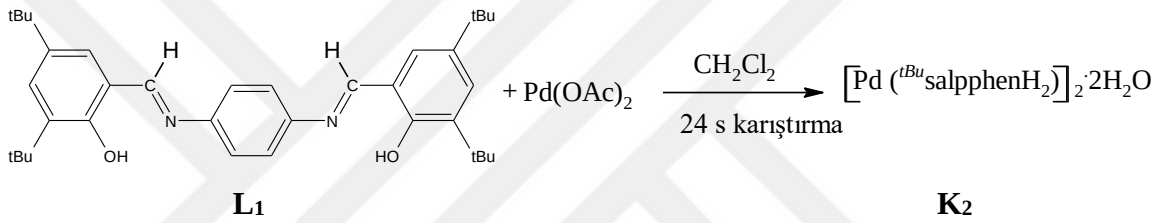
N,N'-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (L₃) (130 mg; 0,27 mmol) 10 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözülüp bu çözeltiye SnMe₂Cl₂ (60 mg; 0,27 mmol) eklendi. Karışım 24 saat süreyle argon altında oda sıcaklığında karıştırıldı. SnMe₂Cl₂ ilave edildikten sonra koyu bordo renkli çözelti oluşumu gözlemlendi. Çözelti deriştirildikten sonra üzerine pentan ilave edildi ve kristallendirme işlemi için dondurucuda bekletildikten sonra üzerindeki çözgen alındı ve kalan madde vakumda kurutuldu. İnce tabaka kromatografi çalışmaları yapıldı. İnce tabaka çalışmalarından ve IR spektrumundan elde edilen verilerden yeni bir ürünün oluşmadığı sonucuna varıldı.



3.2.4. Schiff Bazlarının Pd(OAc)₂ ile reaksiyonları

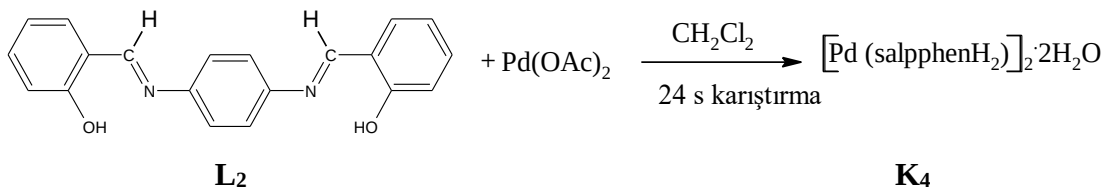
3.2.4.1. *N,N'*-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) (*t*^{Bu}salpphenH₂, L₁) ile Pd(OAc)₂'ın reaksiyonu (K₂)

N,N'-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) (*t*^{Bu}salpphenH₂, L₁) (100 mg; 0,184 mmol) 10 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözülüp bu çözeltiye Pd(OAc)₂ (41 mg; 0,184 mmol) eklendi. Karışım 24 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırıldı. CH₂Cl₂ içerisinde kristallendirme işlemi yapıldı. Ele geçen ürün miktarı 0,1 g, Verim %41, Erime noktası: >236°C. Elem. Anal. Hesaplanan. C₇₂H₉₆N₄O₆Pd₂ (1326.39g/mol): C, 65,56; H, 7,62; N, 4,19. Bulunan: C, 65,20; H, 7,29; N, 4,22.



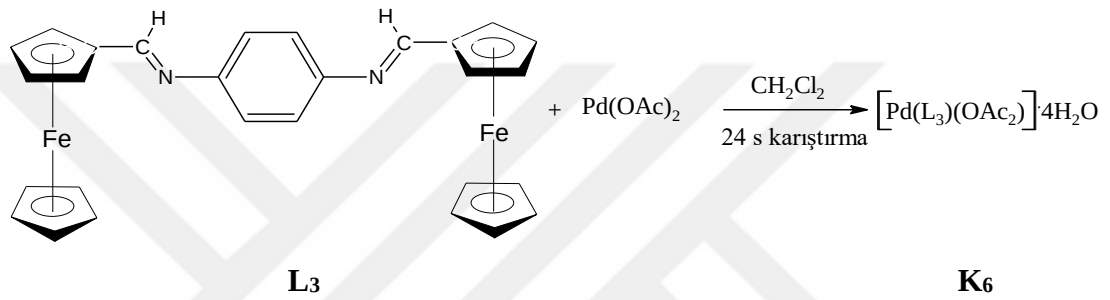
3.2.4.2. *N,N'*-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH₂, L₂) ile Pd(OAc)₂'ın reaksiyonu (K₄)

N,N'-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH₂, L₂) (100 mg; 0,316 mmol) 5 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözülüp bu çözeltiye Pd(OAc)₂ (70 mg; 0,316 mmol) eklendi. Karışım 24 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırıldı. CH₂Cl₂ içerisinde kristallendirme işlemi yapıldı. Ele geçen ürün miktarı 0,116 g, Verim %45, Erime noktası: >400°C. Elem. Anal. Hesaplanan. C₄₀H₃₂N₂O₄Pd₂ (817.53g/mol): C, 54,7; H, 4,25; N, 6,07. Bulunan: C, 54,75; H, 3,68; N, 6,38.



3.2.4.3. *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) ile Pd(OAc)₂'ın reaksiyonu (**K₆**)

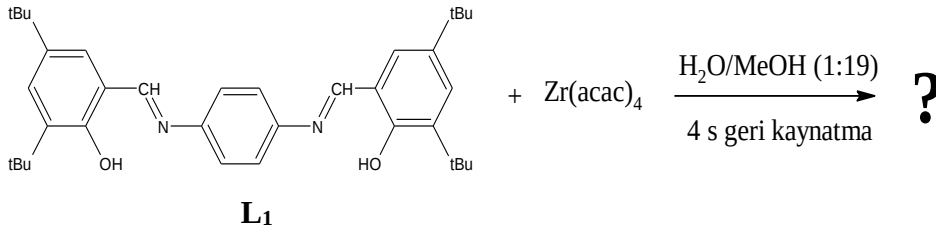
N,N'-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (**L₃**) (100 mg; 0,199 mmol) 10 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözülüp bu çözeltiye Pd(OAc)₂ (44 mg; 0,199 mmol) eklendi. Karışım 24 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırıldı, renk değişimi gözlenmedi. CH₂Cl₂ içerisinde kristallendirme işlemi yapıldı. Ele geçen ürün miktarı 0,108 g, Verim %69, Erime noktası: >250°C. Elem. Anal. Hesaplanan C₂₈H₃₄O₅N₂Fe₂Cl₈Ti₂ (796.76 g/mol): C, 48,24; H, 4,81; N, 3,52. Bulunan: C, 48,03; H, 4,29; N, 3,52.



3.2.5. Schiff Bazlarının Zr(acac)₄ ile reaksiyonları

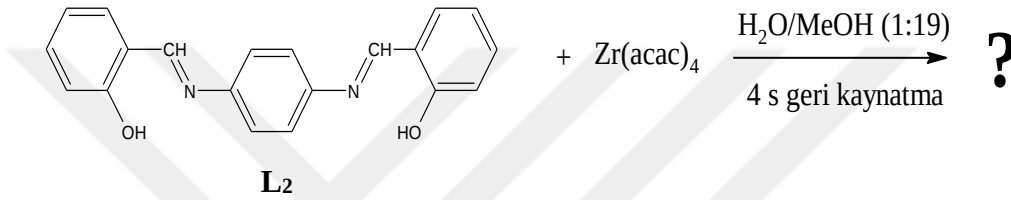
3.2.5.1. *N,N'*-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) (*t*Bu₂salpphenH₂, **L₁**) ile Zr(acac)₄'nın reaksiyonu

N,N'-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) (salpphenH₂, **L₁**) (220 mg; 0,4 mmol) ve Zr(acac)₄ (100 mg; 0,2 mmol) 20 ml MeOH: H₂O (1:19 mL) içerisinde çözülüp bu karışım 4 saat 90°C'de geri soğutucu altında geri kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra çözgen vakum altında uçuruldu. İnce tabaka kromatografi çalışmaları yapıldı. İnce tabaka çalışmalarından ve IR spektrumundan elde edilen verilerden yeni bir ürünün oluşmadığı sonucuna varıldı.



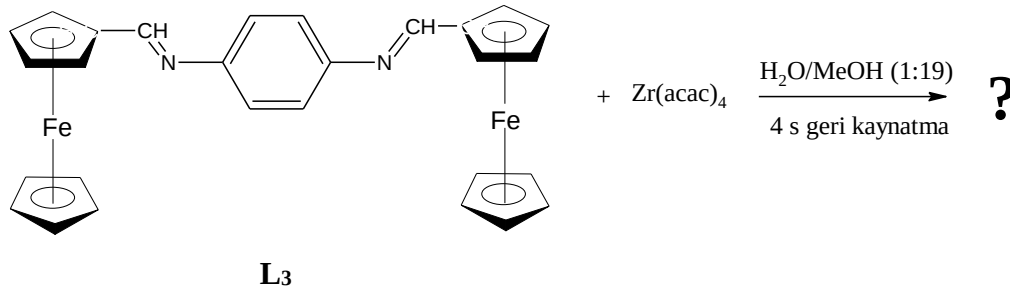
3.2.5.2. *N,N'*-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH₂, L₂) ile Zr(acac)₄'nın reaksiyonu

N,N'-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH₂, L₂) (129 mg; 0,4 mmol) ile Zr(acac)₄ (100 mg; 0,2 mmol) üzerine 20 mL MeOH: H₂O (1:19 mL) ilave edildi. Bu karışım 4 saat 90°C'de geri kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra çözgen vakum altında uçuruldu. İnce tabaka kromatoğrafi çalışmaları yapıldı. İnce tabaka çalışmalarından ve IR spektrumundan elde edilen verilerden yeni bir ürünün oluşmadığı sonucuna varıldı.



3.2.5.3. *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (L₃) ile Zr(acac)₄'ün reaksiyonu

N,N'-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (L₃) (200 mg; 0,4 mmol) ile Zr(acac)₄ (100 mg; 0,2 mmol) üzerine 20 mL MeOH: H₂O (1:19 mL) ilave edildi. Bu karışım 4 saat 90°C'de geri kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra çözgen vakum altında uçuruldu. İnce tabaka kromatoğrafi çalışmaları yapıldı. İnce tabaka çalışmalarından ve IR spektrumundan elde edilen verilerden yeni bir ürünün oluşmadığı sonucuna varıldı.



3.3. Antimikrobiyal Çalışmalar

Schiff bazlar (**L₁-L₃**) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal bileşiklerinin (**K₁-K₆**) antimikrobiyal aktivite tayini Ege Üniversitesi Egemikal Analiz Laboratuvarı tarafından gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. Yöntem

Schiff bazları (**L₁-L₃**) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal komplekslerinin (**K₁-K₆**) antibakteriyel etkinliği disk difüzyon (Kirby Bauer) metodu ile belirlenmiştir. Bu amaçla gram negatif (*Escherichia coli* ATCC 8739, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442, *Salmonella typhimurium* ATCC 14028) gram pozitif (*Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Bacillus cereus* ATCC 10876) bakteriler ve *Candida albicans* ATCC 10231 maya kültürü test organizması olarak kullanılmıştır. Tryptic Soy Agar besiyerinde canlandırılmış 24 saatlik kültürlerden PBS (fosfat tamponu) içerisinde 0,5 McFarland yoğunluğunda süspansiyon hazırlanmıştır. Bakteri süspansiyonlarından 100 µL Mueller Hinton agar petrileri üzerine inoküle edilerek steril baget ile yayılmıştır. Steril boş disklere 20 µL örnek (son konsantrasyon 5 mg/mL in DMSO olacak şekilde) emdirilmiş ve inokülasyon yapılmış agar üzerine yerleştirilmiştir. *C.albicans* için Sabouraud Dextrose Agar kullanılarak aynı işlemler gerçekleştirilmiştir. DMSO negatif kontrol olarak Amfisilin (25 µg, Oxoid) ve Flukonazol (25 µg, Oxoid) diskleri pozitif kontrol olarak kullanılmıştır. *B.cereus* ve *C.albicans* petrileri 30 °C’de diğer organizmalar 37 °C’de 24 saat inkübe edilmiştir. İnkübasyonun ardından zon çapları ölçülmüştür. Bütün testler her bileşik için üç kez tekrarlanarak yapılmıştır.

3.4 Elektrokimyasal Çalışmalar

FcCHO, **Fc**, **L₃** ve **[Pd(L₃)(OAc)₂].4H₂O (K₆)** bileşiklerinin döngüsel voltammogramları; karbon (C) çalışma elektrodu, platin (Pt) tel yardımcı elektrot, Ag/AgCl referans elektrodu kullanılarak 0,1 M [(*n*-Bu)₄N] PF₆/CH₂Cl₂ içerisinde 100 mV tarama hızında oda sıcaklığında alınmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. tBu salpphenH₂ (L₁) Schiff bazı, [TiCl₂(tBu salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (K₁) ve [Pd(tBu salpphen)]₂·2H₂O (K₂) Yapısındaki Kompleksler

N,N'-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) (tBu salpphenH₂, L₁) Schiff baz ligantının sentezi Bölüm 3.2.1.1 b'de [TiCl₂(tBu salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (K₁) ve [Pd(tBu salpphen)]₂·2H₂O (K₂) komplekslerinin sentezi Bölüm 3.2.2.1 ve 3.2.4.1'de verilmiştir. Ligand organik çözenler de yüksek çözünürlüğe sahiptir. Ti(IV) ve Pd(II) kompleksleri ise CHCl₃, CH₂Cl₂ gibi çözenlerde oldukça iyi çözünürken, hekzan ve pentanda sınırlı olarak çözünmektedir.

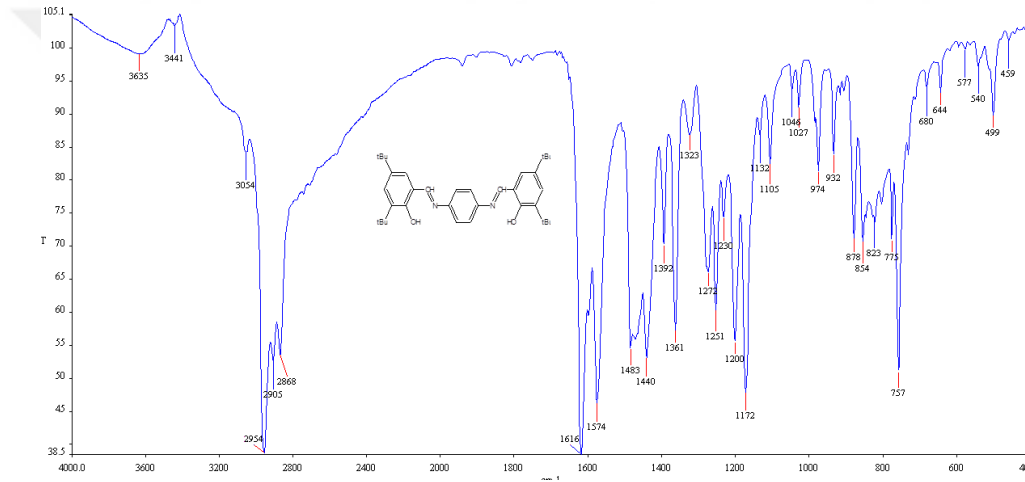
Ligant ve komplekslere ilişkin bazı fiziksel özellikler (renk, E.N., verim) ve elementel analiz değerleri tablo 4. 1' de verilmiştir.

Tablo 4. 1 tBu salpphenH₂ (L₁) Schiff Bazı, [TiCl₂(tBu salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (K₁) ve [Pd(tBu salpphen)]₂·2H₂O (K₂) komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz değerleri

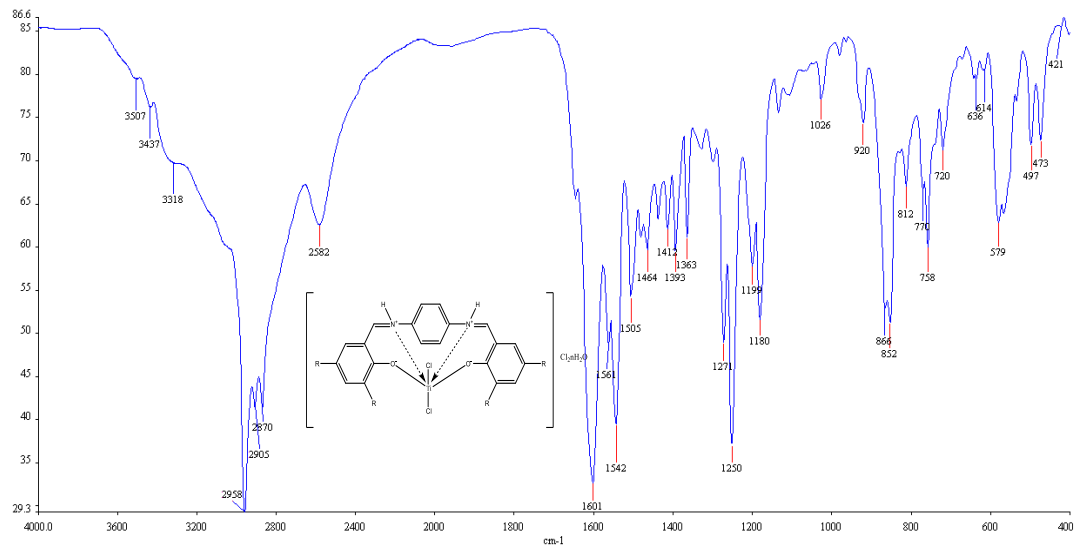
Bileşik	Molekül Formülü (M.A.)	Verim %	Renk	Erime Noktası (°C)	Bulunan(Hesaplanan)(%)		
					C	H	N
L₁	C ₃₆ H ₄₈ N ₂ O ₂ (540.78)	28	Turuncu	295	79.96 (79.87)	8.95 (8.82)	5.18 (5.13)
K₁	C ₃₆ H ₅₂ N ₂ O ₄ TiCl ₄ (766.49)	83	Koyu kırmızı	>400	56.41 (56.42)	6.84 (6.45)	3.65 (3.59)
K₂	C ₇₂ H ₉₆ N ₄ O ₆ Pd ₂ (1326.39)	41	Turuncu	236	65.20 (65.56)	7.29 (7.62)	4.22 (4.19)

4.1.1 tBu salpphenH₂ (L₁) Schiff bazı, [TiCl₂(tBu salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (K₁) ve [Pd(tBu salpphen)]₂·2H₂O (K₂) komplekslerinin IR spektrum verilerinin değerlendirilmesi

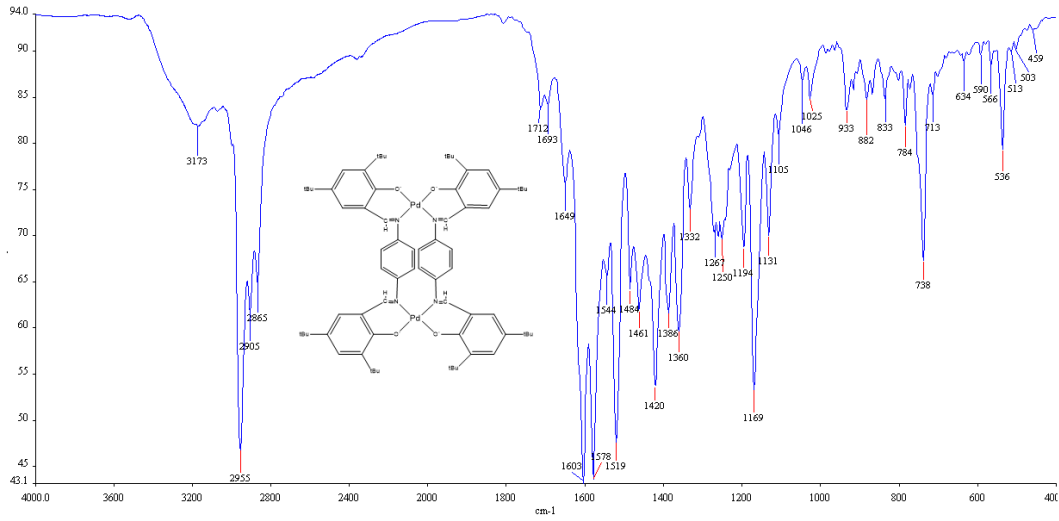
N,N' - p -fenilen-bis(3,5-di- $tert$ -butilsalisiliden) (tBu salpphenH₂ (L₁), [TiCl₂(tBu salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (K₁) ve [Pd(tBu salpphen)]₂·2H₂O (K₂) komplekslerinin IR spektrumları KBr pellet hazırlanarak 400-4000 cm⁻¹ aralığında alınmıştır. tBu salpphenH₂ (L₁), [TiCl₂(tBu salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (K₁) ve [Pd(tBu salpphen)]₂·2H₂O (K₂) komplekslerine ilişkin FT-IR spektrumu Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3’de ve önemli titreşim band değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4. 1 tBu salpphenH₂ (L₁) Schiff bazı ligantının FT-IR spektrumu



Şekil 4. 2 [TiCl₂(tBu salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (K₁) bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 4. 3 $[\text{Pd}(t\text{Bu-salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K**₂) bileşiğinin FT-IR spektrumu

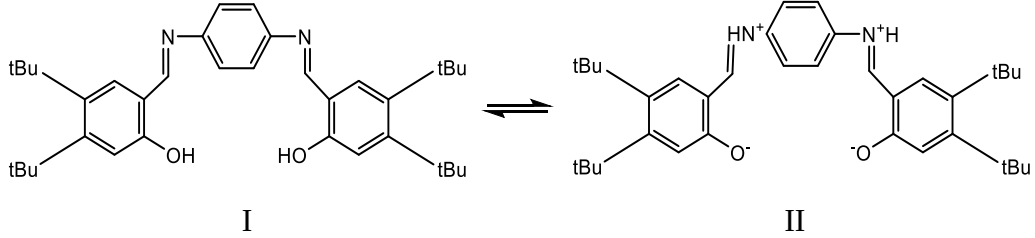
Tablo 4. 2 $t\text{Bu-salpphenH}_2$ (**L**₁), $[\text{TiCl}_2(t\text{Bu-salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K**₁) ve $[\text{Pd}(t\text{Bu-salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K**₂) bileşiklerine ilişkin önemli FT-IR titreşim frekansları (cm^{-1})

Bileşik	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N}^+-\text{H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N}), \nu(\text{C=N}^+)$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{M-O})$	$\nu(\text{M-N})$
L ₁	3635	3441	2954-2868	1616, 1574	1172	-	-
K ₁	3318	3437	2958-2870	1601, 1542	1180	579	473
K ₂	3417	-	2955-2865	1603, 1578	1169	566	536

N,N' -*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) ($t\text{Bu-salpphenH}_2$, **L**₁), Schiff bazı ligantında 3635cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşim frekansı molekül içi hidrojen bağına; $[\text{TiCl}_2(t\text{Bu-salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K**₁) kompleksindeki 3318 cm^{-1} 'deki ve $[\text{Pd}(t\text{Bu-salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K**₂) kompleksindeki 3417 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşim frekansları ise kristal suya ilişkin O-H bağına atfedilmiştir. Literatürde hem molekül içi hem de kristal suyuna ait benzer O-H gerilme titreşim değerleri rapor edilmiştir [33, 37, 38].

N,N' -*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) ($t\text{Bu-salpphenH}_2$, **L**₁), Schiff bazı ligantının FT-IR spektumunda 3441 cm^{-1} 'de gözlemlenen bant $\nu(\text{N}^+-\text{H})$ gerilme titreşimine atfedilebilir. Bu durum azometin grubundaki nitrojen atomunun

protonlanması ile oluşan zwitter iyonunun (II) oluşmasından kaynaklanabilir (Şekil 4.4). $[\text{TiCl}_2(^{t\text{Bu}}\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₁**) kompleksinin $\nu(\text{N}^+-\text{H})$ gerilme titreşim frekansı 3437 cm^{-1} gözlenmiştir. Bu durum zwitter iyonunun oluşması ile açıklanabilir [33].



Şekil 4. 4 $^{t\text{Bu}}\text{salpphenH}_2$ (**L₁**) Schiff bazı ligantının azometin grubundaki nitrojen atomunun protonlanması ile oluşan zwitter iyonu (II)

N,N'-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) ($^{t\text{Bu}}\text{salpphenH}_2$, **L₁**), Schiff bazı ligantı, $[\text{TiCl}_2(^{t\text{Bu}}\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₁**) ve $[\text{Pd}(^{t\text{Bu}}\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₂**) bileşiklerinin FT-IR spektrumunda sırasıyla $2954\text{--}2868\text{ cm}^{-1}$, $2958\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$ ve $2955\text{--}2865\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında gözlemlenen titreşim frekansları aromatik C-H gerilme titreşimleri olarak değerlendirilmiştir. Bazı *p*-fenilendiaminden türeyen Schiff baz metal kompleksleri için aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait benzer gözlemler rapor edilmiştir [31-33, 40, 44].

Azometin grubundaki $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşimleri $1690\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen keskin bir bantla karakterize edilir. Azometin grubunun çifte bağ içeren halkalı yapılara (aril gruplarına) bağlanması durumunda (C=C) ve (C=N) gerilme titreşimleri arasındaki güçlü etkileşim, $\nu(\text{C}=\text{N})$ bandını daha kuvvetli hale getirir. Schiff bazlarındaki (C=N) bandı çoğunlukla aromatik $\nu(\text{C}=\text{C})$ bantlar ile örtüşür ve bu nedenle tanınması zordur. [33]. $^{t\text{Bu}}\text{salpphenH}_2$ ligadında 1574 cm^{-1} 'de gözlemlenen orta şiddetli bant protonlanmış azometin (C=N⁺-H) grubuna ait olabilir.

N,N'-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) ($^{t\text{Bu}}\text{salpphenH}_2$, **L₁**), ligadında 1574 cm^{-1} 'de gözlemlenen orta şiddetli bant protonlanmış azometin (C=N⁺-H) grubuna ait olabilir. Şekil 4.2'de $[\text{TiCl}_2(^{t\text{Bu}}\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₁**) kompleksinde protonlanmış azometin gerilme titreşimi $\nu(\text{C}=\text{N}^+)$ 1542 cm^{-1} 'de (ligant ile

karşılaştırıldığında 32 cm^{-1} düşük değere kaymış) gözlenmiştir. $^{tBu}\text{salpphenH}_2$ (**L**₁) ligantının FT-IR spekturunda 1616 cm^{-1} gözlemlenen $\nu(\text{C}=\text{N})$ kuvvetli gerilme titreşim bandı $[\text{TiCl}_2(^{tBu}\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K**₁) kompleksinin FT-IR spektrumunda (ligant ile karşılaştırıldığında 15 cm^{-1} düşük değere kaymış) frekans değerinde 1601 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi bu titreşimlere ait pik profillerinde ligant ile kıyaslandığında belirgin bir değişim gözlemlenmiştir. $^{tBu}\text{salpphenH}_2$ (**L**₁) ligantındaki $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve $\nu(\text{C}=\text{N}^+)$ gerilme titreşim frekans değerlerinin Ti(IV) (**K**₁) kompleksinde düşük değerlere kayması metal atomunun azot atomu üzerinden bağlanarak kompleks oluşturduğuna dair önemli bir kanıttır [31-33, 45].

$[\text{Pd}(^{tBu}\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K**₂) kompleksinde $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşim frekansı 1603 cm^{-1} 'de (ligant ile karşılaştırıldığında 13 cm^{-1} daha düşük değere kaymıştır) gözlemlenmiştir. Şekil 4 3'de görüldüğü gibi bu titreşime ait bant profili ligant ile kıyaslandığında belirgin bir değişim olduğu açıktır. Bu değişim azometin grubundaki azot atomlarına, metalin bağlandığını göstermektedir [31-33, 40, 44].

