

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FLOR SÜBSTİTÜE HİDRAZİNLER TEMELİNDE YENİ
SALİSİLALDİMİNLER VE ONLARIN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ANTİKANSER
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet Mahsum YILMAZ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2015**

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FLOR SÜBSTİTÜE HİDRAZİNLER TEMELİNDE YENİ
SALİSİLALDİMİNLER VE ONLARIN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ANTİKANSER
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet Mahsum YILMAZ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2015**

Prof. Dr. Veli KASIM danışmanlığında Mehmet Mahsum YILMAZ'ın hazırladığı **Flor Sübstitüe Hidrazinler Temelinde Yeni Salisilaldiminler Ve Onların Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antikanser Etkilerinin İncelenmesi** konulu bu çalışma 29.05.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafında oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman: Prof.Dr. Veli KASIM

.....

Üye: Prof.Dr. Ahmet KILIÇ

.....

Üye: Prof.Dr. Mükerrerem KURTOĞLU

.....

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına göre düzenlediğini onaylarım.

Prof. Dr. Sinan UYANIK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No:13037

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazları	1
1.1.1. Schiff Bazlarının Sentezi	4
1.1.2. Schiff Bazların Metal Kompleksleri	8
1.1.3. Schiff Bazlarında Tautomeri	8
1.1.4. Bazı Schiff Bazlarının Katyonik Kompleksleri	9
1.1.5. Bazı Schiff Bazlarının Köprü Kompleksleri	10
1.1.6. Bazı Schiff Bazlarının Dimerik Kompleksleri	10
1.1.7. Salen Bileşikleri	11
1.1.8. Ligant	11
1.1.9. Şiral (Salen) Metal Kompleksler	12
1.2. Hidrazinler	12
1.2.1. Hidrazin türevlerinden hareketle yapılan sentezler	20
1.2.2. Hidrazin Boranın Katalitik Metanolizi ile Hidrojen Eldesi	26
1.2.3. Hidrazin Boranın Hidroklorik Asit ile Hidrolizi ve Hidrojen Eldesi	27
1.2.4. Kanser Tedavisinde Hidrazin Sülfat kullanılması	27
1.2.5. Mannich Bazları ve Biyolojik Etkileri	29
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	34
3. MATERYAL ve YÖNTEM	41
3.1. Materyal	41
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler	41
3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler	41
3.1.3. Kullanılan Cihazlar	41
3.2. Yöntem	42
3.2.1. LxH ligantların sentezi	42
3.2.2. Metal Kompleks Sentezleri (CuLx ve PdLx)	44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	54
4.1. Erime Noktası, Renk, Verim Bulgularının Değerlendirilmesi	54
4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi	56
4.3. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	57
4.4. UV-Vis. Spektrum bulguların değerlendirmesi	60

4.5. ¹ H-NMR. Spektrum bulguların değerlendirmesi	62
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	65
5.1. Sonuçlar	65
5.2. Öneriler	66
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	71
EKLER	72

ÖZET

Yüksek Lisans tezi

FLOR SÜBSTİTÜE HİDRAZİNLER TEMELİNDE YENİ SALİSİLALDİMİNLER VE ONLARIN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ANTİKANSER ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet Mahsum YILMAZ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Veli KASIM
Yıl: 2015, sayfa: 95

Bu çalışmada yapılan salisialdehit, 3-metoksisalisialdehit ve 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit florohidrazinler (4-florofenilhidrazin, 2,4-diflorofenilhidrazin, 2,5-diflorofenilhidrazin) temelinde yeni florohidrazin salisilaldiminler sentezlendi. Elde edilen bu ligantların Cu(II) ve Pd(II) metalleri ile kompleksleşme özellikleri incelendi. 4-florofenilhidrazinsalisilaldimin (L_3H), 2,5-diflorofenilhidrazin-3,5-di-tert-butilsalisilaldimin (L_7H), 2,4-diflorofenilhidrazin-3,5-di-tert-butilsalisilaldimin (L_8H) ve 4-florofenilhidrazin-3,5-di-tert-butilsalisilaldimin (L_9H) ligantlarının Cu(II) ve Pd(II) metalleri ile kompleks oluşturmadığı. Fakat diğer L_1H , L_2H , L_4H , L_5H ve L_6H ligantların adı geçen metallerle kompleks bileşikler oluşturduğu tespit edildi. Sentezlenen ligant ve komplekslerin yapıları elementel analiz, UV-Vis, FT-IR ve 1H NMR spektroskopileri ve manyetometrik tekniklerle aydınlatıldı.

ANAHTAR KELİMELER: Hidrazin, Hidrazin schiff bazları, Cu(II) kompleksleri, Pd(II) kompleksleri.

ABSTRACT

Msc Thesis

NEW SALICYLALDİMINES ON THE BASIS OF FLUORINE SUBSTITUTED HYDRAZİNES AND THE SYNTHESIS OF SOME OF THEIR METAL COMPLEXES, CHARACTERİZATION AND ANTİCANCER İNVESTİGATING THE EFFECTS

Mehmet Mahsum YILMAZ

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Veli KASIM

Year: 2015, Page: 95

In this work, on the basis of salicylaldehyde, 3-methoxy-salicylaldehyde and 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde fluorophenylhydrazines (4-fluorophenylhydrazine, 2,4-difluorophenylhydrazine and 2,5-difluorophenylhydrazine) new fluorophenylhydrazine salicylaldehyde have been synthesized. The complexation properties of these obtained ligands with Cu(II) and Pd(II) metals have been investigated. However, L₃H, L₇H, L₈H and L₉H ligands no complexed Cu(II) and Pd(II) metals. On the other hand, the L₁H, L₂H, L₄H, L₅H ve L₆H ligands are formed the complex compounds with the above mentioned metals. The structure of the synthesized compounds has been determined by UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR spectroscopy and elemental analysis techniques.

KEYWORDS: Hydrazine, Hydrazine Schiff bases, Cu (II) complexes, Pd (II) complexes.

TEŐEKKÖR

Bu yüksek lisans tezinde konumu seçen engin bilgi ve tecrübeleri ile tüm çalışmalarına büyük bir özveri ile ışık tutan kıymetli hocam Prof.Dr. Veli KASIM'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Schiff bazlarının sentezi	5
Şekil 1.2. Schiff bazı oluşumu	5
Şekil 1.3. Schiff bazı oluşumu	6
Şekil 1.4. Schiff bazı oluşumu	6
Şekil 1.5. Schiff bazı oluşum reaksiyonu	7
Şekil 1.6. Schiff bazların keto-enol dengesi	8
Şekil 1.7. Naftalin türevi Schiff bazlarında tautomeri dengeleri	9
Şekil 1.8. Cr(Salen)(H ₂ O) ₂ ⁺ kompleksi.....	9
Şekil 1.9. Dört dişli Salen köprülü kompleksi.....	10
Şekil 1.10. [Co(Salen)] kompleksinin dimerik yapısı	10
Şekil 1.11. Şıral Salen Metal Kompleksi	12
Şekil 1.12. Hidrazin hidratın molekül yapısı.....	17
Şekil 1.13. 1,1-asetil pirozinleri bileşiğin sentezi.....	21
Şekil 1.14. 1-aril-3-amino-2-pirozolin bileşiğin sentezi.....	21
Şekil 1.15. 3,5-difenil pirozil bileşiğin sentezi.....	22
Şekil 1.16. 2-(4-metoksifenil)-3,4,6-trifenil-2 <i>H</i> -pirazol[3,4- <i>d</i>]piridazin-7(6 <i>H</i>)-on bileşiğin sentezi... ..	22
Şekil 1.17. 2-(4-metoksifenil)-6-(2-nitrofenil)-3,4-difenil-2 <i>H</i> -pirazol[3,4- <i>d</i>] piridazin-7(6 <i>H</i>)-on	22
Şekil 1.18. 2-(4-metoksifenil)-3,4-difenil-2 <i>H</i> -pirazol[3,4- <i>d</i>]piridazin-7(6 <i>H</i>)-on bileşiğin sentezi	23
Şekil 1.19. 4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-1-fenil-1,2-dihidro-3 <i>H</i> -	23
Şekil.1.20. 4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-1-(4-metilfenil)-1,2-dihidro-3 <i>H</i> -pirazol-3-on ...	24
Şekil 1.21. 4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-1-(4-metoksifenil)-1,2-dihidro-3 <i>H</i> -pirazol 3-on	24
Şekil 1.22. Amid etoksi karbonil hidrazonlar hidrazin ile reaksiyonu	25
Şekil 1.23. 3,5-Dialkil-1,2,4-Triazol	25
Şekil 1.24. 1,2,4-Triazol bileşiğin sentezi	25
Şekil 1.25. Hidrazid Schiff bazı	26
Şekil 1.26. N,N'-Bis[3-dimetilamino-1-(fenil)propiliden]hidrazin dihidroklorür	32
Şekil 1.27. N,N'-Bis[1-fenil-3-(morfolin-4'-il)propiliden]hidrazin dihidroklorür	32
Şekil 1.28. N,N'-Bis[1-fenil-3-(piperidin-1'-il)propiliden]hidrazin dihidroklorür	32
Şekil 1.29. N,N'-Bis[1-fenil-3-(pirolidin-1'-il)propiliden]hidrazin dihidroklorür	33
Şekil 2.1. 4,4-azopirazol bileşiğin sentezi	34
Şekil 2.2. 4-amino- 3,5-dimetilpirazol bileşiğin sentezi.....	34
Şekil 2.3. 4-amino-1-fenil-3,5-dimetilpirazol bileşiğin sentezi.....	35
Şekil 2.4. 5-dimetilpirazollerin bileşiğin sentezi	35
Şekil 2.5. 1-fenil-2-pirazolin bileşiğin sentezi.	36
Şekil 2.6. 6,6'-bis(metilhidrazin)-2,2'-bipiridin sentez reaksiyonu.....	36
Şekil 2.7. 6,6'-Bis(2-Difenilfosfinbenzaldehit-N-Metilhidrazin)-2,2'-Bipiridin.....	37
Şekil 2.8. Metoksifenilpirazol türevlerin sentezi	37
Şekil 2.9. 6,6'-Bis(2-Difenilfosfinbenzaldehit-Hidrazin)-2,2'-Bipiridin Sentezi	38
Şekil 2.10. 6,6'-Bis(2-Difenilfosfinbenzaldehit-N-Metilhidrazin)-2,2' Bipiridin'in Ag Kompleksi	38
Şekil 2.11. Fenolik Schiff Bazı ligant sentezi	39
Şekil 2.12. Bakır kompleksi	39
Şekil 3.1. L ₁ H ligandın sentezi	42
Şekil 3.2. L ₂ H ligandın sentezi	43
Şekil 3.3. L ₃ H ligandın sentezi	43
Şekil 3.4. L ₄ H ligandın sentezi	44
Şekil 3.5. L ₅ H ligandın sentezi	45
Şekil 3.6. L ₆ H ligandın sentezi	45
Şekil 3.7. L ₇ H ligandın sentezi	46
Şekil 3.8. L ₈ H ligandın sentezi	47
Şekil 3.9. L ₉ H ligandın sentezi	47
Şekil 3.10. Cu(L ₁) ₂ kompleksinin sentezi	48
Şekil 3.11. Cu(L ₂) ₂ kompleksinin sentezi	49
Şekil 3.12. Cu(L ₄) ₂ kompleksinin sentezi	49
Şekil 3.13. Cu(L ₅) ₂ kompleksinin sentezi	50

Şekil 3.14. Cu(L ₆) ₂ kompleksinin sentezi	50
Şekil 3.15. Pd(L ₁) ₂ kompleksinin sentezi	51
Şekil 3.16. Pd(L ₂) ₂ kompleksinin sentezi	51
Şekil 3.17. Pd(L ₄) ₂ kompleksinin sentezi	52
Şekil 3.18. Pd(L ₅) ₂ kompleksinin sentezi.....	52
Şekil 3.19. Pd(L ₆) ₂ kompleksinin sentezi.....	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri	55
Çizelge 4.2. Elementel analiz sonuçları	56
Çizelge 4.3. Ligandların IR bandları(cm^{-1}) (KBr)	58
Çizelge 4.4. komplekslerin IR bandları(cm^{-1}) (KBr).....	59
Çizelge 4.5. Ligandların UV-Vis. Spektrum sonuçları	60
Çizelge 4.6. komplekslerin UV-Vis. Spektrum sonuçları	61
Çizelge 4.7. Ligandların ve komplekslerin $^1\text{H-NMR}$ Spektrum sonuçları	64

SİMGELER DİZİNİ

ml	: Mililitre
g	: Gram
°C	: Santigrat derece
Ac	: Asetat
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Alan Spektroskopisi

1.GİRİŞ**1.1. Schiff Bazları**

Schiff bazları bir aldehit yada ketonun primer aminle kondenzasyonu sonucu kolayca oluşmaktadır. Bu ligandların metal kompleksleri standart koşullarda sentezlenebilmektedir. Schiff bazları fonksiyonel gruplarının değişimi ile farklı özellikler gösterdiğinden bu konuda çok çeşitli metallerle kompleksler hazırlanması için günümüzde hala çalışılmaktadır.

Schiff bazları α -diimin grupları içeren bileşiklerdir. Azot atomları üzerindeki ortalananmış elektron çiftleri sayesinde metal ile kompleks oluşturmaktadır. Hemen hemen tüm geçiş metalleri ile kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler daha önceleri metallerin koordinasyon özelliklerinin incelenmesinde kullanılmıştır. Son zamanlarda tıp alanlarında antibakteriyel ve antifungal özellikleri incelenmiştir. Kullanılan metal ve liganda bağlı olarak bu özellikler değişmektedir. Son zamanlarda polimerizasyonda Schiff baz ligandlarının kullanımı ile metal komplekslerinin sentezi daha da önemli hale gelmiştir.

Schiff bazları ilk defa 1859 yılında Alman bilim adamı Schiff tarafından sentezlenmiştir. Amonyak, aldehit ve ketonlara etkiyerek bir katılma-ayırılma tepkimesi verebilen bir nükleofildir. Tepkime asitle katalizlenir. Ürün (C=N) grubu içeren bir bileşiktir ve imin adını alır (Fessenden ve Fessenden, 1990).

NH_3 ile tepkimeden elde edilen iminler dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşir. NH_3 yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı olan süstitüe iminler (Schiff bazları) meydana gelir. R-CH=N-R Azometin bileşiği aromatik aldehitler yada aril aminlerden daha dayanıklı iminleri oluştururlar.

İlk örnekleri Alman kimyacı H. Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazlarının, bilim çevrelerinden gördüğü ilgi ve pratik, hayatımız açısından önemi günden güne artmaktadır. Boyar madde üretimi, kauçuğun vulkanizasyonu, petrol ürünlerinin metalik safsızlıklarının çökmesinin engellenmesi, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), elektronik endüstrisinde kullanılan sıvı kristallerin yapımı gibi çok değişik uygulama alanları bulunan bu maddeler oldukça yoğun araştırma konusudurlar.

Schiff bazlarının ilk defa 1930'larda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılması analitik kimya ve koordinasyon kimyası açısından önemli bir olaydır. Çünkü o güne kadar sadece NH_3 , $\text{H}_2\text{N-NH}_2$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CN^- gibi küçük moleküllü maddeler ligand olarak kullanılmaktaydı (Gündüz, 1987).

Schiff bazlarının koordinasyon bileşiklerinin incelenmesine Pfeiffer'den sonra da devam edilmiştir. Bu maddelerin koordinasyon bileşiklerinin incelenmesi günümüzde üzerinde en çok çalışılan konularından birisidir. Ayrıca son yıllarda Schiff bazlarının indirgenmesiyle elde edilen karışık aminlerin koordinasyon bileşikleri de hazırlanmakta ve bu bileşiklerin analitik amaçlarla kullanılıp kullanılmayacakları araştırılmaktadır.

Schiff bazlarının ligand olarak kullanılması Alfred Werner'in çalışmalarından sonra koordinasyon kimyasında en önemli olay sayılmaktadır. Bu tarihten sonra koordinasyon kimyasını geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalarda elde edilen komplekslerden bir çoğu analitik amaçlarla kullanılmaya başlanmış ve bazı metal kationları kalitatif ve kantitatif olarak bu tip ligandlarla tayin edilmişlerdir. Onun için koordinasyon kimyası çalışmalarıyla analitik ve inorganik kimya çalışmaları çoğu kez iç içedir ve birbirlerinden kesin olarak ayrılmaları mümkün değildir.

Schiff bazları iyi bir azot donor ligandı ($-\text{C}=\text{N}-$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha

çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gerekir, bu grup tercihen hidroksil grubudur veya piridin halkasıdır. Schiff bazları $R-CH=N-R$ genel formülleriyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R' alkil veya alkil süstituentleridir.

Şimdiye kadar yapılan çalışmalardan ve yayınlardan yola çıkarak birçok sebeplerden dolayı Schiff bazlarıyla ilgili yapılan çalışmalar ve sonucunda yayınlanan makaleler artmaktadır. Schiff bazlarıyla bu kadar çalışılmasının nedenlerini birkaç madde altında toplanabilir (Vigato et al., 2004).

a) Schiff bazları uygun aldehit veya ketonun primer aminle kondenzasyonu ile çok kolay elde edilebilir. Çoklu kondenzasyon proseslerinde kompleksin düzlemsel ya da üç boyutlu bileşikler bir basamakta elde edilebilir.

b) Genellikle ilave olarak donör grupları (O, S, P, vb) içerebilir ve bu yapılar biyolojik sistemlerin aydınlatılması ve metal iyon kompleksleri için uygun yapılardır.

c) Alternatif olarak Schiff bazları template etkiyle elde edilebilir. Bu yöntem istenen kompleksleri doğrudan doğruya verir. Bununla beraber, bu kompleksler farklı metal tuzlarıyla reaksiyona girdiği zaman metallerin yer değiştirmesi reaksiyonlarına uğrayabilir. Bu sentetik yöntem, başka türlü yöntemlerle erişilmeyen kompleksleri verir. Bu yöntem yeterli saflıkta ve yüksek yüzdede istenilen kompleksleri verirler.

ç) Schiff bazları aldehit yada ketonun ve amin gruplarının alifatik yada aromatik zincirlere uygun grupların eklenmesiyle işlevsel hale gelebilir.

d) Daha esnek ve hidrolize daha az duyarlı poliimin türevleri, uygun indirgenlerle muamele edildiğinde indirgenerek kompleksin bozulmasına yol

açabilir. Bunlar uygun sentez yöntemleriyle indirgenirse NH grupları içeren bileşikler oluşur ve daha fazla işlevsel hale gelebilir.

e) Bazı Schiff bazlarında olağandışı kompleksleşme görülebilir, örneğin sarmal yapılar, uygun dönor yada uygun zincirler içeren imin türevleriyle elde edilebilir.

f) Silika gibi uygun bir desteğe bağlanabilir. Böylece değişik katalizör ve değişik yüzey elde edilmiş olur.

g) Spesifik metal iyonları için taç eter, tiyoeter, poliaza türevleri vb. ligandlarla birlikte bulunduğu çok iyi liganlardır. Böylece tek liganda (Schiff bazı ve taç eter parçası) farklı koordinasyon birleşmesi ve farklı metal iyonları tanıma proseslerini yada çeşitli seçicilik kabiliyetiyle ilginç sistemlere yol açar.

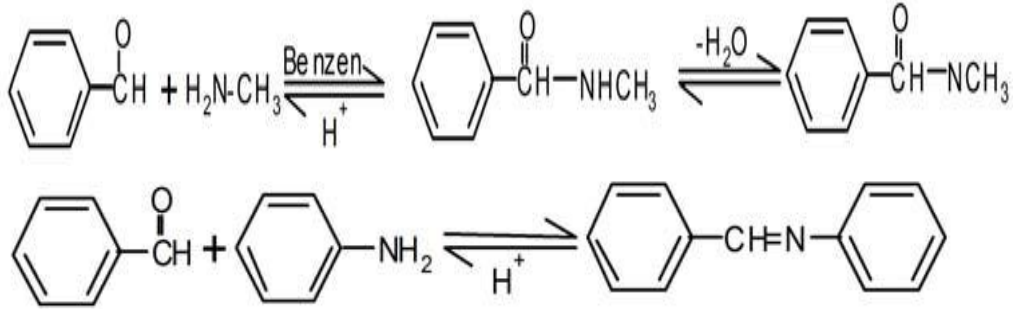
Schiff bazları yada iminler, $R_2C=NR-$, primer aminlerle aldehit yada ketonların kondenzasyon ürünleridir ve bunlar metal komplekslerinin hazırlanmasında kapsamlı olarak kullanımlarını sağlar. Böyle ligandlar iki yönlü optik verileri depolamak için organik malzemeler gibi potansiyel uygulamalarıyla beraber ilginç foto-fiziksel özelliklere sahiptir (Rix et al., 2005).

İmin bağı, çok yönlü fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir ve iminler biyolojik katalizde önemli rol oynarlar. $C=N$ bağı kararsız, tekrar biçimlenebilir ve hidrolizlenebilir. $C=N$ gerilme frekansındaki yükselme genellikle Lewis asitleri reaksiyonuyla yada iminlerin protonlanmasıyla olur (Wang, 1997).

1.1.1. Schiff Bazlarının Sentezi

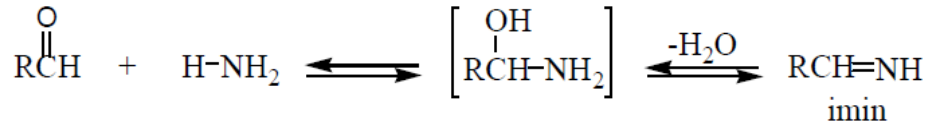
Schiff bazları primer amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılarak su ayrılması sonucu elde edilebilir. Örneğin

aminotioller , o-aminofenoller, a-amino asitler ve amino alkollere asetilaseton veya salisilaldehit ve benzerlerinin katılması ile elde edilebilir.



Şekil 1.1. Schiff bazlarının sentezi

Amonyak, aldehit ve ketonlara etkiyerek bir katılma-ayrılma tepkimesi verebilen bir nükleofildir. Tepkime asitle katalizlenir. Ürün, C=N grubu içeren bir bileşik olan imindir.

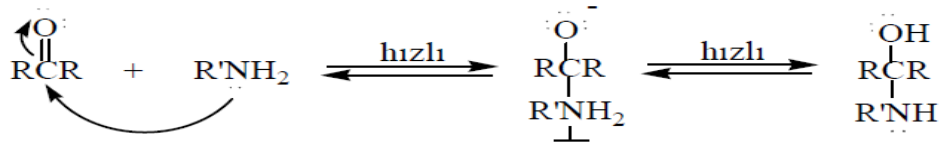


Şekil 1.2. Schiff bazı oluşumu

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşumunun mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinol amin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinol amin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur. Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir.

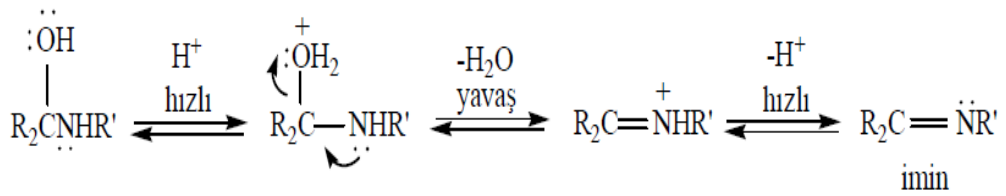
Ancak amonyak yerine birincil aminler kullanıldığında, daha dayanıklı olan süstitüe iminler (Schiff bazı) meydana gelir. Aromatik aldehitler (benzaldehit gibi) ya da aril aminler (anilin gibi) daha dayanıklı iminleri oluştururlar, fakat diğer aldehit, keton ve birincil aminler de kullanılabilirler. İmin oluşumunun mekanizması, iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır.

Basamak 1. katılma:



Şekil 1.3. Schiff bazı oluşumu

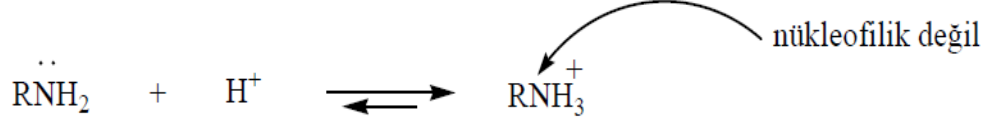
2. basamakta ise, protonlanmış olan OH grubu su olarak ayrılır.



Şekil 1.4. Schiff bazı oluşumu

İmin oluşumu pH'a bağımlı bir tepkimedir. İlk basamak, protonlanmamış serbest aminin karbonil grubuna katılmasıdır. Şayet çözelti çok asidik olursa, amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir.

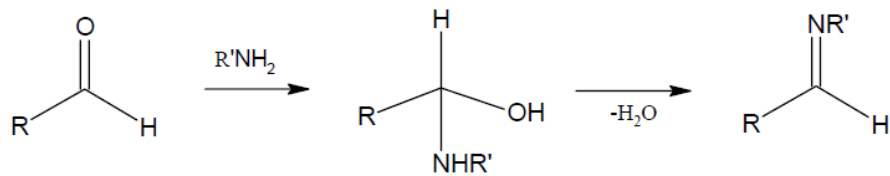
Asit içinde:



Tepkimedeki ikinci basamak, protonlanmış OH grubunun su olarak ayrılmasıdır. İlk basamağın (amin katılması) aksine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını arttırır. (OH kuvvetli bir baz ve zor ayrılabilen bir grup iken, -OH₂ zayıf baz ve iyi ayrılabilir grup olup, H₂O şeklinde kolayca ayrılabilir.)

Asitliğin yüksek olması, 2. basamağın daha hızlı, fakat 1. basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla, 1. basamak daha hızlı, 2. basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki pH'tır (pH=3-4 dolayı). Uygun pH'ta tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'ta aminin bir kısmı protonlanmış, ancak nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin de bulunmaktadır. Bu pH'ta yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için de istenen asit vardır. (Fessenden ve ark. 2001)

Schiff bazları, karbonil bileşiği ve aminlerden nötral ortamda, genellikle alkollü çözelti içerisinde meydana gelirler. Aromatik karbonil bileşikleri, alifatik karbonil bileşiklerinden daha kolay kondensasyon vererek Schiff bazlarını oluştururlar. Aşağıdaki gibi genel olarak gösterilen kondensasyon sonucu meydana gelen karbon-azot çifte bağına (C=N) azometin veya imin bağı adı verilir. (Schiff, 1869).



Şekil 1.5. Schiff bazı oluşum reaksiyonu

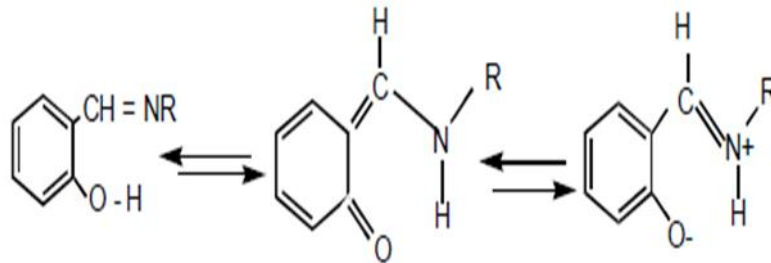
1.1.2. Schiff Bazların Metal Kompleksleri

Ligand olarak Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri, koordinasyon kimyasının gelişmesinde önemli rol oynamıştır. Aromatik Schiff bazları yapılarında orto konumunda –OH, NH₂ ve SH gibi fonksiyonel grupların bulunması ile iyi bir ligand gibi davranırlar. Schiff bazlarının metal kompleksleri bu güne kadar çok fazla miktarda sentezlenmiş ve halen de sentezlenmektedir. Schiff bazları mononükleer binükleer yapıdaki komplekslerdir.

Metal şelatlaşması, biyolojik proseslerde değişik metal iyonlarının bir çokligand ile koordine edilebilmesinden dolayı çok önemlidir. Geçiş metal iyonları ile substitüe ve ansüstitüe o-aminofenol ve 5-süstitüe salisilaldehitten türetilen Schiffbazları incelendiğinde, Cu(II) komplekslerinin yapısının dimer olduğu görülür (Coord. Chem. Rev, 1992).

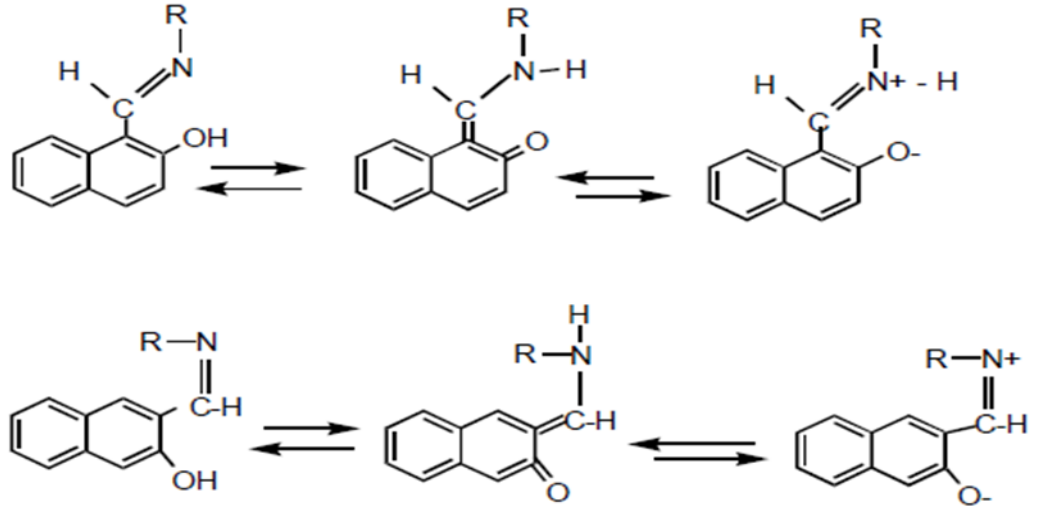
1.1.3. Schiff Bazlarında Tautomeri

Schiff bazları genellikle çözelti içerisinde enol-imin tautomerisi yaparlar, ve bu moleküller, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yaparak tautomer dengeleri gösterirler. Schiff bazı komplekslerinin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde enol imin ve keto-enol dengelerinin olduğu doğrulanmıştır.



Şekil 1.6. Schiff bazların keto-enol dengesi

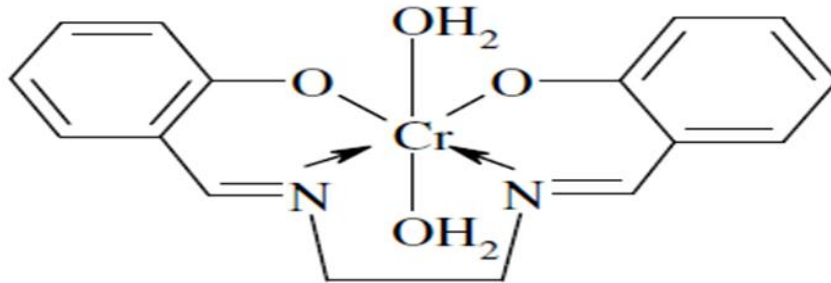
3-Hidroksi-2-naftaldiiiminler enol-imin formunda tautomeri gösterirken, 2-hidroksi-1-naftaldiaminler keto-amin tautomerisini baskın bir şekilde gösterirler (Coord. Chem. Rev, 1992).



Şekil 1.7. Naftalin türevi Schiff bazlarında tautomeri dengeleri

1.1.4. Bazı Schiff Bazlarının Katyonik Kompleksleri

Bu tip komplekslere en iyi örneklerden birisi $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kompleksini verebiliriz

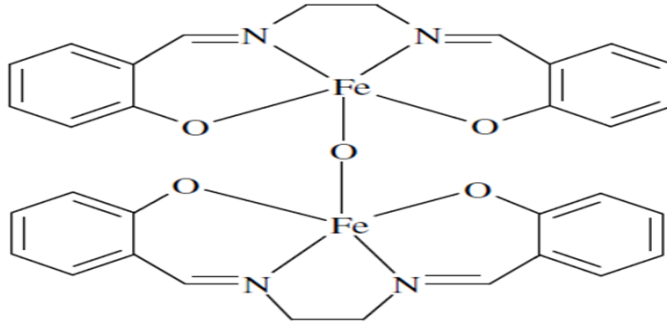


Şekil 1.8. $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kompleksi

$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kompleksindeki su molekülleri hafifçe oktahedral geometriyi bozmaktadır. Bu durum kristalografik verilerden tespit edilmiştir.

1.1.5. Bazı Schiff Bazlarının Köprü Kompleksleri

$[\text{Fe}(\text{Salen})]_2\text{O}$ bu komplekste oksijen atomuyla köprü oluşturulmuştur (Kopel ve ark. 1998).

