



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ AZO-AZOMETİN TÜRÜ LİGAND VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK
VE GENOTOKSİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

ŞİRİN BİTMEZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2010

**T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ AZO-AZOMETİN TÜRÜ LİGAND VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK
VE GENOTOKSİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

ŞİRİN BİTMEZ

**Bu tez,
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.**

KAHRAMANMARAŞ 2010

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü
Yüksek Lisans öğrencisi Şirin BİTMEZ tarafından hazırlanan “Yeni Azo-Azometin Türü
Ligand ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Genotoksik Özelliklerinin
İncelenmesi” adlı bu tez, jürimiz tarafından 16/08/2010 tarihinde oy birliği ile Kimya
Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Mükerrerem KURTOĞLU (DANIŞMAN)

Kimya Anabilim Dalı, KSÜ

Prof. Dr. Fikret ANLI (ÜYE)

Fizik Anabilim Dalı, KSÜ

Yrd. Doç. Dr. Selma BAL (ÜYE)

Kimya Anabilim Dalı, KSÜ

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Süleyman TOLUN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Şirin BİTMEZ

Bu çalışma KSÜ Araştırma Projeleri Destek Fonu tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 2010/2-15YLS

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.

**YENİ AZO-AZOMETİN TÜRÜ LİGAND VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK VE GENOTOKSİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)
ŞİRİN BİTMEZ**

ÖZ

Bu çalışmada aromatik amin bileşiği (p-Nitro Anilin), 0-5 °C sıcaklık aralığında sodyum nitrit ve hidroklorik asitli ortamda önce diazolanıp salisilaldehite kenetlenmiştir. Kenetleme reaksiyonu neticesinde elde edilen fenilazo grup içeren salisilaldehit, hidrazid bileşiği ile (benzohidrazid) ile etkileştirilerek yeni üç dişli *ONO* tipi *N'*-[(*E*)-{2-hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazenil]fenil} metiliden]benzohidrazid ligandının sentezi yapılmıştır. Sentezlenmiş olan ŞBL ligandı kompleksleri Ni(II) klorür, Co(II) klorür, Cu(II) klorür, Cd(II)asetat, ve Zn(II)asetat tuzları ile etkileştirilerek elde edilmiştir. ile metal ligand oranı 1:2 olacak şekilde metal komplekslerinin sentez çalışmaları yapılmıştır. Sentezi yapılan azo grubu içeren *ONO* tipi ligandın ve mononükleer metal komplekslerinin çeşitli spektroskopik ve analitik metodlar yardımıyla yapıları karakterize edilmiş ve genotoksik özellikleri incelenmiştir. Sentezlenmiş olan bu *ONO* tipi fenil azo grubu içeren komplekleri elementel analiz (C, H, N), IR spektroskopisi, elektronik, spektral ve analitik gibi farklı teknikler kullanılarak yapıları karakterize edilmiştir. Yapı çalışmaları neticesinde elde edilen değerlere göre fenil azo grubu ligandının mononükleer Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinin metal/ligand oranı 1:2 şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan ligandın *N* (*C=N*-), *O* (*ph-OH*) ve *O* (*C=O*) atomları üzerinden metal iyonlarına koordine olduğu anlaşılmıştır. Ligand ve metal komplekslerinin genotoksik potansiyelleri *Salmonella Typhimurium* mikrozom test sistemi ile değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Hidrazid, geçiş metal kompleksleri, Schiff bazı, azo dyes, azid-hidrazon.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Ağustos / 2010

Danışman: **Doç. Dr. Mükerrerem KURTOĞLU**

Sayfa sayısı: 105

**SYNTHESIS, INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC AND
GENOTOXIC PROPERTIES
OF A NEW AZO-AZOMETHINE LIGAND AND ITS METAL COMPLEXES
(M.Sc. THESIS)**

ŞİRİN BİTMEZ

ABSTRACT

In this study, aromatic amine compounds (p-nitroaniline), the first diazotized with sodium nitrite and hydrochloric acid at a range of 0-5°C temperature, after that clamped with salicylaldehyde. As a result of the clamping reaction obtained at the phenylazo group containing salicylaldehyde interacts with hydrazide compounds (benzohydrazide) and has been synthesized a new gear *ONO* type *N'*-[(*E*)-(2-hydroxy-5-[(*E*)-phenyldiazenyl] phenyl methylidene)] benzohydrazide ligand. The metal complexes of SBL phenolic azo ligand with nickel (II) chloride, copper(II) chloride, cobalt (II) chloride, zinc(II) acetate and cadmium (II) acetate salts have been obtained. This *ONO* -type ligands and mononuclear metal complexes's structures have been characterized by several spectral and analytical techniques using elemental analyses (C, H, N), IR spectra, electronic spectra. Construction work for a result obtained by phenylazo ligand mononuclear Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) and Cd (II) complex of the metal / ligand ratio been found to be in the form of 1:2. On the other hand ligand *N* (*C* = *N*-) , *O* (*ph-OH*) and *O* (*C=O*) atoms are understood to be coordinated through the metal ions. Ligand and metal complexes of genotoxic potential was evaluated with *Salmonella Typhimurium* microsome test system.

Key words: hydrazide, transition metal complex, schiff base , azo dyes, azide-hydrazon

Kahramanmaraş Sütçü İmam University
Institute for Graduate Studies in Science and Technology
Department of Chemistry, August/ 2010

Supervisor: **Assoc. Prof. Dr. Mükerrrem KURTOĞLU**

Page number: 105

YENİ AZO-AZOMETİN TÜRÜ LİGAND VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK VE GENOTOKSİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada Schiff bazlarının önemi, sentezi ve geniş çalışma alanlarından bahsedilmiştir. Bu amaçla Schiff bazının metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından, boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. İnhibitör olarak kullanılan Schiff bazlarının, benzen halkası üzerinde bulunan fonksiyonel grupların türüne bağlı olarak inhibisyon etkilerinin değiştiği, korozyon davranışında sıcaklığın etkisi ve diğer termodinamik parametreler tayin edilerek bu bileşiklerin mükemmel inhibitörler olduğu bulunmuştur. Özellikle, salisilaldehitin çok dişli ligandları kullanılarak sentezlenen Schiff bazlarının, geçiş metalleri ile çok kararlı kompleks bileşikler oluşturması özelliğinden yararlanılarak, iyon seçici elektrot yapımında da kullanılmaktadır.

Bu çalışma doğrultusunda başlangıç maddesi olarak kullanılan aromatik amin bileşiği (p-Nitro Anilin), 0-5 °C sıcaklık aralığında sodyum nitrit ve hidroklorik asitli ortamda önce diazolanıp daha sonra salisilaldehite kenetlenmiştir. Kenetleme reaksiyonu neticesinde elde edilen fenilazo grup içeren salisilaldehit, hidrazid bileşiği ile (benzohidrazid) ile etkileştirilerek yeni üç dişli *ONO* tipi *N'*-[(*E*)-{2-hidroksi-5-[(*E*)-fenildiazenil]fenil} metiliden]benzohidrazid ligandının sentezi yapılmıştır. Sentezlenmiş olan *ŞBL* ligandı kompleksleri Ni(II) klorür, Co(II)klorür, Cu(II)klorür, Cd(II)asetat, ve Zn(II)asetat tuzları ile etkileştirilerek elde edilmiştir. Sentezi yapılan azo grubu içeren *ONO* tipi ligandın ve mononükleer metal komplekslerinin çeşitli spektroskopik ve analitik metodlar yardımıyla yapıları karakterize edilmiş ve genotoksik özellikleri incelenmiştir.

Sonuç olarak sentezlenmiş olan bu *ONO* tipi fenil azo grup içeren kompleksleri elementel analiz (C, H, N), IR spektroskopisi, elektronik, spektral ve analitik gibi farklı teknikler kullanılarak yapıları karakterize edilmiştir. Ayrıca *SBL* ligandının ¹H-NMR spektrumu alınarak yapısının aydınlatılmasında kullanılmıştır. Yapı çalışmaları neticesinde elde edilen değerlere göre fenilazo grubu ligandının mononükleer Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinin metal/ligand oranı 1:2 şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan ligandın *N* (*C=N*-), *O* (*ph-OH*) ve *O* (*C=O*) atomları üzerinden metal iyonlarına koordine olduğu anlaşılmıştır. Ligand ve metal komplekslerinin genotoksik potansiyelleri *Salmonella Typhimurium* mikrozom test sistemi ile değerlendirilmiştir.

SYNTHESIS, INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC AND GENOTOXIC PROPERTIES OF A NEW AZO-AZOMETHINE LIGAND AND ITS METAL COMPLEXES

SUMMARY

In this study that have been mentioned of Schiff base's importance, synthesis and large work areas. For this purpose synthesize the Schiff base metal complexes. Metal complexes of these compounds, as they are colored substances and they are used in paint pigments as dyes, especially in the textile dyeing industry. Inhibitor used as a Schiff base of the benzene ring located on the functional types of groups depending on the inhibitory effect of the change in the corrosion behavior effect of temperature and other thermodynamic parameters determined by these compounds excellent inhibitors were found. Inhibition effect of Schiff bases, used in the synthesis of aldehydes and amines and that have been identified as molecules containing amine groups, depending on whether the increased inhibitory effect was found. In particular, salisilaldehyde's many gears ligands salisilaldehyde of Schiff bases were synthesized using transition metal compounds to form stable complexes with multiple features by utilizing the ion selective electrode is used in the making.

In this study, aromatic amine compounds (p-nitroaniline), the first diazonated with sodium nitrite and hydrochloric acid at range of 0-5°C temperature, after that clamped with salisilaldehyde. As a result of the clamping reaction obtained at the phenylazo group containing salisilaldehyde interacts with hydrazide compounds (benzohydrazide) and has been synthesized a new gear *ONO* type $N'-[(E) - (2\text{-hydroxy-5-}[(E)\text{-phenyldiazenyl}] \text{phenyl metiliden})]$ benzohydrazide ligand. The metal complexes of SBL phenolic azo ligand with nickel (II) chloride, copper(II) chloride, cobalt (II) chloride, zinc(II) acetate and cadmium (II)acetate salts have been obtained. Azo group to be synthesized and mononuclear metal complexes containing the *ONO*-type ligand.

As a result these *ONO*-type ligands and mononuclear metal complexes's structures have been characterized by several spectral and analytic techniques using elemental analyses (C, H, N), IR spectra, electronic spectra. The ^1H NMR spectrum of the SBL ligand was also recorded. Construction work for a result obtained by phenylazo ligand mononuclear Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) and Cd (II) complex of the metal / ligand ratio been found to be in the form of 1:2. On the other hand ligand $N (C = N-)$, $O (ph-OH)$ and $O (C=O)$ atoms are understood to be coordinated through the metal ions. Genotoxic potential ligand and metal complexes of was evaluated with *Salmonella Typhimurium* mikrozom test system.

TEŞEKKÜR

KSÜ Araştırma Projeleri Destek Fonu tarafından desteklenen Proje No: 2010/2-15 YLS olan azo grubu içeren *ONO* tipi ligand ve geçiş metal iyonları ile oluşturulan komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu amacı ile yapmış olduğum çalışmalarımda bilgi, tecrübelerinden faydalandığım, desteğini esirgemeyen ve koordinasyon kimyası ile ilgili edindiğim bilgilere olan katkılarından dolayı danışman hocam sayın Doç. Dr. Mükerrrem KURTOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez araştırmalarımın genotoksik özelliklerinin incelenmesinde bilgi ve deneyimleri ile çalışmalarına yön veren Biyoloji Bölümü Öğretim Üyesi sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet KAYRALDIZ'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Araştırmalarım esnasında desteklerini esirgemeyen Kimya Bölüm Başkanım sayın Prof. Dr. Mehmet Tümer'e ve diğer kimya bölümü hocalarıma teşekkür ederim.

Tez araştırmalarımın FT-IR özelliklerinin incelenmesine imkan tanıyan Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi sayın Doç. Dr. Nihat Sami ÇETİN'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında kendilerinden çokça yardım aldığım değerli arkadaşlarım Mustafa BAL'a, Gökhan CEYHAN'a ve Savaş PURTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

XRD analiz araştırmalarımda kıymetli zamanını ayırarak çalışmalarına yardımlarını esirgemeyen Fizik Bölümü Araş. Gör. Barış AVAR'a saygılarımla. Teşekkürler.

Bana tez çalışmalarım konusunda, laboratuvarında çalışma imkanı veren her türlü maddi ve manevi desteğini benden eksik etmeyen Çevmak Laboratuvar Analiz Hizm. Müh. San. Ve Tic. Ltd. Şti. Genel Müdür'ü değerli patronum Çevre Mühendisi sayın Ahmet YARDIMCIOĞLU'na teşekkürlerimi bir borç bilirim. Saygılarımla.

Ayrıca her zaman yanımda bulunan ve desteklerini hep yanımda hissettiğim sevgili kuzenim Meltem Şimşek'e, Gülbahar Kimyon'a, Emine Gökgedik'e ve çalışmalarım boyunca benden desteğini eksik etmeyen arkadaşım Duygu Mirzaoğlu'na gönülden sevgilerimi sunarım. Çok teşekkürler.

Ve tabii ki bu süreçte maddi, manevi desteklerini ve benim için çok önemli olan bitmez tükenmez sabırlı, anlayışlı desteklerinden dolayı kıymetli aileme, babam Behcet BİTMEZ'e , annem Vesile BİTMEZ'e, ablam Nilay TOPLU'ya ve biricik erkek kardeşlerim E. Nazım BİTMEZ ve O.Soner BİTMEZ 'e layık olabilmek adına daha fazla çalışmayı bir borç bilirim. Sonsuz teşekkürler.

Ağustos 2010, KAHRAMANMARAŞ

Şirin BİTMEZ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT	ii
ÖZET.....	iii
SUMMARY	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1.Kordinasyon Bileşikleri.....	2
1.1.1.Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi.....	3
1.1.2.Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı	3
1.1.3. Koordinasyon Bileşiklerinin Oluşum Mekanizması	5
1.2.Schiff Bazları.....	5
1.2.1.Schiff Bazlarının Sentezi	5
1.2.2. Schiff Bazlarının Ayrılma Reaksiyonu.....	6
1.3. Schiff Bazlarında Gözlenen Bazı Özellikler	11
1.3.1.Tautomerleşme	11
1.3.2. Hidrojen Bağı	12
1.4. Schiff Bazlarının Stereokimyası.....	13
1.5.Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	14
1.5.1. Dörtlü Koordine Metal-Şelat Kompleksleri	15
1.5.1.1. Dörtlü Koordine Metal-Şelat Komplekslerinin Sentezi	15
1.5.1.2. Dörtlü Koordine Metal-Şelat Komplekslerinin Stereokimyası	16
1.5.1.3. Schiff Bazlarının Zn(II) Kompleksleri	16
1.5.1.4. Schiff Bazlarının Co(II) Kompleksleri	16
1.5.1.5. Schiff Bazlarının Bakır (II) Kompleksleri.....	17
1.6. İmin Bileşikleri.....	18
1.7. Azo Bileşikleri.....	18
1.7.1. Diazonyum Tuzlarının Elde Edilmesi	19
1.7.2. Doğrudan Diazolama.....	19

1.7.3. Azo Kenetlemesi	20
1.7.4. Azo Boyar Maddelerinde Stereoizomeri	21
1.7.5. Azo bileşiklerinin Asit-Baz Özellikleri	22
1.7.6. Azo-hidrazon Tautomerisi	23
1.7.7. Dispers Azo Boyarmaddeleri	24
1.7.8. Heterosiklik Diazo Bileşikleri	25
1.7.9. Heterohalkalı Kenetlenme Bileşenleri	26
1.7.10. Kenetlenme Tepkimeleri	28
1.8. Hidrazon Bileşikleri:	30
1.9. Genotoksite Çalışmaları	31
1.9.1. Ames/Salmonella/Mikrozom Testi	31
1.9.2. Bakteri Test Suşları	32
1.9.3. Memeli Karaciğer Fraksiyonu (S9)	33
1.9.3.1. Sıçan Karaciğer Enzimlerinin İndüklenmesi	33
1.9.3.2. Karaciğerin alınması	34
1.9.3.3. Karaciğer Homojenat S9 Fraksiyonlarının İşlenmesi	34
1.10. X- Işını Toz Difraksiyonu (Kırınımı) (XRD) Analizi :	35
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	37
3. MATERYAL VE METOT	48
3.1. Materyal	48
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	48
3.1.2 Kullanılan Biyolojik Materyaller	49
3.1.3 .Kullanılan Cihazlar	52
3.2. Metot	53
3.2.1. Sentez	53
3.2.1.1. 2-hidroksi-5-[(4-nitrofenil)diazenil]benzaldehyd, (px) Eldesi	53
3.2.1.2. 2. N'-[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazinil]fenil}metildien] benzohidrazid Eldesi, (SBL)	54
3.2.1.3. Bis{N'-[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien] benzohidrazid}kobalt(II)tetrahidrat sentezi, [Co(SBL) ₂].4H ₂ O (1)	56
3.2.1.4. Bis{N'-[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien] benzohidrazid}nikel(II)monohidrat Kompleksi Sentezi, [Ni(SBL) ₂].H ₂ O (2)	57
3.2.1.5. Bis{N'-[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien] benzohidrazid}bakır(II)tetrahidrat Kompleksi Sentezi, [Cu(SBL) ₂].4H ₂ O (3)	59

3.2.1.6. <i>Bis{N'-[(E)-{2-hidroks-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien]benzohidrazid}çinko(II)monohidrat Kompleksi Sentezi, [Zn(SBL)2].H2O (4)</i>	60
3.2.1.7. <i>Bis{N'-[(E)-{2-hidroks-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien]benzohidrazid}kadmium(II)monohidrat Kompleksi Sentezi, [Cd(SBL)2]. H2O (5).....</i>	61
3.3. Genotoksite Deneyi	63
3.3.1. Master Plakların Hazırlanışı	63
3.3.2. Mutajenite Testi.....	63
3.4. X- Işını Toz Difraksiyonu (Kırınımı) (XRD) Analizi :	64
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	65
4.1. Ligand ve Kompleks Sentezi.....	65
4.2. Aldehit ve Ligand'ın ¹ H-NMR Spektrumunun Değerlendirilmesi	66
4.3. Ligand ve Komplekslerin IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	67
4.4. Elementel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	68
4.5. Ligand ve Komplekslerin UV-Görünür Bölge Spektrumlarının Değerlendirilmesi	69
4.6. Ligand ve Komplekslerin Genotoksik Özelliklerinin Değerlendirilmesi.....	70
4.7. Ligand ve Komplekslerin X- Işını Toz Difraksiyonu (Kırınımı) (XRD) Özelliklerinin Değerlendirilmesi	74_Toc269706795
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	77
KAYNAKLAR.....	80
EKLER	92
ÖZGEÇMİŞ.....	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

Ek Çizelge I. Sentezlenen Maddelerin Fiziksel Özellikleri.....	93
Ek Çizelge II. px Aldehidinin $^1\text{H-NMR}$ 'ı.....	93
Ek Çizelge III. SBL Ligandının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	94
Ek Çizelge IV. Sentezlenen Bileşiklerin IR Değerleri (KBr , cm^{-1}).....	95
Ek Çizelge V. Sentezlenen Maddelerin Elementel Analiz Sonuçları.....	96
Ek Çizelge VI. Sentezlenen Maddelerin UV-Vis Spektrum Değerleri	97
Ek Çizelge VII. Sentezlenen Maddelerin Genotoksik Değerleri.....	98
Ek Çizelge VIII. SBL Ligandının XRD Analiz Sonuçları	99
Ek Çizelge IX. $[\text{Co}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin XRD Analiz Sonuçları.....	100
Ek Çizelge X. $[\text{Ni}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin XRD Analiz Sonuçları.....	101
Ek Çizelge XI. $[\text{Cu}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin XRD Analiz Sonuçları.....	102
Ek Çizelge XII. $[\text{Zn}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin XRD Analiz Sonuçları.....	103
Ek Çizelge XIII. $[\text{Cd}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin XRD Analiz Sonuçları	104

SEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Schiff Bazlarının Katılma Reaksiyonu.....	6
Şekil 1.2. Schiff Bazlarının Ayrılma Tepkimesi	6
Şekil 1.3. Tautomerleşme	12
Şekil 1.4. Schiff Bazı Bakır Kompleksinin Dimer Hali	15
Şekil 1.5. (X: Cl ⁻ , HSO ₄ ⁻) Anilinin Diazolanması	20
Şekil 1.6. p-Nitro Anilinin Diazonyum Tuzunun Fenole Kenetlenmesi	20
Şekil 1.7. Sentezlenen Monoazo Türevinin Kompleksi (Freeman (1993)	21
Şekil 1.8. Wang ve ark. tarafından sentezlenen azo kompleksleri (Wang ve ark., 2000) ...	21
Şekil 1.9. o-Hidroksi ve o-aminoazobenzen Bileşiklerinde Molekül İçi Hidrojen Bağı.....	22
Şekil 1.10. 4-Dietilaminoazobenzenin Konjuge Asit Çifti.....	22
Şekil 1.11. Hidroksiazo Bileşiklerinde Azo-Hidrazon Tautomerisi.....	23
Şekil 1.12. Fenilmetilpirazonun Anilin ile Kenetleme Ürünüde Tautomeri	24
Şekil 1.13. Heterosiklik Diazo Bileşikleri (Eastman http Violet 310)	25
Şekil 1.14. 3-Metil-1-fenil-pirazolonun Enol-Keto Tautomerisi.....	29
Şekil 1.15. 2-naftol İyonunun Kenetlenme Mekanizması	30
Şekil 1.16. Wolff-Kishner İndirgenmesi	30
Şekil 2.1. Çift Dişli Şelat Yapı	38
Şekil 2.2. 2,6- pyridine-dihidrazide (L1 ve L2) ile iminodiasetik asit dihidrazid (L3) bileşikleri	39
Şekil 2.3. Mono- ve Binukleer Cu(II) Kompleksleri.....	40
Şekil 2.4. ONO Donör Atomuna Sahip Haidrazon Ligandı	41
Şekil 2.5. Salisildimin Ligandından Türetilen Bakır Kompleksi Sentezi	42
Şekil 2.6. Dört Dişli Schiff Bazı Ligandı	46
Şekil 2.7. Çift Bakırlı Kompleks	47
Şekil 3.1. 2-hidroksi-5-[(4-nitrofenil)diazenil]benzaldehyd, [px] sentezi.....	54
Şekil.3.2. N'-[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien] benzohidrazid bileşiğinin sentez reaksiyonu verilmiştir (SBL)	55
Şekil 3.3. bis{N'-[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien] benzohidrazid}kobalt(II)tetrahidrat kompleksinin sentezi. [Co(SBL)2].4H ₂ O (1).....	59
Şekil 3.4. bis{N'-[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien] benzohidrazid}nikel(II)monohidrat kompleksinin eldesi. [Ni(SBL)2].4H ₂ O (2)	58
Şekil 3.4. Bis {N'-[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien] benzohidrazid}nikel(II)monohidrat kompleksinin eldesi. [Ni(SBL)2].4H ₂ O (2).....	58
Şekil.3.5. Bis {N'-[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien] benzohidrazid}bakır(II)tetrahidrat kompleksi sentezi. [Cu(SBL)2].4H ₂ O (3)	58
Şekil 3.6. Bis {N'-[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien] benzohidrazid}çinko(II)monohidrat kompleksi sentezi. [Zn(SBL)2].H ₂ O (4)	63
Şekil 3.7. Bis {N'-[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien] benzohidrazid}kadmium(II)monohidrat Kompleksi Sentezi. [Cd(SBL)2].H ₂ O (5). 63	63
Şekil 4.1. N'-[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien] benzohidrazid bileşiğinin sentez reaksiyonu verilmiştir (SBL)	66
Şekil 4.2. [Co(SBL)2].4H ₂ O (1)'nun S9'lu ortamda TA98 suşunda doza bağlı olarak revertant koloni yüzdesini artırması	71

Şekil 4.3. [Ni(SBL) ₂]. H ₂ O (2)'nin S9 bulunmayan ortamda TA98 suşunda doza bağlı olarak revertant koloni yüzdesini artırması	72
Şekil 4.4. [Ni(SBL) ₂]. H ₂ O (2)'nin S9'lu ortamda TA98 suşunda doza bağlı olarak revertant koloni yüzdesini artırması	73
Şekil 5.1. N'-[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazinil]fenil}metildien] benzohidrazid Eldesi SBL ligandı.....	77
Şekil 5.2. ŞBL ligandının metal komplekslerinin genel yapısı	78

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

MA	: Molekül Ağırlığı
EN	: Erime Noktası
°C	: Santigrad derece
mg	: Miligram
g	: Gram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
L	: Litre
IR	: Infra-red
UV-görünür	: Ultraviyole-görünür
¹H-NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
EtOH	: Etanol
MeOH	: Metanol
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMF	: Dimetilformamid
CHCl₃	: Kloroform
H₂O	: Su
Px	: 2-hidroksi-5-[(4-nitrofenil)diazenil]benzaldehyd
SBL	: <i>N'</i> -[(<i>E</i>)-{2-hidroksi-5-[(<i>E</i>)-(4-nitrofenil)diazinil]fenil}metiliden]benzohidrazidmono hidrat
[Co(SBL)₂].4H₂O]	: <i>Bis</i> { <i>N'</i> -[(<i>E</i>)-{2-hidroksi-5-[(<i>E</i>)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metiliden]benzohidrazid}kobalt(II)tetrahidrat
[Ni(SBL)₂].H₂O]	: <i>Bis</i> { <i>N'</i> -[(<i>E</i>)-{2-hidroksi-5-[(<i>E</i>)-(4-nitrophenyl)diazenil]fenil}metiliden]benzohidrazid}nikel(II)monohidrat
[Cu(SBL)₂].4H₂O]	: <i>Bis</i> { <i>N'</i> -[(<i>E</i>)-{2-hidroksi-5-[(<i>E</i>)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metiliden]benzohidrazid}bakır(II)tetrahidrat.
[Zn(SBL)₂].H₂O]	: <i>Bis</i> { <i>N'</i> -[(<i>E</i>)-{2-hidroksi-5-[(<i>E</i>)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metiliden]benzohidrazid}çinko(II)monohidrat.
[Cd(SBL)₂].H₂O]	: <i>Bis</i> { <i>N'</i> -[(<i>E</i>)-{2-hidroksi-5-[(<i>E</i>)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metiliden]benzohidrazid}kadmium(II)monohidrat.
IR	: Infra-red
UV-Vis.	: Ultraviyole-görünür
¹H-NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
2Th	: XRD Analizinde piklerin yansıma açıları
d-sp	: XRD Analizinde düzlemlerarası mesafe
Rel. Int. [%]	: XRD Analizinde pikin yansıma şiddeti

1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki ilk önemli çalışmalar A.Werner tarafından yapılmış ve koordinasyon kimyasının esas temelleri bu bilim adamının 1910'lu yıllardaki başarılı çalışmaları üzerine inşa edilmiştir (Bekaroğlu, 1972).

Karbonil bileşikleri primer amin grupları ile kondensasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çift bağı meydana gelir. Bu bağı "imin" veya "azometin" bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağı azometin veya adlimin keton ise oluşan bağı imin veya ketimin adı verilir. Karbonil katyonuna bağlı atom veya gruplar ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak edebilen gruplar ise azometin bileşiği o kadar karardır. Kondensasyon reaksiyonlarını mekanizması katılma ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir. Reaksiyon pH'a bağlıdır. Görülüyor ki bu reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır. Ancak aşırısından da çekinmek gereklidir. Ayrıca asitler ve bazlar amfiprotik ortamlarda azometin bağlarını hidroliz ederek tekrar amin ve karbonil bileşenlerine dönüşmesini de sağlarlar. Bunun için asidin veya bazın derişiminin yüksek olması gerekir ve reaksiyonun kinetiği oluşum reaksiyonuna göre daha yavaştır. Azometin bileşiklerinin meydana gelmesinde rezonansın da önemli rol oynadığı belirtilmiştir. Asidik ortamda bu bileşik, büyük ölçüde amino formundadır ve bu bileşiğin kondensasyon ürünleri daha kolay meydana gelmektedir. 2,4-dinitroanilin asidik karakterli bir amindir, çok derişik 2–3 M sulu HCl gibi kuvvetli asit ortamında amino formu daha çok ortamda bulunur. Oysa daha az asidik karakteri olan anilin gibi bir primer amin böyle bir ortamda tamamen amonyum formundadır. Özetle, her Schiff bazının kendini meydana getiren amin ve karbonil bileşeninin karakterine bağlı olarak oluştuğu bir optimum pH veya asidite vardır. Bu optimum alandan uzaklaştıkça Schiff bazının yukarıda belirtildiği gibi hidroliz olup tekrar kendini meydana getiren bileşenlere ayrışma olasılığı da artar (Isse, 1997; Brown , 1995).

A.Werner'in geçiş metal bileşiklerinin yapısı konusundaki önerisi ona 1913 yılında Nobel Kimya ödülünü kazandırmıştır. Organik ve anorganik bileşiklerin reaksiyonundan oluşan koordinasyon bileşikleri, bu iki bilim alanı arasındaki sınırı ortadan kaldırır. Bu bilim alanı, metal iyon veya metal atomunun elektron alıcı (akseptör), elektron verici (donör) ile etkileşmesi sonucu oluşan yeni bileşikler ve bunların yapılarının aydınlatılmasını içerir (Gündüz ve ark., 1991).

Metal iyonu ile reaksiyona giren maddeye de şelat teşkil edici denir. Amonyak, aminler ve diğer benzer bileşikler azot atomunda ortaklanmamış elektron içerirler ve karbonil karbonuna karşı nükleofil olarak davranırlar. Reaksiyonda ilk oluşan dört yüzlü katılma ürünü bir yarı asetale benzer, ancak oksijenlerden birisinin yerine NH geçmiştir. İminler oksijen yerine –NR grubunun geçtiği karbonil bileşiklerine benzerler. Bunlar bazı biyokimyasal tepkimelerde, özellikle pek çok enzimde bulunan amino grubuna karbonil bileşiklerinin bağlanmasında önemli ara ürünleridirler (Tunçel, 2001).

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici süstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler. Azometinler anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması, bunların izolasyonunu hemen hemen imkânsız kılar (Şener, 1999).

Kompleksler ve şelatlar genellikle bütün metaller tarafından oluşturulabilir. Halen bilinen ligandların çok sayıda olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür (Black ve Hartshorn, 1972).

1.1.Kordinasyon Bileşikleri

Klâsik anlamda, bir metal katyonunun inorganik iyonlarla veya organik iyonlarla veya polar inorganik ve organik moleküllerle verdiği katılma ürünlerine koordinasyon bileşikleri denir.

Koordinasyon bileşiklerinde, bir metal iyonu bir elektron verici (elektron donör) grup ile bağ oluşturmuş durumdadır. Bu şekilde meydana gelen bileşiğe “Koordinasyon Bileşiği” veya “Kompleks” denir. Metal iyonu ile reaksiyona giren bileşikte iki veya daha fazla donör özelliğe sahip gruplar varsa bu durumda reaksiyon sonucunda bir veya daha fazla halka meydana gelir. Meydana gelen molekül, şelat bileşiği veya metal şelat bileşiği olarak adlandırılır (Bekaroğlu, 1972).

Koordinasyon bileşiklerinin endüstrideki önemi giderek artmaktadır. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayisinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha

bir çok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

1.1.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi

Daha önce ifade edildiği gibi, günümüzde koordinasyon bileşiklerinin endüstride ve biyolojik sistemlerdeki önemi giderek artmaktadır. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde, özellikle tekstil boyacılığında, pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır (Zishen ve ark., 1990).

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok büyük öneme sahiptir. Hemoglobin ve klorofil bunun tipik birer örnekleridir. Bilindiği gibi hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmesindeki fonksiyonları hayati derecede önemlidir. Hemoglobin, Fe^{+2} iyonunun porfirin ile yaptığı bir komplekstir (Keskin, 1975). Bu yapılarda metal, pirol halka sistemine bağlanarak kompleks bir yapı oluşturmuştur. Miyoglobinin, ftalosiyanın ve vitamin B₁₂ de benzer öneme sahip koordinasyon bileşikleridir (Köksal, 1996).

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında antitümör etkilerinin bulunması kompleksler “özellikle vic-dioksim kompleksleri” üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Bilimde, vic-dioksim komplekslerinin vitamin B₁₂ ve bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması, önemini arttırmıştır (Bekaroğlu, 1972).

1.1.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı

Komplekslerin kararlılığı metal ve ligandların yapısına bağlıdır. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığına etkileyen faktörler:

1. Metal iyonunun büyüklüğü
2. İyonun yükü
3. İyonlaşma gerilimi
4. Kristal alan kararlılık enerjisi

Çeşitli ligandlarla oluşan komplekslerin kararlılığı iyonlaşma geriliminin büyümesi ile artar: +1 ve +2 yüklü iyonlar için $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$; $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ra}$ sırası geçerlidir. Metal yükünün komplekslerin kararlılığı üzerine etkisi iyon yarıçapının kararlılığı etkisinden daha belirgindir (Basalo ve Johnson, 1964).

Komplekslerin kararlılığı sadece yük-yarıçap ilişkisine bağlı olmayıp aynı zamanda kristal alan kararlılık enerjisine de bağlıdır. +2 ve +3 yüklü metallerin getirdiği komplekslerin kararlılığı için aşağıdaki sıra geçerlidir:

$$d^0 > d^1 > d^2 > d^3 \Leftrightarrow d^4 > d^5 > d^6 > d^7 > d^8 \Leftrightarrow d^{10}$$

Elementlerin yapısına bağlı olan koordinasyon sayısı genellikle metalin değerliği ile doğru orantılı olarak değişmektedir, metal değerliliği ne kadar büyükse koordinasyon sayısı da o kadar büyüktür. Dört veya altı koordinasyon sayısına sahip metallerin kompleks bileşikler en kararlıları ve en çok incelenenleridir.

Birinci sıra geçiş metalleriyle ilgili araştırmalar iki değerlilikli metal iyonu komplekslerinin kararlılıkları için bu sıralamanın $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Mn}$ doğal sıralamasına uyduğunu göstermiştir (Corlson ve ark., 1945).

Ligand yapısının kompleks kararlılığı üzerine etkileri şöyle sıralanabilir:

1. Ligandın bazikliği
2. Ligandın taşıdığı donör atom sayısı
3. Ligand başına düşen metal şelat halka sayısı
4. Şelat halkalarının büyüklüğü
5. Ligandın yapısındaki sterik etkiler
6. Rezonans etkiler

1.1.3. Koordinasyon Bileşiklerinin Oluşum Mekanizması

Koordinasyon bileşiklerinin oluşum mekanizmalarını, yapılarını ve kararlılıklarını aydınlatmak için spektroskopik, potansiyometrik, analitiksel, magnetokimyasal, stereokimyasal, kinetik ve yeni bir teknik olan termal metodlar kullanılmaktadır. Elde edilen güvenilir kantitatif sonuçlar koordinasyonculara yeni sentez ve uygulama alanlarının yolunu açmaktadır.

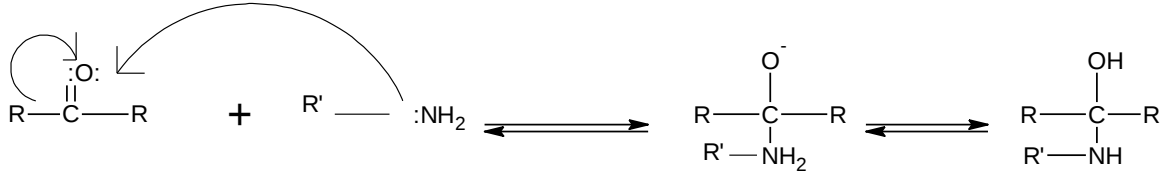
Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve C=N grubu içeren bileşikler, ilk defa 1864 yılında Schiff tarafından sentezlendiği için “Schiff Bazları” olarak bilinmektedir. Schiff bazları $RCH=N R'$ genel formülüyle gösterilebilir. Bu formülde R ve R' aril veya alkil sübstütientleridir. Schiff bazları aminotiyoller, o-amino fenoller, o-amino asitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehitin katılmasından türetilebilir (Şener, 1999).

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki ana basamaktan oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubun kondenzasyonundan bir karbonil amin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbonil amin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonunda Schiff bazı oluşur. Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir.

1.2. Schiff Bazları**1.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi**

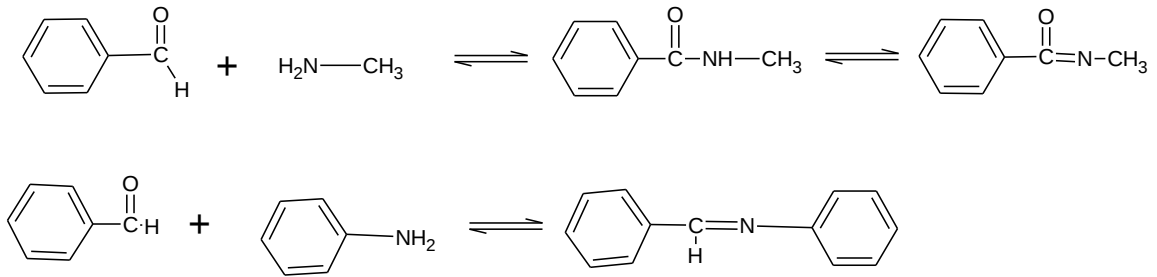
Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşumunun mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu 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. İmin oluşumu, pH'a bağlıdır.

Schiff Bazlarının Katılma Reaksiyonu

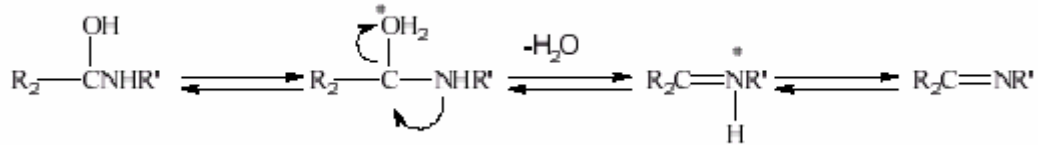


Şekil 1.1. Schiff Bazlarının Katılma Reaksiyonu

Schiff bazları primer amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılarak su ayrılması sonucu elde edilebilir. Örneğin aminotioller, o-aminofenoller, o-amino asitler ve amino alkollere asetilaseton veya salisilaldehit ve benzerlerinin katılması ile elde edilebilir.