N,N' -*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) ($^{tBu}\text{salpphenH}_2$, **L**₁), ligantının FT-IR spektrumunda 1172 cm^{-1} gözlemlenen fenolik C-O kuvvetli gerilme titreşim bandı $[\text{TiCl}_2(^{tBu}\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K**₁) kompleksinin FT-IR spektrumunda 1180 cm^{-1} 'de ve $[\text{Pd}(^{tBu}\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K**₂) kompleksinde 1169 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Liganta göre fenolik C-O gerilme titreşim frekanslarındaki az farkla da olsa yüksek frekans ve düşük frekans değerlerine kayması Schiff baz ligantının *o*-hidroksi grubuna metal atomlarının bağlanarak kompleks oluşturduğuna dair kuvvetli bir kanıttır. Litaratürde de benzer gözlemler rapor edilmiştir [31, 33, 36, 37].

$600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ligantta olmayan $[\text{TiCl}_2(^{tBu}\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K**₁) kompleksinde 579 cm^{-1} ve 473 cm^{-1} da gözlemlenen bantlar sırasıyla $\nu(\text{Ti-O})$ ve $\nu(\text{Ti-N})$ gerilme titreşimleri olarak değerlendirilmiştir $[\text{Pd}(^{tBu}\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K**₂) kompleksinde 566 cm^{-1} ve 536 cm^{-1} de gözlemlenen gerilem titreşimleri frekansları sırasıyla $\nu(\text{Ti-O})$ ve $\nu(\text{Ti-N})$ gerilme titreşimlerine atfedilmiştir [32, 33, 36 ,37, 39, 44]. Her iki kompleksde de $\nu(\text{Ti-Cl})$ gerilme titreşimlerine ilişkin frekanslar 400 cm^{-1} bölgesinin altında kaldığı için gözlenememiştir.

4.1.2 tBu salpphenH₂ (L₁) Schiff bazı, [TiCl₂(tBu salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (K₁) ve [Pd(tBu salpphen)]₂·2H₂O (K₂) komplekslerinin ¹H-NMR verilerinin değerlendirilmesi

N,N'-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) (tBu salpphenH₂, L₁) Schiff bazı, [TiCl₂(tBu salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (K₁) ve [Pd(tBu salpphen)]₂·2H₂O (K₂) komplekslerine ilişkin ¹H NMR ölçümleri CDCl₃ içerisinde MERCURY plus-AS 400 model NMR spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. tBu salpphenH₂ (L₁) ligantına ilişkin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.5'te; [TiCl₂(tBu salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (K₁) kompleksine ilişkin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.6'te ve [Pd(tBu salpphen)]₂·2H₂O (K₂) kompleksine ilişkin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.7'de ayrıca ligant ve komplekslere ilişkin spektroskopik veriler Tablo 4.3'te verilmiştir.

N,N'-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) (tBu salpphenH₂, L₁), Schiff bazı ligantının ¹H-NMR spektrumunda 13,50 ppm (2H, OH) fenolik O-H ait tekli pik gözlenmiştir. Tersiyer bütıl gruplarındaki CH₃ protonlarına ait rezonans sinyalleri 1,46 ve 1,32 ppm'de (1,46 [s, 18H, C(CH₃)₃] ve 1,32 [s, 18H, C(CH₃)₃] iki tekli pik olarak gözlenmiştir. Aril grubuna bağlı aromatik protonlara ilişkin rezonans sinyalleri 7,44-7,22 ppm'de [2H, Ar-H], [2H, Ar-H], [4H, Ar-H] gözlenmiştir. N=CH grubuna ilişkin imin protonu 8,66 ppm (2H, N=CH) de tekli pik olarak gözlemlenmiştir [32].

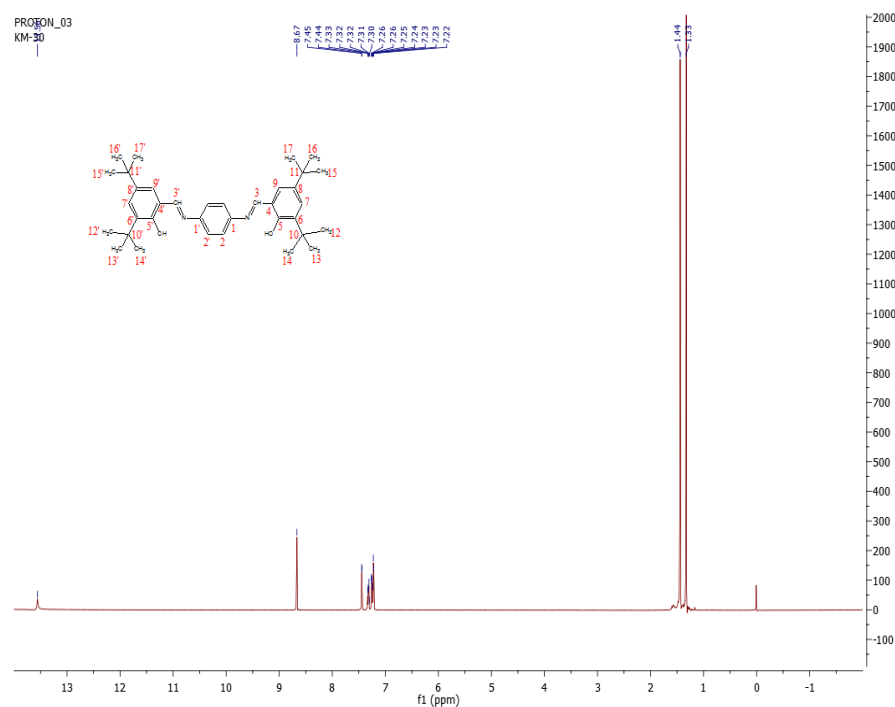
[TiCl₂(tBu salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (K₁) kompleksine ilişkin ¹H-NMR spektrumunda δ 1,33 [s, 18H, C(CH₃)₃] ve 1,43 [s, 18H, C(CH₃)₃]’de gözlenen rezonanslar tersiyer bütıl gruplarına; 7,37 [2H, Ar-H], 7,59 [2H, Ar-H] ve 7,44 [4H, Ar-H]’de gözlenen rezonanslar aril grubuna bağlı hidrojenlere; 9,87 (2H, N=CH)’deki pikin imin grubundaki hidrojenlere ait olduğu düşünülmektedir. Ligantın 13,5 ppm’de ki OH protonuna ait pikin kaybolması bileşiğin sentezlendiğine dair kuvvetli kanıt niteliğindedir. TiCl₂(tBu salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (K₁) kompleksine ilişkin ¹H-NMR spektrumunda 11.53 ppm’de gözlenen pik HN⁺=C ait zwitter iyonik yapıdan (Şekil 4.3) kaynaklanabilir. Buradaki rezonans sinyalin fenil gruplarına ait -OH protonlarından değil, -N⁺H gruplarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Benzer gözlemlere literatürde rastlanmıştır [45]. Bu durum Schiff baz ligantının (L₁), metal kompleksinde zwitter-iyonik formda mevcut olduğunu, fenolik oksijenin protondan arındırıldığı ve imin azotunun protonlandığı görüşünü doğrulayabilir.

$[\text{Pd}(\text{}^t\text{BuSalpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₂**) kompleksine ilişkin ^1H -NMR spektrumunda (Bknz Şekil 4.7) δ 1,33 [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$] ve 1,43 [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]'de gözlenen rezonanslar tersiyer bütıl gruplarına; 7,37 [2H, Ar-H], 7,50 [2H, Ar-H] ve 7,48-7,65 [4H, Ar-H]'de gözlenen rezonanslar arıl grubuna bağılı hidrojenlere; 9,86 (2H, $\text{N}=\text{CH}$)'deki pikin imin grubundaki hidrojenlere ait olduğı düşünölmektedir. Ligantın 13,50 ppm'deki OH protonuna ait rezonans sinyalinin kaybolması bileşigin sentezlendiğine dair kuvvetli kanıt niteliğindedir.

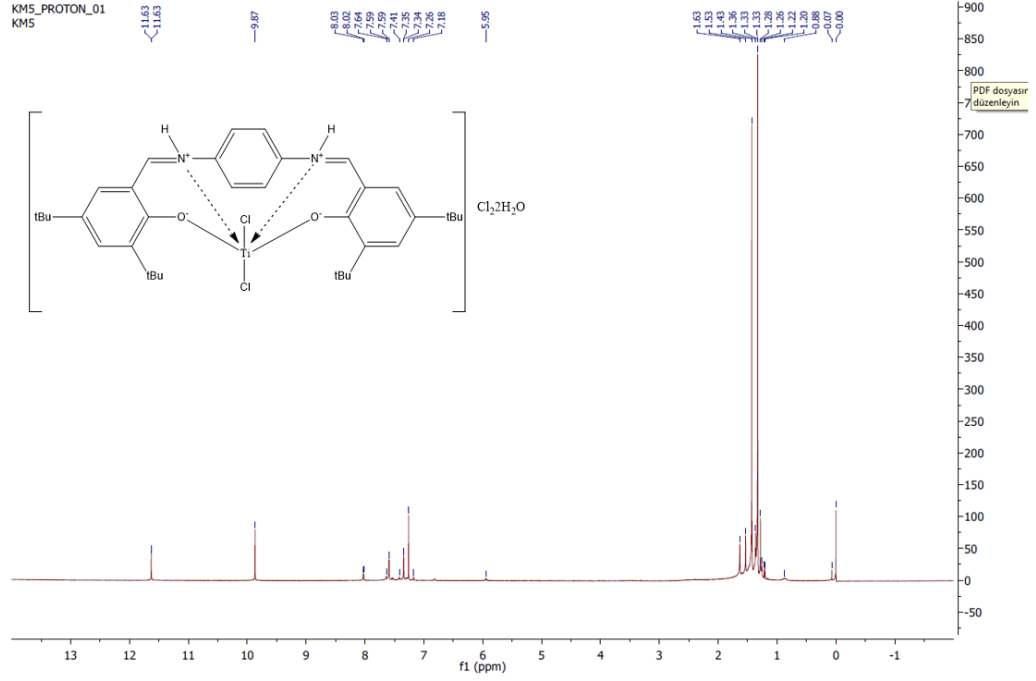
Tablo 4. 3 $^t\text{BuSalpphenH}_2$ (**L₁**), $[\text{TiCl}_2(^t\text{BuSalpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₁**) ve $[\text{Pd}(\text{}^t\text{BuSalpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₂**) bileşiklerine ilişkin ^1H -NMR verileri (ppm)

Bileşik	H _{2,2'}	H _{3,3'}	H _{5,5'}	H _{7,7'}	H _{9,9'}	H _{12,13,14,} H _{12',13',14'}	H _{15,16,17,} H _{15',16',17'}
L₁	7,31, s	8,66, s	13,50, s	7,21-7,22, d	7,44, d	1,32, s	1,46, s
K₁	7,59	9,87	-	7,44	7,37	1,33	1,43
K₂	7,50	9,86	-	7,48-7,65	7,37	1,33	1,43

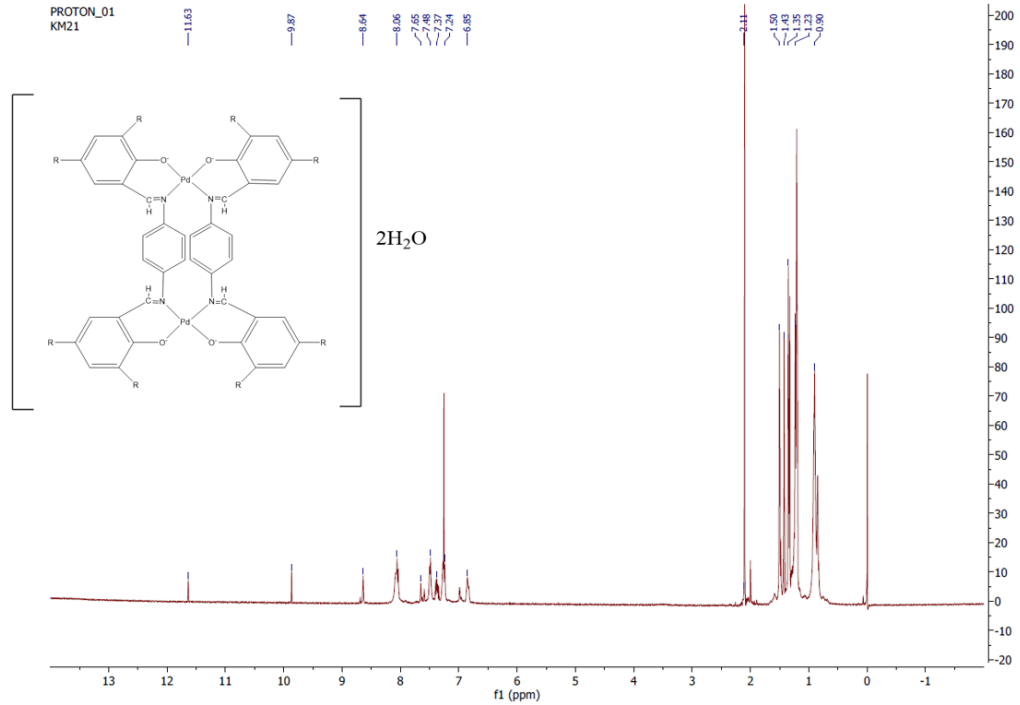
s: tekli pik, d: ikili pik



Şekil 4. 5 $^t\text{BuSalpphenH}_2$ (**L₁**) bileşigine ilişkin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 , 400 MHz)



Şekil 4. 6 [TiCl₂(*t*Bu-salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (**K₁**) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃, 400 MHz)



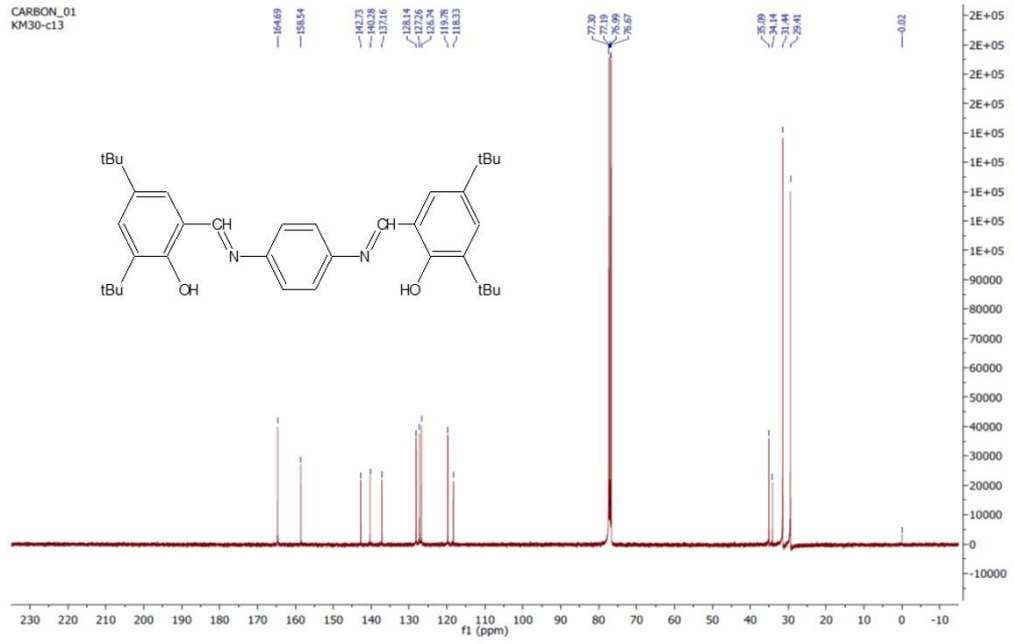
Şekil 4. 7 [Pd(*t*Bu-salpphen)]₂·2H₂O (**K₂**) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃, 400 MHz)

4.1.3 ^tBu₃salpphenH₂ (L₁) Schiff bazı, [TiCl₂(^tBu₃salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (K₁) ve [Pd(^tBu₃salpphen)]₂·2H₂O (K₂) komplekslerinin ¹³C-NMR verilerinin değerlendirilmesi

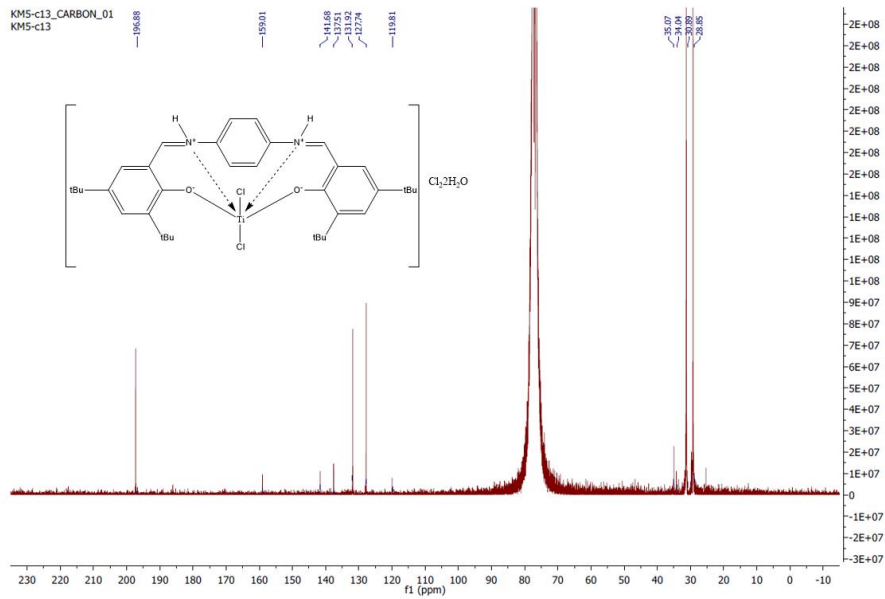
N,N'-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) (^tBu₃salpphenH₂, L₁) Schiff bazı, [TiCl₂(^tBu₃salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (K₁) ve [Pd(^tBu₃salpphen)]₂·2H₂O (K₂) komplekslerine ilişkin ¹³C-NMR ölçümleri CDCl₃ içerisinde MERCURY plus-AS 400 model NMR spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. ^tBu₃salpphenH₂ (L₁) ligantına ilişkin ¹³C-NMR spektrumu Şekil 4.8'te; [TiCl₂(^tBu₃salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (K₁) ve [Pd(^tBu₃salpphen)]₂·2H₂O (K₂) komplekslerine ilişkin ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da ayrıca ligant ve Ti(VI) ve Pd(II) komplekslerine ilişkin spektroskopik veriler Tablo 4.4'te verilmiştir.

N,N'-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) (^tBu₃salpphenH₂, L₁), ligantı ile [TiCl₂(^tBu₃salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (K₁) kompleksinin ¹³C-NMR'ları karşılaştırıldığında liganttaki imin karbonuna (C3,C3') ait sinyal 164,69 ppm'de gözlenirken, [TiCl₂(^tBu₃salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (K₁) kompleksinde imin karbonuna ait sinyal liganta göre 32,15 ppm düşük alana kayarak 196,88 ppm de gözlenmiştir. (C5, C5') karbon atomlarına ait sinyal ligantta 158,54 ppm de gözlenirken çok az bir düşük alana kaymayla kompleksde 159,01 ppm de gözlemlenmiştir.

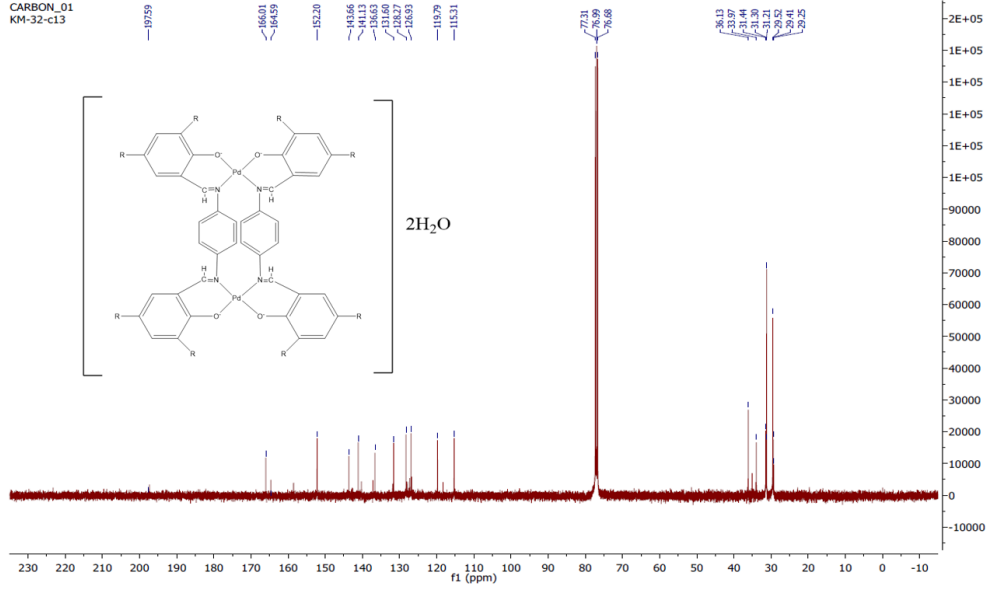
N,N'-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) (^tBu₃salpphenH₂, L₁) Schiff baz ligantı ile [Pd(^tBu₃salpphen)]₂·2H₂O (K₂) kompleksinin ¹³C-NMR'ları karşılaştırıldığında liganttaki imin karbonuna (C3,C3') ait sinyal 164,69 ppm'de gözlenirken, [Pd(^tBu₃salpphen)]₂·2H₂O (K₂) kompleksinde imin karbonuna ait sinyal liganta göre 32,9 ppm düşük alana kayarak 197,59 ppm de gözlenmiştir. (C5,C5') karbon atomlarına ait sinyal ligantta 158,54 ppm de gözlenirken çok az bir düşük alana kaymayla kompleksde 166,01 ppm de gözlemlenmiştir.



Şekil 4. 8 $t\text{Bu}$ salpphenH₂ (**L**₁) bileşiğine ilişkin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃, 400 MHz)



Şekil 4. 9 [TiCl₂($t\text{Bu}$ salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (**K**₁) kompleksinin ¹³C-NMR spekturumu. (CDCl₃, 400 MHz)



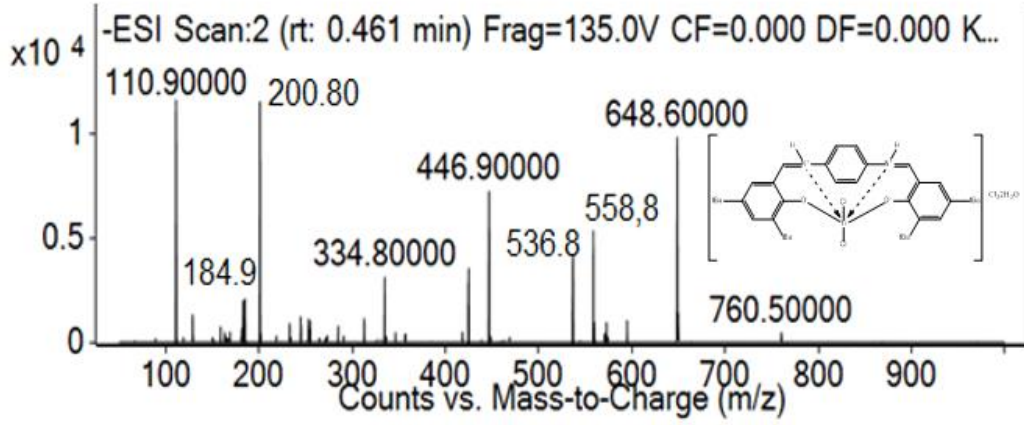
Şekil 4. 10 $[\text{Pd}(\text{}^t\text{Bu-salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₂**) kompleksinin ^{13}C -NMR spekturumu. (CDCl_3 , 400 MHz)

Tablo 4. 4 $\text{}^t\text{Bu-salpphenH}_2$ (**L₁**), $[\text{TiCl}_2(\text{}^t\text{Bu-salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₁**) ve $[\text{Pd}(\text{}^t\text{Bu-salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₂**) bileşiklerine ilişkin ^{13}C -NMR verileri (ppm)

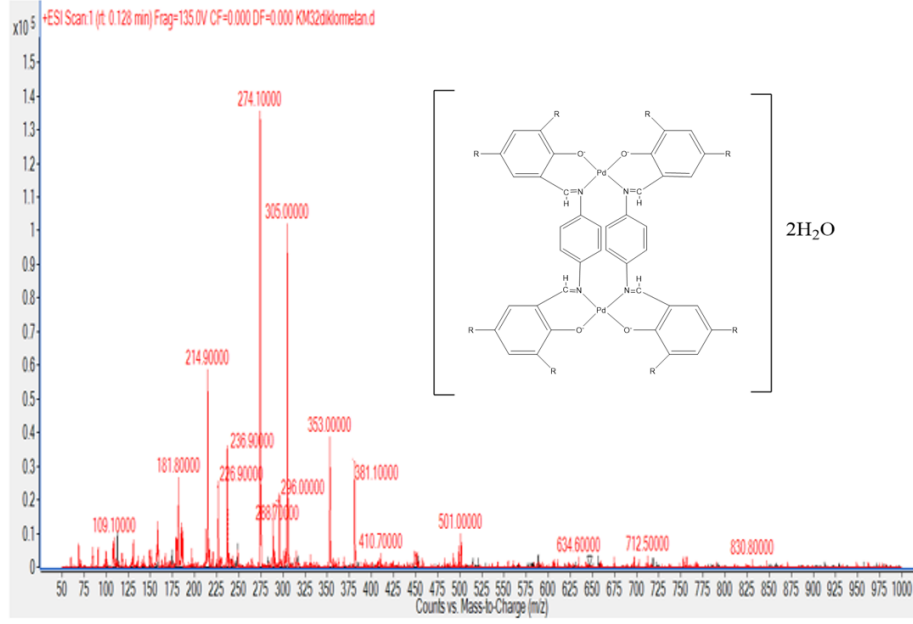
Bileşik	L ₁	K ₁	K ₂
C _{5,5'}	158,54	159,01	166,01
C _{3,3'}	164,69	196,88	197,59
C _{1,1'}	142,73	-	143,66
C _{8,8'}	140,28	141,68	141,13
C _{6,6'}	137,16	137,51	136,63
C _{9,9'}	128,14	131,92	131,60
C _{2,2'}	126,74	-	128,27
C _{7,7'}	127,26	127,74	126,93
C _{4,4'}	118,33	119,81	119,79
C _{15,16,17} C _{15',16',17'}	31,44	30,89	31,21
C _{12,13,14} C _{12',13',14'}	29,41	28,89	29,52
C _{10,10'}	34,14	34,04	33,97
C _{11,11'}	35,09	35,07	36,13

4.1.4 $[\text{TiCl}_2(\text{}^t\text{BuSalpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₁**) ve $[\text{Pd}(\text{}^t\text{BuSalpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₂**) komplekslerinin kütle spektrum verilerinin değerlendirilmesi

$[\text{TiCl}_2(\text{}^t\text{BuSalpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₁**) ve $[\text{Pd}(\text{}^t\text{BuSalpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₂**) kompleksleri elektrosprey kütle spektroskopisi metodu kullanılarak metanol çözeltisi içerisinde karakterize edilmiştir. Elde edilen spektrumlar sırasıyla Şekil 4.11’te ve Şekil 4.12’te görülmektedir. Bu bileşikler için beklenen moleküler anyon pikleri gözlenememiştir. Kapalı formülleri $[\text{TiCl}_2(\text{}^t\text{BuSalpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₁**) ve $[\text{Pd}(\text{}^t\text{BuSalpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₂**) olan bu komplekslerin yapılarını destekleyen parçalanmalar Tablo 4.5’te ve Tablo 4.6’da sırasıyla yer almaktadır.