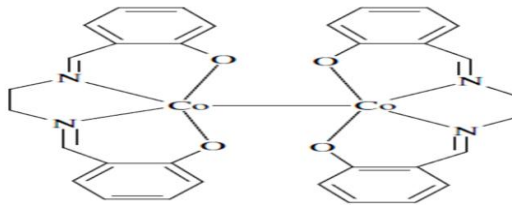


Şekil 1.9. Dört dişli Salen köprülü kompleksi

Burada kare çiftpiramit yapıda bozulma meydana gelmiştir (Beşli koordinasyon).

1.1.6. Bazı Schiff Bazlarının Dimerik Kompleksleri

$[\text{Co}(\text{Salen})]$ monomerik yapıdan ziyade dimerik yapıyı tercih ettiği gözlenmiştir (Tümer ve ark. 1999).



Şekil 1.10. $[\text{Co}(\text{Salen})]$ kompleksinin dimerik yapısı

1.1.7. Salen Bileşikleri

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan, azometin (-CH=N) grubu içeren ve genel olarak R-CH=NR formülü ile gösterilen bileşiklere Schiff bazı denir. Bu bileşikler, adını bu bileşikleri ilk defa 1864 yılında sentezleyen Schiff'den almıştır. Schiff bazları aminotiyoller, o-amino fenoller, α -amino asitler, amino alkollere asetil aseton veya salisilaldehit katılmasıyla türetilir. Komşu dimamin içeren bileşiklerle aldehitlerin tepkimesiyle oluşan yapılara da özel olarak salen bileşikleri denir.

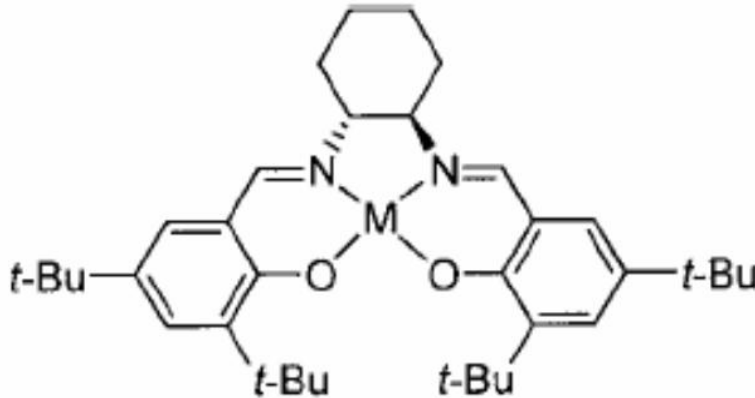
1.1.8. Ligant

Merkez atomuna bağlı olan nötr molekül veya anyonlara ligand denir. Ligandlara örnek olarak NH₃, H₂O ve CO gibi nötr moleküller Cl⁻, OH⁻ ve CN⁻ gibi anyonlar verilebilir. Merkez atomuna bağlı olarak kararlılığını sürdüren artı yüklü ligand yoktur. Ligand moleküllerinde merkez atomuna bağlanan atoma donör atom denir. Ligandlarda bir veya daha çok sayıda donör atom bulunabilir. Tek donör atomlu ligandlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından böyle ligandlara tek dişli ligand denir. Bazı ligandlarda iki veya daha çok sayıda donör atom bulunur. Böyle ligandlara iki dişli, üç dişli, çok dişli ligand denir. İki veya çok dişli ligandlara şelat adı verilir.

Schiff bazları karbonil bileşiklerinin, özellikle aldehit ve ketonların primer amin ile kondensasyona girmesi ile elde edilirler. Bu bazlar, eğer karbonil bileşikleri ve aminler veya her ikisi de aktif fonksiyonel gruplar içerirse etkin bir şelat grubu oluştururlar. Şelatların kompleks hazırlamada oldukça önemli yerleri vardır. Schiff bazları ile yapılan çalışmalar 1869 yıllarından beri süregelmektedir.

1.1.9. Şiral (Salen) Metal Kompleksler

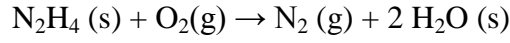
Son on yıl içerisinde şiral (salen) metal komplekslerinin asimetrik reaksiyonları katalizleyerek yüksek verimliliğe sahip ürünler elde edildi. Salen ligandlar, asimetrik katalizörlerle kolaylıkla etkileşebilecek yapılar arasındadır. Salen ligandların yapıları buna hem sterik hem de elektronik olarak uyum sağlar. Farklı metaller tarafından katalizlenmiş herhangi bir şiral (salen) ligandı partikülünün asimetrik dönüşümü son derece iyi bir etki gösterir. Şiral (salen) ligandların yüksek enantiomer seçiciliği, geniş yüzeyi ve katalitik dönüştürmenin sentetik faydası, asimetrik salen kimyasının ticari olarak gelişmesinde de doğrudan etkili oldu. Substratların geniş yüzeyi ve reaksiyonların geniş bir yüzeyde meydana gelmesi atom ağırlığı küçük ligandların keşfiyle hem laboratuvar hem de endüstriyel açıdan gelişmesini sağladı.



Şekil 1.11. Şiral Salen Metal Kompleksi

1.2. Hidrazinler

Hidrazin (N_2H_4) amonyaktaki bir hidrojen yerine NH_2 (amino) grubunun geçmesi sonucunda oluşur. Hidrazindeki her bir N atomunu yükseltgenme basamağı değerlik -2'dir. Hidrazin bifonksiyonel bir bazdır. Susuz N_2H_4 dumanlar oluşturan renksiz bir sıvıdır. Kaynama noktası $114\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Havada ısı vererek yanar.

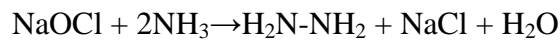


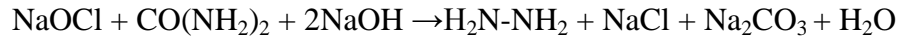
Bazık sulu çözeltilerinde kuvvetli bir indirgendir. Kendisi yükseltgenerek azotu oluşturur. Amonyak çözeltilisinin sodyum hipoklorit ile etkileşmesinden elde edilir. Kauçuk ve plastik ürünlerin, patlayıcı maddeler ve mantar öldürücü ilaçların yapımında kullanılır.



Hidrojen azot bileşikleri grubundan ve renksiz bir sıvı özellikleri 1887'de T.Curtius tarafından elde edilen Hidrazin N_2H_4 formülüne sahip olup 1,8 ile 2°C arasında katılaştıran bir maddedir. Yoğunluğu 1,101 g/cm³tür. 114°C'de kaynar. Susuz hidrazin su metil ve etil alkol ile her oranda karışır. Su ile % 68,5 hidrazin ihtiva eden ve 120,5°C'de kaynayan azeotropik karışım meydana getirir. sulu ve susuz hidrazinin depolanmasında dikkatli olmalıdır. Çünkü nem çekici olup, çektiği atmosfer nemi, içerisinde bulunan karbondioksit ve oksijen ile reaksiyon verir. Hidrazinin buhar ve çözeltilisi zehirlidir. Hidrazin buharı ile hava karışımı tutuşucu özelliğe sahiptir. Hidrazinin sulu çözeltilisi amonyaktan daha zayıf bazık özelliindedir. Asitlerle tuzları verir.

Hidrazin kuvvetli indirgeme vasıtasıdır. Bu yüzden gümüş aynası yapımında, cam ve plastikler üzerinde metal filmleri meydana getirmekte, kaynayan sudaki oksijeni uzaklaştırmakta ve paslanmayı önlemekte kullanılır. İkinci dünya Harbinde hidrazin, su ve metil alkol jet ve roketleri ittirici yakıt olarak kullanıldı. Elde edilişi teknik olarak, sulu amonyak veya ürenin jelatin veya zank mevcudiyetinde pipoklorit ile oksidasyonundan elde edilir. Bu işlem 160° ile 180°C arasında 50 atmosfer basınç altında yapılır. Elde edilen üründe % 2 oranında hidrazin bulunur





Hidrazinin tuzları iki seri halinde meydana gelir. HX bir değerli asit olup hidrazin ile $\text{N}_2\text{H}_4\text{X}$ ve $\text{N}_2\text{H}_4\text{HX}$ şeklinde tuz meydana gelir. En iyi bilinen tuzları tedbirli olarak çözünen sülfat ($\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{SO}_4$), mono ve dihidroklorit ($\text{N}_2\text{H}_4\text{HCl}$ ve $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$) ve mononitrat ($\text{N}_2\text{H}_4\text{HNO}_3$)'tır. Mononitrat tuzu yüksek patlayıcı özelliğe sahiptir. $\text{N}_2\text{H}_4\text{HBr}$, lehim yapmada kullanılır. Hidrazinin bakır bileşiği (N_2H_4) $_2\text{H}_2\text{SO}_4\text{CuSO}_4$ ziraatta mantar öldürücü olarak kullanılır.

Organik hidrazinler: Bir, iki, üç hatta dört hidrojenin yerine sikloalifatik ve aril radikallerin girmesi ile hidrazinin organik türevleri elde edilir. Metil ve dimetil hidrazin, ($\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_3$) ve (CH_3) $_2\text{N}_2\text{H}_2$) amin ve kloraminden, Rasching işleminin biraz değiştirilmesi ile elde edilir. Fenilhidrazin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3$) E.Fischer tarafından elde edilmiştir.

Asit hidrazitler (RCON_2H_3) asit klorürlere veya esterlere hidrazinin etki ettirilmesi ile elde edilebilir. En iyi bilinen asit hidrazit karbonik asidin hidrazin türevleridirler ki bunlar; semikarbazid, karbon hidrazit, biuri ve aminoguanidindir.

Organik hidrazin bileşiklerinin analitik kimyada uygulama alanları vardır. Nikotinik asit hidrazit tüberküloz tedavisinde kullanılır. Ayrıca, özel yakıtlar üretiminde, plastik ve reçinemsiz maddelerde fotoğraf eczalarının yapımında ve köpük Kauçuk imalatında şişirici madde olarak kullanılır.

İzopropil hidrazin (CH_3) $_2\text{CHNHNH}_2$) ve p-tolyhidrazin'de (p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-NHNH}_2$) olduğu gibi, hidrazinler bağlanan grubun adını ve hidrazin ön ekini kullanarak adlandırılır. Hidrazin fonksiyonu için ön ek kullanma zorunluğu olduğu durumlarda hidrazinoasetik asit ($\text{H}_2\text{NNHCH}_2\text{COOH}$)'de olduğu gibi hidrazino ön eki kullanılır. iki veya daha fazla sübstitüent olması durumlarda sübstitüentlerin yerini gösteren semboller kullanılır. Birçok kimyacı N ve N' kullanır. Fakat IUPAC

kuralına göre chemical abstract'larda, bir ve iki rakamları kullanılır. Disubstitüe hidrazinler için (sym) simetrik ön ekini kullanması $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ 'de olduğu gibi yaygındır. Bu bileşik 1,2-dimetilhidrazin, N,N'dimetil hidrazin veya sym-dimetil hidrazin olarak adlandırabilir. N,N-Difenilhidrazin(ph-NHNH-ph) genellikle hidrazobenzen olarak bilinir. N,N,N-trimetilhidrazinyum iyot $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{-NH}_2\text{I}$ örneğinde olduğu gibi, hidrazinden türeyen iyonlar hidrazinyum olarak adlandırılır. Ayrıca bu adlandırma radikal iyonlar ($\text{R}_2\text{N-NR}_2^+$) içinde kullanılmaktadır.-hidrazonyum son eki chemical abstract'larda kullanılır. Ancak -onyum son ekinin kullanımı hidrazon türevleriyle karışmasına sebep olmaktadır.

Basit alkil ve aril hidrazinler sıvıdır ve genellikle hafif amonyak kokusuna sahiptir. Havadan korunduğu takdirde, saklanabilir. Mono alkil hidrazinler aynı molekül ağırlıklı aminler ile karşılaştırıldığında, daha yüksek kaynama noktasına sahip oldukları görülür. Azota bağlı hidrojeni olmayan tetra alkil hidrazinler bile analogları olan daha yüksek sıcaklıklarda kaynar. Örneğin kaynama noktası 73°C olan tetrametil hidrazinin kaynama sıcaklığı tetrametil atanından 15°C daha yüksektir. Hidrojen bağı, monoalkil hidrazinler için kaynama noktasının yükselmesinde en etkili olaydır.

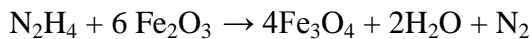
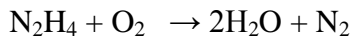
Hidrazinlerin alkillenmesi bazlık kuvvetini azaltır ve tetraalkil hidrazinler en zayıf bazdır. Birçok alkil hidrazinin bazlık kuvveti, amonyum ve anilinin arasındadır. Hidrazinler genellikle ekivalent asit ve tuz oluşturur. Öte yandan, alkil grubu bütilden daha yüksek olan, Tri ve tetra alkil hidrazinler hemen hemen bazik değildir ve kuvvetli mineral asitlerde bile çözünmezler. Aminlerin tersine, hidrazinler kuvvetli nükleofilik karaktere sahiptir ve alkilleme maddeleri ve karbonil bileşikleri ile aminlerden daha kuvvetli reaksiyon verir. Paylaşılmamış elektron çiftine sahip iki atom, komşu olduğu zaman, nükleofilik güçleri artmaktadır. Edward ve Pearson bunun elektron çiftlerinin itmesi sonucu meydana geldiğini önermiştir. Sübstitüsyonlar için geçiş devresinde bu elektron çiftlerinden birisi azalır. Benzer bir olay hidrosil aminlerde de gözlenir.

Hidrazinlerin bazlık kuvvetine süstitüsyon etkisinin tatmin edici henüz tam olarak ortaya konamamıştır. Fakat bazlıkların sterik etkiye bağlı olduğu görülmektedir. Eğer aminlerdeki N-N bağ uzaklığı C-N bağ uzaklığından daha kısa ise, bu etki aminlerden daha büyük olabilir. Sonuç olarak, sym- ve unsym- dimetil hidrazinlerdeki N-N bağ uzunluğu (1.45 Å) N-C bağ uzunluğundan (1.47 Å) daha kısa olduğu bulunmuştur.

Tersiyer hidrazinyum hidroksitler ($R_3NNH_2^+OH$) tersiyer amonyum hidroksitler gibi kuvvetli bazdır. Fakat amin N-imit (R_3N^+-NH) ile eşittir. Benzil grubunun göçü ile R_2N-NHR' ye çevrilme kolaylıkla meydana gelir. İki tane N-alkil-N-metilfenilhidrazinyum bileşiğinin enantiyomerlerine ayrılmıştır. (Smith 1966)

Hidrazinler çok zayıf ama amonyumlardan daha kuvvetli asittir. Tetraaril hidrazinler, heksaaril etanlar benzer şekilde, çözeltilerde serbest radikaller oluşturma eğilimi gösterir. Radikaller renklidir (sarı-yeşil), fakat kristal yapıdaki hidrazinler renksizdir. o- ve p- pozisyonlarında nitro gibi elektron çekici gruplar olduğu zaman, radikallere ayrışma zor meydana gelir ve dimetilamino gibi elektron verici grup olduğu zaman kolay meydana gelir. Alkilhidrazinlerin infrared spektrumları, aminlerinkine benzer şekildedir. (N-H bandları aynı bölgede çıkar.)

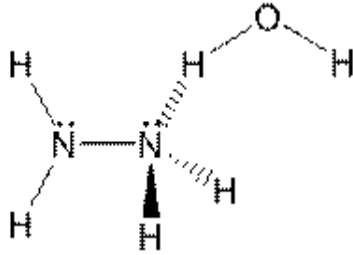
Genel olarak hidrazinler toksit değildir. Fakat fenilhidrazin, dikkatli taşınmalıdır. Çünkü deriye doğru kolaylıkla yerleşir ve kuvvetli zehirlenmeye sebep olur (Smith 1966). Hidrazin çok etkili bir oksijen tutucu kimyasaldır. Fakat kanserojen etkisi nedeniyle kullanılmamaktadır.



Oksijenin hidrazinle indirgenmesinde en büyük özellik, işlem gören suyun tuzluluğunda herhangi bir artış oluşturmamasıdır. Bu büyük avantajdan dolayı yüksek basınçlı kazanlarda hidrazin kullanılır

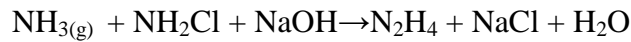
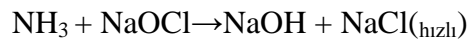
Hidrazin hidrat

Kimyasal formülü H_6N_2O piyasada çamaşır sodası olarak bilenen renksiz, uçucu ve kolayca alevlenebilen bir sıvı olup, alkolde her oranda çözülebilirken suda az çözünür. İyodu, bromu, uçucu yağları, bitkisel yağ ve reçineleri, saf kauçuğu ve bazı bitki alkaloidlerini çözer. Alkolle etkinleştirildiğinde nitroselüloz için iyi bir çözücü meydana getirir. Birçok sektörde kullanabilen yardımcı bir üründür.

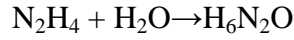


Şekil 1.12. Hidrazin hidratın molekül yapısı

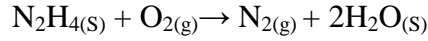
Hidrazin(N_2H_4) amonyaktaki bir hidrojen yerine NH_2 geçmesi sonucunda oluşur. Sulu amonyak veya ürenin bazı bileşenleri(jelatin veya zank) uygun sıcaklık basınç altında pipoklorit ile oksidasyonunda elde edilir. Elde edilen üründe yüzde iki oranında hidrazin bulunur.



Tepkisel olarak elde edilen hidrazin uygun şartlarda su ile etkileşimi ile hidrazin hidrat oluşturabilir.



Azot gazının eldesi ise hidrazinin oksidasyonu ile bu şekilde gerçekleştirilebilir.



Kullanım alanları

Sağlık: Sağlık sektöründe tüberküloz tedavisinde kullanılmaktadır.

Patlayıcı: Hidrazin hidrat buharının hava veya oksijen ile olan karışımı ile patlayıcı olarak kullanılır.

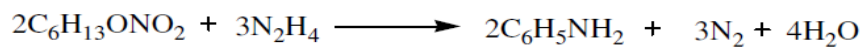
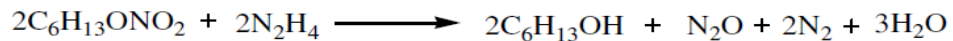
Plastik: Bu sektörde üretim esnasında uygun bileşenlerde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

İlaç: İlaç sektöründe; mantar öldürücü temizleyici ilaçların üretimi esnasında kullanılmaktadır.

Su: Bu sektörde su arıtma kimyasallarında bir bileşen olarak görev almaktadır.

Hidrazin Hidratla indirgenme Hakkında Genel Bilgi

Hidrazin hidrat indirgeyici olarak çeşitli fonksiyonel grupların indirgenmesi için kullanılan bir ajandır. Reaksiyon genellikle bir katalizör varlığında yürütülmektedir. Kuhn, nitrit, nitroz asit esterleri ve nitro bileşiklerinin oda ısısında paladyum veya platin katalizörleri ile kantitatif bir şekilde indirgenmesini saptamış; nitro benzenden %100 verimle anilin, m-kloronitrobenzenden %100 verimle m-kloroanilin, m-dinitrobenzenden %75 verimle m-nitroanilini kazanmıştır.



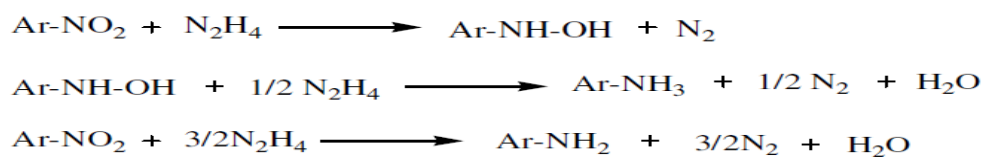
Balcon ve Furst katalizörüz 18 saatte bile reaksiyonun yürümediğini saptayan diğer araştırmacılarıdır. Aromatik nitro gruplarını oda ısısında ya da su banyosunda hidrazin hidrata Raney nikeli katalizörünü ilave ederek amine indirgemeyi %80-90 verimle basarmışlardır.

Pitre ve Lorenzotti, aromatik dinitro bileşiklerini hidrazin ve bir katalizör yardımıyla kısmi olarak indirgemişlerdir; dinitrobenzoik asite hidrazin, raney nikeli ilavesiyle aminonitro benzoik asiti, paladyum-karbon ilavesiyle 2,4-dinitrofenolden 2-nitro-4-aminofenölü ve 2,4-dinitroanilinden 3,4-diaminonitrobenzeni kazanmışlardır.

Zupancic ve Trpin p-nitrofenil asetik asidi sodyum hidroksitli ortamda hidrazin ve raney nikeli ile 40 °C’de 2 saat ısıtılarak p-aminofenil asetik asite; 75-80°C’de ısı uygulayarak nitrotolueni o-aminotoluene, nitrobenzeni aniline, m-nitrobenzoik asiti m-astamidobenzoik asite indirgemişlerdir.

Rondestvedt ve Johnson 1977 yılında 2-kloro-5-metilnitrobenzenden paladyum varlığında hidrazin hidrat sırasında 2-kloro-5-metilaniolini kazanmaya çalıştılar fakat ani birpatlama sonucu bu indirgemeyi gerçekleştiremeyip arilhidroksilaminin stabil kaldığını tespit etmişlerdir.

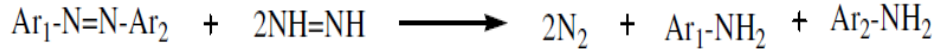
Miyata ve ark. Bir yıl sonra hidrazin hidratla indirgemedede en etkili katalizörlerin demir(III) oksit hidroksit ve demir(III) oksit hidrat olduklarını tespit etmişlerdir. Bu amaçla çeşitli nitro bileşiklerinin indirgenmesini 10°C’de yürüterek izole edilebilen hidroksil aminleri ısıyı 60°C’ye çıkararak 5-9 saat içinde aminleri elde etmiş, reaksiyon mekanizmasını su şekilde özetlemişlerdir.



Yuste ve ark. o-benzil-, N-benzil-, ve klor taşıyan aromatik nitro bileşiklerini metanollü ortamda raney nikeli ve hidrazin hidratla geri çeviren soğutucu altında 10 dakikada amine indirgemiş, Jozsef ve ark ise aromatik nitro bileşiklerinden hidrazin beraberliğinde paladyum veya platin katalizörleri yardımıyla hidroksil amino bileşiklerini elde etmişlerdir. Örneğin 3,4-dikloronitrobenzenden 3,4-diklorohidroksilaminobenzeninin elde edilmesi gibi.

Pietra, maleik asit, krotonik asit, sorbik asit, mukanik asit ve sinnamik asit gibi etilenik bileşikleri sodyum hidroksit, hidrazin hidrat, %5 palladyum-kömürlü ortamda 100°C'de indirgenmiş, stilbenin etanollü ortamda indirgenmesinde az miktardaki amonyağın reaksiyonu hızlandırdığını tespit etmiştir.

Hidrazin hidratla azo grubunun indirgenmesi ile ilgili literatür araştırması sonucunda azo grubunun hidrazin hidratla katalizörsüz ve katalizör beraberliğinde indirgenebildiği saptanmıştır.

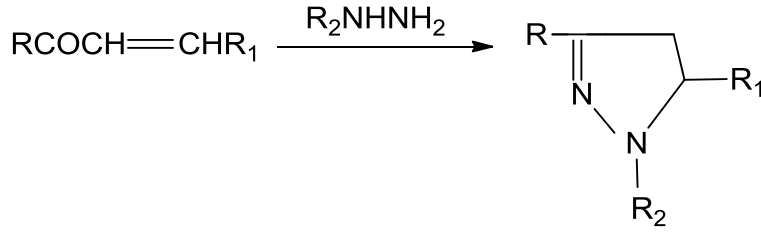


Azo bileşikleri üzerinde özellikle biyoredüksiyon konusunda yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

1.2.1. Hidrazin türevlerinden hareketle yapılan sentezler

Alfa, beta doymamış karbonil türevleri ile yapılan reaksiyonlar

Hidrazin türevlerinin, alfa, beta doymamış karbonil bileşikleri ile değişik koşullarda reaksiyon sonucu pirozolin türevleri kazanılmaktadır. Reaksiyon çeşitli çözücüler içerisinde yapıldığı gibi çözücü kullanmaksızın hidrazin ve karbonil bileşiği karışımın kuru kuru ısıtılmasıyla da gerçekleştirilebilmektedir

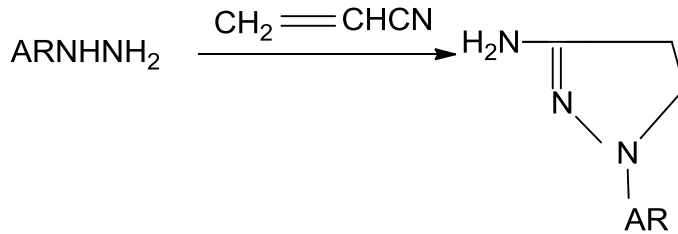


Şekil 1.13. 1,1-asetil pirozinleri bileşiğın sentezi

Thakare ve arkadaşları 1,3 diaril-2-propenon türevlerinin hidrazinle reaksiyonuyla 2-pirozinlileri ve bunların asetik anhidrit-sodyum asetat varlığında reaksiyon sonucu 1-asetil pirozinleri hazırlamışlardır

Alfa, beta doymamış nitrilerle yapılan reaksiyonlar

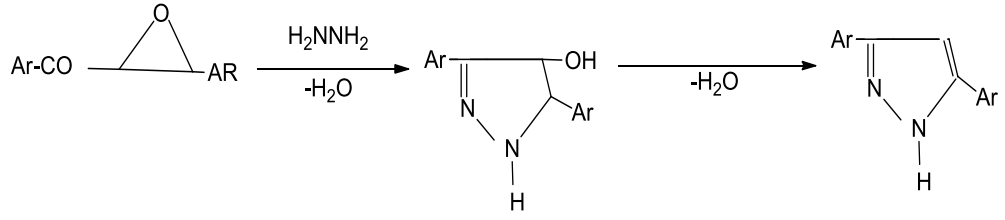
Hidrazin türevlerinin akrilonitrille, sodyum etoksit varlığında, reaksiyon sonucu 1-aril-3-amino-2-pirozolin türevlerini hazırlamak mümkündür.



Şekil 1.14. 1-aril-3-amino-2-pirozolin bileşiğın sentezi

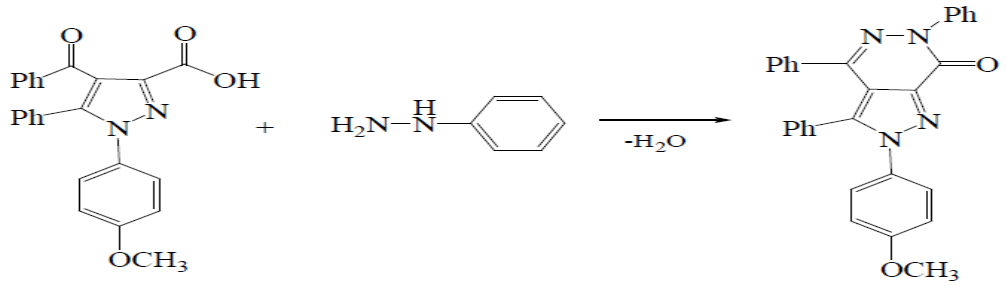
Azidirin ve oksiranlar yapılan reaksiyonlar

Süstitüe oksiran türevleri, hidrazinle 3,5-difenil-4-hidroksi-2-pirazolin türevlerini vermektedir. Oluşan 3,5-difenil-4-hidroksi-2-pirazolin dayanıklı olmayıp sıcakta, asit veya alkali ortamda su kaybederek 3,5-difenil pirozile dönüşmektedir.

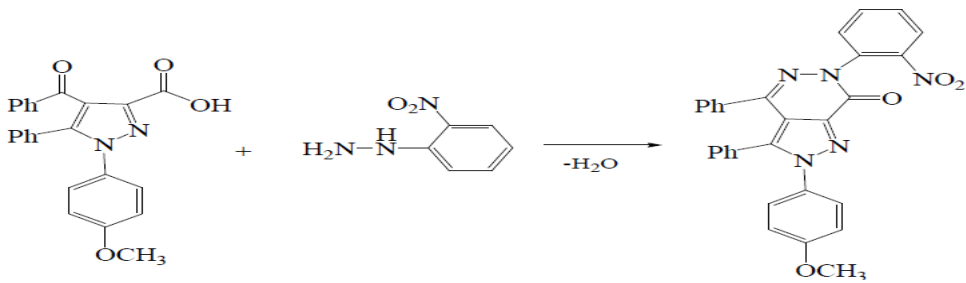


Şekil 1.15. 3,5-difenil pirozil bileşiğin sentezi

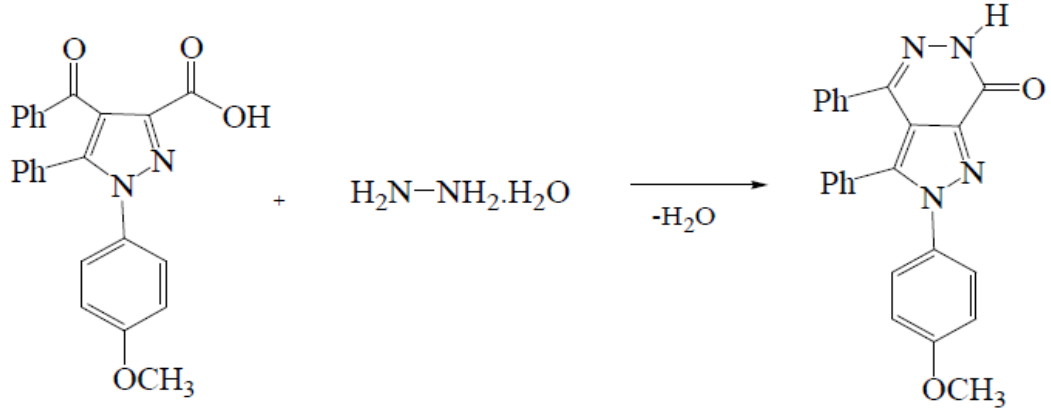
4-benzoil-1-(4-metoksifenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilik Asit'in Fenilhidrazin ile Reaksiyonu (Taşdemir, 2010).

Şekil 1.16. 2-(4-metoksifenil)-3,4,6-trifenil-2*H*-pirazol[3,4-*d*]piridazin-7(6*H*)-on bileşiğin sentezi

4-benzoil-1-(4-metoksifenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilik Asit'in 2-nitrofenil hirazin ile Reaksiyonu (Taşdemir, 2010).

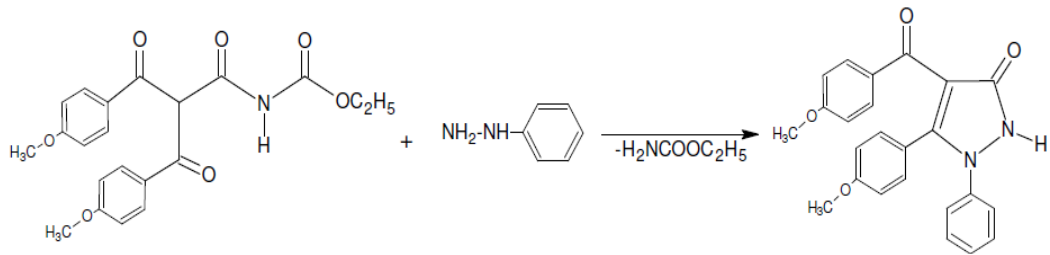
Şekil 1.17. 2-(4-metoksifenil)-6-(2-nitrofenil)-3,4-difenil-2*H*-pirazol[3,4-*d*] piridazin-7(6*H*)-on

4-benzoil-1-(4-metoksifenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilik Asit 'in Hidrazinhidrat ile Reaksiyonu (Taşdemir, 2010).



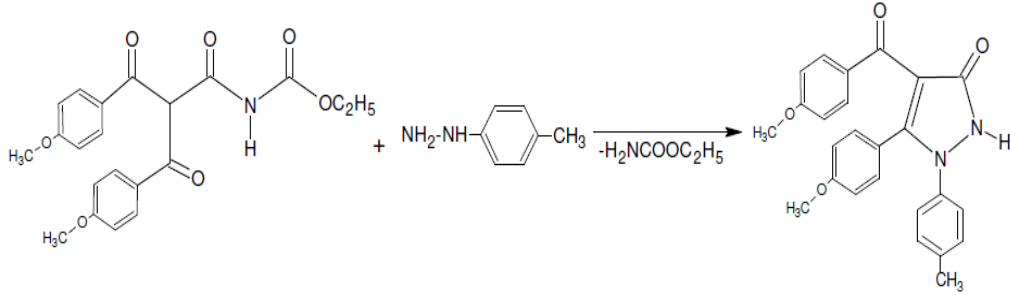
Şekil 1.18. 2-(4-metoksifenil)-3,4-difenil-2*H*-pirazol[3,4-*d*]piridazin-7(6*H*)-on bileşiğın sentezi

Etil-2-(4-metoksibenzoil)-3-(4-metoksifenil)-3-oksopropanoilkarbamat bileşiğın fenil hidrazinle reaksiyonu (Alkan, 2006).