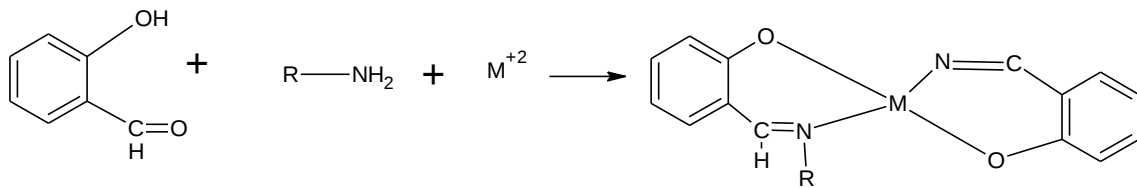


1.2.2. Schiff Bazlarının Ayrılma Reaksiyonu



Şekil 1.2. Schiff Bazlarının Ayrılma Tepkimesi

Çok asidik çözeltilerde amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Aromatik aminler, azot üzerindeki elektron çiftinin aromatik halkaya doğru yönlendiğinden dolayı alifatik aminlere göre daha zayıf bazlardır. Alifatik amin bileşiklerinin azot atomlarının kuvvetli bazik karakteri nedeniyle alifatik aminlerden sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamlarda hidrolitik bozunmaya uğrarlar. Bununla birlikte *orto* ve *meta* fenilen diaminlerden türetilen Schiff bazlarının pH 2.5 civarında bile bozunmadıkları tespit edilmiştir. En uygun pH, 3-4 civarı olmalıdır.



Karbonil bilesikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan olusan N-alkil veya aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyonunda reaksiyon dengesi sulu ve kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teskili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklastırılabilirdi çözücülerde yapılır. σ -pozisyonunda bir süstitüent tasımayan aldehytler çoğu zaman aminlerle basarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü bu durumlarda başlangıçta teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerizasyon veya polimerizasyon reaksiyonlarına dönürebilirler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehytler basarılı kondensasyona uğrarlar. σ -pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehytler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehytler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehytler, reaksiyonla tesekkül eden suyun çoğu kez uzaklastırılması gerekmeksizin kondensasyon yapabilirler. imin vermek hususunda ketonlar aldehytlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde tesekkül eden suyun uzaklastırılmasıyla, iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonların daha az reaktif olusları, aldehytlere nazaran sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıyla açıklanabilir. iminlerin hidroliz ve kondensasyon hızlarına asitin etkisinden, mekanizma hakkında çok sayıda ipucu çıkarılmıştır. Genel olarak kondenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizsiz) pH'dan bagımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondenzasyon hızı asiditenin artmasıyla artar. iminlerin teşekkülünde kuvvetli asitlerden kaçınılmalıdır. Çünkü zayıf asitlerle iyi sonuçlar alınabilmektedir

Aldehitler primer aminlerle kolayca Schiff bazı verdikleri halde, ketonlardan Schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edilmesinde, reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü seçilmesi, katalizör

seçimi, uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekir (Moffet, 1947; Grewe, 1953).

α -Diketonlardan Schiff bazlarının elde edilmesi ise amin bileşiğinin yapısına, bunlardaki fonksiyonel gruplara ve sterik etkilere de bağlı olduğundan çok daha karışık olur. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondenzasyonunda, aldehitin para pozisyonunda elektron çekici bir sübstitüentin bulunması reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı anlaşılmıştır (Pratt ve Kamiet., 1961).

Ketonlardan özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazını elde edebilmek için, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. (Cotrell, 1959; Taylor, 1961). Ultraviyole ışığının da aldehitlerden Schiff bazı sentezinde katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır (Reddeilen, 1910). Daha sonraki araştırmalarda ultraviyole ışığının, eser miktarda aldehiti karboksilli asite yükseltgediği dolayısıyla bunun esas katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır.

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($-C=N-$) 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 gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1975).

Schiff bazları $CH=NR^1$ genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R¹ alkil veya aril sübstitüentleridirler. Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-sübstitüe iminler kararsızdır. Ancak azometin veya Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-sübstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdır (Oskay, 1990).

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanı oldukça geniştir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu tespit edilmiştir (Şener, 1999).

Jack-Bean üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (Costmagna ve ark., 1992).

Çok esnek ve değişken yapısal özelliklerinden dolayı çok sayıda Schiff bazı ve kompleksi sentezlenmiş ve incelenmiştir. Pfeiffer (1937) ise Schiff bazlarını ilk kez ligand olarak kullanmıştır.

Schiff bazları, primer aminlerin aldehit ve ketonlarla meydana getirdiği kondenzasyon ürünleridir ve ilk defa 1869 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff, 1869).

Schiff bazlarının oldukça geniş çalışma alanları bulunmaktadır. Bu bileşiklerin metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından, boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır Aromatik aminlerin Schiff bazları kemoterapi alanında, bazı kimyasal tepkimelerde oksijen taşıyıcı olarak, polimer teknolojisinde antistatik madde olarak kullanılmaktadır (Serin ve ark., 1988).

İnhibitör olarak kullanılan Schiff bazlarının, benzen halkası üzerinde bulunan fonksiyonel grupların türüne bağlı olarak inhibisyon etkilerinin değiştiği, korozyon davranışında sıcaklığın etkisi ve diğer termodinamik parametreler tayin edilerek bu bileşiklerin mükemmel inhibitörler olduğu bulunmuştur. Schiff bazlarının inhibisyon etkisinin, sentezinde kullanılan aldehit ve aminlerden olduğu tespit edilmiş, moleküldeki amin grubunun bulunmasına bağlı olarak inhibisyon etkisinin arttığı anlaşılmıştır. Özellikle, salisilaldehitin çok dişli liganları kullanılarak sentezlenen Schiff bazlarının, geçiş metalleri ile çok kararlı kompleks bileşikler oluşturması özelliğinden yararlanılarak, iyon seçici elektrot yapımında da kullanılmaktadır. Sentezledikleri dört dişli Schiff bazı ligandı ile alüminyum iyon-seçici elektrodun performansını değerlendirmişlerdir (Abbaspour ve ark., 2002). Bu sebeple Schiff bazlı dört dişli ligandların metal kompleksleri anorganik kimyada büyük öneme sahiptir. Dört dişli ligandları içeren Schiff bazlarının metal kompleksleri enzimler için birer model olup, bunun yanında biyolojik aktivite de göstermektedirler. Schiff bazının sahip olduğu koordinasyon özellikleri ve geniş uygulama alanları sayesinde kimyada çok büyük bir öneme sahiptir.

Ayrıca boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında, biyolojik olayların açıklanmasında ve daha bir çok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta ve yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Ayrıca hidrazid bileşiklerinin metaller ile oluşturduğu kompleksler, bazı genetik hastalıkların örneğin Talasemi hastalığı üzerindeki biyoaktivite özelliklerini göstermektedir. (Sreeja ve ark., 2003). Bunların yanı sıra Schiff bazı komplekslerinin

antikanser aktivitesine sahip olmasından dolayı da tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Mutterties ve ark., 1979). Ayrıca fareler üzerinde yapılan in vivo araştırmalar ise Schiff bazlarının Ascites Carcinoma Virüsüne karşı antikanser aktivitesinin oldukça yüksek olduğunu göstermiştir (Patel ve ark., 1989). Özellikle Schiff bazlarının platin komplekslerinin antitümöral aktivite (Kuduk ve Trynda, 1994), nitro ve halo türevlerinin hem antimikrobiyal hem de anti tümöral aktivite gösterdiği bilinmektedir .

Yapılan birçok araştırmada bazı Schiff bazlarının farklı oranlarda antimikrobiyal aktivite gösterdiği görülmüştür (Yılmaz, 2003). Örneğin, sterik hidrokarbonlu fenollerden özellikle 2,6-di-tert-butil fenol türevleri ve onların kompleks bileşenleri antioksidan olarak polimer ve gıda sanayiinde, eczacılıkta oksidasyon proseslerini engelleyen bir koruyucu olarak kullanılmaktadır (Donelly, 1996). Bu tür fenollerin antikanser özelliği taşıdığı yapılan araştırmalarla ortaya çıkarılmıştır.

Schiff bazı oxo-vanadium(IV) ve oxo-vanadium(V) kompleksleri ile yapılan çalışmalarda ise bileşiklerin özellikle bitki patojenleri *Agrobacterium tumefaciens* ve *Helminthosporium oryzae* üzerinde etkili oldukları görülmüştür (Datta et al. 1982). Ayrıca ninhidrin ve glisin türevi Schiff bazı metal (Co(II), Ni(II), Zn(II)) komplekslerinin *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis*, *Staphylococcus aureus* ve *Streptococcus faecalis* üzerinde etkili olduğu bilinmektedir (Rao ve Reddy, 1990). Seçici azot-kükürt donör ligandlarının antimikrobiyal ve sitotoksik aktiviteleri yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur (Kim ve Yoong-He, 1992). Aminoasit Schiff bazları ile yapılan çalışmalar ise, bu bileşiklerin antibakteriyal ve antifungal etkilerinin olduğunu göstermiştir (Sharma and Dubey, 1994). Bunların yanı sıra Schiff bazlarının metal içerikli bileşiklerinin önemli ölçüde antiviral etkilerinin olduğu bilinen bir gerçektir (Jianhua ve ark., 2003).

Azometin taşıyan çok sayıda bileşiğin incelenen IR spektrumlarında karbonda ve azotta değişik süstitüentler bulunmasına ve konjugasyona göre C=N gerilim bandının 1610-1670 cm⁻¹ arasında olduğu görülür. Witkop aromatik Schiff bazlarında C=N gerilim bandının 1626-1639 cm⁻¹ arasında olduğunu ortaya koymuştur (Witkop ve Beiler, 1954).

Ayrıca kondensasyon reaksiyonu ortamında suyun bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu da arzu edilen bir durum değildir. Bundan dolayı susuz ve suyu kolaylıkla tutabilen ortamlarda çalışılması uygun olur. Yukarıda açıklanan karbonil kondensasyon ürünlerinin bir grubu Schiff bazlarıdır. Schiff bazları çok zayıf bazik özellik gösterirler. Bunlar ilk defa 1930’larda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmışlardır. Schiff

bazlarının koordinasyon bileşiklerinin incelenmesine Pfeiffer'den sonra da devam edilmiş ve bu devamlılık günümüze kadar gelmiştir.

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılırlar ve merkez atomuna yapısında bulunan donör atomları ile bağlanırlar. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Pfeiffer'den bugüne kadar çok dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır. Bu artışın nedeni 2-hidroksisubstitue Schiff bazlarının geometrik olarak istenen geometrik yapılara uygun olarak hazırlanabilmesidir. Schiff bazları amin ve aldehit komponenti uygun seçilerek, donör atomlarının geometrisi arzu edilen şekilde dizilmiş olan ligandlar haline getirilebilirler. Bu yüzden Schiff bazları koordinasyon kimyası alanında 75 yıldır vazgeçilmez ligandlar durumundadırlar.

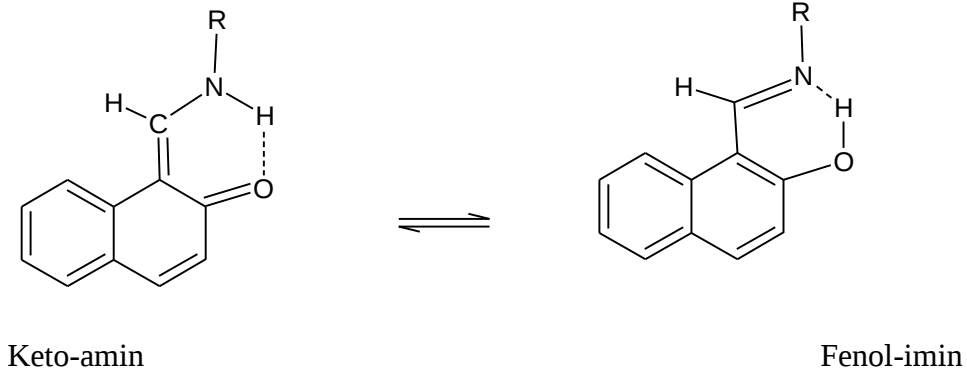
Elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi substitue Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca bir takım Schiff bazı kompleksleri değişik uygulama alanlar bulmaktadır. Örneğin, Cu^{+2} ve Gd^{+2} komplekslerinin pozitron-emisyon tomografisi ve görüntülemeye kullanıldığı platin komplekslerinin anti-tümör aktivite gösterdiği kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması- taşınması reaksiyonları için, oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı, Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği demir komplekslerinin oksijenin elektrokimyasal indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir. Orto hidroksi grubu içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik form oluşur. Orto pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı ($\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ veya $\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$) oluşmaktadır. Hidrojen bağının karakteri kullanılan aldehitin türü ile değişir. Ayrıca molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı olan bu durum, süstitue gruba şiddetle bağlı değildir (Brown, 1995).

1.3. Schiff Bazlarında Gözlenen Bazı Özellikler

1.3.1. Tautomerleşme

Orto hidroksi grup içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tip toutomerik form mevcuttur. Bu iki toutomerik formun varlığı ^{13}C -

NMR (9,10), ^1H -NMR (Dudek ve Dudek, 1971), UV spektroskopik yöntemleri ve X-ışınları kristallografi yöntemiyle belirtilmiştir (Kaitner ve Pavlonic, 1996).



Şekil 1.3. Tautomerleşme

Bu bileşiklerden tautomerleşme ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1961 yılında 1-hidroksinaftaldimin ve alifatik (a: R = amonyak, b: R = metilamin, c: R = fenilamin) aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında yapılan çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın formunun kloroform gibi polar çözücülerde keto, apolar çözücülerde ise fenol formunun olduğu UV ve ^1H -NMR spektroskopik yöntemleri ile bulunmuştur. (Dudek ve Dudek, 1971). Keto formunun polar çözücüde baskın form olduğu, polar çözücüde alınan UV spektrumunda 400 nm'den büyük dalga boylarında yeni bir absorpsiyon bandının oluşması ile de gözlenmiştir (Salman, 1990; Dudek, 1966).

1.3.2. Hidrojen Bağı

Orto pozisyonunda OH grubu içeren aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H...N veya O...H-N) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı süstitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehitin türüne bağlıdır (Gavranic ve ark., 1996).

Sailisildimin komplekslerinin X-ışınları kristallografisi ile yapılarının aydınlatılması konusunda pek çok çalışma yapılmasına rağmen serbest ligandları oldukça az çalışılmıştır. Benzer bileşik olan 2-hidroksi-1-naftadimin bileşiklerinde yapılan çalışmalarda (Kaitner, 1996; Gavranic, 1996; Hökelek, 1995) çok kuvvetli O...H-N şeklinde (bağ uzunluğu 1.936 Å) hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak bileşik, keto formuna kaymaktadır. Enol-imin formunda C=O bağının uzunluğu 1.362 Å iken keto-amin formunda C-O bağının uzunluğu 1.222 Å bulunmuştur. Ayrıca bu etkiden dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı görülmüştür.

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

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

Molekül içi hidrojen bağının oluşmasıyla beşli ya da altılı yalancı (pseudo) halka oluşmaktadır. Altılı halkanın, beşli olana göre daha kuvvetli olduğu sonucu spektroskopik olarak bulunmuştur (Garnovskii ve ark., 1993).

1.4. Schiff Bazlarının Stereokimyası

Schiff bazlarının enejetik olarak tercih edilen konformasyonu nonplanar konformasyonudur. Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi N-Ar sübstitüe olanlar genellikle C=N düzlemi ile ϕ_2 açısı ile döndürülmüş iken , aldehit aromatik halkalı azometin grubu ile aynı konumdadır.($\phi_1=0^\circ$). Bu konformasyon kuantum mekaniği hesaplamaları ile doğrulanmıştır (Garnovskii ve ark., 1993).

Schiff bazlarının nonpolar yapıları sterik ve elektronik etkilerin toplamı ile hesaplanabilmektedir. Örneğin amin tarafındaki R^2 grubu elektron çekici bir grup ise ϕ_2 açısı büyümekte, elektron verici ise ϕ_2 açısı küçülmektedir. Orto hidroksi sübstitüe olanlarda OH grubu molekülün konformasyonuna az bir etki etmektedir. Örneğin N-fenilbenzaldeminde ($\text{R}=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$) ϕ_2 açısı 55.2° iken , N-fenilsalisilaldimin de ($\text{R}=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{OH}$) açı 49° bulunmuştur.(21). Bu açı katı halde ve çözeltide pek değişmemektedir. N-fenil-2-Hidroksi-1-Naftaldimin için kristalde 41.3° iken, dioksan çözeltisinde 48° olarak ölçülmüştür (Garnovskii ve ark., 1993). Schiff bazlarının yapılarını taotomerik transformasyonlar ve farklı tiplerde oluşan hidrojen bağları belirlemektedir.

1.5. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım sahası oldukça genistir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu Mn ve Ru selatlarının özel kosullar altında suyun fotolizini katalizlediği, Fe(II) iyonunun Schiff bazı selatları katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde başarı ile kullanılabileceği tespit edilmistir (Birbiçer, 1998).

C=N grubunun en karakteristik özelliklerinden birisi metallerle kompleks teşkil etmesidir. Bu grubun bir diğer özelliği de metal iyonlarıyla kararlı kompleks oluşturacak kadar yeterli bazlığa sahip olmamasından dolayıdır. Bu nedenle kararlı kompleksler teşkil edebilmek için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır, öyle ki metal atomu ile beş veya altılı şelat halkası meydana getirsin. Metal iyonları karbonil bileşiğinin primer aminlerle kondense olarak yaptığı bileşiklerle etkileşerek reaktantları bir kompleks teşkil edecek şekilde bir araya getirirler.

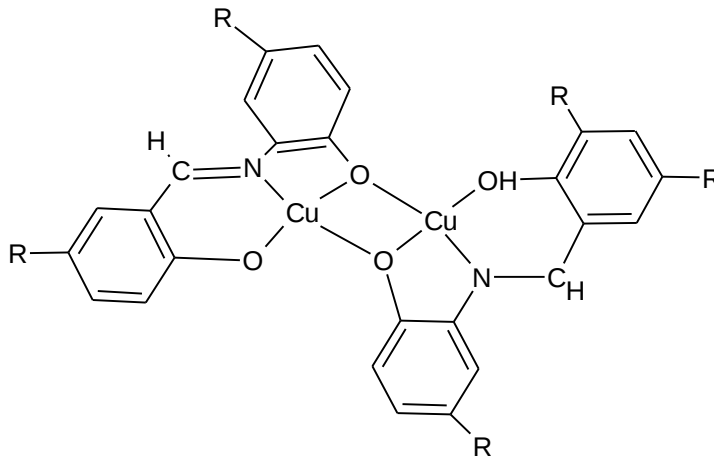
Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır (Serin ve Gök., 1988).

Schiff bazı komplekslerinin anti kanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadele de reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Geçiş metali Schiff bazı kompleksleri, literatürde oldukça geniş bir çalışma alanına sahiptir (Scovill ve ark., 1982 ; West ve Panel, 1989).

Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler. Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir.

Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır (Allan ve ark., 1992).

Geçiş metal iyonları ile süstitüe ve ansüstitüe o-aminofenol ve 5-süstitute salisilaldehitten türetilen Schiff bazlar incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülür (Şekil 1.4).



Şekil 1.4.Schiff Bazı Bakır Kompleksinin Dimer Hali

1.5.1. Dörtlü Koordine Metal-Şelat Kompleksleri

1.5.1.1. Dörtlü Koordine Metal-Şelat Komplekslerinin Sentezi

MN_2O_2 veya MN_4 koordinasyon küresini içeren metal-şelat komplekslerinin sentezinde üç yöntem kullanılabilir. Bunlar (i) metal tuzu ile Schiff bazının direkt etkileşmesi (ii) aldehit, amin ve metal tuzunun templat kondensasyonu (iii) aldehidato komplekslerinin aminlerle reaksiyonu şeklinde ifade edilebilir. Ayrıca, metallerin susuz ortamda anodik yükseltgenme temeline dayanan elektrokimyasal yöntemle de kompleksler sentezlenmektedir. Bu yöntemle birçok Salisildiminato biz-şelat kompleksleri hazırlanmıştır (Garnovskii, 1993). Metal asetatlar, alkoldeki çözünürlüklerinden ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturdıklarından dolayı en uygun reaktantlardır. Metal nitrat ve klorürlerin kullanımı, ligand çözeltisi önce NaOH veya KOH ile muamele edildikten sonra mümkün olmaktadır. Schiff bazlarının sentezinde çözücü olarak , mutlak alkol, aseton, asetonitril, eterler, tetradidrofuran ve çözücü karışımları kullanılır.

1.5.1.2. Dörtlü Koordine Metal-Şelat Komplekslerinin Stereokimyası

Dörtlü koordine metal şelatları düzlemsel (cis veya trans) ve tetrahedral yapı oluştururlar. Yapının hangi geometride olduğu büyük ölçüde azota bağlı olan R grubuna bağlıdır. Eğer R grubu geniş hacimli ise düzlemsel geometrinin kararlılığı azalır. Schiff bazı komplekslerinin tetrahedral yapı oluşturma dereceleri, aynı sterik çevreye sahip ligandlarda $Be > Cd > Zn > Fe > Co > Ni = Cu > Cr > Pd$ şeklindedir.

Özellikle Ni(II) ve Co(II) gibi bazı geçiş metali komplekslerinin çözeltide, düzlemsel ve tetrahedral yapı arasındaki enerji farkı düşük olduğundan düzlemsel=tetrahedral dengesi mevcuttur. Katı halde ise bozuk düzlemsel (distorted planar) veya yalancı tetrahedral (pseudo-tetrahedral) yapıdadır. Quantum mekaniği hesaplamalarında, düzlemsel yapı ile tetrahedral yapı arasındaki enerji farkı, elektronegativitesi düşük metallerle ve elektronegativitesi yüksek donör atomlardan hazırlanan komplekslerde azalmaktadır.

1.5.1.3. Schiff Bazlarının Zn(II) Kompleksleri

Schiff bazlarının Zn(II) kompleksleri antibakteriel aktivite gösterdiklerinden dolayı bu komplekslerle ilgili araştırmalar artmaktadır (Chohan ve Pervez, 1993). Zn^{+2} iyonu birçok biyolojik proseste çok önemli rol oynar. Bilinen yakalşık yirmi tane çinko enzimi vardır. Bunların büyük bir kısmı hidroliz reaksiyonlarında yer alırlar. Bu sistemlerde çinko(II) iyonları donör atomlarla (N ve O gibi) dörtlü koordine olur ve koordinasyon geometrileri yalancı tetrahedral (pseudo tetrahedral) yapıdadır (Anderson ve ark., 1997).

Çinko (II) iyonları d^{10} sisteminde olduğu için sp^3 hibritleşmesi yaparak tetrahedral yapıda ve sp^3d^2 hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıda kompleksler verirler. Hibritleşme türü ve kristal alan yarılımları aşağıda verilmiştir.

1.5.1.4. Schiff Bazlarının Co(II) Komleksleri

1933 yılında Pfieffer hazırlamış olduğu bazı Schiff bazı Co(II) komplekslerinin açık havada bekletilmesi ile renginin kırmızıdan siyaha kaydığını belirtmiştir. 1938 yılında Pfieffer ile aynı laboratuarda çalışan Tsumaki, bu bileşiklerin renk değiştirmesinin maddenin oksijen absorblamasına bağlı olduğunu ve maddenin CO_2 buharında ısıtılması ile oksijenin uzaklaştığını açıklamıştır (Calvin ve ark., 1946).

Bu tarihten sonra Schiff bazlarının Co(II) kompleksleri en çok çalışılan potansiyel oksijen ayırıcı ve taşıyıcı maddeler olmuştur (Calvin, 1946; Floriana, 1969; Ashmawy, 1986).

Komplekslerin oksijen taşıma kapasitesi, komplekslerin fiziksel durumuna ve yapılarına bağlıdır. (Ashmawy ve ark., 1986). Bazı kompleksler hiç oksijen taşımazken bazıları μ -peroksi bileşikleri oluşturarak iki Co atomu, bir molekül O_2 bağlayabilmektedir. O_2 basıncının artması ve sıcaklığın düşürülmesi ile bağlanmada artış gözlenmektedir. Ayrıca moleküler oksijen taşıma kapasitesi çözücü cinsine göre değişmektedir. Örneğin, DMF ve DMSO de artmakta, $CHCl_3$, toluen, aseton ve THF gibi çözücülerde azalmakta veya kaybolmaktadır. $CHCl_3$ çözeltisinde Co (napen) kompleksinin rengi, manyetizması ve absorpsiyonu değişmiştir. Bu değişmeler Co (II)'nin Co (III)'e yükseltgendini göstermektedir.

Bu tür komplekslerde oksijen ve ligand oktahedralin aksiyel pozisyonlarını tutarak yükün kobaltdan oksijene doğru transferini sağlarlar ve μ -peroksi bileşiklerini oluştururlar. Yapıya bağlanmış O_2 vakumda $80^\circ C$ de ısıtılmakta ya da benzen veya kloroformla muamele edilmekle uzaklaştırılır (Floriana ve Calderazzo, 1969).

Kristal alan teorisine göre kobalt(II) 'nin eşleşmemiş üç elektronu uyarılarak iki tanesi eşleşerek t_{2g} orbitaline , diğer çiftleşmemiş elektron ise e_g orbitaline yerleşir. Bu elektron yüksek enerjili olduğu için kolayca verilebilir.

Dört koordinasyonlu kobalt kompleksleri çözeltide, tetrahedral ve düzlemsel yapı arasındaki enerji farkı az olduğundan iki yapı arasında dengededir. Katı halde ise bozuk düzlemsel yapı (distorted planar) veya yalancı tetrahedral (pseudo tetrahedral) yapıdadır.

1.5.1.5. Schiff Bazlarının Bakır (II) Kompleksleri

Schiff bazlarının bakır(II) kompleksleri ile ilgili çalışmalar 1930'lu yıllarda başlamıştır. Bakır Komplekslerinin antibakteriyel aktivite göstermelerinden dolayı çalışmalar artan bir hızla devam etmektedir (Taylor ve Fletcher, 1983).

Bakır(II), karedüzlem veya tetrahedral yapıda kompleksler verebilir. Koordinasyon sayısı dört olan metal komplekslerinde, karedüzlem, veya tetrahedral yapının olup olmadığı manyetik süsseptibilite ölçümlerinden büyük ölçüde anlaşılır. Fakat bakır(II) d^9 sisteminde olduğundan, kompleks her iki halde de paramagnetiktir. Bundan dolayı manyetik süsseptibilite ölçümleri bir yarar sağlamaz. Literatürde bakır(II) komplekslerinin oluştuğu gösterilmiştir (Knoch ve ark., 1990).

Tetrahedral geometri, bakır(II)'nin büyük hacimli ligandlarla yapmış olduğu katı haldeki komplekslerinde görülmektedir (Garnovskii ve ark., 1993).

Bakır(II) kompleksleri, bilinen diğer yöntemlerden başka, elektrokimyasal yolla da sentezlenebilmektedir.

Diğer yöntemlerle de ML_2 tipinin yanında MLA ($A = \text{Çözücü}$) tipi kompleksler de oluşabilmektedir. Elektrokimyasal hücre aşağıdaki şekilde şematize edilebilir.

1.6. İmin Bileşikleri

İmin bileşikleri ile yapılan çalışmalar 1869 yılından beri süre gelmektedir. İmin bileşiklerinin kemoterapik özelliği nedeni ile ilaç sanayisinde ve endüstride bir çok kullanım alanı vardır. İmin bileşikleri ile ilgili ilk çalışma, Anselmino (1908) tarafından Berichte’de yayınlandı. Anselmino bu çalışmasında, Schiff bazlarının izomerisini açıkladı. Moore ve Gale (1908), bu bileşikler üzerine ilk çalışmalarını yayınladılar. Salisilaldehitin kullanıldığı ilk çalışmalar, etil p-aminobenzoat ile arasındaki kondenzasyon reaksiyonlarının sonuçlarının Manchot ve Furlong (1909) tarafından Berichte’de yayınlanmasıyla başladı.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlere nazaran sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıyla açıklanabilir. Genel olarak kondenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizsiz) pH’dan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve hafif asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondenzasyon hızı asiditenin artmasıyla artar. İminlerin teşekkülünde kuvvetli asitlerden kaçınılmalıdır, zayıf asitlerde iyi sonuçlar alınabilir.

1.7. Azo Bileşikleri

Yapısında; sp^2 -hibrit karbon atomlarına bağlı kromofor azo grubu ($-N=N-$) bulunduran bileşiklere azo boyarmaddeleri adı verilir. Yapılarında bulundurdıkları azo grubunun sayısına göre; mono-, di-, tris-azo boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar. Azo boyarmaddeleri boyarmadde sınıfının en önemlilerini oluşturmaktadırlar. Organik kimyadaki en önemli tepkimelerden biri olan diazolama tepkimesi sonucu elde edilen diazonyum tuzları; hem çok sayıda bileşiğin sentezinde çıkış maddesi olarak, hem de büyük endüstriyel öneme sahip olan azo boyarmaddelerin sentezinde kullanılan bir ara üründür.

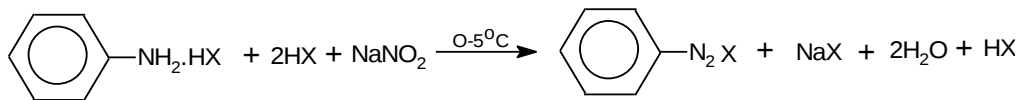
1.7.1. Diazonyum Tuzlarının Elde Edilmesi

Organik kimyadaki en önemli tepkimelerden biri olan diazolama tepkimesi sonucu elde edilen diazonyum tuzları; hem çok sayıda bileşiğin sentezinde çıkış maddesi olarak, hem de büyük endüstriyel öneme sahip olan azo boyarmaddelerin sentezinde kullanılan bir ara üründür. Diazonyum tuzlarının endüstriyel amaçlı üretimi; aromatik bileşiğin nitrolanması, amine indirgenmesi diazalamayla gerçekleşmektedir. Oldukça güvenilir bir tepkime olan diazonyum tuzu oluşumu uygun şartlar altında gerçekleşmekte ve elde edilen ürünün yüksek etkinliği onu hem akademik hem de endüstriyel alanda en önemli değerlerden biri haline getirmektedir.

Genel olarak her aromatik amin bileşiği diazo kompenantıdır. Primer aromatik aminler, arendiazonyum tuzları vermek üzere nitröz asitle reaksiyona girerler. Arendiazonyum tuzları kararsız olmalarına rağmen, alifatik diazonyum tuzlarından daha kararlıdır. Diazolanacak amine, çözünürlüğü ve bazikliği dikkate alınarak teknikte dört ayrı yöntem uygulanır. Bunlar; doğrudan diazolama, dolaylı diazolama, zayıf bazik aminleri diazolama, organik çözücülerde diazolama şeklindedir. Bunlardan doğrudan diazolama yöntemi aşağıdaki gibidir.

1.7.2. Doğrudan Diazolama

Diazolanacak süstitüe anilin yeterince bazik özelliğe sahip ve daha sonraki safhada gerçekleştirilecek tepkime sulu ortamda olabilirse bu yol en elverişli yöntemdir. Bu yolun basit, hızlı ve ucuz olması avantaj sağlar. Primer aromatik amin, 2.5-3 eşdeğer miktarda derişik HCl veya derişik H₂SO₄ bulunan uygun hacim suda çözülür, gerekirse ısıtılır ve buz banyosunda 0-5 °C ye soğutulur, bu sırada çoğunlukla amin hidroklorür ayrılır. 0-5 °C’de NaNO₂’in (amine eşdeğer miktardan % 10 fazla) sulu çözeltisi damla damla katılır, öyleki katma bittikten 3-4 dakika sonra reaksiyon çözeltisinden alınan bir örnek KI’lü nişasta kağıdını maviye boyaması, bu ortamda HNO₂’in aşırısının bulunduğunu yani reaksiyonun tamamlandığını gösterir. Çöken amin hidroklorür veya bisülfat diazolama sırasında berrak bir çözelti vererek çözünür.

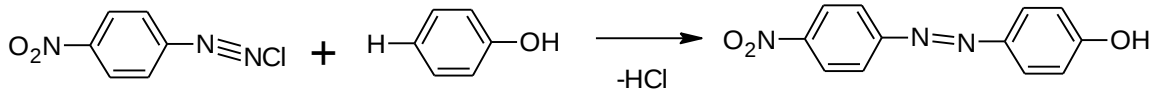


Şekil 1.5. (X: Cl⁻, HSO₄⁻) Anilinin Diazolanması

Asidin 0.5-1 eşdeğer miktarda aşırı kullanılması ile ortam asitli tutulur ki bu diazonyum tuzunun kararlılığı için gereklidir. Doğrudan diazolama işlemi; anilin, toluidin, aminofenol ve monokloroanilin gibi kuvvetli bazik anilinlerin diazolandırılması için uygun bir yöntemdir.

1.7.3. Azo Kenetlemesi

Azo grubunu oluşturmak için yapılan kenetleme reaksiyonuna azo kenetlemesi de denilir. Bu reaksiyon aromatik primer aminden oluşmuş bir diazonyum tuzu ile -OH, -NH₂, -NH(R) gibi bir süstitüent taşıyan aromatik yapıdaki kenetleme bileşiğinin karşılıklı etkileşimi sonucu oluşur. Bu tepkime çok sayıda renkte ve renk tonunda yüzlerce azo boyarmaddesi elde etmek için boyarmadde endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Azo boya kimyası, diazolama ve kenetleme (Şekil 1.6) olmak üzere iki temel reaksiyondan oluşmaktadır.



Şekil 1.6. p-Nitro Anilinin Diazonyum Tuzunun Fenole Kenetlenmesi

Azo grubu içeren koordinasyon bileşikler Yapısında -N=N- grubu bulunduran organik bileşiklere azo bileşikler denir.

Azo bileşikler aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir.

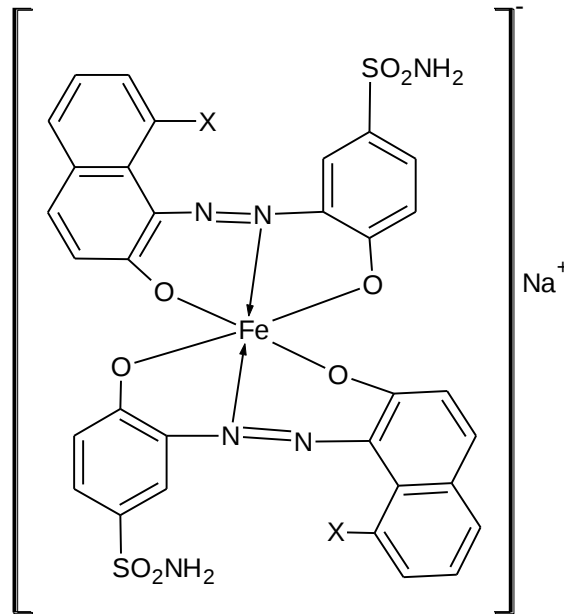
1. R ve R' alifatik olan alifatik azo bileşikler
2. R, alifatik, R' aromatik olan karışık azo bileşikler
3. R, R' nün her ikisi aromatik olan, aromatik azo bileşikler
4. Bir amino grubu bulunan, aromatik azo bileşikler
5. Bir hidroksi grubu bulunan, aromatik azo bileşikler

Son iki grup, azo boyalarının büyük bir kısmını meydana getirir (Millar ve ark., 1966).

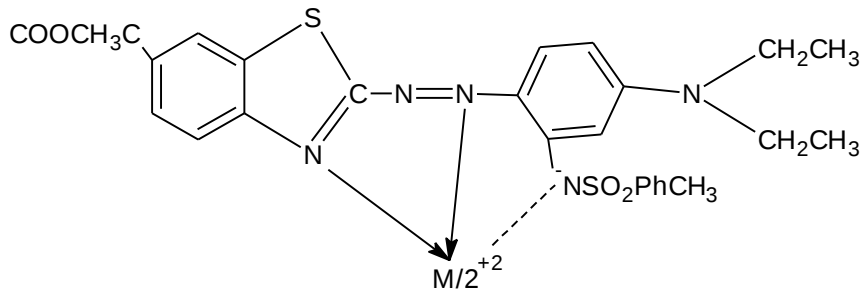
Aromatik azo bileşikler, aromatik diazonyum tuzlarının başka bir aromatik bileşikle kenetlenmesiyle elde edilirler.

Diazonyum tuzları, azo bileşiklerinin elde edilişi için önemli ara ürünlerden olup, aromatik bileşiklerle verdikleri kenetlenme reaksiyonları sonucunda azo bileşiklerini oluştururlar. Sekonder ve tersiyer yapıli aminler direkt olarak diazolanamadığından, diazolanacak aromatik amin primer yapıda olmalıdır (Oskay, 1975).

Aşağıda verilen koordinasyon bileşikler Azo grubu koordinasyon bileşiklerine örnek gösterilebilir.



Şekil 1.7. Sentezlenen Monoazo Türevinin Kompleksi (Freeman (1993))

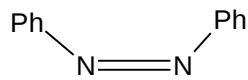


M = Cu, Ni, Zn, Co

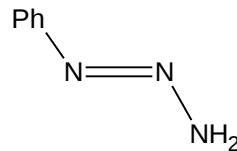
Şekil 1.8. Wang ve ark. tarafından sentezlenen azo kompleksleri (Wang ve ark., 2000)

1.7.4. Azo Boyar Maddelerinde Stereoizomeri

Azot atomları arasındaki çift bağ nedeni ile azo bileşikleri, farklı fiziksel özelliklere sahip iki farklı cis ve trans izomeri gösterirler.

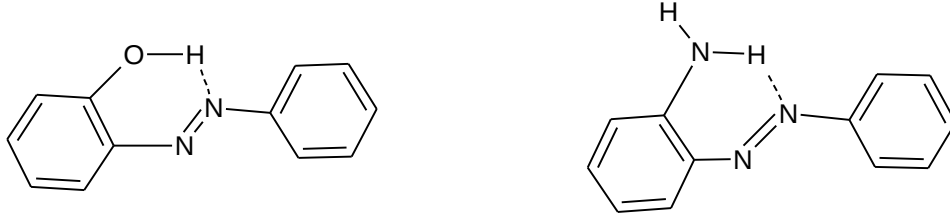


cis – zobenzen
e.n. 71 °C



trans - azobenzen
e.n. 68 °C

Molekülde –OH grubu içeren hidroksi azo boyarmaddelerde genellikle cis şekli dayanıksızdır. Bu neden ile izole edilememiştir. o-hidroksi veya o-amino azo bileşiklerinde, hidroksi ve amino gruplarının azot ile yaptığı hidrojen bağından dolayı trans izomeri cis izomere oranla daha kararlıdır .