Şekil 4. 11 $[\text{TiCl}_2(\text{}^t\text{BuSalpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₁**) bileşiğine ilişkin ESI (-) spektrumu



Şekil 4. 12 $[\text{Pd}(\text{}^t\text{Bu-salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₂**) kompleksinin ilişkin ESI (-) spektrumu

Tablo 4. 5 $[\text{TiCl}_2(\text{}^t\text{Bu-salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₁**) kompleksine ilişkin ESI (-) spektrumundaki parçalanma ürünleri

Parçalanma ürünü	Teorik (m/z)	$[\text{TiCl}_2(\text{}^t\text{Bu-salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K₁)
$[\text{TiCl}_2(\text{}^t\text{Bu-salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	766,49	-
$[\text{TiCl}_2(\text{}^t\text{Bu-salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - (4\text{H} + 2\text{H})$	760,49	760,5
$\text{}^t\text{Bu-salpphenH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	558,78	558,8
$\text{}^t\text{Bu-salpphenH}_2 - (2\text{H} + 2\text{H})$ veya $\text{}^t\text{Bu-salpphen} - 2\text{H}$	536,78	536,8
$\text{}^t\text{Bu-salpphen} - (2\text{H} + 6(\text{CH}_3))$	448,78	446,9
$\text{}^t\text{Bu-salpphen} - (2\text{H} + 6(\text{CH}_3) - 2\text{C}(\text{CH}_3)_3)$	336,78	334,8
$\text{}^t\text{Bu-salpphenH}_2 - (6(\text{CH}_3) + 2\text{C}(\text{CH}_3)_3)$	334,78	334,8
$\text{}^t\text{Bu-salpphenH}_2 - (6(\text{CH}_3) + 2\text{C}(\text{CH}_3)_3 + \text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3)$	200,78	200,8
TiCl_4	189,68	184,9
TiCl_2	118,77	110,9

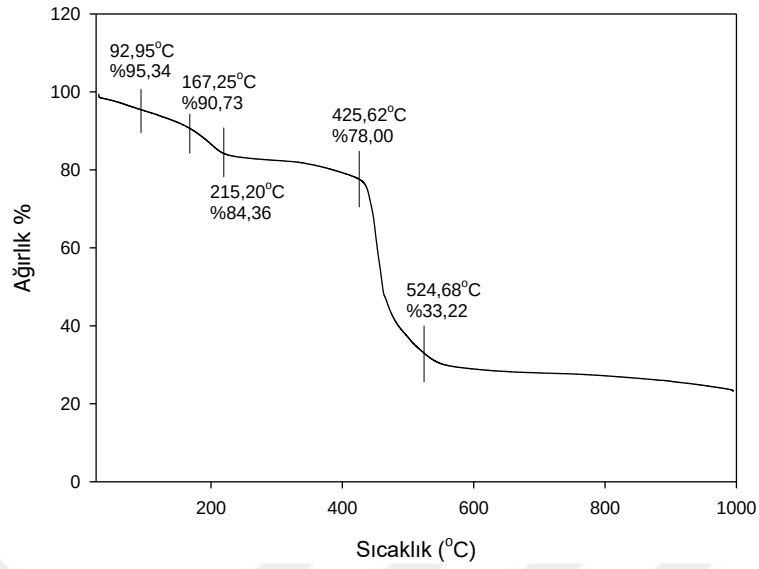
Tablo 4. 6 $[\text{Pd}(\text{}^t\text{Bu}\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₂**) kompleksine ilişkin ESI (-) spektrumundaki parçalanma ürünleri

Parçalanma ürünü	Teorik (m/z)	$[\text{Pd}(\text{}^t\text{Bu}\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (K₂)
$[\text{Pd}(\text{}^t\text{Bu}\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1326,39	-
$[\text{Pd}(\text{}^t\text{Bu}\text{salpphen})]_2 - 2\text{H}_2\text{O}$	1289,61	-
$[\text{Pd}(\text{}^t\text{Bu}\text{salpphen})]$	645,2	-
$\text{Pd}_2(\text{}^t\text{Bu}\text{salpphen}) - (2\text{H}_2\text{O} + 5\text{H})$	712,62	712,5
$\text{Pd}(\text{}^t\text{Bu}\text{salpphen}) - 11\text{H}$	634,2	634,6
$\text{}^t\text{Bu}\text{salpphen}$	538,78	-
$\text{}^t\text{Bu}\text{salpphen} - (2\text{O} + 5\text{H})$	501	501
$\text{}^t\text{Bu}\text{salpphen} - \text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	306	305
Pd	106,42	109.1

4.1.5 $[\text{TiCl}_2(\text{}^t\text{Bu}\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₁**) ve $[\text{Pd}(\text{}^t\text{Bu}\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₂**) komplekslerinin TGA verilerinin değerlendirilmesi

Her iki kompleksinde termogravimetrik ölçümleri 25-1000 °C aralığında yapılmıştır. Her bir kompleks ($[\text{TiCl}_2(\text{}^t\text{Bu}\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₁**), $[\text{Pd}(\text{}^t\text{Bu}\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₂**)) azot gazı altında oda sıcaklığından 10°C/dk hızla 1000 °C'ye kadar ısıtılmıştır.

$[\text{TiCl}_2(\text{}^t\text{Bu}\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₁**) kompleksine ilişkin TGA spektrumu Şekil 4.13'de yer almaktadır. Spektrumdaki %4,61'lik kütle kaybının iki tane H_2O 'ya, %6,37'lik kütle kaybının ise bir titanyuma karşılık geldiği düşünülmektedir. Teorik olarak hesaplandığında iki tane H_2O için %4,70; bir tane titanyum için %6,25 bir kütle kaybı beklenmektedir. Teorik ve deneysel kütle kaybı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. TGA analiz sonuçları Tablo 4.7'te özetlenerek verilmiştir.

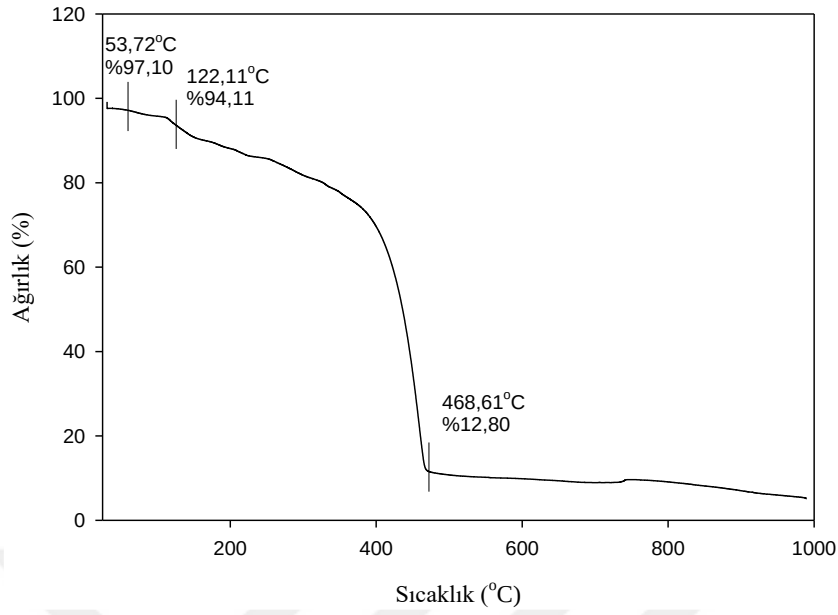


Şekil 4. 13 [TiCl₂(^tBu-salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (**K₁**) kompleksine ilişkin TGA spektrumu

Tablo 4. 7 [TiCl₂(^tBu-salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (**K₁**) kompleksine ilişkin TGA analiz sonuçları

Ayrılan Grup	Hesaplanan	Deneyssel
2 H₂O	%4,70	%4,61
Ti	%6,25	%6,37

[Pd(^tBu-salpphen)]₂·2H₂O (**K₂**) kompleksine ilişkin TGA spektrumu Şekil 4. 14’de yer almaktadır. Spektrumdaki %2,99’luk kütle kaybının 2 tane H₂O’ya, %81,31’lik kütle kaybının iki ^tBu-salpphenH₂ ligantına karşılık geldiği düşünülmektedir. Teorik olarak hesaplandığında iki tane H₂O için %2,71; iki ^tBu-salpphenH₂ ligantı için %81,54’lük bir kütle kaybı beklenmektedir. Teorik ve deneysel kütle kaybı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. TGA analiz sonuçları Tablo 4.8’de özetlenerek verilmiştir.



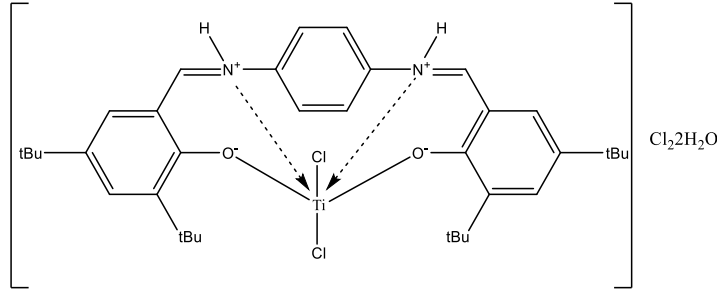
Şekil 4. 14 $[\text{Pd}(\text{}^t\text{Bu-salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₂**) kompleksine ilişkin TGA spektrumu

Tablo 4. 8 $[\text{Pd}(\text{}^t\text{Bu-salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₂**) kompleksine ilişkin TGA analiz sonuçları

Ayrılan Grup	Hesaplanan	Deneysel
2 H ₂ O	%2,71	%2,99
2 <i>t</i> Bu-salphenH ₂	%81,54	%81,31

4.1.6. $[\text{TiCl}_2(\text{}^t\text{Bu-salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₁**) ve $[\text{Pd}(\text{}^t\text{Bu-salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₂**) kompleksleri için önerilen yapılar

N,N'-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) (*t*Bu-salpphenH₂, **L₁**) Schiff baz ligantının, $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ ile reaksiyonundan elde edilen ürüne ilişkin elementel analiz, TGA, Kütle (ESI-), FT-IR ve ^1H ve ^{13}C -NMR verileri kapalı formülü $[\text{TiCl}_2(\text{}^t\text{Bu-salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₁**) olan kompleksin elde edildiğini desteklemektedir. Bu komplekse ilişkin önerilen yapı Şekil 4. 15’de verilmiştir. Bu komplekse ilişkin tüm veriler önerdiğimiz yapıyı desteklemektedir.

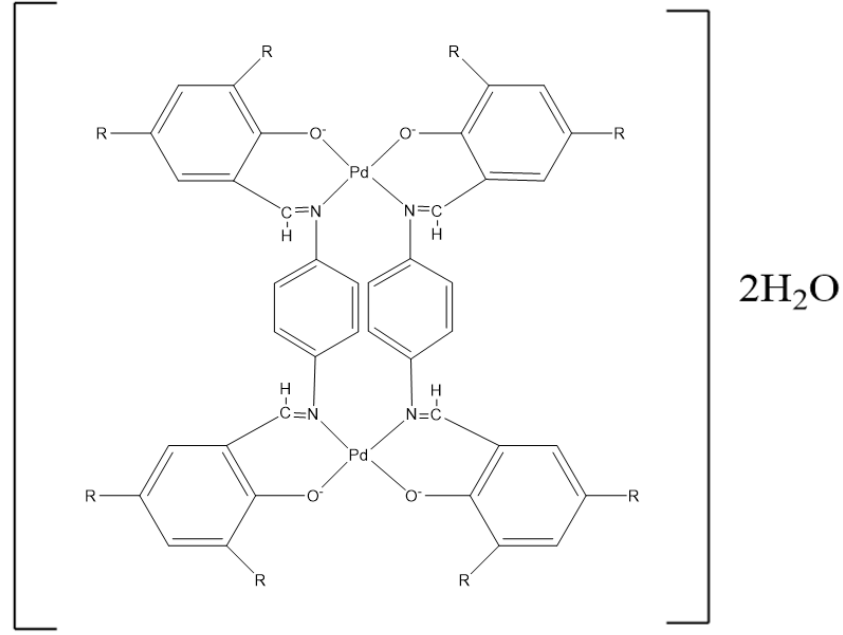


Şekil 4. 15 $[\text{TiCl}_2(\text{}^t\text{Bu-salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₁**) kompleksinin önerilen yapısı

Metal atomu çevresindeki geometrinin oktahedral olduğu bu komplekste Ti(IV) değerliklidir ve bu yapıda klor atomlarının metal atomuna *trans* pozisyonda bağlanmış oldukları öngörülebilir. Bu bileşiğe ilişkin elde edilen kristaller X-ışınları analizi için Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsüne gönderilmiş ancak olumlu sonuç alınamamıştır.

N,N'-*p*-fenilen-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisiliden) ($\text{}^t\text{Bu-salpphenH}_2$, **L₁**) Schiff baz ligantının, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile reaksiyonundan elde edilen ürüne ilişkin elementel analiz, TGA, Kütle (ESI), FT-IR ve ^1H ve ^{13}C -NMR verileri kapalı formülü $[\text{Pd}(\text{}^t\text{Bu-salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₂**) olan kompleksin elde edildiğini desteklemektedir. Bu komplekse ilişkin önerilen yapı Şekil 4. 16'de verilmiştir. Bu komplekse ilişkin tüm veriler önerdiğimiz yapıyı desteklemektedir.

Bu komplekste Pd(II) değerliklidir. Pd(II) metal iyonlarının çevresindeki geometri kare düzlemdir.



Şekil 4. 16 $[\text{Pd}(\text{}^{t\text{Bu}}\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ R= tBu (**K₂**) kompleksinin önerilen yapısı

4.2 SalpphenH₂ (**L₂**) Schiff bazı, $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₃**) ve $[\text{Pd}(\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₄**) Yapısındaki Kompleksler

N,N'-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH₂, **L₂**) Schiff baz ligantının sentezi bölüm 3.2.1.2.'de $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₃**) ve $[\text{Pd}(\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₄**) komplekslerinin sentezleri bölüm 3.2.2.2. ve 3.2.4.2.'de verilmiştir. Ligand, CHCl₃, CH₂Cl₂, toluen, aseton ve asetonitril gibi organik çözügenlerde yüksek çözünürlüğe sahipken, Ti(IV) kompleksinin organik çözügenlerde çözünürlüğünün düşük olduğu gözlenmiştir. Pd(II) kompleksi ise CH₂Cl₂, toluen, aseton ve asetonitril gibi çözügenlerde sınırlı olarak çözünmektedir.

Ligant ve komplekslere ilişkin bazı fiziksel özellikler (renk, E.N., verim) elementel analiz değerleri Tablo 4. 9'da verilmiştir.

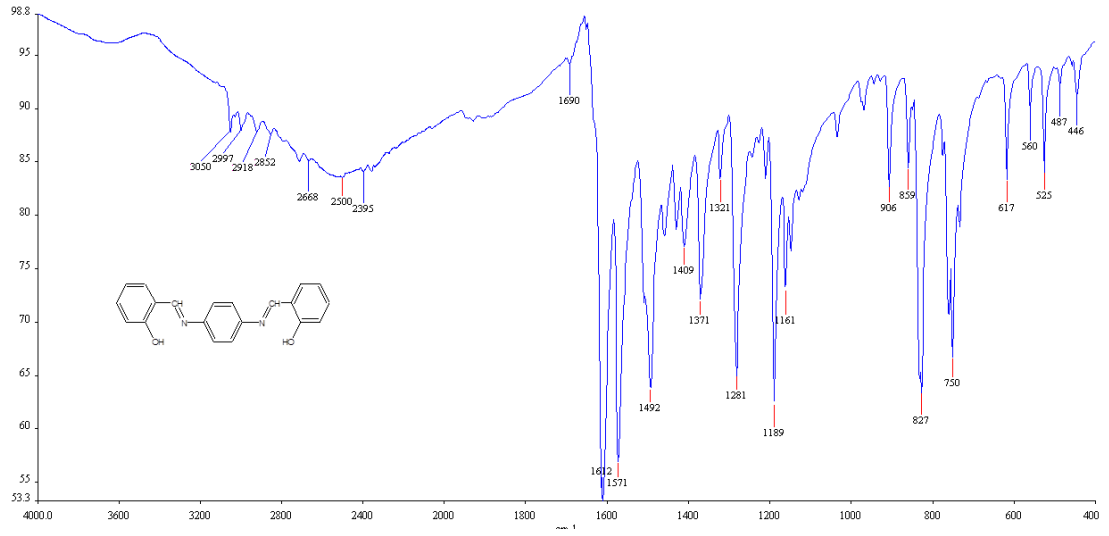
Tablo 4. 9 salpphenH₂ (L₂) ligandı, TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (K₃), [Pd(salpphen)]₂·2H₂O (K₄) komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz değerleri

	Molekül Formülü (M.A.)	Verim %	Renk	Erime Noktası (°C)	Bulunan(Hesaplanan)(%)		
					C	H	N
L₂	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ (316.35)	83	Turuncu	125	76.14 (75.93)	5.06 (5.10)	8.40 (8.86)
K₃	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₇ TiCl ₄ (596.11)	49	Koyu kırmızı	>400	40,30 (40.39)	4.40 (4.12)	4.70 (4.58)
K₄	C ₄₀ H ₃₂ N ₂ O ₄ Pd ₂ (817.53)	45	Turuncu	>400	54.75 (54.7)	3.68 (4.25)	6.38 (6.07)

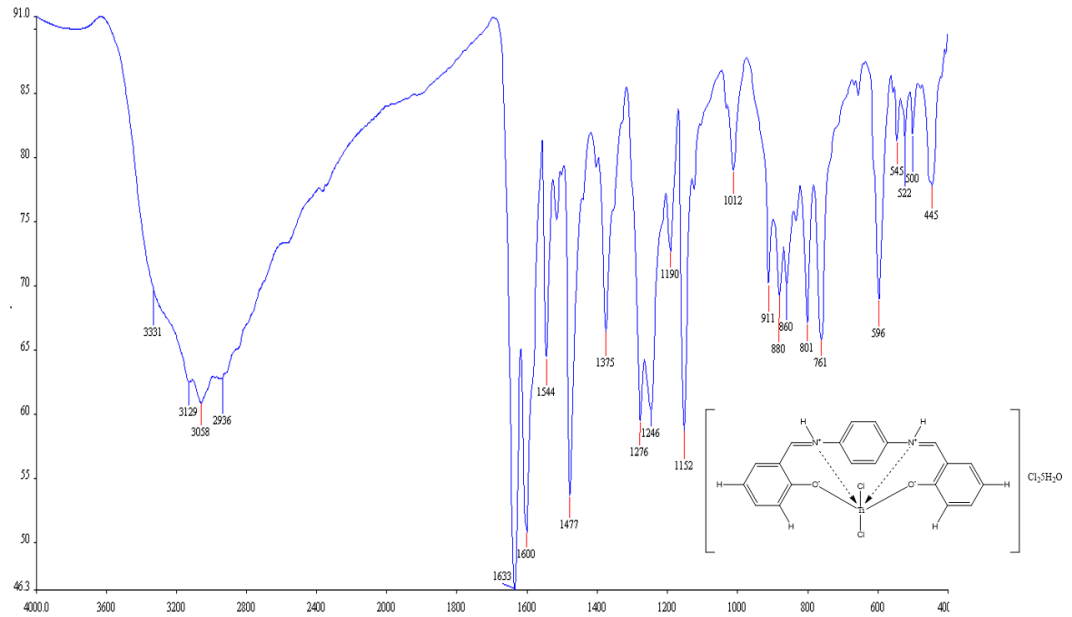
L₂= salpphenH₂

4.2.1 salpphenH₂ (L₂) Schiff baz ligandı, [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (K₃), [Pd(salpphen)]₂·2H₂O (K₄) komplekslerinin IR spektrum verilerinin değerlendirilmesi

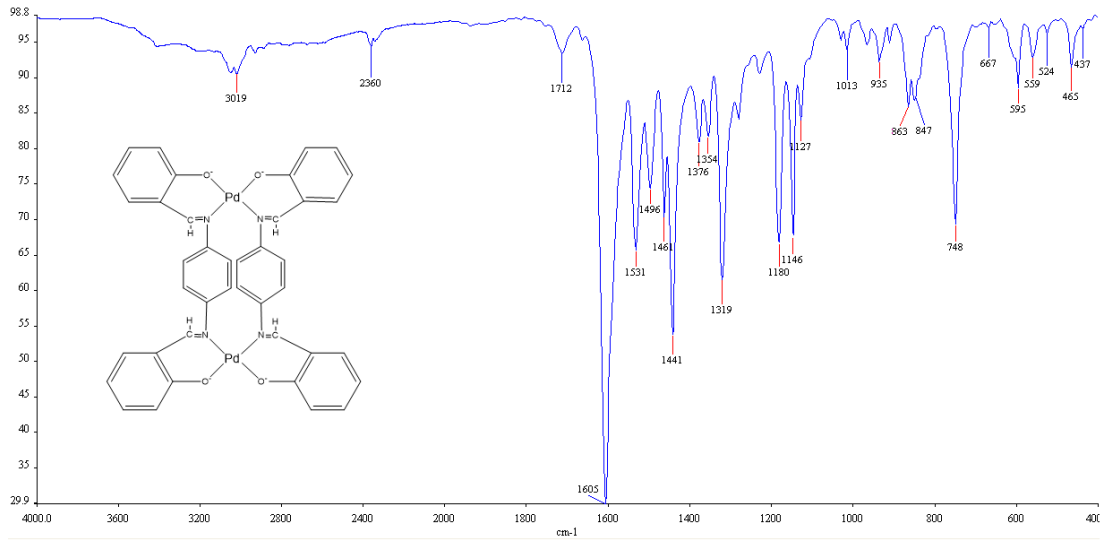
N,N'-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH₂, L₂) Schiff baz ligandı, [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (K₃) ve [Pd(^{*t*}Bu salpphen)]₂·2H₂O (K₄) komplekslerinin IR spektrumları KBr ile pellet hazırlanarak 400-4000 cm⁻¹ aralığında alınmıştır. salpphenH₂ (L₂), [TiCl₂(^{*t*}Bu salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (K₃) ve [Pd(^{*t*}Bu salpphen)]₂·2H₂O (K₄) komplekslerine ilişkin FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.17, Şekil 4 18, Şekil 4 19'de ve önemli titreşim band değerleri Tablo 4. 10'da verilmiştir.



Şekil 4. 17 salpphenH₂ ligantının (L₂) FT-IR spektumu



Şekil 4. 18 [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (K₃) bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 4. 19 $[Pd(salpphen)]_2 \cdot 2H_2O$ (K₄) bileşiğinin IR spektrumu.

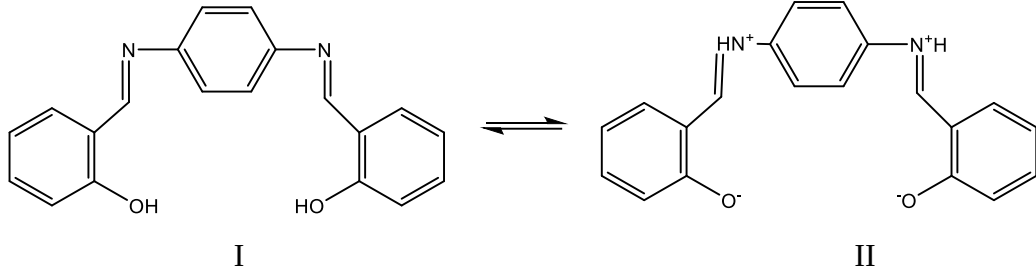
Tablo 4. 10 salpphenH₂ (L₂), $[TiCl_2(salpphenH_2)]Cl_2 \cdot 5H_2O$ (K₃), $[Pd(salpphen)]_2 \cdot 2H_2O$ (K₄) bileşiklerine ilişkin önemli IR titreşimleri (cm⁻¹)

Bileşik	$\nu(O-H)$	$\nu(N^+-H)$	$\nu(C-H)$	$\nu(C=N)$, $\nu(C=N^+)$	$\nu(C-O)$	$\nu(M-O)$	$\nu(M-N)$
L ₂	3580	-	3050-2852	1612, 1571	1280	-	-
K ₃	3600	3331-3129	3129-2936	1633, 1600	1276	596	500
K ₄	3500	-	3025-3019	1605	1319	559	465

N,N'-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH₂, L₂) Schiff bazı ligantında 3580 cm⁻¹'de gözlenen $\nu(O-H)$ gerilme titreşim frekansı molekül içi hidrojen bağına; $[TiCl_2(salpphenH_2)]Cl_2 \cdot 5H_2O$ (K₃) kompleksindeki 3600 cm⁻¹'deki ve $[Pd(salpphen)]_2 \cdot 2H_2O$ (K₄) kompleksindeki 3500 cm⁻¹'deki $\nu(O-H)$ bağına atfedilmiştir. Literatürde hem molekül içi hem de koordine suya ait O-H gerilme titreşimlerine ait benzer gözlemler rapor edilmiştir [33, 36-38].

N,N'-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH₂, L₂) Schiff baz ligantının FT-IR $\nu(N^+-H)$ gerilme titreşimine ilişkin pik gözlenememiştir. $[TiCl_2(salpphenH_2)]Cl_2 \cdot 5H_2O$ (K₃) kompleksinin $\nu(N^+-H)$ gerilme titreşim frekansı

3331-3129 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Bu durum zwitter iyonunun oluşması (Şekil 4. 20) ile açıklanabilir [33, 45].



Şekil 4. 20 SalpphenH₂ (**L**₂) Schiff bazı ligantının azometin grubundaki nitrojen atomunun protonlanması ile oluşan zwitter iyonu (II)

N,N'-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH₂, **L**₂) Schiff baz ligantı, [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (**K**₃) ve [Pd(salpphen)]₂·2H₂O (**K**₄) bileşiklerinin FT-IR spektrumunda sırasıyla 3050-2852 cm^{-1} , 3129-2936 cm^{-1} ve 3025-3019 cm^{-1} aralıklarında gözlemlenen titreşim bantları aromatik C-H gerilme titreşimleri olarak değerlendirilmiştir. SalpphenH₂ ligantından elde edilen bazı Schiff baz metal kompleksleri için aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait benzer gözlemler rapor edilmiştir. Ligant için fenolik C-O gerilme titreşimi 1280 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (**K**₃) kompleksinde ise bu titreşime ilişkin pik 1276 cm^{-1} 'de gözlenirken [Pd(salpphen)]₂·2H₂O (**K**₄) kompleksinde ise 1319 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Schiff baz ligantına (**L**₂) göre fenolik C-O gerilme titreşim frekanslarındaki kaymalar (Ti(IV) kompleksinde 4 cm^{-1} düşük değere, Pd(II) kompleksinde 39 cm^{-1} yüksek değere) Schiff baz ligantının *o*-hidroksi grubuna metal iyonlarından (Ti(IV), Pd(II)) bağlanarak kompleks oluşturduğuna dair kuvvetli bir kanıttır. Litaratürde de benzer gözlemler rapor edilmiştir [33, 36-38].

N,N'-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH₂, **L**₂) Schiff baz ligantında 1571 cm^{-1} 'de gözlemlenen orta şiddetli bant protonlanmış azometin (C=N⁺-H) grubuna ait olabilir. [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (**K**₃) kompleksinde protonlanmış azometin gerilme titreşimi $\nu(\text{C}=\text{N}^+)$ 1600 cm^{-1} 'de (ligantla karşılaştırıldığında 29 cm^{-1} yüksek değere kaymış) gözlemlenmiştir SalpphenH₂ (**L**₂) ligantının IR spektrumunda 1612, cm^{-1} 'de gözlemlenen $\nu(\text{C}=\text{N})$ kuvvetli gerilme titreşim bandı [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (**K**₃) kompleksinin FT-IR spektrumunda (Tablo 4.10)

ise (ligant ile karşılaştırıldığında 21 cm^{-1} yüksek değere kaymış) 1633 cm^{-1} 'de ve $[\text{Pd}(\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K4**) kompleksinde 1605 cm^{-1} 'de (ligantla karşılaştırıldığında 7 cm^{-1} düşük değere kaymış) gözlemlenmiştir. Schiff bazlarındaki (C=N) bandı çoğunlukla aromatik $\nu(\text{C}=\text{C})$ bantlar ile örtüşür ve bu nedenle tanınması kolay değildir. $\nu(\text{C}=\text{C})$ kuvvetli gerilme titreşimleri ($1612\text{-}1571\text{ cm}^{-1}$) azometin grubuna çifte bağ içeren halkalı yapıların bağlanması ile $\nu(\text{C}=\text{C})$ ve $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşimleri arasındaki güçlü etkileşim nedeni ile, $\nu(\text{C}=\text{N})$ bandını daha güçlü hale getirir. SalpphenH₂ (**L2**) ligantındaki $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve $\nu(\text{C}=\text{N}^+)$ gerilme titreşim frekans değerlerinin Ti(IV) (**K3**) kompleksinde yüksek değerlere kayması Ti(IV) iyonunun N atomu üzerinden bağlanarak kompleks oluşturduğuna dair önemli bir kanıttır [31,33].