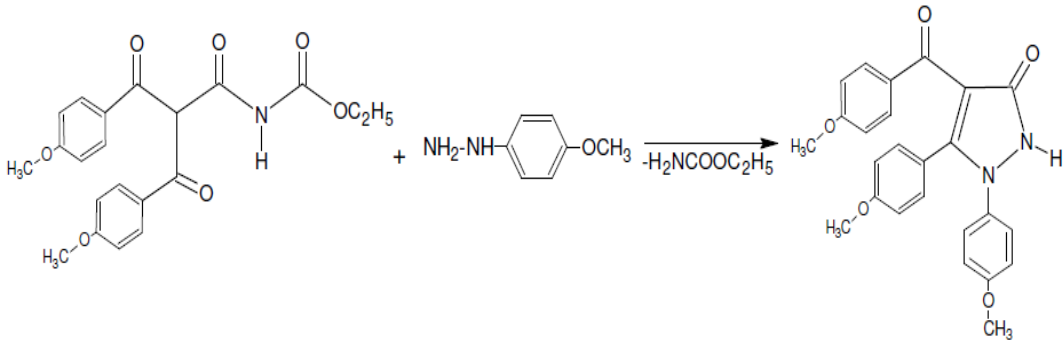
Şekil 1.19. 4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-1-fenil-1,2-dihidro-3*H*-pirazol-3-on

Etil 2-(4-metoksibenzoil)-3-(4-metoksifenil)-3-oksopropanoilkarbamat bileşiğın 4-metilfenilhidrazin ile reaksiyonu (Alkan, 2006).



Şekil.1.20. 4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-1-(4-metilfenil)-1,2-dihidro-3*H*-pirazol-3-on

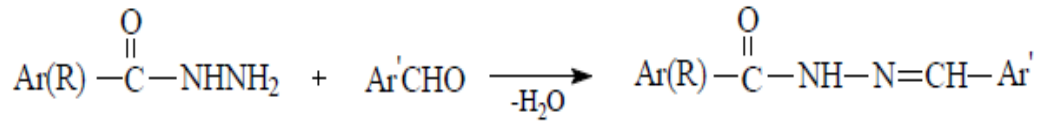
Etil 2-(4-metoksibenzoil)-3-(4-metoksifenil)-3-oksopropanoilkarbamat bileşiğin 4-metoksifenilhidrazin ile reaksiyonu (Alkan, 2006).



Şekil 1.21. 4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-1-(4-metoksifenil)-1,2-dihidro-3*H*-pirazol 3-on

Tipi bileşiklerin sentezi amacıyla yapılan bir diğer çalışmada ise amid etoksi karbonil hidrazonlar hidrazin ile reaksiyona sokulmuştur.

Primer aminlerin özellikle aromatik aldehidlerle oluşturdukları imin tipi Schiff bazlarının organik kimyada çok önemli olduğu bilinmektedir. -NH-NH₂ grubuna sahip hidrazidlerin de çeşitli aromatik ve hetero aromatik aldehitlerle reaksiyonları çok sayıda çalışmada incelenmiştir.

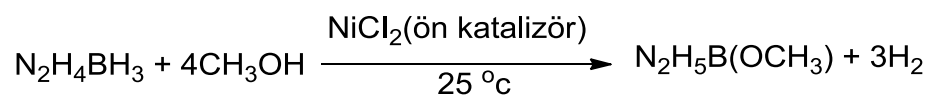


Şekil 1.25. Hidrazid scihff bazı

1.2.2. Hidrazin Boranın Katalitik Metanolizi ile Hidrojen Eldesi

Kimyasal hidrojen depolama, güvenli ve etkili hidrojen depolamada en umut verici yaklaşımlardan biri olarak kabul edilebilir. Birçok malzeme bu kategoriye girmektedir. Özellikle bor hidrürler, boranlar ve türevleri gibi bor bazlı hidrürler, büyük hidrojen yoğunluğu, bağlı kararlılık, güvenli depolanabilme, oda koşullarında katalitik dehidrojenlenme ile kolay H₂ salabilme ve çevre dostu yan ürünlere sahip olma özellikleriyle oldukça dikkat çekmektedirler. Hidrazin boran (HB), (N₂H₄BH₃), kütlece % 15,4 hidrojen içeriğiyle yoğun hidrojen içeren türevlerden biri olup oda sıcaklığında sodyum bor hidrürün dihidrazin sülfatla olan tepkimesinden yüksek saflıkta elde edilebilmektedir.

Bunlar doğrultusunda, öncelikle hidrazin boran sentezlenmiş, ardından hidrazin boranın metal katalizörlüğündeki metanolizi çalışılmıştır. Çalışmada ön katalizör olarak NiCl₂kullanılarak [HB]/[Ni] ≥ 200 olduğu şartlarda 3 mol H₂ çıktığı gözlenmiştir.



Sonuç olarak, hidrazin boranın katalitik metanolizi ile oda şartlarında hızlı ve kontrollü olarak H₂ elde edilebildiği görülmüştür. (Senem ve ark. Kimya kongresi)

1.2.3. Hidrazin Boranın Hidroklorik Asit ile Hidrolizi ve Hidrojen Eldesi

Hidrojen; bolluğu, yüksek enerji yoğunluğu ve çevre dostu olması nedeniyle verimli ve temiz bir enerji kaynağına yönelik artan talebi karşılama en iyi alternatif enerji taşıyıcılarından biri olarak kabul görmektedir. Hidrojenin yaygın uygulama için temel sorunu, üretilmesi ile güvenli ve uygun bir biçimde depolanmasıdır

Bunun sonucunda, hidrojen depolamak için farklı katı malzemeler araştırılmakta olup bunların umut vaat ediyor olduğu düşünülmektedir. Tipik örnekler, metal kompleks hidrürleri, bor nitrürler, karbon malzemeler, inorganik nano yapılar ve metal-organik sistemlerdir. Hidrazin boran (N₂H₄BH₃) ise kütlece % 15,4 hidrojen içeriğiyle 2010'dan bu yana yeni ve umut veren bor bazlı hidrür olarak bu kategoride yer almaktadır. Çalışmada, hidrazin boranın asidik ortamdaki hidrolizi ile hidrojen eldesi gerçekleştirilmiştir. Farklı hidrazin boran ve hidroklorik asit derişimleri kullanılarak farklı sıcaklıklarda denemeler yapılmış ve bu tepkime ile hidrazin borandan oda şartlarında 3 ekuvalente yakın H₂ çıkışı gözlenmiştir.

Sonuç olarak, hidrojen üretimi için hidrazin boranın asidik ortamdaki hidroliz tepkimesinin metal katalizörlüğündeki dehidrojenlenme tepkimelerine bir alternatif olabileceği düşünülmektedir. (Senem ve ark. Kimya kongresi)

1.2.4. Kanser Tedavisinde Hidrazin Sülfat kullanılması

Yapılan araştırmalar sonucunda kanser hastaları genellikle kanserin kendisinden değil kaşeksi adlı bir nedenden ötürü hayatlarını kaybederler. Kaşeksi vücudun doğru şekilde beslenememesinden dolayı hastanın eriyip gitmesi

durumudur. 1968'de Syracuse Kanser Araştırmaları Enstitüsü başkanı Dr. Joseph Gold, kimyasal hidrazin sülfatın kaşeksiyi tersine çevirebileceğini, vücuda hastalıkla savaşmak için ekstra güç verebileceğini keşfetmiştir. Birçok kanser hastası üzerinde yapılan çalışmada akciğer kanseri hastası, mide kanseri hastası, meme kanseri hastası, Hodgkin hastası, melanom hastası ve diğerleri, hastaların %51'inde tümörün durakladığı veya gerilediği, hastaların %46,6'sında belirtilerin iyileşme gösterdiği, örneğin ateşin düştüğü veya daha az solunum sistemi problemlerinin yaşandığı görülmüştür. Metastaz kemik kanseri vakalarında bile ağrının azaldığı ve olumlu sonuçlar gözlenmiştir. Bazı hastalarda gelişme o kadar fark edilir düzeyde olmuştur ki tekrar yürüyebilmeye başlamışlar ve kendi bakımlarını kendileri üstlenebilmiştir. Bir çalışmada bileşik, akciğer kanseri hastalarının beslenme durumlarını ve hayatta kalma oranlarını önemli oranda iyileştirmiştir. Ayrıca meme kanseri ve gırtlak kanseri, Hodgkin hastalığı, desmosarkom ve nöroblastom tedavisinde yardımcı olabilir. Hidrazin sülfat iştahı açar, kişinin iyi olma hissini destekler, kilo kaybedenlerin tekrar kilo almasına yardımcı olur ve tümörlerin küçülmesini destekleyebilir. Etkisinin karaciğerinkaltik asitten glikoz üretme yeteneğine müdahale etmesi sayesinde olduğu düşünülmektedir. Bu sürece glikoneojenez denir. Kanser hücreleri glikoz varlığında artarlar, bu sebeple kanser hızla büyürken vücudun normal hücreleri yıkıma uğrar. Bu yıkıcı süreç devam ederek hastanın eriyip gitmesine sebep olabilir. Glikoneojeneze müdahale ederek hidrazin sülfat kanseri engellerken normal hücrelerin çoğalmasına yardımcı olur, böylece yıkıcı süreci tersine çevirir. Bu madde pahalı olmasa da ve patenti alınamasa da A.B.D. Gıda ve İlaç Daire Başkanlığı kimyasal şirketlerin halka hidrazin sülfat satmasını yasaklamıştır. Hidrazin sülfat toksik olabilecekken, kanser tedavisinde kullanılan formu endüstriyel formlarından oldukça farklıdır ve yüksek miktarda saflaştırılmıştır. Yan etkileri arasında zaman zaman mide bulantısı, baş dönmesi, kaşıntı ve aşırı mutluluk yer alır. Bazı hastalar kol ve bacaklarında uyuşma rapor etmiş olsalar da bu durum B6 vitamininin kullanımıyla çözülmektedir.

1.2.5. Mannich Bazları ve Biyolojik Etkileri

Mannich bazları, genellikle, aldehit, amin ve reaktif hidrojen atomu içeren bir bileşiğin reaksiyona girmesi sonucu oluşur. Bu bileşiklerin sentezinde kullanılan aldehit çoğu zaman formaldehit olduğu gibi farklı aldehitlerin kullanılması da mümkündür. Genel olarak sekonder aminlerle reaksiyonlar verimli yürümekle birlikte amonyak ya da primer aminler de kullanılabilir. Mannich bazlarının farklı biyolojik aktiviteleri olduğu literatürlerde rapor edilmiştir. Bu aktiviteler, sitotoksik antikanser şanaljezik, antienflamatuvar, diüretik, antimikrobiyal Veantikon vulzan gibidir.

Mannich bazlarının, in vivo veya in vitro ortamda deaminasyona uğramak sureti ile α , β -doymamış ketonları verdiği rapor edilmiştir. Mannich bazlarının biyolojik aktiviteleri, özellikle sitotoksik, antikanser aktiviteleri üretilen bu α , β -ketonlara atfedilir. α , β -Doymamış ketonlar antineoplastik aktivitelerini hücrelerde bulunan glutatyon gibi tiyol grubu taşıyan molekülleri alkilemek sureti ile gösterir.

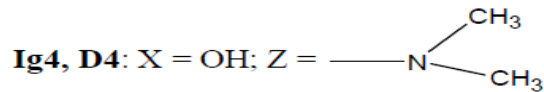
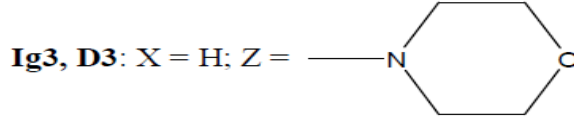
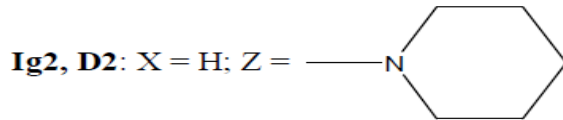
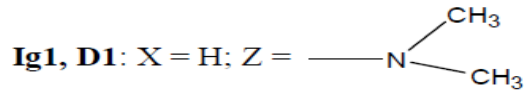
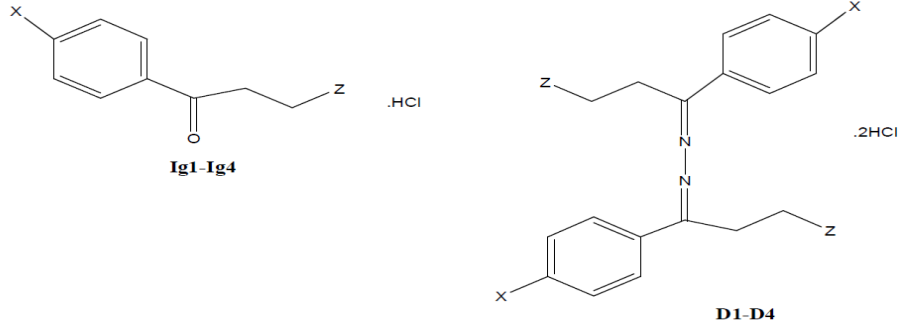
Antikanser aktivitenin ortaya çıkışında Mannich bazlarından α , β -doymamış keton türevlerinin serbest kalma hızı bu bileşiklerin aktivitelerini yönlendirici bir unsurdur. Deaminasyon hızı molekülde mevcut amin türevi bazik grupların(Dimetilamin, pirolidin gibi) pKa değerleri ile ters orantılı olduğu için bu bileşiklerin potansiyel aktiviteleri ile enon grubunun serbestleşme hızı arasında bir korelasyon bulunması olasıdır.

Mannich bazlarının mevcut antineoplastik ilaçlardan farklı bir etki mekanizmasına sahip olması, sitotoksik etkili Mannich bazlarına bazı avantajlar sağlamaktadır. Bu avantajların ilki, α , β -doymamış ketonların tiyol alkilleyici özellikte olmalarından dolayı konakçıda var olan nükleik asitler ile etkileşmemeleridir.

Bu moleküllerin, DNA ve RNA'da bulunan hidroksi ve amino gruplarına karşı aktiviteleri yoktur ya da yok denecek kadar azdır. Böylece alkilleyici ajanlar gibi geleneksel antineoplastik ajanların kullanımında görülen genotoksik yan etkiler Mannich bazları ile görülmez. İkinci avantaj ise Mannich bazları ve analoglarının etki şekillerinin halen kullanılan antineoplastik ilaçlardan farklı olması dolayısıyla çapraz rezistansın olmamasıdır. Ayrıca Mannich bazlarının günümüzde kullanılan antineoplastik ilaçlardan yapısal olarak farklı olması, mevcut ilaçlarla tedavide başarı şansı sınırlı olan ve var olan tedaviye dirençli tümör tiplerinde kullanılmasının faydalı olabileceğini düşündürmektedir (Gül ve ark. 2006).

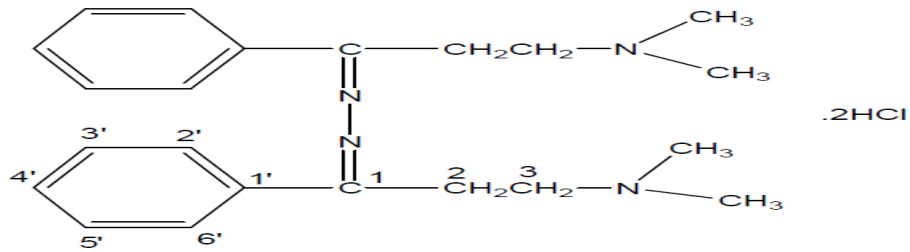
Azinler ve Biyolojik Etkileri

Dimmock ve arkadaşlarının bir çalışmasında 3-dimetilamino-1-fenil-1-propanonhidroklorür ve p-hidroksiaseto fenonun halkadan bis Mannich bazlarından türevlenen azinler ve ilişkili katerner amonyum iyodürler sentezlenmiş ve sitotoksiteleri tümör hücrelerine karşı değerlendirilmiştir. Bu çalışmada tümör hücrelerine karşı orta derecede sitotoksite gözlenmiştir. Literatürde mono Mannich bazlarından hareketle elde edilen azin türevlerinin sitotoksik etkilerine dair az sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Bu çalışmalardan biri de Gül ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmadır. Bu araştırmada, asetofenon türevlerinden mono Mannich bazları, 1-aril-3- amino-1-propanon hidroklorür (I_{g1}-I_{g4}), ve karşılık gelen azin türevleri, N,N'-bis(3- amino-1-aril-propiliden) hidrazin dihidroklorürler (D1-D4), hücreyel tiyol alkilleyici ajanlar olarak tasarlanmıştır (Gül ve ark. 2006).

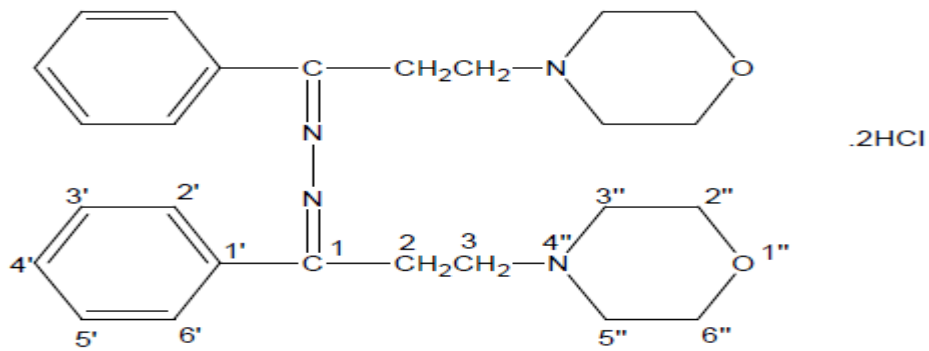


Literatürde Sentezi Gerçekleştirilen Mono Mannich Bazları ve Karşılık Gelen Azin Türevleri Gül ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada 4 adet mono-Mannich bazlı ve karşılık gelen 4 adet azin türevi farklı pKa değerlerine sahip farklı aminler kullanılarak sentezlenmiştir ve bileşiklerin sitotoksik aktiviteleri prostat kanseri hücrelerine karşı test edilmiştir. Bu çalışma sınırlı sayıda madde ile yapıldığından azin bileşiklerinin sitotoksik güçleri hakkında net bir bilgi vermemektedir (Gül ve ark. 2006).

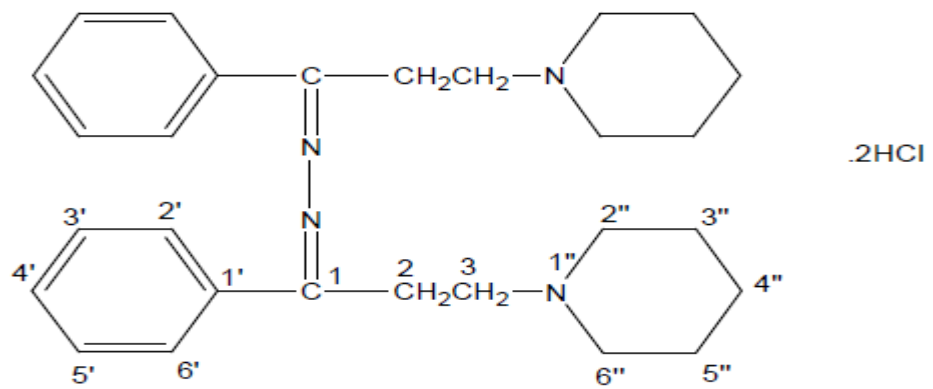
Literatürde sentezlenen bazı Azin Bileşikleri (Küçükoğlu, 2009).



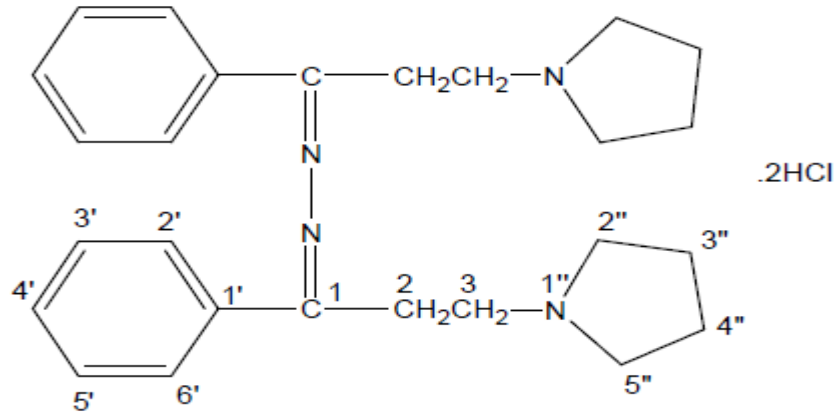
Şekil 1.26. N,N'-Bis[3-dimetilamino-1-(fenil)propiliden]hidrazin dihidroklorür



Şekil 1.27. N,N'-Bis[1-fenil-3-(morfolin-4'-il)propiliden]hidrazin dihidroklorür



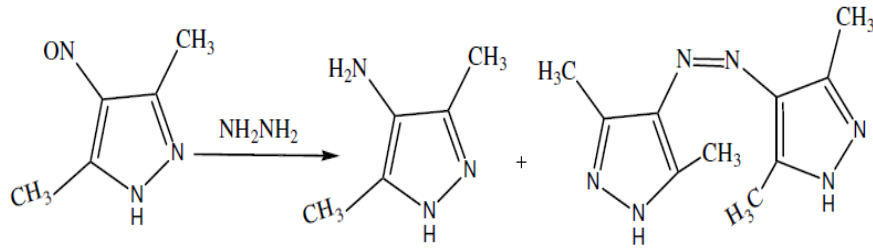
Şekil 1.28. N,N'-Bis[1-fenil-3-(piperidin-1'-il)propiliden]hidrazin dihidroklorür



Şekil 1.29. N,N' -Bis[1-phenil-3-(pirolidin-1'-il)propiliden]hidrazin dihidroklorür

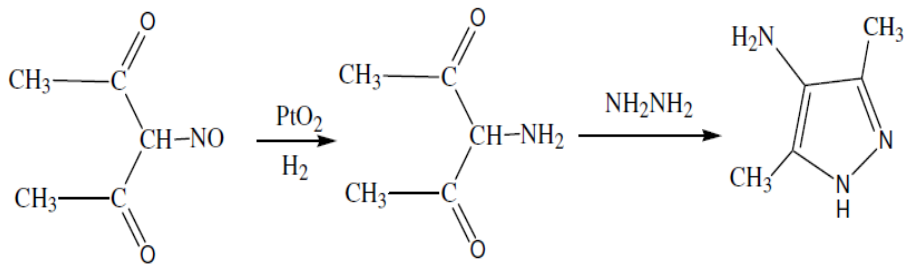
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

M.Ruccia, 1962 yılında isonitrozo-1,3-diketonu etanolde hidrazinle reaksiyona sokarak, elde ettiği ürünü m-nitrobenzaldehitle reaksiyonundan kazanılan 3,5-dimetil-4- nitrozopirazolün hidrazin hidrat ile reaksiyonundan 4,4-azopirazol'ü elde etmiştir.



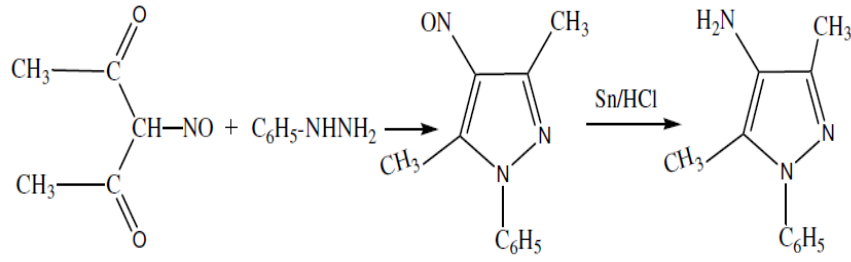
Şekil 2.1. 4,4-azopirazol bileşiğın sentezi

Grinsteins ve Veveris, isonitroso asetil asetonu PtO₂ katalizörlüğünde indirgeyerek 3-aminopentan-2,4-dion'u elde etmişler ve ürünün hidrazin hidrat ile siklizasyonundan 4-amino- 3,5-dimetilpirazol'ü kazanmışlardır.



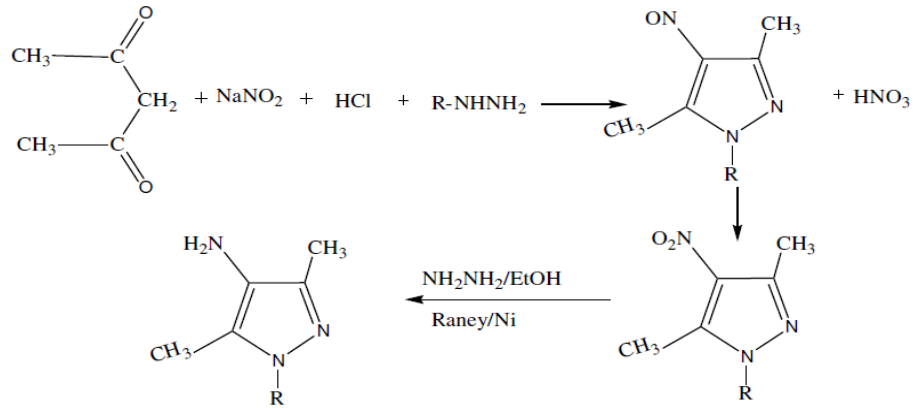
Şekil 2.2. 4-amino- 3,5-dimetilpirazol bileşiğın sentezi

Reilly ve Macsweene, yisonitro asetil aseton'la fenilhidrazinden 4-nitrosopirazol türevini kazanmışlar ve Sn/HCl ile nitroso grubunu indirgeyerek 4-amino-1-fenil-3,5-dimetilpirazol'ü elde etmişlerdir.



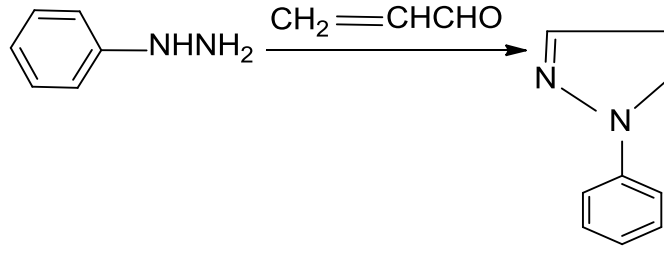
Şekil 2.3. 4-amino-1-fenil-3,5-dimetilpirazol bileşiğın sentezi

Torf ve ark. asetilasetonu hidrazin, metilhidrazin ve fenilhidrazin ile reaksiyona sokarak sübtitüe 3,5-dimetilpirazolleri sentezlemişlerdir. Araştırmacılar asetilasetonu NaNO_2 ve HCl varlığında hidrazin türevleri ile reaksiyonundan 4-nitrozopirazol türevlerini kazanmışlar. Nitrozo grubunu önce HNO_3 ile daha sonra hidrazin ve alkollü ortamda veya Raney Nikeli ile indirgeyerek, amine dönüştürmüşlerdir.



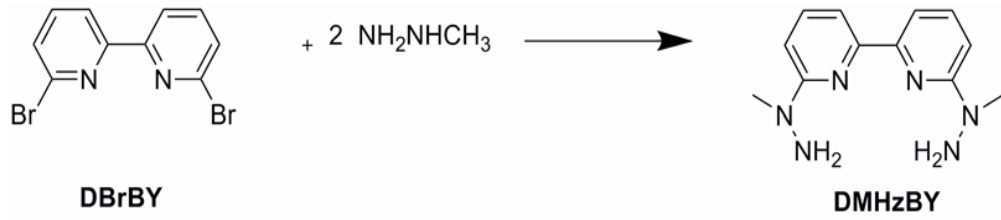
Şekil 2.4. 5-dimetilpirazolleri bileşiğın sentezi

Knorr ve Blanck, 1885 yılında 1,3-difenil-5-metil-2-pirazolini, 1,3-difenil-5-metil-2-pirazolün redüksiyonuyla hazırlanmıştır. 2-pirazolin ise ilk kez curtius ve wirsing tarafından elde edilmiştir.1887 yılında fisher ve knoevenagel, fenil hidrazin ve akrolenin reaksiyon sonucu 1-fenil-2-pirazolini hazırlamışlardır.



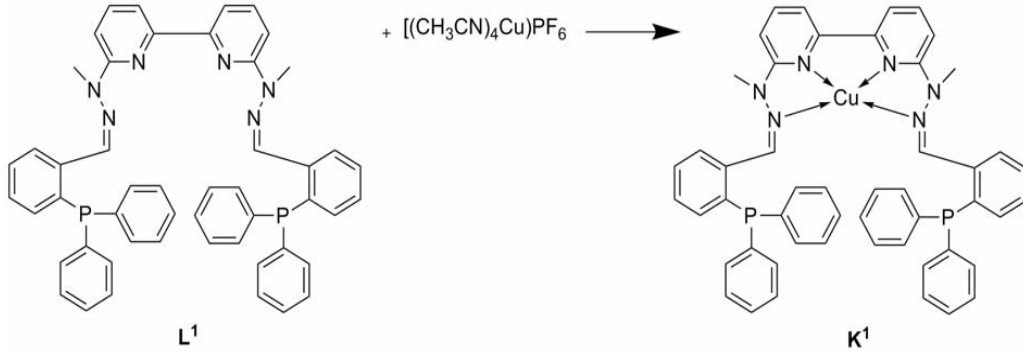
Şekil 2.5. 1-fenil-2-pirazolin bileşiğin sentezi.

Özgür kurt (2009), göre 6,6'-dibromo-2,2'-bipiridin (DBrBY)(0,2 gr, 0,64 mmol), metil hidrazin içerisinde 1 damla toluen eklenerek azot altında 2 gün reflaksa bırakıldı. 2 gün sonunda çözücü vakum altında uçuruldu. Elde edilen sarı renkli katı bol eter ile yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu. (EN: 155-160°C).



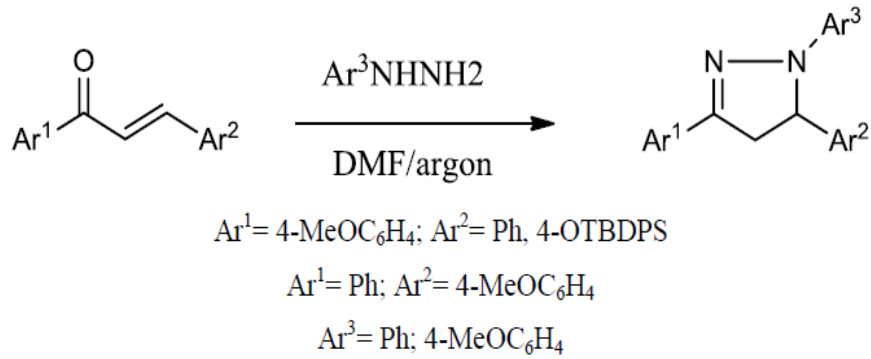
Şekil 2.6. 6,6'-bis(metilhidrazin)-2,2'-bipiridin sentez reaksiyonu

Özgür kurt (2009), göre L^1 (0,0127 g, 0,016 mmol) DCM'da çözüldü ve üzerine asetonitrilde çözülmüş $((CH_3CN)_4Cu)PF_6$ (0,006 g, 0,016 mmol) damlatma hunisiyle N_2 atmosferi altında 1 saat süreyle eklendi. Geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. 12 saatin sonunda çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Koyu kahverengi katı elde edildi.



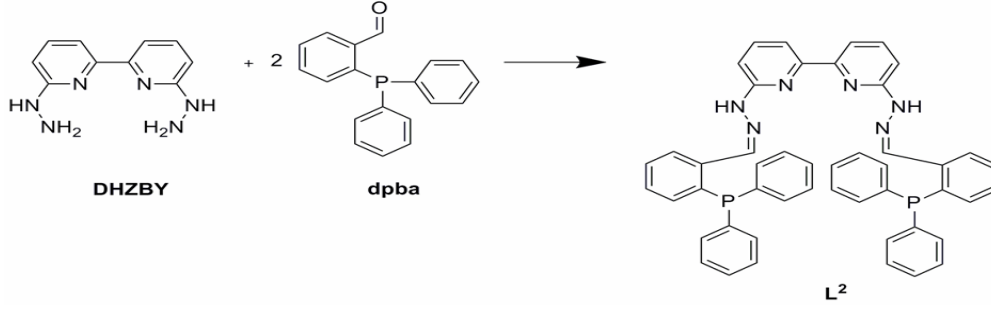
Şekil 2.7.6,6'-Bis(2-Difenilfosfinbenzaldehit-N-Metilhidrazin)-2,2'-Bipiridin (L^1) Cu(I) Kompleksi.