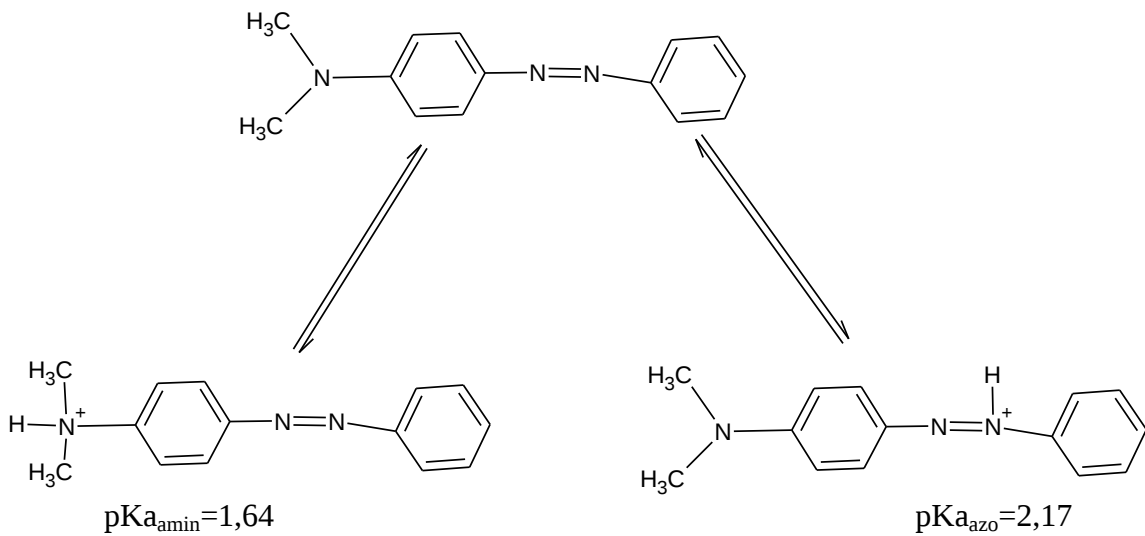


Şekil 1.9. o-Hidroksi ve o-aminoazobenzen Bileşiklerinde Molekül İçi Hidrojen Bağı

1.7.5. Azo bileşiklerinin Asit-Baz Özellikleri

Azo bileşiklerinin asit-baz özelliği göstermeleri boyarmadde olarak kullanımlarında çok önemlidir. Konjuge asit ve bazların varlığı renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu değişim pH indkatorü olarak kullanımda yararlıdır, ancak elyaf boyamada istenmeyen bir durumdur.

Azo yapısında azot atomlarından birinin protonlandığı ve konjuge asidin pKa değeri –2,93 (%20 Etanol + su + Sülfirik asit içinde) olarak bulunmuştur (Haselbach, 1970). Aminoazobenzenler hem azo grubunun üzerinden hem de amino grubundan protonlanır. 4-Dietilaminoazobenzenin iki konjuge mono asidinin pKa değeri azo azotunun, amino azotundan daha bazik olduğunu göstermektedir (Zenhausem ve Zollinger, 1962).

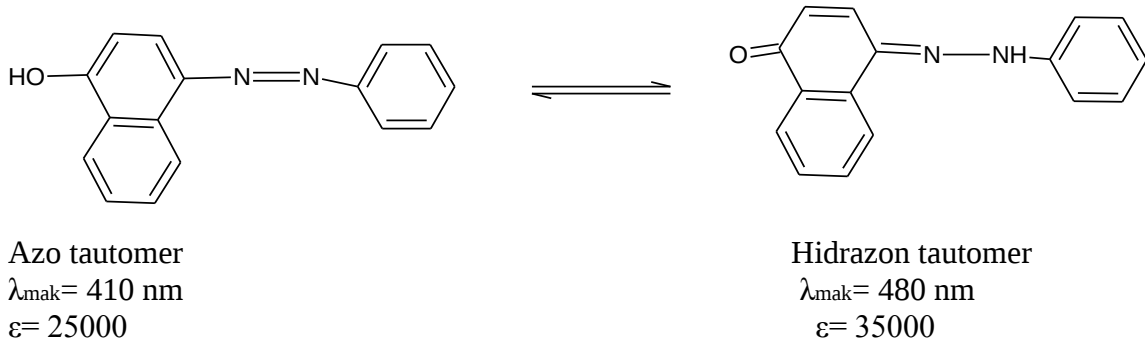


Şekil 1.10. 4-Dietilaminoazobenzenin Konjuge Asit Çifti

Azo grubu üzerinde protonlanma $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait absorpsiyon maksimumunu daha batokromik kaydırmaktadır. Hidroksiazo bileşiklerinde hidroksi grubunun asitliği – OH grubunun konumuna ve azohidrazon tautomeri dengesine bağlıdır. o-Hidroksiazo bileşiklerinde hem azo tautomerin hem de hidrazon tautomerinin molekül içi kuvvetli hidrojen bağı yaptıkları bilinmektedir (Zollinger, 1991). Bu sebeple o-hidroksiazo bileşikleri p-izomerlerine göre daha zayıf asittirler. Hidroksi grubunun kolay iyonlaşması, istenmeyen renk değişimlerine sebep olacağından ticari olarak daha zayıf asit özelliği gösteren o-hidroksiazo bileşikleri tercih edilir.

1.7.6. Azo-hidrazon Tautomerisi

Asidik özellikten başka o-ve p-hidroksiazo bileşiklerinin önemli bir özelliği de azohidrazon tautomerisi göstermeleridir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Çünkü azo ve hidrazon tautomerlerin renkleri, boyama güçleri ve haslık özellikleri farklıdır. Genellikle hidrazon yapısı, azo yapısından daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapar ve daha iyi boyama gücüne sahiptir. 4-Fenilazo-1-naftoldeki azo-hidrazon tautomerlerin absorpsiyon maksimumları ve emak değerleri aşağıda verilmiştir (Zollinger, 1991)

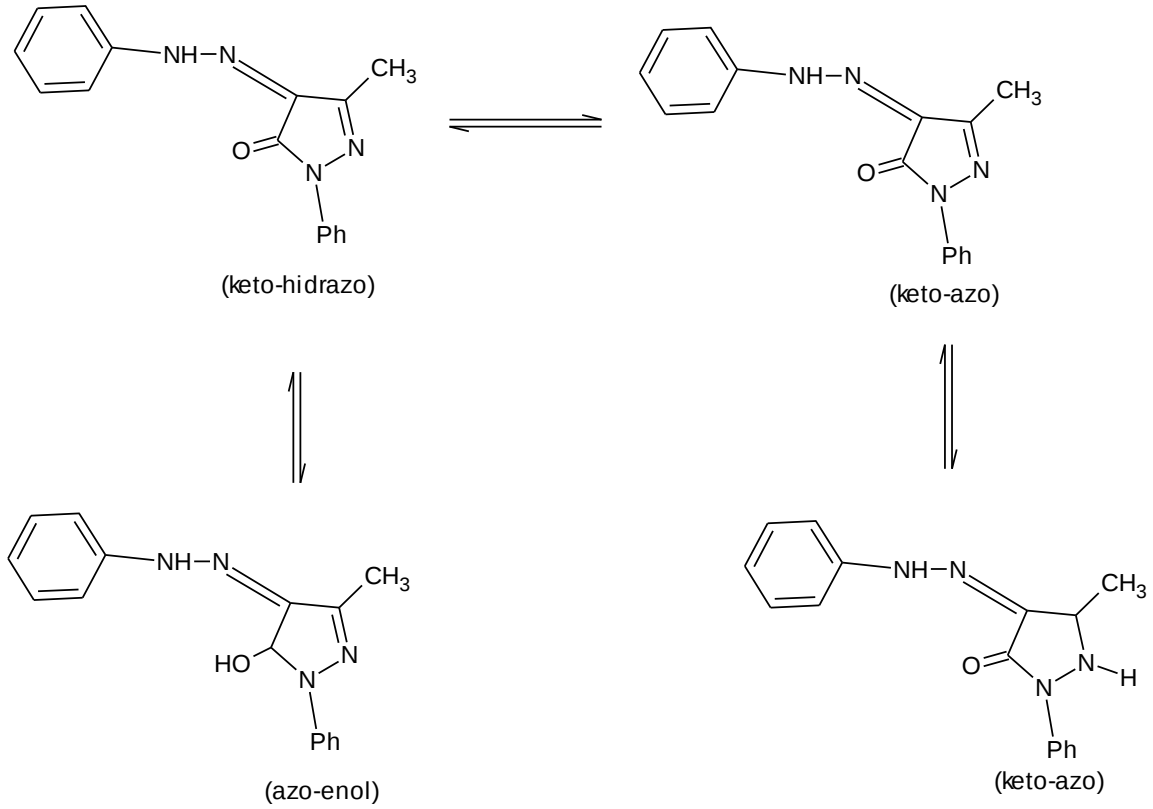


Şekil 1.11. Hidroksiazo Bileşiklerinde Azo-Hidrazon Tautomerisi

Azo bileşiklerinde hangi tautomerin daha baskın olacağı tautomerlerin termodinamik kararlılıklarına bağlıdır. Fenilazofenollerde azo tautomer daha kararlı iken fenilazonaftollerde ise her iki tautomerin de bulunduğu, ancak keto-hidrazon yapısının daha baskın olduğu belirtilmektedir (Antonov ve Stoyanov., 1995).

Azo-hidrazon tautomerik dengesi bileşiğin yapısından başka, kullanılan çözücü, sıcaklık ve pH'ya, elektronik ve sterik etkiye, elyafın hidrofobik veya hidrofilik oluşuna da bağlıdır. Bu değişim çözücü etkileri ile paralellik göstermektedir (Kelemen ve ark., 1984).

Benzendiazonyum tuzunun fenilmetilpirazolon ile kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddenin kloroform içinde keto-hidrazon yapısında bulunduğu, buna karşılık DMSO ve piridin gibi polar çözücüler içinde diğer tautomerlerin bir denge karışımı halinde bulunduğu belirtilmiştir (Lestina 1969; Yasuda 1966).



Şekil 1.12. Fenilmetilpirazolonun Anilin ile Kenetleme Ürününde Tautomeri

Bazı arilpirazolon boyarlarının absorpsiyon ve floresans spektrumlarının incelendiği bir çalışmada da bileşiklerin temel halde tamamen hidrazon formunda bulundukları kuantum kimyasal hesaplamalarının da aynı sonucu verdiği belirtilmektedir (Nikolov, 1981). Lycka ve arkadaşları, ^{15}N - ve ^{13}C -NMR ile yaptıkları çalışmada, daha önceki çalışmaların aksine fenilpirazolonların DMSO ve piridin içinde tamamen hidrazon yapısında bulunduklarını belirtmektedirler (Nikolov, 1981; Lycka, 1989).

1.7.7. Dispers Azo Boyarmaddeleri

“1934 yılına kadar selüloz asetat boyarmaddeleri olarak bilinen dispers boyarmaddeler, bugün hidrofobik elyaflara sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanan, suda çözünürlüğü çok az olan boyarmadde olarak tanımlanmaktadır. Dispers boyarlar, bütünüyle sentetik elyaflara uygulanabildiği gibi selüloz asetat elyaflara da uygulanabilmektedir. Bugün poliestere elyaf boyamada sadece dispers azo boyaları

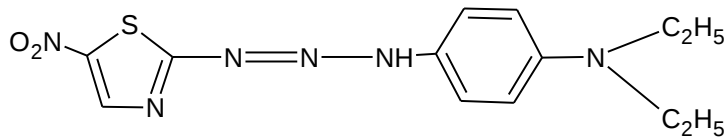
kullanılmaktadır. Dispers boyarların % 70 den fazlasını da mono azo boyar maddeler oluşturmaktadır. Yeni mono azo boyar maddeleri sentezlendikçe, antrakinon tipi dispers boyarların oranı hızla azalmaktadır. Antrakinon tipi dispers boyarların boyama güçlerinin düşük oluşu, üretimlerinde çok kademe gerektirmeleri, Hg kullanılması gibi ekonomik dezavantajları vardır (Zollinger, 1991).

Sarı-turuncu ve kırmızı dispers boyarların çoğu azobenzen türevleridir. Fenilazonaftalin türevlerinin çözünürlüğü, dispersiyon şeklinde uygulamaya izin vermeyecek ölçüde düşüktür.

Son yıllarda diazo yada kenetlenme bileşeni olarak aromatik heterosiklik bileşiklerin kullanımı önem kazanmıştır. Bu tip dispers boyarlar için geniş bir patent literatürü vardır. Dawson 1978 yılında yapmış olduğu özet yayında dispers boyarların gelişimini boyarmaddelerin yapısal sınıflarına göre özetlemiştir. Ayrıca 1984 de yapmış olduğu diğer bir özet yayında ise 1934-1984 yılları arasında dispers azo boyarmaddelerinin tarihsel gelişimi, elyaf gelişimi ve uygulama tekniklerini, boyama teorileri, boyarmadde yapısı ve haslık özellikleri arasındaki ilişkileri, dispers boyarların ticari kullanımları ve gelecekteki önemini özetlemektedir (Dawson, 1978-1984).

1.7.8. Heterosiklik Diazo Bileşikleri

Heterosiklik diazo bileşenleri olarak, 2-aminotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller ve 2-aminodiazollerin diazonyum tuzlarından elde edilen dispers boyarlar birçok patentte tanımlanmıştır. Heterokalkalı diazo bileşeni olarak 2-amino-5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyarların sentezinde kullanılabilmektedir. Yapısal olarak bu tipte en basit ticari ürün Eastman Violet 310 dur.



Şekil 1.13. Heterosiklik Diazo Bileşikleri (Eastman http Violet 310)

Diazolanan aminotiyazoller ve tiyofenler ile N-β-siyanoetil ve N-β-hidroksietilanilinin kenetlenmesinden poliester elyaf üzerinde turuncu mavi aralığında renkler veren dispers boyarlar elde edilmiştir (Peters ve ark., 1992).

2-Aminobenzotiyazolün iki izomeriyle çeşitli anilin türevlerinden sentezlenen boyarmaddelerin boyama parametreleriyle renklerin benzer olduğu kaydedilmiştir (Peters ,1992). Diğer bir çalışmada ise 2- aminobenzotiyazolün nitro türevleriyle anilin

türevlerinin kenetlenmesinden elde edilen boyarlarda da benzer özellik olduğu belirtilmiştir (Peters ve ark., 1995).

2-Aminotiyadiazol ile 5-metil türevinin N-alkilanilinler ile kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddelerin boyama özelliklerinin iyi olduğu kaydedilmiştir (Arcoria ve ark., 1993).

Yapılmış bir özet çalışmada heterohalkalı diazo bileşenlerinden elde edilen dispers azo boyarmaddelerin gelişimi, diazo bileşenlerini genel yapılarına göre sınıflayıp yapılan çalışmaların içeriği ve boyarların çeşitli uygulama alanlarına özgü bilgiler özetlenmiştir (Towns, 1999).

1.7.9. Heterohalkalı Kenetlenme Bileşenleri

Heterohalkalı kenetlenme bileşenleri olarak 5-metilpirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, pirimidin, pirazolon, imidazol, barbitirik asit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin, kinolon, kumarin, patent literatürlerinde yer almaktadır (Schwander, 1982).

Son yıllarda dispers boyarlarla ilgili en önemli gelişme , pirazolon ve türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmalarıdır. Azopirazolon ve türevlerinin dispers boyarları parlak sarı-turuncu renk aralığında diğer tüm dispers boyarların yerini almıştır ve çok iyi haslık özelliklerine sahiptirler. Sübstitüe 5-pirazolon türevlerinden sentezlenen azo bileşiklerine ait çok sayıda patent bulunmaktadır. 1,3-disübstitüe 5- pirazolon türevlerinden elde edilen çeşitli dispers azopirazolon boyarmaddeleri çok sayıda çalışmada heterohalkalı kenetlenme bileşeni olarak kullanılmıştır (Ertan ve Eyduran., 2000).

Bazı 2-aminotiyofen türevleri ile çeşitli enol tipi kenetlenme bileşenlerinden elde edilen boyarların, poliester elyaf için boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu belirtmiştir.

Çeşitli heterohalkalı diazo bileşenleri ile enol tipi kenetlenme bileşenleri olan 2-kinolon, 5-pirazolon, 2,4,6-trihidroksipirimidin türevleri ve 2-naftolde elde edilen boyarların spektral özellikleri incelenmiş ve poliestere uygulandığında boyama özelliklerinin iyi sonuçlar verdiğini kaydedilmiştir (Ho ve Wang, 1995).

2-Amino-4-klor-5-formiltiyazolün bazı N-alkilanilin türevleriyle kenetlenmesinden oluşan azo bileşiklerini daha sonra sübstitüe piridon ile reaksiyona sokularak elde edilen boyarmaddelerin oldukça batokromik renkler verdiğini belirtilmiştir (Bello, 1995).

Amino-4-okso-kinazolinin diazolanması ve bazı karbosiklik ve heterosiklik bileşiklerle kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddelerin viskon, ipek ve poliester elyaf üzerinde boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğu belirtmiştir (Naik ve Desai, 1990)

Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Hughes, tarafından aydınlatılmıştır (Hughes ve ark., 1958).

Diazolama tepkimesinde temel basamak aminin nitrozolanmasıdır. Sekonder alifatik yada aromatik aminlerle tepkime bu basamakta durur. Primer aminlerle, oluşan nitrozaminler hızla diazonyum tuzuna dönüşür.

Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H_2SO_4 gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum iyonu (NO^+) oluşur. seyreltik asit koşullarında ortamdaki Y^- gibi bir nükleofille katılma ürünü oluşur. bu katılma ürünü daha sonra amin ile tepkimeye girer. Bu nedenle HCl yada HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozil klorür yada bromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için protonlanmış nitroz asit iyonu, nitrit iyonları ile reaksiyona girerek nitrozolama reaktifi olan diazottrioksiti (nitroz asit anhidriti) oluşturur.

Son yıllarda heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen azo boyalarına karşı ilgi çok fazla artmış olmakla birlikte *N*-Heteroaromatik aminlerin diazolanmasında problemlerle karşılaşmaktadır.

Heterohalkalı primer aminlerden 6 üyeli , 3- aminopiridin kolayca diazolanmakta ve karbosiklik aminler gibi davranmaktadır. Fakat 2- ve 4-aminopiridinler, sulu mineral asitler içinde daha zor diazolanmaktadır .2 ve 4-Aminopiridinlerin perklorik asit içinde diazolama kinetiğinin incelendiği çalışmada, diazolama tepkimesinin tersinir olduğu ve ortamın asitliği arttıkça hız sabitinin de arttığı bildirilmiştir (Kalatzis and Mastrokalos, 1974). Bu aminlerin zor diazolanmasının nedeni olarak da halka azotunun protonlanmasıyla primer amino grubunun nükleofilik gücünün azalması gösterilmektedir.

Derişik HCl içinde amino süstitüe 1,2,4-tiyadiazoller, 1,3,4-tiyadiazoller, tiyazoller, tetrazoller, 1,3,4-oksadiazoller ve triazollerden diazonyum tuzları yerine kararlı primer nitrozaminler elde edilmiştir. 2-Aminotiyazol, 2-aminobenzotiyazol, 5-amino-1,2,4- ve 1,3,4- tiyadiazollerin fosforik asit içinde $NaNO_2$ ile diazolandığı ve 2- naftol ile kenetlendiğinde, verimlerin %40 civarında olduğu belirtilmektedir.

2-Aminotiyazol gibi bir tane azot atomu içeren 5 üyeli heterohalkalı aminlerde halka azotunun bazlığı, amino grubunun bazlığından çok daha fazladır. 2-Aminotiyazolün konjuge asidinin pKa'sı 5,32 dir. 2-Aminotiyazolün ¹³C- ve ¹⁵N-NMR spektrumları %90 lık H₂SO₄ içinde bile amino grubunun protonlanmadığını göstermektedir (Forlani ve ark., 1980).

Beş üyeli heterohalkalı aminlerden 2-, 4- ve 5-aminotiyazoller ve tiyadiazollerin diazonyum tuzlarını nitrozil sülfirik asit içinde hazırlanmış ve bu diazonyum tuzlarının 2-naftol-3,6-disülfonik asitle kenetlenme tepkimesinin kinetiği incelenmiştir. Tepkime sulu mineral asitler içinde tersinir ve azo bileşiğinin kinetik kontrollü ürün olduğu, termodinamik kontrollü ürünlerin ise 1-nitrozo-2-naftol-3,6-disülfonik asit ile heterohalkalı amin olduğu belirtilmiştir (Diener ve Zollinger, 1986).

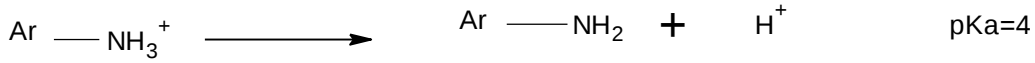
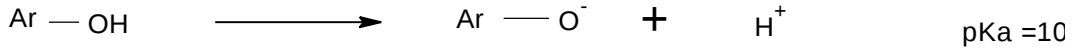
2-Aminotiyazolün H₂SO₄ içindeki diazolama kinetiğinin incelendiği çalışmada ise tepkimenin denge tepkimesi olduğu ve diazolamanın bazı tersinmez bozunma tepkimeleriyle yarıştığı belirtilmiştir. Hız belirleyen basamak ise aminotiyazolyum iyonunun nitrozolanmasıdır (Diener ve Güleç, 1989).

Heterohalkalı aminlerin diazolanmasının en basit ve etkili yönteminin nitrozil sülfirik asit kullanılması olduğu çok daha önceden belirtilmiştir (Hodgson and Walker, 1935).

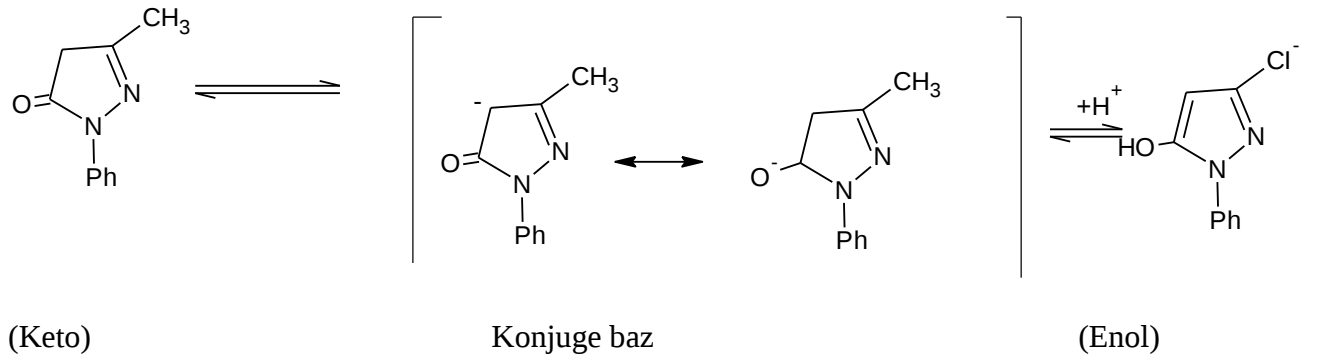
1.7.10. Kenetlenme Tepkimeleri

Diazonyum iyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği aromatik yerdeğiştirme tepkimeleri azo kenetlenme tepkimeleri olarak adlandırılır. Nükleofilik substrata ise kenetlenme bileşeni denir. Diazonyum iyonları göreceli olarak zayıf elektrofiller olduğu için sadece -OH, -NH₂, -NHR gibi elektron sağlayan grupları bulunan aromatik bileşikler kenetlenme bileşenleri olarak kullanılabilirler.

Azo kenetlenme tepkimelerinde sadece diazo bileşiklerinin dengesi değil kenetlenme bileşenlerinin de dengeleri göz önüne alınmalıdır. Genel kural olarak, nükleofilik substratın etkinliği bazlık arttıkça artacağından, fenolat iyonu, fenol ve serbest amin amonyum iyonundan daha hızlı tepkime verecektir. Daha etkin türlerin oluşumu ortamın pH'sına bağlıdır.



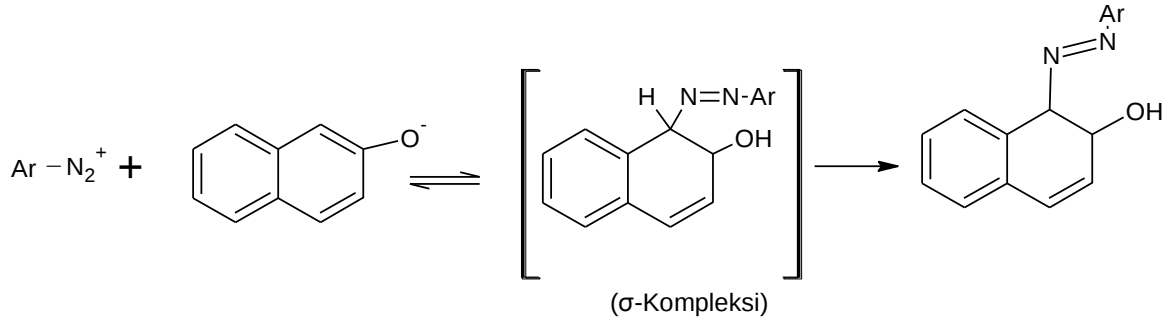
Aromatik aminler ve fenollerden başka asetoasetanilidler, 3-metil-1-fenil-pirazolon türevleri, 4-hidroksikumarin, 2-hidroksi-p-naftokinon gibi enoller de kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar. Bu bileşiklerin enol ya da keto formlarından hangisinin tepkimeye girdiği uzun yıllar tartışılmıştır. Ancak bugün keto-enol formlarının tek konjuge bazı olan enolat anyonunun yerdeğiştirme basamağında etkin olduğu bilinmektedir (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. 3-Metil-1-fenil-pirazolonun Enol-Keto Tautomerisi

Diazo ve kenetlenme bileşiklerinin ortamın pH'sına bağlı olan bu dengeleri kenetlenme ve tepkimenin hızını etkilediğinden teknolojik açıdan da önemlidir. Kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşenine göre fenolat anyonu, enolat anyonu yada aromatik amin yönüne doğru olmalıdır. Ortamın pH aralığı aromatik aminler için 4-9 arası, enoller için 7-9, fenoller için ise 9 civarındadır (Zollinger, 1991).

Kenetlenme tepkimesinin mekanizması, nitrolama, halojenlenme, sülfolama gibi elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimelerinin mekanizmasıyla aynıdır. İlk basamakta elektrofil nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağla bağlanır ara ürün olarak bir σ -kompleksi oluşur. Daha sonraki basamakta baza bir proton transferi olur. Bu mekanizma, bir seri azo kenetlenme tepkimelerinin kinetik araştırmalarıyla da ilk kez Zollinger tarafından doğrulanmıştır (Zollinger, 1955). Aşağıdaki tepkime 2-naftol iyonunun kenetlenme mekanizmasını göstermektedir .

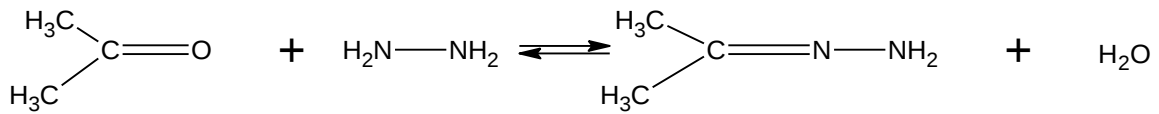


Şekil 1.15. 2-naftol İyonunun Kenetlenme Mekanizması

Sistemdeki tüm proton alıcılar baz olarak etkiyebilir ve hız belirleyen proton transferini etkilerler. Baz eklenmesi tepkime hızını etkilemektedir. Bu yüzden kenetlenme tepkimesi tipik genel baz katalizli (OH^- iyonu katalizli) tepkimedir. Ortamın pH'sını değiştirmeksizin baz eklenmesi ön dengeleri değiştirmez, sadece kenetlenmeyi katalizler. Piridin ve homologlarının azo kenetlenme tepkimelerini katalizlediği bilinmektedir. Piridin eklenmesi hem kenetlenme hızını arttırmakta, hem de kenetlenme konumunu etkilemektedir (Freemann ve ark., 1986).

1.8. Hidrazon Bileşikleri:

Hidrazonlar, hidrazin ile karbonil bileşiklerinin kondensasyon reaksiyonu sonucu oluşan bileşiklerdir. Aldehit ve ketonların organik kalitatif tayininde kullanılabilmektedir. Fakat 2,4-dinitrofenilhidrazonlardan farklı olarak, basit hidrazonlar genellikle düşük erime noktalarına sahiptirler. Bununla beraber hidrazonlar, Wolff-Kishner indirgenmesi diye bilinen aldehit ve ketonların karbonil gruplarının $-\text{CH}_2$ gruplarına indirgenmesi için uygun bir yöntemin temelini oluştururlar .



Şekil 1.16. Wolff-Kishner İndirgenmesi

Benzoilhidrazonlar, alifatik ve aromatik aldehitler ya da ketonlardan oluşmuş farklı donor atomlar içeren bileşik sınıfıdır. Geçiş metal iyonlarıyla oluşturdıkları koordinasyon bileşikleri farklı yapı ve özelliklere sahiptir. Bu bileşiklerin birçoğu biyolojik aktiviteye sahip olmalarından dolayı biyokimyadaki ve eczacılıktaki çalışmalarda kullanılmıştır. Bu anlamda, benzilhidrazonların yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezi ve araştırılması hem bilimsel açıdan hem de pratik açıdan oldukça ilgi çekmiştir.

Karbonil gruplarının hidrazin ile reaksiyonlarında, hidrazon veya azinler için ya bir veya iki tane mevcut amino grup kondenze olabilir. Aldehitler ve dialkil ketonların reaksiyonlarının hazırlanmasında genellikle alkol veya su içersindeki reaktiflerle karıştırılmasıyla çoğu durumda azinler elde edilir (Hatt, 1943). Aril alkil ketonlar alkol veya asetik asit içersinde asidik bir hidrazon, mineral asitler varlığında asidik azin formu oluşturulur (Blout, 1946 ve Fleming, 1961).

1.9. Genotoksite Çalışmaları

1.9.1. Ames/Salmonella/Mikrozom Testi

Dünyada her yıl kimyasal madde insanların kullanımına sunulmaktadır. Bu kimyasal maddeler arasında antibiyotikleri, pestisidleri, hormonlar gibi kimyasallar arasında birçok maddenin hammaddesi olan sentetik ve doğal kimyevi maddeleri sayabiliriz.

Bu kimyasalların, insanların kullanımına sunulmadan önce mutajenik ve karsinojenik etkilerinin araştırılması ve ondan sonra kullanıma sunulması insanların ve çevrenin sağlığı açısından şarttır. Herhangi bir kimyasalı, maddenin mutajenik veya karsinojenik etkilerini araştıran çeşitli test sistemleri vardır. Bunlar; in vivo ve in vitro CA ve SCE, mikronükleus, nokta mutasyon testleri.

Nokta mutasyon testleri genel olarak bakteri test sistemiyle yapılırken memeli hücrelerinde HPGT enzimi gen lokusundan da yapılabilir. Bakteriler kullanılarak yapılan nokta mutasyon testleri hem *E.Coli*, *B.subtilis* hem de *S.typhimurium*'un çeşitli mutantlarında yapılabilir. *S.typhimurium*'un değişik mutantları ilk defa Dr. Bruce N. AMES tarafından 1975 yılında bulunmuştur. Bu mutantlar kullanılarak yapılan test sistemi geliştirildikten ve güvenilirliği kanıtlandıktan sonra diğer bakteriler ile yapılan test sistemi ikinci plana atılmıştır. Mutantlar, mutajen ve karsinojen maddelerin tespit edilmesinde yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1975 yılından bu yana 5000'den fazla kimyasal madde mutajenik ve karsinojenik etkileri yönünden bu test sistemi ile araştırılmıştır. Bu test sistemi ayrıca biyolojik ve çevresel karışımların test edilmesinde de kullanılmıştır.

Birçok kimyasalın Ames testi ile ortaya çıkarılan mutajenik ve karsinojenik etkileri memeli test sistemi ile de doğrulanmıştır. Bu kimyasallar arasında; saç boyamada kullanılan aminler, dizel arabaların eksozundan çıkan 1-nitropyrene trifosfat ve pişmiş yemekte ortaya çıkan birçok protein piroliz ürünleri sayılabilir. Bu kimyasalların hem

memeli test sisteminde hem de Ames test sisteminde karsinojen özelliğe sahip oldukları saptanmıştır. Bundan dolayı Ames testinin güvenilirliği yüksektir.

Salmonella ilk defa 300 kimyasal madde ile denenmiş ve bunların çoğunun karsinojen olduğu saptanmıştır. Daha sonra ise bu test sistemi, Imperial Kimyasal Endüstrisi (Imperial Chemical Industries), Tokyo Ulusal Kanser Araştırma Enstitüsü (National Cancer Center Research Institute Tokyo) ve Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi (International Agency for Research on Cancer) kuruluşları tarafından kanserojenlerin tespitinde kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca bu test sistemiyle test edilen karsinojenlerinde %90'nın mutajen olduğu saptanmıştır. Daha sonra yapılan çalışmalarda karsinojenik ve mutajenik etki arasında %83'lere varan bir korelasyon olduğunu ortaya çıkarmıştır. Yani karsinojen olan bir madde %83 ihtimalle mutajendir ya da tam tersidir.

Ayrıca bu test sisteminde karaciğer mikrozom enzimleri kullanılarak kimyasal maddenin metabolitlerinin de mutajenik etkiye sahip olup olmadığı araştırılabilmektedir. Bu yolla mikrozom enzimleri olmadan (-) sonuç veren bir kimyasal madde bu enzimler varlığında (+) sonuç verebilmektedir. Bu da bu kimyasal maddenin kendisinin zararsız olduğunu fakat canlı vücuduna alındığında ortaya çıkacak metabolitlerinin zararlı etkiye sahip olduğunu gösterir (İndirekt Mutajen). Bu test sistemi bu şekilde de kullanım sağladığından önemlidir. Karaciğerden elde edilen mikrozom enzimleri S₉ olarak isimlendirilir. Bunların faaliyet gösterebilmesi için gerekli olan kofaktörlerde ortama ilave edilince S₉ mix adını alır. Fakat unutulmamalıdır ki bir kimyasalın mutajenik etkili olup olmadığına karar vermeden önce bir test grubu ile denenmesi ve ona göre karar verilmesi gerekir. Bu testler içinde *invivo* ve *invitro*, kromozom anormallliği ve SCE testi ile bakterilerle yapılan mutajenite test sistemi sayılabilir. Bu çalışmamızda *Salmonella typhimurium* suşları ile yapılan mutajenite testlerini açıklanacaktır.

1.9.2. Bakteri Test Suşları

Bu test sisteminde mutajenik çalışmalar için histidin mutanlığı olan bir dizi suş kullanılmaktadır. Bu mutantların tamamı *S.typhimurium* LT2 ırkından türetilmiştir. Birçok mutant suş olmasına rağmen TA 98 ve TA 100 olarak isimlendirilen suşların kullanıldığı mutajenik testler yeterlidir. Bu iki suşun özellikleri Çizelge 1.1.'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.1' de görüldüğü gibi her bir ırk histidin operasyonunda farklı bir mutasyona sahiptir. Histidin mutasyonlarına ilaveten standart test ırkları mutajenlere hassaslıklarını arttıran diğer mutasyonlarda ihtiva etmektedirler. Örneğin rfa mutasyonu, bakterinin dış yüzünü örten lipopolisakkaritlerde kısmi kayıplara sebep olur ve böylece

bakteri duvarından geçemeyen benzo [a] pyrene gibi büyük moleküllerin bakteri içine kolyaca girmelerini sağlar. Diğer bir mutasyon olan uvrB mutasyonu ise DNA tamir sistemini kodlayan gende delesyonla elde edilir. Bu durum birçok mutajen maddenin belirlenmesinde bakteri suşunu daha hassas yapar. uvrB mutasyonunu taşıyan bakteriler ayrıca bio geninde de mutasyon ihtiva ederler ve dolayısıyla böyle bakteriler biyoin sentezleyemediklerinden yaşamaları için dışardan biotin almak zorundadırlar.

Çizelge.1.1. Bakteri suşları

Suşlar	Histidin Mutasyonu	Lipopolisakkarit	DNA Tamir	R-Faktör (PKM101)	Mutasyon Yeri
TA 98	His D3052	rfa	uvrB	+	His D geninde tekrar eden GC dizilerinin yakınında frameshift mutasyonu
TA 100	His 646	rfa	uvrB	+	His G geninde CCC'nin +4 baz yakınında nokta mutasyonu

S.typhimurium'un TA97, TA98, TA100 ve TA102 suşları kullanılmaktadır. TA102 suşu uvrB mutasyonu içermez. Çünkü bu bakteri suşu tamir sistemine ihtiyaç duyan mutajenlerin tespiti için üretilmiştir. Standart olan test ırkları TA97, TA98, TA100 ve TA102 R-Factor plasmidi pKM101 ihtiva ederler. TA102 suşu ayrıca PAQ1 plasmidini içerir. Bu plasmid his G428 mutasyonu ve tetrasiklinle rezistans genini ihtiva etmektedir. Bu R-Factor'ü içeren türler bazı mutajenler tarafından geri mutasyona maruz kalabilirler.

Hem *E.Coli* hem de *S.typhimurium*'daki pKM101 kimyasal ve spontan mutasyonları arttırır. pKM101 bu organizmalarda normal şartlarda bulunan DNA tamir sistemini devreye sokması yoluyla bu mutasyonları indükler.

1.9.3. Memeli Karaciğer Fraksiyonu (S9)

1.9.3.1. Sıçan Karaciğer Enzimlerinin İndüklenmesi

Genel mutajenik çalışmalarda sıçan karaciğer enzimlerinin indüklenmesi için polychlorinated biphenyl (PCB) karışımı olan Aroclor 1254 kullanılması tavsiye edilmektedir. Aroclor 1254mL'ye 200 mg olacak şekilde mısır yağında eritilir ve 500 mg/kgBW olacak şekilde erkek ratlara İP olarak verilir. Sıçanlar bununla 5 gün muamele edilir. Bu süre içinde sıçanlar normal besinle beslenirler. Öldürülmeden 12 saat önce sıçanlara yemek verilmez fakat su vermeye devam edilmelidir. 5 gün sonunda sıçanlar boyunları kırılarak öldürülür.

Karaciğer enzimleri için diğer türlerin birçok dokusu kullanılmasına rağmen genel olarak enzimlerin aktivasyonu açısından en iyisi sıçan karaciğeridir. Karaciğer enzimlerine S₉ adı verilir. Metabolik aktivasyona ihtiyaç duyan karsinojenlerin araştırılmasında etkili yol indüklenmiş hayvanlardan hazırlanacak S₉'un kullanılmasıdır. Karaciğer enzimlerini indükleyen maddeler içinde en iyisi Aroclor 1254 olmasına rağmen, phenoborbitol ve 3-methylcholantherene de bu amaç için rahatlıkla kullanılabilir. Aroclor aslında bir karsinojen maddedir ve stabildir. Doğada yaklaşık 454 ton PCB'nin bulunduğu karsinojenlere nazaran son derece tehlikelidir. S₉ hazırlandıktan sonra dahi içinde bir miktar Aroclor olacağından dikkat edilmesi gerekir. Bundan dolayı Aroclor'a alternatif maddeler bulunması zorunludur. Bu amaçla (Matsushima ve ark.,1976) yaptıkları çalışmalarda phenoborbitol ve β -Naphtoflarene kimyasallarının Aroclor'a benzer inkübasyon yapabildiklerini saptamışlardır. (Ovg ve ark., 1980)'de bu iki maddenin kombinasyonunun karaciğer enzimlerini en iyi şekilde indüklediğini ve PCB'ye alternatif olabileceğini belirtmişlerdir.