Ligant $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşim frekansı karşılaştırıldığında, $[\text{Pd}(\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K4**) kompleksinde $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşimi değerinin azda olsa düşük değere kayması Pd(II) iyonunun azot atomu üzerinden bağlanarak kompleks oluşturduğunu işaret etmektedir.

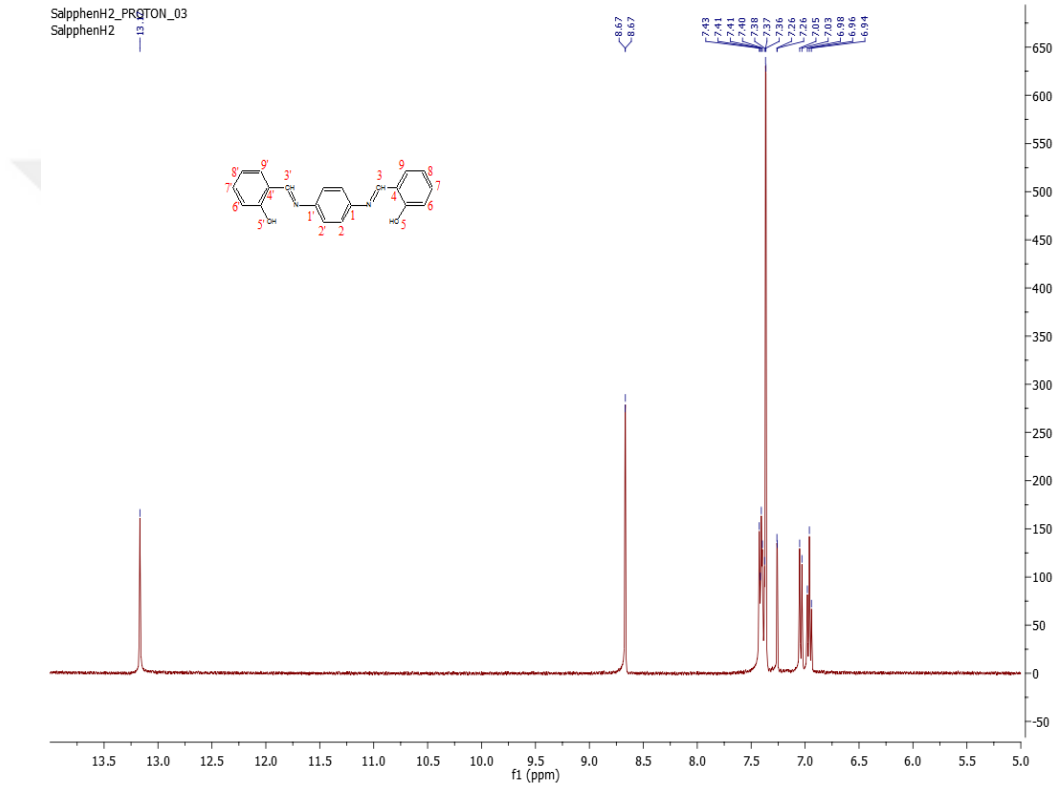
$600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ligantta olmayan $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K3**) kompleksinde 596 cm^{-1} ve 500 cm^{-1} da gözlemlenen pikler sırasıyla $\nu(\text{Ti-O})$ ve $\nu(\text{Ti-N})$ gerilme titreşimleri olarak değerlendirilmiştir $[\text{Pd}(\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K4**) kompleksinde 559 cm^{-1} ve 465 cm^{-1} de gözlemlenen gerilme titreşimleri frekansları sırasıyla $\nu(\text{Ti-O})$ ve $\nu(\text{Ti-N})$ gerilme titreşimlerine atfedilmiştir [32,33,36,37,39,44]. Her iki kompleksde de $\nu(\text{Ti-Cl})$ gerilme titreşimlerine ilişkin frekanslar 400 cm^{-1} bölgesinin altında kaldığı için gözlenememiştir.

4.2.2 salpphenH₂ (**L2**) ve $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K3**) kompleksinin ¹H-NMR, ¹³C-NMR verilerinin değerlendirilmesi.

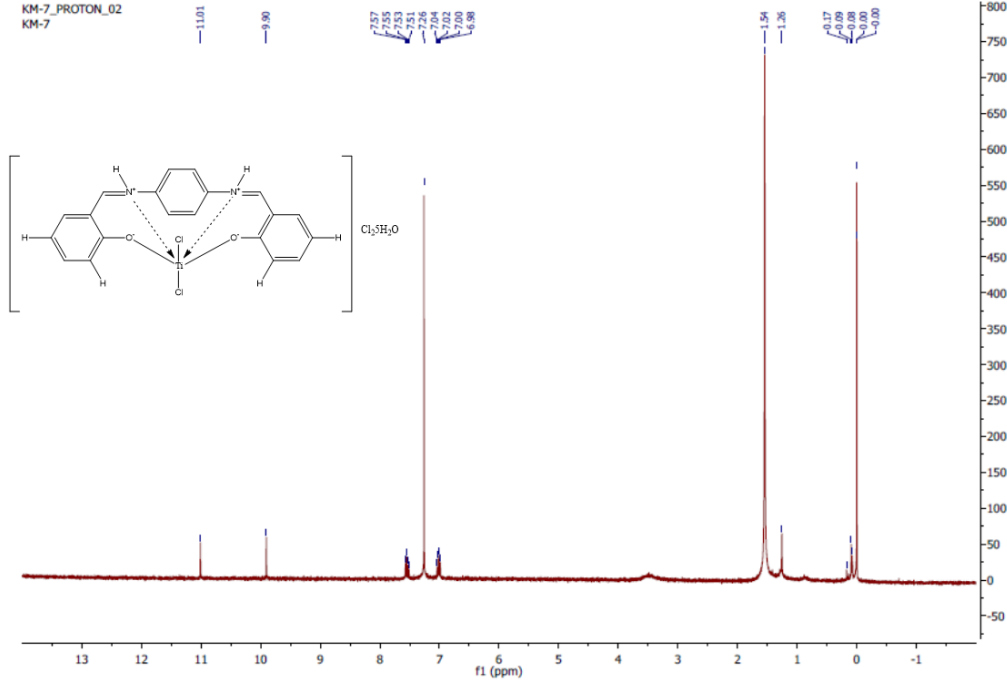
N,N'-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH₂, **L2**) Schiff baz ligandı ve $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K2**) kompleksine ilişkin ¹H NMR ölçümleri CDCl₃ içerisinde MERCURY plus-AS 400 model NMR spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. salpphenH₂ (**L2**) ligantına ilişkin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.21'de, $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K3**) kompleksine ilişkin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.22'te ve spektroskopik verileri Tablo 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4. 11 SalpphenH₂ (**L**₂)ve [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (**K**₃) kompleksine ilişkin ¹H-NMR verileri (ppm)

	H _{2,2'}	H _{3,3'}	H _{5,5'}	H _{6,6'}	H _{7,7'}	H _{8,8'}	H _{9,9'}
L ₂	7,37	8,67	13,14	6,98	7,05	6,94	7,43
K ₃	-	9,90	-	6,98	7,04	7,0	7,57



Şekil 4. 21 SalpphenH₂ (**L**₂) bileşiğine ilişkin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃, 400 MHz)



Şekil 4. 22 [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (**K**₃) kompleksine ilişkin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃, 400 MHz)

N,N'-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH₂, **L**₂) Schiff baz ligantının ¹H-NMR spektrumunda 13,14 ppm (2H, OH) fenolik O-H ait tekli pik gözlenmiştir. Aromatik gruplara bağlı protonlara ilişkin rezonans sinyalleri 6,94-7,43 ppm aralığında 7,43 ppm [2H, Ar-H] ikili, 7,37 ppm [4H, Ar-H] tekli, 7,05 ppm [2H, Ar-H] ikili, 6,94 ppm [2H, Ar-H] ikili, 6,98 ppm [2H, Ar-H] üçlü pik olarak gözlenmiştir. N=CH da ki imin protonu 8,67 ppm (2H, N=CH) de tekli pik olarak gözlemlenmiştir Benzer değerler Hou ve arkadaşları tarafından gözlemlenmiştir [29, 34].

[TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (**K**₃) kompleksinin çözünürlüğünün çok düşük olması nedeniyle Şekil 4. 22'deki spektrumunda görülebileceği gibi bu bileşiğe ait kaliteli bir ¹H-NMR spektrumu elde edilememiştir. [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (**K**₃) kompleksinin yapı karakterizasyonunda ¹H-NMR verileri yetersiz kalmakla birlikte bu komplekse ilişkin ¹H-NMR spektrumunda 9,90 ppm'deki (2H, N=CH)'deki rezonans sinyali imin grubundaki hidrojenlere ait olduğu düşünülmektedir. Ligantın 13,14 ppm'deki OH protonuna ait rezonans sinyalinin kaybolması bileşiğin sentezlendiğine dair kuvvetli kanıt niteliğindedir. Aromatik gruplara bağlı protonlara ilişkin rezonans sinyalleri 6,98-7,57 ppm aralığında gözlemlenmiştir ancak aromatik

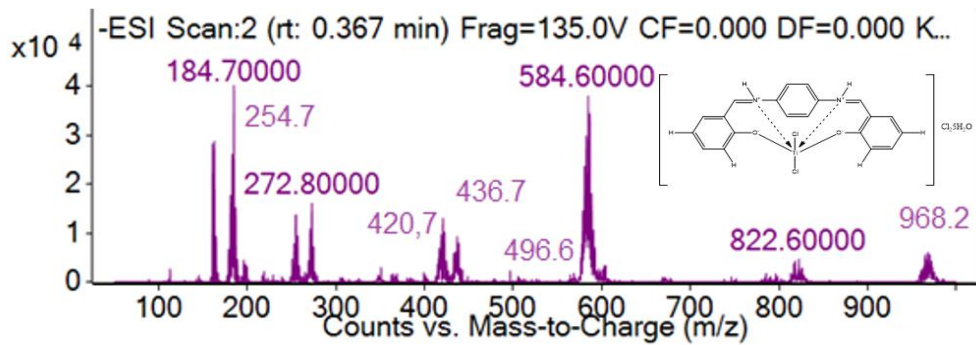
protonlara ilişkin tüm rezonans sinyalleri çözünürlük probleminden dolayı gözlenememiştir. 1,5 ppm deki rezonans sinyalinin çözgen piki (CH_2Cl_2) olduğu düşünülmektedir [34].

$\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₃**) kompleksine ilişkin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ligant ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenmeyen 11,01 pik $\text{HN}^+=\text{C}$ zwitter iyonik yapıdan (Şekil 4 20) kaynaklanabilir. Buradaki sinyalin fenil gruplarına ait $-\text{OH}$ protonlarından değil, $-\text{N}^+\text{H}$ gruplarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Benzer gözlemlere literatürde rastlanmıştır [45]. Bu durum Schiff baz ligandının (**L₁**), metal kompleksinde zwitter-iyonik formda mevcut olduğunu, fenolik oksijenin protondan arındırıldığı ve imin azotunun protanlandığı görüşünü doğrulayabilir.

$[\text{Pd}(\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₄**) kompleksinin organik çözgenlerde çözünürlüğünün çok az olması nedeniyle bu komplekse ilişkin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınamamıştır.

4.2.3 $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₃**) kompleksinin kütle spektrum verilerinin değerlendirilmesi

$[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₃**) kompleksi elektrosprey kütle spektroskopisi metodu kullanılarak metanol çözeltisi içerisinde karakterize edilmiştir. Elde edilen spektrum Şekil 4. 23’de görülmektedir. Bu yapı için beklenen moleküler anyon gözlenememiştir. Kapalı formülü $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₃**) olan bu kompleksin yapısını destekleyen parçalanmalar Tablo 4. 12’de yer almaktadır.



Şekil 4. 23 $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₃**) kompleksine ilişkin ESI (-) spektrumu

Tablo 4. 12 $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₃**) kompleksine ilişkin ESI (-) spektrumundaki parçalanma ürünleri

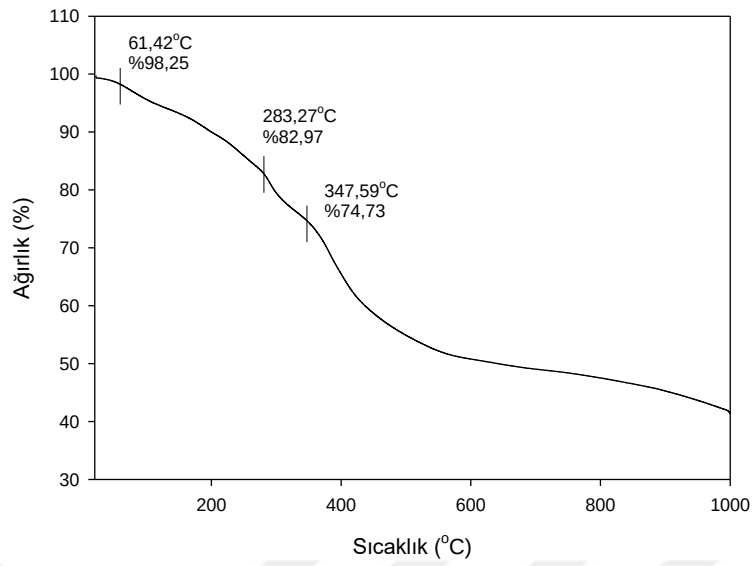
Parçalanma ürünü	Teorik (m/z)	$[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (K₃)
$[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	596,11	-
$[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2$	506,03	496,6
$[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]$	435,13	436,7
salpphenH ₂	316,35	-
salpphenH ₂ - 2OH	282,35	272,8
TiCl ₄	189,62	184,7

$[\text{Pd}(\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₄**) kompleksinin organik çözügenlerde çözünürlüğünün çok az olması nedeniyle bu komplekse ilişkin kütle spektrumu alınamamıştır.

4.2.4. $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₃**) ve $[\text{Pd}(\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₄**) komplekslerinin TGA verilerinin değerlendirilmesi

Her iki kompleksinde termogravimetrik ölçümleri 25-1000 °C aralığında yapılmıştır. Her bir kompleks ($[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₃**), $[\text{Pd}(\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₄**)) azot gazı altında oda sıcaklığından 10°C/dk hızla 1000 °C'ye kadar ısıtılmıştır.

$[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₃**) kompleksine ilişkin TGA spektrumu Şekil 4. 24'de yer almaktadır. Spektrumdaki %15,28'lik kütle kaybının beş tane H₂O'ya, %8,24'lük kütle kaybının ise bir titanyuma karşılık geldiği düşünülmektedir. Teorik olarak hesaplandığında beş tane H₂O için %15,09; bir tane titanyum için %8,03'lük bir kütle kaybı beklenmektedir. Teorik ve deneysel kütle kaybı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. TGA analiz sonuçları Tablo 4.13'de özetlenerek verilmiştir.

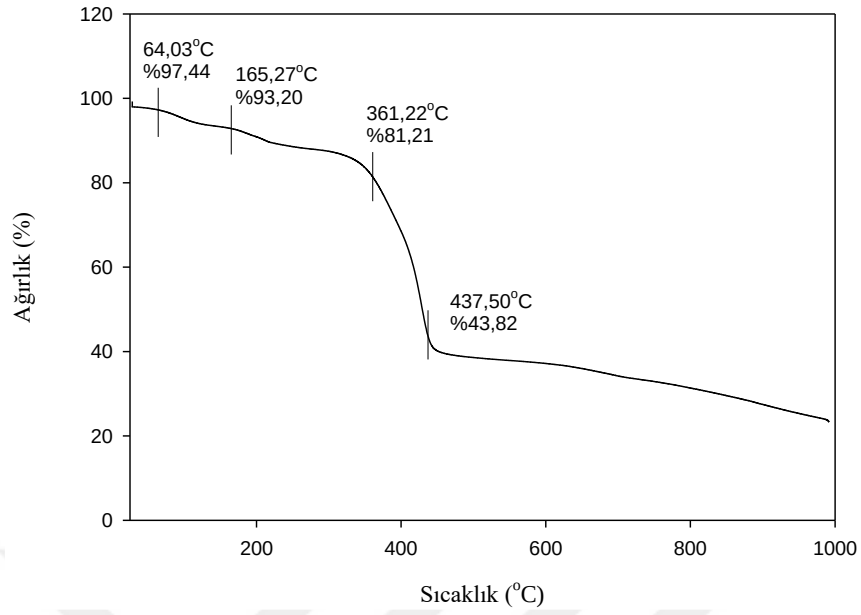


Şekil 4. 24 [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (**K₃**) kompleksine ilişkin TGA spektrumu

Tablo 4. 13 [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (**K₃**) kompleksine ilişkin TGA analiz sonuçları

Ayrılan Grup	Hesaplanan	DeneySEL
5 H ₂ O	%15,09	%15,28
Ti	%8,03	%8,24

[Pd(salpphen)]₂·2H₂O (**K₄**) kompleksine ilişkin TGA spektrumu Şekil 4. 25’de yer almaktadır. Spektrumdaki %4,24’lük kütle kaybının iki tane H₂O’ya, %11,99’lük kütle kaybının bir palladyuma, %37,39’lük kütle kaybının ise bir Schiff baz ligandı salpphenH₂ (**L₂**) karşılık geldiği düşünülmektedir. Teorik olarak hesaplandığında iki tane H₂O için %4,08; bir palladyum için %12,07; bir tane salpphenH₂ (**L₂**) için %35,88’lik bir kütle kaybı beklenmektedir. Teorik ve deneysel kütle kaybı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. TGA analiz sonuçları Tablo 4. 14’te özetlenerek verilmiştir.



Şekil 4. 25 [Pd(salpphen)]₂·2H₂O (**K₄**) kompleksine ilişkin TGA spektrumu

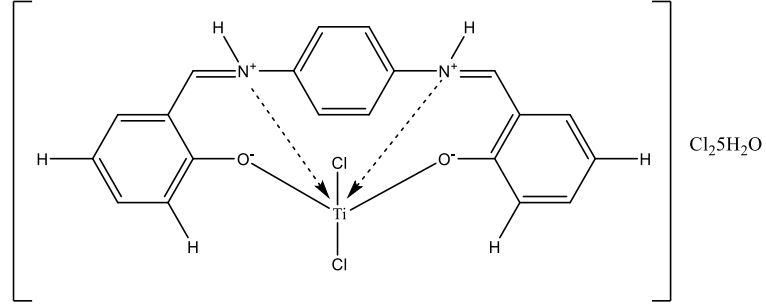
Tablo 4. 14 [Pd(salpphen)]₂·2H₂O (**K₄**) kompleksine ilişkin TGA analiz sonuçları

Ayrılan Grup	Hesaplanan	Deneysel
2 H ₂ O	%4,08	%4,24
1 Pd	%12,07	%11,99
salpphenH ₂	%35,88	%37,39

4.2.5. [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (**K₃**) ve [Pd(salpphen)]₂·2H₂O (**K₄**) kompleksleri için önerilen yapılar

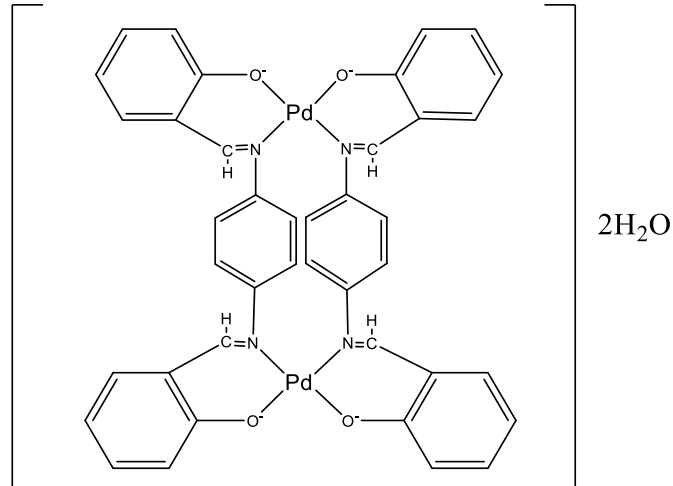
N,N'-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH₂, **L₂**) Schiff baz ligandının TiCl₄·2THF ile reaksiyonundan elde edilen ürüne ilişkin elementel analiz ve TGA ve FT-IR verileri, kapalı formülü TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (**K₃**) olan kompleksin elde edildiğini desteklemektedir. Bu komplekse ilişkin önerilen yapı Şekil 4. 26'de verilmiştir. Kütle (ESI-) spektrumunda maalesef bu bileşiğe ilişkin moleküler pik görülememiştir. Kompleksin çözünürlük problemi olduğu için ¹H-NMR verileri tam değerlendirilememiştir. Metal atomu çevresindeki geometrinin oktahedral olduğu ve

bu yapıda klor atomlarının Ti(IV) iyonuna *trans* pozisyonda bağlanmış oldukları öngörülebilir.



Şekil 4. 26 [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (**K₃**) kompleksinin önerilen yapısı

N,N'-*p*-fenilen-bis(salisilidenimin) (salpphenH₂, **L₂**) Schiff baz ligantının Pd(OAc)₂ ile reaksiyonundan elde edilen ürüne ilişkin elementel analiz, TGA, ve FT-IR verileri, kapalı formülü [Pd(salpphen)]₂·2H₂O (**K₄**) olan kompleksin elde edildiğini desteklemektedir. Bu komplekse ilişkin önerilen yapı Şekil 4. 27’de verilmiştir. Bu komplekse ilişkin tüm veriler önerdiğimiz yapıyı desteklemektedir. Pd(II) metal iyonlarının çevresindeki geometri kare düzlemdir.



Şekil 4. 27 [Pd(salpphen)]₂·2H₂O (**K₄**) kompleksinin önerilen yapısı

4.3 *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) Schiff baz ligandı, [(**L₃**)Ti₂Cl₈] $\cdot$ 5H₂O (**K₅**) ve [Pd(**L₃**)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K₆**) Komplekslerinin Yapı Karakterizasyonu

N,N'-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) Schiff baz ligantının sentezi Bölüm 3.2.1.3.'te, [(**L₃**)Ti₂Cl₈] $\cdot$ 5H₂O (**K₅**) kompleksinin sentezi Bölüm 3.2.2.3.'te [Pd(**L₃**)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K₆**) kompleksinin sentezi de Bölüm 3.2.4.3'de verilmiştir. *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) ligandı CHCl₃, CH₂Cl₂, toluen, aseton ve asetonitril gibi çözügenlerde yüksek çözünürlüğe sahipken [(**L₃**)Ti₂Cl₈] $\cdot$ 5H₂O (**K₅**) kompleksinin organik çözügenlerdeki çözünürlüğü sınırlıdır. [Pd(**L₃**)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K₆**) kompleksi CHCl₃, CH₂Cl₂, DMSO da çözünürken etanol, metanol, asetonit, aseton ve hekzan gibi çözügenlerde çözünmemektedir.

Schiff baz ligandı ve komplekslere ilişkin bazı fiziksel özellikler (renk, E.N., verim) elementel analiz değerleri Tablo 4.15'te verilmiştir.

Tablo 4. 15 *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) Schiff baz ligandı, [(**L₃**)Ti₂Cl₈] $\cdot$ 5H₂O (**K₅**) ve [Pd(**L₃**)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K₆**) komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz değerleri

	Molekül Formülü (M.A.)	Verim %	Renk	Erime Noktası (°C)	Bulunan (Hesaplanan)(%)		
					C	H	N
L₃	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ Fe ₂ (500,19)	72	Turuncu	236	* (67,23)	* (4,84)	* (5,60)
K₅	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ Fe ₂ O ₅ H ₁₀ Ti ₂ Cl ₈ (969,63)	57	Koyu kırmızı	>400	34,17 (34,68)	3,62 (3,53)	2,92 (2,89)
K₆	C ₃₂ H ₃₈ N ₂ Fe ₂ PdO ₈ (796,76)	69	Turuncu	250	48,03 (48,24)	4,29 (4,81)	3,79 (3,52)

* *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) ligantının yapısı ¹H-NMR ile tam olarak karakterize edildiğinden elementel analize gönderilmemiştir.

4.3.1 *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) Schiff bazı, [(**L₃**)Ti₂Cl₈] $\cdot$ 5H₂O (**K₅**) ve [Pd(**L₃**)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K₆**) komplekslerinin FT-IR spektrum verilerinin değerlendirilmesi

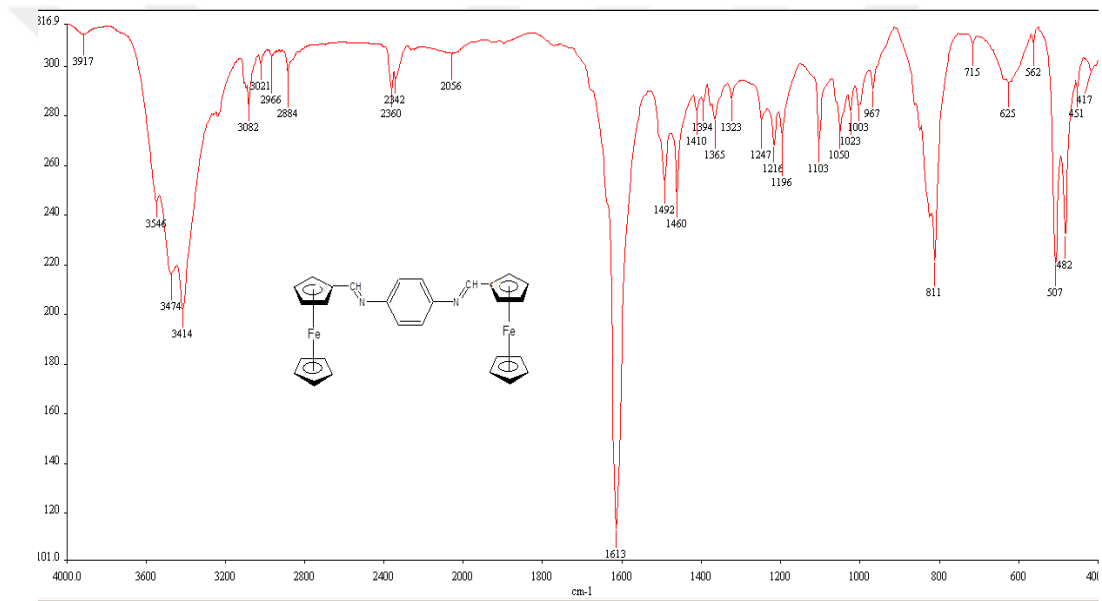
FT-IR ölçümleri KBr ile pellet hazırlanarak 400-4000 cm⁻¹ aralığında gerçekleştirilmiştir. *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) ligantına ilişkin FT-IR spektrumu Şekil 4. 28'de; [(**L₃**)Ti₂Cl₈] $\cdot$ 5H₂O (**K₅**) ve [Pd(**L₃**)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K₆**) komplekslerine ilişkin FT-IR spektrumları Şekil 4. 29, Şekil 4. 30'da ve önemli titreşimlerinin bant değerleri Tablo 4.16'da verilmiştir.