Mori ve ark. (2005), yaptıkları çalışmada kalkonlara DMF ve argon gazı altında hidrazinyum hidrat katılma reaksiyonlarını incelemiş ve metoksifenilpirazol türevlerini sentezlemişlerdir.



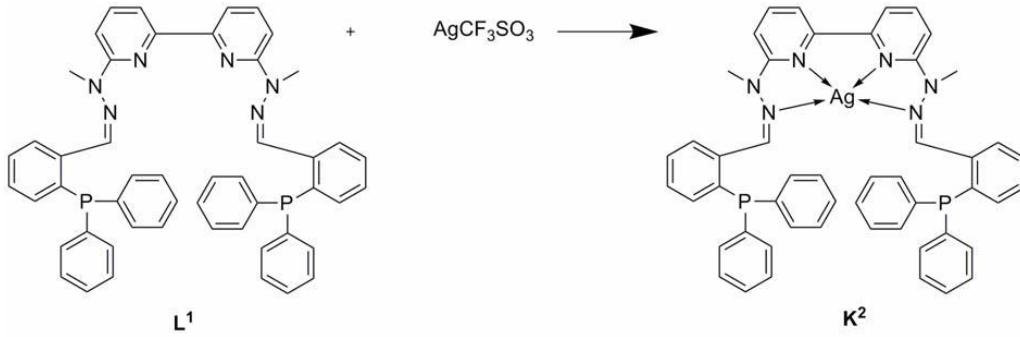
Şekil 2.8. Metoksifenilpirazol türevlerin sentezi.

Özgür kurt (2009), göre DHZBY(0,0744 g, 0,344 mmol) kuru 35ml THF'de çözüldü. Bu çözeltiye damlatma hunisiyle MeOH'de, Çözünmüş dpba (0,19g, 0,688mmol) N_2 atmosferi altında 1 saat boyunca eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra 72 saat reflaks yapıldı. Daha sonra çözücü uçurulup elde edilen katı dietil eterle yıkandı. Sarı renkli katı elde edildi.



Şekil 2.9. 6,6'-Bis(2-Difenilfosfinbenzaldehit-Hidrazin)-2,2'-Bipiridin Sentezi

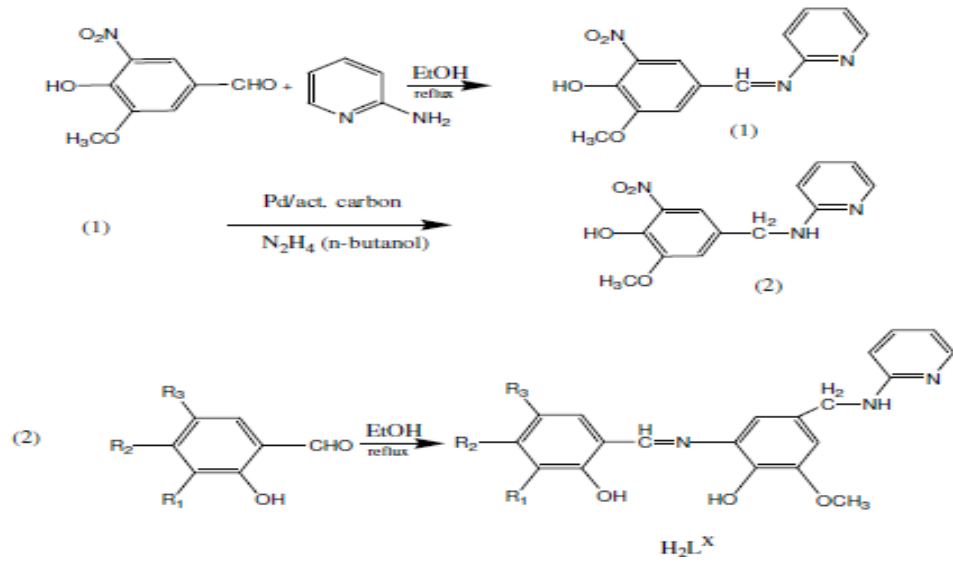
Özgür kurt (2009), göre L¹'in (0,029 g, 0,0366 mmol) DCM içerisindeki çözeltisinden N₂ Gazı geçirildi. AgCF₃SO₃ (0,009g, 0,033 mmol) metanolde çözülüp damlatma hunisiyle 1 saat süreyle N₂atmosferi altında bu çözeltiliye eklendi. Sonra 48 saat refleks edildi. Deney sonunda çözücü uzaklaştırıldığında sarı renkli katı elde edildi.



Şekil 2.10. 6,6'-Bis(2-Difenilfosfinbenzaldehit-N-Metilhidrazin)-2,2' Bipiridin'in Ag Kompleksi

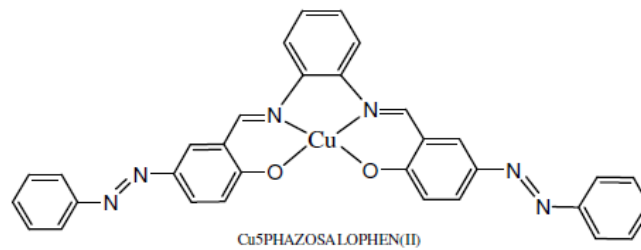
Cavazzini ve ark. (2003), Salisilaldehitin 1,2-diaminler ve florlu türevlerinden hazırladıkları Schiff bazı türevi ligandların mangan(III) komplekslerini alkil aril sülfidlerin seçici oksidasyonlarında katalizör olarak kullanmışlardır. Çalışmalar sonucunda florlu salen mangan(III) komplekslerinin moleküler oksijen ve kurban aldehit mevcudiyetinde alkenlerin epoksidasyonunda kullanılabilir olduklarını belirlemişlerdir.

Serin ve ark. (1999), N-Pridin-2-hidroksi-3-metoksi-5-amino benzilamin ile 5-bromo salisilaldehit 4-hidroksi salisilaldehit ve 3-hidroksi salisilaldehitten üç yeni Schiff bazı sentezlenmiş ve metal kompleksleri yapılmıştır. Ligandların ve komplekslerin antimikrobiyal aktivitelerini bakterilerine karşı test etmişlerdir.



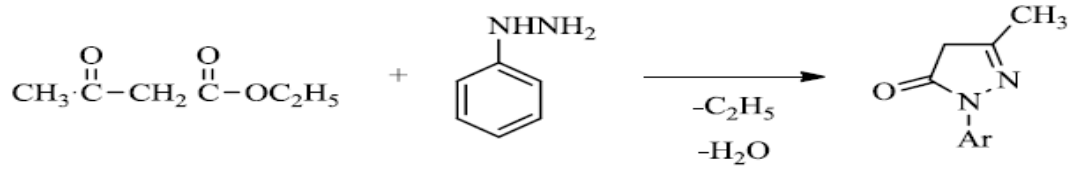
Şekil 2.11. Fenolik Schiff Bazı ligant sentezi

Khandar ve Nejati, (1999). Di veya triaminler ile 5-fenilazo salisilaldehitin kondenzasyonu ile Schiff bazlarını ve Cu(II) komplekslerini sentezlemişler ve IR, X-ray difraksiyon yöntemi ve elementel analiz ile karakterize etmişlerdir.



Şekil 2.12. Bakır kompleksi

Pirazolün ilk sentezi 1883 yılında Knorr tarafından gerçekleştirilmiştir. Knorr etil asetoasetat ile hidrazinin tepkimesi sonucu 1-fenil-3-metil-5-pirazolon bileşiminin sentezini gerçekleştirmiştir. Bu bileşik ilaç etken maddesi olarak kullanılmakta ve birçok biyolojik aktif bileşimin yapısında bulunmaktadır.



Şekil 2.13. 1-fenil-3-metil-5-pirazolon bileşiminin sentezi

3. MATERYAL ve YÖNTEM**3.1. Materyal****3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler**

•Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar. Değişik soğutucular, damlatma hunileri. Ayırma hunileri, erlen, mayerler, beherler, kılcal borular ve geri soğutucular.

- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Tartım için; Sartorius BP 110 S model hassas terazi.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 C arasını gösteren dijital termometre.
- Isıtma için; su banyoları, ısıtıcı mantolar, termostat ve yağ banyosu.

3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

- salisialdehit, 3-metoksi salisialdehit, 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit
- 4-florofenilhidrazin, 2,4-diflorofenilhidrazin, 2,5-diflorofenilhidrazin
- Cu(ac)₂, Pd(ac)₂, Formik asit, Kloroform, heksan, Aseton, Asetonitril, Etanol, metanol, KBr, çözücüleri Merck Firmasından satın alınmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

- **¹H NMR: BRUKER** 300 MHz Ultrashield TM NMR Spektrometre İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik araştırma Merkezi Analiz Laboratuvarı.
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum RXI FT-IR spektrometre.
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik araştırma Merkezi Analiz Laboratuvarı.
- **UV-Vis Spektrometresi:** Perkin Emler Lambda 25 Uv- Vis Spektrofotometre.

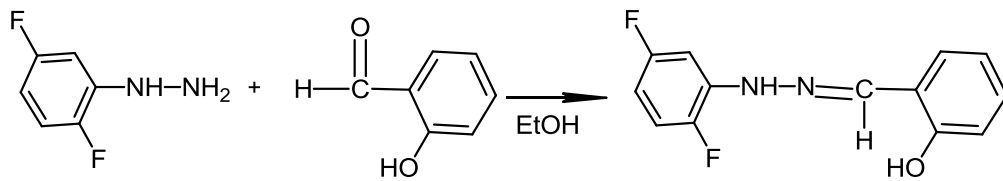
- **Etüv:** Nüve F N 500, Safety Termostat.
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific Melting Point Apparatus.
- **Hassas Terazı:** Sartorius BP 110 S.

3.2. Yöntem

3.2.1. L_xH ligantların sentezi

3.2.1.1. 2,5-diflorofenilsalisialdimin hidrazon ligandın sentezi (L₁H)

Yuvarlak dibli bir balonda 0.5gr 2,5-diflorofenilhidrazinin 25 ml etanol çözeltisi üzerine 0.42gr salisialdehitin 25 ml etanol çözeltisi ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı üzerinde geri soğutucu altında 5 saat karıştırılarak kaynatıldı. Daha sonra çözelti hacmi 20 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında beyaz renkli kristaller oluştu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen kristaller etil alkol-su karışımında yıkanıp saflaştırıldı. Tekrar vakumda çözücü uzaklaştırılıp etüvde kurutuldu. Erime Noktası:152°C; Verim : %50; Renk: beyaz.

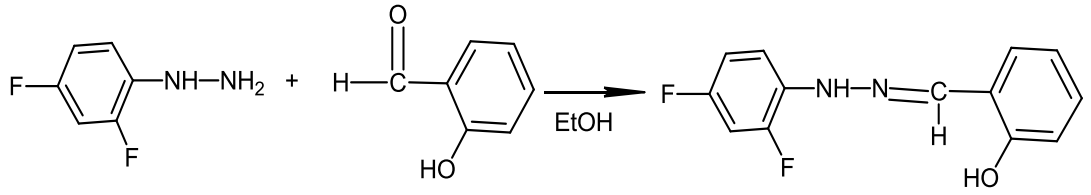


Şekil 3.1. L₁H ligandın sentezi

3.2.1.2. 2,4-diflorofenilsalisialdimin hidrazon ligandın sentezi (L₂H)

Yuvarlak dibli bir balonda 0.5 gr 2,4-diflorofenilhidrazinin 25 ml etanol çözeltisi üzerine 0.34 gr salisialdehitin 25 ml etanol çözeltisi ilave edildi. Karışım

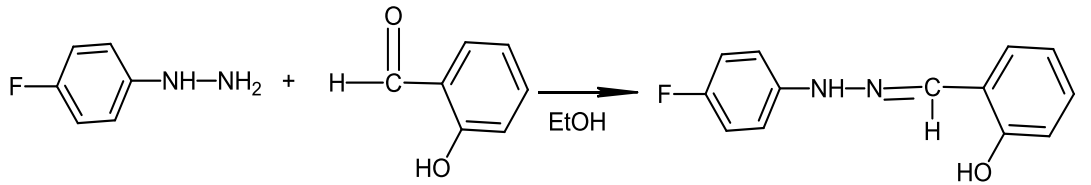
magnetik karıştırıcı üzerinde geri soğutucu altında 5 saat karıştırılarak kaynatıldı. Daha sonra çözelti hacmi 20 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında beyaz renkli kristaller oluştu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen kristaller etil alkol-su karışımında yıkanıp saflaştırıldı. Tekrar vakumda çözücü uzaklaştırılıp etüvde kurutuldu. Erime Noktası:149°C; Verim : %45; Renk: beyaz.



Şekil 3.2. L₂H ligandın sentezi

3.2.1.3. 4-florofenilsalisialdimin hidrazon ligandın sentezi (L₃H)

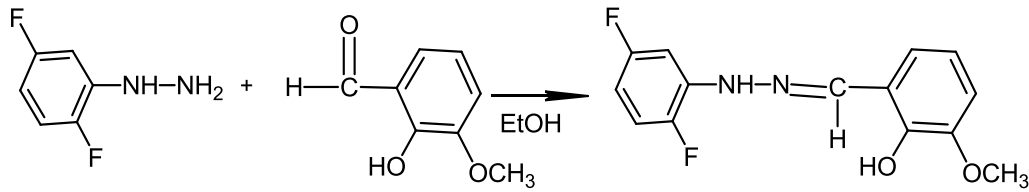
Yuvarlak dibli bir balonda 0.75 gr 4-florofenilhidrazinin 25 ml etanol çözeltisi üzerine 0.55 gr salisialdehitin 25 ml etanol çözeltisi ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı üzerinde geri soğutucu altında 5 saat karıştırılarak kaynatıldı. Daha sonra çözelti hacmi 20 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında beyaz renkli kristaller oluştu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen Kristaller etil alkol-su karışımında yıkanıp saflaştırıldı. Tekrar vakumda çözücü uzaklaştırılıp etüvde kurutuldu. Erime Noktası: 165 °C; Verim : %46; Renk: beyaz.



Şekil 3.3. L₃H ligandın sentezi

3.2.1.4. 2,5-diflorofenil-3-metoksi salisialdehit hidrazon ligandın sentezi (L₄H)

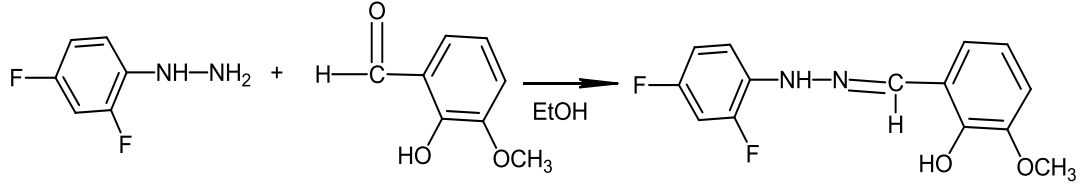
Yuvarlak dibli bir balonda 0.28 gr 2,5-diflorofenilhidrazinin 25 ml etanol çözeltisi üzerine 0.3 gr 3-metoksi salisialdehitin 25 ml etanol çözeltisi ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı üzerinde geri soğutucu altında 5 saat karıştırılarak kaynatıldı. Daha sonra çözelti hacmi 20 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında beyaz renkli kristaller oluştu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen Kristaller etil alkol-su karışımında yıkanıp saflaştırıldı. Tekrar vakumda çözücü uzaklaştırılıp etüvde kurutuldu. Erime Noktası:135°C; Verim : %75; Renk: beyaz



Şekil 3.4. L₄H ligandın sentezi

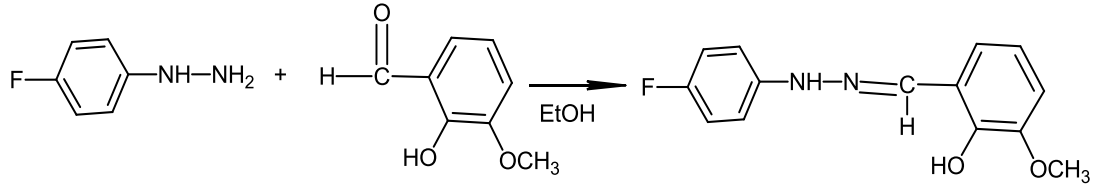
3.2.1.5. 2,4-diflorofenil-3-metoksi salisialdehit hidrazon ligandın sentezi (L₅H)

Yuvarlak dibli bir balonda 0.36 gr 2,4-diflorofenilhidrazinin 25 ml etanol çözeltisi üzerine 0.30 gr 3-metoksi salisialdehitin 25 ml etanol çözeltisi ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı üzerinde geri soğutucu altında 5 saat karıştırılarak kaynatıldı. Daha sonra çözelti hacmi 20 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında beyaz renkli kristaller oluştu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen kristaller etil alkol-su karışımında yıkanıp saflaştırıldı. Tekrar vakumda çözücü uzaklaştırılıp etüvde kurutuldu. Erime Noktası:100°C; Verim : %63; Renk: beyaz

Şekil 3.5. L₅H ligandın sentezi

3.2.1.6. 4-florofenil-3-metoksi salisialdehit hidrazon ligandın sentezi (L₆H)

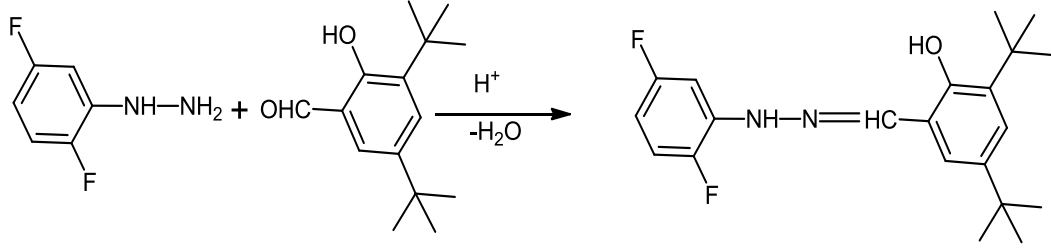
Yuvarlak dibli bir balonda 0.75 gr 4-florofenilhidrazinin 25 ml etanol çözeltisi üzerine 0.70 gr 3-metoksi salisialdehitin 25 ml etanol çözeltisi ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı üzerinde geri soğutucu altında 5 saat karıştırılarak kaynatıldı. Daha sonra çözelti hacmi 20 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında beyaz renkli kristaller oluştu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen kristaller etil alkol-su karışımında yıkanıp saflaştırıldı. Tekrar vakumda çözücü uzaklaştırılıp etüvde kurutuldu. Erime Noktası:133°C; Verim : %73; Renk: Açık kahverengi

Şekil 3.6. L₆H ligandın sentezi

3.2.1.7. 2,5-diflorofenilhidrazin-3,5-di-tert-butilsalisialdimin hidrazon ligandın Sentezi (L₇H)

Yuvarlak dibli bir balonda 1 gr 2,5-diflorofenilhidrazinin 25 ml etanol çözeltisi üzerine 1.62 gr 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehytinin 25 ml etanol çözeltisi ilave edildi. Daha sonra bu karışım üzerine 3 damla formik asit ilave edilerek, karışım magnetik karıştırıcı üzerinde geri soğutucu altında 30 saat karıştırılarak kaynatıldı. Daha sonra çözelti hacmi 20 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Soğumaya

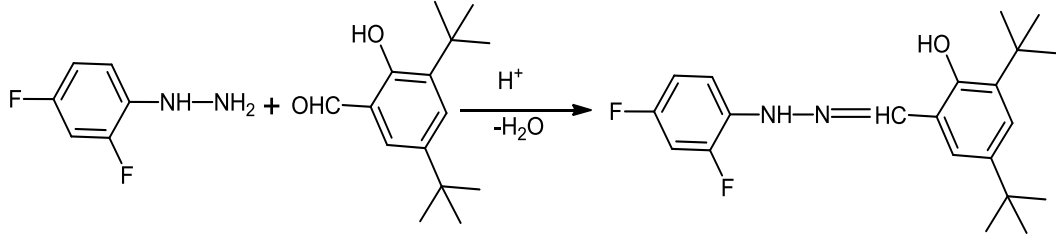
bırakıldığında beyaz renkli kristaller oluştu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen kristaller etil alkol-su karışımında yıkanıp saflaştırıldı. Tekrar vakumda çözücü uzaklaştırılıp etüvde kurutuldu. Erime Noktası:144°C; Verim : %64; Renk: beyaz



Şekil 3.7. L₇H ligandın sentezi

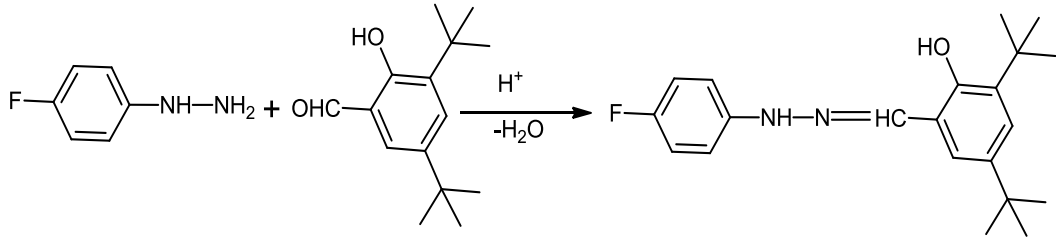
3.2.1.8. 2,4-diflorofenilhidrazin-3,5-di-tert-butilsalisialdimin hidrazon ligantın Sentezi (L₃H)

Yuvarlak dibli bir balonda 1,0 gr 2,4-diflorofenilhidrazinin 25 ml etanol çözeltisi üzerine 1.54 gr 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehitnin 25 ml etanol çözeltisi ilave edildi. Daha sonra bu karışım üzerine 3 damla formik asit ilave edilerek, karışım magnetik karıştırıcı üzerinde geri soğutucu altında 30 saat karıştırılarak kaynatıldı. Daha sonra çözelti hacmi 20 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında beyaz renkli kristaller oluştu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen kristaller etil alkol-su karışımında yıkanıp saflaştırıldı. Tekrar vakumda çözücü uzaklaştırılıp etüvde kurutuldu. Erime Noktası:130°C; Verim : %66; Renk: açık kahverengi

Şekil 3.8. L₈H ligandın sentezi

3.2.1.9.4-florofenilhidrazin-3,5-di-tert-butilsalsialdimin hidrazon ligantın sentezi (L₉H)

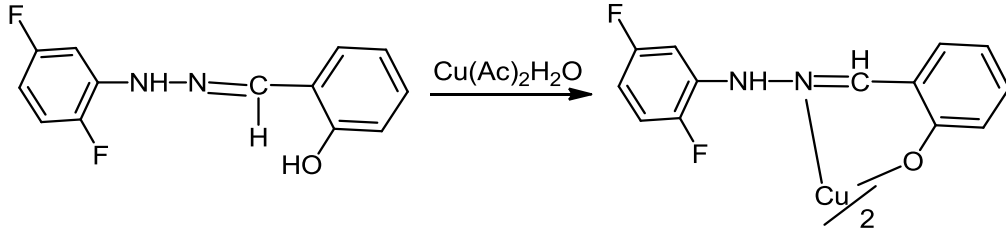
Yuvarlak dibli bir balonda 1,0 gr 4-diflorofenilhidrazinin 25 ml etanol çözeltisi üzerine 1.44 gr 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehytinin 25 ml etanol çözeltisi ilave edildi. Daha sonra bu karışım üzerine 3 damla formik asit ilave edilerek, karışım magnetik karıştırıcı üzerinde geri soğutucu altında 30 saat karıştırılarak kaynatıldı. Daha sonra çözelti hacmi 20 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında beyaz renkli kristaller oluştu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen kristaller etil alkol-su karışımında yıkanıp saflaştırıldı. Tekrar vakumda çözücü uzaklaştırılıp etüvde kurutuldu. Erime Noktası:128°C; Verim : %38; Renk: açık kahverengi

Şekil 3.9. L₉H ligandın sentezi

3.2.2. Metal Kompleks Sentezleri (CuL_x ve PdL_x)

3.2.2.1. Bis(2,5-diflorofenilsalialdimin hidrazon) Cu(II) Kompleksin Sentezi (Cu(L₁)₂)

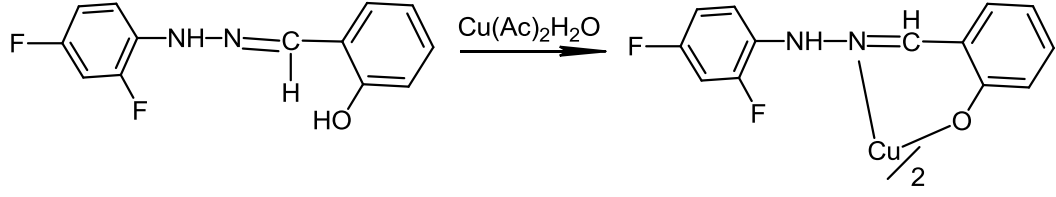
0.18 gr L₁H ligandı 40 ml etanolde çözüldü. Bunun üzerine 10 ml metanolde ısıtılarak çözülmüş 0.07 gr bakırsasetat Cu(Ac)₂H₂O çözeltisi ilave edildi. Karışım 10 ml kalıncaya kadar 1-2 saat ısıtılarak buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı ve sonra etüvde 2-3 saat kurutuldu. Erime Noktası:188 °C; Verim : %44; Renk: kahverengi.(1.61 μ_B).



Şekil 3.10. Cu(L₁)₂ kompleksinin sentezi

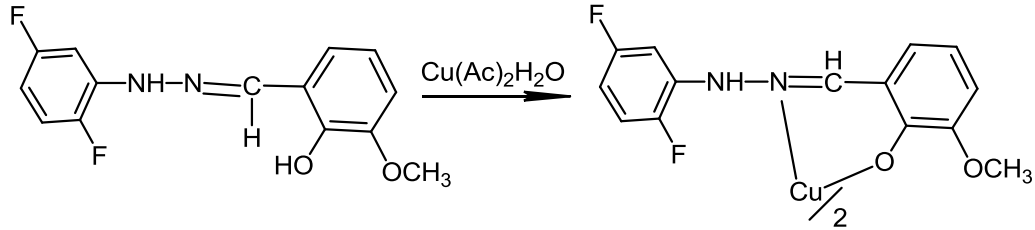
3.2.2.2. Bis(2,4-diflorofenilsalialdimin hidrazon) Cu(II) Kompleksin Sentezi (Cu(L₂)₂)

0.2 gr L₂H ligandı 40 ml etanolde çözüldü. Bunun üzerine 10 ml metanolde ısıtılarak çözülmüş 0.070 gr bakırsasetat Cu(Ac)₂H₂O çözeltisi ilave edildi. Karışım 10 ml kalıncaya kadar 1-2 saat ısıtılarak buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı ve sonra etüvde 2-3 saat kurutuldu. Erime Noktası:178°C; Verim : %76; Renk: kahverengi.(1.83 μ_B).

Şekil 3.11. Cu(L₂)₂ kompleksinin sentezi

3.2.2.3. Bis(2,5-diflorofenil-3-metoksi salisialdehit hidrazon) Cu(II) Kompleksin Sentezi (Cu(L₄)₂)

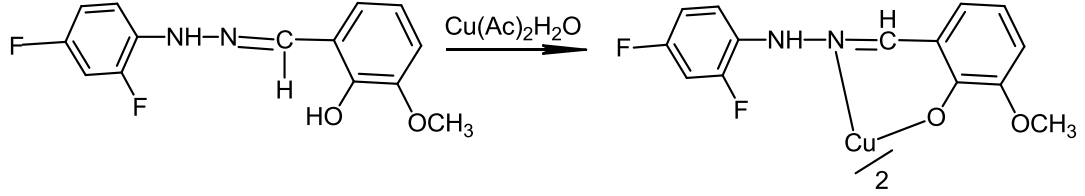
0.278 gr L₄H ligandı 40 ml etanolde çözüldü. Bunun üzerine 10 ml metanolde ısıtılarak çözülmüş 0.100 gr bakırasetat Cu(Ac)₂H₂O çözeltisi ilave edildi. Karışım 10 ml kalıncaya kadar 1-2 saat ısıtılarak buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı ve sonra etüvde 2-3 saat kurutuldu. Erime Noktası:205°C; Verim : %40; Renk: kahverengi.(1.9 μ_B).

Şekil 3.12. Cu(L₄)₂ kompleksinin sentezi

3.2.2.4. Bis(2,4-diflorofenil-3-metoksi salisialdehit hidrazon) Cu(II) Kompleksin Sentezi (Cu(L₅)₂)

0.25 gr L₅H ligandı 40 ml etanolde çözüldü. Bunun üzerine 10 ml metanolde ısıtılarak çözülmüş 0.08 gr bakırasetat Cu(Ac)₂H₂O çözeltisi ilave edildi. Karışım 10 ml kalıncaya kadar 1-2 saat ısıtılarak buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında

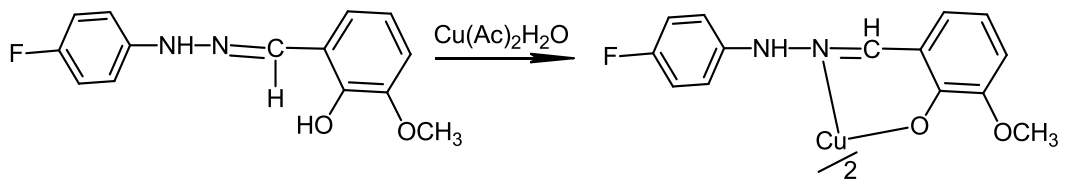
kristaller oluştu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı ve sonra etüvde 2-3 saat kurutuldu. Erime Noktası:203°C; Verim : %42; Renk: kahverengi.(1.62 μ_B).



Şekil 3.13. Cu(L₅)₂ kompleksinin sentezi

3.2.2.5. Bis(4-florofenil-3-metoksi salisialdehit hidrazon) Cu(II) Kompleksin Sentezi (Cu(L₆)₂)

0.297 gr L₆H ligandı 40 ml etanolde çözüldü. Bunun üzerine 10 ml metanolde ısıtılarak çözülmüş 0.100 gr bakırasetat Cu(Ac)₂H₂O çözeltisi ilave edildi. Karışım 10 ml kalıncaya kadar 1-2 saat ısıtılarak buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı ve sonra etüvde 2-3 saat kurutuldu. Erime Noktası:220°C; Verim : %34; Renk: kahverengi.(1.9 μ_B)

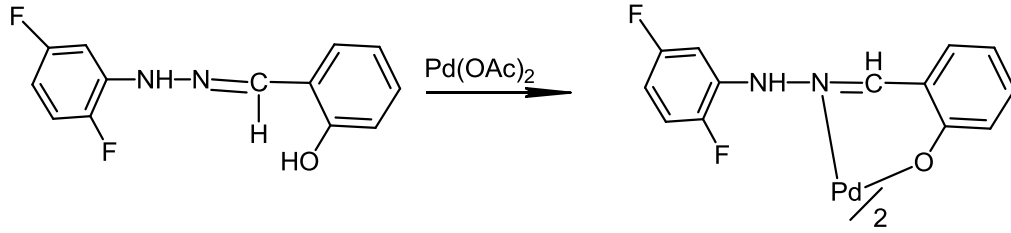


Şekil 3.14. Cu(L₆)₂ kompleksinin sentezi

3.2.2.6. Bis(2,5-diflorofenilsalisialdimin hidrazon) Pd(II) Kompleksin Sentezi (Pd(L₁)₂)

0.2 gr L₁H ligandı 40 ml asetonitrilde çözüldü. Bunun üzerine 0.090 gr pd(oAc)₂ ilave edildi. Karışım 50°C de 10 ml kalıncaya kadar 2-3 saat ısıtılarak

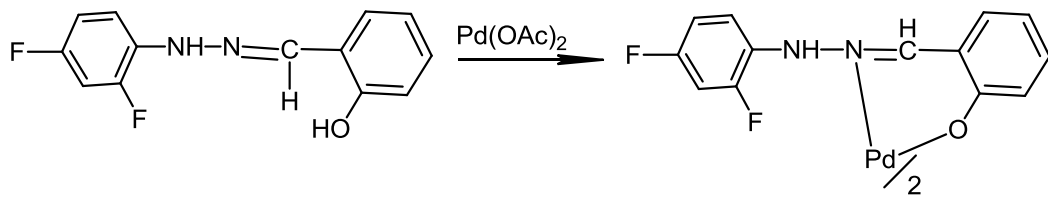
buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı ve sonra etüvde 2-3 saat kurutuldu. Erime Noktası:253°C; Verim : %:45; Renk: yeşil.