1.9.3.2. Karaciğerin alınması

Temiz S₉ preparasyonu elde etmek için karaciğer steril şartlarda alınmalıdır.

Yöntem: Servikal dislokasyon ile öldürülen hayvanların göğsü tıraş edilir. Tıraş edilen bölge iyot veya %70-75'lik etanolla silinir. Tüyler kesilmeyecekse göğüs bölgesi iyice steril edilir. Steril aletlerle göğüs bölgesindeki deri açılır ve iyice gerdirilir. Tekrar alkol ile temizlendikten sonra göğüs bölgesi steril bistür veya makas ile açılır. Göğüs kafesi açılırken özofagus ve barsakların yırtılmamasına dikkat edilmesi gerekir. Aksi takdirde kontaminasyon meydana gelir. Daha sonra karaciğer alınır.

1.9.3.3. Karaciğer Homojenat S₉ Fraksiyonlarının İşlenmesi

Karaciğer S₉ fraksiyonlarının hazırlanması Garner ve arkadaşlarının (1972) metoduna göre yapılmaktadır. Çalışmanın bütün aşamaları 0-4 °C'de steril ortamda ve steril ekipmanlarla yapılmalıdır. Çıkarılan taze karaciğer darası alınmış steril kaba konulur, tartılır ve üzerine her bir gramına 1mL olacak şekilde soğuk 0,15 M KCl ilave edilir. Sıçan karaciğer yaklaşık 10-15 g civarındadır. Karaciğer soğuk KCl ile birkaç defa yıkanır. KCl ile yapılan yıkanma, steril doku eldesi ve hemoglobinin uzaklaştırılması için gereklidir. Hemoglobin sitokrom P450 enzimlerinin aktivitelerini yok edebilir. Yıkanan karaciğer 3mL/g olacak şekilde 0.15 M KCl içeren bir kaba aktarılır, steril makas ile dilimlenir ve homojenize edilir. (Potter-Elvenjem aleti veya ploytron homojenizer ile). Homojenat 9000 g'da 10 dk. santrifüj edilir ve süpernatant (S₉ Fraksiyonu) başka bir tüpe alınır. Şüpheli

durumda sterilite kontrolü için histidin-biotin içeren MGA besiyerine ekilir. 1mL'lik S₉ fraksiyonu yaklaşık 250 mg karaciğer mikrozom fraksiyonu içerir. Bu S₉ fraksiyonunun pr. miktarıda yaklaşık 40 mg/mL'dir.

S₉ fraksiyonları 1-2 mL olacak şekilde ependorf tüplerine paylaşılır. -20 °C'de dondurulur ve -30 °C'de saklanır. Mutajenik çalışmalar için S₉ fraksiyonu gerekli olduğunda, donmuş S₉ fraksiyonu oda ısısında çözülür ve kuru buz üzerinde korunur. S₉ mix ise S₉ çözüldüğü anda hemen hazırlanmalıdır. S₉ mix'in sterilitesi denenebilir. Kontaminasyon olursa S₉ mix 0.45 M'luk membran filtra le steril edilebilir. Fakat, filtre sterilizasyonda enzimlerin kaybolma riski vardır ve zorunlu olmadıkça uygulanmamalıdır. Zaten yukarıda da aseptik şartlarda çalışılması durumunda kontaminasyon olması son derece zayıf bir ihtimaldir.

S₉ fraksiyonu hazırlandıktan sonra bu fraksiyonun aktif olduğu miktarın saptanması gerekir. Çünkü kullanılan karsinogene bağlı olarak S₉ miktarı farklılık göstermektedir. Bunun için S₉'un farklı konsantrasyonları karsinogenlerin farklı konsantrasyonlarıyla karşılaştırılarak revertantların sayılmasıyla Örneğin 20 mg 2-aminofloven TA98 suşunda 20 mL S₉ fraksiyonu en iyi etkiyi gösterirken 5 mg benzopyrene ancak 50 mL S₉ ile en iyi etkiyi göstermektedir. İdeal mutajenik çalışmalar için plak başına gerekli S₉ miktarının bulunması önemlidir. Bu miktar bir kimyasaldan diğerine değişebilir.

1.10. X- Işını Toz Difraksiyonu (Kırınımı) (XRD) Analizi :

XRD sistemi; çoğunlukla ağır elementlerden oluşan, katı anorganik ve kristalin maddelerin araştırılmasına uygun bir aletsel yöntemdir. Yöntem, süper iletkenler, seramikler, metaller, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, çelik, kaplama malzemeleri, maden analizleri, toprak analizleri, böbrek ve mesane taşları, bazı adli konularda, bazı boyar maddeler, pigmentler, çimentolar, doğal veya yapay mineraller, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayini, inorganik polimerler, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılması, bazı kristalin veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesi gibi bir çok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir .

XRD difraktometresi, *Bruker Axs D8 Advance Model*, yüksek gerilim jeneratörü 20kV- 60kV ve 6mA-80mA aralığında full otomatik ve bilgisayar kontrollü olarak çalışabilir. Yüksek gerilim ve X-ışınları tüpü su soğutmalıdır. Sıcaklık yükselmelerine ve su basıncı düşmelerine karşı otomatik korumalı, X-ışını kaçaklarına karşı korumalı özel kabin içerisinde. Sistem seramik X-ışınları tüpüyle donatılmış olup, değişik dalga

boylarında X-ışını üretimi için Cu, Mo veya Cr seramik tüpler kullanılabilir. Sistemde monokromatik x-ışını elde etmek amacıyla grafit monokromatör veya filtreler kullanılmaktadır. Numuneden kırınımına uğramış olan X-ışınları NaI(Tl) tipi sintilasyon dedektörü ile toplanmakta ve sisteme bağlı bulunan bilgisayar ünitesi yardımıyla değerlendirilmektedir. Difraktometre konumu ölçülen numuneye bağlı olarak yatay ve dikey olabilmektedir. Difraktometre konfigürasyonları tüp çeşidine bağlı olarak $\theta - \theta$ veya $\theta - 2\theta$ olarak seçilebilmektedir. Numunenin ölçüm aralığı 2θ cinsinden -110° ile 168° açı aralığında yapılabilmektedir. Difraktometre de sıfır noktası düzeltmesi aletin kendisi tarafından kuvarz standart kullanılarak otomatik olarak yapılmaktadır.

Toz haline getirilmiş olan numune XRD de numune locasına yerleştirilir ve analiz edilir. Elde edilen toz kırınım deseninden bir numunenin kristal yapısının belirlenmesi, θ veya 2θ terimlerindeki çizgiler ve onların bağıl şiddetleri üzerine kurulur. Kırınım açısı 2θ ve Bragg eşitliğinin yardımıyla, özel bir düzlemler seti arasındaki mesafe belirlenir. Bu d mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve açının ölçümünden kolaylıkla hesaplanabilir. Çizgi şiddetleri düzlemlerin her bir setinde olan atomik yansıma merkezlerinin türüne ve sayısına bağlıdır. Maddenin test edilmesi için ASTM, saf maddeler için saf çizgi şiddetinin ve d mesafelerinin bulunduğu dosya kartlarını sağlar. Kartlar bu şiddetli çizginin d mesafesine göre düzenlenir. Böylece numuneye ait PDF bilgileri elde edilmiş olur. Bu da numuneye ait toz kırınım deseninden elde edilen d mesafesine ve bağıl şiddet belirlendiği zaman numune hakkında gerekli bilgilere daha kolay ulaşmasını sağlar (Karaşahin, 2007).

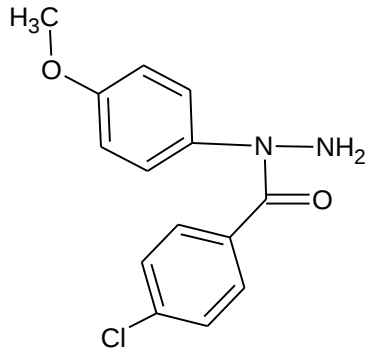
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yapı ile biyolojik aktiviteleri arasındaki ilişkiyi araştırmak amacı ile bir seri 5 ve/veya-5'-süstitüe-N-salisiliden-o-hidroksianilin türevi bileşiğin ve bu bileşiklerin Ni(II) komplekslerinin in vitro antimikrobiyal aktivite çalışmaları yapılmıştır. Daha önceki bir çalışmada sentez ve yapı aydınlatmaları bildirilmiş olan bazı bileşiklerin, bazı Gram pozitif (*staphylococcus aureus*) ve Gram-negatif (*Escherichia Coli*) bakteri türlerine ve bazı maya benzeri mantarlara (*Candida albicans* ve *Candida parapsilosis*) karşı olan in vitro antimikrobiyal aktiviteleri Mikrodilüsyon Broth yöntemi kullanılarak denenmiştir.

Sumita ve Mishra (1997), normalin altında magnetik momente sahip olan arilhidrazon türevlerinden türetilen oksovanadyum (IV) binukleer Schiff bazı komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu komplekslerin yapıları elementel analiz, magnetik sussebtibilite ve spektroskopik yöntemlerle (IR ve UV-vis) karakterize edilmiştir. Komplekslerin oda sıcaklığındaki magnetik moment değerlerinin 0,97–1,03 B.M arasında olduğunu bulmuşlardır, buradan da komplekslerin binukleer yapıda olduğunu ve metal merkezleri arasında antiferromagnetik etkileşmenin olduğunu göstermişlerdir.

Bapli (1997), 2-hidroksi-1-naftalaldehitin metanol ortamında aromatik primer aminle etkileştirilmesi sonucu N-(2-piridil)-2-hidroksi-1-naftaldimin ($C_{16}H_{12}N_2O$), N-(4-metil-2-pridil)-2-hidroksi-1-naftaldimin ($C_{17}H_{15}N_2O$) ve N-(6-metil-2-pridil)-2-hidroksi-1-naftaldimin ($C_{17}H_{15}N_2O$) shiff bazlarını sentezlemiş ve bu Schiff bazı ligandları ile Zn(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Bu ligandların ve komplekslerinin yapıları FT-IR, 1H -NMR, element analizi, magnetik süssebtibilite ve X-ışınları Kristallografisi verilerden faydalanarak aydınlatılmıştır.

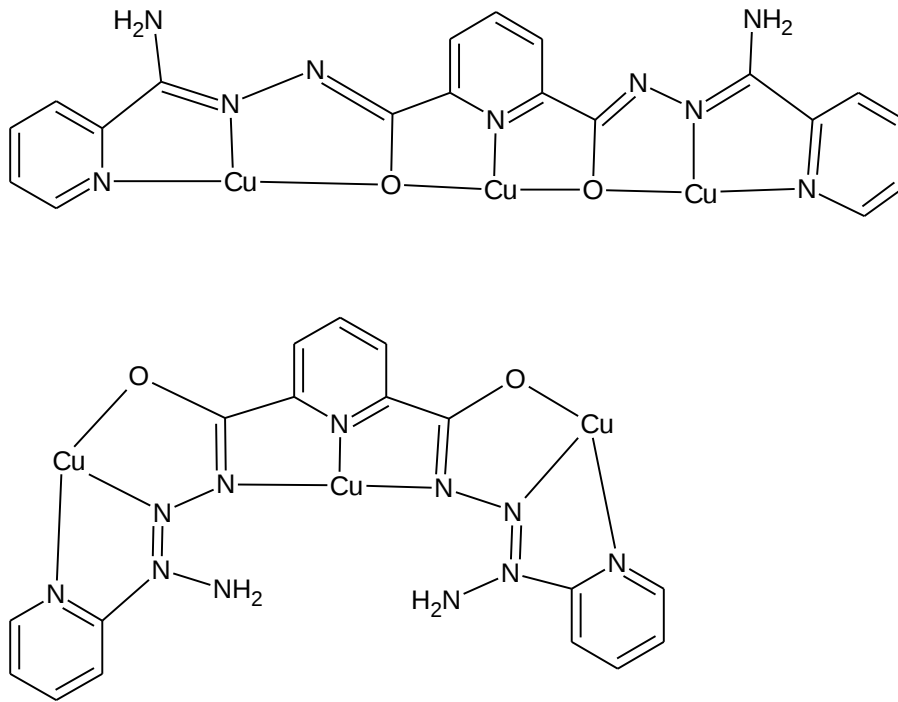
David ve ark. (1999), N-4-metoksifenil-N-4-klorobenzoil hidrazid ligandıyla bazı geçiş metal komplekslerinin mağnetik ve spektroskopik özelliklerini inceleyen bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada Cu(II), Mn(II), Ni(II), Fe(III) ve Cr(III) geçiş metalleri ile ligand olarak N-4-metoksifenil-N-4-klorobenzoil hidrazid kullanılmıştır. Yapılan kompleks çalışmalarında N-4-meteksifenil- N-4-khlorobenzoil hidrazid azot ve oksijen atomundan bağlanan çift dişli şelat yapıda olduğu görülmüştür. Aşağıda Şekil 2.1.'de verilen bu ligand NMR and GC-MS ile karakterize edilmiştir.

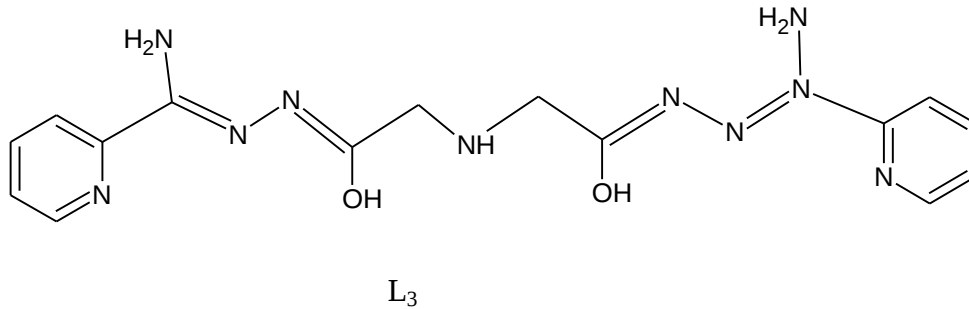
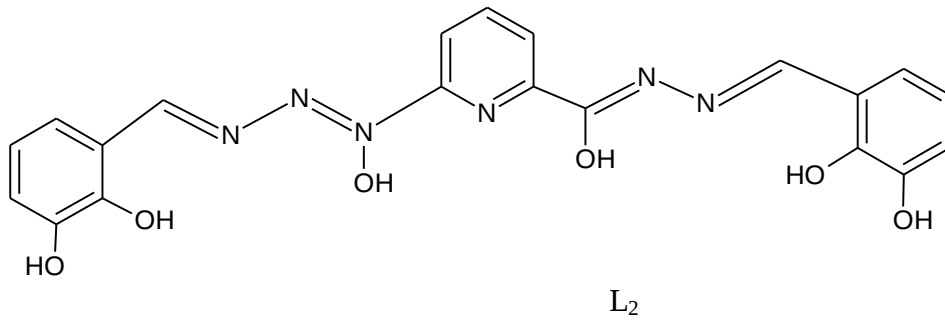
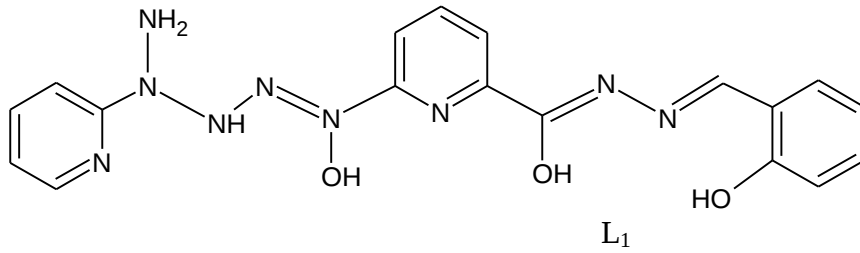


Şekil 2.1. Çift Dişli Şelat Yapı

Mamolo ve ark. (2003), [5-(Pyridin-2-yl)-1,3,4-thiadiazol-2-ylthio]acetic acid (3,4-diaril-3H-thiazol-2-ylidene)-hidrazid türevlerinin sentezi ve antibakteriyal aktivitelerinin incelenmesi konusunda bir çalışma yapmışlardır.

Milway ve ark. (2003), üç çekirdekli tritopic hidrazid ligandlarının yapılarını ve manyetik özelliklerini açıklayan bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada bakır(II) ve mangan(II) geçiş metalleri ile asimetrik tritopic hidrazid ligandları olan 2,6- pyridine-dihydrazide (L_1 ve L_2) ile iminodiacetic acid dihydrazide (L_3) bileşiklerini kullanılmıştır.

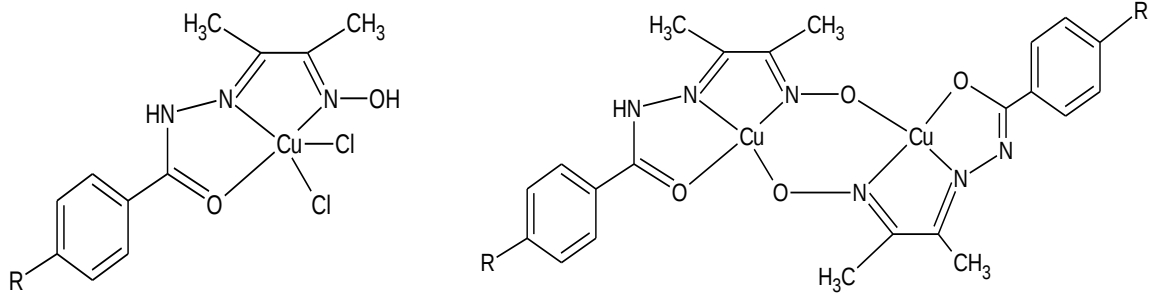




Şekil 2.2. 2,6- pyridine-dihydrazide (L_1 ve L_2) ile iminodiasetik asit dihidrazid (L_3) bileşikleri

Beynek (2005), yaptığı çalışmada spiro-karbon atomu kaynağı olarak pentaeritril tetrabromür kullanılarak yeni bir tetra aldehit sentezlemiş ve bu tetraaldehitin, bazı diamin bileşikleri ile metal-templat olarak XII. grup metal iyonlarının çeşitli tuzları kullanılarak Schiff baz kondensasyonu ile binükleer komplekslerini elde etmiştir.

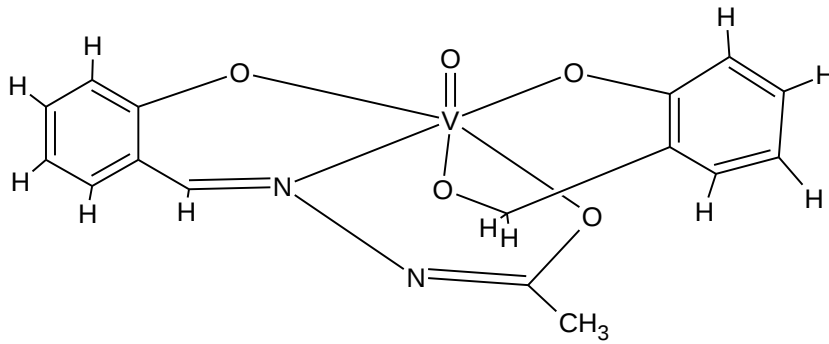
Salem ve ark. (2005), Hidrazonoksim ligandlarından türetilen metal komplekslerinin sentez çalışmalarında bulunmuşlardır. Bu çalışmada arilhidrazonoksimden genel formulleri $[Cu(H_2LR)Cl_2] \cdot nH_2O$, $[Cu(HLR)Cl]$, $[(Cu(HLR))_2] \cdot 2NO_3 \cdot nH_2O$ ve $[(Cu(LR))_2] \cdot nH_2O$ olan mono ve binükleer bakır(II) kompleksleri sentezlenmiştir. H_2LR , HLR ve LR sırasıyla, nötral, monoanyonik ve dianyonik O,N,N üç dişli arilhidrazonoksim ligandlarıdır. Elektrospray iyonizasyon (ESI) mass spectra verileri DMF ya da DMSO içinde bakır(II) komplekslerinin tri ya da tetranükleer yapıda olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.3. Mono- ve Binukleer Cu(II) Kompleksleri

Yüzüak (2005), yaptığı çalışmada aldehitler ve poliakrilamidin kondenzasyon tepkimesi ile 2 adet Polimerik-Schiff bazı sentezlemiştir. Süstitüe aldehit olarak; 4-metoksibenzaldehit ve 4-klorbenzaldehyt kullanmıştır. Polimerik-Schiff bazlarının yapıları element analizi, FTIR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-Vis spektrumları ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatılmıştır. Daha sonra Polimerik-Schiff bazlarının Co(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin yapıları element analizi, manyetik duyarlılık ve iletkenlik ölçümleri, FTIR ve UV-Vis spektrumları ile aydınlatılmıştır. Bütün komplekslerde Polimerik-Schiff bazlarının metal iyonuna imin azotu ile karbonil oksijeninden bağlandığı ve iki dişli şelat olarak davrandığı belirlenmiştir. Co(II) komplekslerinin tetrahedral, Ni(II) komplekslerinin karedüzlem yapıya sahip olduğu gösterilmiştir. Polimerik-Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin viskozitece ortalama moleküler kütleleri Ubbelohde viskozimetresi ile tayin edilmiştir.

Uluçam (2005), yaptığı çalışmada bazı ağır ve geçiş metal iyonlarının kontrol ettiği Schiff-baz kondenzasyonuyla, çeşitli karbonil ve amin gruplu bileşiklerden yeni makrohalkalı ve açık zincirli koordinasyon bileşikleri elde etmiştir. Elde edilen bu bileşiklerin yapısal aydınlatılması uygun spektrofotometrik yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca binaftol ile çeşitli pridin bazlı bromo bileşiklerinin reaksiyonu sonucunda makrohalkalı ve açık zincirli yeni ligandlar sentezlemiştir.. Sentezlenen bu bileşiklerin, çeşitli metallerin perklorat, nitrat ve klorür tuzlarıyla reaksiyonundan yeni kompleks bileşikler elde edilmiştir. Elde edilen bu ligandların ve koordinasyon bileşiklerinin yapıları IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS, elementel analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır.



Şekil 2.4. ONO Donör Atomuna Sahip Haidrazon Ligandı

Güp ve ark. (2005) Hidrazonik ligand ve heterosiklik koligand içeren Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin sentezini yapmış ve spektroskopik özelliklerini incelemişlerdir . Bu çalışmalar sonucunda monobazik iki dişli ligand olarak davrandığı ve koordinasyona enol tautomerik formunda girdiği IR sonuçlarından görülmüştür.

Güp ve ark. (2006) izonitrosoasetofenon 2-aminobenzilhidrazon ligandını ve bu ligandın Ni(II) ve Cu(II) ile komplekslerini sentezlemişler , bu bileşiklerin IR, ¹H-NMR gibi spektroskopik yöntemlerle yapılarını aydınlatmışlardır. Ayrıca hidrazon-oksim bileşiğinin ekstraksiyon özelliklerini incelemişlerdir. Elementel analiz, spektroskopik ve magnetik çalışmalar sonucu bakır komplekslerinin hem mononukleer hemde binukleer olduğu nikelin ise sadece binukleer kompleksler oluşturduğu görülmüştür. Ayrıca açilhidrazonoksim ligandının sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile geçiş metal (Cu⁺², Ni⁺², Co⁺², Cr⁺³, Hg⁺², Zn⁺², Cd⁺² ve Mn⁺²) gibi katyonların ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Ligand Cu(II) metal iyonuyla güç bağ oluşturduğu görülmüştür.

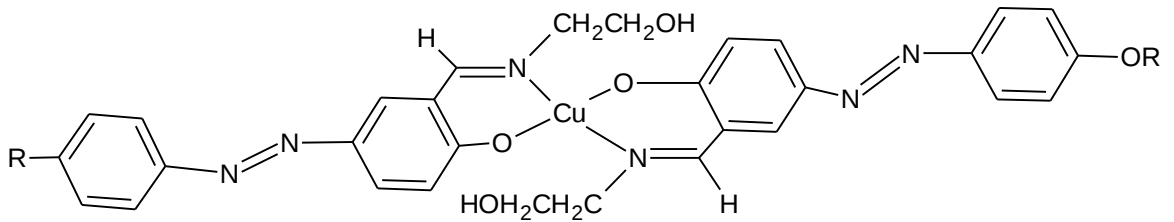
Deligönül (2006), yaptığı çalışmada Schiff bazı polimeri olan L ligandı ve onun Mn(II), Mn(III), Cu(II), VO(IV) ve Cr(III) komplekslerini hazırlayarak bu maddeleri analitik metotlarla karakterize etmiştir. Komplekslerinin termal özellikleri incelenerek Mn(II), Mn(III), Cu(II), VO(IV) ve Cr(III) komplekslerinin katalitik özellikleri incelenerek ve 2,6-di-*tert*butilfenol ve 2,6-dimetoksifenol substrat olarak kullanılmıştır. Bütün bileşikler elementel analiz, ¹H-NMR, FT-IR, CV ve elektronik spektroskopi ile karakterize edilmiştir. Bununla birlikte karakterizasyon için manyetik süsebtibilite kullanılmıştır. Metal kompleksleri ve L ligandının antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir.

Üzdürmez (2006), yaptığı çalışmada 3,8-diaminobenzo[c]sinnolinin diazonyum bileşiklerinin fenolik bileşiklerle kenetlenme reaksiyonlarını gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin, benzidinin nitrolanmasıyla elde edilen 2,2'-dinitrobenzidinin indirgen halkalaşma reaksiyonu ile sentezlenmiştir. 3,8-Bis(5-*t*-bütil-2-

idrokso-fenilazo)benzo[c]sinnolin, 1-fenil-3-metil-8-[(1-fenil-3-metil-5-hidroksi-1H-pirazol-4-il)azo]pirazolo[3',4':5,4] furo[3,2-h]benzo[c]sinnolin 3,8 diaminobenzo[c]sinnolinin diazolanması ve tetrazonyum tuzunun 4-t-bütilfenol ve 3-metil-1-fenil-5-pirazolon ile kenetlenmesinden hazırlanmıştır. Ürünlerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, HPLC-MS gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Demir (2006), yaptığı çalışmada çıkış maddesi olarak p-metoksiasetafenon, 3,4-dimetoksi asetafenon ve p-kloroasetafenon kullanmıştır. Bu başlangıç maddeleri sodyum etoksitli ortamda N-bütülnitrit ile nitrosolanarak İsonitroso-p-metoksiasetafenon, İsonitroso-3,4-dimetoksi asetafenon ve İsonitroso-p-kloroasetafenon elde edilmiştir. İsonitroso-p-metoksiasetafenon ve İsonitroso-p-kloroasetafenon'un farklı diaminler (etilendiamin ve 1,4-diaminobütan) ile reaksiyonundan iki yeni ligand Etilimino-bis(isonitroso-p-metoksiasetafenon)[HL₁], 1,4-Bütilimino-bis(isonitroso-p-kloroasetafenon)[HL₅] sentezlenmiştir. İsonitroso-p-metoksiasetafenon, İsonitroso-3,4-dimetoksi asetafenon ve İsonitroso-p-kloroasetafenon'un hidroksilaminhidroklorür ile reaksiyonundan üç tane gliksim, pmetoksifenilgliksim[HL₂], p-kloro fenil gliksim[HL₄] ve 3,4-dimetoksi fenilgliksim[HL₃] sentezlendi. Beş ligandın Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Zn(II) asetat tuzları ile 20 metal kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları; FT-IR, elementel analiz, ¹H-NMR, magnetik süssebtibilite, atomik absorbsiyon, DTA/ TGA Analiz ve MS yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Rezvani ve ark., (2006), yaptıkları çalışmada azo içeren salisiladimin ligandlarından türetilen bakır(II) komplekslerinin sıvı kristal özelliklerini incelemişlerdir.



Şekil 2.5. Salisildimin Ligandından Türetilen Bakır Kompleksi Sentezi

Genç (2006), yaptığı çalışmada 2-[(bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-ylmetilen)-amino]fenol schiff bazının bazı geçiş metalleri ile (Zn, Pb, Cu, Co, Ni) oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin sentezi amaçlanmıştır. Bunun için ilk önce bisiklo(2,2,1)-hept-

5-en-2- karboksialdehit bileşiği Diels-Alder yöntemi ile elde edilmiştir. Schiff baz kompleksini sentezlemek için iki metot denenmiştir. Birinci metotta imin elde edilip daha sonra metal bağlanmaya çalışılmıştır. İkinci metot ise, template yöntemidir. Bu yöntemde aldehit 2-hidroksi anilin ve Zn, Cu, Pb, Ni, Co asetatlarıyla muamele ettirilerek kompleks bileşikler sentezlenmiştir. Oluşan ürünlerin IR ve NMR spektrumları alınmış ve spektrumlara dayanarak oluşan ürünlerin yapıları aydınlatılmıştır.

Pouralimardan ve Janiak (2006) hidrazon Schiff baz-mangan (II) komplekslerinin sentezi, kristal yapıları ve katalitik aktiviteleri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada ligandların karbonil ve fenolik oksijenle azometin azot atomundan koordinasyona girdiğini ve O,N,O üç dişli ligand olarak davrandığını spektroskopik olarak ortaya koymuşlardır. Katalitik çalışmada ise sentezlenen komplekslerin asetonitril içinde yüksek verimle siklohekzenin epoksidasyonunda kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Pramod ve ark., (2006) arilhidrazonlar ile substitue naftalaldehitlerin Co(II), Ni(II) ve Cu(II) ile sentezledikleri kompleksler üzerine spektral çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada iki yeni arilhidrazon ligandlarıyla birlikte Co(II), Ni(II) ve Cu(II)'nin koordinasyon bileşiklerini sentezleyip spektroskopik yöntemler ve magnetik susseptibilite ölçümleriyle yapılarını karakterize etmişlerdir. IR spektrum sonuçları ligandların naftolik oksijen atomu, azometin nitrojen atomu ve enolik oksijen atomundan koordinasyona girerek üç dişli ligand olarak davrandığını göstermiştir. Ayrıca Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin oktahedral yapıda Cu(II) kompleksinin ise kare düzlem yapıda olduğunu göstermişlerdir.

El-Behery ve ark., (2006) 7-kloro-4-hidroazinaquinolin' den türetilen hidrazon yeni schiff bazı ligandı ile bunun UO_2 (II), Fe(II) , Co(II), Ni(II) ve Cu(II) ile komplekslerini sentezlemişler, sentezlenen ligand ve komplekslerin magnetik, spektral ve antimikrobiyal özellikleri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Sentezlenen ligandın monoprotik iki dişli ligand olarak davrandığını görmüşlerdir. Bu ligandın yukarıdaki iyonlarla mononukleer komplekslerini sentezlemişler, sadece Fe(II) iyonu için LiOH'ın varlığında binukleer yokluğunda ise mononukleer kompleksi sentezlenmiştir. Spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatılmış ve bütün komplekslerin oktahedral yapıda olduğu ayrıca Cu(II)' nin kare düzlem, Ni(II)'nin tetrahedral ve UO_2 (II) kompleksinin ise pentagonal bipiramidal geometride de bulunabileceklerini görmüşlerdir. Dinukleer Fe(II) kompleksinde antiferromagnetik etkileşmenin olduğu yapılan magnetik susseptibilite ölçümleriyle anlaşılmıştır. Ek olarak ligand ve komplekslerin antibakteriyal aktivitelerine bakılmış ve

gram pozitif, gram negatif ve mantarlara karşı yüksek antibakteriyal aktivite gösterdikleri bulunmuştur.

Koçyiğit-Kaymakçıoğlu ve ark; (2006), hidrazid – hidrazon bileşikler içeren bileşiklerinin sentezi ve bunların karakterizasyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada bileşiklerin yapıları ve Antituberculosis (antitüberküloz – anti-verem) özellikleri incelenmiştir. Tüberküloz dünya çapında bilinen en tehlikeli hastalıklardan biridir. HIV hastalığının eş zamanlı varlığı, Mycobacterium tüberkülozunun dirençli gerilimlerinin olduğu ilacın yayılması, uzun karmaşık terapilerde çoğunlukla tüberkülozun davranışını güçlendirmektedir. Bu yüzden bu durum yeni antituberculosis ajanları için arama gerektirmektedir. Bu amaçla bazı yeni hidrazid- hidrazon bileşiklerinin antitüberküloz aktvitesi üzerine etkilerinin araştırılması amacıyla Koçyiğit ve arkadaşları böyle bir çalışma yapmayı uygun görmüşlerdir. Bu amaçla hidrazid- hidrazon bileşiklerinin ve türevlerinin antibakteriyal, antimantar, anticonvulsan, antimalarial üzerinde önemli bir rol oynadığı bilinmektedir.

Odabaşoğlu ve ark; (2007) salisilaldehitten türetilen bazı polihidroksi azo-azomethine ligandlarını sentezlemişler ve bu ligandların karakterizasyonu, spektroskopik özellikleri, meloküler yapıları ve antimicrobial aktiviteleri üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada azo bileşiklerinin önemi bir kez daha vurgulanmıştır. Bu bileşiklerin kumaş boya tekstilinde, biyomedical çalışmalarda ve laser, sıvı kristal diskler electro-optical aletler ve ink-jet printers gibi ileri teknoloji alanlarında kullanıldığının önemi ve dahası Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin antitümör etkisinin önemli özelliği vurgulanmıştır.

Besci (2007), yaptığı bu çalışmada 3-amino-5-metiltiyo-1,2,4-triazolün alkol ortamında pirol-2-karboksaldehit ve N-metil-pirol-2-karboksaldehit ile sülfürik asit varlığında reaksiyonları incelenmiştir. Oluşan ürünlerin bazı metal bileşiklerinin sentezi denenmiştir. Ayrıca, 3-amino-5-metiltiyo-1,2,4- triazolün ve 3-amino-1,2,4-triazolün Sn(IV), Pb(II), Fe(II), Fe(III) ve Mn(II) tuzları ile doğrudan bağlanma reaksiyonları incelenmiştir.

Abdolmaleki (2007), biridine dayalı aromatik poly (amid-hidrazid) üzerine çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmada amid- hidrazid bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu ve termal duyarlılıkları üzerinde durulmuştur. Bir seri yeni poly (amid-hidrazid) 5-amino-50- carbohydrazido-2,20-bipyridine ile LiCl çözücüsü içeren N-methyl-2-pirolidon (NMP) içinde mevcut olan pridin ve ticari asit olan trifenil fosfit vasıtasıyla bu bileşiğin doğrudan

polikondenzasyonu sonucu oluşturulmuştur. Son zamanlarda poly (amid-hidrazid) üzerine yapılan çalışmalar hidrazid bileşiklerinin önemini büyük ölçüde artırmıştır. Poly (amid-hidrazit)'ler yüksek perfonmans gösteren polimerler sınıfı arasında büyük bir öneme sahiptir. Aromatik poli (amid- hidrazit) gösterdikleri mekanik direnç sayesinde çeşitli mühendislik alanlarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

Kuriakose ve ark. (2007) Hidrazon ligandı içeren 2-benzolpridin'in iki yeni vanadyum komplekslerini sentezlemişler ve spektroskopik özellikleriyle birlikte kristal yapının aydınlatılması üzerine çalışmalar yapmışlardır.

Erdener ve ark. (2007,) yaptıkları çalışmada 2,6-diamino-3-(fenilazo)pridinmonohidroklörür ile 2-hidroksi-1-naftaldehit, 2-hidroksibenzaldehit ve 5-süstitüe-2-hidroksi benzaldehit'in reaksiyonlarından Schiff bazı tipi azo boyar madde ligand ve komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları kristallografik ve spektroskopik yöntemler (FT-IR, UV-VIS, ^1H NMR and ^{13}C NMR) ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin tautomerik formları ve antimikrobial özellikleri incelenmiştir.

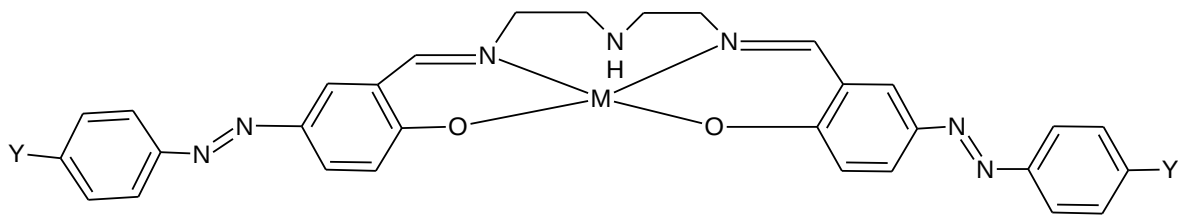
Xia ve ark.(2008), yaptıkları çalışmada hidrazid ve hidrazon bileşiklerini sentezleyerek, bu bileşiklerin birçok bioaktiviteye sahip özelliklerini incelemişler ve antibakteriyal, antifungal, analjezik ve antikanser aktiviteleri ile ilgili çalışmalar yapmışlardır.

Badwaik ve ark (2008), yaptıkları çalışmada çinko metal kompleksine ait Schiff bazı ligandını sentezlemişler ve bu ligandın çeşitli spektral özelliklerini inceleyerek antibakterial özellikleri hakkında çalışmalar yapmışlardır.

Tharmaraj ve ark.(2008), yaptıkları çalışmada 3-formilkromiminopropilsilatran bileşiğine ait Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metal kompleksleri sentezlemişlerdir ve bu komplekslerin spektral karakterizasyonu ile antimikrobiyal aktivitelerini incelemişlerdir.

Kamellia Nejati ve ark. (2009), yaptıkları çalışmada azo boyasından türetilen nikel, bakır ve vanadyum komplekslerini sentezlemiş ve termal, optik gibi özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada dört dişli shiff bazı ligandları olan bis-5-phenylazosalicylaldehyde diethylenetriimine ve bis-5-[(4-metoksifenil)azo]salisilaldehit dietilentiimine'den nikel, bakır ve vanadyum kompleksleri sentezlenmiş ve infrared, UV-Visible spektroskopisi, ^1H NMR ve kütle spektroskopisi gibi elementel analiz yöntemleri kullanılarak elde edilen kompleksin karakterizasyonu yapılmıştır. Azo bileşiklerinin önemi bu çalışmada daha çok vurgulanmıştır. Buna örnek olarak azo türevleri ve onların metal kompleksleri sentetik deri (kumaş) ve vinil polimerlerinde çok önemli pigmentler olarak

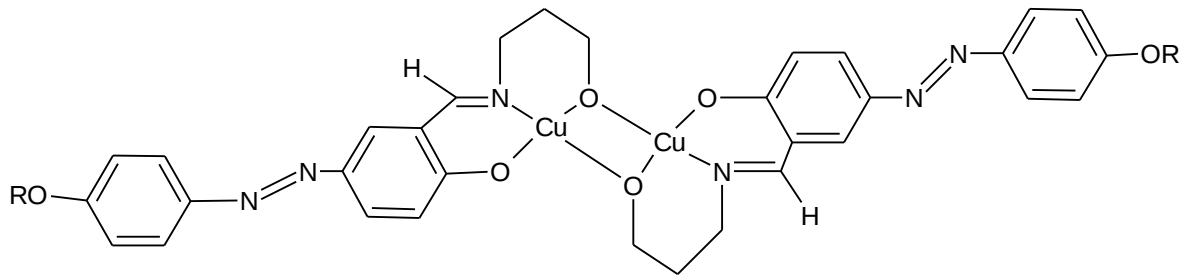
tanımlanmıştır. Buna ek olarak diğer taraftan azo bileşiklerinin, DNA ve RNA 'nın inhibisyonu, protein sentezi, nitrojenin tespiti ve karsinogenez tespiti konusunda çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca son 10 yıldır bu konu hakkında yüksek duyarlılıkta çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Genel olarak siyanin boyalar, ftalosiyanın boyalar ve metal-azo kompleks boyaları DVD-R (Digital Versatile Disc-Recordable) bir tabaksını kaydetmek için kullanılmıştır. Kamellia Nejati ve ark. Boyalar içinde karşılaştırma yaptıklarında metal azo boyalarının substitüe gruplarla dalga boylarını daha kolay kontrol etmesi açısından bu grupların daha çok termal kararlılığa sahip olduklarını ifade etmişlerdir. Diğer bir deyişle azo bileşiklerinin termal özellikleri ve uygun bant emme yoğunlukları, onların yüksek yoğunluklu optik kayıt maddeleri olarak uygulama ile alanları ile ilgilidir. Bu çalışmada Schiff bazı azo bileşiklerinin ve bakır, nikel ve vanadyum kompleksleri ile senteziyle termal ve optik özellikleri incelenmiştir. Schiff bazı ligandı, L1 ve L2 iki adımda sentezlenmiştir. İlk adımda salisil aldehit , edilen 4-metoksyaniline veya anilinleştirilmiştir. Böylece oluşan reaksiyon 5 - (4-metoksi-phenylazo) salicylaldehyde veya 5-Diethylenetriamine ile phenylazosalicylaldehyde etanol içinde asetik asit birkaç damla kullanarak Schiff-baz ligandı sentezlenir. Bilindiği gibi salisiliden imin(orto-hidroksi Schiff bazlar) (OH..N]CH) ile proton transferinin sayesinde intramolecular hidrojen bağı kurma imkanı vardır. Bu süreç, bu bileşiklerin fotoğraf ve termo- kromik özelliklerinin temelidir. 5-(4-Methoxyphenylazo) salicylaldehyde (ALD2), 5-phenylazosalicylaldehyde (ALD1) ve Schiff-baz ligand (L1 ve L2) IR ve ¹HNMR spektroskopisi, kütle spektrometresi ve elemental analiz ile karakterize edildi.



Şekil 2.6. Dört Dişli Schiff Bazı Ligandı

Rezvani ve ark., (2009), azo bağı salisildiamin Schiff bazından türeyen oksijen köprülü dibakır kompleksini sentezlemişler ve mesomorfik özelliklerini incelemişlerdir. Yeni tridentate homolog bir dizi 5- ((4-nalkoksifenil) azo)-N-(3-hidroksifenil) salicylaldimine ligand (alkoxy = octoxy, decyloxy, dodecyloxy ve tetradecyloxy) ve

dibakır(II) komplekslerinin sıvı kristal özellikleri, sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Bu ligand 5-((4-nalkoksifenil)azo) salisillaldehidin 3-amino-1-propanol ile kondensasyonu ile hazırlanmıştır. Bu Ligandlar ve dibakır kompleksleri IR, ^1H NMR, kütle spektroskopisi ve elemental analiz ile karakterize edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda ligandların hiçbirisi sıvı kristal özellik sergilemediği fakat bütün dibakır komplekslerinin simetri mezofaz özellik gösterdiği görülmüştür. Metallomesogenez sentezi ve karakterizasyonu son yirmi yılda geniş araştırma konusu olmuştur.



Şekil 2.7. Çift Bakırlı Kompleks

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

p-nitroanilin ($C_6H_7N_2O_2$): Merck firmasından temin edilen bu madde 2-hidroksi-5-[(4-nitrofenil)diazenil]benzaldehid sentezinde kullanılmıştır.

Salisilaldehit ($C_7H_6O_2$): Merck firmasından temin edilen bu madde, 2-hidroksi-5-[(4-nitrofenil)diazenil]benzaldehid sentezinde kullanılmıştır.

Sodyum Nitrit ($NaNO_2$): Merck firmasından temin edilen bu madde, 2-hidroksi-5-[(4-nitrofenil)diazenil]benzaldehid sentezinde kullanılmıştır.

Hidroklorik asit (HCl): Merck firmasından temin edilen bu madde diazolama reaksiyonunda ortamın asitlendirilmesi için kullanılmıştır.

Sodyum hidroksit (NaOH): Merck firmasından temin edilen bu madde 2-hidroksi-5-[(4-nitrofenil)diazenil]benzaldehid sentezinde kullanılmıştır.

Sodyum karbonat (Na_2CO_3): Merck firmasından temin edilen bu madde 2-hidroksi-5-[(4-nitrofenil)diazenil]benzaldehid sentezinde kullanılmıştır.

Benzohidrazid ($C_7H_8N_2O$): Aldrich firmasından temin edilen bu madde N' -[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien]benzohidrazid sentezinde kullanılmıştır.

Nikel(II)klorür hekza hidrat ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$): Merck firmasından temin edilen bu madde N' -[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien]benzohidrazid ligandının Ni(II) kompleksinin sentezinde kullanılmıştır.

Bakır(II)klorür ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$): Merck firmasından temin edilen bu madde, N' -[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien]benzohidrazid ligandının Cu(II) kompleksinin sentezinde kullanılmıştır.

Kobalt(II)klorür hekza hidrat ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$): Merck firmasından temin edilen bu madde N' -[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien]benzohidrazid Co(II) kompleksinin sentezinde kullanılmıştır.

Çinko(II)asetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$): Merck firmasından temin edilen bu madde N' -[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien]benzohidrazid Zn(II) kompleksinin sentezinde kullanılmıştır.

Kadmiyum(II)asetat dihidrat ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): Merck firmasından temin edilen bu madde N' -[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien]benzohidrazid Cd(II) kompleksinin sentezinde kullanılmıştır.

Etil alkol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): Merck firmasından temin edilen bu madde birçok tepkime için çözücü olarak kullanılmıştır.

DMF: Merck firmasından temin edilen bu madde sentezlenen maddelerin çözünürlük tayinlerinde kullanılmıştır.

DMSO: Merck firmasından temin edilen bu madde sentezlenen maddelerin çözünürlük tayinlerinde kullanılmıştır.

Kloroform (CHCl_3): Merck firmasından temin edilen bu madde sentezlenen maddelerin çözünürlük tayinlerinde kullanılmıştır.

Aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$): Merck firmasından temin edilen bu madde sentezlenen maddelerin çözünürlük tayinlerinde kullanılmıştır.

Metil alkol (CH_3OH): Merck firmasından temin edilen bu madde sentezlenen maddelerin çözünürlük tayinlerinde ve komplekslerin sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır.

Karbontetraklorür (CCl_4): Merck firmasından temin edilen bu madde sentezlenen maddelerin çözünürlük tayinlerinde kullanılmıştır.

3.1.2 Kullanılan Biyolojik Materyaller

Öze: Petri kaplarına bakterilerin aşılmasında kullanılmıştır.

Otoklav: Ekimler yapılan besiyerlerinin sterilizasyonunda ve genel sterilizasyonda kullanılmıştır.

Besiyerleri :

Nutrient Broth

Nutrient Broth	1.0 g
Saf Su	40 mL

Minimal Glukoz Agar

Agar	15 g
Saf Su	930 mL
50xVogel Bonner Medyum	20 mL
%40'luk Glikoz Çözeltisi	50 mL

Agar ve su 2 L'lik kapta karıştırılıp çözülür ve otoklava konur. 45 °C ye soğutulup %40 Glikoz Ve 50xVB tuzları eklenip Petri kutularına 30 mL olarak dökülür.

(50xVB) Vogel Bonner Medium

Kullanım: MGA ve HBA (Master) Plakları

MgSO ₄ .7H ₂ O	10 g
Sitrik Asit Monohidrat	100 g
K ₂ HPO ₄	500 g
NaH ₂ NH ₄ (PO ₄ .4H ₂ O)	175 g
Distile su	670 mL

Maddeler yukarıda yazıldıkları sıra ile suyun içine eklenir. Daha sonra hacim 1lt'ye tamamlanır. 1 litrelik 2 kaba bölünerek 121 °C'de 20 dakika süreyle otoklava konulur.

(0,5 mM) Histidin / Biotin Solüsyonu

Kullanım: Mutajenite deneyi (100mL top agar'a 10mL olarak)

L-Histidin HCl (F.W: 191.7)	24.0 mg
D-Biotin (F.W: 247.3)	30.9 mg
Distile Su	250 mL

Biyotin suyun kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözülür, daha sonra histidin ilave edilip otoklava konur ve +4 °C'de saklanır.

(% 0.13) Biotin Çözeltisi

Kullanım: Genotip Kontrolü ve HBA Plakları Hazırlanması

D-Biotin	0.65 g
Distile Su	50 mL

Biotin suyun kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözülür ve otoklava konulur.

(% 0.5) Histidin Çözeltisi

Kullanım: Genotip Kontrolü ve HBA Plakları Hazırlanması

L-Histidin. HCl (F.W: 191.7)	2 g
Distile Su	400 mL

(% 40) Glikoz Çözeltisi

Kullanım: MGA ve HBA Plakları hazırlanması

Glikoz	40 g
Distile su	100 mL

Glikoz distile su içinde çözülerek otoklava konur ve 0- 4 °C’de saklanır.

Top Agar

Kullanım: Mutasyon deneyi

Agar	5 g
NaCl	5 g
Destile su	1000 mL

Agar-Su ve tuz manyetik karıştırıcıda ısıtılarak ve karıştırılarak çözülüp otoklava konur.

Minimal Glikoz Agar Plakları

Agar	15 g
Distile su	930 mL
50xVB	20 mL
% 40 Glikoz	50 mL

Agar ve 2 lt’lik kaba karıştırılıp çözülür ve otoklava konur. 45 °C ye kadar soğutulup % 40 glikoz ve 50xVB tuzları eklenip petri kutularına 30mL olarak aktarılır.

Nutrient Broth Sıvı Kültür Ortama

Kullanım: Bakterilerin gecelik kültürde büyütülmeleri

Oxsoid	5 g
Distile Su	200 mL

Broth ve su karıştırılıp otoklava konur ve +4 °C’de saklanır.

Standart S₉ Mix Hazırlanması

Sıçan karaciğer S ₉ fraksiyonu	2.0 mL
MgCl ₂ -KCl tuzları	0.25 mL
1 M Glikoz-6-Fosfat	0.045 g
0.1 M NADP	0.102 g
0.2 M Fosfat Buffer	6.25 mL
Steril Saf Su	12 mL(Toplam 20mL)

KCL-MgCl₂ Solusyonu

KCl	61.5 g
MgCl ₂	40.7 g
Toplam Su	500 mL

0.2 M Sodyum Fosfat Tampon Çözeltisi

0.2 M NaH ₂ PO ₄ (13.8/500mL)	60 mL
0.2 M Na ₂ HPO ₄ (14.2/500mL)	440 mL

Tampon ve diğerleri hazırlandıktan sonra KCl-MgCl₂ tuzları üzerine ilave edilmiştir.

3.1.3 .Kullanılan Cihazlar

Infrared (IR) Spektrofotometresi: KSÜ Orman Endüstri Mühendisliğinde bulunan Perkin Elmer marka FT-IR cihazı kullanılmıştır.

UV-VİS Spektrofotometresi: KSÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan T80- UV-Vis Spectrometer PG Instruments LTD marka cihazı kullanılmıştır.

Elementel Analiz: İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde LECOCHNS-932 cihazı kullanılmıştır.

¹H Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi: İngiltere Loughborough Üniversitesinde bulunan Bruker Avance 400 marka cihazı kullanılmıştır.

Erime Noktası Tayin Cihazı: KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Elektrothermal LTD 9200 cihazı kullanılmıştır.

XRD: KSÜ Fizik Bölümü XRD Laboratuvarı'ndaki Philips X`Pert PRO marka XRD cihazı kullanılmıştır.

Kriyostat: KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Polyscience 9105 cihazı kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Sentez

3.2.1.1. 2-hidroksi-5-[(4-nitrofenil)diazenil]benzaldehid, (px) Eldesi

Toraman (2009) tezinde bulunan bu madde aşağıda verilen metoda göre sentezlenmiştir.

1.38 g (10 mmol) p-nitroanilin 30 mL su içerisinde süspansiyon hazırlanır. Bu süspansiyona çözünme gerçekleşinceye kadar 30 mL HCl ilave edilir. Çözeltinin tamamen çözünebilmesi için bir süre daha karıştırılmaya devam edilir. Diğer taraftan diazolama işlemini gerçekleştirebilmek için bir behere 0.7 g (8.8 mmol) NaNO₂ alınır ve üzerine 2.5 mL su ilave edilerek çözünmesi sağlanır. Tuz-buz banyosunda hazırlanan bu NaNO₂ çözeltisi -5 °C ye düşürülür. Diazolama reaksiyonu için ise kriyostat sıcaklığı 0 °C ye ayarlanır ve yarım saat süre içerisinde NaNO₂ çözeltisi damla damla ilave edilir. Bu çözelti 1.22 g (10 mmol) salisilaldehitin, NaOH ve Na₂CO₃'ün 30 mL suda çözölmüş çözeltisine bir saat süre ile ilave edilmesi sonucu sarı-turuncu renkli ürün elde edilir. Elde edilen ürün süzölür ve vakum etüvünde 70-80 °C'de kurutulur. 2-hidroksi-5-[(4-nitrofenil)diazenil]benzaldehid bileşığının sentez reaksiyonu aşağıda verilmiştir (Şekil 3.1).

E.N:182-183 °C

MA: 271.22 g/mol

Kapalı Formöl: C₁₃H₉N₃O₄

Renk: Turuncu

Elementel analiz sonuçları:

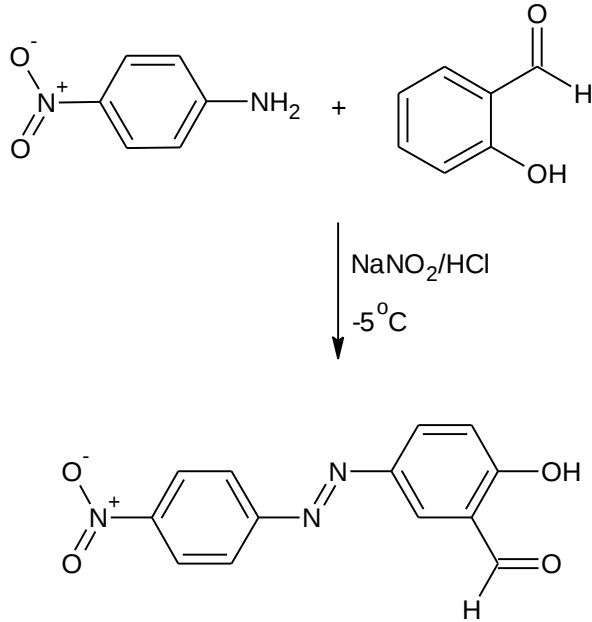
Hesaplanan (%): C(54.56); H(3.50); N(19.58).

Bulunan(%) : C(54.30); H(3.50); N(18.56).

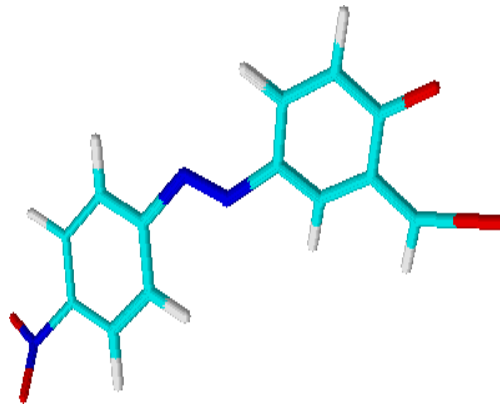
¹H NMR (DMSO, δ ppm) : 10.36 (s, -CHO), 8.01-7.98 (t, Ar-H), 7.26-7.23 (d, Ar-H)

7.14-7.11 (d, Ar-H), 3.413 (s, Ar-OH).

IR(KBr, cm^{-1}): 3104 (O-H), 2903 (Ar-C-H), 1657 (C=O), 1104 (N-O).



Şekil 3.1. 2-hidroksi-5-[(4-nitrofenil)diazenil]benzalhid, [px] sentezi



3.2.1.2. 2. *N'*-[(*E*)-{2-hidroksi-5-[(*E*)-(4-nitrofenil)diazinil]fenil}metildien] benzohidrazid Eldesi, (SBL)

1,73 g (6,378 mmol) 2-hidroksi-5-[(4-nitrofenil)diazenil]benzalhid (px) 30 mL etil alkol içerisinde çözülür. Turuncu renkteki berrak çözelti içerisinde 0.865 g (6,378 mmol) benzohidrazid ($\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$)'in alkol içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Çözelti

tamamen berraklaşınca kadar ısıtılır. Çözelti geri soğutucu altında 2 saat 60 °C'de ısıtılarak turuncu renk sarı rengine döner. Sarı renkli ürün süzülür. Vakum etüvünde 80-90 °C'de kurutulur.

E.N: 291-292 °C

Verim: % 60

Kapalı Formül: C₂₀H₁₇N₅O₅

MA: 407.379 g/ mol

Renk: Turuncu-sarı

Elementel analiz sonuçları:

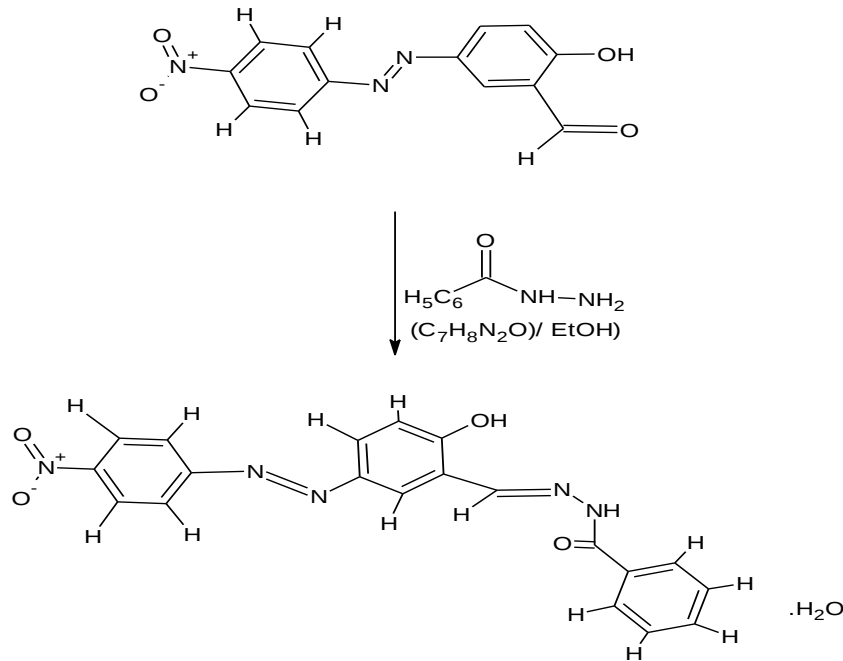
Hesaplanan (%): C(58.97); H(4.21); N(17.19).

Bulunan(%) : C(58.37); H(4.075); N(16.69).

UV-Görünür Bölge (λ_{max} , nm, DMSO): 249, 251, 296, 338, 462, 471, 476.

IR (KBr, cm⁻¹): 3400(O-H), 3105 (Ar-C-H), 1185 (C-O), 1510 (C=N), 1489 (N=N), 1070 (N-O).

¹H NMR (CDCl₃, ppm, - δ , ppm): 7.55(t, 1H CHAr), 7.63 (t, 2H CHAr), 7.97 (d, 2H CHAr), 8.34 (s, 1H, -NH⁴ ve OH⁷), 8.80 (s, 1H CH⁵), 7.96-7.96 (s-d, 1H CHAr), 7.17 (d, 1H CHAr), 8.08 (d, 2H CHAr), 8.43 (d, 2H CHAr), 12.25(s, OH)



Şekil.3.2. N'-[(E)-{2-hydroxy-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien] benzohidrazid bileşiğinin sentez reaksiyonu verilmiştir (SBL)

3.2.1.3. Bis{N'-[(E)-{2-hidroks-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien] benzohidrazid}kobalt(II)tetrahidrat sentezi, [Co(SBL)₂].4H₂O (1)

Ligand ile kompleks oluşturmak için CoCl₂.6H₂O tuzundan 0.076 g (0.32 mmol) ve SBL ligandından ise 0,25 g (0,64 mmol) alınarak her ikisinde ayrı beherlerde olmak üzere 30 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözülür ve iki saat süre ile karıştırılır. Isıtmadan sonra sarı renkten kırmızı-kahverengi renge dönen ürün, ısıtıcıdan alınarak oda şartlarında 15 dakika kadar kendi halinde soğumaya bırakılır ve daha sonra süzgeç kağıdı ile süzülür. Süzgeç kağıdında toplanan ürün vakum etüvünde 80-90 °C' de kurutulur. Meydana gelen ürünün çözünürlük testi yapılarak EtOH, CHCl₃, MeOH, C₃H₆O da kısmi çözündüğü, suda hiç çözünmediği ve DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise tam çözündüğü gözlemlenmiştir. Kobalt kompleksinin elde edilme reaksiyonu Şekil 3.3'de gösterilmiştir.

E.N: >300

Verim: % 81.7

MA: 837.66 g/mol.

Kapalı Formülü: C₄₀H₃₆N₁₀CoO₁₂.

Renk: Kırmızı-kahverengi

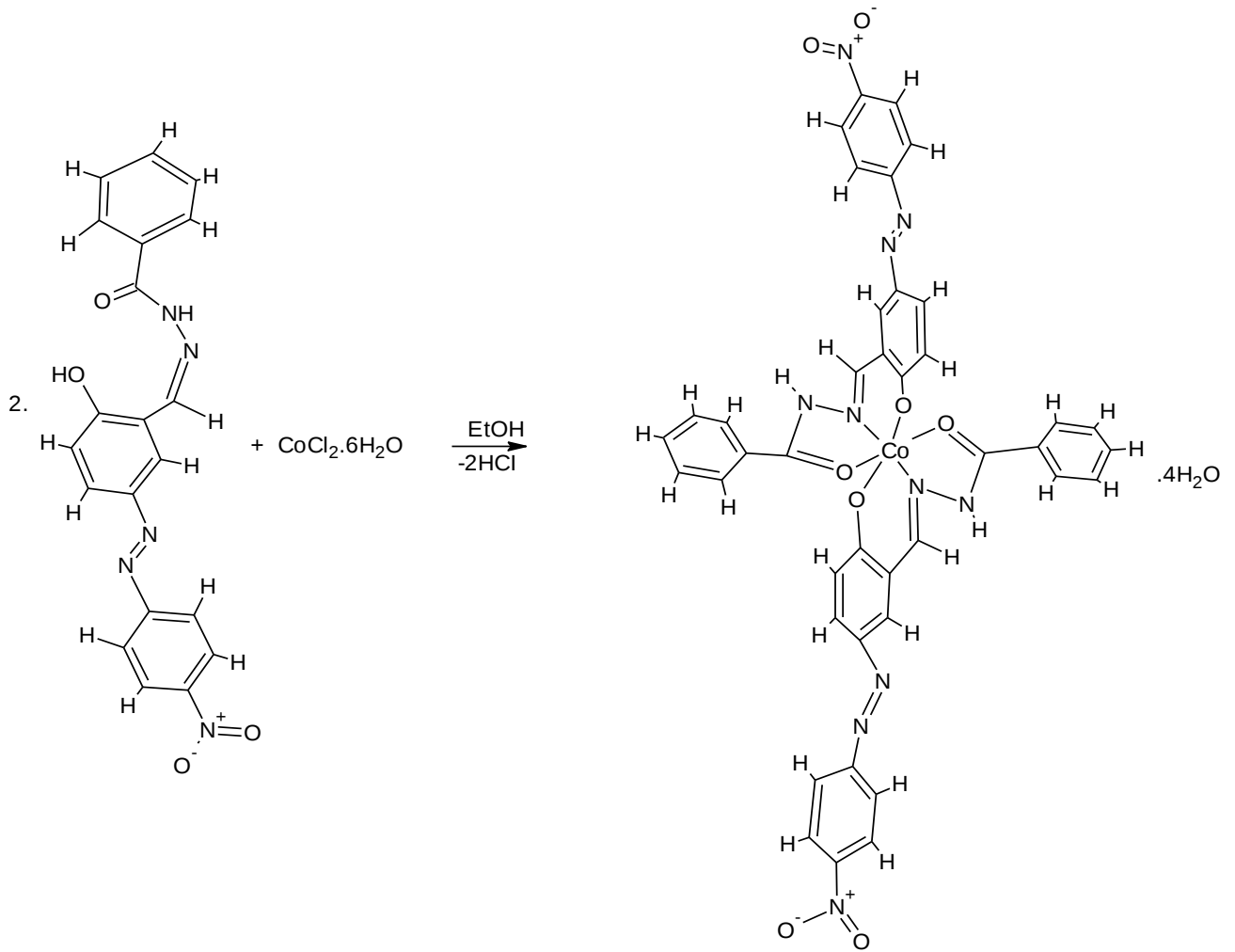
Elementel analiz sonuçları:

Hesaplanan (%): C(52.93); H(4.00); N(15.43).

Bulunan (%): C(53,13); H(3.456); N(15.48).

UV-Görünür Bölge (λ_{max}, nm, DMSO): 249, 296, 473, 479, 572, 577, 591.

IR (KBr, cm⁻¹): 3420 (O-H), 3100 (Ar-C-H), 1518 (C=N), 1485 (N=N),
1090 (N-O), 625 (Co-O), 515 (Co-N) 1210



Şekil 3.3. Bis{N'-[(E)-{2-hidroks-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien]benzohidrazid}kobalt(II)tetrahidrat kompleksinin sentezi. [Co(SBL)2].4H₂O (1)

3.2.1.4. Bis{N'-[(E)-{2-hidroks-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien]benzohidrazid}nikel(II)monohidrat Kompleksi Sentezi, [Ni(SBL)2].H₂O (2)

Ligand ile kompleks oluşturmak için NiCl₂.6H₂O tuzundan 0.076 g (0,32 mmol) ve SBL ligandından ise 0,25 g (0,64 mmol) alınarak her ikisinde ayrı beherlerde olmak üzere 30 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözülür ve iki saat süre ile karıştırılır. Isıtmadan sonra sarı renkten kırmızı-kahverengi renge dönen ürün, ısıtıcıdan alınarak oda şartlarında 15 dakika kadar kendi halinde soğumaya bırakılır ve daha sonra süzgeç kağıdı ile süzülür. Süzgeç kağıdında toplanan ürün vakum etüvünde 80-90 °C' de kurutulur. Meydana gelen ürünün çözünürlük testi yapılarak EtOH, MeOH, C₃H₆O da kısmi çözündüğü, suda hiç çözünmediği ve DMSO, DMF ile CHCl₃ gibi çözücülerde ise tam çözündüğü gözlemlenmiştir. Nikel kompleksinin elde edilme reaksiyonu Şekil 3.4'de gösterilmiştir.

E.N: >300

Verim: % 76.48

MA: 853.421g/mol

Kapalı Formülü: C₄₀H₃₀N₁₀NiO₉

Renk: Kırmızı-kahverengi

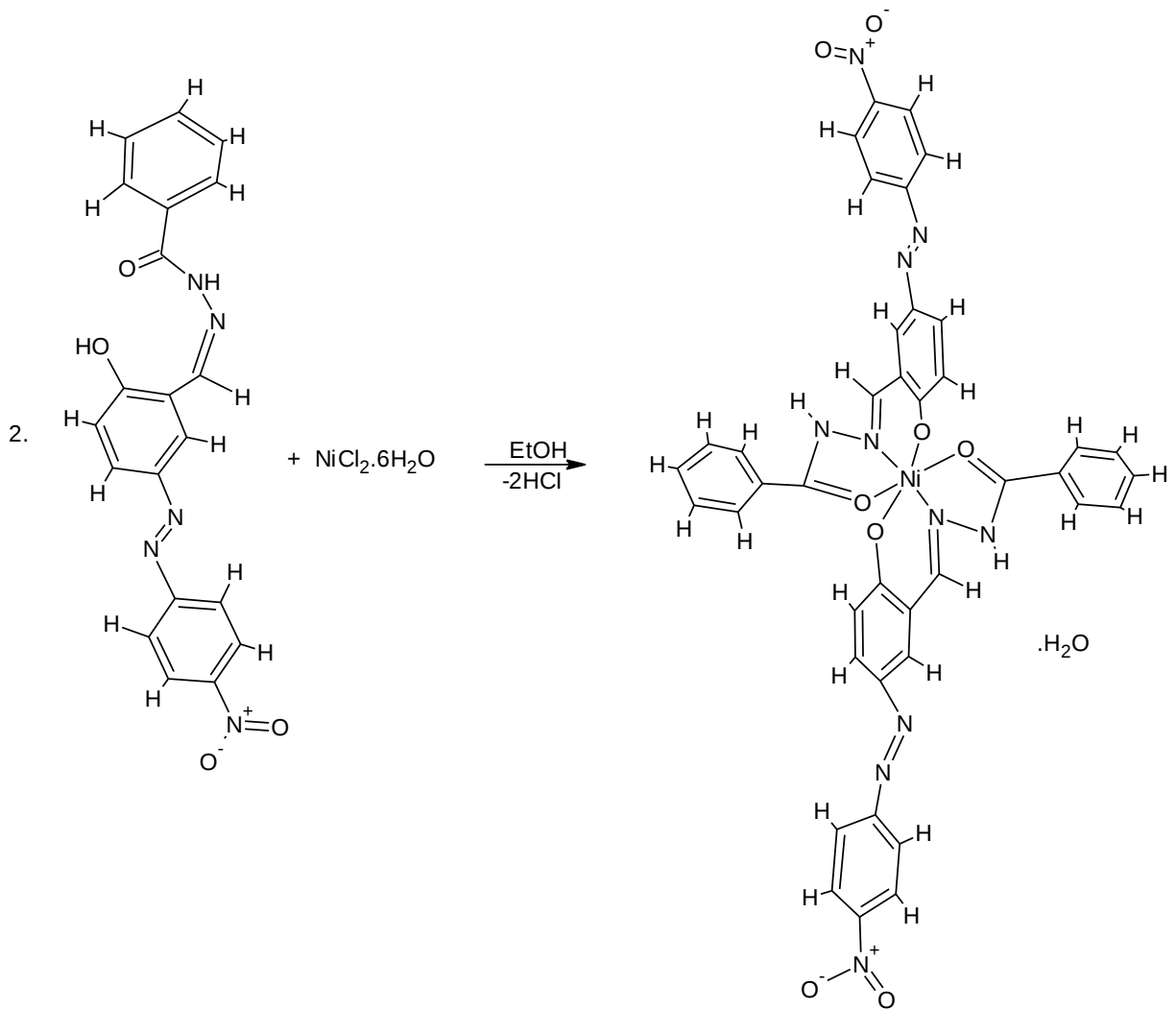
Elementel analiz sonuçları:

Hesaplanan (%):C(56.29); H(3.54); N(16.87).

Bulunan (%) : C(56.18); H(3.357); N(16.07).

UV-Görünür Bölge (λ_{max}, nm, DMSO): 251, 339, 344, 498, 577, 579.

IR(KBr, cm⁻¹): 3415 (O-H), 3115 (Ar-C-H), 1520 (C=N), 1475 (N=N),
1092 (N-O), 690 (Ni-O), 518 (Ni-N) 1092.



Şekil 3.4. Bis {N'-[(E)-{2-hidroks-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien] benzohidrazid}nikel(II)monohidrat kompleksinin eldesi. [Ni(SBL)2].4H₂O (2)

3.2.1.5. Bis{N'-[(E)-{2-hidroks-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien] benzohidrazid}bakır(II)tetrahidrat Kompleksi Sentezi, [Cu(SBL)₂].4H₂O (3)

Ligand ile kompleks oluşturmak için CuCl₂.2H₂O tuzundan 0.055 g (0,32 mmol) ve SBL ligandından ise 0,25 g (0,64 mmol) alınarak ayrı ayrı 30 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözülür ve iki saat süre ile karıştırılır. Çözeltinin pH'nın 5 olduğu ölçülmüştür. Sarı renkten kahverengi renge dönen ürün ısıtma sonunda süzgeç kağıdı ile süzülür. Oluşan ürün vakum etüvünde 80-90 °C' de kurutulur. . Çözünürlüğüne bakıldığında ise EtOH, CHCl₃, MeOH, C₃H₆O da kısmi çözündüğü, suda hiç çözünmediği ve DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise tam çözündüğü gözlemlenmiştir. Bakır kompleksinin elde edilme reaksiyonu Şekil 3.5'de gösterilmiştir.

E.N: >300

Verim: %72.6

MA: 840.25 g/mol.

Kapalı Formülü: C₄₀H₃₆CuN₁₀O₁₂

Renk: Kahverengi

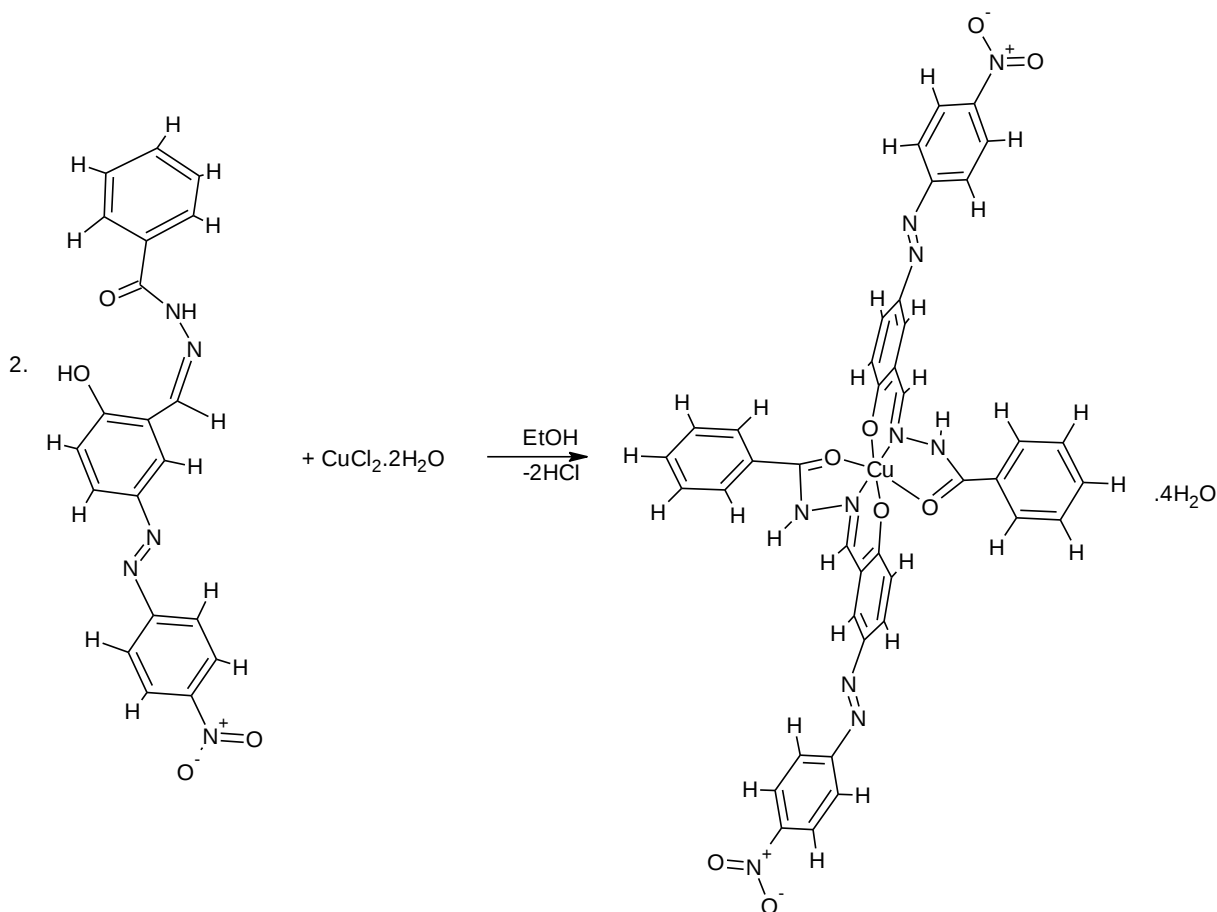
Elementel analiz sonuçları:

Hesaplanan (%): C(52.66); H(3.36)8; N(15.35).

Bulunan (%) : C(52.43); H(3.324); N(15.04).

UV-Görünür Bölge (λ_{max}, nm, DMSO): 249, 251, 527, 570.

IR(KBr, cm⁻¹): 3425 (O-H), 3080 (Ar-C-H), 1517 (C=N), 1480 (N=N), 1095(N-O), 730 (Cu-O), 523 (Cu-N).



Şekil.3.5. Bis{N'-[(E)-{2-hidroks-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien] benzohidrazid} bakır(II)tetrahidrat kompleksi sentezi. [Cu(SBL)2].4H₂O (3)

3.2.1.6. Bis{N'-[(E)-{2-hidroks-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien] benzohidrazid}çinko(II)monohidrat Kompleksi Sentezi, [Zn(SBL)2].H₂O (4)

Ligand ile kompleks oluşturmak için Zn(CH₃COO)₂·2H₂O tuzundan 0.07 g (0,32 mmol) ve SBL ligandından ise 0,25 g (0,64 mmol) alınarak ayrı ayrı 30 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözülür ve iki saat süre ile karıştırılır. Çözeltinin pH'sının 5 olduğu ölçülmüştür. Sarı renkten Kiremit kırmızısı renge dönen ürün ısıtma sonunda süzgeç kağıdı ile süzülür. Oluşan ürün vakum etüvünde 80-90 °C' de kurutulur. . Çözünürlüğüne bakıldığında ise EtOH, CHCl₃, MeOH, C₃H₆O da kısmi çözündüğü, suda hiç çözünmediği ve DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise tam çözündüğü gözlemlenmiştir. Çinko kompleksinin elde edilme reaksiyonu Şekil 3.6'da gösterilmiştir.

E.N: >300

Verim: % 84.9

MA: 860,136 g/mol

Kapalı Formülü: C₄₀H₃₀N₁₀ZnO₉

Renk: Kiremit Kırmızısı

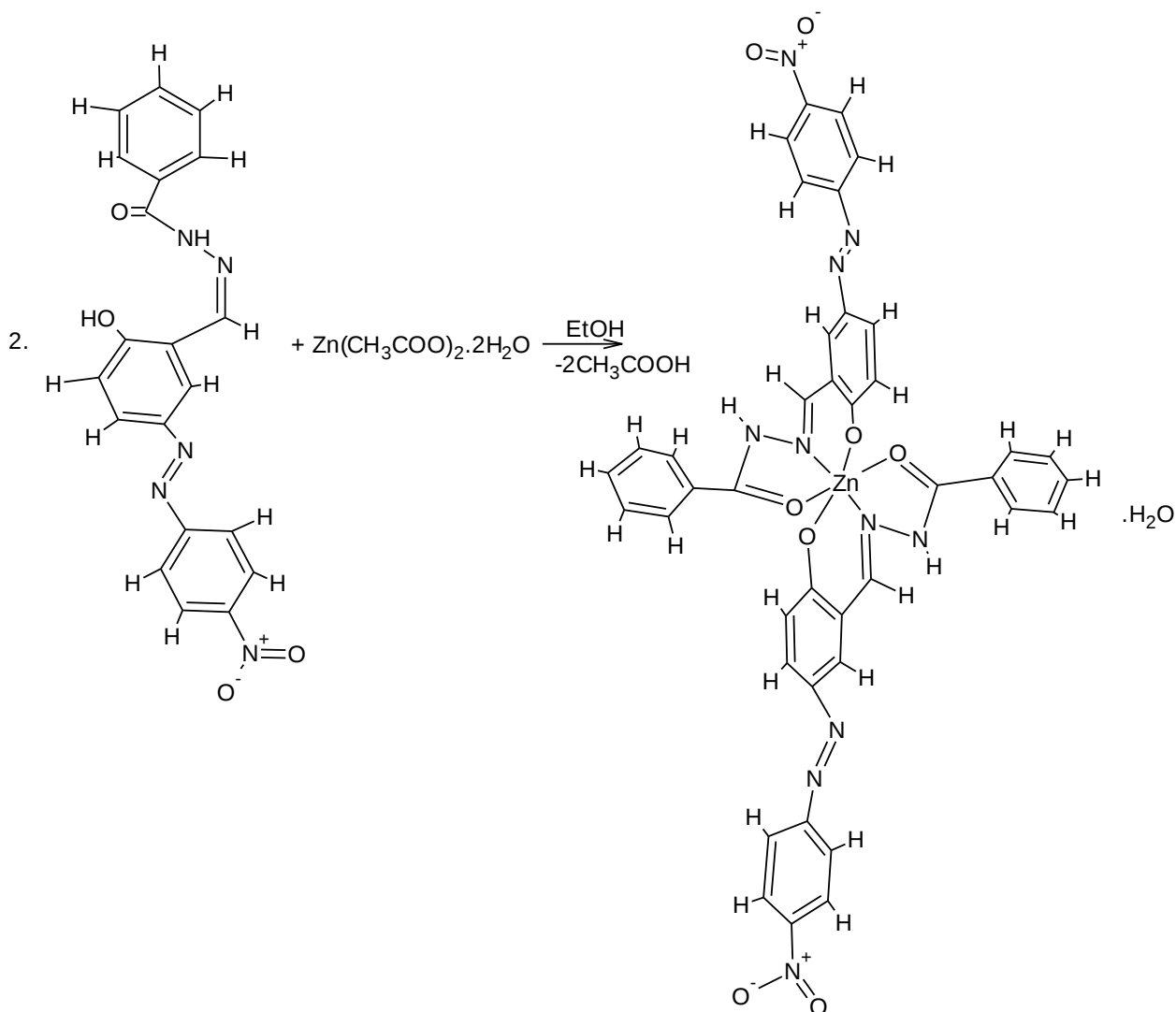
Elementel analiz sonuçları:

Hesaplanan (%): C(55.85); H(3.52); N(16.74).

Bulunan (%) : C(55.85); H(3.335); N(16.04).

UV-Görünür Bölge ($\lambda_{\max}$, nm,DMSO): 249,531,574.

IR(KBr, cm^{-1}): 3420 (O-H), 3085 (Ar-C-H), 1522 (C=N), 1485 (N=N),
1090 (N-O), 615 (Zn-O), 520 (Zn-N).



Şekil 3.6. Bis{N'-[(E)-{2-hidroks-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien]benzohidrazid}çinko(II)monohidrat kompleksi sentezi. [Zn(SBL)2].H₂O (4)

3.2.1.7.Bis{N'-[(E)-{2-hidroks-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien]

benzohidrazid}kadmium(II)monohidrat Kompleksi Sentezi, [Cd(SBL)2]. H₂O (5)

Ligand ile kompleks oluşturmak için Cd(CH₃COO)₂.2H₂O tuzundan 0.086 g (0,32 mmol) ve SBL ligandından ise 0,25 g (0,64 mmol) alınarak ayrı ayrı 30 mL etanol içerisinde ısıtılarak çözülür ve iki saat süre ile karıştırılır. Çözeltinin pH'sının 5 olduğu

ölçülmüştür. Sarı renkten kırmızımsı renge dönen ürün ısıtma sonunda süzgeç kağıdı ile süzülür. Oluşan ürün vakum etüvünde 80-90 °C’ de kurutulur. . Çözünürlüğüne bakıldığında ise EtOH, CHCl₃, MeOH, asetonda da kısmi çözündüğü, suda hiç çözünmediği ve DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise tam çözündüğü gözlemlenmiştir. Kadmiyum kompleksinin elde edilme reaksiyonu Şekil 3.7’da gösterilmiştir.

E.N: >300

Verim: % 77.86

MA: 907,138 g/mol

Kapalı Formülü: C₄₀H₃₀N₁₀CdO₉

Renk: Kırmızı

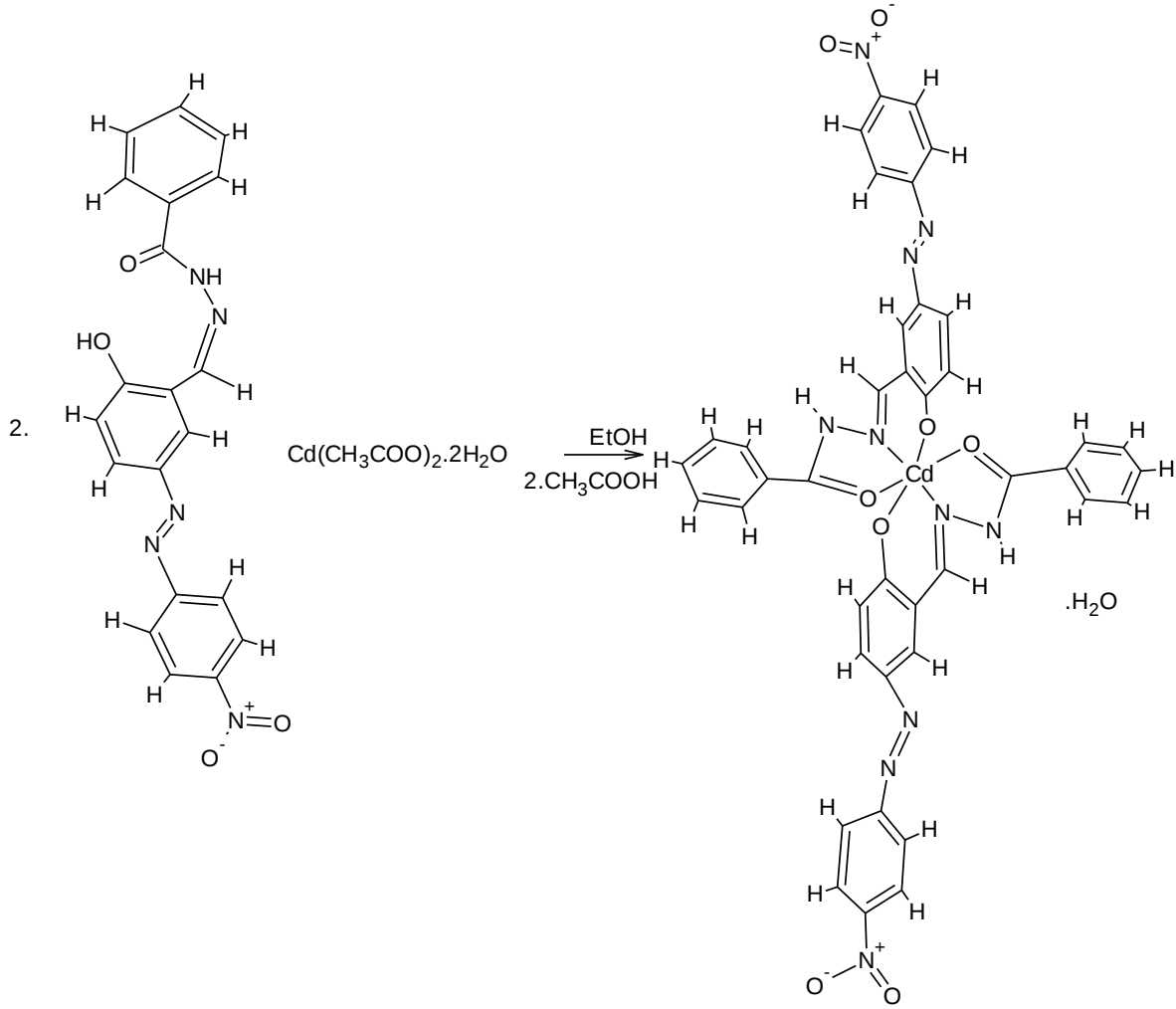
Elementel analiz sonuçları:

Hesaplanan (%): C(52.96); H(3.33); N(15.44).

Bulunan (%) : C(52.85); H(3.157); N(15.44).

UV-Görünür Bölge (λ_{max} , nm,DMSO): 249, 296, 312, 415, 530.

IR(KBr, cm⁻¹): 3420 (O-H), 3100 (Ar-C-H), 1533 (C=N), 1480 (N=N),
1095 (N-O), 625 (Cd-O), 565 (Cd-N).



Şekil 3.7. Bis{N'-[(E)-{2-hidroks-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}metildien] benzohidrazid}kadmium(II)monohidrat Kompleksi Sentezi. $[\text{Cd}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5)

3.3. Genotoksite Deneyi

3.3.1. Master Plakların Hazırlanışı

Donmuş haldeki TA98 ve TA 100 içeren kültürler çözölmüştür. Çözölmüş kültürün bir damlası alınmış ve histidin-biotin-ampisiline tek koloni düşürmek için çizgi ekim yapılmıştır. 48 saat 37 °C'de inkübe edilmiştir. Tek düşmüş bir koloni öze yardımıyla Nutrient Broth'a ekilmiştir. 16 saat 37 °C'de bu halde inkübe edilmiştir. 16 saat sonunda mutajenite testine geçilmiştir.

3.3.2. Mutajenite Testi

Mutajenite testinde TA98 ve TA100 test suşları, S₉ Mix ve Sodyum Nitrit yer almıştır. Öncelikle top agara test suşlarının gecelik kültürlerinden ilave edilmiştir. Bu karışımın üzerine Sodyum Nitrit ve S₉ Mix ilave edilmiştir. Son karışım ise Minimal glukoz agara ilave edilmiştir. Her bir dozdan yaklaşık 3 seri yapılmıştır. Bir saat içinde

plaklar ters çevrilip 37 °C’de inkübe edilmiştir. 48 saat sonunda test, kontrol ve pozitif kontrol plaklarında oluşan koloniler sayılmıştır.

3.4. X- Işını Toz Difraksiyonu (Kırınımı) (XRD) Analizi :

Bu çalışmadaki kompleks numunelerin, yapı analizleri XRD ile yapıldı. Bunun için KSÜ Fizik Bölümü XRD Laboratuvarı’ndaki Philips X’Pert PRO marka XRD cihazı, 40kV ve 30mA olarak ayarlı, monokromotik CuK α radyasyonu ($\lambda=0.154056$ nm) altında kullanıldı. XRD analizleri tüm numuneler için; oda sıcaklığında, 20°’ den 80°’ ye kadar 0.02° lik adım aralığında ve her adımda 1 s. bekleyerek ölçümler alındı.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada yeni *ONO* tipi hidrazid bileşiği olan *N'*-[(*E*)-{2-hidroksi-5-[(*E*)-(4-nitrofenil)diazinil]fenil}metiliden] benzohidrazid, (SBL) ligandı 2-hidroksi-5-[(4-nitrofenil)diazinil]benzaldehyd, (px) aldehitinin eldesinden yola çıkılarak sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen bu *ONO* tipi hidrazid bileşiği ,nikel(II), bakır(II), kobalt(II), çinko(II) ve kadmiyum(II) metal iyonlarının tuzları ile metal ligand oranı 1:2 olan

**bis{N'-[(E)-{2-hidroks-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazinil]fenil}metildien] benzohidrazid}kobalt(II)tetra hidrat Sentezi [Co(SBL)₂].4H₂O (1),*

**bis{N'-[(E)-{2-hidroks-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazinil]fenil}metildien] benzohidrazid}Nikel(II) monohidrat Sentezi [Ni(SBL)₂].H₂O (2),*

**bis{N'-[(E)-{2-hidroks-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazinil]fenil}metildien] benzohidrazid}Bakır(II) tetrahidrat Sentezi [Cu(SBL)₂].4H₂O (3),*

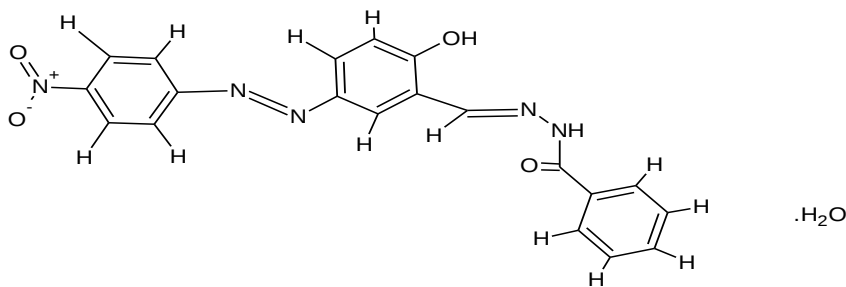
**bis{N'-[(E)-{2-hidroks-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazinil]fenil}metildien] benzohidrazid}Çinko(II)monohidrat Sentezi [Zn(SBL)₂].H₂O (4),*

**bis{N'-[(E)-{2-hidroks-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazinil]fenil}metildien] benzohidrazid}Kadmiyum(II)monohidrat Sentezi [Cd(SBL)₂].H₂O(5), yapılmıştır.*

Sentezi yapılan bu koordinasyon bileşiklerinin yapıları, IR, UV-Görünür bölge, ve elementel analiz gibi spektroskopik metodlardan yararlanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen ligandın ve aldehitin, yapısal karakterizasyonu için ayrıca D₂O değişim analizi de yapılmıştır (Ek Çizelge II, III,). Yapıları aydınlatılan bu bileşiklerin XRD ve genotoksik özellikleri de incelenmiştir.

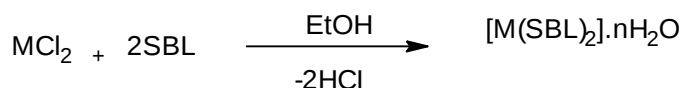
4.1. Ligand ve Kompleks Sentezi

Bu çalışmada sentezlenen üç dişli *ONO* tipi (SBL) ligand yapısında N=N, O-H, Ar-C-H, NO₂, C=N, M-N fonksiyonel gruplarını bulundurmaktadır. *N'*-[(*E*)-{2-hidroksi-5-[(*E*)-(4-nitrofenil)diazinil]fenil}metildien] benzohidrazid adlı SBL ligandı 2-hidroksi-5-[(4-nitrofenil)diazinil]benzaldehydin etil alkol içerisinde sıcakta reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. EtOH ortamında sentezlenen bu ligandın % deneysel verimi 60 olarak bulunmuştur. Kimyasal yapısı ¹H-NMR, IR, Elementel, UV-Görünür bölge, spektral değerlerinden yararlanılarak belirlenen ligandın yapısı, Şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1. N'-[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazinil]fenil}metildien] benzohidrazid bileşiğinin sentez reaksiyonu verilmiştir (SBL)

(SBL) ligandı Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II), metal iyonların tuzları ile etkileştirilerek metal kompleksleri izole edilmiştir. Metal komplekslerinin sentez reaksiyonları genel olarak aşağıdaki şekilde yazılabilir.



SBL: N'-[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazinil]fenil}metildien] benzohidrazid

M = Co(II) (n = 4), Ni(II) (n = 1,), Cu(II) (n = 4,), Zn(II) (n = 1,), Cd(II) (n = 1,),

[Co(SBL)₂].4H₂O (1), [Ni(SBL)₂]. H₂O (2) , [Cu(SBL)₂].4H₂O (3) [Zn(SBL)₂]. H₂O (4)ve [Cd(SBL)₂]. H₂O (5), metal koordinasyon bileşiklerleri sırasıyla % (81.7), (76.48), (72.6), (84.9), (77.86), verimle elde edilmiştir. Elde edilen bileşikler suda çözünme özelliğine sahip değildir. DMSO ve DMF gibi kuvvetli organik çözücülerde çözünmelerine karşı EtOH ve MeOH gibi çözücülerde kısmi çözünebilme özelliklerine sahiptir. SBL ligand ve [M(SBL)₂] metal komplekslerinin fiziksel özellikleri Ek Çizelge I' de verilmiştir.

4.2. Aldehit ve Ligand'ın ¹H-NMR Spektrumunun Değerlendirilmesi

px aldehidi ve SBL ligandının ¹H-NMR spektrumu DMSO (2,51) içerisinde alınmıştır. Elde edilen spektrum değerleri Ek Çizelge II. ve III.'de verilmiştir.

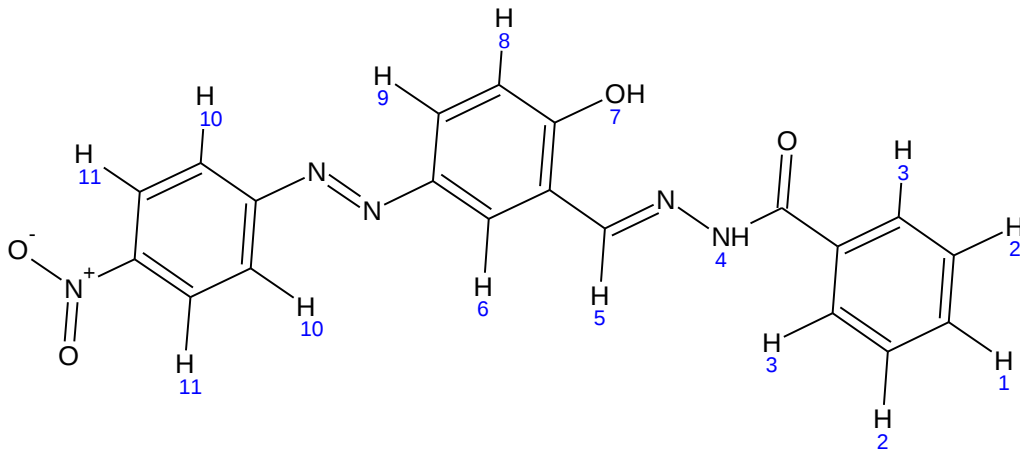
Deneysel kısımda verildiği gibi SBL ligandının sentezi için kullanılan px aldehidine ait CHO protonu 10.36 ppm'de kimyasal kayma göstermektedir. Yine aynı aldehit yapısında bulunan OH piki ise 3.41 ppm'de kimyasal kayma göstermiştir. Bu aldehidten elde edilen ONO tipi ligandı incelendiğinde ise aldehit grubundaki C=O'nin C=N bağına dönüşmesi ile meydana gelen kayma değeri 12.1 ppm'de gözlenmiştir.

SBL ligandının ¹H-NMR spektrumunda 7-9 ppm aralığında dört dublet , iki singlet ve iki triblet gözlenmiştir. Dört dublet ve iki triblet yapıda bulunan bu altı pik, aromatik

protonların (Ar-C-H) varlığına yorumlanmış olmaktadır. Ayrıca 3,337 görülen pikin ise SBL ligandında su olduğunu göstermektedir.

SBL ligandın ait NMR değerleri:

NMR (CDCl₃, ppm, ¹H) 7.55(t, 1H CHAr¹), 7.63 (t, 2H CHAr²), 7.97 (d, 2H CHAr³), 8.34 (s, 1H, -NH⁴ ve OH⁷), 8.80 (s, 1H CH⁵), 7.96-7.96 (s-d, 1H CHAr^{6,9}), 7.17 (d, 1H CHAr⁸), 8.08 (d, 2H CHAr¹⁰), 8.43 (d, 2H CHAr¹¹), 12.25(s, OH⁷)



4.3. Ligand ve Komplekslerin IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

IR bölgesi elektromanyetik spektrumunun görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge yaklaşık 12800 cm⁻¹ den başlayarak 10 cm⁻¹ e kadar uzanır. IR bölgesi yakın IR, IR ve uzak IR olmak üzere üç kısma ayrılır. Uygulamaların büyük çoğunluğu 4000 cm⁻¹ ile 400 cm⁻¹ arasındaki bölgelerde yapılmaktadır.

IR spektrofotometresi organik bileşiklerin tanınmasında kullanılır. Optik izomerler hariç hiçbir bileşiğin IR spektrumları birbirinin eşdeğeri değildir.

X-ışını kırınım metodları gibi yapının net aydınlatılmasını sağlayan yöntemler uygulanamadığı için sentezlenen aldehit, ligand ve komplekslerde bulunan bağların tespitinde en uygun yöntem IR spektral analiz yöntemidir. Aldehit, ligand ve komplekslerin IR spektrumları 4000-400 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir.

px aldehidinin IR spekturumu incelendiğinde aromatik halkada bulunan -OH titreşim bandının 3104 cm⁻¹ de ortaya çıktığı görülmüştür. Yine aynı aldehidin yapısında bulunan C=O piki 1657 cm⁻¹ de pik vermiştir. Bu C=O pikinin sentezlenen SBL ligandında 1650 cm⁻¹ gözlemlendiği ve bunun benzohidrazid de bulunan C=O gerilmesine ait olduğu ayrıca 1510 cm⁻¹ de gözlenen gerilmenin px te bulunan C=O gerilmesinin yerine meydana gelen C=N- yapısına dönüşmüş olan C=N titreşim bandının görülmesi önerilen yapının doğruluğunu göstermektedir.

Bu çalışmada sentezlenen ligand ve mononükleer komplekslerin IR spektrumları

KBr peletleri hazırlanarak alınmıştır. Sentezlenen ligand ve komplekslerin IR spektrum değerleri Ek Çizelge (IV)'te verilmiştir.

Ayrıca SBL ligandında ortaya çıkan 3400 cm^{-1} de çıkan keskin bantın -OH gerilmesine ait olduğunu ve ayrıca $[\text{Co}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Ni}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) , $[\text{Cu}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) $[\text{Zn}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) ve $[\text{Cd}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) 'e ait titreşim bantlarının sırasıyla 3420 , 3415 , 3425 , 3420 ve 3420 cm^{-1} de çıkan zayıf piklerin bu komplekslerde nemin bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca bu komplekslerin aromatik protonlara ait bandlar ise sırasıyla 3100 , 3115 , 3080 , 3085 ve 3100 cm^{-1} de gözlenmiştir. Yine ligandın IR spektrumunda 1489 cm^{-1} de ortaya çıkan zayıf band -N=N- azo kromofor grubunun varlığından ileri gelen titreşim bandıdır. Bu değerlerde yapının uygunluğunu göstermektedir.

Yukarıda belirtildiği gibi ligandın IR spektrumunda 3104 cm^{-1} de gözlenen ve aromatik yapıdaki -OH grubunun varlığına yorumlanan bandlar, $[\text{Co}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Ni}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) , $[\text{Cu}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) $[\text{Zn}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) ve $[\text{Cd}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5), metal komplekslerinde çok zayıf şiddette olduğunu gözlenmiştir. Bu bandın bu şekilde varlığı ortamın nemli oluşundan kaynaklandığını ve titreşimlerin belirgin ortaya çıkmaması ise bu bandın asidik proton içeren ligandların kompleks oluşturmada önemli bir işarettir. Azo grubuna (N=N) ait komplekslerin IR spektrumunda gözlenen titreşim bandları sırasıyla $1478\text{-}1487\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir. N-O bandları $1070\text{-}1103\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıkmıştır. Elde edilen komplekslerde metal iyonu ile fenolik oksijen (M-O) arasındaki bağdan kaynaklanan titreşimler ise $625\text{-}730\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.

Yine SBL ligandında olmayan ancak $[\text{Co}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Ni}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) , $[\text{Cu}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) $[\text{Zn}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) ve $[\text{Cd}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5), komplekslerinin IR spektrumunda sırasıyla 515 , 518 , 523 , 520 , 565 cm^{-1} de ortaya çıkan zayıf bandlar azot donör atomunun metal iyonu ile koordinasyonundan oluşan (M-N) metal-azot koordine kovalent yapılı bağın varlığından ileri gelmektedir.

4.4. Elementel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen px aldehidi, SBL ligandının ve ONO tipi metal komplekslerinin elementel analizi (C, H, N,) İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma laboratuvarında yapılmıştır. Çalışmada sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin elementel analiz sonuçları teorik olarak hesaplanan değerler ile paralellik göstermektedir. Bu veriler doğrultusunda sentezlenen ligand ve komplekslerinin 1:2 oranında olduğu

bulunmuştur.

Yapılan çalışmada sentezlenmiş olan bileşiklerin elementel analiz (C, H, N) sonuçları ve hesaplanan değerleri (%) Ek Çizelge V’de verilmiştir.

4.5. Ligand ve Komplekslerin UV-Görünür Bölge Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Moleküller tarafından UV-Görünür bölge ışınlarının absorpsiyonu elektronik uyarmaya neden olur. Elektronlar bulundukları düşük enerji seviyesinden yüksek enerji seviyesine geçiş yaparlar. UV absorpsiyonu neticesinde geniş bir UV bandı meydana gelir. Geçiş metal komplekslerindeki elektronik geçişler, UV-Görünür bölge spektrofotometreleri yardımıyla izlenebilir.

Koordinasyon bileşiklerindeki elektronik geçişler kısaca şu şekilde verilebilir.

a) Ligandda meydana gelen geçişler;



b) Metaldeki geçişler (d-d geçişleri)

c) Ligandan metale yük transferi geçişleri

Bu çalışmada $N'-[(E)-\{2\text{-hidroksi-5-}[(E)-(4\text{-nitrofenil})\text{diazinil}] \text{ fenil} \} \text{ metildien}] \text{benzohidrazid}$ (SBL) ligandı ve $[\text{Co}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Ni}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Cu}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) $[\text{Zn}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) ve $[\text{Cd}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5), metal komplekslerinin UV-Görünür bölge bölge spektrumları DMSO içerisinde hazırlanan çözeltilerde alınmıştır.

Azo-salisilaldehit kenetli yapılarda temelde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklı iki band gözlemlenir. 251 nm’de yer alan ilk band aromatik halkadaki yüksek enerji geçişlerinden kaynaklanırken 300-345 nm’de gözlemlenen ikinci band düşük enerji geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Aromatik halkaya bağlı olan azo-aromatik kromofor gruplarına ait pikler ise 400-485 nm arasında üç temel band şeklindedir. ŞBL ligandının spektrumunda 476, 471, 462, 338, 251 ve 249 nm’de maksimum bandlar gözlemlenmiştir.

Salisilaldehit türevli bileşikler, bakır, nikel gibi geçiş metalleri ile farklı moleküler geometrilerde kompleksler oluşturabilir. Oluşan kompleksin geometrisi, metaldeki d orbitallerinde bulunan elektron sayısı ve bu elektronların dizilim ile ilgilidir. Örneğin, d orbitalinde sekiz elektronu bulunan nikel, ligand ile kompleks oluşturduğunda kare düzlem şeklinde moleküller oluştururken; bakır kompleksleştğinde ürün kare düzlem şeklinde olmaz. Bu tür komplekslerinin geometrileri genellikle kare piramit veya oktahedral (düzgün sekizyüzlü) şeklinde olur. Bu geometrilerin tam olarak tespit edilebilmesi için

kesin bir yöntem olmamakla birlikte UV-Görünür bölge absorpsiyon değerleri yapıların aydınlatılmasına yardımcı olmaktadır. ŞBL ligandı ile elde edilmiş $[\text{Co}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Ni}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Cu}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) $[\text{Zn}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) ve $[\text{Cd}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5), geçiş metal komplekslerinin UV-Görünür bölge spektrumu incelendiğinde ise sırası ile 591, 579, 570, 574, 530, nm’de band gözlenmiştir.

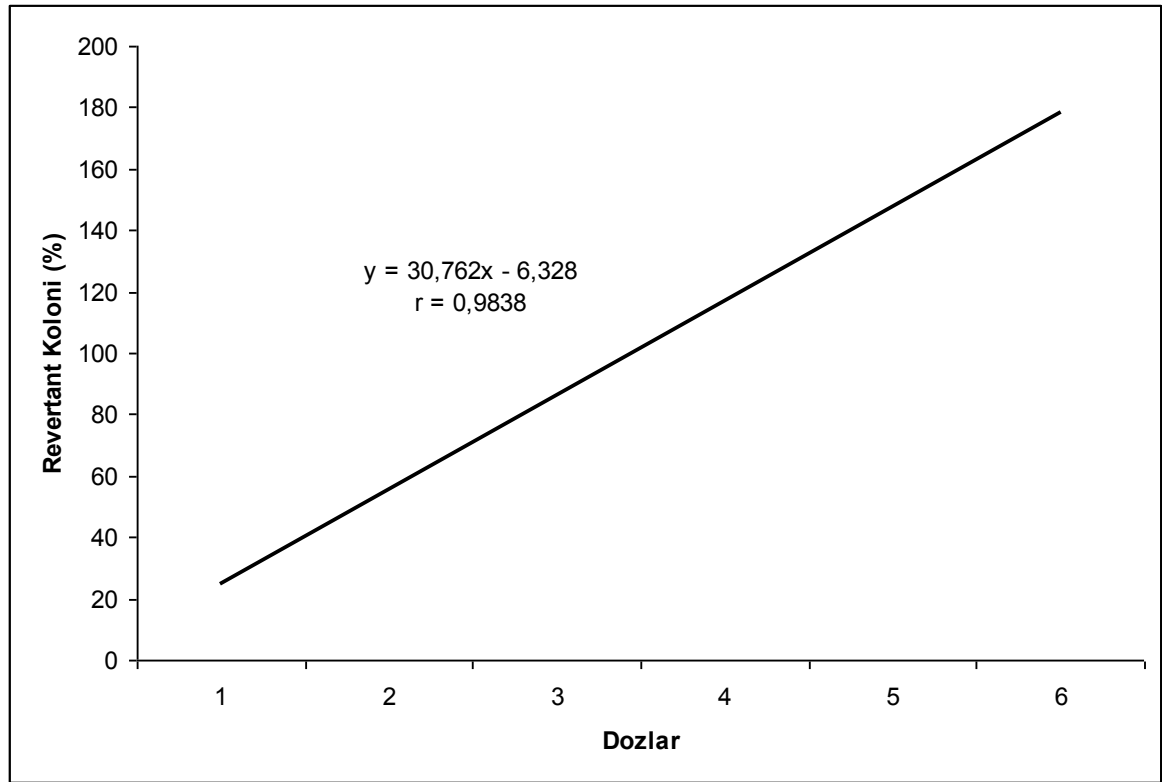
Ligand ve koordinasyon bileşiklerinin UV-Görünür bölge spektrumu değerleri Ek Çizelge VI’da verilmiştir.

4.6. Ligand ve Komplekslerin Genotoksik Özelliklerinin Değerlendirilmesi

px aldehidi, S9 bulunmayan ortamda TA98 suşu için zayıf bir mutajenik etki gösterirken TA100 suşu için herhangi bir mutajenik etki göstermemiştir. S9 varlığında ise hem TA98 suşu için hemde TA100 suşu için herhangi bir mutajenik etki gözlenmemiştir. S9 bulunan ortamda TA98 suşu için zayıf bir mutajenik etki gözlenmesi ligandımızın Frameshift (çerçeve Kayması) mutasyonunu indüklediğini göstermektedir. Ayrıca S9 bulunmayan ortamda hem TA98 hemde TA100 suşunda istatistiksel olarak önemli bir artış söz konusu olmadığından liganın metabolitlerinin mutajenik olmadığını söyleyebiliriz.

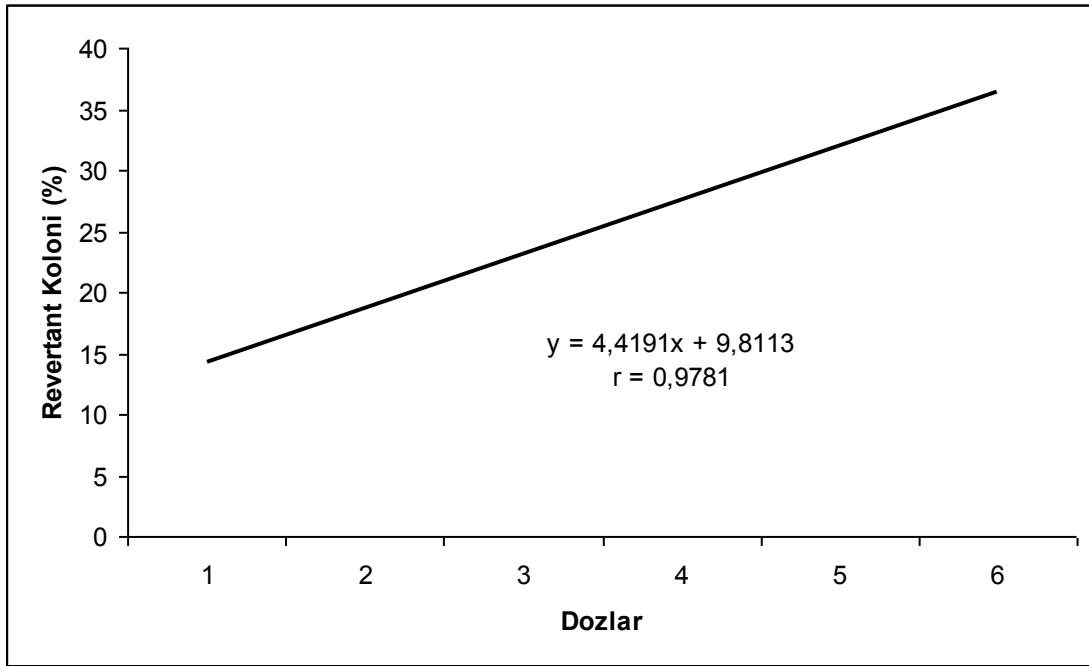
SBL, metabolik aktivasyon sisteminin (S9 mix) varlığında ve bulunmadığı ortamda TA98 suşu için mutajenik bir etki gözlenirken aynı ortamlarda TA100 suşu için herhangi bir mutajenik etki gözlenmemiştir.

$[\text{Co}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), metabolic aktivasyon sisteminin varlığında ve bulunmadığı ortamda hem TA98 hemde TA100 suşu çok kuvvetli mutajenik etki göstermiştir. Diğer taraftan S9 varlığında TA98 suşu revertant koloni sayısını doza bağlı olarak arttırmıştır (Tablo 3, r=).

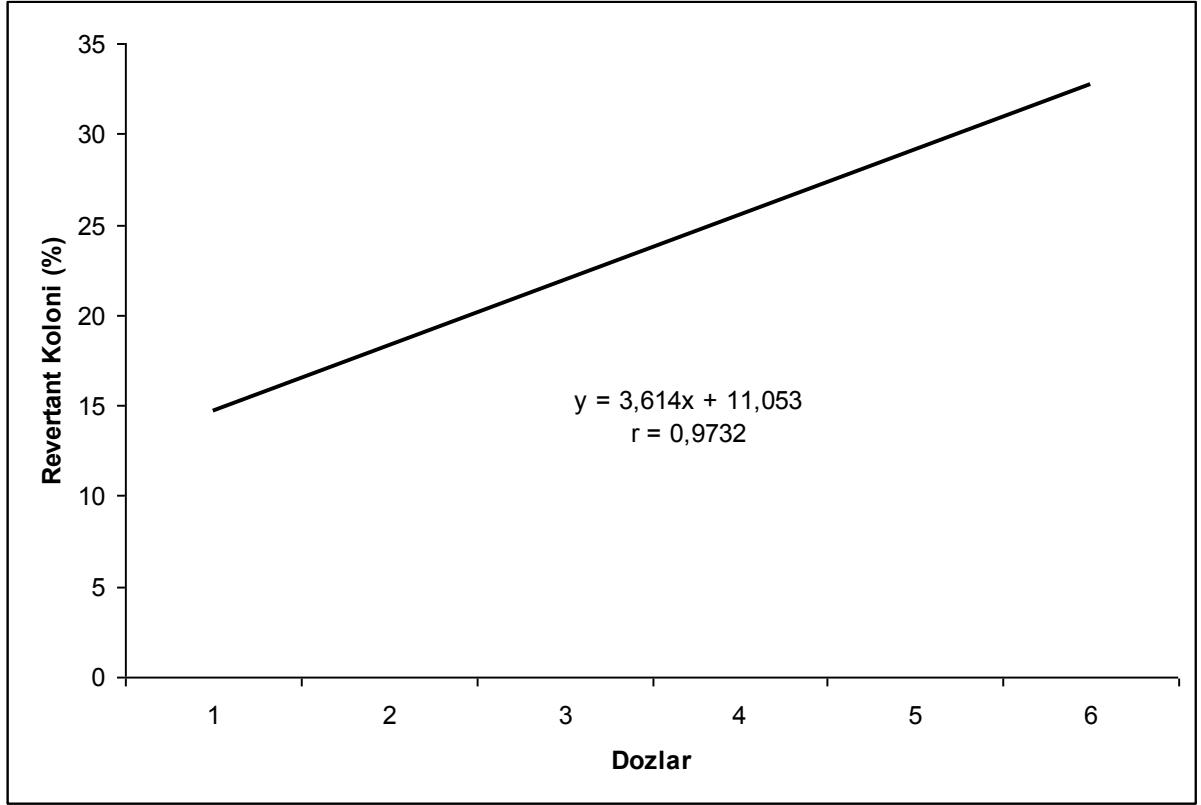


Şekil 4.2. [Co(SBL)₂].4H₂O (1)'nin S9'lu ortamda TA98 suşunda doza bağlı olarak revertant koloni yüzdesini artırması

[Ni(SBL)₂]. H₂O (2), Metabolik aktivasyon sisteminin varlığında ve bulunmadığı ortamda TA98 suşu için çok kuvvetli bir mutajenik etki gözlenirken TA100 suşu yalnızca metabolic sistemin bulunmadığı ortamda en yüksek dozda bir mutajenik etki göstermiştir. Diğer taraftan S9'lu ve S9'suz ortamlarda TA98 suşu revertant koloni sayısını doza bağlı olarak artırmıştır (Tablo 1 $r = 0.9781$; Tablo 2 $r = 0.9732$).



Şekil 4.3. [Ni(SBL)2] · H2O (2)'nin S9 bulunmayan ortamda TA98 suşunda doza bağlı olarak revertant koloni yüzdesini artırması



Şekil 4.4. $[\text{Ni}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)'nin S9'lu ortamda TA98 suşunda doza bağlı olarak revertant koloni yüzdesini artırması

$[\text{Cu}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3), metabolic aktivasyon sisteminin varlığında ve bulunmadığı ortamda TA98 suşu için çok kuvvetli bir mutajenik etki gözlenirken aynı ortamlarda TA100 suşu sadece yüksek konsantrasyonlarda mutajenik etki göstermiştir.

$[\text{Zn}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4), metabolic aktivasyon sisteminin bulunmadığı ortamda TA98 suşu mutajenik bir etki gösterirken metabolic sistemin bulunduğu ortamda TA100 suşu mutajenik bir etki göstermiştir.

$[\text{Cd}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5), metabolic aktivasyon sisteminin bulunmadığı ortamda hem TA98 suşu zayıf bir mutajenik etki gözlenirken TA100 suşu için herhangi bir mutajenik etki gözlenmemiştir. Benzer şekilde S9 bulunan ortamda TA98 suşu için mutajenik etki gözlenirken TA100 suşu için herhangi bir mutajenik etki gözlenmemiştir.

Genel olarak bakıldığında $[\text{Zn}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) kompleksi hariç diğer ligand ve metal kompleksleri metabolic aktivasyon sisteminin varlığında ve bulunmadığı ortamda TA98 suşu için mutajenik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. $[\text{Zn}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) kompleksi ise sadece metabolic aktivasyon sisteminin bulunmadığı ortamda mutajenik aktivite göstermiştir. Buna göre $[\text{Zn}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) kompleksi hariç diğer ligand ve bunların metal komplekslerinin gerek kendilerinin gerekse metabolitlerinin Frame shift

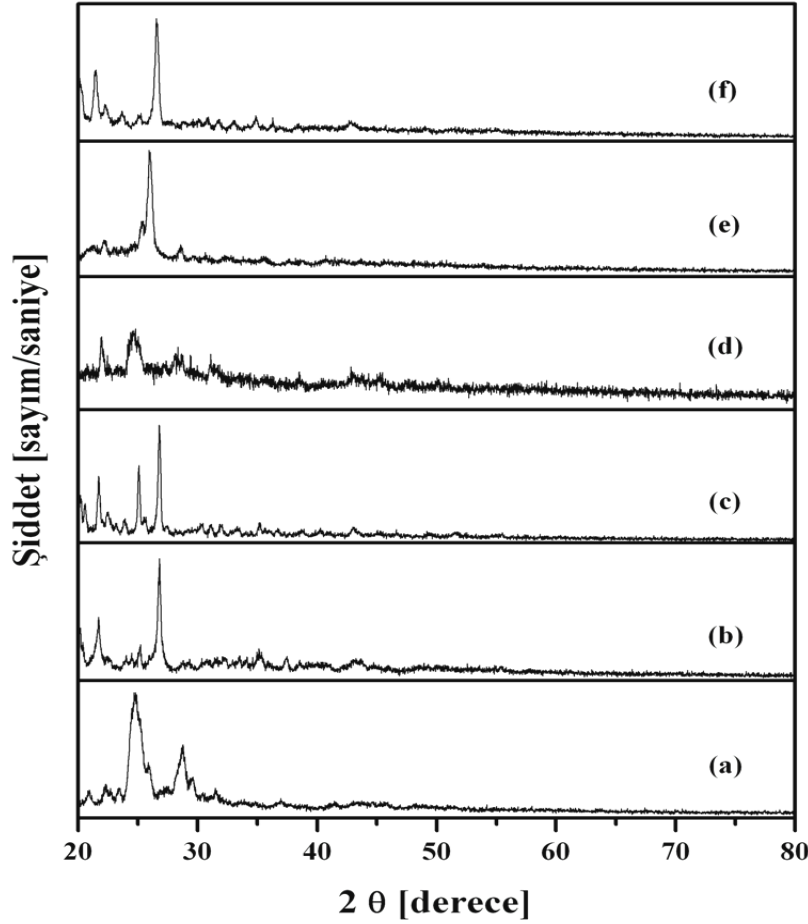
(Çerçeve Kayması) mutasyonunun indüklediğini, $[\text{Zn}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) kompleksinin ise sadece kendisinin direkt olarak çerçeve kayması mutasyonun indüklediğini fakat metabolitlerinin indüklediği bulunmuştur.

Diğer taraftan $[\text{Cu}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) ve $[\text{Co}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), metal kompleksleri gerek metabolic aktivasyon sisteminin varlığında gerekse bulunmadığı ortamda TA100 suşu için mutajenik aktivite göstermiş diğer ligand ve metal kompleksleri için istatistiki olarak önemli olmayan bir artış gözlenmiştir. Bu durum $[\text{Cu}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) ve $[\text{Co}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), komplekslerinin kendilerinin ve metabolitlerinin nokta mutasyonunu indüklediğini göstermektedir. Diğer kompleksler ve ligand'ın ise böyle bir aktivite göstermediği saptanmıştır. Yapılan analizlerin tablo şeklindeki sonuçları Ek Çizelge (VII)'de verilmiştir.

4.7. Ligand ve Komplekslerin X- Işını Toz Difraksiyonu (Kırınımı) (XRD)

Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Bu çalışmadaki kompleks numunelerin, yapı analizleri XRD ile yapıldı. Bunun için KSÜ Fizik Bölümü XRD Laboratuvarı'ndaki Philips X'Pert PRO marka XRD cihazı, 40kV ve 30mA olarak ayarlı, monokromotik $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ($\lambda=0.154056$ nm) altında kullanıldı. XRD analizleri tüm numuneler için; oda sıcaklığında, 20° den 80° ye kadar 0.02° lik adım aralığında ve her adımda 1 s. bekleyerek ölçümler alındı. Yapılan Ölçümlerin XRD analiz sonuçları şeklindeki sonuçları Ek Çizelge (VIII, IX, X, XI, XII, XIII)'de verilmiştir.



(a) SBL, (b) $[\text{Cd}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, (c) $[\text{Co}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (d) $[\text{Cu}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (e) $[\text{Ni}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, (f) $[\text{Zn}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

XRD grafikleri görülen komplekslerin birim örgü parametrelerinin ve birim hücre hacimlerinin değerleri Çizelge 4.1 görülmektedir.

Çizelge 4.1 Örgü parametrelerinin ve birim hücre hacimlerinin değerleri

Numune	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
SBL	20.0986 Å	4.8815 Å	16.0517 Å	1346.46 Å ³
$[\text{Cd}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	14.9687 Å	7.4861 Å	10.5176 Å	1177.02 Å ³
$[\text{Co}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	22.6700 Å	10.3893 Å	8.2069 Å	1932.94 Å ³
$[\text{Cu}(\text{SBL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	12.2197 Å	10.8324 Å	5.7546 Å	761.73 Å ³
$[\text{Ni}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	13.0821 Å	8.4076 Å	11.7446 Å	1291.77 Å ³
$[\text{Zn}(\text{SBL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	13.9605 Å	14.8258 Å	8.9747 Å	1579 Å ³

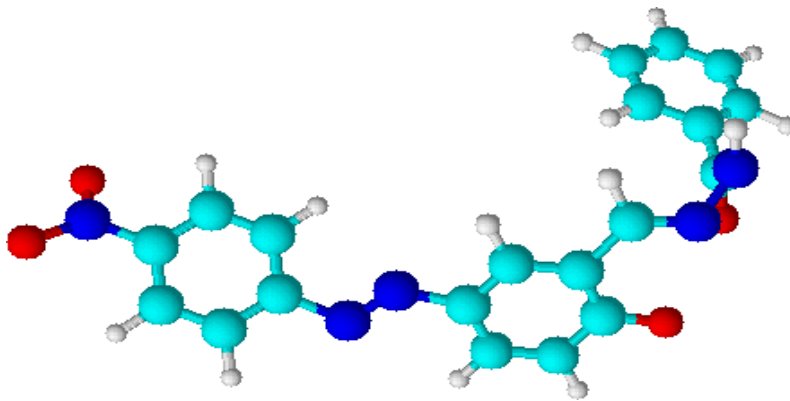
Tüm numunelerin yapısı, deneme-yanılma (trial-error) metodu ile analiz edildi.

Bunun için, High Score Plus yazılım programı kullanıldı. High Score Plus programı içerisinde bulunan DICVOL 91 (A. BOULTIF and D. LOUËR, 1991), ITO (J.W. VISSER, 1969) ve TREOR 90 (P.E. WERNER, L. ERIKSON & M. WESTDAHL, TREOR, 1985)

programlarının verdiği eniyi sonuç alınarak numunelerin örgü paramaterleri, hacimleri ve kristal yapısı belirlendi.

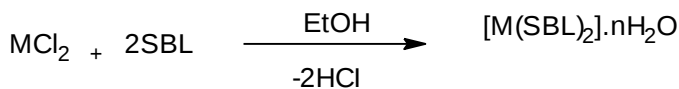
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Azo-azometin türü ligand olan *ONO* tipi *N'*-[(*E*)-{2-hidroksi-5-[(*E*)-(4-nitrofenil)diazinil]fenil}metildien] benzohidrazid SBL ligandı, salisilaldehitten türetilmiş 2-hidroksi-5-[(4-nitrofenil)diazinil]benzaldehyd ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Bu bileşik diazolama, kenetlenme ve kondenzasyon tepkimeleri neticesinde oluşturulmuştur. Elde edilen SBL azo-metin türü ligandının yapısı çeşitli analitik ve spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir.



Şekil 5.1. *N'*-[(*E*)-{2-hidroksi-5-[(*E*)-(4-nitrofenil)diazinil]fenil}metildien] benzohidrazid
Eldesi SBL ligandı

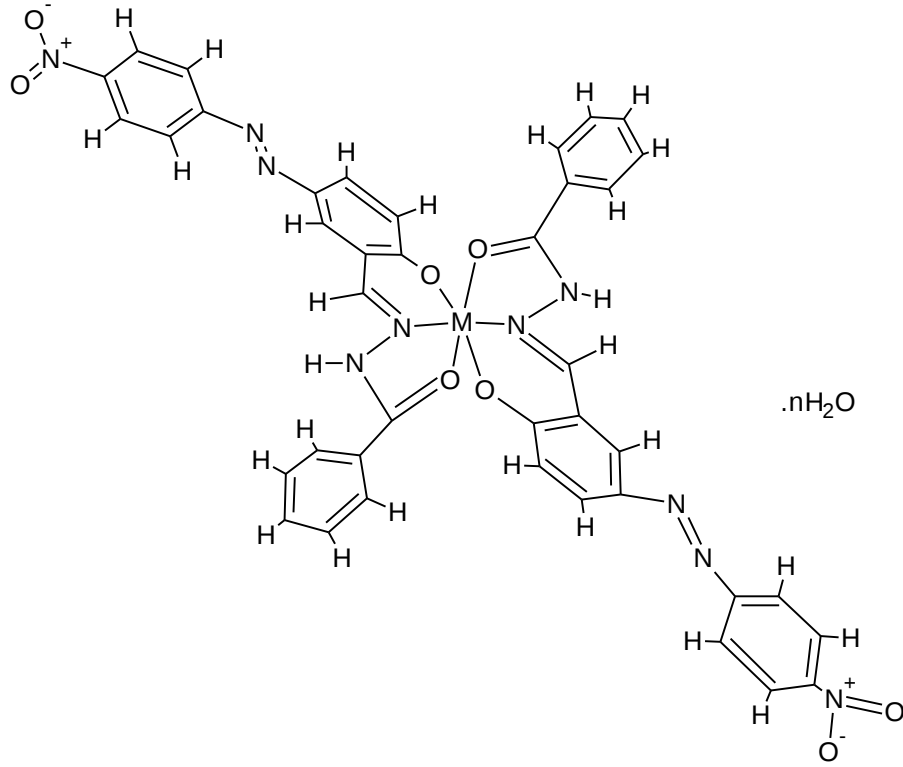
SBL ligandının karakterizasyonu yapıldıktan sonra Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II) metal iyonlarının tuzları ile koordinasyon bileşiği sentezlenmiştir. DMSO, DMF gibi organik çözücülerde çözünme, EtOH ve MeOH gibi çözücülerde kısmi çözünme özelliği koordinasyon bileşiklerinin yapılarını aydınlatmada kullanılmasının yanı sıra UV-Visible spektral karakterizasyonda da kullanılmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda SBL ile sentezlenen metal kompleksleri için genel bir sentez reaksiyonu aşağıdaki şekilde oluşturulabilir.



SBL: *N'*-[(*E*)-{2-hidroksi-5-[(*E*)-(4-nitrofenil)diazinil]fenil}metildien] benzohidrazid

M = Co(II) (n = 4); Ni(II) (n = 1); Cu(II) (n = 4), Zn(II) (n = 1); Cd(II) (n = 1),

SBL ligandının metal komplekslerinin spektral (UV-Görünür Bölge spektrumu, IR spektrumu, ^1H -NMR spektrumu), analitik özelliklerinin incelenmesi ile elde edilen genel yapı Şekil 5.2 de verilmiştir.



$\text{M} = \text{Co(II)}(\text{SBL})_2$, $n = 4$; $\text{Ni(II)}(\text{SBL})_2$, $n = 1$; $\text{Cu(II)}(\text{SBL})_2$, $n = 4$; $\text{Zn(II)}(\text{SBL})_2$, $n = 1$; $\text{Cd(II)}(\text{SBL})_2$, $n = 1$;

Şekil 5.2. ŞBL ligandının metal komplekslerinin genel yapısı

Bu ligandın ve 1:2 oranında sentezlenmiş metal komplekslerinin genotoksik potansiyelleri incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda N'-[(E)-{2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazinil]fenil}metildien] benzohidrazid (SBL) ligandının S9 bulunmayan ortamda TA98 suşu için kuvvetli bir mutajenik etki gösterirken TA100 suşu için zayıf bir mutajenik etki göstermiş olduğu tespit edilmiştir. Bu ligand ile elde edilen komplekslerin incelendiğinde ise metalin cinsine göre TA98 ve TA 100 suşlarında farklı mutajenik etkilere rastlanmıştır. Bunlar Çizelge 5.1. de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Ligand ve metal komplekslerinin mutajenik değerlendirmeleri

Bileşik	TA98(Mutajenik Etki)	TA100(Mutajenik Etki)
SBL	Kuvvetli	Yok
[Co(SBL) ₂].nH ₂ O (1)	Kuvvetli	Zayıf
[Ni(SBL) ₂].nH ₂ O (2)	Çok Kuvvetli	Zayıf
[Cu(SBL) ₂].nH ₂ O (3)	Çok Kuvvetli	Zayıf
[Zn(SBL) ₂].nH ₂ O (4)	Zayıf	Zayıf
[Cd(SBL) ₂].nH ₂ O (5)	Zayıf	Yok

Çizelgede de görüldüğü gibi geçiş metalleri ile sentezlenmiş olan komplekslerden Cu ve Ni kompleksi çok kuvvetli mutajenik etkiye sahip iken diğer komplekslerde yüksek dozlarda zayıf mutajenik etki gözlenlenmiştir.

Organofosfor zehirlenmeleri, ağız toksikolojisi, kanser ilaçları, büyük ölçüde bakır ayırmada antikorozyf özellikleri ile bakırın ticari olarak ayrıştırılması, korozyon, östrojen hormonu ve DNA çalışmaları gibi kullanım alanlarına sahip yeni fenolik oksim türü bileşiğin izole edilmesi, bazı geçiş metal iyonları ile metal komplekslerinin elde edilerek yapılarının karakterize edilmesi hem bilimsel hem de endüstriyel açıdan önemlidir.

Sentezlenen bileşiklerin yapılarında azo kromofor grubunun bulunması ve bu tür bileşiklerin, boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, bu konuyu daha da ilginç kılmaktadır. Bu sebeple sentezlenen bu yeni fenilazo bileşiklerinin tıbbi, ilaç, endüstri, ticari ve teknolojik alanlarda ülke ekonomisine katkıda bulunacak yeni araştırmalara yön vereceği düşünülmektedir. Diğer taraftan sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin biyolojik özelliklerinin de incelenmesi bu çalışmalarda önemli, yeni bir alan olan biokoordinasyon kimyası alanında yeni çalışmalara ışık tutmaktadır. Bu doğrultuda yapılan araştırmalar sonraki çalışmalara yardımcı olabilecektir. Yapılan bu çalışma daha da kapsamlı bir şekilde incelenerek literatüre kazandırılabilir.

KAYNAKLAR

- Abbaspour, A., Esmailbeig, A.R., Jarrahpour, A.A., Khajeh, B., Kia, R., 2002 . Aluminium(III)-selective electrode based on a newly synthesized tetradentate Schiff base. *Talanta*, 58: 397-403.
- Abdolmaleki, A. 2007. Novel aromatic poly(amide-hydrazide)s based on the bipyridine. Part I: Synthesis, characterization and thermal stability. *Polymer Degradation and Stability*, 92: 292-298.
- Anderson, O.P., Cour, A., Findeisen, M., Hennig, L., Simonsen, O., Taylor, L.F. And Toftlund, H., 1997. Zinc(II) N₂S₂ schiff base complexes incorporating pyrazole: Syntheses, characterization, tautomeric equilibria and racemization kinetics. *Journal of Chemical Society Dalton Trans*, 111-120.
- Antonov, L. And Stoyanov, S., 1995. Azo-quinonehydrazone tautomerism in 2- phenylazo-1-naphthol. *Dyes and Pigments*, 5:83.
- Arcoria, M.R., Giorgi, D. And Fatuzzo, F., 1993. Dyeing properties of basic azo-1 dyes from 2-aminothiazole. *Dyes Pigments*, 21: 67-74.
- Ashmawy, F.M., Issa, R.M., Amer, S.A., Mcauliffe, C.A., Parsih, R.V., 1986. Synthesis and Characterisation of some Cobalt (II) Complexes of Schiff base Ligands and Their Reaction with Molecular Oxygen. Effect of Chelate ring size. *Journal of Chemical Society Dalton Trans.*, 421-426.
- Aydınlı Esen, A.A., 2006. Bazı Schiff Bazlarının Antimikrobiyal Aktiviteleri. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Badwaik, V.B., Deshmukh, R.D. And Aswar, A.S., 2009. Transition metal complexes of a Schiff base: synthesis, characterization, and antibacterial studies. *J. Coord. Chem.*, 62 : 2037-2047.
- Banerjee, S., Ray, A., Sen, S., Mitra, S., Hughes, D. L., Butcher, R. J., Batten, S. R., Turner, D.R., 2008. Pseudohalide-induced structural variations in hydrazone-based metal complexes: Syntheses, electrochemical studies and structural aspects. *Inorg. Chim. Act.*, 361 : 2692–2700.

- Banerjee, S., Sen, S., Basak, S., Mitra, S., Hughes, D. L., Desplanches, C., 2008. Two new pseudohalide-bridged Cu(II) complex with a hydrazone ligand: Syntheses, crystal structures and magnetic studies. *Inorg. Chim. Act.*, 361 :2707–2714.
- Baplı, İ., 1997. 2- Hidroksi-1- Naftaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması. Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı. Kırıkkale.
- Black, D. S. C. And Hartshorn, A. J., 1972-1973. *Coord. Chem. Rev.*, 9:219- 274.
- Bekaroğlu, Ö., 1972. Koordinasyon Kimyası, Kurtuluş Matbaası İstanbul.
- Bello, K.A., 1995. Long wavelength absorbing azo dyes derived from 2-amino-4- chloro-5-formylthiazole as diazo component. *Dyes Pigments*, 27 : 45-4.
- Besci, A., 2007. Pirol Türevli Triazol Schiff bazlarının Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Beynek, N., 2005. Azot- Oksijen Donörlü Spiro Marko Çift Halkalı Ligantların Bazı Metal Komplekslerinin Templat Sentezi. *Trakya Univ J Sci*. 6(1): 93-96.
- Birbiçer, N., 1998. Suda Çözünebilir Boyarmaddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyarmadde Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana, 13.5-J. P.
- Blout, E.R. Eager , V. W And Gofstein, R. M., 1946. Synthesis of Acetophenone Azine . *J. Am. Chem. Soc.*, 68:1983.
- Breusch, F.L., Ulusoy, E., 1987. Genel ve Anorganik Kimya -İstanbul, s: 294-298.
- Brown, W.H., 1995. *Organic Chemistry*. Saunders College Publishing, 2000: 674-675.
- Calvin, M., Bailes, R.H And Wilmarth, W.K., 1946. The Oxygen carrying Synthetic Chaelate Compounds. *Journal American Chemical Society*, 68: 2254-2268.
- Chohan, Z.H And Pervez, H., 1993. Studies on biologically active complex of nickel(II), copper(II) and zinc(II) with tidentate NNO, NNS and NNN donor pyrazine derived ligands. *Synth. React. Inorg.Met.-Org. Chem.*, 23(7):1061-1071.
- Costmagna, J., Vargas, J., Latorre, A., and Mena, G. 1992. Coordination compounds of copper, nickel and iron with Schiff bases derived from hydroxynaphthaldehydes and salicylaldehydes. *Coordination Chemistry Rewiews*. 119: 67-88.
- Cotrell, T. L. 1959, “the Strength of Chemical Bonds” 2 nd.Ed. London, Butter Worths.

- Cotton And Wilkinson 1988, Advanced Anorganic Chemistry, Vol 1, s: 265-303, 597-610, 724-774.
- Data, S., Banerjee, P., Banerjee, R.D., Sarkar, G.M., Saha, S.K., Dey, K., Maiti, R.K., Sen, S.K. And Bhar J.K., 1982. Antimicrobial, insect sterilizing and ovicidal activity of some oxo-vanadium(IV) and oxo-vanadium(V) complexes. Agents Actions., 12(4): 543-51.
- David, L., Rusub, M., Cozara, O., Rusuc, D., Todicaa, M., Balana, C., 1999. Spectroscopic and magnetic investigations of some transition metal complexes with N-4-methoxyphenyl-N-4-chlorobenzoyl hydrazide as ligand. Journal of Molecular Structure 482–483 , 149–152.
- Dawson, J.F., 1978. Developments in Disperse Dyes. Rev. Prog. Coloration. 9: 25-35.
- Dawson, J.F. 1984. Fifty Years of Disperse Dyes (1934-1984). Rev. Prog. Coloration.14; 90-97.
- Deligönül, N., 2006. Schiff Bazı Esaslı Polimerik Metal komplekslerinin Sentezi,Karakterizasyonu, Katalitik, Antimikrobyal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı. Kahramanmaraş.
- Demir, İ., 2006. Yeni Azometin Bileşiklerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı . Niğde.
- Diener, H. And Zollinger, H., 1986. “Mechanism of azo coupling reaction part 34.Reactivity of five-membered ring heteroaromatic diazonium ions.”, Canadian J.Chem., 64, 1102-1107.
- Diener, H. And Güleç, B., 1989.“Diasotion mehanism of heterparomaticamine diazotisation of 2-aminothiazole as an equilibrium. Helv. Chim. Acta., 72, 800-805.
- Divband, B., Abbasi, A. R., Nejati , K., 2006. Liquid crystalline properties of copper(II) complexes derived from azo-containing salicylaldimine ligands. Polyhedron 25 :1915–1920.
- Donnelly, T. H., 1996. The origins of use of antioksidants in foods. J. Of Chem. Education, 73, 2, 158-162.

- Dudek , G.O And Dudek, E.P., 1964. Spectroscopic Studies o keto-Enol Equilibria. VII. Nitrogen-15 Substituted Schiff bases, Journal of the American Chemical Society.,(86) 4283-4287.
- Dudek, G.O And Dudek, E.P., 1966. Spectroscopic Studies of keto-Enol Equilibria IX.Nitrogen-15 Substituted Anilides, Journal of the American chemical society,88(11) , 2407-2411.
- Dudek,.G.O And Dudek,E.P.1971. Spectroscopic studies of keto-enol equilibra. Part XIII.¹⁵Nsubstitued imines, Journal of Chemical Society(B), 1356-1360.
- El-Behery, M., El-Twigry, H., 2007. Synthesis, Magnetic, Spectral and Antimicrobial Studies of Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III) and UO₂ (II) Complexes of a New Schiff Base Hydrazone Derived from 7-chloro-4- hydrazinoquinoline,Spectrachimica Acta, 66: 28-36.
- Erdener, D., Yıldız, M., Aydın, F., Dülger, B. 2007. 21. Ulusal Kimya Kongresi İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Ertan, N. And Eydurhan, F., 1995, The synthesis of some hetarylazopyridon dyes and solvent effects on their obsorption spectra. Dyes Pigments, 27 (4), 313-320).
- Fleming, I. And Harley-Mason, J., 1961. J. Chme. Soc., 5560.
- Floriana, C., Calderazzo, F.1969. Oxygen Adducts of Schiff base Complexes of Cobalt Prepared in solution. Journal Chemical Society, (A), 946-953.
- Forlani. L., De Maria, P. And Fini, A., 1980. Elecctrical effects in substituted thiazoles. PKa values of some 5-substituted-2-aminothiazoles and 5-sustituted-2-n,Ndimethylaminothiazole. J.Chem.Soc.Perkin Trans II., 1156-1158.
- Freedman, H.H., 1961. Journal of the American Chemical Society, (83),2900-2905
- Freemann, H.S., Williard, C.S. And Hsu, W.N., 1986. Purification procedures for synthetic dyes. Dyes Pigments, 7:397.
- Freeman H. S., 1993. Synthetic Dyes Based on Toxicological Considerations. National Textile Center Annual Report, 30: 167-176.
- Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L And Minkin, V.I., 1993. Ligand enviroment and the structure of Schiff base adducts and tetracoordinated metal chelates. Coordination Chemistry Reviews,126: 1-69.

- Gavranic, M., Kaitner, B. And Mestrovic, E., 1996. N- H $\cdot$ O hydrogen bonding, quinoid effect, and partial π -electron delocalization in N-aryl schiff bases of 2-hydroxy-1-naphtaldehyde: the crystal structures of planer N-(α -naphtyl) and N-(β - naphtyl)-2-oxy-1-naphtaldimine. *Journal of Chemical* , 26: No.1.
- Genç, F., 2006. 2-[(Bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-ylmetilen)-amino] fenol Schiff Bazının Bazı Geçiş Metallerle Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Yapısı ve Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Edirne.
- Ghosh, T., Roy, A., Bhattacharya, S., And Banerjee, S., 2005. A family of mixed-ligand oxovanadium(V) complexes incorporating tridentate ONO donor hydrazone ligands derived from acetylhydrazide and 2-hydroxybenzaldehyde/ 2 hydroxyacetophenone. *Transition Metal Chemistry*, 30:419–425 .
- Grewe, R., Hamann, Jacobsen, R. G., Nolte, E. And Riecke, K., 1953. *Ann. Chem.*, 581:85.
- Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Atakol, O., Köseoğlu, F., 1991. Potentiometric investigations of intramoleküler nine and ten-membered ring hydrogen bonds observed in schiff bases, *Analytica Chimica Acta*, 249:427-431.
- Güp, R., Kırkan, B., 2005. Synthesis and spectroscopic studies of copper (II) and nickel (II) complexes containing hydrazone ligands and heterocyclic coligand, *Spectrochimica Acta*, 62:1188-1195.
- Güp, R., Giziroğlu, E., 2006. Metal Complexes and Solvent Extraction Properties of İsonitrosoacetophenone 2-aminobenzoylhydrazone, *Spectrochimica Acta*, 65: 719-726.
- Hatt, H.H., 1943. *Org. Synth., Coll. Vol* 2:395.
- Haselbach, E. 1970 .“ Elektronenstruktur und physilisch- chemische eigenschaften von azo-verbindungen , teil XV über die struktur der protonierten zaobrücke in azobenzolderivaten” *Helv.Chim.Acta*, 53:1526-1543.
- Ho, Y.W. And Wang, I.J., 1995. Heterocyclic monoazo dyes derived from 3-cyano-2(1H)-pyridinethiones. Part 1: 3-(aryl or hetaryl) azo-thieno [2,3-b] pyridine derivatives. *Dyes and Pigments*, 29 (2):117-129.

- Hodgson, H.H. And Walker, J., 1935. The tetrazosation aryl diamines with special reference to o-phenyldiamine. *J.Chem.Soc.*, 530.
- Hökelek, T., Gündüz, N., Hayvalı, Z., 1995. Schiff bases and their complexes with metal ions. I. 2-Hydroxy-N-n-propyl-1-naphthaldimine (1) and Bis (2-hydroxy-O-N-n-propyl-1-naphthaldiminato-nN) nickel (II)(2). *Acta Cryst., C* (51), 880-884.
- Hughes, E.D., Ingold, C.K. And Ridd, J.H. 1958. Nitroson, diazotisation and deamination. Part I. Principle, background and method for the kinetic study of diazotisation. *J.Chem.Soc.*, 58.
- İspir, E., Kurtoğlu, M. and Purtaş, F., 2005. Synthesis and antimicrobial activity of new Schiff bases having the -SiOR group (R = CH₃ or CH₂CH₃), and their transition metal complexes. *Transition Metal Chemistry*, 30:1042-1047.
- İspir, E. And Serin, S., 2008. New Immobilized Schiff Bases Synthesis, complexation, characterization and thermal behaviors. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol., 94 1: 281-288.
- Isse, A. A., Gennero, A Vianello, E., 1997. Electrochemical Reduction of Schiff Base Ligands H₂ Solen and H₂ Solophen. *Electrochimica Acta*, 42; 5 -2071.
- Jianhua, W., Wen, L. And Yuanliang, W., 2003. The new Progress in the studies on antibacterial properties of Schiff bases and its metal complexes. *Taylor & Francis*, 178(12): 2563-2579.
- Kaitner, B. And Pavlonic, G., 1996. A Reinvestigation of the quinoidal effect in N-n-Propyl-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine, *Acta Cryst., Sec.C*, (52), 2573-2575.
- Kalatzis, E. And Mastrokalos, C., 1974. Reaction of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part III. Kinetic of diazotisation of 2-aminopyridine. *J.Chem.Soc.Perkin Trans II*, 498-502.
- Karaşahin, L., 2007. Na₂CO₃ (sodyum karbonat) 'ın Kristal Yapısının X -ışınları Toz Kırınım Yöntemi ile Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Fizik Anabilim Dalı. Kayseri.
- Kelemen, J., Moss, S. And Glitsch, S., 1984. Azo-hydrazone tautomerism in azo dyes. IV. Colour and tautomeric structure of aborbed 1- phenyazo -2-naphthylamine and 1-phenylazo-2-naphthol dyes. *Dyes and Pigments*. 5:83.
- Keskin, H., 1975, Gıda Kimyası, İstanbul Üniv. Yayınları, 3. Baskı, İstanbul, 1046s .

- Khanmohammadi, H., Darvishpour, M., 2009. New azo ligands containing azomethine groups in the pyridazine-based chain: Synthesis and characterization. *Dyes and Pigments*, 81 : 167–173.
- Kim, C. And Yoong-He, L., 1992. Synthesis and evaluation of uracil-6 carboxaldehyde Schiff bases as potential antitumor agents, *Korean J. of Med. Chem.*, 2(1).
- Knoch, R., Wilk, A., Wannowius, K.J., Reinen, D. And Elias, H., 1990. Spectroscopic and kinetic investigation of Bis (N-alkylsalicylaldiminato) copper (II) complex: A Study on The existence of Planar= Tetrahedral configuration equilibrium, *Inorganic Chemistry*, 29: 3799-3805.
- Koçyiğit-Kaymakçioğlu, B., Oruç, E., Unsalan, S., Kandemirli, F., Shvets, N., Rollas, Sevim., Anatholy, D., 2006. Synthesis and characterization of novel hydrazide–hydrazones and the study of their structure–antituberculosis activity. *European Journal of Medicinal Chem*, 41 :1253–1261.
- Küçükgülzel, S.G., Mazi, A., Sahin, F., Öztürk, S., Stables, J., 2003. Synthesis and biological activities of diflunisal hydrazide-hydrazones. *Eur. J. Med. Chem.* 38 :1005- 1013.
- Köksal, H., 1996, Geçiş metallerinin naftilsalisilaldiminlerle kompleks bileşiklerinin sentezi, yapı ve spektral özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. K.S.Ü., Fen Bil. Enst., K.Maraş, 86 s.
- Köksal, H., 1999. Yeni İmin-Oksim Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. Doktora Tezi. F.Ü. Elazığ, 105s.
- Kuriakose, M., Suresh, E., 2007. Synthesis, Spectroscopic Studies and Crystal Structures of Two New Vanadium Complexes of 2-benzoylpyridine Containing Hydrazone Ligands, *Polyhedron*, In Press.
- Kuduk, J. And Trynda, L., 1994. Impact of K₂PtCl₆ on the structure of human serum albumin and its binding ability of heme and bilirubin. *J. of Inorg. Biochem*, 53, (4): 249-260.
- Lee, C.D., 1991. *Concise Inorganic Chemistry*, s:783-789.
- Lestina, C.J. And Regan, T.H., 1969 . The determination of the azohydrazone tautomerism of some 2-pyrazolin-5-on dyes by means of nuclear magnetic resonance spectroscopy an ¹⁵N-labelled compound *J.Org.Chem.*, 34(6):1685-1686.

- Lycka, A. And Murstroph, H., 1989. ^{15}N - and ^{13}C -NMR study azo hydrazone tautomerism of 3-methyl-1-phenylpyrazole-4,5-dione 4-phenylhydrazone in DMSO and pyridine.”, J.Pract. Chemie, 331(1):11-14.
- Mamolo, M. G., Falagiani, V., Zampieri, D., Vio, Luciano., Banfi, E., Scialino, G., Farmaco, IL. 2003. Synthesis and antimycobacterial activity of (3,4-diaryl-3H-thiazol-2-ylidene)-hydrazide derivatives. 58: 631- 637.
- Meffin, P. J., Williams, R. L., Blaschke, R. F. And Rowland, M., 1977, J. Pharm. Sci, 66: 135.
- Metzler, D.E. And Snell,E.E., 1952. J.Am.Chem.Soc. 74:979.
- Milway, Victoria A., Zhao, Liang., Abedin, T.S.M., Laurence K. Thompson., XU, Zhiqiang. 2003. Trinuclear complexes of a series of ‘tritopic’ hydrazide ligands structural and magnetic properties. Polyhedron 22 :1271- 1279.
- Moffet, R. B., And Hoehn, W. M. J ., 1947. Am. Chem Soc., 69: 1792.
- Mutterties, E.L., Rhodin, T.N., Band, E., Brucker, G.F. And Pretzar, W.R., 1979. Chem Rev., 79-91.
- Naik, D.N. And Desai, K.R., 1990. Heterocyclic monoazo dyes derived from 4-oxoquinazoline. Dyes and Pigments, 14: 1-7.
- Nejati, K., Rezvani, Z., Massoumi , B., 2007. Dyes Pigments., 75: 653-657.
- Nejati , K., Rezvani, Z., Seyedahmadian, M., 2009 . The synthesis, characterization, thermal and optical properties of copper, nickel, and vanadyl complexes derived from azo dyes. Dyes Pigments, 83: (304–311).
- Nikolov, P., Fratev, P. And Stayonov, S., 1981. Flourescence and absorption spectra of phenylazopyrazolenes dyes. Z.Naturforsch., 36 A:191-196.
- Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Özkanca, R., Aykan , F. Z., Lonecke, P., 2007. Some polyhydroxy azo–azomethine derivatives of salicylaldehyde: Synthesis, characterization, spectroscopic, molecular structure and antimicrobial activity studies. Journal of Molecular Structure. 840 :71–89.
- Oskay, E., 1975. Organik Kimya. Hacettepe Üniv. Yayınları, Ankara. 420s .
- Oskay, E., 1990. Organik Kimya, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-42: 243, Ankara.

- Patai, S. 1975. The Chemistry of The Hydrazo, Azo and Azoxy Groups. Part I and II, John Wiley & Sons, London.
- Patel, V. K., Vasanthwala, A. M. And Jejurkar, C. R., 1989. Synthesis of mixed Schiff base complexes of Cu (II) and Ni (II) and their spectral, magnetic and antifungal studies. Indian Journal of Chemistry, 28A: 719-721.
- Pesavento, M., Soldi, T. 1983., Analyst. 108:1128-1134.
- Petrucchi, R.H., Harwood, W.S., 1995. Genel Kimya, s: 792-893.
- Peters, A.T., Tsatsaroni, E. And Xisai, M., 1992. Hetarylazo disperse dyes derived from 5,6-dichloro- and 6,7-dichloro-2-aminobenzothiazoles. Dyes Pigments, 20:41-45.
- Peters, A.T., Yang, S.S. And Chisowa, E. 1995. Monoazodisperse dyes derived from nitro-2-aminobenzothiazoles. Dyes and pigments, 28(3): 151-164.
- Pfeiffer, P., Hesse, T., Pfitzner, H., Schödl, W. And Thiele, H., 1937. Inere Komplexalze der Adimin- und Azoreihe. 149 : 217-296.
- Pouralimardan, O., Janiak, C., 2006. Hydrazone Schiff Base –Manganese (II) Complexes : Synthesis, Crystal Structure and Catalytic Reactivity, Inorganica Chimica Acta 360 (2007): 1599–1608.
- Pramod, K., Deo, N., 2006. Spectral Studies on Cobalt (II), Nickel(II) and Copper (II) Complexes of Naphthaldehyde Substituted Aryldiazones, Spectrochimica Acta, 64: 853-858.
- Pratt, E. F. And Kamiet, M. J. 1961. Reaction Rates by Distillation. IX. The Condensation of Anilines with Benzaldehydes. J. of Org. Chem., 26: 4026.
- Rao, N.S. And Reddy, M.G., 1990. Studies on the synthesis, characterisation and antimicrobial activity of new Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of Schiff base derived from ninhydrin and glycine. Biol. Met., 3(1):19-23.
- Reddeilen, G., 1910. Die Katalytische Wirkungsweise des Zinchlorids bei der Kondensation Aromatischer Ketone mit Aminen. Chem. Ber., 43: 2476.
- Rezvani, Z., Ghanea, M.A., Nejati, K., Baghaei, S. A., 2009. Syntheses and mesomorphic properties of new oxygen-bridged dicopper complex homologous derived from azo-containing salicylaldehyde Schiff base ligands. Polyhedron 28 : 2913–2918.
- Rezvani, Z., Divband, B., Abbasi, A.R., Nejati, K., 2006. Liquid crystalline properties of copper(II) complexes derived from azo-containing salicylaldehyde ligands. Polyhedron, 25 :1915–1920.

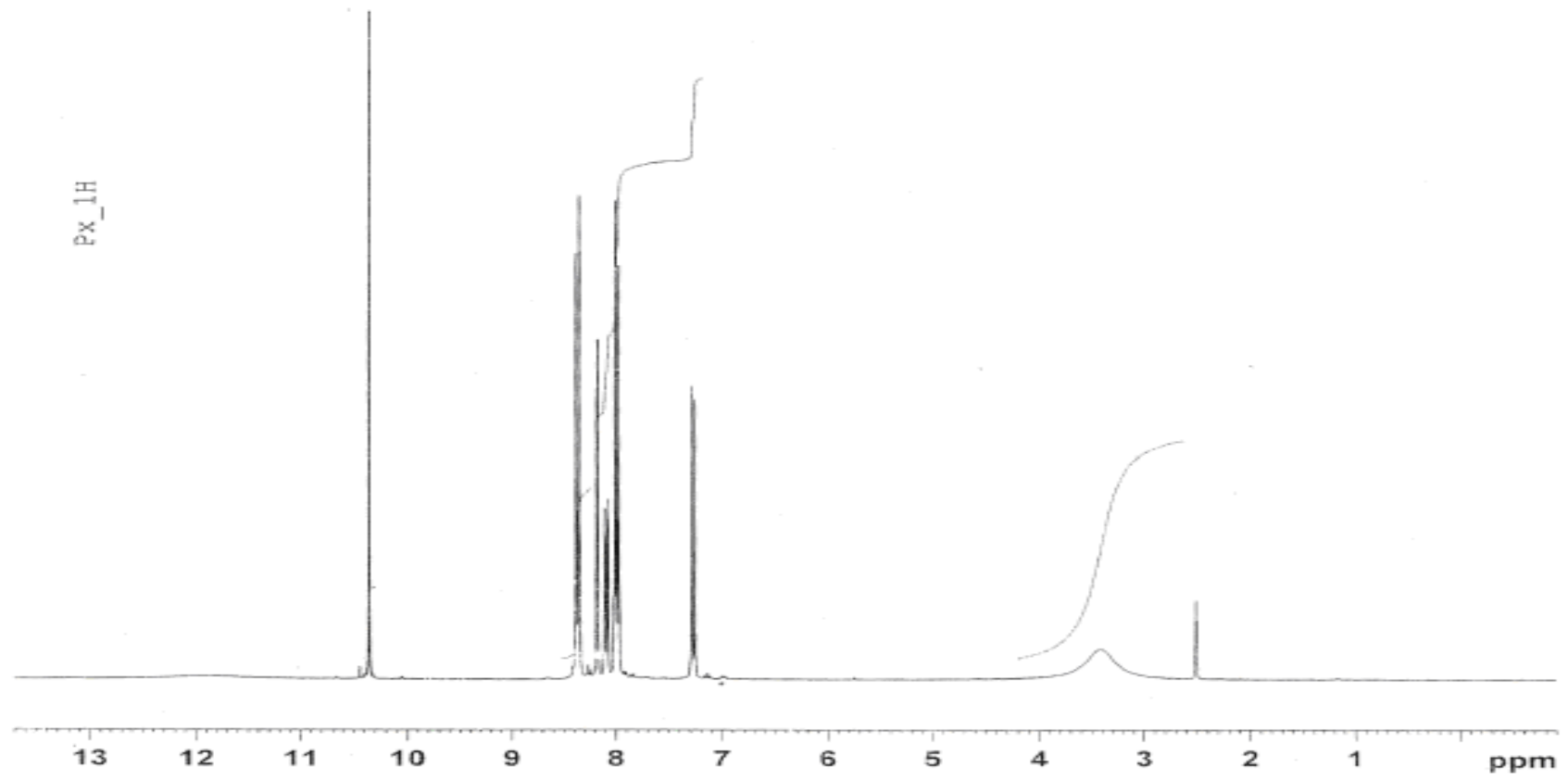
- Salem, H. M., Sayed, L., Haase, W., 2005. Metal Complexes Derived from Hydrazoneoxime Ligands: II. Synthesis, Electrospray Mass Spectra and Magnetochemical Studies of some Copper(II) Complexes Derived from p-1343.
- Salman, S.R., Shawkat, S.H And Al-Obadi G.M.1990 .Tautomerism ino-hydroxy schiff bases:Effect of alkyl group. Canadian Journal of Spectroscopy, (35), 2: 25-27.
- Schiff, H. 1869. Annalen der Chemie., 150: 193-200.
- Schiff H. 1864. Ann Chem., 131:118.
- Sreeja, P.B., Sreekanth, A., Nayar, C. R., Prathapachandra Kurup, M.R., Usman, A., Razak, I.A., Chantrapromma, S., Fun, H.K., 2003. Synthesis, spectral studies and structureof 2-hydroxyacetophenone nicotinic acid hydrazone. J. Mol. Struct., 645 : 221–226.
- Schwander, H.R., 1982. Heterocyclic azo coupling components. Dyes and Pigments, 3:133-160.
- Scovill, J. P., Klayman, D.L., Franchino, F., 1982, J. Med. Chem., 25:1261.
- Serin S., Gök Y., 1988. Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanabilirliğinin İncelenmesi.T. Kimya D.C. 12(3): 325- 331.
- Sharma, P. K. And Dubey, S. N., 2002. Synthesis and structural studis of iron (II) complexes with N-salicylidene-and N-(2-hydroxy-1-naphthylidene) amino acids. Ind. J.Chem., 33A:1113-1115.
- Shriver, D.F., Atkins P.W. 1999. s: 248, 264.
- Sumita, N. R., Mishra, D.D., 1997.Polyhedron, 16: 1825-1829.
- Şener M.K., 1999. Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçiş Metal Şelat Komlekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. K.S.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi. Kahramanmaraş.
- Taylor, M. E. And Fletcher , T. J., 1961. Derivatives of Fluorene XIII. Formation of 9-Arilimino Compounds in Presence of Boron Trifluoride. J. Of Org. Chem, 26: 940.
- Tharmaraj, P., Kodimunthiri, D., Sheela , C.D., And Shanmuga Priya, C.S.2009. J. Coord. Chem., 622220-2228.
- Toraman, B., 2009. Yeni Fenolik Aldoksim ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. K.S.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi. Kahramanmaraş.

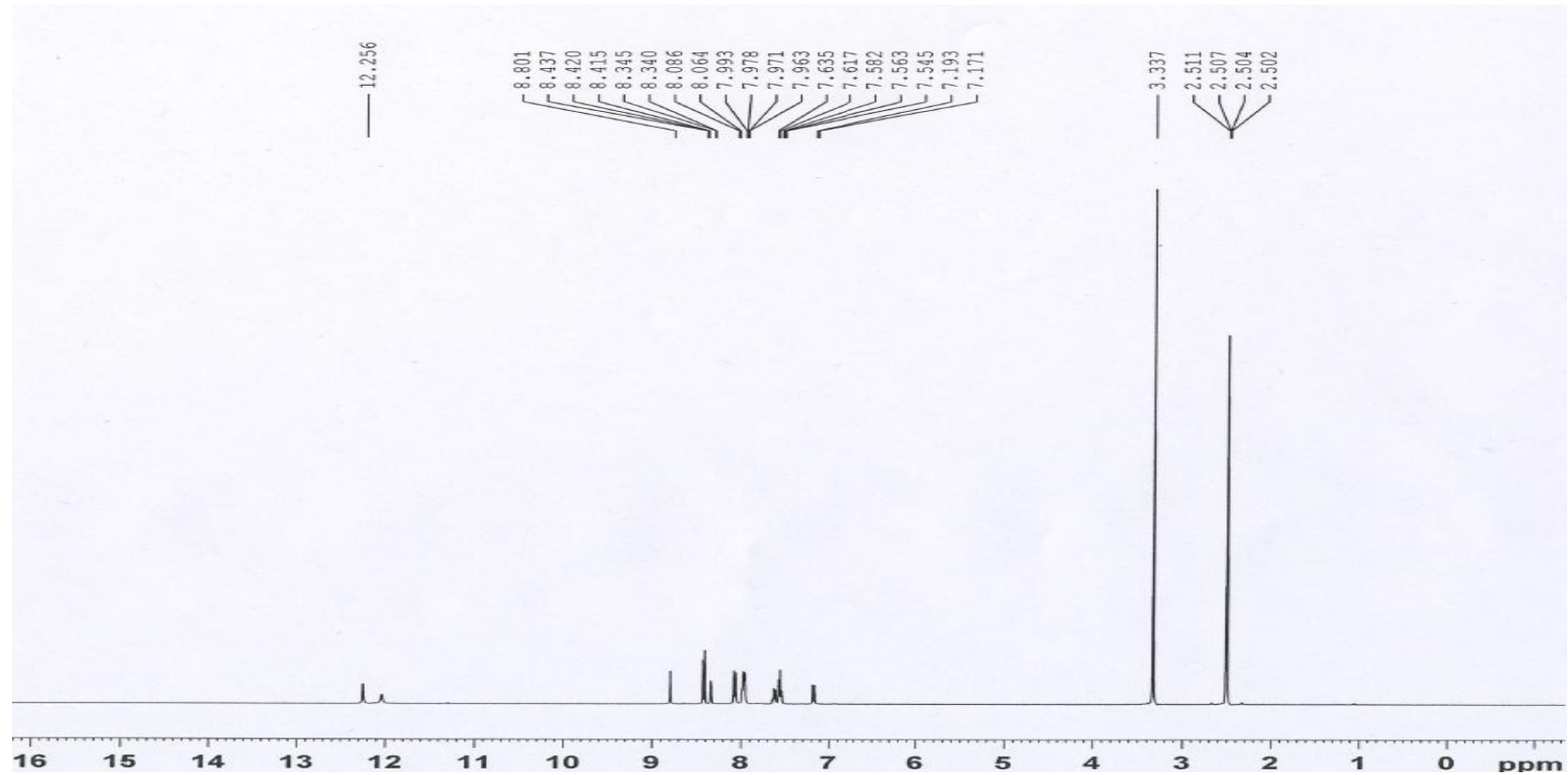
- Towns, A.D., 1999. Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components. *Dyes and Pigments*, 42:3-28.
- Tümer, M., Köksal, H. And Serin, S. 1996. Synthesis, characterization and thermal studies of mononuclear and binuclear complexes of copper(II) with Schiff bases derived from 1-phenyl-2,3-dimethyl- 4-Amino-5-pyrazolone, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 26: 1589-1598.
- Tunçel, M., 2001. Naftilamin türevi schiff bazlarının sentezi, metal kompleksleri, ve boyarmadde özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana.
- Uluçam , G., 2005. Yeni Schiff Bazı Ligantlarının ve Çeşitli Metal Komplekslerinin Sentezleri. Doktora Tezi. Trakya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü. Edirne.
- Üzdürmez, A.F., 2006. 3,8-diaminobenzo[c]sinnolinin Diazonyum Bileşiklerinin Fenolik Bileşiklerle Kenetlenme Reaksiyonları. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- Xia, Y., Fan, C. D., Zhao, B. X., Zhao, J., Shin, D. S., Miao , J. Y., 2008. *Eur. J. Med. Chem.*, 43 : 2347-2353.
- Wang ,H., Zhang , D., Chen ,Y., Hai Ni, Z., Tian, L., Jiang , J., 2009. Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of new tetranuclear Cu(II) complexes of bis-bidentate Schiff-base ligands. *Inorganica Chimica Acta .*, 362 :4972–4976.
- West, D. X. And Pannel, K., 1989. *Trans. Metal Chem.*, 14: 457.
- Witkop, B. And Beiler, T. W., 1954. Studies on schiff Bases in Connection With The Mechanism of Transamination. *J. Of The. Am.Chem. Soc.*, 76: 5589.
- Yashuda, H. And Midorikawa, H., 1966. “The structure of 2-pyrazolin-5-one.” *J.Org.Chem.*, 31:1722-1725.
- Yılmaz, İ., 2003. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of the Schiff bases derived from 2,4-disubstituted thiazoles and 3-methoxysalicylaldehyde, and their cobalt(II), copper(II), nickel(II) and zinc(II) complexes. *Transition Metal Chemistry*, 28(4): 399 – 404.
- Yüzüak, N., 2005. Bazı polimerik-Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Enstitüsü. Ankara.

- Zenhaeusern, A. And Zollinger, H., 1962. Assoziation bei azoverbindungen II, Einfluss der assoziation auf das tautomere gleichgewicht von 4-Dimethylaminoazobenzol-derivaten. *Helv. Chim.Acta*, 45: 1890.
- Zishen, W., Zigi, G. And Zhenhuan, Y., 1990. Synthesis, characterization and anticancer activity of L-alanine Schiff base complexes of copper(II), zinc(II), nickel(II) and cobalt(II), *Synth.React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 20(3): 335-344.
- Zollinger, H., 1955. Abhängigkeit des kinetischen isotopeffektes der azokupplung von basenkonzentration und diazokomponente. *Hel.Chim. Acta.*, 38:1623.
- Zollinger, H.1991., *Colour Chemistry*, 2nd Ed. VCH, Weinheim, New York.

Ek Çizelge I. Sentezlenen Maddelerin Fiziksel Özellikleri

<u>No</u>	<u>Bileşik</u>	<u>Molekül formülü</u>	<u>Formül ağırlığı (g/mol)</u>	<u>Renk</u>	<u>E.N. (°C)</u>
1	px	C ₁₃ H ₉ O ₄ N ₃	271.16	Turuncu	182-183
2	SBL	C ₂₀ H ₁₇ N ₅ O ₅	407.379	Sarı	291-292
3	[Co(SBL) ₂].4H ₂ O	C ₄₀ H ₃₆ N ₁₀ CoO ₁₂	907.706	Kırmızı -kahve	>300
4	[Ni(SBL) ₂].H ₂ O	C ₄₀ H ₃₀ N ₁₀ NiO ₉	853.421	Kırmızı -kahve	>300
5	[Cu(SBL) ₂].4H ₂ O	C ₄₀ H ₃₆ CuN ₁₀ O ₁₂	912.319	Kahverengi	>300
6	[Zn(SBL) ₂].H ₂ O	C ₄₀ H ₃₀ N ₁₀ ZnO ₉	860.136	Kiremit kırmızısı	>300
7	[Cd(SBL) ₂].H ₂ O	C ₄₀ H ₃₀ N ₁₀ CdO ₉	907.138	Kırmızı	>300

Ek Çizelge II. px Aldehidinin ^1H -NMR'ı

Ek Çizelge III. SBL Ligandının ^1H -NMR Spektrumu

Ek Çizelge IV. Sentezlenen Bileşiklerin IR Değerleri (KBr, cm⁻¹)

No	Bileşik	√ (O-H)	√Ar(C-H)	√ (C=O) /(C=N)	√ (N=N)	√ (C-O)	√ (N-O)	√ (M-O)	√ (M-N)
1	px	3104	2903	1657 / -	1478	1284	1103	-	-
2	SBL	3400	3105	1650/1510	1489	1185	1070	-	-
3	[Co(SBL) ₂].4H ₂ O (1)	3420	3100	1610/1518	1485	1210	1090	625	515
4	[Ni(SBL) ₂]. H ₂ O (2)	3415	3115	1612/1520	1475	1215	1092	690	518
5	[Cu(SBL) ₂].4H ₂ O (3)	3425	3080	1615/1517	1480	1200	1095	730	523
6	[Zn(SBL) ₂]. H ₂ O (4)	3420	3085	1618/1522	1485	1195	1090	615	520
7	[Cd(SBL) ₂]. H ₂ O (5)	3420	3100	1610/1533	1480	1185	1095	625	565

Ek Çizelge V. Sentezlenen Maddelerin Elementel Analiz Sonuçları

No	Bileşik	Bulunan Değerler (%)			Hesaplanan Değerler (%)		
		<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
1	px	54.30	3.50	18.56	54.56	3.50	19.58
2	ŞBL	58.37	4.075	16.69	58.97	4.21	17.19
3	[Co(ŞBL) ₂].4H ₂ O (1)	53.13	3.456	15.48	52.93	4.00	15.43
4	[Ni(ŞBL) ₂].H ₂ O (2)	56.18	3.335	16.07	56.29	3.54	16.87
5	[Cu(ŞBL) ₂].4H ₂ O (3)	52.43	3.324	15.04	52.66	3.36	15.35
6	[Zn(ŞBL) ₂]. H ₂ O (4)	55.85	3.335	16.04	55.85	3.52	16.74
7	[Cd(ŞBL) ₂].H ₂ O (5)	52.85	3.157	15.44	52.96	3.33	15.44

Ek Çizelge VI. Sentezlenen Maddelerin UV-Vis Spektrum Değerleri

Bileşikler	Dalga Boyu($\lambda_{\max}$)	Geçişler
SBL	249	$\pi \rightarrow \pi^*$
	251	$\pi \rightarrow \pi^*$
	296	$\pi \rightarrow \pi^*$
	338	$n \rightarrow \pi^*$
	462	$n \rightarrow \pi^*$
	471	$n \rightarrow \pi^*$
	476	$n \rightarrow \pi^*$
[Co(SBL) ₂].4H ₂ O (1)	249	$\pi \rightarrow \pi^*$
	296	$\pi \rightarrow \pi^*$
	473	$n \rightarrow \pi^*$
	479	$n \rightarrow \pi^*$
	572	$d \rightarrow d$
	577	$d \rightarrow d$
	591	$d \rightarrow d$
[Ni(SBL) ₂]. H ₂ O (2)	251	$\pi \rightarrow \pi^*$
	339	$\pi \rightarrow \pi^*$
	344	$n \rightarrow \pi^*$
	498	$n \rightarrow \pi^*$
	577	$d \rightarrow d$
	579	$d \rightarrow d$
[Cu(SBL) ₂].4H ₂ O (3)	249	$\pi \rightarrow \pi^*$
	251	$\pi \rightarrow \pi^*$
	527	$d \rightarrow d$
	570	$d \rightarrow d$
[Zn(SBL) ₂].H ₂ O (4)	249	$\pi \rightarrow \pi^*$
	531	$n \rightarrow \pi^*$
	574	$n \rightarrow \pi^*$
[Cd(SBL) ₂].H ₂ O (5)	249	$\pi \rightarrow \pi^*$
	296	$\pi \rightarrow \pi^*$
	312	$n \rightarrow \pi^*$
	415	$n \rightarrow \pi^*$
	530	$n \rightarrow \pi^*$

Ek Çizelge VII. Sentezlenen Maddelerin Genotoksik Değerleri

*: P<0,05; **: P<0,01; ***: P<0,001

NPD: 4-nitro-o-phenylenediamine, 2AF: 2-Aminoflourene, SA: Sodium azid

Test substances	Concentrat. mg/plate	TA98		TA100	
		– S9	+ S9	– S9	+ S9
Spontaneous control	-	11.67±2.51	12.50±1.93	106.7±12.9	103.00±9.57
NPD	200µg/ml	3025±172			
2-AF	20µg/ml		3510±247		743.2±38.2
SA	1 µg/ml			651.8±48.5	
SBL	0.80	31.00±2.84***	22.73±1.65***	95.5±11.6	123.8±14.7
	0.40	31.67±4.23**	26.17±4.74*	86.33±4.07*	121.5±10.02
	0.20	31.67±4.23**	24.33±3.62*	92.17±7.23	104.79±4.67
	0.10	23.33±3.03*	14.69±3.02	79.17±4.56**	99.3±9.4
	0.05	25.67±2.29**	15.67±3.51	51.83±7.90***	61.52±4.90***
[Cu(SBL) ₂].4H ₂ O	0.80	227.2±43.6***	63.6±10.3**	421.2±83.5***	273.9±52.9**
	0.40	190.5±41.8***	71.68±8.07***	322.5±61.2***	211.4±48.3*
	0.20	141.2±18.0***	64.0±11.9**	231.8±57.9*	123.8±17.5
	0.10	118.83±6.04***	56.00±6.67***	237.3±37.3**	103.50±9.36
	0.05	129.3±21.1***	41.67±6.59*	133.7±16.0	84.79±7.45
[Ni(SBL) ₂].H ₂ O	0.80	34.67±2.29***	32.67±4.27***	168.0±12.5**	120.09±8.73
	0.40	32.50±6.41***	28.17±3.42***	144.7±16.0	102.32±8.19
	0.20	28.00±3.62***	25.00±2.83***	108.3±24.9	94.3±11.20
	0.10	24.33±1.20***	23.87±1.67***	98.8±16.9	96.5±13.4
	0.05	20.50±2.57*	20.00±3.09	89.17±4.68*	79.2±15.7
[Co(SBL) ₂].4H ₂ O	0.80	26.50±2.47**	171.0±16.7***	28.83±3.05**	475.2±96.0**
	0.40	29.67±2.58***	143.5±13.4***	31.33±4.12**	490.5±92.6***
	0.20	27.67±2.87**	132.2±18.7**	28.17±2.90**	249.0±32.6**
	0.10	22.67±2.16**	84.0±12.9**	23.00±2.07**	199.6±22.7*
	0.05	20.50±2.88*	64.84±5.42***	17.83±1.99*	132.5±13.9
[Zn(SBL) ₂].H ₂ O	0.80	27.33±3.19**	14.57±2.54	129.00±4.14**	51.93±4.90***
	0.40	30.17±1.85***	14.16±1.92	134.00±7.82*	49.17±7.05***
	0.20	21.50±1.84**	13.34±3.35	117.8±11.9	33.81±4.80***
	0.10	15.83±3.35	8.19±1.32*	108.33±9.08	27.50±2.78***
	0.05	14.50±1.61	6.57±3.29*	78.83±6.18**	39.2±16.4**
[Cd(SBL) ₂].H ₂ O	0.80	36.33±1.78***	36.83±2.33***	121.17±6.32	106.00±7.35
	0.40	28.33±5.17*	31.67±4.60**	90.33±3.99**	95.17±7.11
	0.20	15.33±1.23*	21.33±2.70*	93.50±7.98	93.17±5.51
	0.10	19.33±2.54*	19.00±1.81**	74.0±10.3*	76.50±5.79*
	0.05	14.33±3.28	15.00±2.37	59.00±5.99***	67.2±10.9*

Ek Çizelge VIII. SBL Ligandının XRD Analiz Sonuçları

No.	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2Th. (o) [°]	2Th. (c) [°]	d-sp. (o) [Å]	d-sp. (c) [Å]	Rel. Int. [%]
1	2	0	0	10.3131	10.2931	8.570528	8.587137	1.6
2	3	0	-1	13.2546	13.3023	6.674451	6.650588	20.49
3	3	0	-2	14.0733	14.0833	6.287952	6.283518	75.41
4	3	0	0	15.4743	15.4659	5.721654	5.724758	11
5	2	0	-3	16.5912	16.5555	5.338916	5.350348	25.2
6	4	0	-2	17.7985	17.7802	4.979383	4.984471	80.45
7	0	1	1	19.3232	19.289	4.589784	4.597864	8.82
8	2	1	0	20.9325	20.9209	4.24041	4.242744	12.86
9	0	1	2	22.3094	22.3384	3.981727	3.976618	12.14
10	2	1	1	23.4262	23.4633	3.794372	3.78846	8.1
11	1	1	2	24.4361	24.4287	3.639797	3.640871	79.46
12	3	0	2	24.844	24.8773	3.58095	3.576225	100
13	3	1	-3	25.2383	25.2737	3.525885	3.521026	69.12
14	5	0	0	25.913	25.9187	3.435601	3.434855	28.15
15	5	1	-2	28.737	28.7594	3.104072	3.101706	48.97
16	5	1	-1	29.6084	29.6089	3.01467	3.014627	18.9
17	5	1	-4	31.4929	31.429	2.838444	2.844067	10.83
18	3	0	4	36.9067	36.8502	2.433558	2.437155	4.37
19	2	0	-7	41.4811	41.5619	2.175147	2.171103	2.71
20	10	0	-3	45.7407	45.7521	1.982001	1.981534	2.41
21	2	0	-8	48.4063	48.3831	1.8789	1.879749	1.56
22	7	0	-9	51.5746	51.5637	1.770675	1.771022	1.92

Örgü parametreleri; $a = 20.0986 \text{ Å}$, $b = 4.8815 \text{ Å}$, $c = 16.0517 \text{ Å}$
 $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 121.2430^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ ve $V = 1346.46 \text{ Å}^3$.

Sistem: Monoklinik.

2Th. (o) [°] , **2Th** (gözlenen), **2Th. (c) [°]** , **2Th** (hesaplanan), **d-sp. (o) [Å]** , **d-sp.** (gözlenen) [Å], **d-sp. (c) [Å]** , **d-sp.** (hesaplanan) [Å] .

2Th., piklerin yansıma açılarını, d-sp, düzlemlerarası mesafeyi,, Rel. Int. [%], pikin yansıma şiddetini kasteder. [h k l] ise, *Miller indisleridir*. Miller indisleri, atom doğrultu ve düzlemlerini tanımlamakta kullanılan kısa gösterimlerdir.

Ek Çizelge IX. [Co(SBL)₂].4H₂O Kompleksinin XRD Analiz Sonuçları

No.	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2Th. (o) [°]	2Th. (c) [°]	d-sp. (o) [Å]	d-sp. (c) [Å]	Rel. Int. [%]
1	2	1	0	11.5404	11.5355	7.661688	7.664966	22.65
2	2	0	1	13.2921	13.2738	6.655691	6.664811	28.09
3	1	1	1	14.1121	14.2324	6.27072	6.217985	18.78
4	2	1	1	15.7875	15.7713	5.60885	5.614572	24.84
5	0	2	0	17.0058	17.0045	5.209671	5.210053	24.71
6	2	2	0	18.5946	18.7354	4.767973	4.732457	10.39
7	4	0	1	18.9945	19.0075	4.668474	4.665308	13.85
8	0	2	1	20.2124	20.1432	4.38983	4.404759	30.76
9	1	2	1	20.5679	20.5253	4.314751	4.323617	22.62
10	2	2	1	21.7204	21.6328	4.088348	4.104702	52.65
11	5	0	1	22.3888	22.3889	3.967785	3.967768	15.65
12	5	1	1	23.8579	23.9796	3.726686	3.708043	11.44
13	6	1	0	25.0564	25.0895	3.551066	3.546463	63.24
14	0	3	0	25.6587	25.6264	3.469068	3.473368	12.36
15	2	3	0	26.8471	26.8281	3.318146	3.320443	100
16	3	3	1	30.4	30.3074	2.937954	2.946721	8.22
17	6	2	1	31.0758	31.1948	2.87558	2.864881	7.12
18	4	3	1	32.0312	32.1013	2.791959	2.786019	7.78
19	8	0	1	33.4281	33.4628	2.678413	2.675715	5.33
20	7	0	2	35.2108	35.2478	2.546784	2.544194	8.96
21	6	2	2	36.6633	36.5757	2.449148	2.454817	3.86
22	3	2	3	38.747	38.8853	2.3221	2.314163	4.39
23	4	2	3	40.291	40.3429	2.236607	2.233846	3.96
24	9	1	2	42.9829	42.981	2.102562	2.102648	7.01
25	5	1	4	49.3368	49.3083	1.845621	1.846621	2.88
26	11	3	0	51.6201	51.5935	1.76922	1.77007	2.7
27	8	0	4	55.1243	55.0723	1.664754	1.666203	1.31

Örgü parametreleri; $a = 22.6700 \text{ Å}$, $b = 10.3893 \text{ Å}$, $c = 8.2069 \text{ Å}$.
 $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ ve $V = 1932.94 \text{ Å}^3$.

Sistem: Ortorombik.

2Th. (o) [°], **2Th (gözlenen)**, **2Th. (c) [°]**, **2Th (hesaplanan)**, **d-sp. (o) [Å]**, **d-sp. (gözlenen) [Å]**, **d-sp. (c) [Å]**, **d-sp. (hesaplanan) [Å]**.

2Th., piklerin yansıma açılarını, d-sp, düzlemlerarası mesafeyi,, Rel. Int. [%], pikin yansıma şiddetini kasteder. [h k l] ise, *Miller indisleridir*. Miller indisleri, atom doğrultu ve düzlemlerini tanımlamakta kullanılan kısa gösterimlerdir.

Ek Çizelge X. [Ni(SBL)₂]. H₂O Kompleksinin XRD Analiz Sonuçları

No.	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2Th. (o) [°]	2Th. (c) [°]	d-sp. (o) [Å]	d-sp. (c) [Å]	Rel. Int. [%]
1	0	1	0	10.5948	10.5278	8.343335	8.396242	16.89
2	1	1	0	12.5023	12.516	7.074296	7.066612	13.36
3	0	0	2	14.9573	15.0712	5.918257	5.873757	53.78
4	1	0	2	16.5643	16.5297	5.347516	5.358649	10.94
5	2	1	0	17.2678	17.168	5.131216	5.160823	32.5
6	0	1	2	18.4672	18.4193	4.800557	4.812942	22.83
7	0	2	0	21.1189	21.1458	4.203414	4.198121	6.41
8	1	2	0	22.1933	22.2206	4.002285	3.997433	10.79
9	3	1	0	23.0139	22.9581	3.861404	3.870655	3.57
10	3	0	2	25.402	25.4145	3.503536	3.501848	30.23
11	1	1	3	25.9504	25.9936	3.430729	3.425126	100
12	2	1	3	28.5993	28.5919	3.118707	3.119501	9.94
13	3	0	3	30.7165	30.6575	2.908392	2.913863	2.73
14	3	1	3	32.4683	32.4994	2.755362	2.752802	2.8
15	0	3	2	35.5084	35.5015	2.526113	2.526591	3.33
16	5	0	2	37.5697	37.5957	2.392119	2.390527	3.01
17	2	0	5	40.7798	40.7734	2.21092	2.211248	4.18

Örgü parametreleri; $a = 13.0821 \text{ Å}$, $b = 8.4076 \text{ Å}$, $c = 11.7446 \text{ Å}$.
 $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ ve $V = 1291.77 \text{ Å}^3$.

Sistem: Ortorombik.

2Th. (o) [°] , **2Th** (gözlenen), **2Th. (c) [°]** , **2Th** (hesaplanan), **d-sp. (o) [Å]** , **d-sp.** (gözlenen) [Å], **d-sp. (c) [Å]** , **d-sp.** (hesaplanan) [Å] .

2Th., piklerin yansıma açılarını, d-sp, düzlemlerarası mesafeyi,, Rel. Int. [%], pikin yansıma şiddetini kasteder. [h k l] ise, *Miller indisleridir*. Miller indisleri, atom doğrultu ve düzlemlerini tanımlamakta kullanılan kısa gösterimlerdir.

Ek Çizelge XI. [Cu(SBL)₂].4H₂O Kompleksinin XRD Analiz Sonuçları

No.	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2Th. (o) [°]	2Th. (c) [°]	d-sp. (o) [Å]	d-sp. (c) [Å]	Rel. Int. [%]
1	2	0	0	13.9628	14.4527	6.337433	6.123722	30.29
2	0	2	0	16.3191	16.3642	5.42731	5.412444	66.39
3	0	1	1	17.4541	17.4378	5.076865	5.081581	100
4	2	2	0	21.9107	21.8988	4.053273	4.055444	37.26
5	0	3	0	24.6462	24.6527	3.609244	3.608295	46.09
6	2	3	0	28.6978	28.6928	3.108223	3.108758	17.28
7	0	0	2	31.0548	31.0539	2.877484	2.877559	18.31
8	4	3	0	38.5736	38.5312	2.332139	2.334608	8.81
9	3	4	1	43.0426	43.0358	2.099782	2.100098	11.02
10	1	5	1	45.3102	45.326	1.999825	1.999165	9.23

Örgü parametreleri; $a = 12.2197 \text{ Å}$, $b = 10.8324 \text{ Å}$, $c = 5.7546 \text{ Å}$.
 $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ ve $V = 761.73 \text{ Å}^3$.

Sistem: Ortorombik.

2Th. (o) [°] , **2Th** (gözlenen), **2Th. (c) [°]** , **2Th** (hesaplanan), **d-sp. (o) [Å]** , **d-sp.** (gözlenen) [Å], **d-sp. (c) [Å]** , **d-sp.** (hesaplanan) [Å] .

2Th., piklerin yansıma açılarını, d-sp, düzlemlerarası mesafeyi,, Rel. Int. [%], pikin yansıma şiddetini kasteder. [h k l] ise, *Miller indisleridir*. Miller indisleri, atom doğrultu ve düzlemlerini tanımlamakta kullanılan kısa gösterimlerdir.

Ek Çizelge XII. [Zn(SBL)₂]. H₂O Kompleksinin XRD Analiz Sonuçları

No.	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2Th. (o) [°]	2Th. (c) [°]	d-sp. (o) [Å]	d-sp. (c) [Å]	Rel. Int. [%]
1	1	1	-1	11.6057	11.5981	7.618752	7.623688	8.13
2	0	1	-1	13.019	13.0317	6.794664	6.788099	20.66
3	1	2	-1	15.5343	15.5528	5.699702	5.692941	19.08
4	1	0	1	16.797	16.779	5.273958	5.27956	25.25
5	3	0	-1	19.0957	19.0906	4.643967	4.645197	20.53
6	2	0	-2	19.933	19.9611	4.45074	4.444528	42.27
7	1	0	-2	20.3425	20.3322	4.362065	4.364244	27.59
8	0	3	-1	21.4371	21.4008	4.141736	4.14867	46.58
9	3	0	-2	22.2428	22.2907	3.9935	3.985028	15.63
10	1	2	-2	23.6826	23.6381	3.753864	3.760832	9.96
11	1	4	0	25.1289	25.1541	3.540986	3.537507	6.93
12	4	1	-1	26.5398	26.5828	3.355859	3.350535	100
13	3	3	0	28.8479	28.9042	3.09239	3.086503	3.47
14	0	5	0	30.1187	30.1155	2.964749	2.965053	5.37
15	3	4	-1	30.842	30.8388	2.89685	2.897139	5.69
16	1	4	-2	31.6563	31.6462	2.82416	2.825039	5.48
17	2	5	-1	33.0453	33.0233	2.708562	2.710316	6.59
18	1	5	1	34.8931	34.6701	2.569239	2.58525	10.32
19	0	6	0	36.2555	36.3296	2.475757	2.470878	5.38
20	2	5	1	38.4437	38.4328	2.33972	2.340358	3.24
21	5	1	-4	42.8577	42.8249	2.108415	2.109951	4.92
22	1	6	-3	48.9858	49.0562	1.858019	1.85552	2.13
23	0	6	-3	51.5041	51.5064	1.772933	1.772857	1.48

Örgü parametreleri; $a = 13.9605 \text{ Å}$, $b = 14.8258 \text{ Å}$, $c = 8.9747 \text{ Å}$.
 $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 121.7830^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ ve $V = 1579 \text{ Å}^3$.

Sistem: Monoklinik.

2Th. (o) [°], **2Th** (gözlenen), **2Th. (c) [°]**, **2Th** (hesaplanan), **d-sp. (o) [Å]**, **d-sp.** (gözlenen) [Å], **d-sp. (c) [Å]**, **d-sp.** (hesaplanan) [Å] .

2Th., piklerin yansıma açılarını, d-sp, düzlemlerarası mesafeyi,, Rel. Int. [%], pikin yansıma şiddetini kasteder. [h k l] ise, *Miller indisleridir*. Miller indisleri, atom doğrultu ve düzlemlerini tanımlamakta kullanılan kısa gösterimlerdir.

Ek Çizelge XIII. [Cd(SBL)₂].H₂O Kompleksinin XRD Analiz Sonuçları

No.	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2Th. (o) [°]	2Th. (c) [°]	d-sp. (o) [Å]	d-sp. (c) [Å]	Rel. Int. [%]
1	2	0	0	11.8411	11.8325	7.467796	7.473225	21.12
2	1	1	0	13.2269	13.2404	6.688346	6.681538	20.74
3	2	0	1	14.9159	14.8879	5.93459	5.945692	9.77
4	1	1	-1	15.508	15.5282	5.709305	5.701929	27.6
5	0	0	2	16.8243	16.8389	5.265467	5.260922	13.54
6	2	1	-1	18.4958	18.4929	4.793204	4.793962	19.93
7	2	0	-2	20.1332	20.1028	4.406921	4.413511	32.01
8	1	1	2	21.6945	21.73	4.093177	4.086568	48.52
9	3	1	-1	22.6532	22.6904	3.922064	3.915726	6.55
10	3	0	-2	23.9359	23.9193	3.714706	3.717257	7.32
11	1	2	0	24.4977	24.549	3.630775	3.623313	10.77
12	3	0	2	25.1893	25.2428	3.532636	3.525276	19.38
13	3	1	-2	26.8453	26.7667	3.318366	3.327921	100
14	2	0	3	28.6629	28.6609	3.111933	3.112142	4.9
15	5	0	-1	30.6289	30.6295	2.916511	2.91646	4.74
16	5	0	1	31.5143	31.5184	2.836566	2.836208	4.79
17	5	1	0	32.2777	32.2288	2.771194	2.775292	6.7
18	5	0	-2	33.5577	33.6616	2.668363	2.660365	5.54
19	3	2	-2	34.0413	34.0001	2.631551	2.634648	4.22
20	0	2	-3	35.0579	35.0705	2.557538	2.556646	10.42
21	4	2	-2	37.492	37.4907	2.396895	2.396981	11.11
22	5	2	0	38.5216	38.5454	2.335171	2.33378	6.37
23	6	1	-2	41.0501	41.0425	2.196981	2.197372	3.4
24	4	0	4	43.0674	43.0561	2.098629	2.099154	7.13
25	8	0	0	48.6957	48.6986	1.86841	1.868306	1.47
26	8	2	-1	55.2202	55.2061	1.662089	1.66248	1.75

Örgü parametreleri; $a = 14.9687 \text{ Å}$, $b = 7.4861 \text{ Å}$, $c = 10.5176 \text{ Å}$
 $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.9437^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ ve $V = 1177.02 \text{ Å}^3$.

Sistem: Monoklinik.

2Th. (o) [°], **2Th (gözlenen)**, **2Th. (c) [°]**, **2Th (hesaplanan)**, **d-sp. (o) [Å]**, **d-sp. (gözlenen) [Å]**, **d-sp. (c) [Å]**, **d-sp. (hesaplanan) [Å]**.

2Th., piklerin yansıma açılarını, d-sp, düzlemlerarası mesafeyi,, Rel. Int. [%], pikin yansıma şiddetini kasteder. [h k l] ise, *Miller indisleridir*. Miller indisleri, atom doğrultu ve düzlemlerini tanımlamakta kullanılan kısa gösterimlerdir.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Şirin BİTMEZ
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 01.01.1985 Hatay
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (538) 496 13 53
Faks : -
e-posta : sirin_bitmez@hotmail.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSÜ /Kimya Bölümü	2010
Lisans	KSÜ/ Kimya Bölümü	2008
Lise	Samandağ Y.D. A. Süper Lisesi	2002

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008-2009	Bilkur Tekstil Boya Tic.ve A.Ş./K.Maraş	Laboratuvar
Sorumlusu		
2009-	Çevmak Laboratuvar Analiz Hizm. Müh. San. Ve Tic. Ltd. Şti.	Ölçüm Sorumlusu

Yabancı Dil

İngilizce
Arapça

Hobiler

Kitap okumak, Yüzme, Müzik dinlemek.