N,N'-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) ligantına ilişkin $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşim frekansı 1613 cm⁻¹'de, $\nu(\text{C}-\text{H})$ ve $\nu(\text{C}-\text{C})$ gerilme titreşim frekansları 811, 1103 cm⁻¹'de, siklopentadienil halkasına ait $\nu(\text{C}=\text{C})$ gerilme titreşim frekansları ise 1492 ve 1460 cm⁻¹'de gözlenmiştir [41, 42]. [(**L₃**)Ti₂Cl₈] $\cdot$ 5H₂O (**K₃**) ve [Pd(**L₃**)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K₆**) komplekslerine ilişkin FT-IR spektrumunda karakteristik $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşim frekansları sırasıyla 1632 cm⁻¹ ve 1658 cm⁻¹ 'de gözlemlenmiştir. Komplekslerde ki $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşim frekanslarının liganta göre daha yüksek (ligant ile karşılaştırıldığında -19 cm⁻¹, -45 cm⁻¹) değerlere kayma göstermesi literatürdeki değerlerle uyuşmakta ve kompleksin sentezlendiğine dair kuvvetli kanıt oluşturmaktadır [42]. [Pd(**L₃**)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K₆**) kompleksinde ligantta gözlenmeyen, Pd(II) iyonuna bağlı asetat grubundan kaynaklanan $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ ve $\nu(\text{COO})$ gerilme titreşim frekansları sırasıyla 1587 cm⁻¹, 1322 cm⁻¹ ve 1677 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir[20,46]. 600-400 cm⁻¹ bölgesinde ligantta olmayan [(**L₃**)Ti₂Cl₈] $\cdot$ 5H₂O (**K₃**) ve [Pd(**L₃**)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K₆**) komplekslerinde 531 cm⁻¹ ve 498 cm⁻¹ de gözlemlenen zayıf pikler $\nu(\text{Ti}-\text{N})$ ve $\nu(\text{Pd}-\text{N})$ gerilme titreşimi olarak değerlendirilmiştir. [Pd(**L₃**)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K₆**) kompleksinde 682 cm⁻¹ de gözlenen gerilme titreşim frekansı $\nu(\text{Pd}-\text{O})$ atfedilmiştir [33, 37, 46].

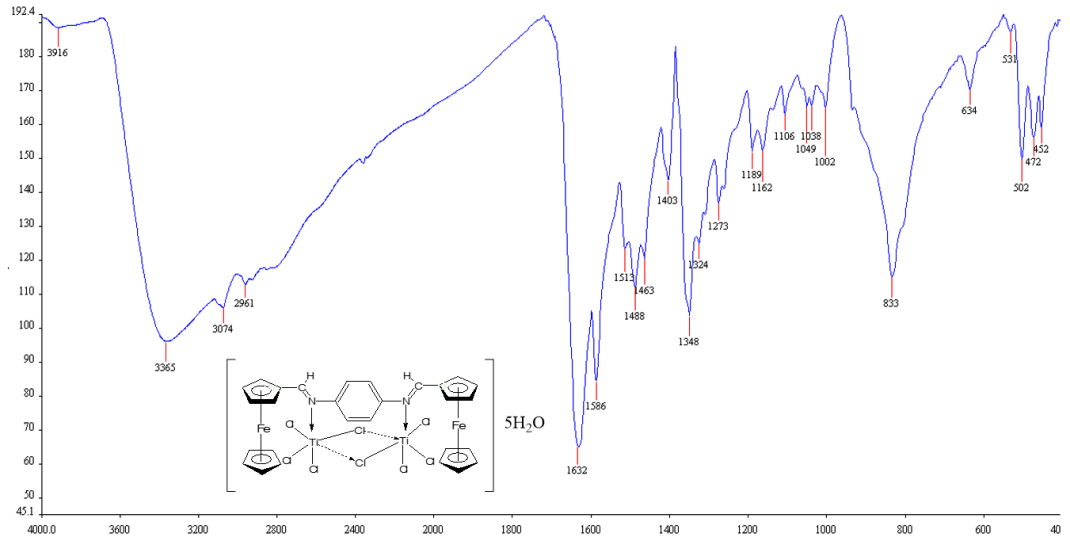
$\nu(\text{Ti}-\text{Cl})$ gerilme titreşimlerine ilişkin frekanslar 400 cm⁻¹ bölgesinin altında kaldığı için gözlenememiştir.

Tablo 4. 16 *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) Schiff baz ligandı, [(**L₃**)Ti₂Cl₈] $\cdot$ 5H₂O (**K₅**) ve [Pd(**L₃**)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K₆**) komplekslerinin ilişkin önemli FT-IR titreşimleri (cm⁻¹)

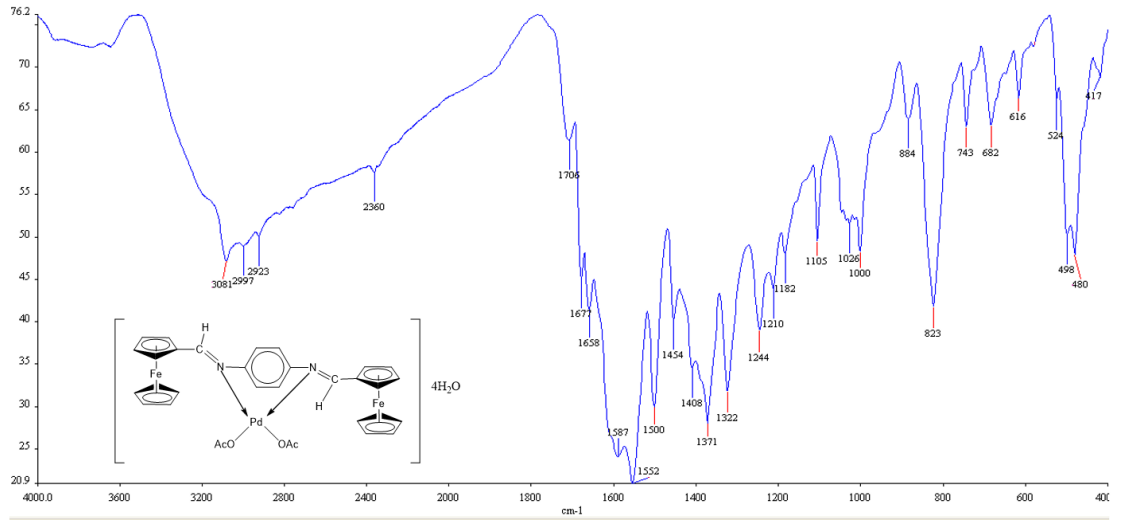
Bileşik	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{COO})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$ Cp	$\nu(\text{C}-\text{H})$, $\nu(\text{C}-\text{C})$,	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$
L₃	1613	-	1492,1460	811, 1103	-	-
K₅	1632	-	1488,1463	833, 1162	531	-
K₆	1658	1587, 1322,1677	1500,1454	823, 1105	498	682



Şekil 4. 28 *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) ligantının FT-IR spektrumu



Şekil 4. 29 $[(L_3)_2Ti_2Cl_8] \cdot 5H_2O$ (**K₅**) kompleksine ilişkin FT-IR spektrumu



Şekil 4. 30 $[Pd(L_3)(OAc)_2] \cdot 4H_2O$ (**K₆**) kompleksine ilişkin FT-IR spektrumu

4.3.2. *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (L₃**) Schiff Bazı, [(**L₃**)Ti₂Cl₈] $\cdot$ 5H₂O (**K₅**) ve [Pd(**L₃**)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K₆**) bileşiklerinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR verilerinin değerlendirilmesi**

N,N'-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) Schiff bazı, [(**L₃**)Ti₂Cl₈] $\cdot$ 5H₂O (**K₅**) (DMSO-d₆) ve [Pd(**L₃**)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K₆**) komplekslerine ilişkin ¹H-NMR ölçümleri gerçekleştirilmiştir. **L₃** ligantından elde edilen komplekslerin çözünürlük problemi olduğu için bu ligandın DMSO-d₆ ve CDCl₃'de ¹H-NMR spektrumları alınmıştır. Karşılaştırma yapabilmek adına [(**L₃**)Ti₂Cl₈] $\cdot$ 5H₂O (**K₅**) kompleksinin ¹H-NMR daha iyi çözündüğünden DMSO-d₆'da, [Pd(**L₃**)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K₆**) kompleksinin ise CDCl₃'de ¹H-NMR alınmıştır.

N,N'-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) Schiff baz ligandı, [(**L₃**)Ti₂Cl₈] $\cdot$ 5H₂O (**K₅**) ilişkin DMSO'da alınan ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4. 31, Şekil 4. 32'de ve spektroskopik verileri Tablo 4.17'te verilmiştir. *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) ligantına ve [Pd(**L₃**)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K₆**) kompleksine ilişkin CDCl₃ alınan ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4. 33, Şekil 4. 34, Şekil 4. 35ve Şekil 4. 36'da ve spektroskopik verileri Tablo 4.18, Tablo 4. 19'da verilmiştir.

N,N'-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) ligantında siklopentadienil halkasına ait protonlar 4,26; 4,29 ve 4,84 ppm'de; benzen halkasına ait rezonans sinyalleri 7,18 ppm'de (2H, CH=N) protonuna ait pikler 8,47 ppm'de gözlenmiştir. Elde edilen bu değerler literatürle uyum içindedir [41, 42]. Fakat [(**L₃**)Ti₂Cl₈] $\cdot$ 5H₂O (**K₅**) kompleksinin çözünürlüğünün çok düşük olması nedeniyle Şekil 4. 34'deki spektrumunda görülebileceği gibi bu bileşiğe ilişkin kaliteli bir spektrum elde edilememiştir.

[(**L₃**)Ti₂Cl₈] $\cdot$ 5H₂O (**K₅**) kompleksine ilişkin ¹H-NMR spektrumunda 8,09 ppm'deki (2H, N=CH)'deki rezonans sinyalinin imin grubundaki hidrojenlere 7,06-7,20 ppm aralığındaki rezonans sinyallerinin benzen halkasına ait protonlarına ait olabileceği düşünülmüştür. Ancak ferrosenil grubunun siklopentadienil halkasına ait protonlar hiçbir şekilde gözlenememiştir.

N,N'-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) ligantının ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda siklopentadienil halkasına ait protonlar 4,28; 4,52 ve 4,84 ppm'de; benzen halkasına ait rezonans sinyalleri 7,21 ppm'de, (2H, CH=N) protonuna ait pikler 8,40 ppm'de gözlenmiştir [41, 42]. [Pd(**L₃**)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K₆**) kompleksinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda 9,95 ppm'deki (2H, N=CH) rezonans sinyalinin imin grubundaki hidrojenlere, siklopentadienil halkasına ait protonlar 4,28; 4,61 ve 4,80 ppm'de gözlenmiştir. Benzen halkasına ait 7 ppm civarında gözlenmesi gereken rezonans sinyalleri gözlenememiştir. Pd(II) iyonuna bağlı olan CH₃COO⁻ gruplarına ait metil protonları 2,05 ppm de gözlenmiştir. Metil protonlarına ait integral değeri (12,11) beklenildiği gibi imin protonlarına ait integral değerinin (3,71) yaklaşık 3 katı kadardır.

N,N'-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) ligandı ile [Pd(**L₃**)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K₆**) kompleksinin ¹³C-NMR (CDCl₃)'ları karşılaştırıldığında liganttaki imin karbonuna (C3,C3') ait sinyal 174,93 ppm'de gözlenirken [Pd(**L₃**)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K₆**) kompleksinde imin karbonuna ait sinyal 192,71 ppm de gözlenmiştir. Bu da kompleksin oluştuğuna dair önemli bir kanıttır. Benzer sonuçlar literatürde de bulunmaktadır [21].

Ligantta ferrosenil grubundaki süstitüe olmayan siklopentadienil halkasına ait (C9,9') ait sinyal 69,30 ppm'de ve süstitüe siklopentadienil halkasına ait (C6,6',7,7') ait sinyal 71,30 ppm'de gözlenirken, komplekste ferrosenil grubundaki süstitüe olmayan siklopentadienil halkasına (C9,9') ait sinyal 69,65 ppm'de ve süstitüe siklopentadienil halkasına ait (C6,6',7,7') ait sinyal 73,18 ppm'de gözlenmiştir. [Pd(**L₃**)(OAc)₂] $\cdot$ 4H₂O (**K₆**) kompleksinin ¹³C-NMR'ında bunların dışında her hangi bir sinyal gözlenememiştir.

N,N'-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) ligantın ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda *p*-fenilendiamin halkasındaki karbonlara ait sinyaller (C1,1') 150,20 ppm (C2,2') 121,46 ppm süstitüe siklopentadienil halkasında ki karbonlara ait sinyaller (C4,4') 80,59 ppm de (C5,5',C8,8') 69,02 ppm'de gözlemlenmiştir. [21,32,47].

Tablo 4. 17 *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) ligantına ilişkin ¹H NMR verileri (ppm) (DMSO-d₆, 400 MHz)

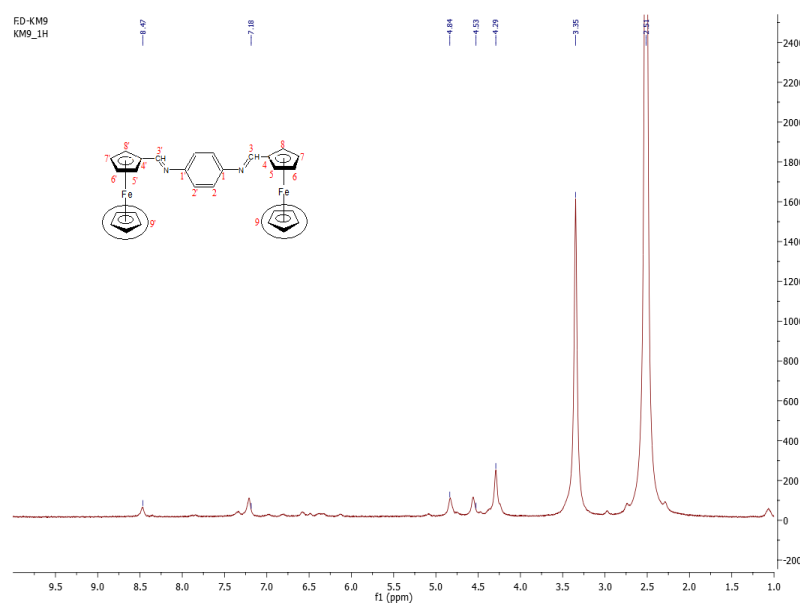
Bileşik	H _{2,2'}	H _{3,3'}	H _{5,5',8,8'}	H _{6,6',7,7'}	H _{9,9'}	CH ₃
L₃	7,18	8,47	4,84	4,29	4,26	-
K₅	7,20	8,09	-	-	-	-

Tablo 4. 18 *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) ligantına ilişkin ¹H-NMR verileri (ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

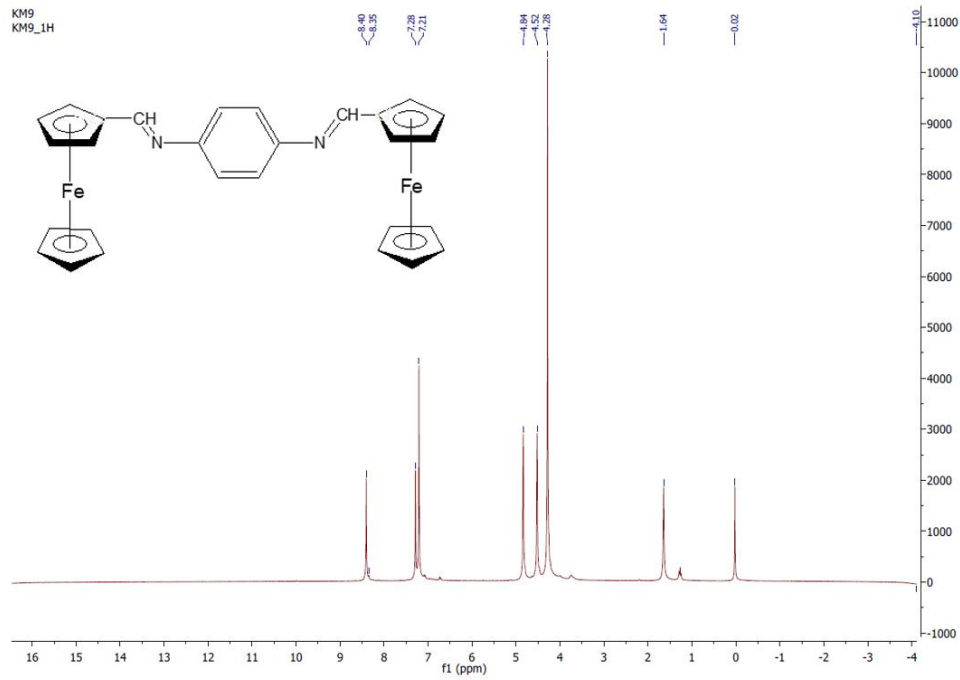
Bileşik	H _{2,2'}	H _{3,3'}	H _{5,5',8,8'}	H _{6,6',7,7'}	H _{9,9'}	CH ₃
L₃	7,21	8,40	4,84	4,52	4,28	-
K₆	-	9,95	4,80	4,61	4,28	2,05

Tablo 4. 19 *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) ligantına ilişkin ¹³C-NMR verileri (ppm) (CDCl₃, 400 MHz)

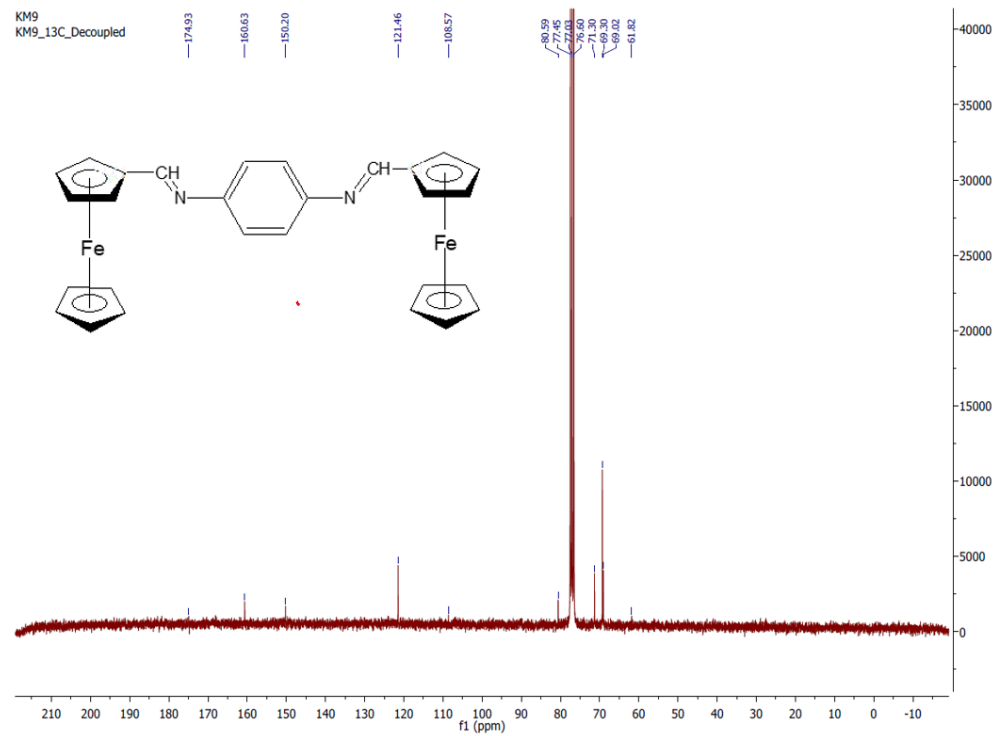
Bileşik	C _{1,1'}	C _{2,2'}	C _{3,3'}	C _{4,4'}	C _{5,5',8,8'}	C _{6,6',7,7'}	C _{9,9'}	CH ₃
L₃	150,20	121,46	174,93	80,59	69,02	71,30	69,30	-
K₆	-	-	192,71	-	-	73,18	69,65	-



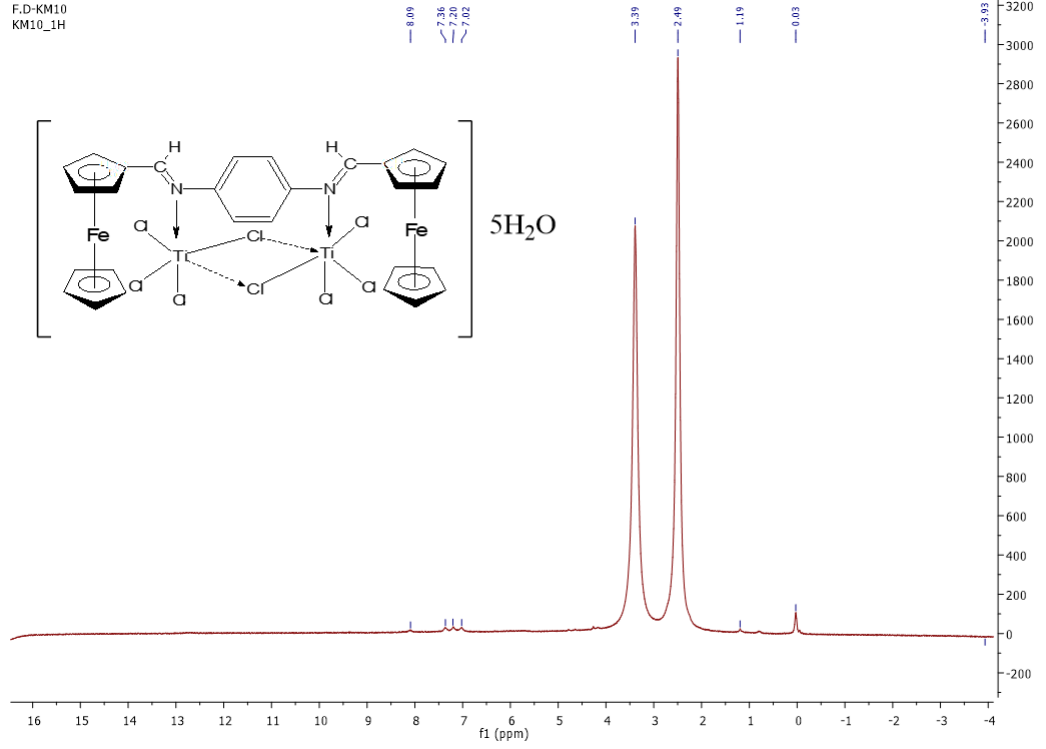
Şekil 4. 31 *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) ligantına ilişkin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆, 400 MHz)



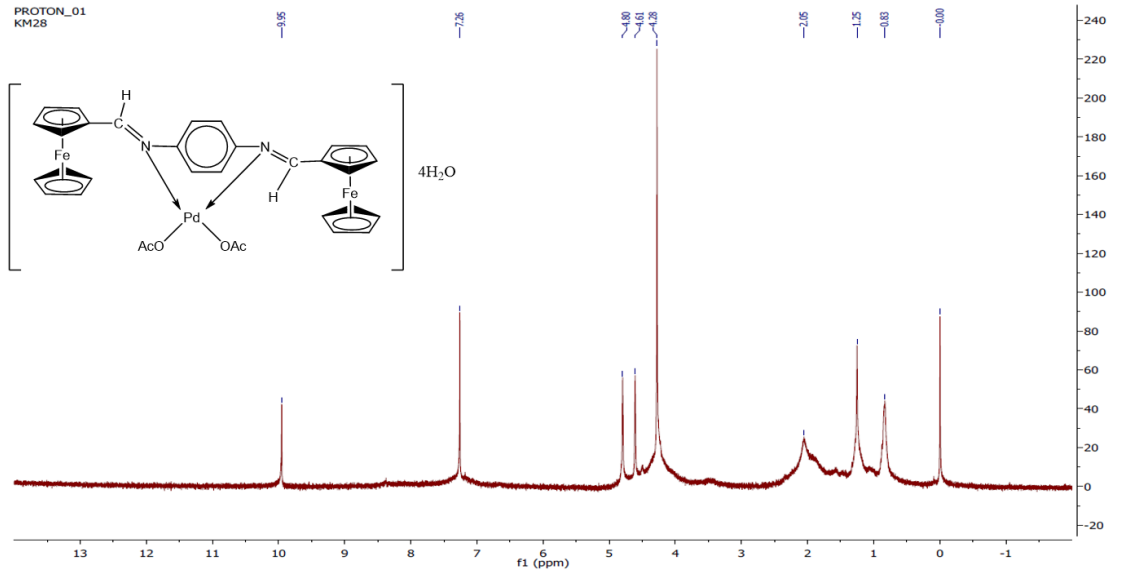
Şekil 4. 32 *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L**₃) ligantına ilişkin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃, 400 MHz)



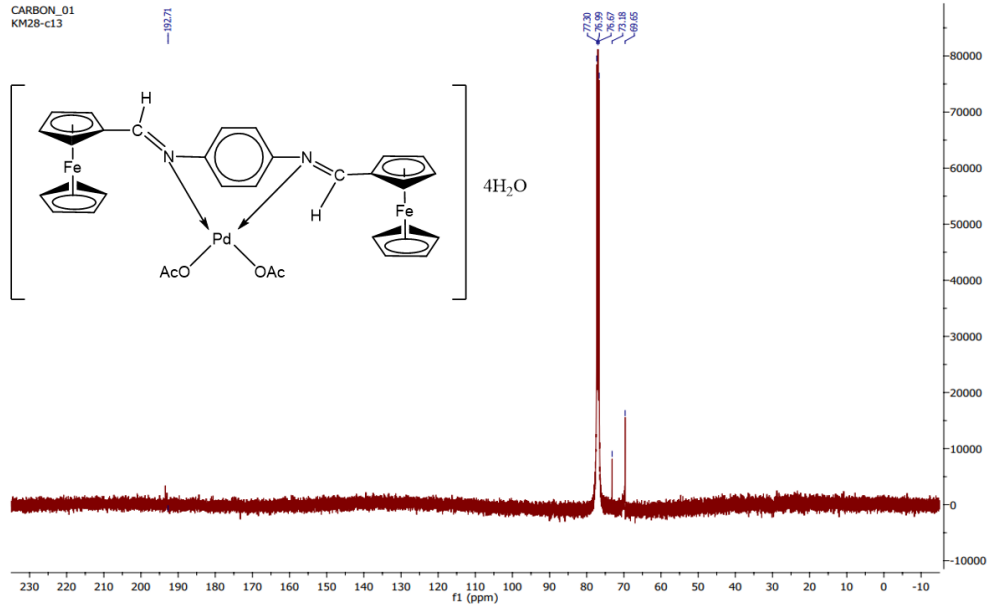
Şekil 4. 33 *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L**₃) ligantına ilişkin ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃, 400 MHz)



Şekil 4. 34 $[(\text{L}_3)\text{Ti}_2\text{Cl}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (K₅) kompleksine ilişkin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz)



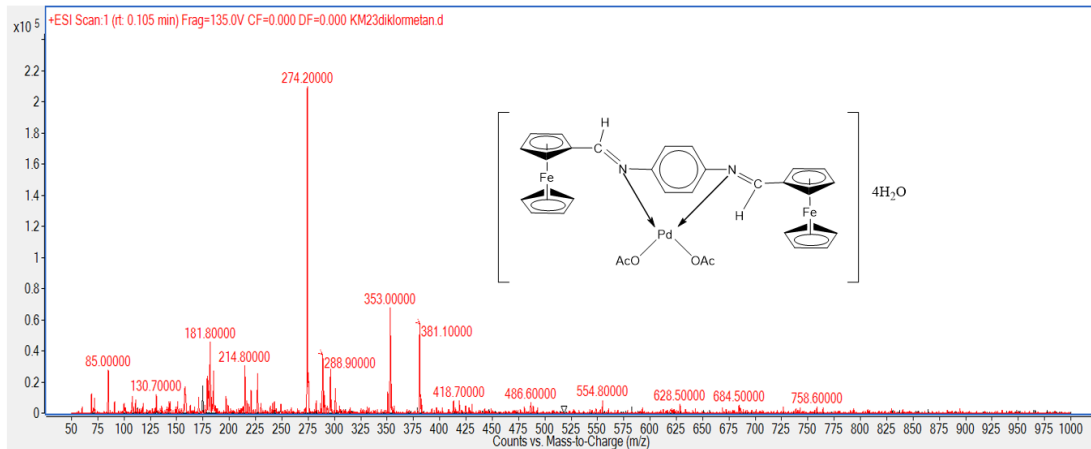
Şekil 4. 35 $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (K₆) kompleksine ilişkin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 , 400 MHz)



Şekil 4. 36 $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (K_6) kompleksine ilişkin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3 , 400 MHz)

4.3.3. $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (K_6) kompleksine ait kütle spektrum verilerinin değerlendirilmesi.