Şekil 3.15. Pd(L₁)₂ kompleksinin sentezi

3.2.2.7. Bis(2,4-diflorofenil salisialdimin hidrazon) Pd(II) Kompleksin Sentezi (Pd(L₂)₂)

0.2 gr L₂H ligandı 40 ml asetonitrilde çözüldü. Bunun üzerine 0.08 gr pd(oAc)₂ ilave edildi. Karışım 50°C de 10 ml kalıncaya kadar 2-3 saat ısıtılarak buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı ve sonra etüvde 2-3 saat kurutuldu. Erime Noktası:190°C; Verim : %:43; Renk: koyu yeşil.

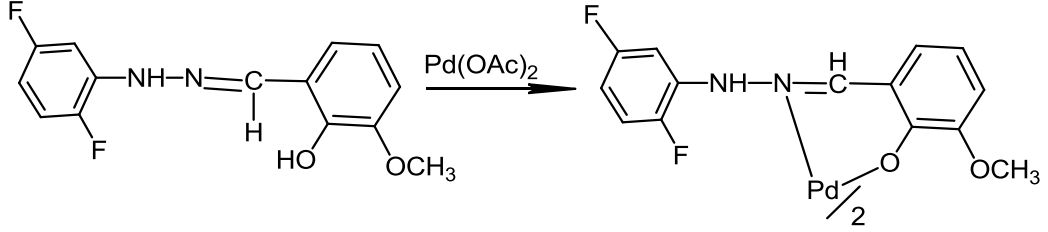


Şekil 3.16. Pd(L₂)₂ kompleksinin sentezi

3.2.2.8. Bis(2,5-diflorofenil-3-metoksi salisialdehit hidrazon) Pd(II) Kompleksin Sentezi (Pd(L₄)₂)

0.1 gr L₄H ligandı 40 ml asetonitrilde çözüldü. Bunun üzerine 0.040 gr pd(oAc)₂ ilave edildi. Karışım 50°C de 10 ml kalıncaya kadar 2-3 saat ısıtılarak

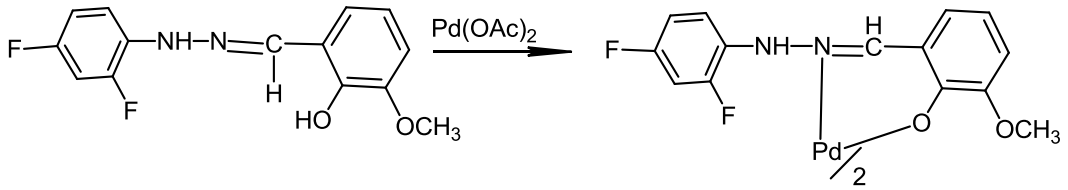
buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı ve sonra etüvde 2-3 saat kurutuldu. Erime Noktası:279°C; Verim : %:42; Renk: yeşil.



Şekil 3.17. Pd(L₄)₂ kompleksinin sentezi

3.2.2.9. Bis(2,4-diflorofenil-3-metoksi salisialdehit hidrazon) Pd(II) Kompleksin Sentezi (Pd(L₅)₂)

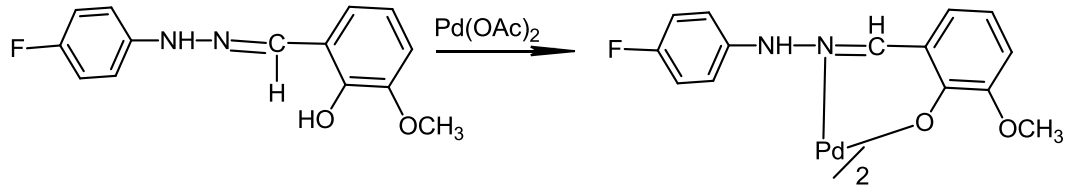
0.25 gr L₅H ligandı 40 ml asetonitrilde çözüldü. Bunun üzerine 0.090 gr pd(oAc)₂ ilave edildi. Karışım 50°C de 10 ml kalıncaya kadar 2-3 saat ısıtılarak buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı ve sonra etüvde 2-3 saat kurutuldu. Erime Noktası:259°C; Verim : %:30; Renk: açık kahverengi



Şekil 3.18. Pd(L₅)₂ kompleksinin sentezi

3.2.2.10. Bis(4-florofenil-3-metoksi salisialdehit hidrazon) Pd(II) kompleksin Sentezi (Pd(L₆)₂)

0.15 gr L₆H ligandı 40 ml asetonitrilde çözüldü. Bunun üzerine 0.056 gr Pd(OAc)₂ ilave edildi. Karışım 50°C de 10 ml kalıncaya kadar 2-3 saat ısıtılarak buharlaştırıldı. Soğumaya bırakıldığında kristaller oluştu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı ve sonra etüvde 2-3 saat kurutuldu. Erime Noktası:255°C; Verim : %:20; Renk: koyu yeşil



Şekil 3.19. Pd(L₆)₂ kompleksinin sentezi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk önce 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit bileşiği sentezlendi. Daha sonra 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit, salisialdehit ve 3-metoksi-salisialdehit ile 4-florofenilhidrazin, 2,4-diflorofenilhidrazin ve 2,5-diflorofenilhidrazin ile tepkimeye sokularak hidrazin Schiff bazları elde edildi. Daha sonra elde edilen bu ligantların Cu(II) ve Pd(II) tuzları ile metal kompleksler sentezlendi. Ancak L₃H, L₇H, L₈H, L₉H ligantları Cu(II) ve Pd(II) metalleri ile kompleks oluşturmadı. Sentezlenen bu ligant ve komplekslerin yapıları UV-Vis spektroskopisi, FT-IR, elementel analiz ve NMR ile aydınlatıldı. Elde edilen sonuçlara göre deneysel ve teorik sonuçların birbirleriyle uyum içinde oldukları bulundu.

4.1. Erime Noktası, Renk, Verim Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, renkleri, verim değerleri ve kapalı formülleri Çizelge 4.1 de verilmiştir. Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere verimlerin dağılım aralığı % 30 -% 75’dir. Schiff bazı komplekslerinin erime noktaları Schiff bazı ligantlarından daha çok yüksek çıkmıştır. Schiff bazı ligantların erime aralığı 130 – 165°C arasında iken komplekslerinin ise > 177°C büyüktür. Schiff bazlarının renklerine bakıldığında çeşitlilik görülmektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA Mehmet Mahsum YILMAZ

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri

Bileşikler	Renk	Verim (%)	Erime noktası (°C)	Kapalı formül
L₁H	Beyaz	50	152	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₂ F ₂
L₂H	Beyaz	45	149	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₂ F ₂
L₃H	Beyaz	46	165	C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₂ F
L₄H	Beyaz	75	135	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂ F ₂
L₅H	Beyaz	63	100	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂ F ₂
L₆H	Açık kahverengi	73	133	C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O ₂ F
L₇H	Beyaz	64	144	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₂ F ₂
L₈H	Açık kahverengi	66	130	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₂ F ₂
L₉H	Açık kahverengi	38	138	C ₂₁ H ₂₇ N ₂ O ₂ F
Cu(L₁)₂	Kahverengi	44	188	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₂ F ₄ Cu
Cu(L₂)₂	Kahverengi	76	178	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₂ F ₄ Cu
Cu(L₄)₂	Kahverengi	40	205	C ₂₈ H ₂₂ N ₄ O ₄ F ₄ Cu
Cu(L₅)₂	Kahverengi	42	203	C ₂₈ H ₂₂ N ₄ O ₄ F ₄ Cu
Cu(L₆)₂	Kahverengi	34	220	C ₂₈ H ₂₄ N ₄ O ₄ F ₂ Cu
Pd(L₁)₂	Yeşil	45	253	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₂ F ₄ Pd
Pd(L₂)₂	Koyu yeşil	43	190	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₂ F ₄ Pd
Pd(L₄)₂	Yeşil	42	279	C ₂₈ H ₂₂ N ₄ O ₄ F ₄ Pd
Pd(L₅)₂	Açık kahverengi	30	259	C ₂₈ H ₂₂ N ₄ O ₄ F ₄ Pd
Pd(L₆)₂	Koyu yeşil	20	255	C ₂₈ H ₂₄ N ₄ O ₄ F ₂ Pd

4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Ligand ve komplekslerin hesaplanan ve bulunan % C, H ve N değerleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Elementel analiz sonuçları

Bileşikler	Hesaplanan (%)			Bulunan (%)		
	C	H	N	C	H	N
L₁H	62.90	4.06	11.29	58.89	3.743	10.54
L₂H	62.90	4.06	11.29	63.09	4.190	10.86
L₃H	67.82	4.82	12.17	67.23	4.831	11.73
L₇H	69.98	7.27	7.77	69.46	7.045	7.567
L₈H	69.98	7.27	7.77	69.24	6.935	7.620
L₉H	73.65	7.95	8.18	73.17	7.636	7.871
Cu(L₁)₂	55.96	3.25	10.04	56.18	3.450	9,873
Cu(L₂)₂	55.96	3.25	10.04	54.52	3.403	9.319
Cu(L₄)₂	54.41	3.59	9.07	54.24	3.659	8.662
Cu(L₅)₂	54.41	3.59	9.07	54.57	3.561	8.806
Cu(L₆)₂	57.78	4.16	9.63	55.47	3.996	8.671

4.3. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR Spektrumu incelendiğinde L_1H L_2H L_3H ligantlarının N-H gerilmesi sırasıyla 3305, 3289, 3322 cm^{-1} ait olduğu gözlenmiştir. 2914-2921 cm^{-1} aralığında gözüken pikler aromatik C-H olarak yorumlanır. 1634, 1625, 1618 cm^{-1} sırasıyla ligantlara ait olan pikler C=N gerilme titreşimi olduğu görülmektedir. Bakır, Paladyum metalin bağlanmasıyla oluşan metal komplekslerin FT-IR Spektrumu incelendiğinde $Cu(L_1)_2$, $Cu(L_2)_2$, $Pd(L_1)_2$, $Pd(L_2)_2$ metal komplekslerin N-H gerilmesine ait pikler sırasıyla 3233, 3243, 3296, 3253 cm^{-1} daha düşük dalga boylarına kaymıştır. Bakır ve paladyum metalin bağlanmasıyla metalin azometin grubundaki (C=N) azot atomuna koordine olmasıyla sırasıyla 1621, 1598, 1596, 1598 kaydığı gözükmemektedir. IR spektroskopisinde düşük frekans bölgesinde metal-oksijen $\nu(M-O)$ ve metal-azot $\nu(M-N)$ gerilme titreşimlerine ait bandlar da sırasıyla 546-648 cm^{-1} ve 480-592 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR Spektrumu incelendiğinde L_4H L_5H L_6H ligantlarının N-H gerilmesi sırasıyla 3299, 3279, 3282 cm^{-1} ait olduğu gözlenmiştir. 2950-2960 cm^{-1} aralığında gözüken pikler aromatik C-H olarak yorumlanır. 1631, 1628, 1615 cm^{-1} sırasıyla ligantlara ait olan pikler C=N gerilme titreşimi olduğu görülmektedir. Bakır, paladyum metalin bağlanmasıyla oluşan metal komplekslerin FT-IR Spektrumu incelendiğinde $Cu(L_4)_2$, $Cu(L_5)_2$, $Cu(L_6)_2$, $Pd(L_4)_2$, $Pd(L_5)_2$, $Pd(L_6)_2$ metal komplekslerin N-H gerilmesine ait pikler sırasıyla 3184, 3180, 3184, 3200, 3197, 3187 cm^{-1} daha düşük dalga boylarına kaymıştır. Bakır ve paladyum metalin bağlanmasıyla metalin azometin grubundaki (C=N) azot atomuna koordine olmasıyla sırasıyla 1605, 1595, 1598, 1602, 1602, 1595, kaydığı gözükmemektedir. IR spektroskopisinde düşük frekans bölgesinde metal-oksijen $\nu(M-O)$ ve metal-azot $\nu(M-N)$ gerilme titreşimlerine ait bandlar da sırasıyla 641-713 cm^{-1} ve 555-628 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR Spektrumu incelendiğinde L_7H L_8H L_9H ligantlarının N-H gerilmesi sırasıyla 3375, 3361, 3500 cm^{-1} ait olduğu gözlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA Mehmet Mahsum YILMAZ

2904-2990 cm^{-1} aralığında gözükten pikler aromatik C-H olarak yorumlanır. 1638, 1628, 1608 cm^{-1} sırasıyla ligantlara ait olan pikler C=N gerilme titreşimi olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.3. Ligandların IR bandları (cm^{-1}) (KBr)

Bileşikler	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{Ar}}(\text{CH})$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$
L₁H	3305	1634	2848 2917	3177	1161	1546	-----	-----
L₂H	3289	1625	2845 2914	3059	1200	1529	-----	-----
L₃H	3322	1618	2850 2921	3059	1144	1523	-----	-----
L₄H	3299	1631	2845 2914 2950	3085	1243	1536	-----	-----
L₅H	3279	1628	2845 2914 2957	3065	1246	1460	-----	-----
L₆H	3282	1615	2852 2927 2960	3151	1250	1562	-----	-----
L₇H	3375	1638	2865 2911 2960	3134	1236	1532	-----	-----
L₈H	3361	1628	2861 2901 2957	3141	1200	1526	-----	-----
L₉H	3500	1608	2904 2957 2990	3309	1217	1506	-----	-----

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA Mehmet Mahsum YILMAZ

Çizelge 4.4. Komplekslerin IR bandları(cm^{-1}) (KBr)

Bileşikler	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{Ar}}(\text{CH})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$
Cu(L₁)₂	3233	1621	2845 2911	1148	1536	480	601
Cu(L₂)₂	3243	1598	2843 2914	1108	1526	483	546
Cu(L₄)₂	3184	1605	2832 2904 2934	1243	1503	572	644
Cu(L₅)₂	3180	1595	2842 2911 2944	1220	1444	628	694
Cu(L₆)₂	3184	1598	2842 2917 2957	1243	1542	569	697
Pd(L₁)₂	3296	1596	2842 2924	1151	1526	559	641
Pd(L₂)₂	3253	1598	2845 2914	1187	1500	592	648
Pd(L₄)₂	3200	1602	2832 2930	1220	1509	582	713
Pd(L₅)₂	3197	1602	2845 2937	1250	1503	526	671
Pd(L₆)₂	3187	1595	2832 2914	1240	1539	555	697

4.4. UV-Vis. Spektrum bulguların değerlendirmesi

Çizelge 4.5. Ligandların UV-Vis. Spektrum sonuçları

Bileşikler	Çözücü	Elektronik Spektrum λ nm, (log ϵ)
L₁H	EtOH	207(4.63) 224(4.65)** 237(4.73) 286(4.39) 315(4.61)** 346(4.92)
L₂H	EtOH	212(4.71)* 213(4.70) 235(4.63)* 237(4.64) 297(4.54) 344(4.79)
L₃H	EtOH	214(4.52) 237(4.41) 241(4.41)** 303(4.39)* 310(4.41) 346(4.58)
L₄H	EtOH	210(4.35)** 225(4.63) 238(4.62) 287(4.29) 335(4.76)** 343(4.77)
L₅H	EtOH	218(4.69) 237(4.53)** 300(4.46) 334(4.61)* 343(4.61)
L₆H	EtOH	218(4.75) 242(4.54)** 311(4.58) 341(4.63)* 348(4.65)
L₇H	EtOH	207(4.64)** 218(4.73) 242(4.64) 278(4.27)* 287(4.33) 322(4.64) 348(4.76)
L₈H	EtOH	206(4.53)* 216(4.61) 241(4.54) 298(4.45) 323(4.47)** 348(4.62)
L₉H	EtOH	218(4.58) 241(4.47)** 307(4.48) 351(5.57)

*zayıf omuz, **omuz, ***geniş omuz

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA Mehmet Mahsum YILMAZ

Çizelge 4.6. komplekslerin UV-Vis. Spektrum sonuçları

Bileşikler	Çözücü	Elektronik Spektrum λ nm, ($\log \epsilon$)
Cu(L₁)₂	DMSO	259(4.62) 281(4.52)** 316(4.47)* 353(4.81) 687*** (2.12)
Cu(L₂)₂	DMSO	258(4.35) 300(4.38) 352(4.53) 689(2.00)***
Cu(L₄)₂	DMSO	258(4.59) 282(4.60) 348(4.75) 695(2.39)***
Cu(L₅)₂	DMSO	259(4.62) 294(4.66) 348(4.62) 691(2.57)***
Cu(L₆)₂	DMSO	260(4.64) 309(4.69) 356(4.68) 698(2.17)***
Pd(L₁)₂	DMSO	260(4.89) 284(4.69) 346(4.41) 412(4.11) 600(2.20)***
Pd(L₂)₂	DMSO	261(4.81) 285(4.69) 346(4.55) 412(4.23) 582(3.29)***
Pd(L₄)₂	DMSO	260(4.46) 297(4.22) 417(3.76)
Pd(L₅)₂	DMSO	260(4.49) 294(4.31) 410(4.12)
Pd(L₆)₂	DMSO	260(4.59) 292(4.44) 414(4.12) 766(2.50)***

*zayıf omuz, **omuz, ***geniş omuz

Ligandlara ait olan 207-335 ve 343-351 nm aralıklarındaki bandlar sırasıyla π - π^* ve n - π^* geçişlerini göstermektedir. Eğer absorbasn katsayısı(ϵ) 1500 üzerindeyse bu alanda bu piklerin ligand-metal yük transferi (MLCT) geçişlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu alanda metalden kaynaklanan d-d geçişleri veya ligandın $n \rightarrow \pi^*$ absorbasyon katsayısı daha küçük olduğundan dolayı ligand-metal yük transferi (MLCT) geçişlerin altında kalır. Komplekslerde ise 258-316 ve 346-417 nm sırasıyla π - π^* ve n - π^* geçişlerini göstermektedir. Eğer absorbasn katsayısı(ϵ) 1500 üzerindeyse bu alanda bu piklerin ligand-metal yük transferi (MLCT) geçişlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu alanda metalden kaynaklanan d-d geçişleri veya kompleksin $n \rightarrow \pi^*$ absorbasyon katsayısı daha küçük olduğundan dolayı ligand-metal yük transferi (MLCT) geçişlerin altında kalır. Metal

komplekslerde yüksek dalga boyundaki 588-766 nm aralığındaki gözlenen bantlar ise metallerin d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

4.5. ¹H-NMR Spektrum bulguların değerlendirilmesi

L₁H ligandının klorofomda alınan ¹H-NMR spektrumunda OH grubuna ait 1 protonluk pik 10.49 ppm'de singlet, HC=N azometin grubundaki 1 protonluk pik 7.98 ppm'de singlet, NH grubundaki 1 protonluk pik 7.66 ppm'de singlet aromatik halkaya ait pikler ise 7.17-7.26 ve 6.92-7.03 ppm'de multipler pikleri gözlenmektedir.

L₂H ligandının klorofomda alınan ¹H-NMR spektrumunda OH grubuna ait 1 protonluk pik 10.65 ppm'de singlet, HC=N azometin grubundaki 1 protonluk pik 7.95 ppm'de singlet, NH grubundaki 1 protonluk pik 7.50 ppm'de singlet aromatik halkaya ait pikler ise 7.15-7.26 ve 6.84-6.93 ppm'de multipler pikleri gözlenmektedir.

L₄H ligandının klorofomda alınan ¹H-NMR spektrumunda OH grubuna ait 1 protonluk pik 10.57 ppm'de singlet, HC=N azometin grubundaki 1 protonluk pik 7.99 ppm'de singlet, NH grubundaki 1 protonluk pik 7.69 ppm'de singlet aromatik halkaya ait pikler ise 6.99-7.25 ve 6.86-6.90 ppm'de multipler pikleri gözlenmektedir.

L₅H ligandının klorofomda alınan ¹H-NMR spektrumunda OH grubuna ait 1 protonluk pik 10.81 ppm'de singlet, HC=N azometin grubundaki 1 protonluk pik 7.96 ppm'de singlet, NH grubundaki 1 protonluk pik 7.55 ppm'de singlet aromatik halkaya ait pikler ise 7.20-7.25 ve 6.82-6.90 ppm'de multipler pikleri gözlenmektedir.

L₆H ligandının klorofomda alınan ¹H-NMR spektrumunda OH grubuna ait 1 protonluk pik 10.90 ppm'de singlet, HC=N azometin grubundaki 1 protonluk pik 7.86 ppm'de singlet, NH grubundaki 1 protonluk pik 7.69 ppm'de singlet aromatik halkaya ait pikler ise 6.90-6.99 ve 6.78-6.89 ppm'de multipler pikleri görülmektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA Mehmet Mahsum YILMAZ

Pd(L₁)₂ kompleksin klorofomda alınan ¹H-NMR spektrumunda, HC=N azometin grubundaki 1 protonluk pik 9.10 ppm'de singlet, NH grubundaki 1 protonluk pik 8.50 ppm'de singlet aromatik halkaya ait pikler ise 6.49-7.44 ppm'de multipler pikleri gözlenmektedir.

Pd(L₂)₂ kompleksin klorofomda alınan ¹H-NMR spektrumunda, HC=N azometin grubundaki 1 protonluk pik 8.80 ppm'de singlet, NH grubundaki 1 protonluk pik 8.45 ppm'de singlet aromatik halkaya ait pikler ise 6.57-7.46 ppm'de multipler pikleri gözlenmektedir

Pd(L₄)₂ kompleksin klorofomda alınan ¹H-NMR spektrumunda, HC=N azometin grubundaki 1 protonluk pik 8.92 ppm'de singlet, NH grubundaki 1 protonluk pik 8.00 ppm'de singlet aromatik halkaya ait pikler ise 6.58-7.51 ppm'de multipler pikleri gözlenmektedir

Pd(L₅)₂ kompleksin klorofomda alınan ¹H-NMR spektrumunda, HC=N azometin grubundaki 1 protonluk pik 8.90 ppm'de singlet, NH grubundaki 1 protonluk pik 7.90 ppm'de singlet aromatik halkaya ait pikler ise 6.56-7.25 ppm'de multipler pikleri gözlenmektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA Mehmet Mahsum YILMAZ

Çizelge 4.7. Ligandların ve Komplekslerin ¹H-NMR Spektrum sonuçları

Bileşikler	-OH	HC=N	-NH	-CH
L ₁ H	10.49	7.98	7.66	7.17-7.26 6.92-7.03
L ₂ H	10.65	7.95	7.50	7.15-7.26 6.84-6.93
L ₄ H	10.57	7.99	7.69	6.99-7.25 6.86-6.90
L ₅ H	10.81	7.96	7.55	7.20-7.25 6.82-6.90
L ₆ H	10.90*	7.86	7.69	6.90-6.99 6.78-6.89
Pd(L ₁) ₂	-----	9.10	8.50	6.49-7.44
Pd(L ₂) ₂	-----	8.80	8.45	6.57-7.46
Pd(L ₄) ₂	-----	8.92	8.00	6.58-7.51
Pd(L ₅) ₂	-----	8.90	7.90	6.56-7.25

*Geniş yayvan pik

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER**5.1. Sonuçlar**

Yapılan bu çalışmada ilk önce 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit bileşiği sentezlendi. Daha sonra 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit, salisialdehit ve 3-metoksi-salisialdehit ile 4-florofenilhidrazin, 2,4-diflorofenilhidrazin ve 2,5-diflorofenilhidrazin ile tepkimeye sokularak hidrazin Schiff bazları elde edildi. Daha sonra elde edilen bu ligantların Cu(II) ve Pd(II) metalleri ile metal kompleksler sentezlendi. Ancak L₃H, L₇H, L₈H, L₉H ligantları Cu(II) ve Pd(II) metalleri ile kompleks oluşturmadı. L₇H, L₈H, L₉H ligantları Cu(II) ve Pd(II) metalleri ile reaksiyonu sonucu yağlama oluştu ve kompleks oluşmadı. L_xH ligantlarının IR spektrumlarında $\nu(\text{C}=\text{N})$ azometin grubu için karakteristik olan gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler 1615-1638 cm⁻¹ aralığında çıkması, ayrıca elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyumlu olması beklenen yapıların oluştuğunu kanıtlamaktadır. Bununla birlikte UV-Vis ve NMR sonuçları da yapıyı desteklemektedir.

CuL_x ve PdL_x komplekslerinin hepsi paramanyetik çıktığından dolayı NMR spektrumları alınamadı. L_xH ligantlarının IR spektrumlarında $\nu(\text{C}=\text{N})$ azometin grubu için karakteristik olan gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler 1615-1638 cm⁻¹ aralıklarında ortaya çıkarken CuL_x ve PdL_x komplekslerinin 1595-1621 aralığında daha düşük frekansa kaymıştır. UV-vis. Değerleri, NMR ve elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyumlu olması beklenen yapıların oluştuğunu söyleyebiliriz.

Sentezlenen bu ligant ve komplekslerin yapıları UV-Vis spektroskopisi, FT-IR elementel analiz ve NMR ile aydınlatıldı. Elde edilen sonuçlara göre deneysel ve teorik sonuçların birbirleriyle uyum içinde oldukları bulundu.

5.2. Öneriler

Sentezini gerçekleştirdiğimiz bu yeni bileşikler sadece Anorganik Kimya açısından değil, Organik ve Analitik Kimya açısından da önem arz etmektedir. Sentezlenen Hidrazin Schiff bazları ve metal komplekslerinin yukarıda sözü edilen özellikleri ve sentez yöntemlerinin bir takım avantajlarından dolayı laboratuvar ve endüstri üretiminde uygulamaya sunulabilir. Bu ligand ve komplekslerin antimikrobiyal etkilerinden dolayı biyoloji ve mikrobiyoloji alanında kullanılabilirler.

KAYNAKLAR

- ALKAN. A., 2006. Abdulrezzak Alkan Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü ve Yüksek Lisans Tezi.
- BİOLPHARM BULL., 2003. Azines of acetophenone derived mono-Mannich bases against Jurkat cells, 26: 631-637.
- BALCOM, D, FURST, A., 1953. Reductions with Hydrazine Hydrate Catalyzed by Raney Nickel. I. Aromatic Nitro Compounds to Amines. J. Am. Chem. Soc.75, 4334.
- BEREKET., G.ÖGRETİR, C.,ÖZSAHİN, Ç., 2003. J.Molecular Structure theochem (Theochem), 663, 39.
- BEREKET, G., ÖGRETİR, C.,YURT, A., 2001. J.Molecular Structure (Theochem), 571, 139.
- BEREKET, G., ÖGRETİR, C., YAMAN, M., HÜR, E., 2003. J. Molecular Structure (Theochem), 625.
- BALUJA A., MUNİCİO AM., VEGA S., 1964. Reactivity of some α,β -unsaturated ketones toward sulphhydryl compounds and their anti-fungal activity. Chem In, 3: 2053-2054.
- BHOVİ, M, G.GADAGİNAMATH, G., 2005. "Chemoselective reaction of indole 1,3-dicarboxylates towards hydrazine hydrate: Biheterocycles: Synthesis and antimicrobial activity of some new 2-methyl-3-ethoxycarbonyl-1-oxadiazolyl/oxadiazolyl/thiazolidinonyl/pyrrolylaminocarbonylmethylindoles", Indian and J.Chem-B,44B: 1663-1668.
- COZZIA, P.G. CHEM. SOC. REV., 2004. Metal-Salen Schiff Base Complex in catalysis: practical aspects. Dipartimento di Chimica "G.Ciamicion" Vial Imi 2, 40126 Bologna, Italy, 33;410-421.
- DİMMOCK JR., KUMAR P.,1997. Anticancer and Cytotoxic properties of Mannich bases. Curr Med Chem, 4: 1-22.
- DİMMOCK JR, JONNALAGADDA SS, PHİLLİPS OA.,1992. Erciyas E, Shyam K, Semple HA. Anticonvulsant properties of some Mannich bases of conjugated arylidene ketones. J Pharm Sci, 81: 436-440
- DİMMOCK JR, KUMAR P., QUAIL JW, PUGAZHENTHI U., YANG J., CHE M., REİD RS, ALLEN TM, KAO GY, COLE SPC, BATİST G, BALZARİNİ J, DE CLERCQ E., 1995. Synthesis and cytotoxic evaluation of some styrylketones and related compounds. Eur J MedChem, 30: 209-217.
- DİMMOCK JR., ADVİKOLANU KM, SCOTT HE, DUFFY MJ., REİD RS, QUAIL JW, JIA Z., HİCKİE RA, ALLEN TM, RUTLEDGE JM, TAMPEST ML, ORESKİ AB., 1992. Evaluation of cytotoxicity of some Mannich bases of various aryl and arylidene ketones and their corresponding arylhydrazones. J Pharm Sci, 81: 1147-1152.
- DİMMOCK JR, KUMAR P., CHEN M., QUAIL JW, YANG J., ALLEN TM, KAO GY., 1995. Synthesis and cytotoxic evaluation of mesna adducts of some 1-aryl-4,4-dimethyl-5-(1-piperidino)-1-penten-3-one hydrochlorides. Pharmazie, 50:449-453.
- ERCİYAS E., ERKALELİ HI, COSAR G., 1994. Antimicrobial evaluation of some styryl ketone derivatives and related thiol adducts. J Pharm Sci, 83: 545-548.

- ESAM, I., ORCHİDDE, H.H. HODA I.A.E., 1985. Sensitivity of some Reproducti ve pathogenes to new benzofuran derivatives, egytpj. Vet. Sci, 22(1),93.
- BÜYÜKBAŞ. E., 2008. Erciyes üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Emin Büyükbaş Yüksek Lisans Tezi.
- EBERLE, U., FELDERHOFF, M, AND SCHUETH, F., 2009. Angewandte Chemie International Edition, 48, 6608-6630.
- FESSENDEN R.J., FESSENDEN J.S., 1990. Organik Kimya, Güneş Kitabevi, pp16-192.
- GÜL HI., CALİS U., VEPSALAINEN J., 2004. Synthesis of some mono-Mannich bases and corresponding azine derivatives and evaluation of their and anticonvulsant activity. Arzneimittelforschung, 54: 359-364.
- GORDON PN, JOHNSTON JD., 1965. English AR. Beta-aminoketones as anti-infectiveagents In Hobby GL, ed. Antimicrobial agents and chemotherapy. Bethesda: Am. Soc. Microbiol, 165-167.
- GÜNDÜZ, T., 1987. Enstrümental Analiz, Gazi Kitabevi, pp 71-185.
- GÜL HI, SULEYMAN H, GUL M., Evaluation of the anti-inflammatory Activity of N,N'-Bis(3-dimethylamino-1-phenyl-propylidene) hydrazine dihydrochloride. Pharmaceutical Biology.
- GÜL HI, Das U, Pandit B, Li PK., 2006. Evaluation of the cytotoxicity of some and mono-Mannich bases and their corresponding azine derivatives against androgen dependent prostate cancer cells. Arzneimittelforschung/Drug research, 56: 850-855.
- GÜL M, GUL HI, VEPSALAINEN J., ERCİYAS E, HANNINEN O. EFFECT., 2011. Of acetophenone derived Mannich bases on cellular glutathione level in Jurkat cells. A possible mechanism of action. Arzneimittelforschung, 51:679-682.
- GRUNDMANN, C., RATZ, R., TRIAZİNES. XVI. A., 1956. New Synthesis for 1.2.4-Triazoles; J.Org.Chem. 21, 1037.
- GRİNSTEİNS, V. VEVERİES, A., 1962 Guanidino beta-diketnes. I. Synthesis and properties of some amino and guanidino beta-diketones with the beta-diketo-ne groups in the open chain. Latvijas PSR; Zinatnu Akad. Vstis, Khim. Ser, 3; 463-471.
- GOUBEAU, V.J., AND RİCKER, E. ZEİTSCHRİFT., 1961. für anorganische und allgemeine Chemie, 310, 123-142.
- GROCHALA, W. and EDWARDS, P.P., CHEMICAL REVIEWS., 2004. 104, 1283-1315, 2004, Holladay, J.D. Wang, Y. and Jones, E. Chemical Reviews, 104, 4767-4789, 2004, Chen, P., Xiong, Z.T., Luo, J.Z., Lin, J.Y. and Tan, K.L. Nature, 420, 302-304.
- HANNAUER, J., AKDİM, O., DEMİRCİ, U.B. GEANTET, C. HERRMANN, J.M., 2011. Mielec, P. and Xu, Q. Energy & Environmental Science, 4, 3355-3358,
- HANNAUER, J. AKDİM, O., DEMİRCİ, U.B. GEANTET, C., HERRMANN, J.M., MİLEEC, P., 2011. And Xu, Q. Energy Environmental Science, 4, 3355-3358.
- KÜÇÜKOĞLU. K., 2009. Kaan Küçüköğlü Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kaan Küçüköğlü Doktora Tezi.
- KUHN, L. P. CATALYTİC., 1951. Reduction with Hydrazine. J. Am. Chem. Soc, 73, 1510.
- LEE CM, PLATTNER JJ., OURS CW, HORROM BW., SMİTAL JR., PERNET AG., 1984. Bunnell PR, El-Masry SE, Dodge PW. ((Aminomethoxy)acetic)

- acid esters. A new class of high ceiling diuretics. Effects of nitrogen and aromatic nuclear substitution. *J Med Chem*, 27:1579-1587.
- MIYATA, T., SHINO, H., HIRASHIMA, T., CATALYTIC., 1978. Reduction of aromatic Nitro Compounds with Hydrazine Hydrate in the Presence of Iron (III) Oxide Hydroxide. *Synthesis*, 11, 834.
- MUTUS B, WAGNER JD, TALPAS CJ, DIMMOCK JR, PHILLIPS OA., 1989. Reid.Rs.1-*p*-chlorophenyl-4,4-dimethyl-5-diethylamino-1-penten-3-one hydrobromide, a sulfhydryl-specific compound which reacts irreversibly with protein thiols but reversibly with small molecular weight thiols, 177: 237-243.
- MSULEYMAN H, GUL HI, ASOGLU., 2003. Antiinflammatory activity of 3-benzoyl-1-methyl-4-piperidinol hydrochloride. *Pharmacol Res*, 47: 471-475.
- MEDH RD, GUPTA V., AWASTHI YC., 1991. Reversal of melphalan resistance *in vivo* and *in vitro* by modulation of glutathione metabolism. *Biochem Pharmacol*, 42:439-441.
- PIETRA, S., 1986. reduction of Ethylenic Compounds with Hydrazine and Palladized Charcoal. *Ann. Chim.* 46, 477.
- PITRE, D. LORENZOTTI, E. PARTIAL., 1965. Catalytic Hidrazine of Aromatic dinitro Compounds. *Chimica* 19(8), 462, (Chem. Abst. 63,13128h).
- PILLI G, ERDOĞAN H, SAFAK C, CALIS U, SUNAL R., 1992. Some N-Mannich bases of 2-benzoxazolinones and their analgesic activities. *Arch Pharm Weinheim*, 325: 537-540.
- RUCCINA, M., 1962. 4-Aminopyrazoles and symmetrical 4,4-azopyrazoles from hydrazine and isonitroso 1,3-diketones. *Atti Accad. Sci. Lettere Arti Pallemo*, Pt., 22, 119-123.
- REILLEY, J., MACSWEENEY, D., 1930 Diazotiation in the pyrazole series. *Proc. Roy. Irish. Acad.* 39B; 497-504, 1930 (Chem. Abst. 25; 1523,1931).
- RONDESTVEDT, C. S., JOHNSON, T. A., 1977. Explosion of an Arylhydroxylamine During Preparation of 2-Chloro-5-methylaniline. Failure of Palladium-Catalyzed hydrazine Reduction. *Synthesis*, 12851.
- RUCCINA, M., 1962. 4-Aminopyrazoles and symmetrical 4,4-azopyrazoles from hydrazine and isonitroso 1,3-diketones. *Atti Accad. Sci. Lettere Arti Pallemo*, Pt., 22, 119-123.
- SMITH P.A.S., 1966. *The Chemistry of open Chain Organic Nitrogen Compounds* Vol.2, 29-68, New York.
- SMITH, P.A.S., 1966. *Hydrazine Derivatives*. QD 412. NI. SG. Vol.2, 119-201, New York.
- SIATRA-PAPASTAIKOUDI T., TSOTINIS A., CHINOI I, ROUSSAKIS C., 1994. Synthesis and anticancer activity of new phenyl-ring substituted 4-morpholinophenylthio-2-butanones [Mannich bases]. *Farmaco*, 49: 221-223.
- KARAHAN. S., ÖZKAR. S., Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Kimya kongresi.
- DEMİRCİ. S., 2010. Sevilay Demirci Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Sevilay Demirci Doktora Tezi.
- SPERLING, D. and DELUCHI, M.A., 1989. *Annual Review of Energy*, 14, 375-424
- Schlapbach, L. AND ZUTTEL, A. *NATURE*, 414, 353-358, 2001.

- SERİN, S. ve GÖK, Y.,1988. Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, T. Kimya D.C.12(3), 325-331.
- KARAHAN. S., ZAHMAKIRAN. M., ÖZKAR. S., Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, kimya kongresi.
- SEKIYA, M. ISHIKAWA., 1958. S.Reaction of Formamide .III. Reaction of Formamide with Phenylhydrazones and Azines ; Yakugaku Zasshi 78,549, Ref:C. A. 52, 17244f.
- TOP, B. R., 2004. Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Bitirme Tezi 45s (yayınlanmıştır).
- TÜMER, ET. ALL.,1999. “Antimicrobial Activity Studies of the Binuclear Metal Complexes Derived from Tridentate Schiff Base Ligands”, Transition Met Chem., 414.
- TAKAGİ, T. NİPPON, K. Z., 1964. Hydrazine Reduction of Conjugated Double Bonds. Apple.85(5), 345.
- TORF, S. F. KUDRYASHOVA N. I., KHROMOV-BORİSOV, N. MİKHAİLOVA T. A., 1962.Synthesis of some pyrazole derivatives containing diethylaminoact-amido or trimethylammonium groups in the 4-position. Zh. Obshch. Khim.,32; 1740-1746, 1962 (Chem. Abst. 58;4540, 1963).
- OGDEN, J.M., 1999. Annual Review of Energy, 24, 227-279.
- VASHİŞHTA SC, ZELLO GA, NİENABER KH, BALZARİNİ J, DE CLERCQ E, STABLES JP, DİMMOCK JR., 2004. Cytotoxic and anticonvulsant aryloxyaryl Mannich bases and related compounds. Eur J Med Chem, 39: 27-35.
- VİGATO, P.A.TAMBURİNİ S., 2004. The challenge of cyclic and acyclic Schiff bases and related derivatives, Coord. Chem. Rev., Vol 248, pp 1717-2128.
- YUSTE, F.SALDANA, M. WALLS, F.,1982. Selective Reduction of Aromatic Nitro Compounds Containing o- and N-Benzyl Groups with Hydrazine Hydrate and Raney Nickel. Tetrahedron Lett., 23, 147.
- TAŞDEMİR, V., 2010. Volkan Taşdemir Yüzüncüyıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Volkan Taşdemir Yüksek Lisans Tezi.
- KURT. Ö., 2009. Zonguldak karaelmas üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Özgür Kurt Yüksek Lisan Tezi.
- ZUTTEL, A., 2003. Materials Today, 6, 24-33.
- ZUPANİC, B., G. TRPİN, J., 1966. Improved Metod for Preparation of p-aminophenyl- aceti acid. J. Prakt. Chem. 33, 307.
- WANG, Y., and POİRİER, R.A., 1997. Factors That Influence the C=N Stretching fr-equency in Imines, Journal Phys.Chem. Vol 101, pp 907-912.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Mehmet Mahsum YILMAZ

Uyruğu: T.C.

Doğum Yeri ve Tarihi: Kızıltepe/20.03.1985

Telefon: 05454513024

E mail: manga3333@hotmail.com

EĞİTİM

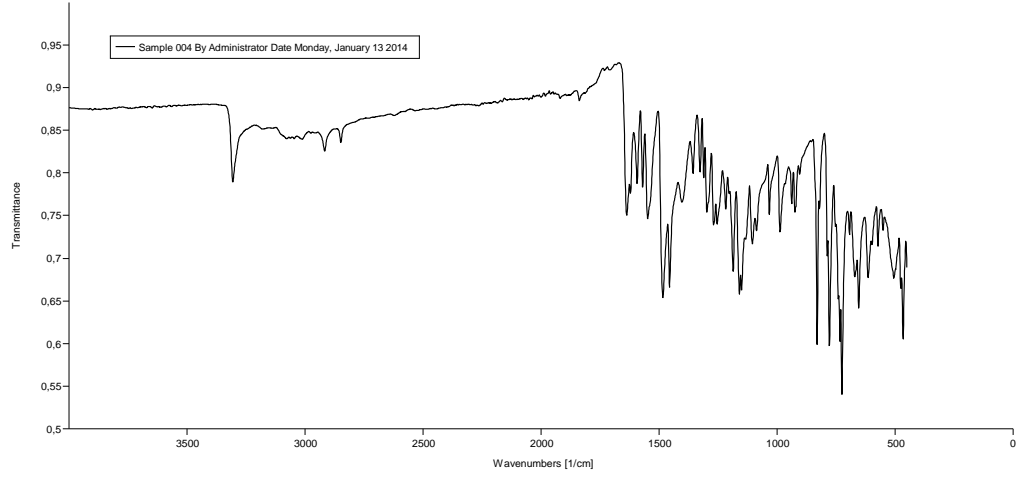
Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Kızıltepe Lisesi, Kızıltepe, Mardin	2002
Üniversite	: Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Şanlıurfa	2010
Yüksek lisans:	Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Şanlıurfa	2015

UZMANLIK ALANI: Kimya

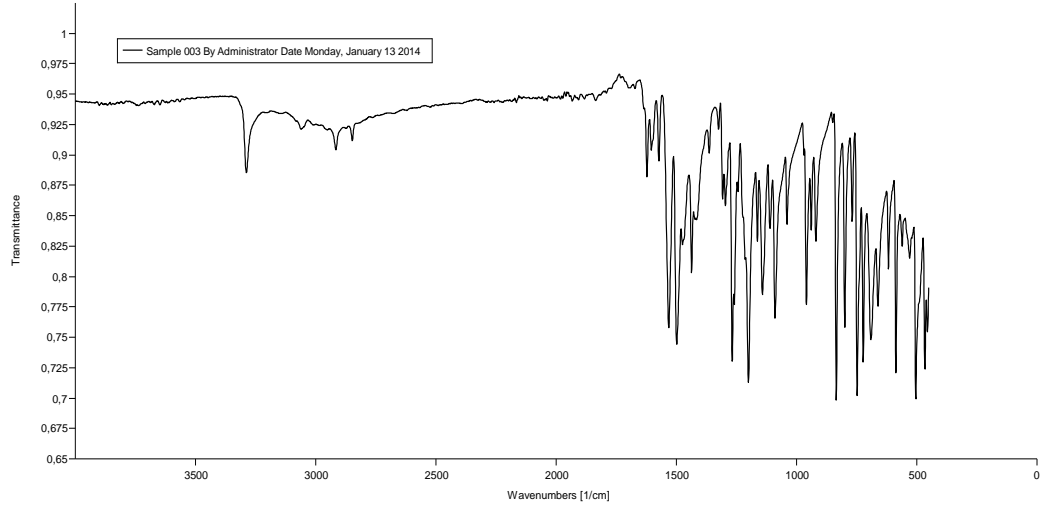
YABANCI DİLLER: İngilizce

EKLER

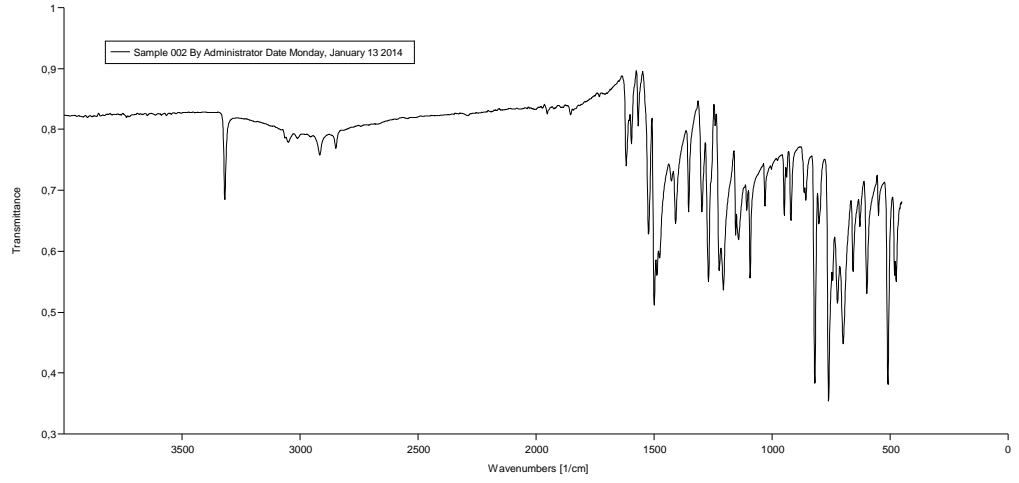
Ek1 Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin FT-IR Spektrumları



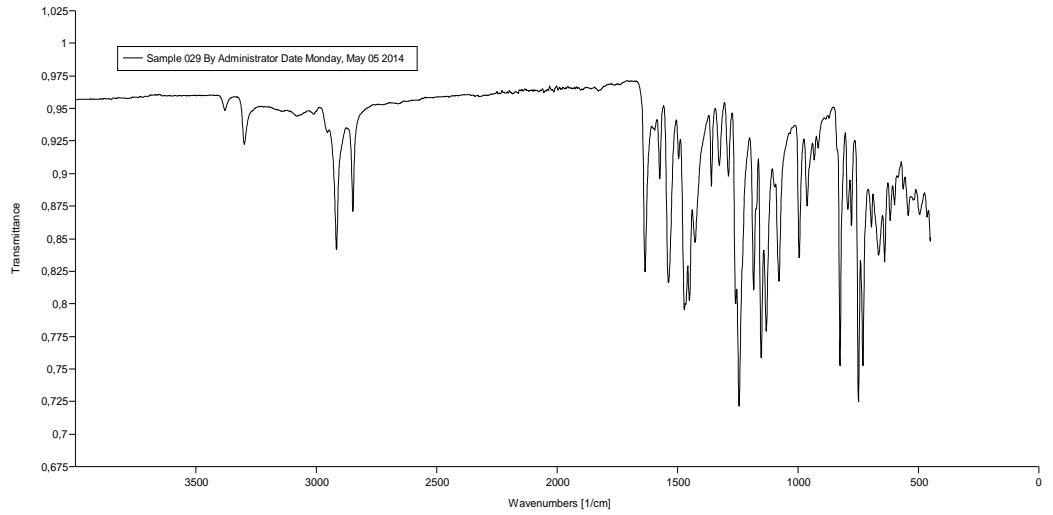
Ek1 Şekil 1.1. L₁H ligandın IR spektrumu



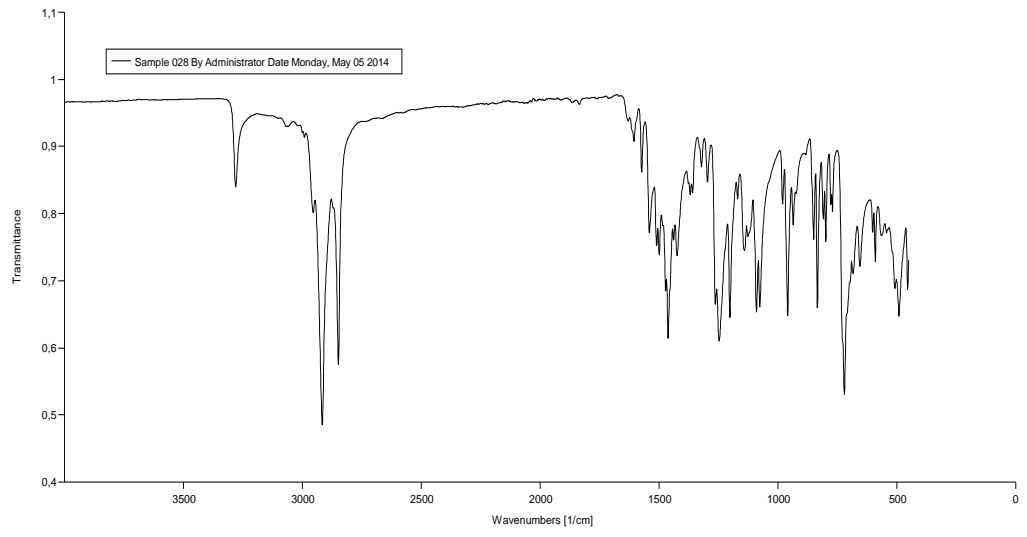
Ek1 Şekil 1.2. L₂H ligandın IR spektrumu



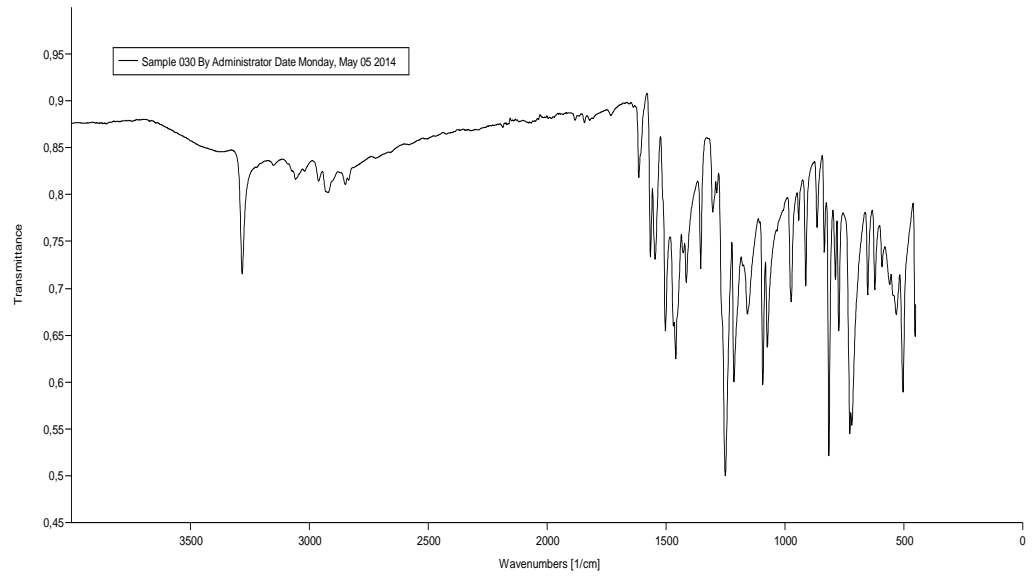
Ek1 Şekil 1.3. L₃H ligandın IR spektrumu



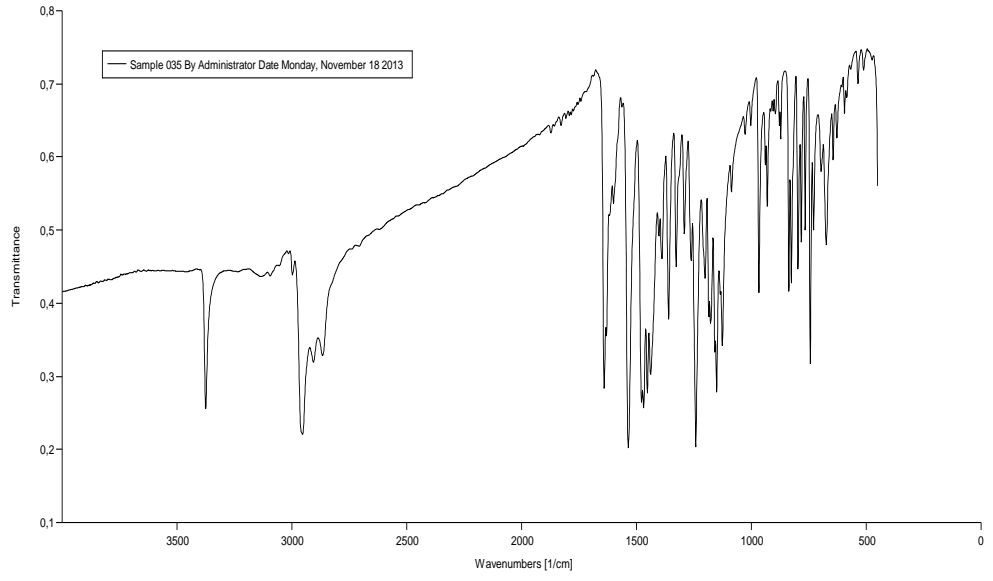
Ek1 Şekil 1.4. L₄H ligandın IR spektrumu



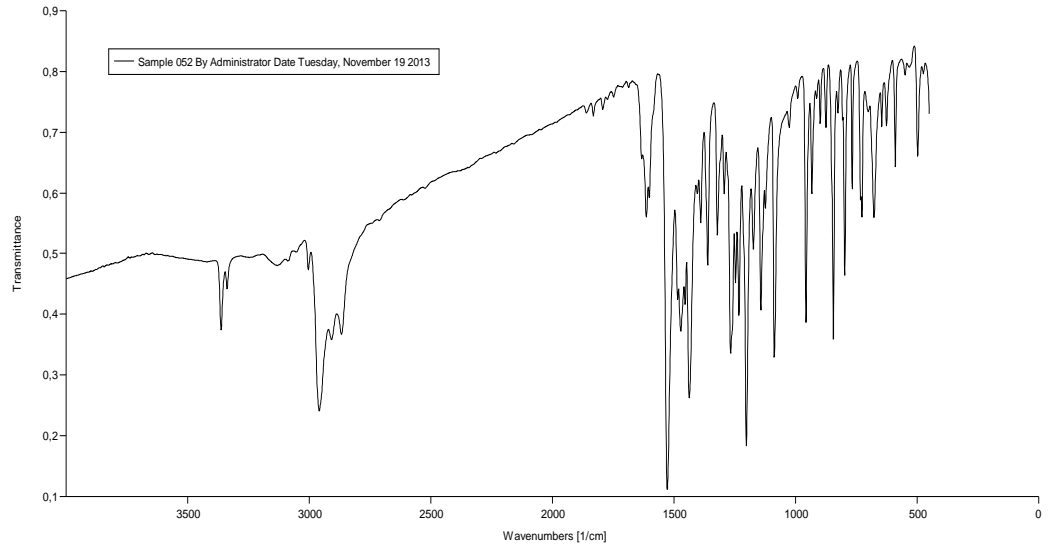
Ek1 Şekil 1.5. L₅H ligandın **IR** spektrumu



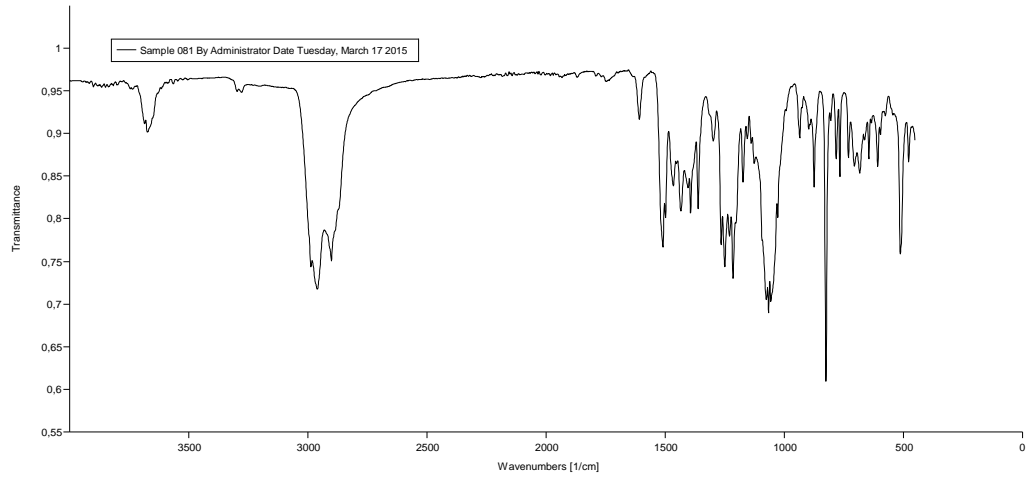
Ek1 Şekil 1.6. L₆H ligandın **IR** spektrumu



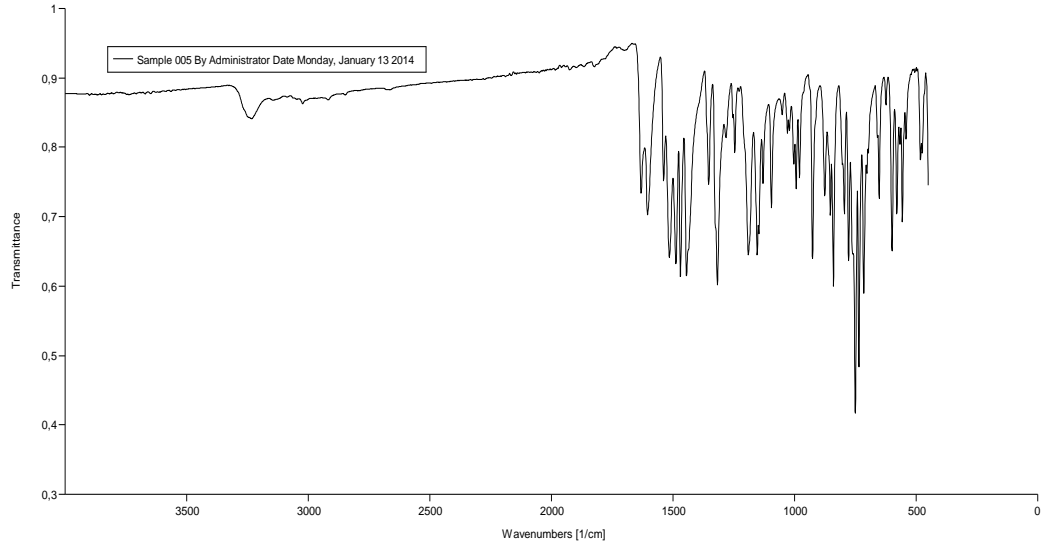
Ek1 Şekil 1.7. L₇H ligandın **IR** spektrumu



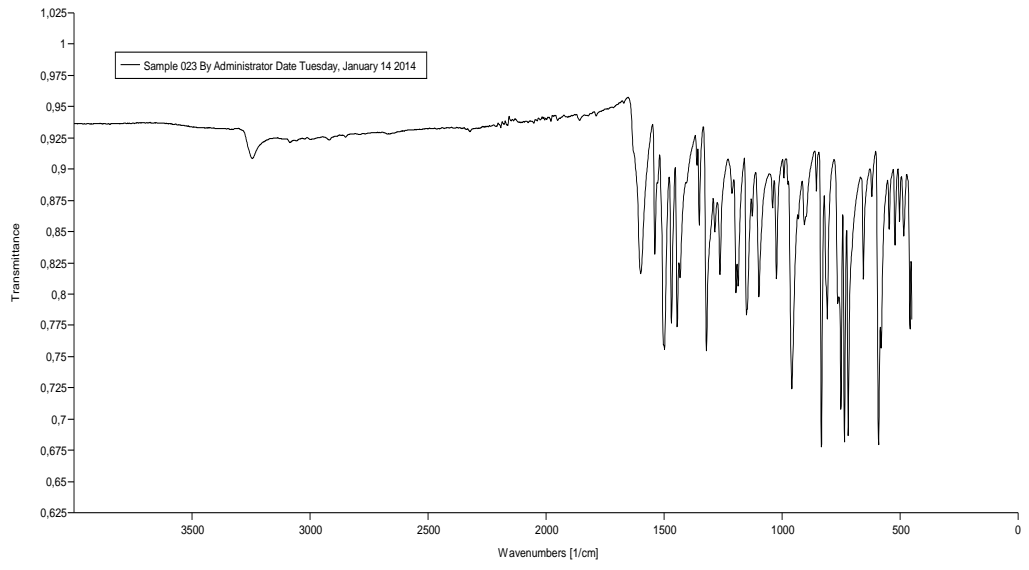
Ek1 Şekil 1.8. L₈H ligandın **IR** spektrumu



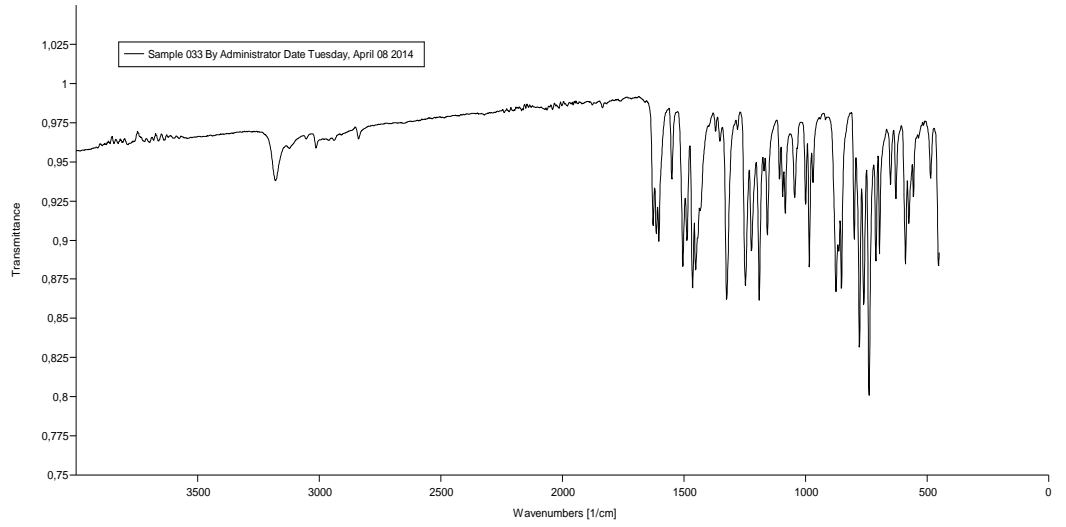
Ek1 Şekil 1.9. L₉H ligandın IR spektrumu



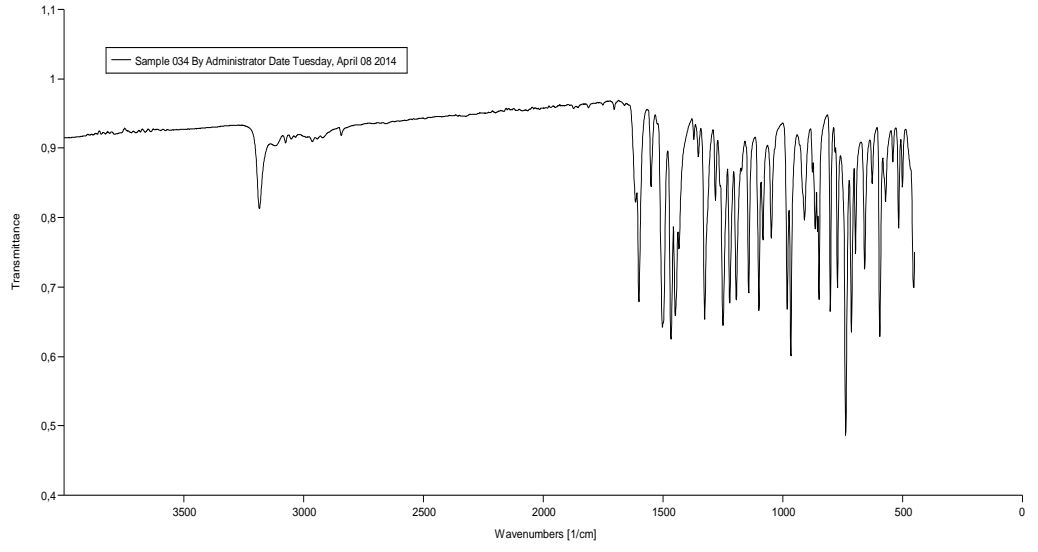
Ek1 Şekil 1.10. Cu(L₁)₂ kompleksin IR spektrumu



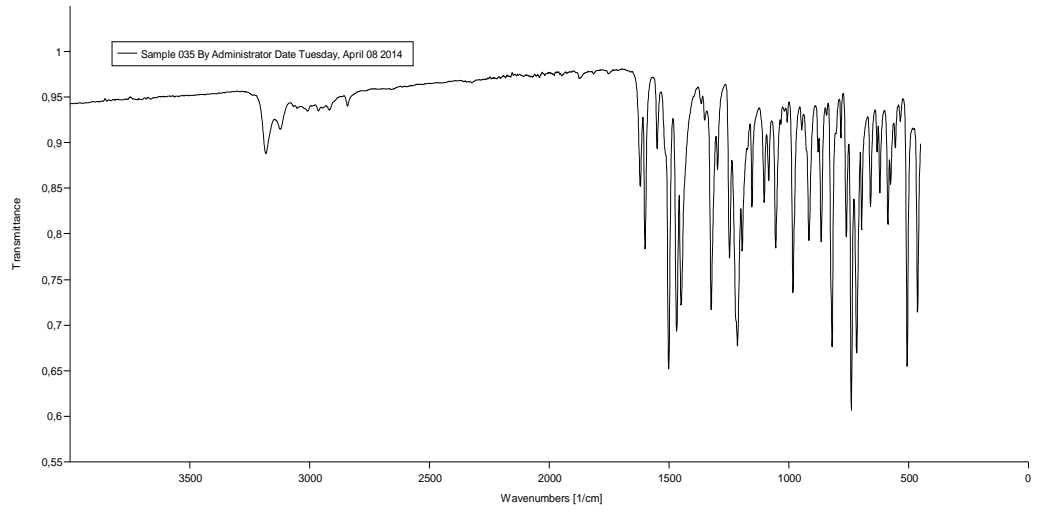
Ek1 Şekil 1.11. Cu(L₂)₂ kompleksin **IR** spektrumu