$[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (K_6) kompleksi elektrosprey kütle spektroskopisi metodu kullanılarak diklorometan çözeltisi içerisinde karakterize edilmiştir. Elde edilen spektrum Şekil 4. 37’te görülmektedir. Bu yapı için beklenen moleküler anyon gözlenememiştir. Kapalı formülü $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (K_6) olan bu kompleksin yapısını destekleyen parçalanmalar Tablo 4. 20’de yer almaktadır.



Şekil 4. 37 $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (K_6) kompleksinin ilişkin ESI (-) spektrumu

Tablo 4. 20 $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**K6**) kompleksine ilişkin ESI (-) spektrumundaki parçalanma ürünleri

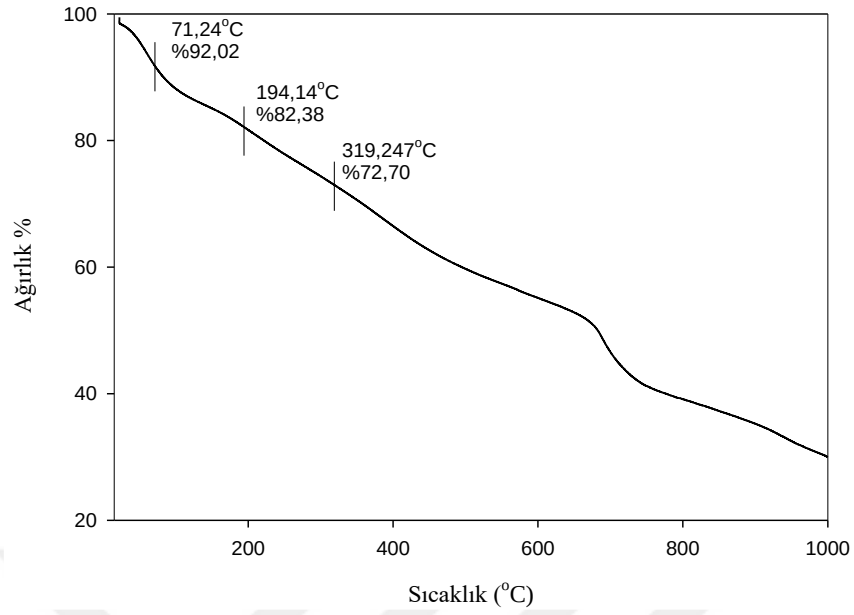
Parçalanma ürünü	Teorik (m/z)	$[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (K6)
$[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	796,78	-
$[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}_2\text{O}$	760,78	-
$[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}$	758,78	758,60
$[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	683,78	684,5
$\text{FcCHNC}_6\text{H}_4\text{NCHPd} - 2\text{H}$	419.82	418.7
$\text{FcCHNC}_6\text{H}_4\text{NCHPd} - (\text{NCHPd}) = \text{FcCHNC}_6\text{H}_4$	288	288.9
$\text{CHNC}_6\text{H}_4\text{NCH}$	130	130,7
$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3\text{CO}$	181.5	181.8

$[(\text{L}_3)\text{Ti}_2\text{Cl}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K5**) kompleksinin organik çözügenlerde çözünürlüğünün çok az olması nedeniyle bu komplekse ilişkin kütle spektrumu alınamamıştır.

4.3.4. $[(\text{L}_3)\text{Ti}_2\text{Cl}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K5**) ve $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**K6**) komplekslerinin TGA verilerinin değerlendirilmesi

Her iki kompleksinde termogravimetrik ölçümleri 25-1000 °C aralığında yapılmıştır. Her bir kompleks $[(\text{L}_3)\text{Ti}_2\text{Cl}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K5**), $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**K6**)) azot gazı altında oda sıcaklığından 10°C/dk hızla 1000 °C'ye kadar ısıtılmıştır.

$[(\text{L}_3)\text{Ti}_2\text{Cl}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K5**) kompleksine ilişkin TGA spektrumu Şekil 4. 38'de yer almaktadır. Spektrumdaki %9,28'lik kütle kaybının beş tane H_2O 'ya, %9,874'lik kütle kaybının ise bir titanyuma karşılık geldiği düşünülmektedir. Teorik olarak hesaplandığında beş tane H_2O için %9,64; bir tane titanyum için %9,68 bir kütle kaybı beklenmektedir. Teorik ve deneysel kütle kaybı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. TGA analiz sonuçları Tablo 4.21'te özetlenerek verilmiştir.

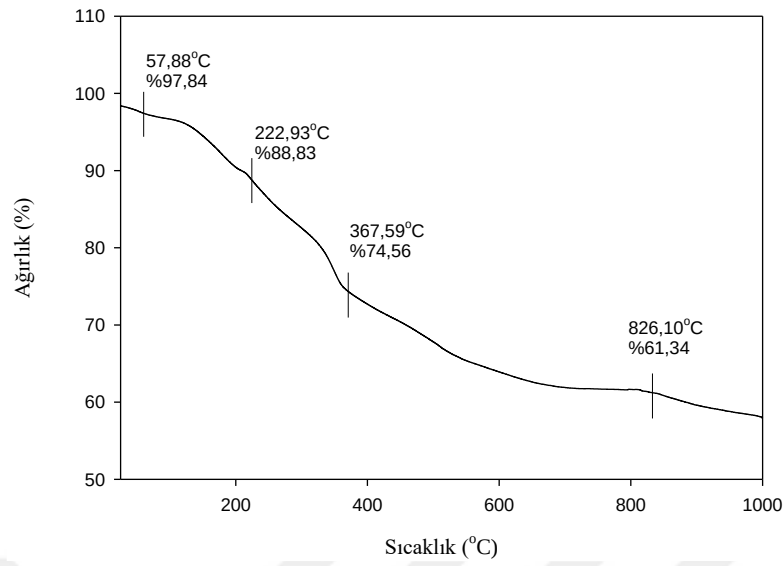


Şekil 4. 38 $[(L_3)Ti_2Cl_8] \cdot 5H_2O$ (K_5) kompleksine ilişkin TGA spektrumu

Tablo 4. 21 $[(L_3)Ti_2Cl_8] \cdot 5H_2O$ (K_5) kompleksine ilişkin TGA analiz sonuçları

Ayrılan Grup	Hesaplanan	DeneySEL
5 H₂O	%9,28	%9,64
Ti	%9,87	%9,68

$[Pd(L_3)(OAc)_2] \cdot 4H_2O$ (K_6) kompleksine ilişkin TGA spektrumu Şekil 4. 39’de yer almaktadır. Spektrumdaki %9,01’lik kütle kaybının dört tane H_2O ’ya, %14,27’lik kütle kaybının iki asetata, %13,22’lik kütle kaybının ise bir paladyuma karşılık geldiği düşünülmektedir. Teorik olarak hesaplandığında 4 tane H_2O için %9,04; 2 asetat için %14,82; bir tane paladyum için %13,36’lık bir kütle kaybı beklenmektedir. Teorik ve deneysel kütle kaybı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. TGA analiz sonuçları Tablo 4. 22’de özetlenerek verilmiştir.



Şekil 4. 39 $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**K₆**) kompleksine ilişkin TGA spektrumu

Tablo 4. 22 $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**K₆**) kompleksine ilişkin TGA analiz sonuçları

Ayrılan Grup	Hesaplanan	Deneysel
5 H₂O	%9,04	%9,01
2 (CH₃COO)⁻	%14,82	%14,27
Pd	%13,36	%13,22

4.3.5 *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) Schiff baz ligandı, $[(\text{L}_3)\text{Ti}_2\text{Cl}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₅**) $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**K₆**) kompleksinin döngüsel voltammetri (CV) verileri ve değerlendirilmesi

$[(\text{L}_3)\text{Ti}_2\text{Cl}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₅**) kompleksinin döngüsel voltametri çalışmalarından çözünürlük problemi nedeni ile sonuç elde edilememiştir.

FcCHO, Fc, **L₃** ve $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**K₆**) bileşiklerinin döngüsel voltammogramları; karbon (C) çalışma elektrodu, platin (Pt) tel yardımcı elektrot, Ag/AgCl referans elektrodu kullanılarak 0,1 M $[(n\text{-Bu})_4\text{N}] \text{PF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ içerisinde 100 mV tarama hızında oda sıcaklığında alınmıştır. FcCHO, Fc, **L₃** ve $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**K₆**) bileşiklerinin döngüsel voltammogramları Şekil 4. 40-44'de verilmiştir.

Ferrosenkarboksialdehitin (FcCHO) yapısında bir tek ferrosen grubu yer almaktadır, yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelleri sırasıyla 840 mV ve 750 mV' tur (Şekil 4 40). Literatürde yer alan Sarhan ve arkadaşları tarafından yapılan ölçümlerde yükseltgenme potansiyeli 908 mV, indirgenme potansiyeli 790 mV; Benito ve arkadaşları tarafından yapılan ölçümlerde yükseltgenme potansiyeli 770 mV, indirgenme potansiyeli 680 mV'tur. Deneysel değerlerin literatürde verilen değerler aralığında olduğundan kabul edilebilir değerler oldukları görülmüştür [48,49].

L₃ ve K₆ bileşikleri ferrosen grubu içermelerinden dolayı redoks aktiftirler ve yükseltgenme ile ferrosen/ferrosenyum (Fc/Fc⁺) çifti gözlenir. Şekil 4. 42, şekil 4. 43'de görüldüğü gibi **L₃ ve K₆** bileşiklerine ilişkin tüm voltammogramlar tersinirdir. Yapılarda diferrosenil grubu olmasından dolayı iki yükseltgenme basamağı gözlenmesi beklenmektedir. Fakat ferrosen gruplarının simetrik yönlendirilmesinden dolayı her bir ferrosen grubuna ait tersinir voltammogramlar üst üste çakışık tek bir pik olarak gözlenirler; ayırt edilmeleri mümkün değildir [49,50].

[Pd(L₃)(OAc)₂].4H₂O (**K₆**) bileşiğinin yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelleri de 860 mV ve 750 mV olarak bulunmuştur (Şekil 4. 43). Bu bileşiğin sentezlenmesinde kullanılan Schiff bazın (**L₃**) yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelleri de 730 mV ve 610 mV'tur (Şekil 4. 42). Yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyellerinin dolayısıyla pik profillerinin farklılaştığı görülmektedir. Bu veriler bileşin sentezlendiğine dair kuvvetli kanıtlar oluşturmaktadır.

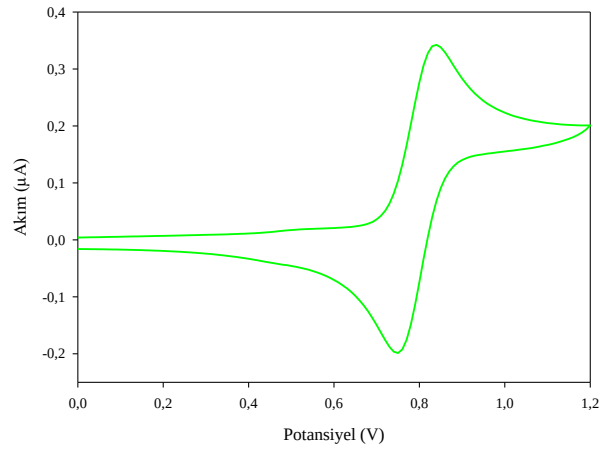
Döngüsel voltammogramlar karşılaştırmalı olarak şekil 3. 44, şekil 3. 45'de; elde edilen veriler Tablo 4. 23'de verilmiştir.

Tablo 4. 23 Bileşiklerin döngüsel voltammetrik verileri

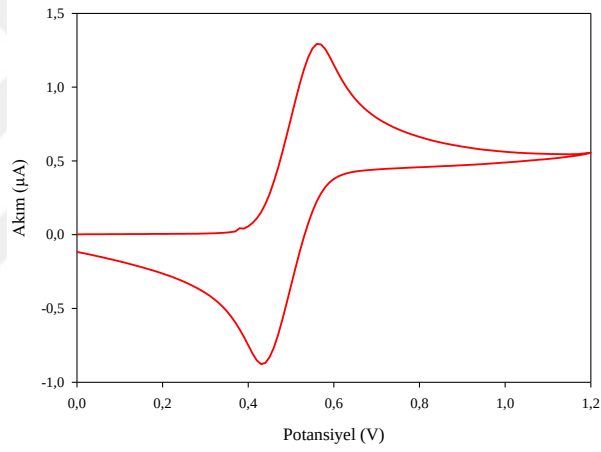
Bileşik	E ^{ox} /mV	E ^{red} /mV	E _{1/2} /mV	ΔE _p /mV
FcCHO	840	750	795	90
Fc	565	435	500	130
L₃	730	610, 830 (E ^{2red})	670	120
K₆	860	750	805	110

E^{ox}: Yükseltgenme dalga potansiyeli; E^{red}: İndirgenme dalga potansiyeli

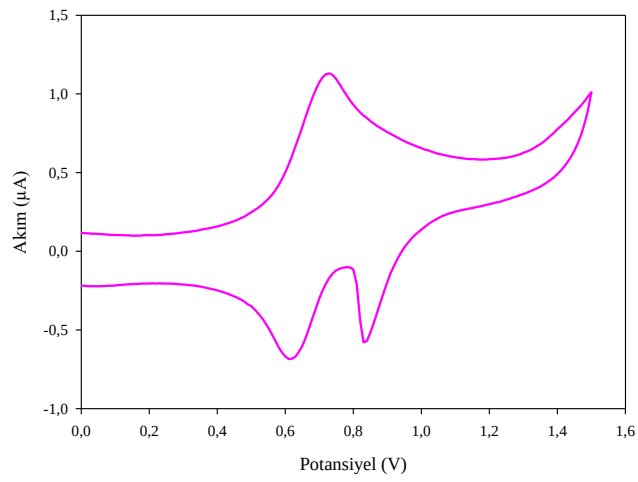
$$E_{1/2} = (E^{ox} + E^{red})/2; \Delta E_p = (E^{ox} - E^{red})$$



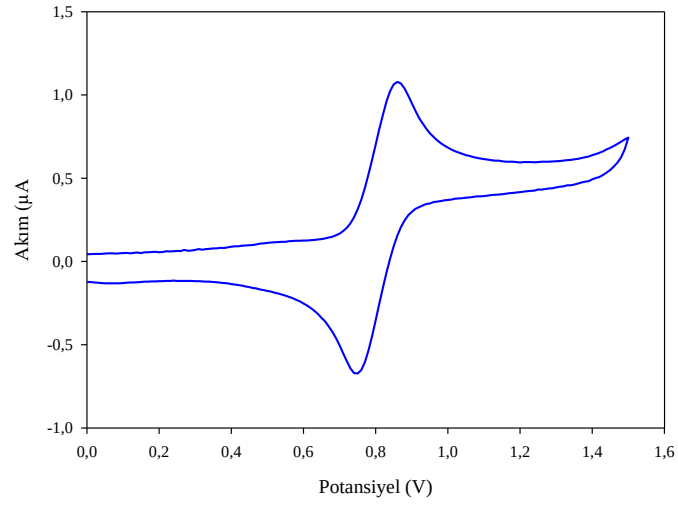
Şekil 4. 40 . FcCHO bileşiğine ilişkin döngüsel voltammogram



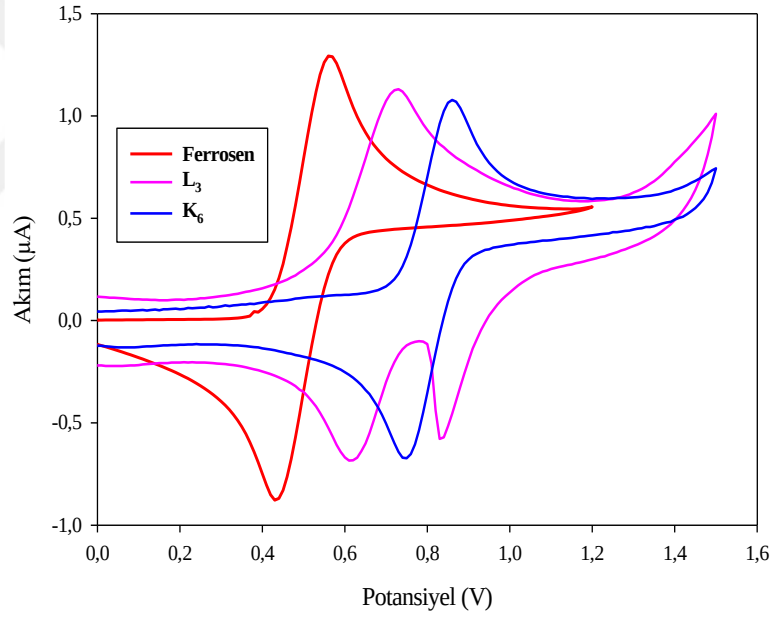
Şekil 4. 41 Ferrosene ilişkin döngüsel voltammogram



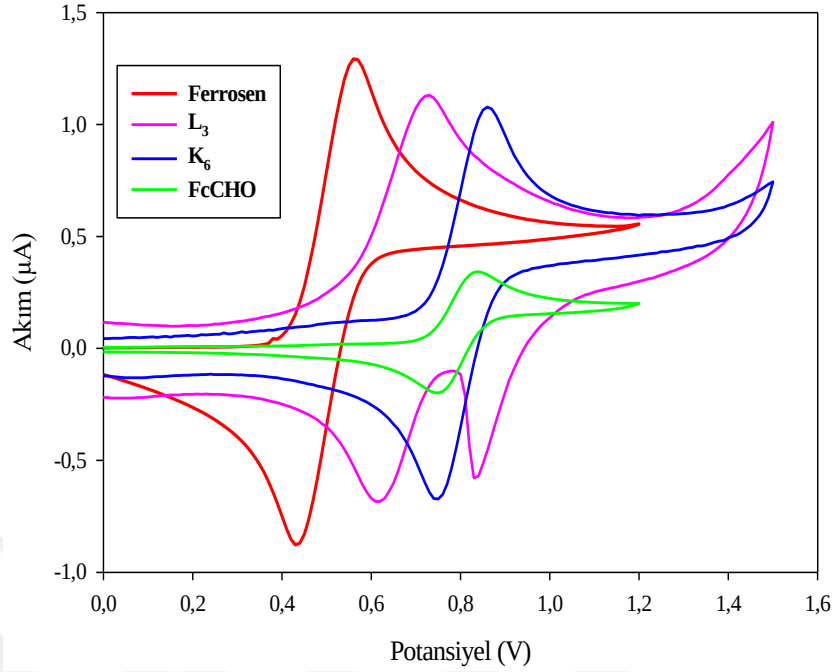
Şekil 4. 42 L3'e ilişkin döngüsel voltammogram



Şekil 4. 43 K_6 'e ilişkin döngüsel voltammogram



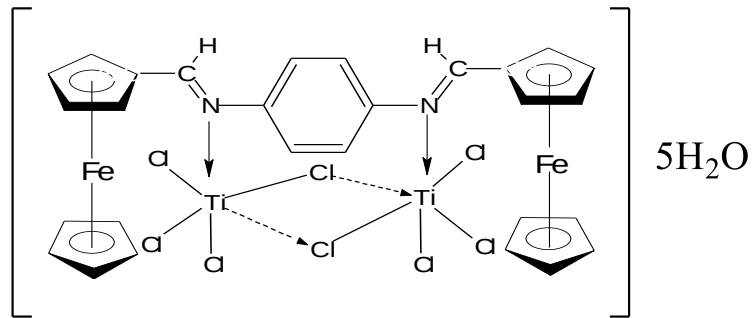
Şekil 4 .44 Fc , L_3 ve K_6 bileşiklerin döngüsel voltammogramları



Şekil 4. 45 FcCHO, Fc, L₃ ve K₆ bileşiklerin döngüsel voltammogramlar

4.3.6 [(L₃)Ti₂Cl₈]·5H₂O (K₅) ve [Pd(L₃)(OAc)₂]·4H₂O (K₆) kompleksleri için önerilen yapılar

N,N'-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (L₃) Schiff baz ligantının TiCl₄·2THF ile reaksiyonundan elde edilen ürüne ilişkin elementel analiz, TGA ve FT-IR verileri, kapalı formülü [(L₃)Ti₂Cl₈]·5H₂O (K₅) olan kompleksin elde edildiğini desteklemektedir. Bu komplekse ilişkin önerilen yapı Şekil 4. 46'da verilmiştir. Elde edilen tüm veriler önerdiğimiz yapıyı desteklemektedir.

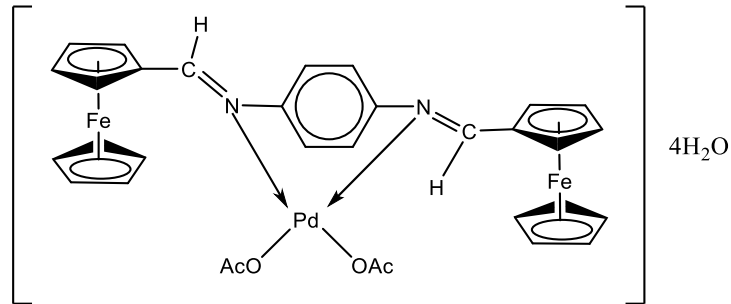


Şekil 4. 46 [(L₃)Ti₂Cl₈]·5H₂O (K₅) kompleksinin önerilen yapısı

Kompleksteki Ti(IV) iyonlarının çevrelerindeki geometrileri oktahedraldir. Bu kompleksin çözünürlük problemi olduğu için ^1H -NMR'ından yeterli veri sağlanamamıştır. Kütle spektrumu ise çözünürlük problemi nedeniyle aldırılamamıştır.

$[(\text{L}_3)\text{Ti}_2\text{Cl}_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₃**) kompleksi için önerdiğimiz yapı grubumuz tarafından 2017 yılında yayınlanan çalışmada *N,N'*bis(ferrosenilmetilen)etilendiamin (FcNN) (*p*-fenilendiamin yerine etilen diamin kullanılarak ferrosenkorboksialdehitten elde edilen) Schiff baz ligandın TiCl_4 ile reaksiyonundan elde edilen $\text{Ti}_2\text{Cl}_8(\text{FcNN})$ kompleksinin yapısına benzerdir [21].

N,N'-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**) Schiff baz ligantının $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile reaksiyonundan elde edilen ürüne ilişkin elementel analiz, kütle (ESI(-), döngüsel voltametre, TGA, ^1H ve ^{13}C -NMR ve FT-IR verileri kapalı formülü $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**K₆**) olan kompleksin elde edildiğini desteklemektedir. Bu komplekse ilişkin, önerilen yapı Şekil 4. 47' de verilmiştir. Elde edilen tüm veriler bu komplekse ilişkin önerdiğimiz yapıyı desteklemektedir. Bu komplekste Pd(II) iyonunun çevresindeki geometrinin kare düzlem olduğu ve CH_3COO^- gruplarının *cis* pozisyonda bağlandıkları öngörülebilir.



Şekil 4. 47 $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**K₆**) kompleksinin önerilen yapısı.

4.4. Antibakteriyel Testler

4.4.1. Gram-Pozitif

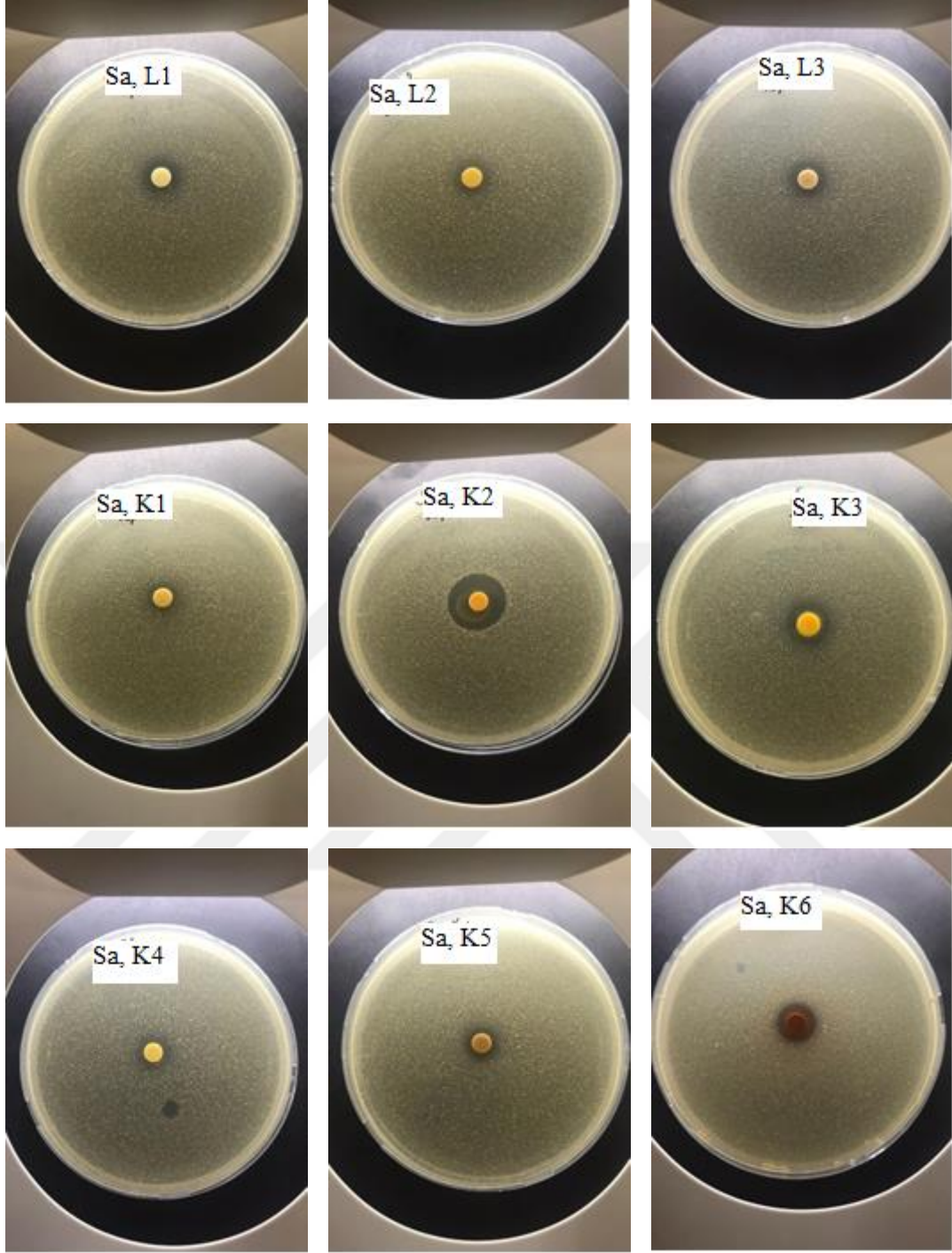
Schiff bazlar (**L₁-L₃**) ve Schiff baz metal bileşiklerinin (**K₁-K₆**) antibakteriyel aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla gram-pozitif bakteri olarak (*Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Bacillus cereus* ATCC 10876) ile gerçekleştirilen disk difüzyon testlerine ilişkin görüntüler Şekil 4. 48’de; makroskopik inceleme sonucunda belirlenen zon çapları ise Tablo 4. 24’de verilmektedir.

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, Tablo 4.24’ dende görülebileceği gibi gram-pozitif bakteri *Staphylococcus aureus*’a karşı Schiff baz ligandları (**L₁-L₃**) ve komplekslerin (**K₁-K₆**) antibakteriyel etkisi olduğu gözlenmiştir. Bu bakteriye karşı en yüksek aktivite **L₁** Schiff baz ligandından elde edilen $[Pd(^{tBu}salpphen)]_2 \cdot 2H_2O$ (**K₂**) (inhibisyon zon çapı 20,2 mm) kompleksinde gözlemlenmiştir. Gram-pozitif bakteri *Enterococcus faecalis*’e karşı **L₁** ve **L₂** ligandlarının herhangi bir antibakteriyel aktivite göstermediği **L₃** ligandının (inhibisyon zon çapı 1,2 mm) ise çok düşük antibakteriyel etkisi olduğu ve yine en etkin antibakteriyel aktiviteyi **L₁** Schiff baz ligandından elde edilen $[Pd(^{tBu}salpphen)]_2 \cdot 2H_2O$ (**K₂**) (inhibisyon zon çapı 11,7 mm) kompleksinin gösterdiği sonucuna varılmıştır.

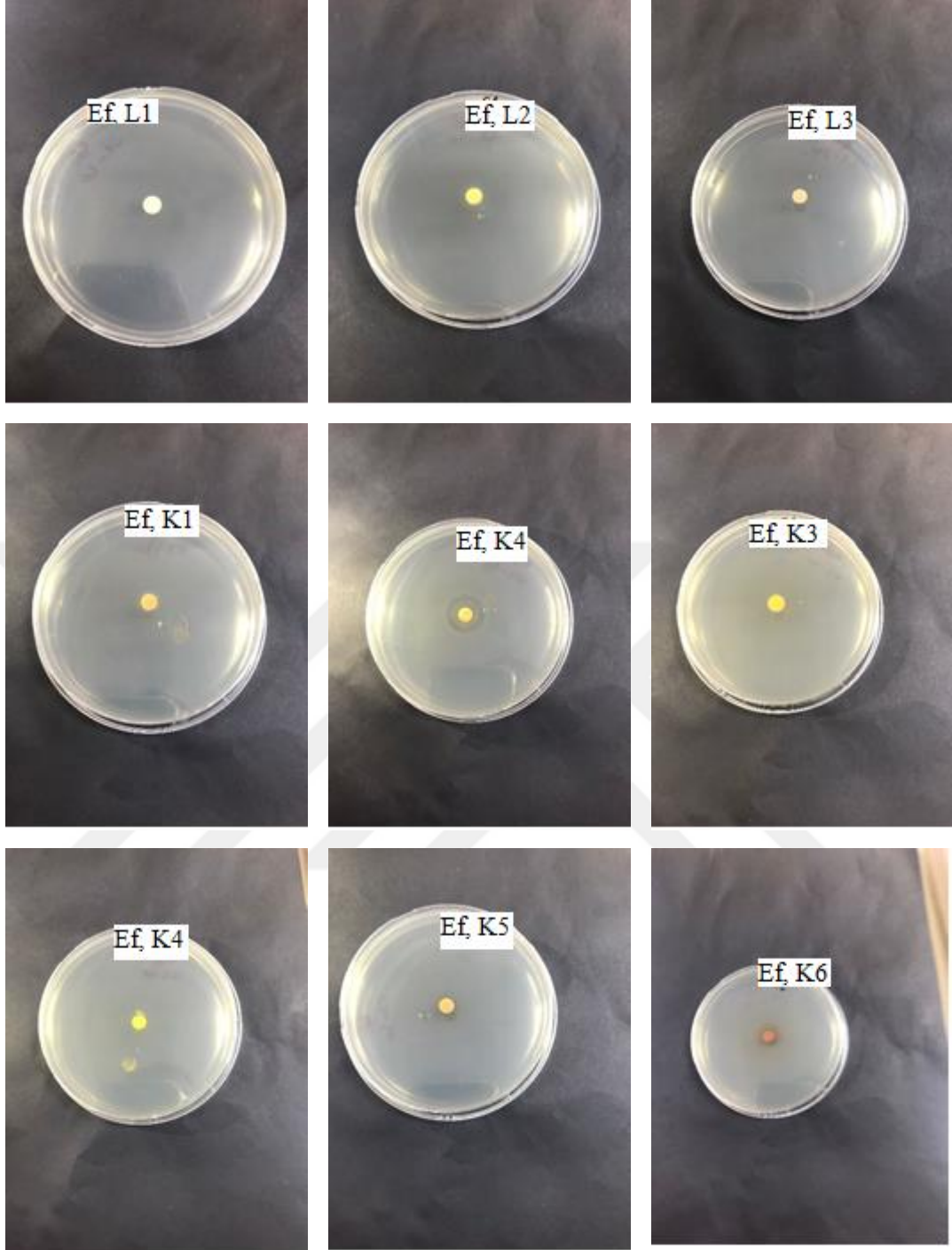
Gram-pozitif bakteri *Bacillus cereus*’a karşı Schiff baz ligandlarının hiçbirinin antibakteriyel etki göstermediği, **L₂** ligandından elde edilen $[TiCl_2(salpphenH_2)]Cl_2 \cdot 5H_2O$ (**K₃**) (inhibisyon zon çapı 13,5 mm) ve **L₁** Schiff baz ligandından elde edilen $[Pd(^{tBu}salpphen)]_2 \cdot 2H_2O$ (**K₂**) (inhibisyon zon çapı 22,0 mm) komplekslerinin etkin antibakteriyel aktivite gösterdikleri belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan gram-pozitif bakterilere karşı en etkin antibakteriyel etki $[Pd(^{tBu}salpphen)]_2 \cdot 2H_2O$ (**K₂**) kompleksinde görülmüştür.

Tablo 4. 24 Schiff bazlar (**L₁-L₃**) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal bileşiklerinin (**K₁-K₆**) inhibisyon zon çapları (mm) (gram (+) bakterilerde)

Bileşik		<i>S. aureus</i>	<i>E.faecalis</i>	<i>B.cereus</i>
L₁	^t Bu salpphenH ₂	14,7	0,0	0,0
L₂	salpphenH ₂	11,0	0,0	0,0
L₃	<i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin	11,8	1,2	0,0
K₁	TiCl ₂ (^t Bu salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O	9,8	0,0	0,0
K₂	[Pd(^t Bu salpphen)] ₂ ·2H ₂ O	20,2	11,7	22,0
K₃	[TiCl ₂ (salpphenH ₂)]Cl ₂ ·5H ₂ O	11,7	1,0	13,5
K₄	[Pd(salpphen)] ₂ ·2H ₂ O	9,2	0,0	0,0
K₅	[(L ₃)Ti ₂ Cl ₈]·5H ₂ O	13,2	1,2	0,0
K₆	[Pd(L ₃)(OAc) ₂]·4H ₂ O	11,8	2,2	0,0
DMSO	Negatif kontrol	0,0	0,0	0,0
Amfisilin	Pozitif kontrol	28	26	20

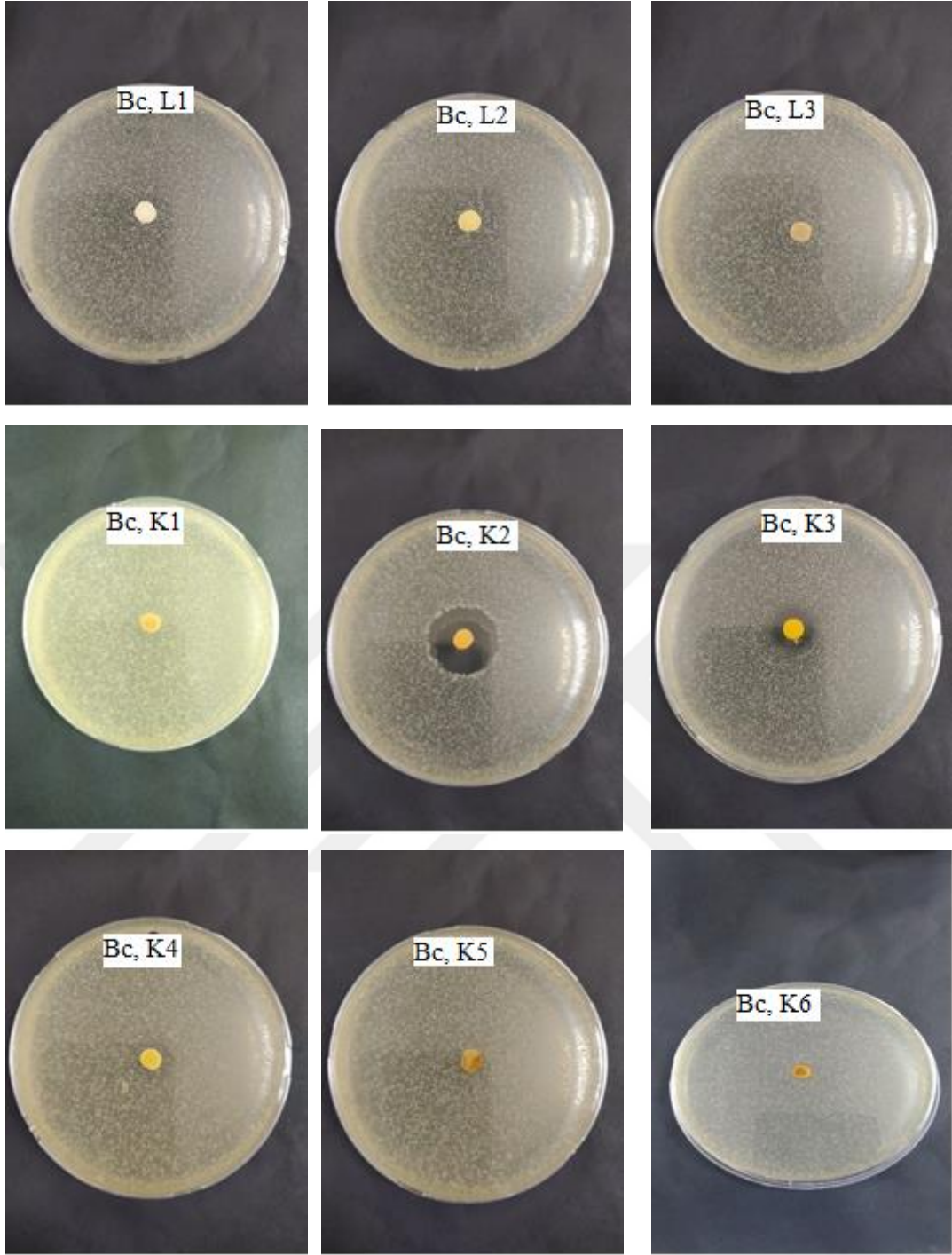


Şekil 4. 48 Schiff bazlar (L_1 - L_3) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal komplekslerinin (K_1 - K_6) *Staphylococcus aureus* 'a (ATTC 6538), karşı antibakteriyel aktivite sonuçları (DMSO negatif kontrol, Amfisilin pozitif kontrol olarak kullanılmıştır. Petri kapları önden görüntülenmiştir.)



Şekil 4. 49 Schiff bazlar (L₁-L₃) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal komplekslerinin (K₁-K₆) *Enterococcus faecalis* 'e (ATCC 29212) karşı antibakteriyel aktivite sonuçları

(DMSO negatif kontrol, Amfisilin pozitif kontrol olarak kullanılmıştır. Petri kapları önden görüntülenmiştir.)



Şekil 4. 50 Schiff bazlar (**L₁-L₃**) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal bileşiklerinin (**K₁-K₆**) *Bacillus cereus* 'e (ATCC 10876) karşı antibakteriyel aktivite sonuçları (DMSO negatif kontrol, Amfisilin pozitif kontrol olarak kullanılmıştır. Petri kapları önden görüntülenmiştir.)

4.4.2.2. Gram-Negatif

Schiff bazlar (**L₁-L₃**) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal bileşiklerinin (**K₁-K₆**) antibakteriyel aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla gram-negatif bakteri olarak (*Escherichia coli* ATCC 8739, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442, *Salmonella typhimurium* ATCC 14028) ile gerçekleştirilen disk difüzyon testlerine ilişkin görüntüler sırasıyla Şekil 4.51-4.53'de; makroskopik inceleme sonucunda belirlenen zon çapları ise Tablo 4.25 'de verilmektedir.

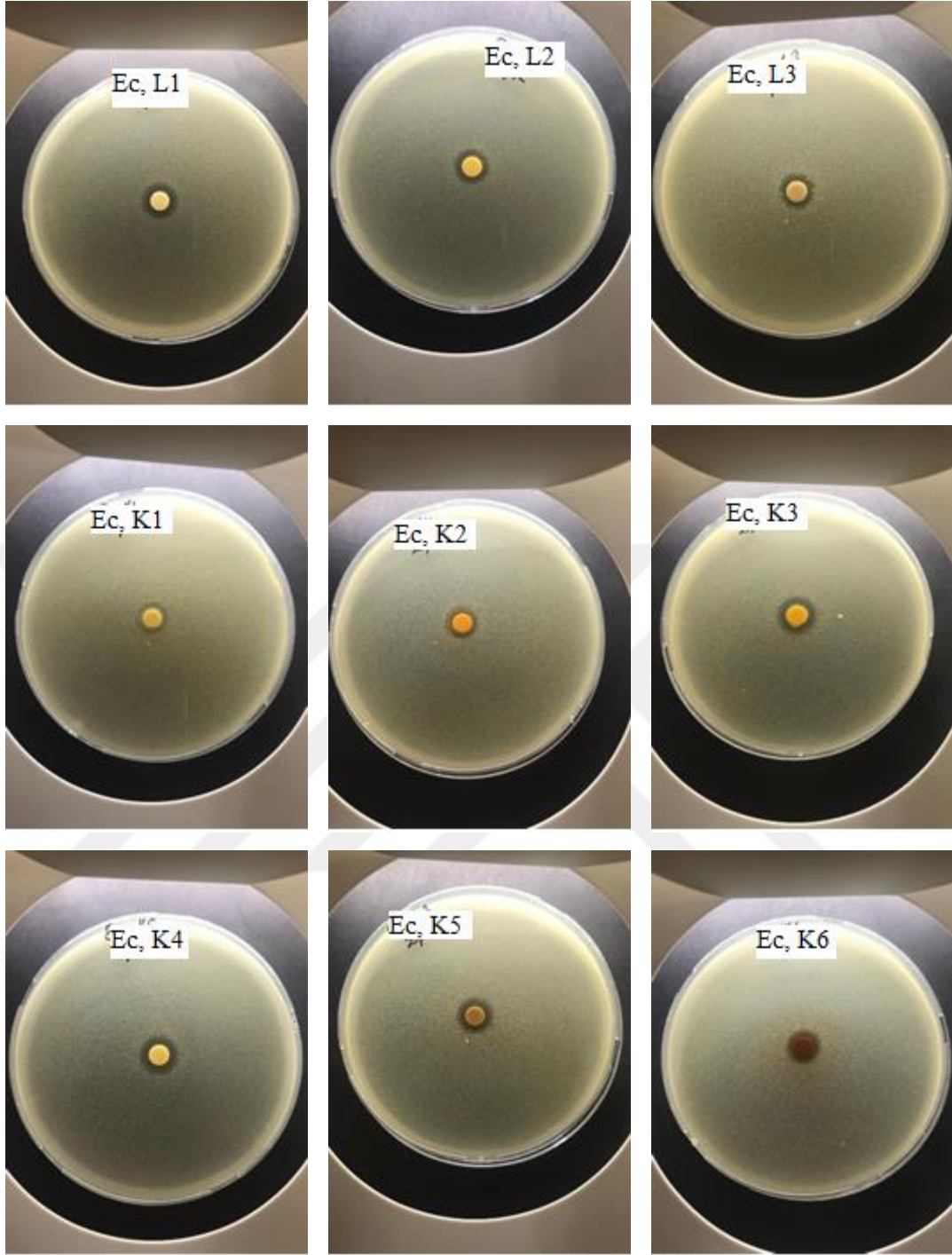
Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, Tablo 4.25' dende görülebileceği gibi gram-negatif bakteri *Escherichia coli*'ye karşı Schiff baz ligandları (**L₁-L₃**) ve komplekslerin (**K₁-K₆**) etkin antibakteriyel etkisi olduğu gözlenmiştir. **L₂** ligandından elde edilen $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₃**) (inhibisyon zon çapı 14,7 mm) kompleksinin etkin antibakteriyel etki gösterdiği söylenebilir.

Gram -negatif bakteri *Pseudomonas aeruginosa*'ya karşı tüm bileşiklerin antibakteriyel etkilerinin oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu bakteriye karşı en yüksek antibakteriyel etkiyi. **L₂** ligandından elde edilen $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₃**) (inhibisyon zon çapı 6,3 mm) kompleksi göstermiştir.

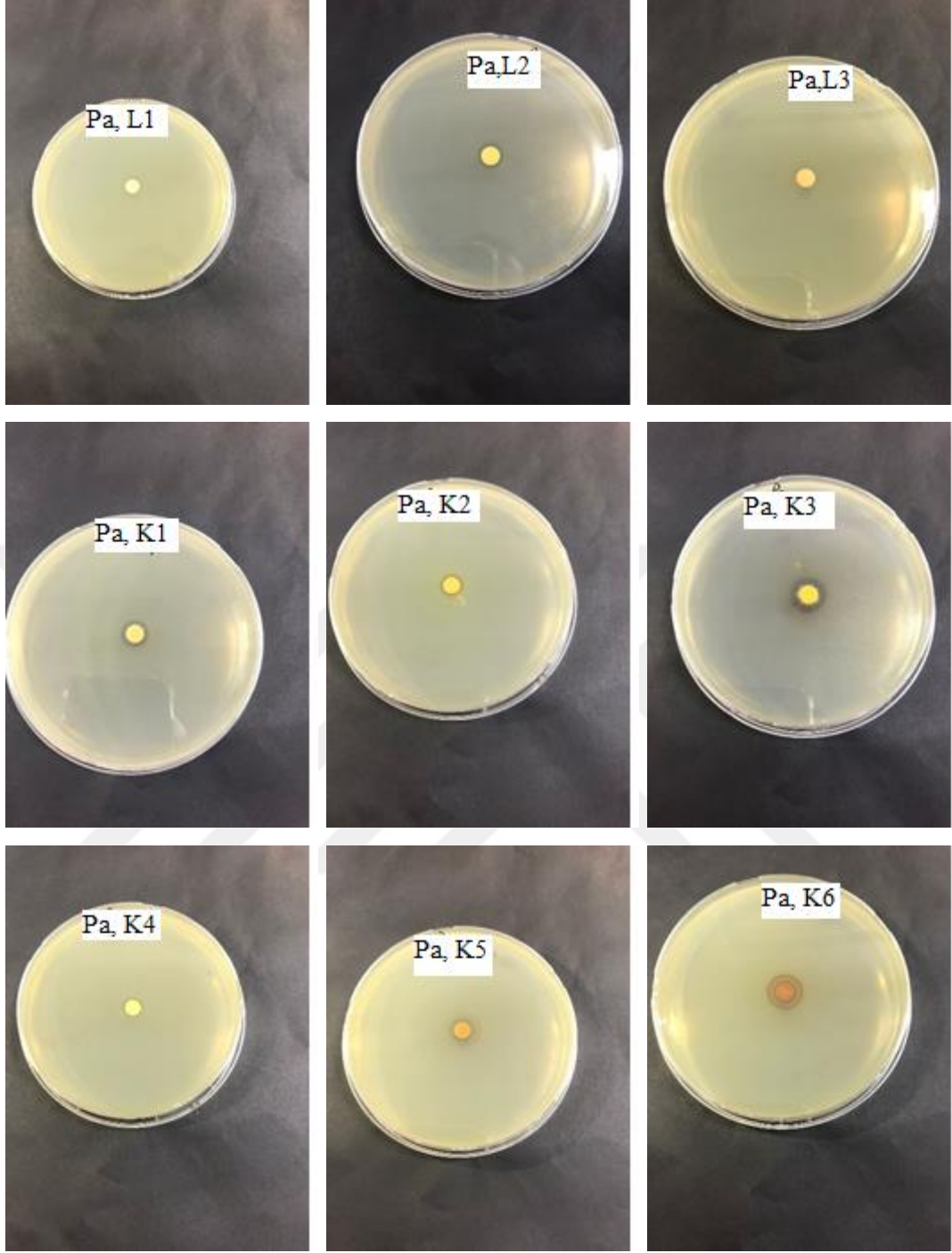
Gram negatif bakteri *Salmonella typhimurium*'a karşı yalnızca **L₂** ligandından elde edilen $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₃**) (inhibisyon zon çapı 4,2 mm) ve **L₃** ligandından elde edilen $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**K₆**) (inhibisyon zon çapı 2,7 mm) kompleksleri düşük aktivite göstermişlerdir.

Tablo 4. 25 Schiff bazlar (**L₁-L₃**) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal komplekslerinin (**K₁-K₆**) inhibisyon zon çapları (mm) (gram (-) bakterilerde)

Bileşik		<i>E.coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S.typhimurium</i>
L₁	^{tBu} salpphenH ₂	12,8	1,8	0,0
L₂	salpphenH ₂	10,7	2,0	0,0
L₃	<i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin	9,7	2,8	0,0
K₁	TiCl ₂ (^{tBu} salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O	10,0	1,7	0,0
K₂	[Pd(^{tBu} salpphen)] ₂ ·2H ₂ O	10,8	2,8	0,0
K₃	[TiCl ₂ (salpphenH ₂)]Cl ₂ ·5H ₂ O	14,7	6,3	4,2
K₄	[Pd(salpphen)] ₂ ·2H ₂ O	12,2	0,8	0,0
K₅	[(L ₃)Ti ₂ Cl ₈]·5H ₂ O	12,0	1,8	0,0
K₆	[Pd(L ₃)(OAc) ₂]·4H ₂ O	8,8	3,0	2,7
DMSO	Negatif kontrol	0,0	0,0	0,0
Amfisilin	Pozitif kontrol	18	-	28
Gentamisin	Pozitif kontrol	-	15	-

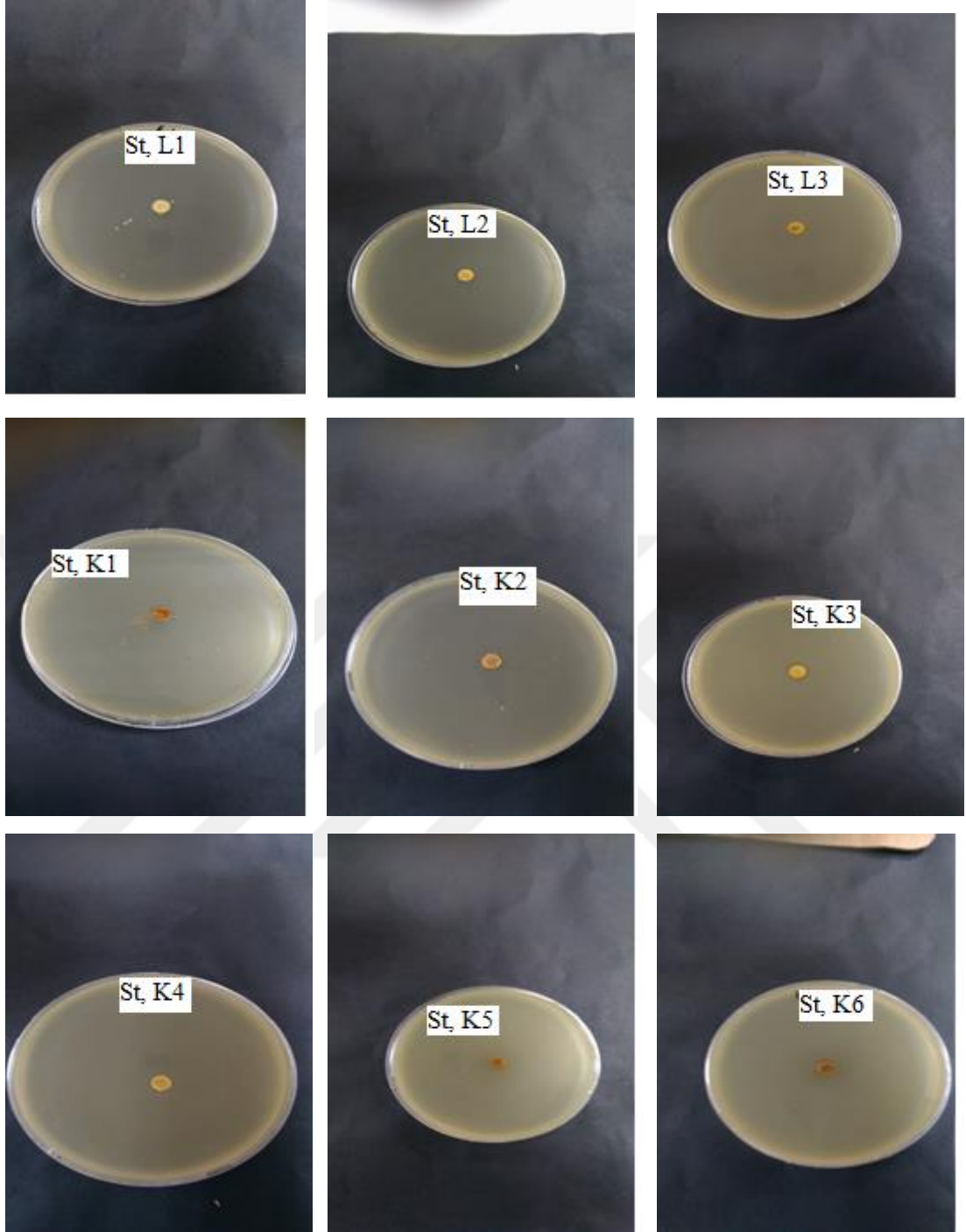


Şekil 4. 51 Schiff bazlar (**L₁-L₃**) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal komplekslerinin (**K₁-K₆**) *Escherichia coli* 'ye (ATCC 8739) karşı antibakteriyel aktivite sonuçları (DMSO negatif kontrol, Amfisilin pozitif kontrol olarak kullanılmıştır. Petri kapları önden görüntülenmiştir.)



Şekil 4. 52 Schiff bazlar (L1-L3) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal bileşiklerinin (K1-K6) *Pseudomonas aeruginosa* 'ya (ATCC 15442) karşı antibakteriyel aktivite sonuçları

(DMSO negatif kontrol, Gentamisin pozitif kontrol olarak kullanılmıştır. Petri kapları önden görüntülenmiştir.)



Şekil 4. 53 Schiff bazlar (**L₁-L₃**) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal komplekslerinin (**K₁-K₆**) *Salmonella typhimurium*'a (ATCC 14028) karşı antibakteriyel aktivite sonuçları
(DMSO negatif kontrol, Amfisilin pozitif kontrol olarak kullanılmıştır. Petri kapları önden görüntülenmiştir.)