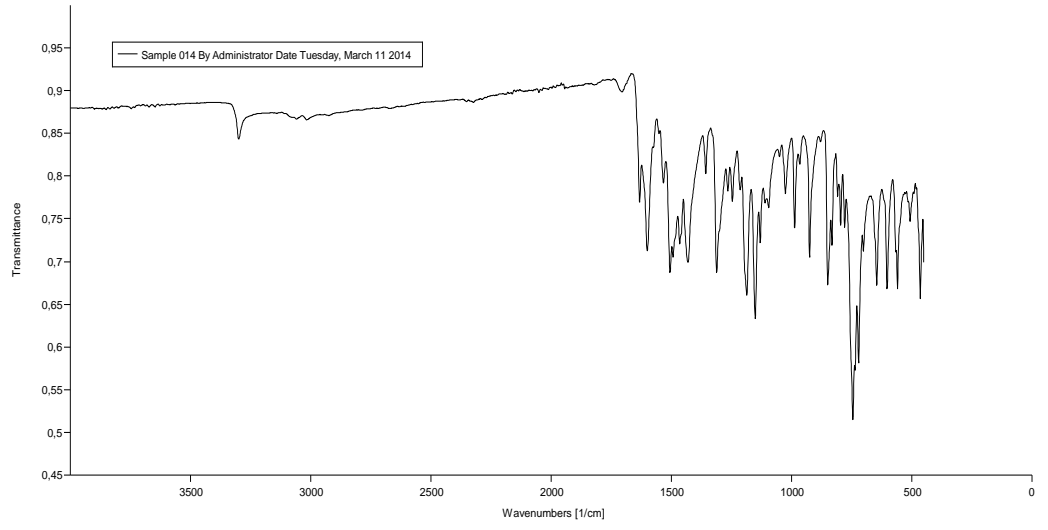
Ek1 Şekil 1.12. Cu(L₄)₂ kompleksin **IR** spektrumu



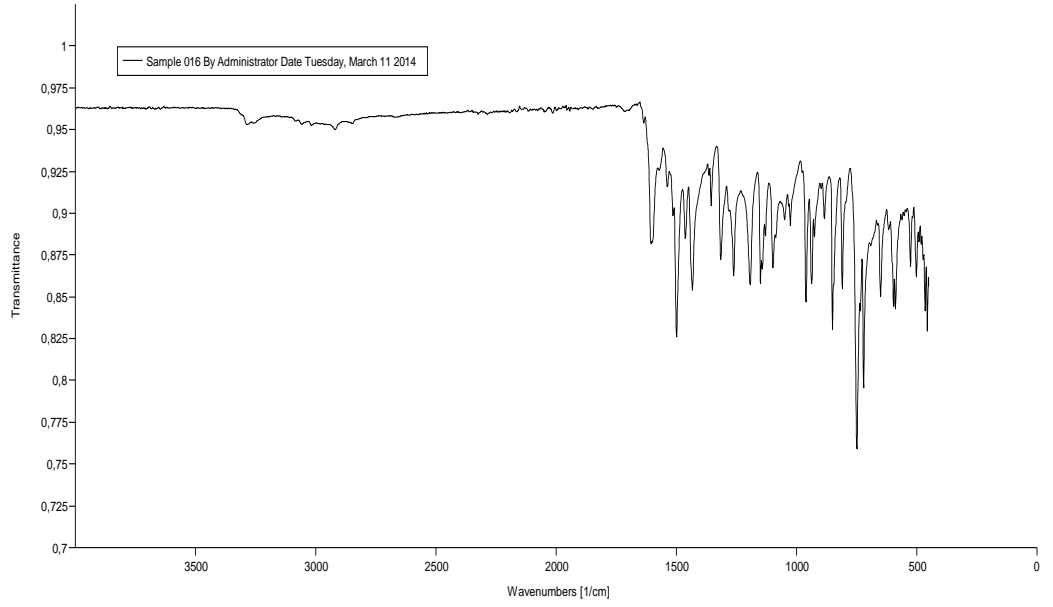
Ek1 Şekil 1.13. Cu(L₅)₂ kompleksin **IR** spektrumu



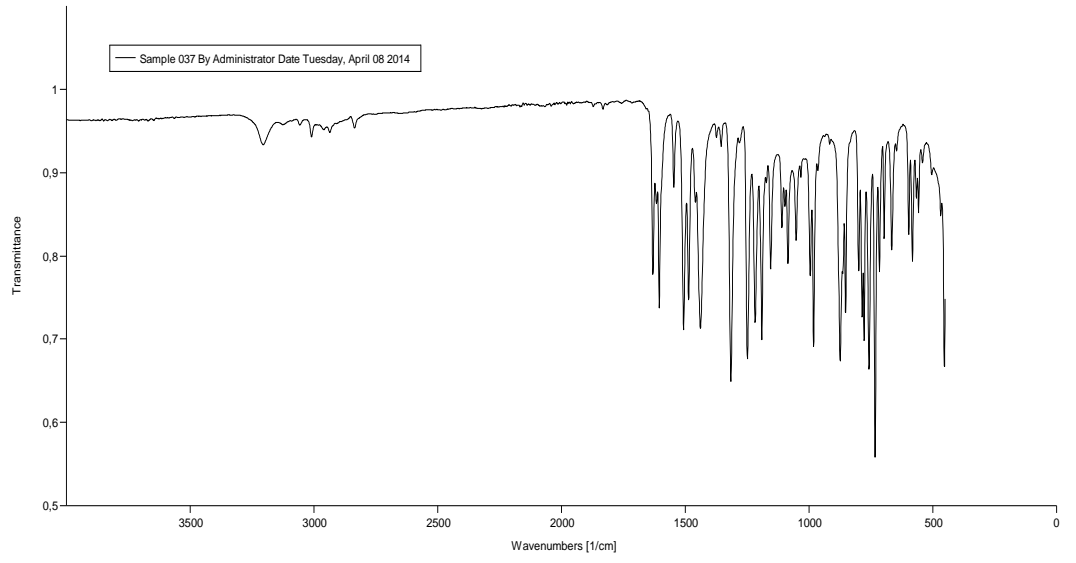
Ek1 Şekil 1.14. Cu(L₆)₂ kompleksin **IR** spektrumu



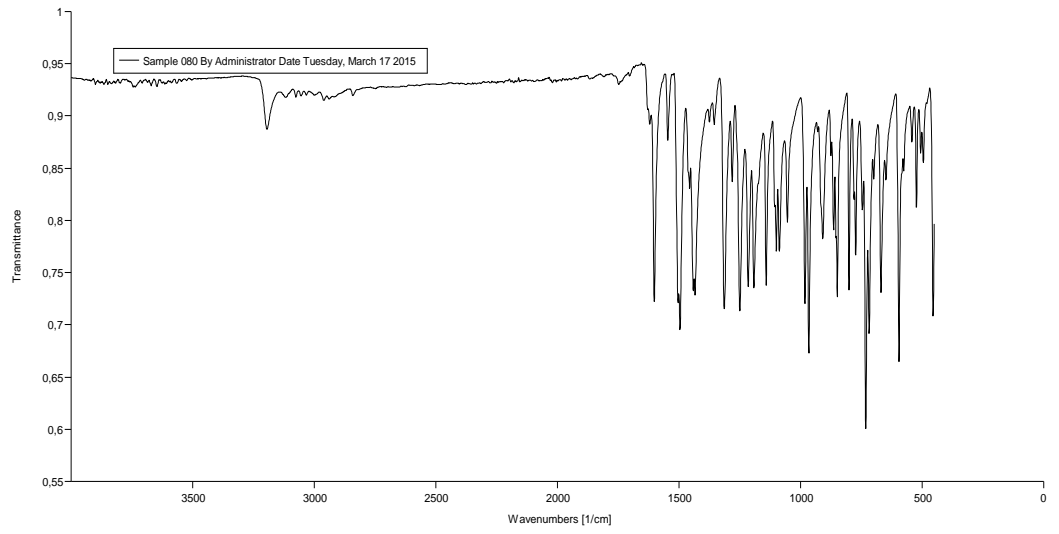
Ek1 Şekil 1.15. Pd(L₁)₂ kompleksin **IR** spektrumu



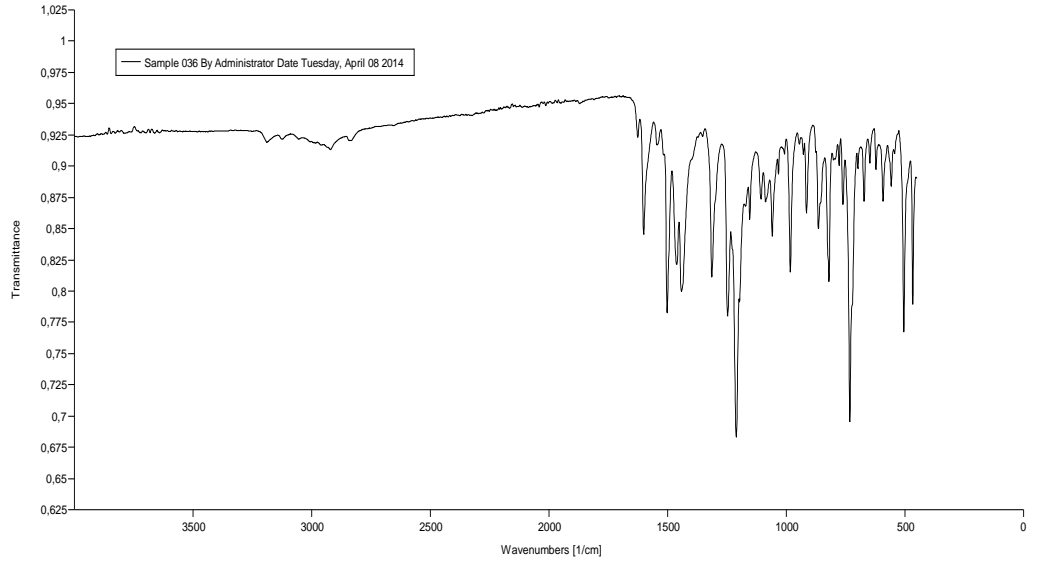
Ek1 Şekil 1.16. Pd(L₂)₂ kompleksin **IR** spektrumu



Ek1 Şekil 1.17. Pd(L₄)₂ kompleksin **IR** spektrumu

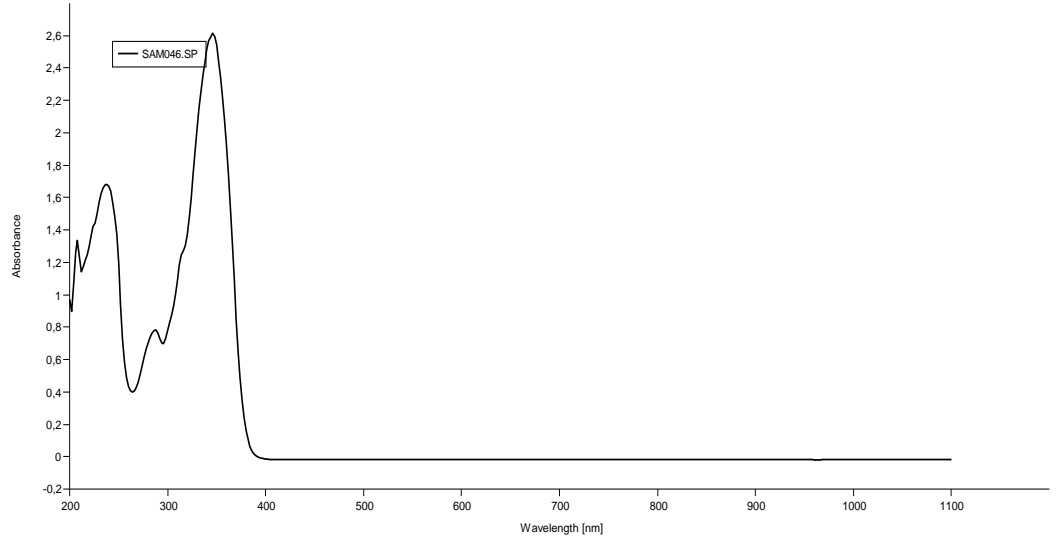


Ek1 Şekil 1.18. Pd(L₅)₂ kompleksin **IR** spektrumu

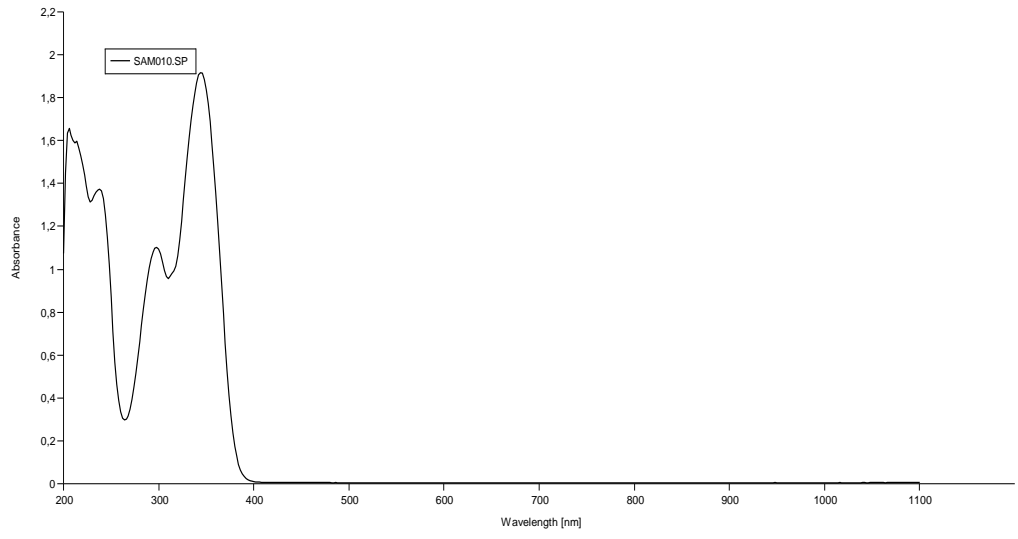


Ek1 Şekil 1.19. Pd(L₆)₂ kompleksin **IR** spektrumu

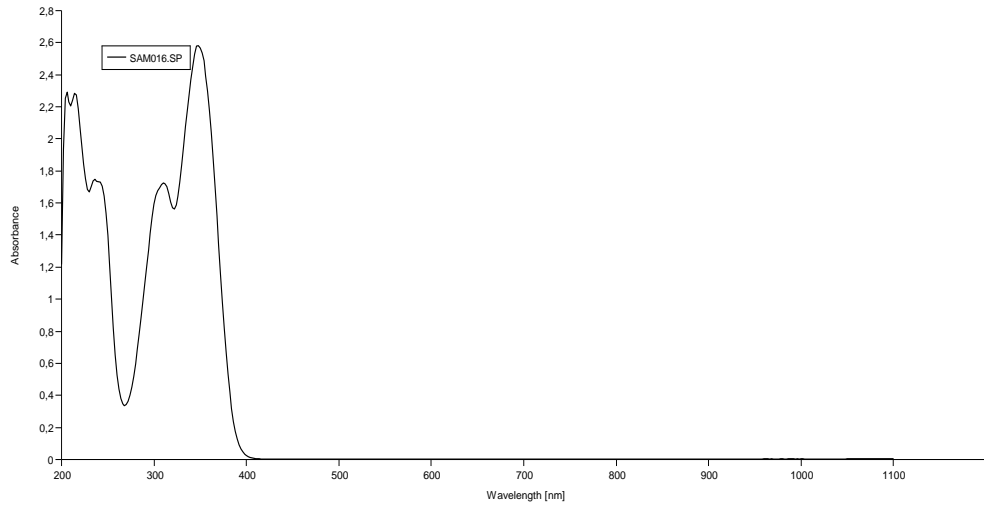
Ek2 Sentezlenen Bileşiklerin Uv-Vis Spektrumları



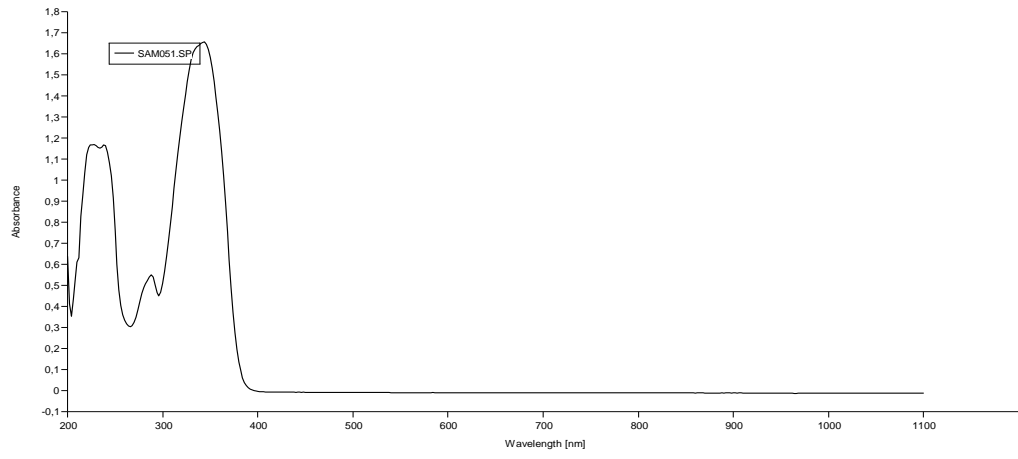
Ek2 Şekil 1.1. L₁H ligandın **Uv-vis** spektrumu



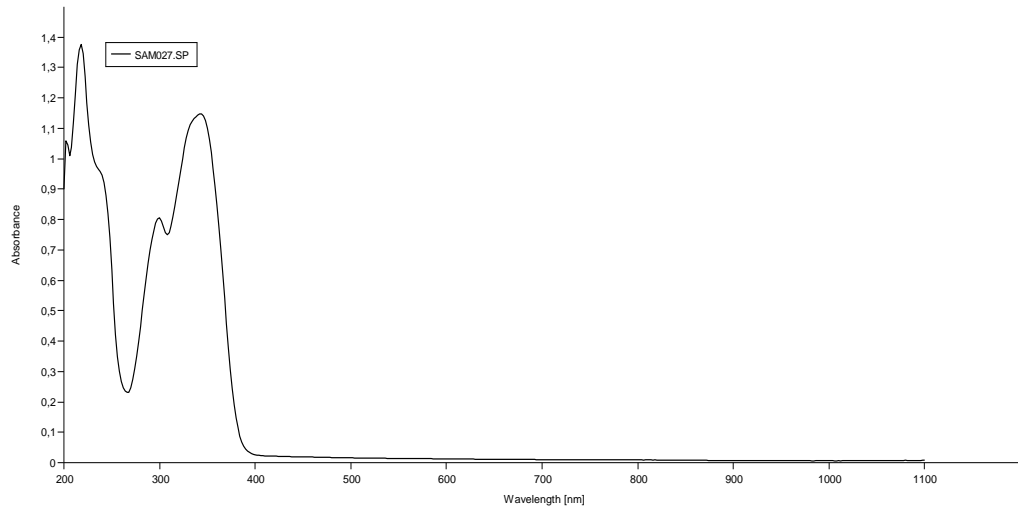
Ek2 Şekil 1.2. L₂H ligandın Uv-vis spektrumu



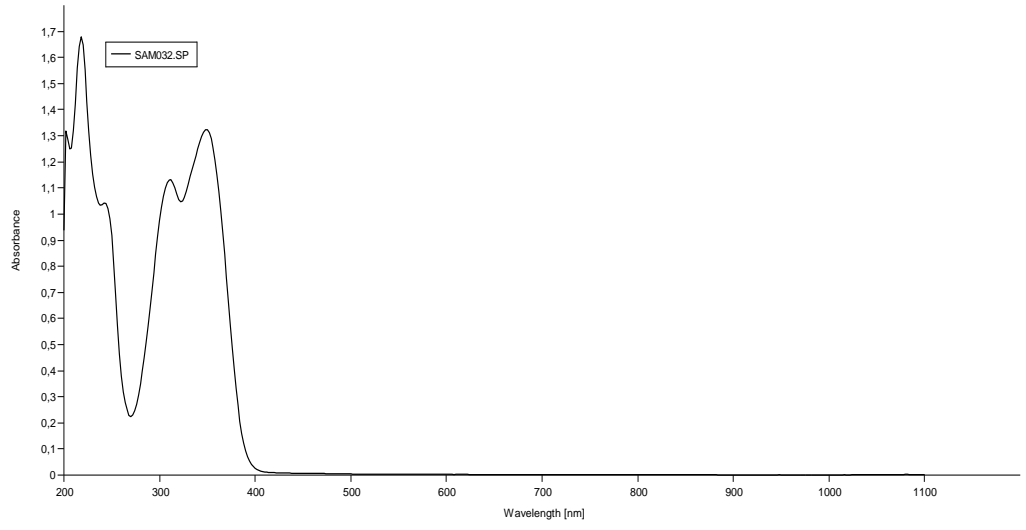
Ek2 Şekil 1.3. L₃H ligandın Uv-vis spektrumu



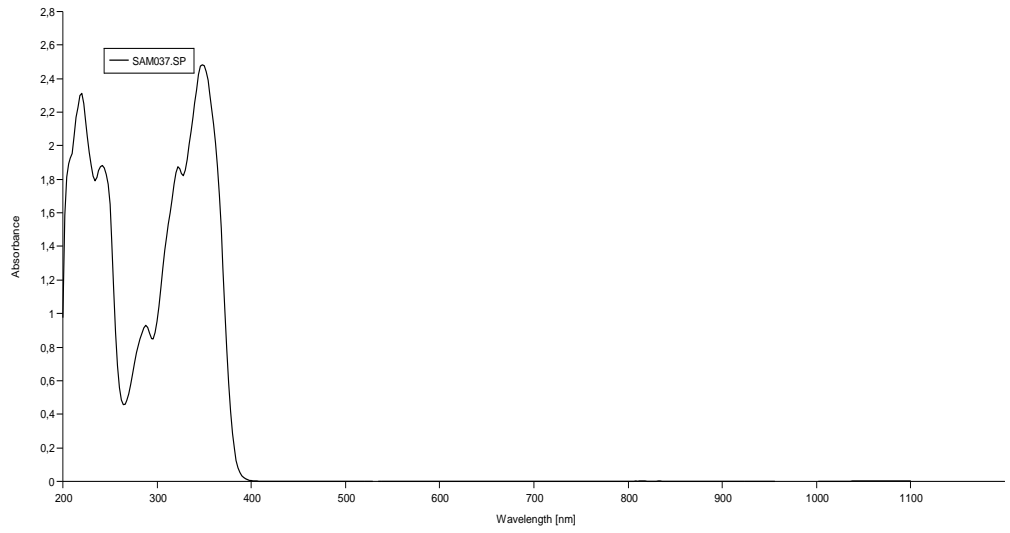
Ek2 Şekil 1.4. L₄H ligandın Uv-vis spektrumu



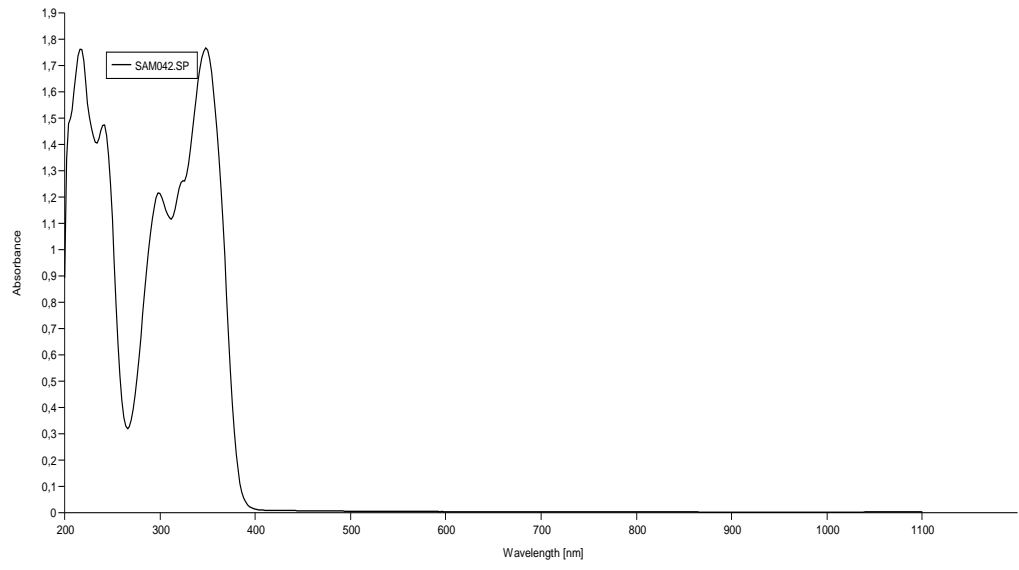
Ek2 Şekil 1.5. L₅H ligandın Uv-vis spektrumu



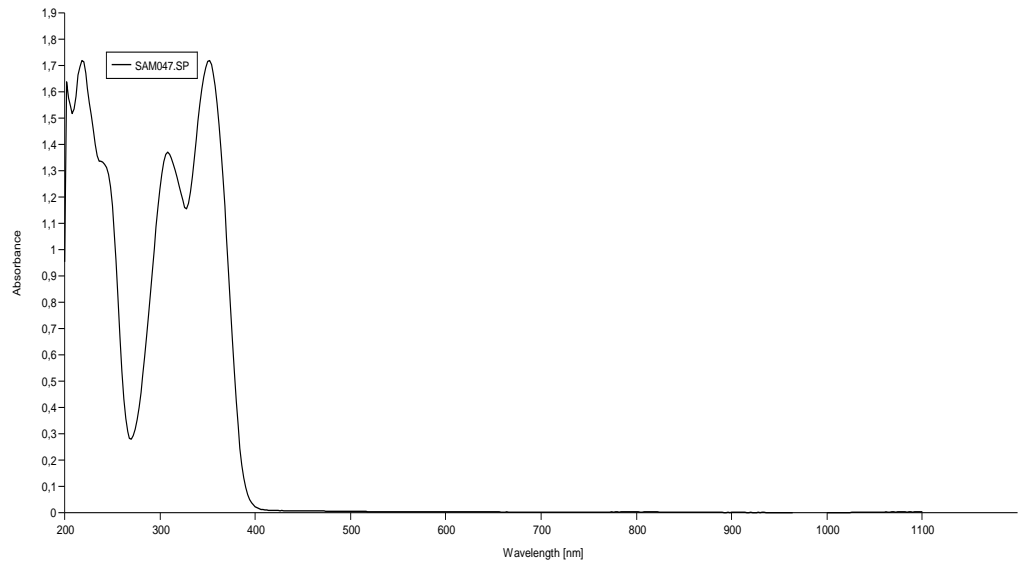
Ek2 Şekil 1.6. L₆H ligandın Uv-vis spektrumu



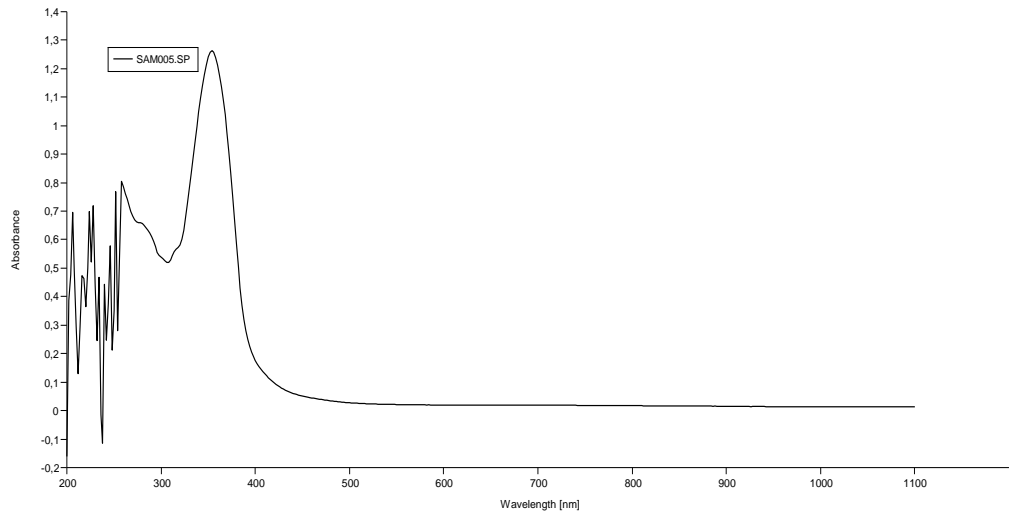
Ek2 Şekil 1.7. L₇H ligandın Uv-vis spektrumu



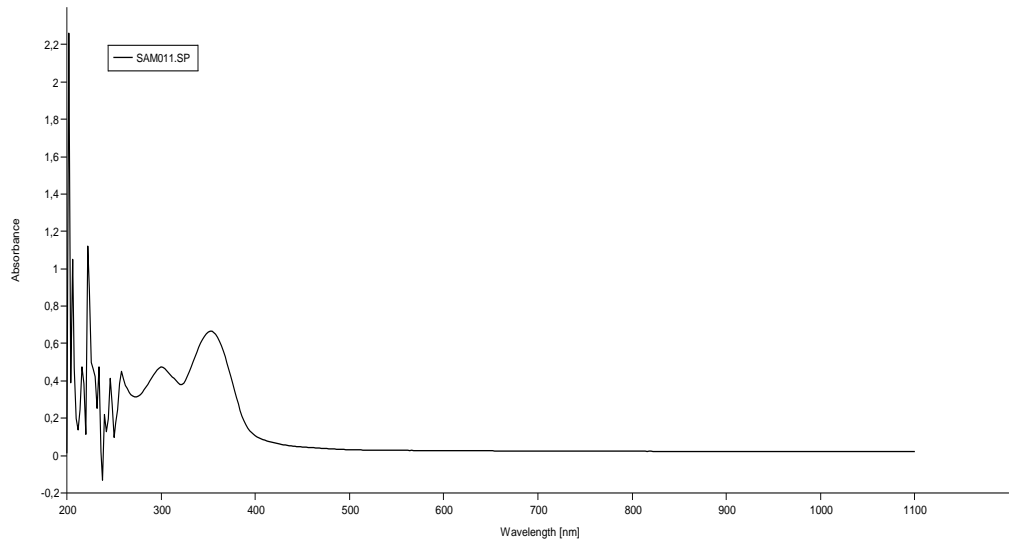
Ek2 Şekil 1.8. L₈H ligandın Uv-vis spektrumu



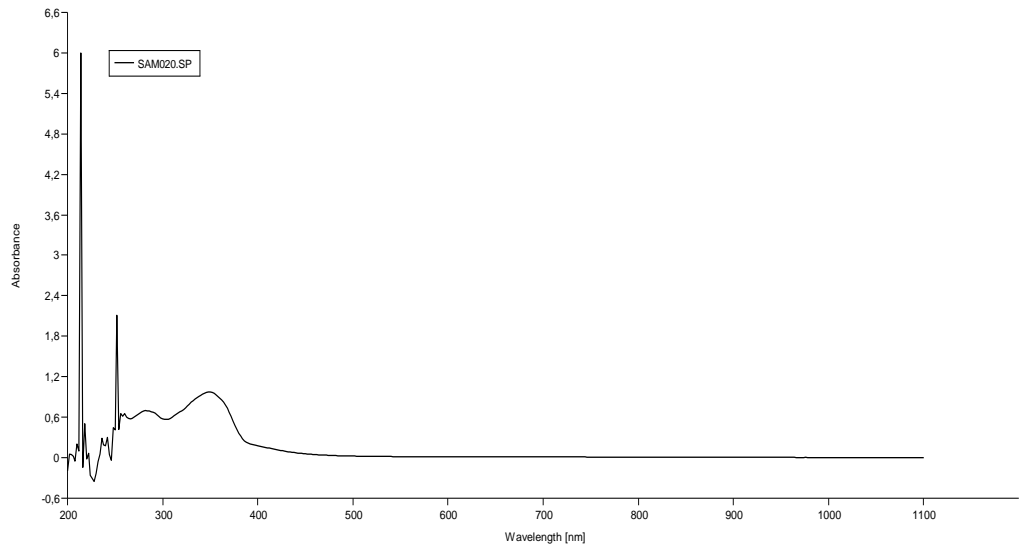
Ek2 Şekil 1.9. L₉H ligandın Uv-vis spektrumu