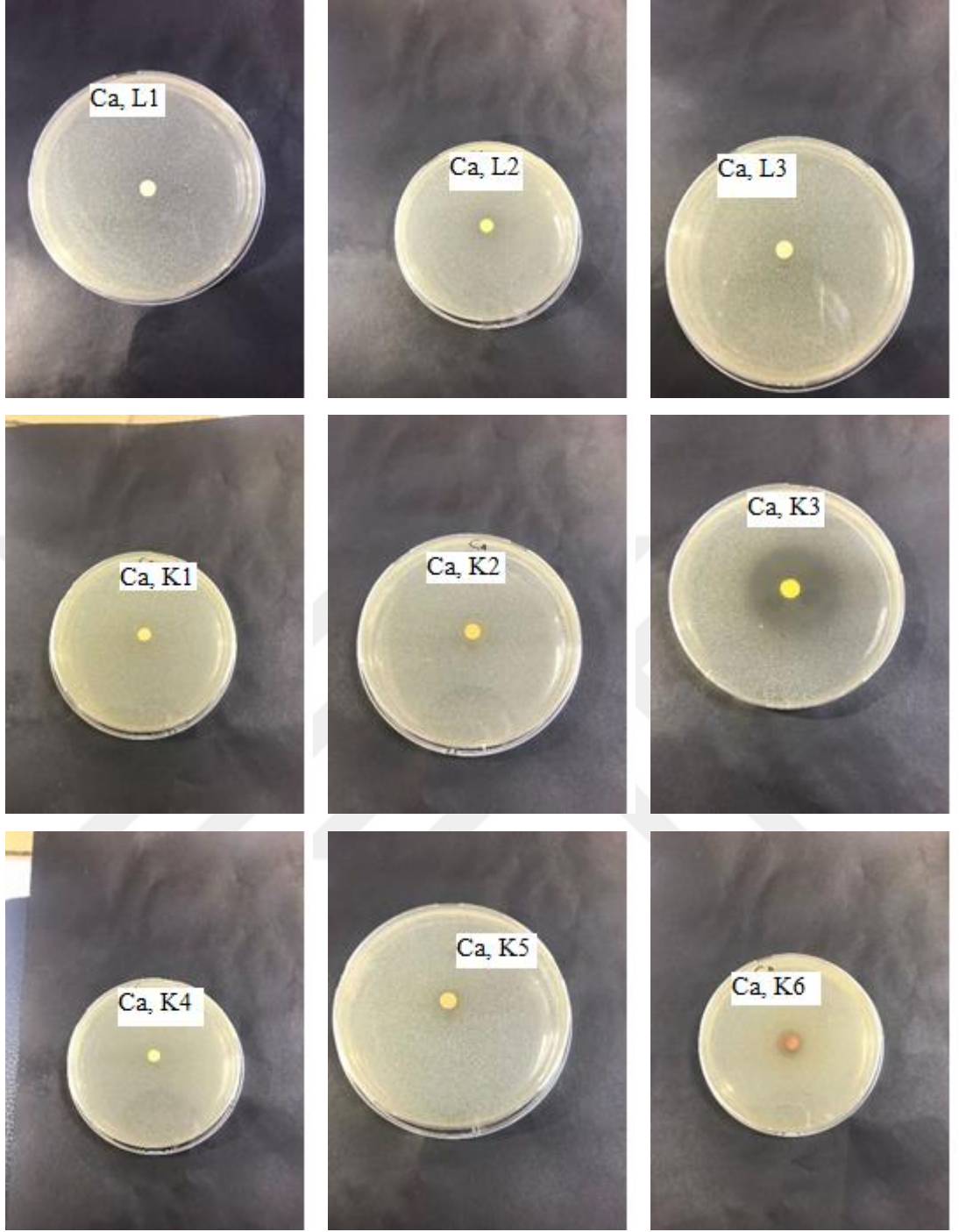
4.4.3. Antifungal Testler

Schiff bazlar (**L₁-L₃**) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal bileşiklerinin (**K₁-K₆**) antifungal aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla *Candida albicans* (ATCC 10231) ile gerçekleştirilen disk difüzyon testlerine ilişkin görüntüler Şekil 4. 54'de; makroskopik inceleme sonucunda belirlenen zon çapları ise Tablo 4. 26'da verilmektedir.

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, Tablo 4.26'danda görülebileceği gibi tüm bileşiklerin *Candida albicans*'a karşı yapılan antifungal testlerinde, [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (**K₃**) ve [Pd(L₃)(OAc)₂]·4H₂O (**K₆**) kompleksleri dışında diğer bileşikler herhangi bir antifungal etki göstermemişlerdir. En yüksek antifungal etkiyi ise L₂ ligandından elde edilen [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (**K₃**) (inhibisyon zon çapı 23,8 mm) kompleksinin gösterdiği belirlenmiştir.

Tablo 4. 26 Schiff bazlar (**L₁-L₃**) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal komplekslerinin (**K₁-K₆**) inhibisyon zon çapları(mm) (maya kültüründe)

Bileşik		<i>C.albicans</i>
L₁	^t Bu salpphenH ₂	0,0
L₂	salpphenH ₂	0,0
L₃	<i>N,N'</i> -bis(ferrosenilmetilen)- <i>p</i> -fenilendiamin	0,0
K₁	TiCl ₂ (^t Bu salpphenH ₂)]Cl ₂ ·2H ₂ O	0,0
K₂	[Pd(^t Bu salpphen)] ₂ ·2H ₂ O	0,0
K₃	[TiCl ₂ (salpphenH ₂)]Cl ₂ ·5H ₂ O	23,8
K₄	[Pd(salpphen)] ₂ ·2H ₂ O	0,0
K₅	[(L ₃)Ti ₂ Cl ₈]·5H ₂ O	0,0
K₆	[Pd(L ₃)(OAc) ₂]·4H ₂ O	3,7
DMSO	Negatif kontrol	0,0
Flukonazol	Pozitif kontrol	26



Şekil 4. 54 Schiff bazlar (**L₁-L₃**) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal bileşiklerinin (**K₁-K₆**) *Candida albicans* 'a (ATCC 10231) karşı antifungal aktivite sonuçları (DMSO'nun suşlar üzerine toksik bir etkisinin olmadığı bilinmektedir, bu nedenle negatif kontrol olarak kullanılmıştır. Petri kapları önden görüntülenmiştir.)

Schiff bazlar (**L**₁-**L**₃) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal bileşiklerine (**K**₁-**K**₆) ilişkin yapılan tüm antimikrobiyel aktivite sonuçları Tablo 4.27'de verilmiştir.

Bileşiklere ilişkin antimikrobiyal çalışmalarda, [Pd(^tBu-salpphen)]₂·2H₂O (**K**₂) kompleksinin, elde edildiği **L**₁ Schiff bazı ve diğer bileşiklere (**L**₁, **L**₃ **K**₁, **K**₃-**K**₆) göre gram-pozitif bakterilerden *S. aureus*, *E. faecalis* ve *B.cereus* 'a karşı en yüksek aktivite gösterdiği açıktır. **L**₁ Schiff baz ligandı gram-pozitif bakteri olan *B.cereus* 'a ve gram-negatif bakteri olan *S. typhimurium*'a karşı aktivite göstermez iken bu ligand ile sentezlenen Pd(^tBu-salpphen)]₂·2H₂O (**K**₂) kompleksi, gram-pozitif bakteri *B. cereus*'a yüksek olarak ve gram-pozitif bakteri *S. typhimurium* karşı düşük aktivite göstermiştir. [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (**K**₃) kompleksi *C. albicans* 'a karşı en yüksek antifungal aktiviteyi gösterirken, **L**₁-**L**₃, **K**₁,**K**₂, **K**₄, **K**₅ bileşikleri antifungal aktivite göstermemişlerdir. [Pd(**L**₃)(OAc)₂].4H₂O (**K**₆) kompleksi ise *C. albicans* 'a karşı düşükte olsa antifungal aktivite göstermiştir.

L₂ Schiff baz (sal-*p*-phdnH₂, salpphenH₂) ve platin kompleksinin [Pt(sal-*p*-phdnH₂))(H₂O)₂]Cl₂·H₂O antimikrobiyel aktiviteleri *E. coli*, *B. subtilis*, *P. aeruginosa*, *S.aureus*; bakterilerine, *A. niger*, *A. flavus* mantarına ve *C. albican*, *S. Cervisiea* mayalarına karşı test edilmiştir. Pt(II) Schiff baz kompleksinin *B. subtilis*, *S.aureus*, *E. coli* , *P. aeruginosa* bakterilerine *A. niger* ve *A. flavus* mantarlarına karşı **L**₂ Schiff baz ligantından daha güçlü antimikrobiyel aktivite gösterdiği Gaballe ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Bknz sayfa 21)[33].

2017 yılında Khan ve arkadaşları tarafından *p*-fenilendiaminden elde edilen (Bknz Şekil 2.32, sayfa 26) polimerik Schiff baz ligantı (SBPBA) ve metal komplekslerinin antimikrobiyal aktivite çalışmalarının sonuçları rapor edilmiştir. Cu(II)- SBPBA'nın en yüksek antimikrobiyel aktiviteyi gösterdiği belirlenmiştir (Bknz sayfa 25-27) [39].

Tablo 4. 27 Schiff bazlar (**L₁-L₃**) ve yeni sentezlenen Schiff baz metal komplekslerinin antimikrobiyel aktiviteleri

Bileşik	<i>S. aureus</i>	<i>E. faecalis</i>	<i>B. cereus</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. typhimurium</i>	<i>C. albicans</i>
L₁	14,7	0,0	0,0	12,8	1,8	0,0	0,0
L₂	11,0	0,0	0,0	10,7	2,0	0,0	0,0
L₃	11,8	1,2	0,0	9,7	2,8	0,0	0,0
K₁	9,8	0,0	0,0	10,0	1,7	0,0	0,0
K₂	20,2	11,7	22,0	10,8	2,8	0,0	0,0
K₃	11,7	1,0	13,5	14,7	6,3	4,2	23,8
K₄	9,2	0,0	0,0	12,2	0,8	0,0	0,0
K₅	13,2	1,2	0,0	12,0	1,8	0,0	0,0
K₆	11,8	2,2	0,0	8,8	3,0	2,7	3,7
DMSO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

^{tBu}salpphenH₂ (**L₁**), salpphenH₂ (**L₂**), *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilendiamin (**L₃**), TiCl₂(^{tBu}salpphenH₂)]Cl₂·2H₂O (**K₁**), [Pd(^{tBu}salpphen)]₂·2H₂O (**K₂**), [TiCl₂(salpphenH₂)]Cl₂·5H₂O (**K₃**), [Pd(salpphen)]₂·2H₂O (**K₄**), [(**L₃**)Ti₂Cl₈]·5H₂O (**K₅**), [Pd(**L₃**)(OAc)₂]·4H₂O (**K₆**)

Komplekslere ilişkin elde edilen deneysel elementel analiz ve TGA verilerinin teorik olarak hesaplanan değerlerle uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Komplekslerin kütle (ESI-) spektrumlarında beklenen moleküler anyon gözlenememiştir; önerilen yapılarda olduklarını destekleyen parçalanma ürünleri belirlenmiştir. $[\text{TiCl}_2(^{t\text{Bu}}\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₁**) kompleksinin yapısı $^1\text{H-NMR}$ verileri ile desteklenerek aydınlatılmıştır. Fakat $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₃**) ve $[(\text{L}_3)\text{Ti}_2\text{Cl}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₅**) komplekslerinin çözünürlüklerinin çok düşük olması sebebiyle $^1\text{H-NMR}$ verileri yapı karakterizasyonunda yetersiz kalmıştır.

$[\text{Pd}(^{t\text{Bu}}\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₂**), $[\text{Pd}(\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₄**) ve $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**K₆**) ilişkin sonuçlar, önerdiğimiz yapıyı desteklemektedir. Bu komplekslerde Pd(II) değerliklidir. Pd(II) metal iyonlarının çevresindeki geometri kare düzlemdir. $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**K₆**) kompleksinde CH_3COO^- gruplarının *cis* pozisyonunda bağlandıkları öngörülebilir.

L₁, **L₂**, **L₃** ligandları ve metal komplekslerinin (**K₁-K₆**) döngüsel voltometri çalışmalarından **L₃** ligandı ve $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**K₆**) kompleksi haricinde olumlu sonuç elde edilememiştir. FcCHO, Fc, *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilenadiamin (**L₃**) Schiff baz ligandı ve $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**K₆**) bileşiklerinin döngüsel voltammogramları; karbon (C) çalışma elektrodu, platin (Pt) tel yardımcı elektrot, Ag/AgCl referans elektrodu kullanılarak 0,1 M $[(n\text{-Bu})_4\text{N}] \text{PF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ içerisinde 100 mV tarama hızında oda sıcaklığında karşılaştırmalı olarak alınmış ve (**L₃**) Schiff baz ligandı ve $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**K₆**) kompleksinin voltammogramlarının tersinir olduğu gözlemlenmiştir. *N,N'*-bis(ferrosenilmetilen)-*p*-fenilenadiamin (**L₃**) Schiff baz ligandının döngüsel voltametri çalışması literatürde bulunmamaktadır ve ilk kez bu çalışmada yapılmıştır.

$[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₃**) kompleksi için yapıda klor atomlarının metal atomuna *trans* pozisyonunda bağlanmış oldukları öngörülebilir. Komplekslerdeki Ti atomları (IV) değerliklidir ve Titanyum atomlarının çevrelerindeki geometrileri oktahedraldir.

Bileşiklere ilişkin antimikrobiyal çalışmalarda, $[\text{Pd}(\text{}^{t\text{Bu}}\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₂**) kompleksinin, elde edildiği **L₁** Schiff bazı ve diğer bileşiklere (**L₁**, **L₃**, **K₁**, **K₃-K₆**) göre gram-pozitif bakterilerden *S. aureus*, *E. faecalis* ve *B. cereus*’a karşı en yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir. **L₁** Schiff baz ligandı gram-pozitif bakteri olan *B. cereus*’a ve gram-negatif bakteri olan *S. typhimurium*’a karşı aktivite göstermez iken bu ligand ile sentezlenen $[\text{Pd}(\text{}^{t\text{Bu}}\text{salpphen})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**K₂**) kompleksi, gram-pozitif bakteri *B. cereus*’a yüksek olarak ve gram-pozitif bakteri *S. typhimurium* karşı düşük aktivite göstermiştir. $[\text{TiCl}_2(\text{salpphenH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**K₃**) kompleksi *C. albicans*’a karşı en yüksek antifungal aktiviteyi gösterirken, **L₁-L₃**, **K₁**, **K₂**, **K₄**, **K₅** bileşikleri antifungal aktivite göstermemişlerdir. $[\text{Pd}(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**K₆**) kompleksi ise *C. albicans*’a karşı düşükte olsa antifungal aktivite göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] More, M.S., Joshi, P.G., Mishra, Y.K., Khanna, P.K. Metal complexes driven from Schiff bases and semicarbazones for biomedical and allied applications: a review. *Materials Today Chemistry*. 2019, 14, 100195.
- [2] Cozzi, P.G. Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chemical Society Reviews*. 2004, 33, 410-421.
- [3] Mederos, A., Dominguez, S., Herná'ndez-Molina, R., Sanchiz, J., Brito, F. Coordinating ability of ligands derived from phenylenediamine. *Coordination Chemistry Reviews*. 1999, 193-195, 857-911.
- [4] Yamada, T., Ikeno T., Ohtsuka, Y., Kezuka, S., Sato, M., Iwakura, I. Manganese and cobalt 3 oxobutylideneaminato complexes: Design and application for enantioselective reactions. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2006, 7, 184-196.
- [5] Jeevadason, A.W., Murugavel, K.K., Neelakantan, M.A. Review on Schiff bases and their metal complexes as organic photovoltaic materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014, 36, 220-227.
- [6] Abu-Dief, A.M., Mohamed, I.M.A., A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases. *Ben-suef university journal of basic and applied sciences*. 2015, 4, 119-133.
- [7] Ejidike, I., A., Ajibade, P.,A., Transition metal complexes of symmetrical and asymmetrical Schiff bases as antibacterial, antifungal, antioxidant, and anticancer agents: progress and prospects. *Rev Inorg Chem*. 2015, aop
- [8] Gupta, K, C., Sutar, A., K., Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*., 2008, 252, 1420–1450.
- [9] Dalia, S.A., Afsan, F., Md. Hossain, S., Md. Khan, N., Zakaria, C.M., Md. Zahan, K.E., Md. Ali, M. On chemistry of Schiff base metal complexes and their catalytic application. *A short review International Journal Of Chemical Studies*. 2018, 6(3), 2859-2866.
- [10] Gimeno, N., Vilar, R., Anions as templates in coordination and supramolecular chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*., 2006, 250, 3161–3189.
- [11] Shanker, D., Sharma, R., K., Sharma, J., Rai, A., K., Singh, Y., P., Metal-Induced Rearrangement of Benzothiazoline Ring: Synthesis and Characterization of Some New Organoantimony(V) Derivatives of N, O, and S Atom Containing Schiff Base Ligands. *Heteroatom Chemistry*. Volume 18, Number 1, 2007, 70-75.
- [12] Beynek N., Tan N., Beynek H. Template synthesis, characterization, and antimicrobial activity of a new lead (II) Schiff base complex. *Main Group Met. Chem*. 2015, 38(5-6):145-150.
- [13] Duatti A., Marchi A., Rossi R., Magon L., Deutsch E., Bertolasi V., Bellucci F. Reactivity of 2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazoline with the Oxotetrahalometalate(V) Complexes [MOXJ (M = Tc, Re; X = Cl, Br). Synthesis and Characterization of New Oxo-M(V) Complexes Containing 2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazole. Crystal Structure of Tetraphenylarsonium Oxotrichloro[2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazolato]technetate(V). *Inorg. Chem.*, 1998, 27, 4208-4213.
- [14] Vigato P. A., Tamburini S. The challenge of cyclic and acyclic schiff bases and related derivatives *Coordination Chemistry Reviews*., 2004, 248, 1717–2128

- [15] Plass W. Supramolecular interactions of vanadate species: vanadium(V) complexes with N-salicylidenehydrazides as versatile models Coordination Chemistry Reviews., 2003, 237, 205-212.
- [16] Akhter, S., Zaman, H. U., Mir, S., Dar, A. M., Shrivastava S., Synthesis of Schiff Base Metal Complexes: A Concise Review Eur. Chem. Bull., 2017, 6(10), 475-483.
- [17] Blagus, A., Cincic D., Frišćić T., Kaitner B. Stilinovic V. Schiff Bases Derived From Hydroxyaryl Aldehydes: Molecular and Crystal Structure, Tautomerism, Quinoid Effect, Coordination Compounds Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering., 2010, Vol. 29, No. 2, pp. 117–138.
- [18] Exelby R., Grinter R. Phototropy (or Photochromism) College of Technology, Battersea, London, S. W.11, Great Britain Received October 9, 1964, 247-260.
- [19] Ziółek M., Burdzinski G., Karolczak J. Influence of Intermolecular Hydrogen Bonding on the Photochromic Cycle of the Aromatic Schiff Base *N,N'*-Bis(salicylidene)-*p*-phenylenediamine in Solution J. Phys. Chem. A., 2009, 113, 2854–2864.
- [20] Şenocak, A., Akbaş, H., Palladium complexes of NO type Schiff bases: synthesis, characterization and antioxidant activities. Cumhuriyet Sci. J., 2021, 42(1), 68-74.
- [21] Akcan Kardaş, T., Avcı Özbek, H., A., Akgül, Y., Demirhan, F., Synthesis, structure, and electrochemical properties of *N,N'*-bis(ferrocenylmethylene)ethylenediamine Schiff base and its metal complexes. Metal Chemistry, 2017, 47:10, 1475-1479.
- [22] Avcı Özbek, H., Çınar, S., Oskay, M., Aydemir, T., Demirhan, F. J. of the Chil. Chem. Soc., 2021, 66, 3, 5237-5241.
- [23] Pfeiffer P., Pfitzner H. Hoehatomare Nebenvaleanzringe mit meta- und para-Kondensation. Journal für Praktische Chemie. 1936, 145, 243-256.
- [24] Hoshino, N., Inabe, T., Mitani, T., Maruyama, Y. Structure and Optical Properties of a Thermochromic Schiff Base. Thermally Induced Intramolecular Proton Transfer in the *N,N'*-Bis(salicylidene)-*p*-phenylenediamine Crystals. Bulletin of the Chemical Society of Japan., 1988, 61, 4207-4214.
- [25] Eisuke I., Hiroshi O., Tohru A., Kazuyoshi O., Hisao I., Yukio O., Toshiaki O., Nobuhiro K., Yusei M., Toshio N., Tamotsu I., Kazuhiko S., Soft X-ray Absorption and X-ray Photoelectron Spectroscopic Study of Tautomerism in Intramolecular Hydrogen Bonds of *N*-Salicylideneaniline Derivatives., J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 6336-6344.
- [26] Santhanamoorthi N., Senthilkumar K., Kolandaivel P., Tautomerization and solvent effects on the absorption and emission properties of the Schiff base *N,N'*-bis(salicylidene)-*p*-phenylenediamine – A TDDFT study., Molecular Physics Vol. 2010, 108, No. 14, 1817–1827.
- [27] Ziółek M., Kubicki J., Maciejewski A., Naskrcki R., Grabowska A., Enol-keto tautomerism of aromatic photochromic Schiff base *N,N'*-bis(salicylidene)-*p*-phenylenediamine: Ground state equilibrium and excited state deactivation studied by solvatochromic measurements on ultrafast time scale., The Journal of Chemical Physics, 2006, 124, 124518-10.
- [28] Hao J., Yang Y., Insight into the new excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) mechanism of *N,N'*-bis(salicylidene)-*p*-phenylenediamine (p-BSP) Chemical Physics, 2018, 501, 53–59.
- [29] Miengmern N., Koonwong A., Sriyab S., Suramitr A., Poo-arporn R. P., Hannongbua S., Suramitr S. Aggregation-induced emission enhancement (AIEE)

- of *N,N'*-Bis (Salicylidene)-*p*-Phenylenediamine Schiff base: Synthesis, photophysical properties and its DFT studies *Journal of Luminescence.*, 2019, 210, 493–500.
- [30] Hasty E. F., Wilson L. J., Hendricson D. N., Magnetic exchange interactions in transition-metal dimers. 14. Binuclear copper(II) Schiff base compounds of salicylaldehyde with aromatic polyamines *Inorg. Chem.* 1978, 17, 7, 1834–1841
- [31] Demirhan F., Sarıkahya F., Sarıkahya Y., Reactions of $\text{Ti}(\text{IV})$ Tetrachloride With Some Transition Metal Ion Schiff Base Complexes *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1999, 29(7), 1231-1241.
- [32] Sözen, P., Akgül, Y., Demirhan F., Synthesis and Spectroscopic Characterization of New $[\text{Cu}(\text{}^{\text{tBu}}\text{salpphen})]_2$, $[\text{MoCl}_2(\text{salpphen})]_2$ Complexes and $\text{Sn}_2\text{Cl}_8(\text{}^{\text{tBu}}\text{salpphen}).2\text{HNEt}_3$ Adduct., *Turkish Journal of Chemistry.* 2007, 31, 1 – 9.
- [33] Gaballa, A.S., Asker, M.S., Barakat, A.S., Teleb, S.M., Synthesis, characterization and biological activity of some platinum(II) complexes with Schiff bases derived from salicylaldehyde, 2-furaldehyde and phenylenediamine., *Spectrochimica Acta Part A.* 2007, 67, 114–121.
- [34] Hou, Q., Zhao, L., Zhang, H., Wang, Y., Jiang, S., Synthesis and luminescent properties of two Schiff-base boron Complexes. *Journal of Luminescence.*, 2007, 126, 447–451.
- [35] Kumari, N., Prajapati, R., Mishra, L., Reactivity of $\text{M}(\text{en})\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{PdII/PtII}$, $\text{en} = 1,2$ diaminoethane) with *N,N'*-bis(salicylidene)-*p*-phenylenediamine: Binding with hexafluorobenzene., *Polyhedron*, 2008, 27, 241–248.
- [36] Erdemir S., Serin, S., Synthesis Characterization and Catalytic Properties of $\text{Co}(\text{II})$ and $\text{Mn}(\text{II})$ Schiff Base Complexes., *Ç.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2008, 17-7, 87-94.
- [37] Tunçel, M., Serin, S., Özbülbul, A., Synthesis and characterization of thermally stable Schiff base polymers and their copper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes., *Reactive & Functional Polymers*, 2008, 68 292–306.
- [38] Yousef, E., Radwan, I., Othman, M., A., Synthesis and Characterization of Some Cobalt (II) and Copper (II) Complexes with N_2O_2 Ligands Derived from 2-Hydroxybenzaldehyde *Chemistry and Materials Research.*, 2016, 8, 6, 77-85.
- [39] Khan, S.A., Nami, S.A.A., Bhat, S.A., Kareem, A., Nishat, N. Synthesis, characterization and antimicrobial study of polymeric transition metal complexes of $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Zn}(\text{II})$. *Microbial Pathogenesis.*, 2017, 110, 414-425.
- [40] Aelstyn, M.A.V., Keizer, T.S., Klopotek, D.L., Liu, S., Munoz-Hernandez, M.A., Wei, P., Atwood, D.A., Bimetallic Aluminum and Gallium Chelates with N_2O_2 Ligands., *Organometallics.* 2000, 19, 1796-1801.
- [41] Cun, L., Xin, P., Xiao-Zeng, Y., Synthesis and Characterization Of Biferrocene Schiff Base Complexes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry.* 1990, 20(9), 1231-1239.
- [42] Liu, W.J., Xiong, G.X., Wang, W.P., Research on synthesis and conductivity of ferrocenyl Schiff base and its salt., *Applied Organometallic Chemistry.*, 2007, 21, 83–88.
- [43] Larrow F.S., Jacobsen E.N., Gao Y., Hong Y., Xiaoyi N., Zepp C.M., A Practical Method for the Large-Scale Preparation of $[\text{}^{\text{tBu}}\text{salicylidene})-1,2\text{-cyclohexanediaminato}(2-)]\text{manganese(III)Chloride}$, a Highly Enantioselective Epoxidation Catalyst. *Journal of Organometallic Chemistry.*, 1994, 59, 1939-1942.

- [44] Güngör, Ö., Gürkan, P., Potentiometric and antimicrobial studies on the asymmetric Schiff bases and their binuclear Ni(II) and Fe(III) complexes; synthesis and characterization of the complexes., *Arabian Journal of Chemistry*. 2019, 12, 2244–2256.
- [45] Shakya, P. J., Singh, Rao, T. R., Rare Earth Metal Complexes of a Mesogenic Schiff-Base, *N,N'*-di-(4-decyloxysalicylidene)-1',4'-diamnobutane: Synthesis and Characterization. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*., 2014, 44, 739-747.
- [46] Banik, B., Tairai, A., Shahnaz, N., Das, P., Palladium(II) complex with a potential N4 -type Schiff-base ligand as highly efficient catalyst for Suzuki–Miyaura reactions in aqueous media., *Tetrahedron Letters*., (2012), 53, 5627–5630.
- [47] Ozbek, H., A., Aktas, P., S., Daran, J., C., Oskay, M., Demirhan, F., Cetinkaya, B., Synthesis, structure, electrochemical and antimicrobial properties of *N,N'*-bis(ferrocenylmethyl)imidazolinium salts. *Inorganica Chimica Acta*. 2014, 423, 435–442,
- [48] Sarhan, A., A., O., Ibrahim, M., S., Kemal, M., M., Mitobe, K., Synthesis, cyclic voltammetry, and UV–Vis studies of ferrocene-dithiafulvalenes as anticipated electron-donor materials. *Monatsh Chem*. (2009), 140:315–323
- [49] Benito, A., Cano, J., Marthez-Manez, R., Soto, J., Pay, J., Lloret, F., Julve, M., Faus, J., Marcos, M., D., Ferrocene-Containing Chelating Ligands. 1. Solution Study, Synthesis, Crystal Structure, and Electronic Properties of Bis(*N,N'* Ethylenebis(ferrocenylmethy1)amine)Jcopper(1 1) Nitrate. *Inorg. Chem*. 1993, 32, 1197-1203.
- [50] Petrovski, Z., Braga, S., S., Rodrigues, S., S., Pereira, C., C., L., Gonçalves, I., S., Pillinger, M., Freire, C., Romao, C., Synthesis of ferrocenyldiimine metal carbonyl complexes and an investigation of the Mo adduct encapsulated in cyclodextrin. *New J.Chem*. 2005. 29, 347–354.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Korhan Mavili

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Bornova Kolleji, Bornova, 2008

Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, 2019

Yüksek Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilimdalı/ Anorganik Kimya Bölümü, 2022

Mesleki Deneyim

Mey İçki Sanayi ve Ticaret A.Ş.	2014-2016
KT&G TURKEY	2016-2018
EPC Gayrimenkul	2018-2019
Plüton Sportif (Manisa Sportiva)	2019-2020
B/S/H (Siemens)	2021-