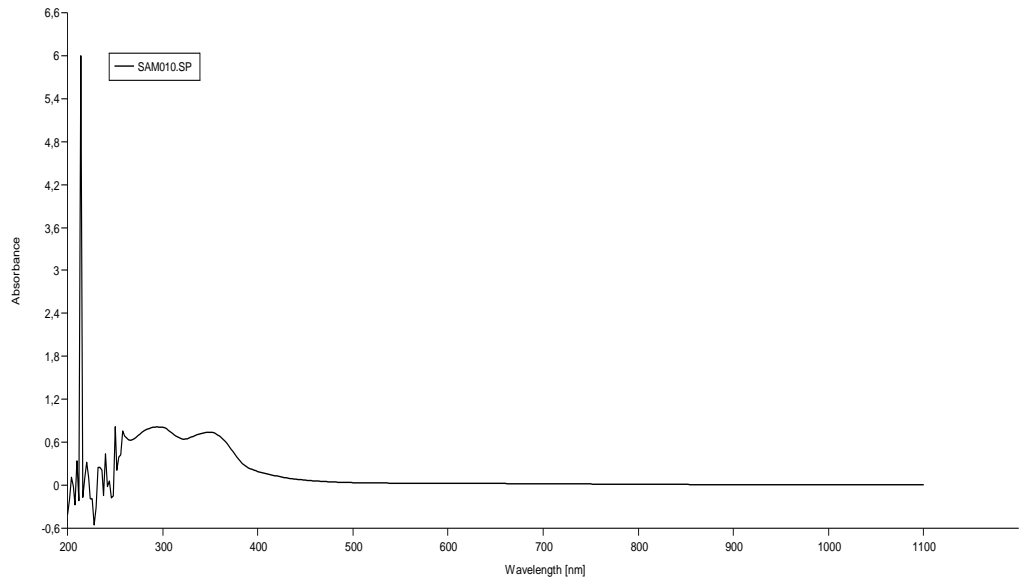
Ek2 Şekil 1.10. Cu(L₁)₂ kompleksin Uv-vis spektrumu



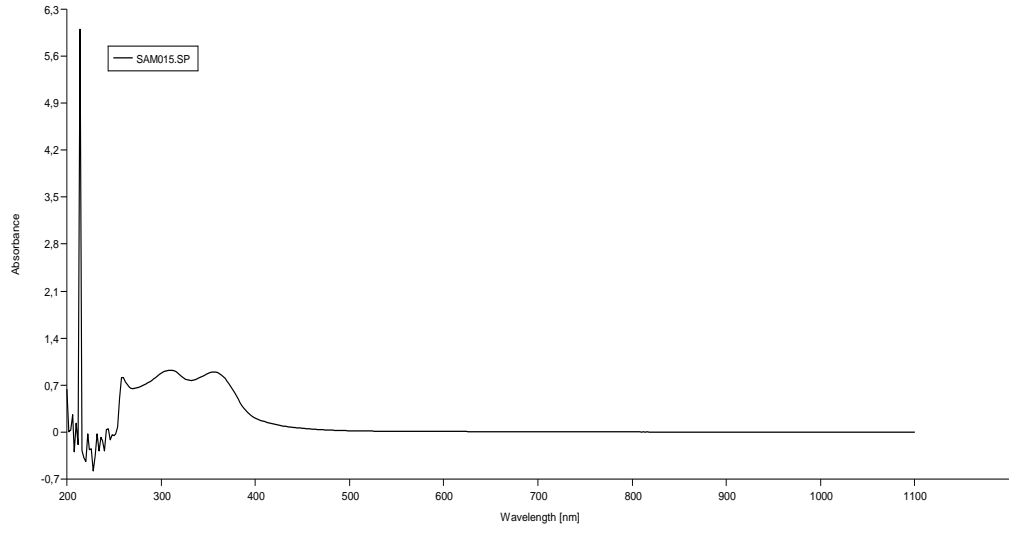
Ek2 Şekil 1.11. Cu(L₂)₂ kompleksin Uv-vis spektrumu



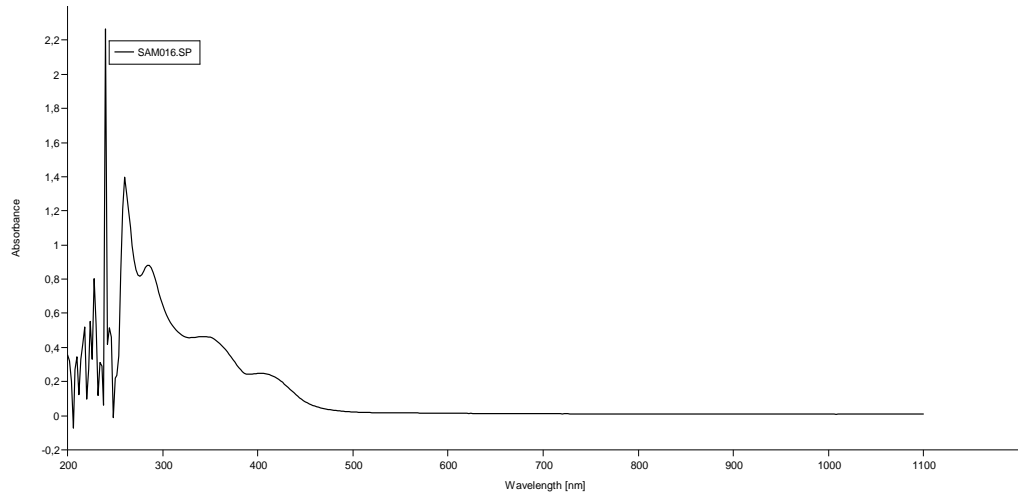
Ek2 Şekil 1.12. $\text{Cu}(\text{L}_4)_2$ kompleksin **Uv-vis** spektrumu



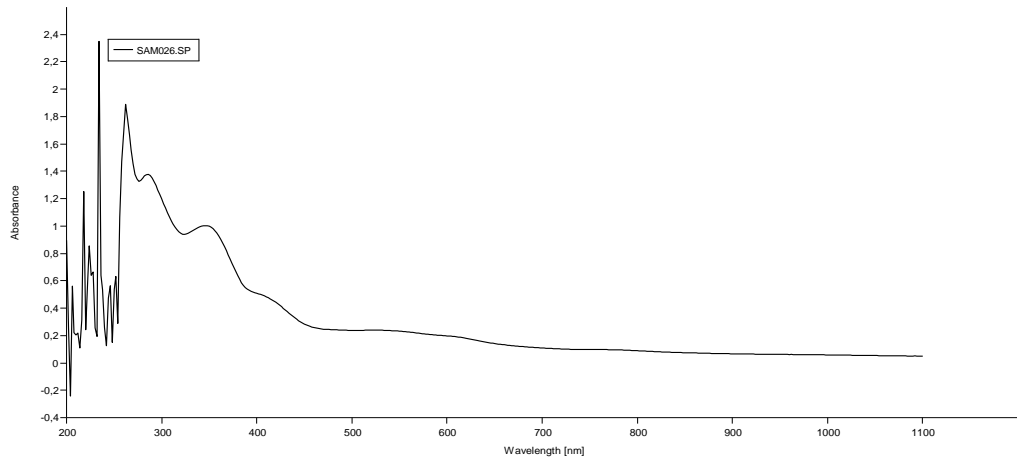
Ek2 Şekil 1.13. $\text{Cu}(\text{L}_5)_2$ kompleksin **Uv-vis** spektrumu



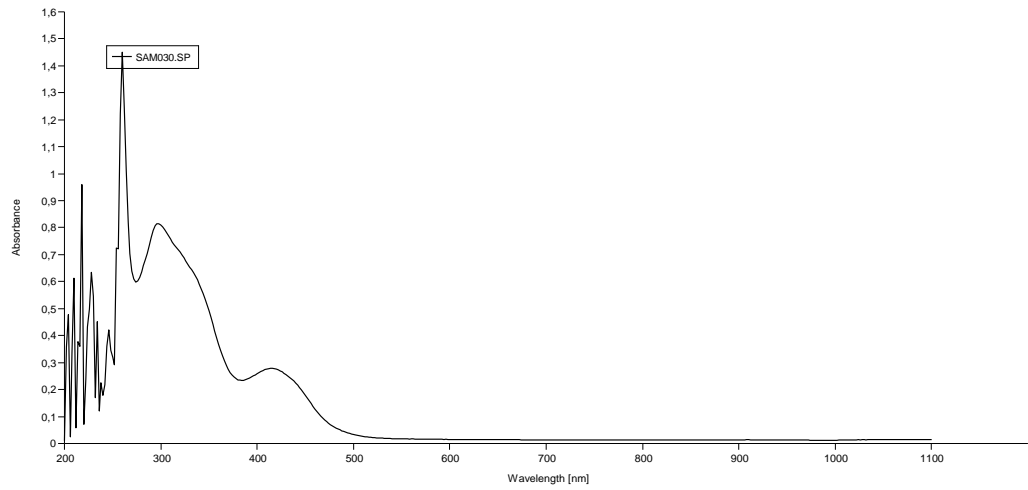
Ek2 Şekil 1.14. Cu(L₆)₂ kompleksin **Uv-vis** spektrumu



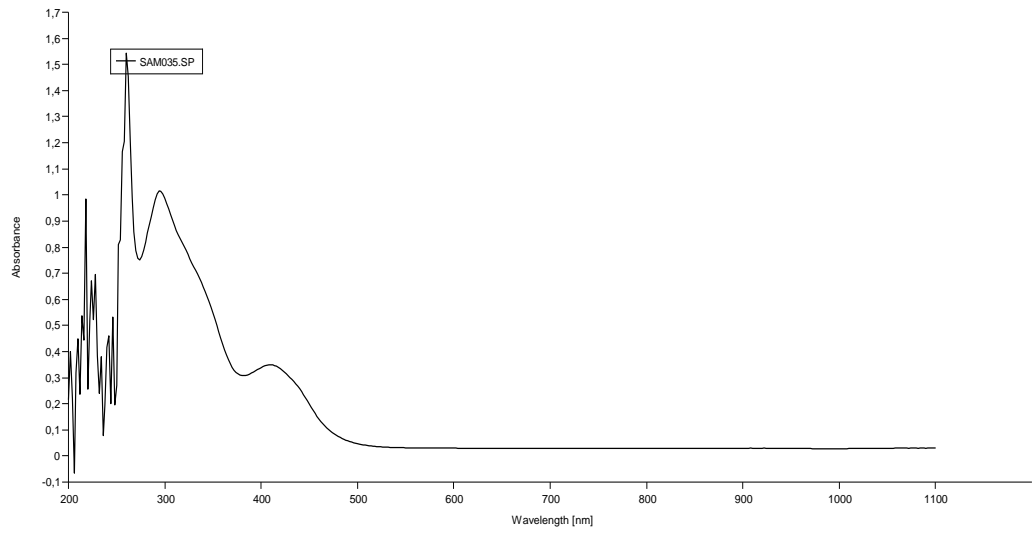
Ek2 Şekil 1.15. Pd(L₁)₂ kompleksin **Uv-vis** spektrumu



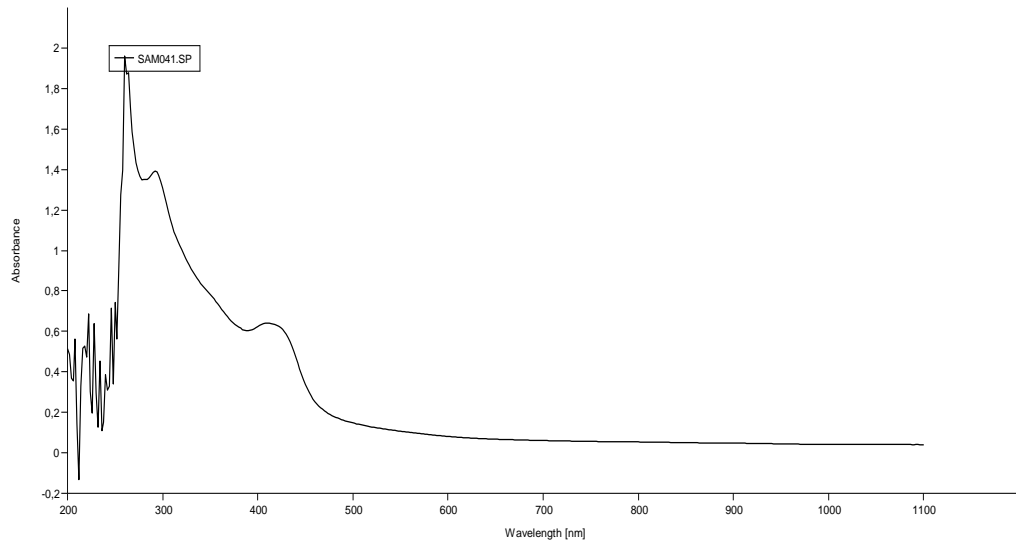
Ek2 Şekil 1.16. Pd(L₂)₂ kompleksin Uv-vis spektrumu



Ek2 Şekil 1.17. Pd(L₄)₂ kompleksin Uv-vis spektrumu

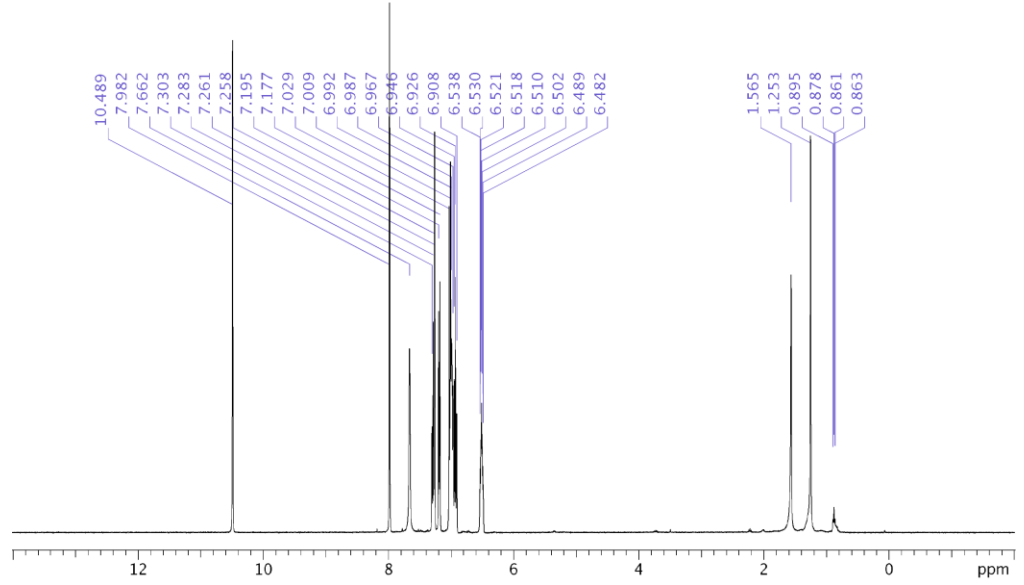


Ek2 Şekil 1.18. Pd(L₅)₂ kompleksin **Uv-vis** spektrumu

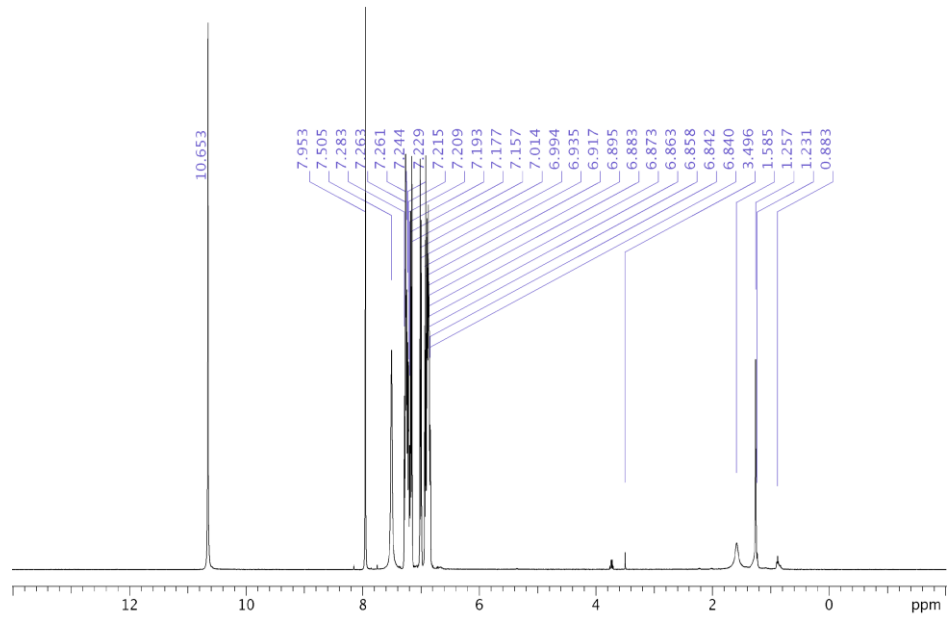


Ek2 Şekil 1.19. Pd(L₆)₂ kompleksin **Uv-vis** spektrumu

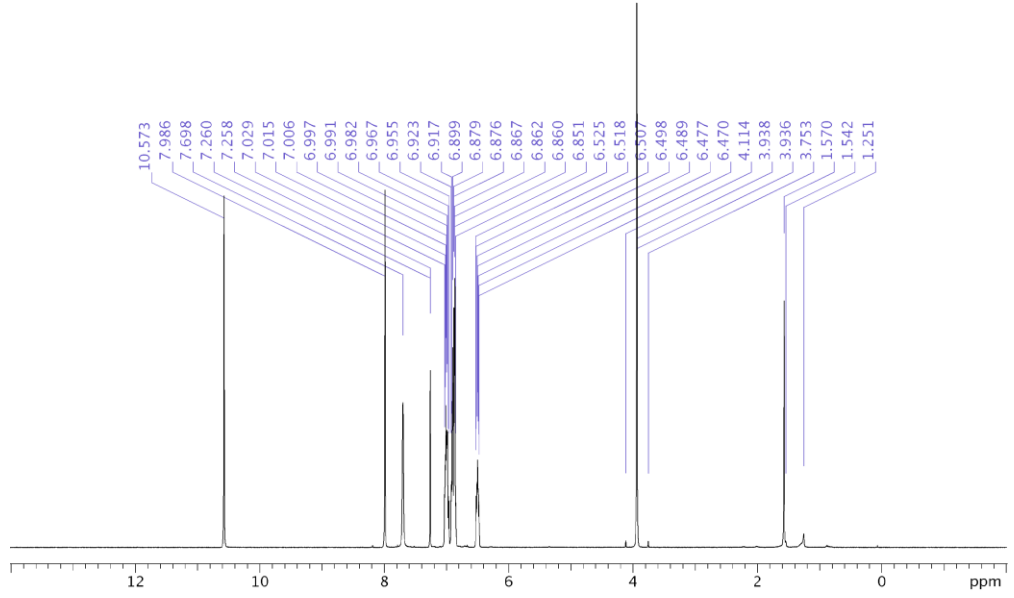
Ek3 Sentezlenen Bileşiklerin NMR Spektrumları



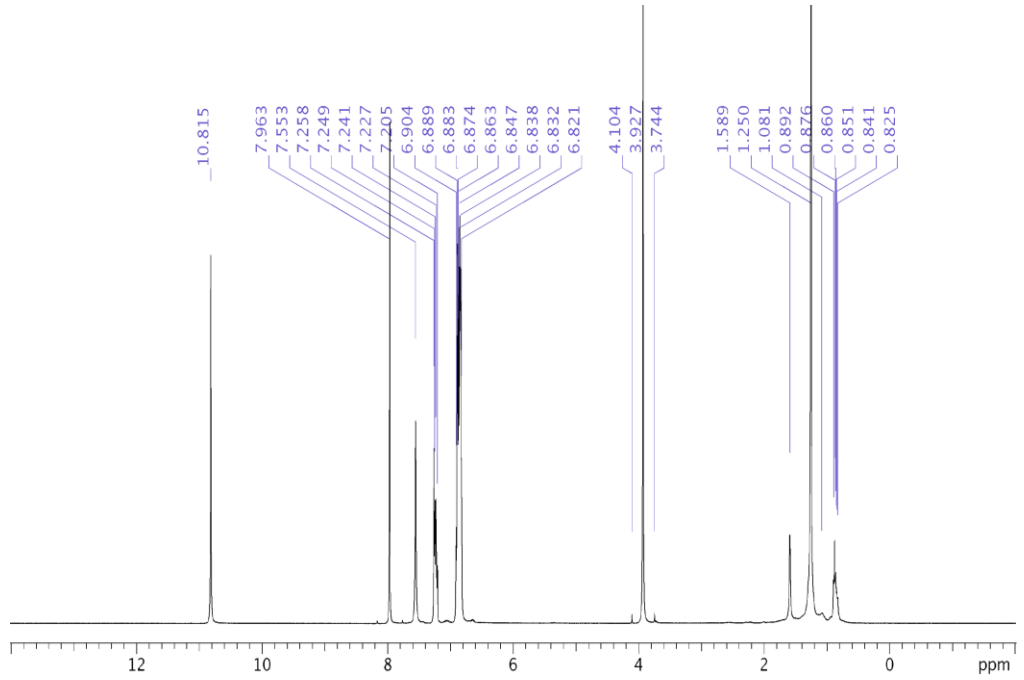
Ek3 Şekil 1.1. L₁H ligandın ¹H-NMR spektrumu



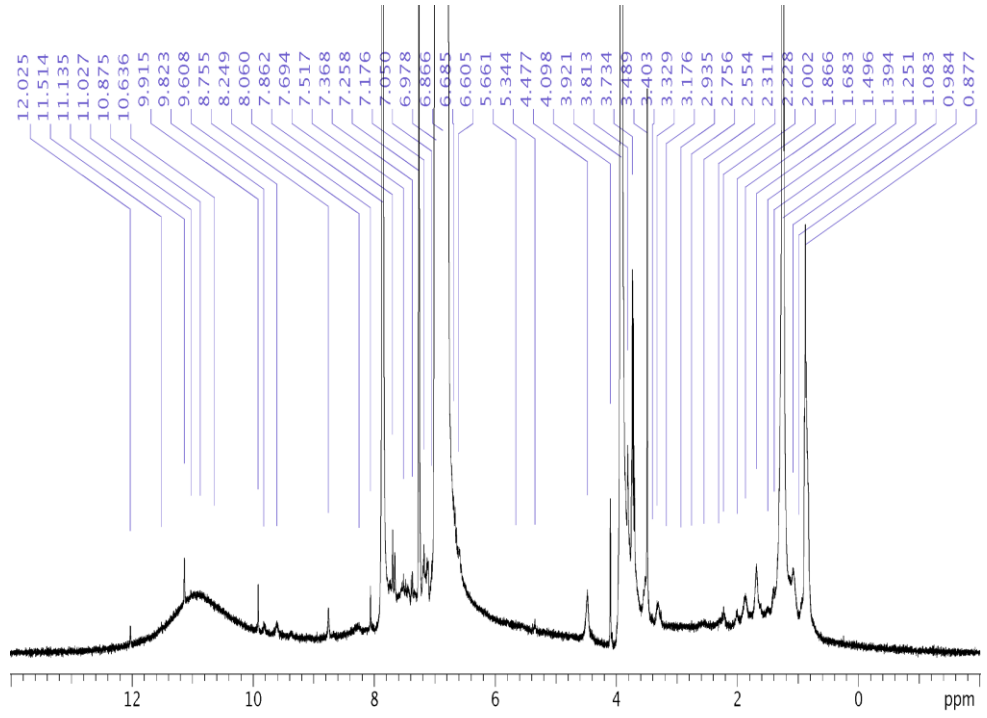
Ek3 Şekil 1.2. L₂H ligandın ¹H-NMR spektrumu



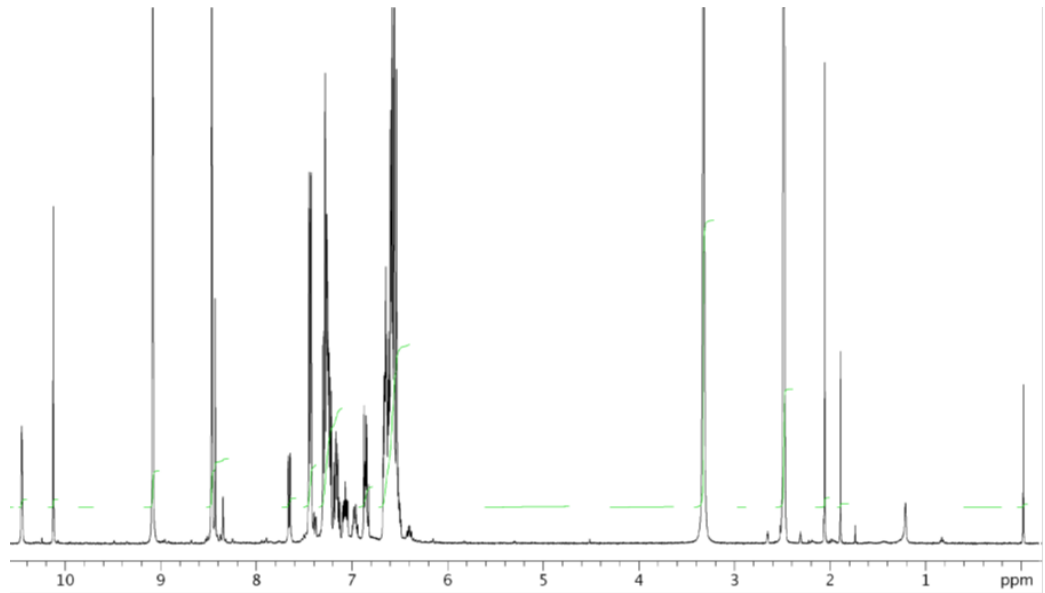
Ek3 Şekil 1.3. L₄H ligandın ¹H-NMR spektrumu



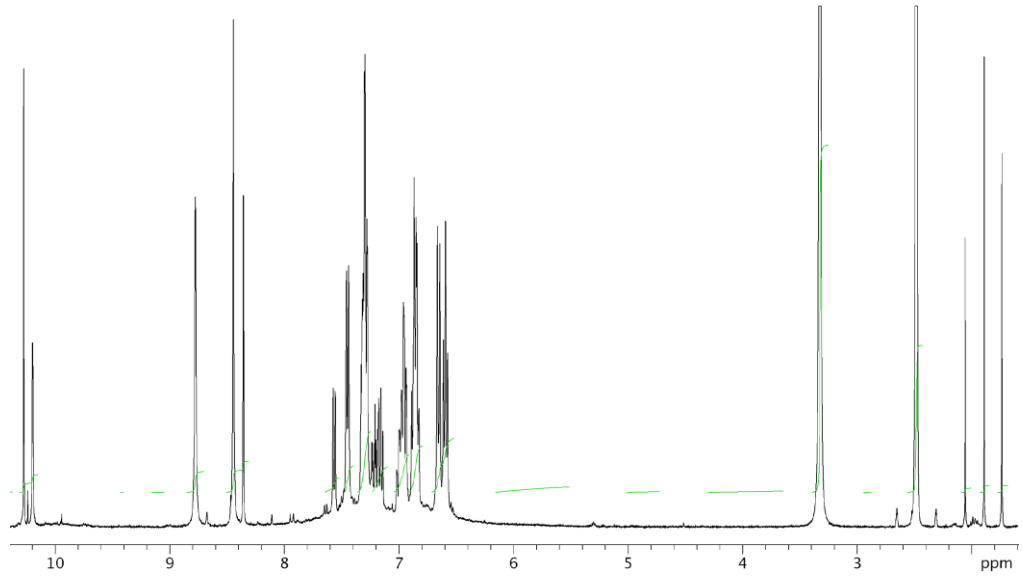
Ek3 Şekil 1.4. L₅H ligandın ¹H-NMR spektrumu



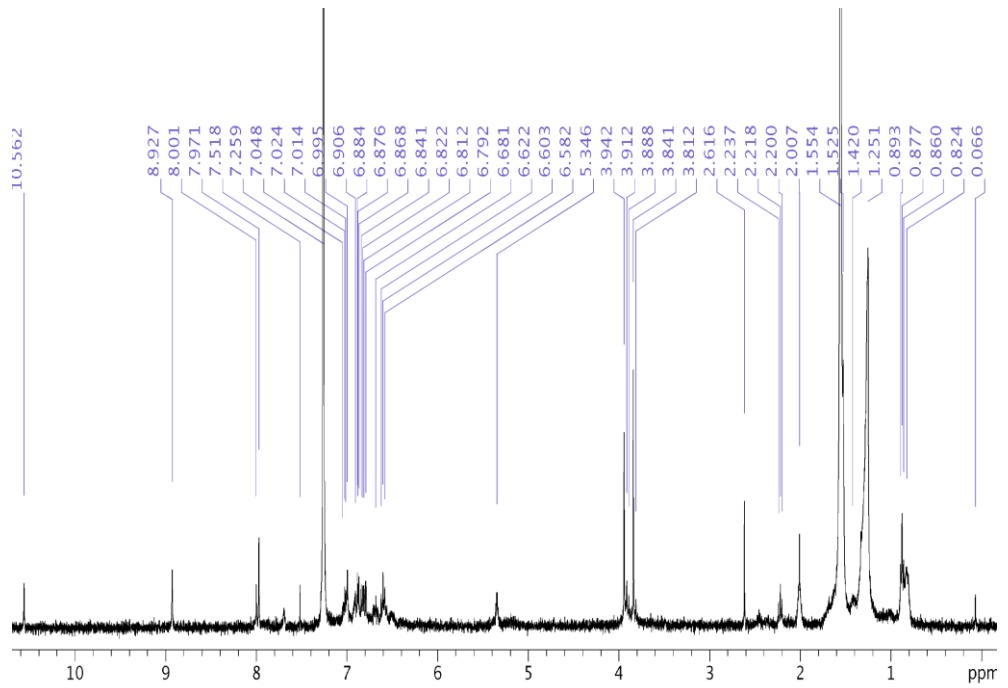
Ek3 Şekil 1.5. L_6H ligandın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



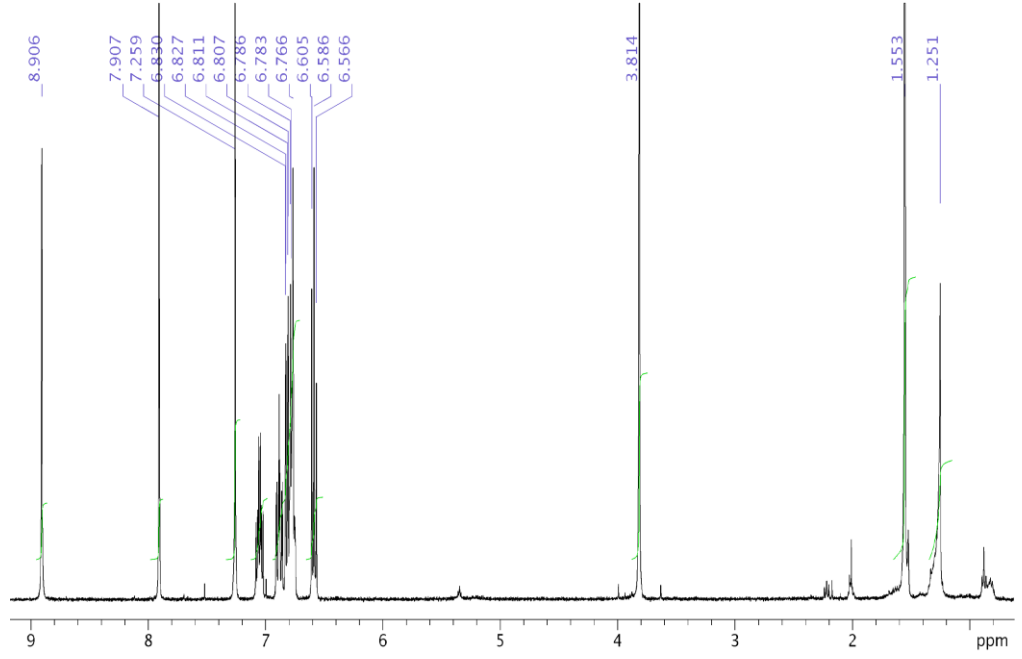
Ek3 Şekil 1.6. $\text{Pd}(\text{L}_1)_2$ kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Ek3 Şekil 1.7. Pd(L₂)₂ kompleksin ¹H-NMR spektrumu



Ek3 Şekil 1.8. Pd(L₄)₂ kompleksin ¹H-NMR spektrumu



Ek3 Şekil 1,9. $\text{Pd}(\text{L}_5)_2$ kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu