

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Şefika TÜRKER**

**KARBOKSİLİK ASİT İÇEREN SCHİFF BAZLARI VE METAL  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ADANA-2018**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARBOKSİLİK ASİT GRUBU İÇEREN SCHİFF BAZLARI VE METAL  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Şefika TÜRKER**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez .../.../2018 Tarihinde Aşağıdaki Juri Üyeleri Tarafından Oybirliği/  
Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

.....  
Prof. Dr. Selahattin SERİN  
DANIŞMAN

.....  
Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL  
ÜYE

.....  
Doç. Dr. M. Kemal SANGÜN  
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.  
**Kod No:**

**Prof. Dr. Mustafa GÖK**  
**Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.**  
**Proje No: FYL-2017-7571**

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SÜBSTİTUE GRUPLARIN SCHİFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN  
KARARLILIĞINA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Şefika TÜRKER

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Selahattin SERİN  
Yıl: 2018, Sayfa: 85  
Jüri : Prof. Dr. Selahattin SERİN  
: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL  
: Doç. Dr. M. Kemal SANGÜN

Bu çalışmada glisin ve 2-aminobenzoik asit bileşiklerinin salisilaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenen schiff bazlarının ve bunların metal komplekslerinin karakterizasyonu hedeflenmiştir. Sentezlenen ligandların; erime noktası, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis., X-Ray, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR gibi mikro analitik yöntemler ile Cu(II), Co(II), Zn(II) metal kompleksleri ise; elementel analiz, erime noktası, magnetik süsseptibilite, TG-DTA, FT-IR, ICP, X-Ray, UV-Vis spektroskopi yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** 2-aminoasetik asit, Schiff bazı, metal kompleks

## ABSTRACT

### MSc THESIS

# EXAMINATION OF THE EFFECT OF SUBSTITUENT GROUPS ON THE STABILITY OF SCHIFF BASE METAL COMPLEXES

Şefika TÜRKER

ÇUKUROVA UNIVERSITY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Selahattin SERİN  
Year: 2018, Pages: 85  
Jury : Prof. Dr. Selahattin SERİN  
: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL  
: Assoc Prof. Dr. Kemal SANGÜN

In this study, schiff base compounds of glycine and 2-amino benzoic acid amine compounds were synthesized which resulted in the reaction with salicylaldehyde. The metal complexes of the resulting ligands were synthesized. The obtained ligands were characterized by different methods such as melting point, elemental analysis, FT-IR, UV-Vis., X-Ray,  $^1\text{H}$ -NMR and  $^{13}\text{C}$ -NMR. Structural characterizations of schiff bases metal complexes Cu(II), Co(II) and Zn(II) metal complexes determined by using instrumental analysis methods such as FT-IR, TGA, NMR, ICP, X-Ray, UV-Vis., magnetic susceptibility and melting point.

**Keywords:** 2-aminoacetic acid, Schiff base, metal complexes

## GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Bu tez kapsamında sentezlemiş olan Schiff bazı ligantları, primer amin olarak glisin ve antranilik asit ile aldehit olarakta salisilaldehitden türetilerek elde edilmiştir. Glisinin alkollerde çözünmemesi nedeniyle sodyum ( $\text{NaHL}^1$ ) ve potasyum ( $\text{KHL}^1$ ) tuzları oluşturularak Schiff bazları elde edilmiştir. Çalışmada glisin ve antranilik asitten ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ) elde edilen schiff bazlarının  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  ve  $\text{Cu(II)}$  metal iyonları ile kompleksleri elde edilmiştir. Toplam 9 adet bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenmiş tüm schiff bazları ve metal komplekslerinin verim, erime noktası ve renk gibi fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Sentezlenen schiff bazları ve metal komplekslerinin çıkış maddeleri ile erime noktaları kıyaslandığında ciddi farklılıklar görülmektedir. Sırasıyla antranilik asit ve glisinin erime noktası  $146-148\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $233\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Bu verilere dayanarak oluşması gereken bağların kurulduğu ve bileşiklerin oluştuğu anlaşılmaktadır. Elde edilen ligantların metal kompleksi oluşturmada önceki turuncu ve sarı renkleri; Co metali tuzuyla koyu bordo-kiremit kırmızısı; Cu metali tuzuyla yeşil ve tonlarına, Zn metali tuzuyla krem-açık sarı rengine dönüşmesi Schiff bazı ligandının metalle reaksiyonu sonucu ligandın metale koordine olduğu şeklinde yorumlanabilir.

Çalışmada elde edilen Schiff bazı ligandlarının elementel deneysel analiz değerleri ve teorik olarak hesaplanan analiz sonuçları birbiri içerisinde tutarlıdır. Sentezlenen ligantları ve komplekslerinin elementel analizleri Thermo Scientific Flash 2000 elementel analiz cihazı kullanılarak elde edilen C,H,N yüzde dataları teorik olarak hesaplanan C,H,N yüzde oranları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Buna göre tüm bileşiklerin hedeflenen şekilde sentezlenmiş olduğu elementel analiz sonuçları ile desteklenmektedir.

Schiff bazları ve metal komplekslerinin molekül yapılarını oluşturan metal yüzde oranlarını belirlemek için yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler gerekli hesaplamalar sonucu metal yüzde oranları deneysel ve teorik olarak hesaplanmıştır. ICP analizi sonucu deneysel olarak bulunan değerler ile molekülün

diğer analizler ile desteklenerek belirlenen olası molekül yapılarından teorik olarak hesaplanan metal içerikleri ile kıyaslandığında çok küçük değişimler görülmektedir. Bu farklarla yapı literatür ile uyum içinde olduğu ve önerilen yapıları desteklediği görülmektedir.

Sentezlenen komplekslerinin yapısal geometrileri hakkında bilgi edinebilmek için oda sıcaklığında yapılan manyetik moment ölçüm değerleri Çizelge 4.5’de verilmiştir.

$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L}^1)_2]3\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$  için manyetik moment değerleri sıra ile (4.21, 4.25) olarak belirlenmiştir. Bu verilere göre  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L}^1)_2]3\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$  komplekslerinin  $d^7$  sisteminde ve geometrileri hakkında da  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L}^1)_2]3\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$  komplekslerinin  $sp^3d^2$  hibritleşmesi yaparak geometrilerinin oktahedral olabileceği şeklinde yorumlanmıştır.  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L}^1)_2]3\text{H}_2\text{O}$  kompleksi için önerilen bu geometri x-ışını analizi sonucu elde edilen moleküler yapı bozunmuş oktahedral olarak belirlenmiş ve bu magnetik moment bulgularını desteklemektedir.

$[\text{ZnL}^1]$  ve  $[\text{ZnL}^2]$  için elde edilen değerler çinko(II) tuzlarının kompleksleri  $d^{10}$  sisteminde ve beklendiği gibi diamagnetik olduğu bulunmuştur. Bu verilere göre  $[\text{ZnL}^1]$  ve  $[\text{ZnL}^2]$  komplekslerinin ortaklanmamış elektronları bulunmadığı bilinmektedir.

$\text{K}[\text{CuL}^1\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$  ve  $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$  için manyetik moment değerleri sıra ile (1.72, 1.78) olarak belirlenmiştir. Bu değerlere göre  $\text{K}[\text{CuL}^1\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$  ve  $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$  metal kompleksinin  $d^9$  sisteminde olduğunu ve metal kompleksinin bir tane ortaklanmamış elektronu bulundurduğunu, bu durumunda  $dsp^2$  ya da  $sp^3$  hibritleşmesi yapabileceklerini belirtebiliriz. Geometrileri hakkında da komplekslerin geometrilerinin tetrahedral (düzgün dörtyüzlü) ya da kare düzlem geometriye sahip olup olmadığını manyetik duyarlılık sonuçlarıyla kesin bir şekilde söyleyebilmek mümkün olamamıştır.

Sentezlenen yapılar için tüm FT-IR spektrumlarına ait veriler verilmiştir. FT-IR spektrumundaki imin  $\nu(\text{C}=\text{N})$  gerilme titreşimleri, Schiff bazları için en belirgin ve ayırt edici piklerdir ve  $\text{Ar}-\text{C}=\text{N}$  grubuna ait pik  $1608\text{-}1558\text{ cm}^{-1}$  civarında kuvvetli pikler olarak görülmektedir.

$\text{NaHL}^1$ ,  $\text{KHL}^1$  ve  $\text{H}_2\text{L}^2$  için  $\nu(\text{C}=\text{N})$  gerilme piki sırasıyla;  $1608, 1600$  ve  $1554\text{ cm}^{-1}$  de görülmüştür.  $3001, 3063$  ve  $3077\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde gözlemlenen zayıf pikler aromatik C-H gerilimlerine ait gerilme piklerine ait olduğu düşünülmektedir. Üç ligandın sırayla  $1608, 1634$  ve  $1615\text{ cm}^{-1}$  deki piki karboksilik asit yapısındaki karbonil ( $>\text{C}=\text{O}$ ) grubunun asimetric gerilmelerine karşılık gelmektedir. Ayrıca  $\text{NaHL}^1$  kapalı formülü ile schiff bazı sodyum kompleksi olarak elde edilmiş olan ve iki ligant birimi bulunduran bileşikteki ligantlardan birisinde fenolik proton imin azotuna intramoleküler hidrojen bağı oluşmuştur. Burada oluşan  $-\text{NH}-$  gerilmesi FT-IR spektrumunda  $3442\text{ cm}^{-1}$  de şiddetli bir pik olarak gözlemlenmiştir. Elde edilmiş  $\text{NaHL}^1$ ,  $\text{KHL}^1$  ligand yapılarındaki fenolik ve su ( $\text{H}_2\text{O}$ ) yapılarından  $-\text{OH}$  gruplarının piki  $3273, 3231\text{ cm}^{-1}$  de yayvan bir pik olarak gözlemlenmiştir.  $\text{H}_2\text{L}^2$  ligandındaki  $1684\text{ cm}^{-1}$ deki pik yapıda bulunan benzene bağlı OH'de bulunan hidrojen ile imindeki azot atomu arasında oluşan hidrojen bağının zwitter iyonuna dönüşmesiyle belirgin bir OH piki görülmemiştir.

$\text{Co(II)}$  geçiş metal iyonunun  $\text{NaHL}^1$  ve  $\text{H}_2\text{L}^2$  bileşiklerinin oluşturduğu yeni komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde  $\text{C}=\text{N}$  pikinin sırasıyla,  $1596$  ve  $1530\text{ cm}^{-1}$  'e kaymıştır.  $\text{H}_2\text{L}^2$  ligandı ve  $\text{Co(II)}$  tuzu ile sentezlenen kompleks bileşiğindeki  $-\text{OH}$ ;  $3306\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir.  $\text{NaHL}^1$  bileşiği ile sentezlenen komplekste yapıda olduğu düşünülen  $3407\text{ cm}^{-1}$ 'deki şiddetli yayvan pik su molekülüne ait  $-\text{OH}$  gerilmesini göstermektedir. Yapıda bulunan  $\nu(\text{COO})$  gruplarından kaynaklanan gerilme değerleri ve bu değerlerin farklı kaymalar gerçekleştirdiği de görülmektedir. Metal komplekslerinin oluşumundan sonra, metal-azot ve metal-oksijen arasında oluşan bağdan kaynaklanan pikler sırasıyla  $496$  ve  $421\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikler olarak yorumlanmıştır.

Termogravimetrik analiz (TGA) tekniği ile bileşiklerin inert ortamdaki termal davranışları belirlenmiş ve deneysel kütle kayıpları ile kalıntı miktarları teorik verilerle karşılaştırıldığında uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Sentezlenen bileşiklerin analiz sonuçları literatürler ile uyum içerisinde olup elde edilen sonuçlar tüm maddelerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini kanıtlamıştır.

Sentezlenen bileşiklerin tamamının yapıları aydınlatılmış olup analizler sonucunda belirlenen tüm bulgular literatür verileri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen bileşiklerden 2 adet literatürde rastlanmayan kristaller elde edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında sentezi ve yapısal karakterizasyonu başarıyla tamamlanan bileşikler; farklı pH'lardaki davranışları incelenip bitkilerin metal iyonlarını alamadığı bazı topraklarda metal iyonlarını çözünür formda tutabilecek şelat ajanları olarak kullanılabileceği ve bu bileşiklerin yapılarındaki aromatik halka sayılarındaki farklılıkların etkilerinin incelenebileceği öngörülmektedir.

Yapılan literatür araştırmalarında; benzer yapıdaki bileşiklerin anti-bakteriyel, antifungal, antiviral, antioksidan ve antikanser malzemeler olarak tıp ve farmakoloji alanındaki çalışmalar gibi daha birçok bilisel ve endüstriyel alanlarda kullanılabileceği düşünülmektedir.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezim süresince değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, hem maddi hem manevi desteğini benden esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Selahattin SERİN' e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmam süresince bilgi birikimini ve yönlendirici fikirlerini benimle paylaşan saygıdeğer hocam Prof Dr. Bilgehan GÜZEL'e teşekkürlerimi sunarım. Kıymetli vakitlerini bana ayırıp, deneyimlerini benimle paylaşan, yardımlarını bir an olsun esirgemeyen Sayın Dr. İlyas GÖNÜL'e, Dr. Fatma ULUSAL'a, Öğr. Gör. Serkan KARACA'ya, Arş. Gör. Açelya SEÇER'e, Arş. Gör. Burcu TEZCAN'a, Öğr. Gör. Dr. Onur DEMİRKOL'a, Arş. Gör. Dr. Burak AY'a, Dr. Gurbet YERLİKAYA'ya çalışmalarına katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Aile olarak gördüğüm kıymetli Kimya bölümünde, tüm hocalarıma ve bölüm çalışanlarına teşekkürü borç bilirim.

Hayatımda sahip olduğum en değerli hediyelerim olan sevgili babam Rauf TÜRKER ve annem Fahriye TÜRKER'e,; desteğini bir an eksik etmeyen, aldığım kararlarda arkamda olan, varlığıyla bana mutluluk veren ve her anımı güzelleştiren ablam İkbâl TÜRKER'e, erkek kardeşim Mustafa TÜRKER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

## SAYFA

|                                                                                                                                       |      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZ.....                                                                                                                               | I    |
| ABSTRACT .....                                                                                                                        | II   |
| GENİŞLETİLMİŞ ÖZET .....                                                                                                              | III  |
| TEŞEKKÜR.....                                                                                                                         | VII  |
| İÇİNDEKİLER.....                                                                                                                      | VIII |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....                                                                                                                | X    |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                                                                                 | XII  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR .....                                                                                                         | XVI  |
| 1. GİRİŞ.....                                                                                                                         | 1    |
| 1.1. Schiff Bazları ve Genel Özellikleri .....                                                                                        | 1    |
| 1.2. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları .....                                                                                        | 3    |
| 1.2.1. Schiff bazı komplekslerinin biyolojik önemi .....                                                                              | 4    |
| 1.2.2. Katalizör olarak Schiff bazı kompleksleri.....                                                                                 | 4    |
| 1.2.3. Antikanser alanında Schiff bazı kompleksleri.....                                                                              | 4    |
| 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....                                                                                                            | 7    |
| 3. MATERYAL VE METOD .....                                                                                                            | 17   |
| 3.1. Materyal .....                                                                                                                   | 17   |
| 3.1.1. Kullanılan Kimyasallar .....                                                                                                   | 17   |
| 3.1.2. Kullanılan Cihazlar .....                                                                                                      | 17   |
| 3.2. Metod .....                                                                                                                      | 18   |
| 3.2.1. Schiff Bazları Sentezi.....                                                                                                    | 18   |
| 3.2.1.1. NaHL <sup>1</sup> Schiff Bazı Sentezi .....                                                                                  | 18   |
| 3.2.1.2. KHL <sup>1</sup> Schiff Bazı Sentezi .....                                                                                   | 20   |
| 3.2.1.3. H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> Schiff Bazı Sentezi .....                                                                      | 22   |
| 3.2.2. Metal Kompleksi Sentezi .....                                                                                                  | 24   |
| 3.2.2.1. NaHL <sup>1</sup> Schiff Bazının Na <sub>2</sub> [Co(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]3H <sub>2</sub> O Kompleksi Sentezi..... | 24   |
| 3.2.2.2. KHL <sup>1</sup> Schiff Bazının K[CuL <sup>1</sup> Cl(H <sub>2</sub> O)] Kompleksi Sentezi... 26                             |      |

|                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.2.3. KHL <sup>1</sup> Schiff Bazının [ZnL <sup>1</sup> ] Kompleksi Sentezi .....                                                       | 27 |
| 3.2.2.4. H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> Schiff Bazının [Co(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ] Metal Kompleksinin Sentezi .                     | 29 |
| 3.2.2.5. H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> Schiff Bazının [Cu(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ]Kompleksi Sentezi.....                            | 31 |
| 3.2.2.6. H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> Schiff Bazının [ZnL <sup>2</sup> ] Kompleksinin Sentezi.....                                        | 33 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....                                                                                                               | 35 |
| 4.1. Renk, Verim ve Erime Noktası Bulgularının Değerlendirilmesi .....                                                                     | 36 |
| 4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi .....                                                                                 | 37 |
| 4.3. ICP Bulgularının Değerlendirilmesi.....                                                                                               | 38 |
| 4.4. Bileşiklerin Manyetik Susseptibilite Bulgularının Değerlendirilmesi .....                                                             | 39 |
| 4.5. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi .....                                                                                   | 40 |
| 4.6. <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi .....                                               | 43 |
| 4.6.1. KHL <sup>1</sup> Ligandının <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrum Bulgularının<br>Değerlendirilmesi .....              | 43 |
| 4.6.2. H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> Ligandının <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrum Bulgularının<br>Değerlendirilmesi ..... | 47 |
| 4.7. X-Ray Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi .....                                                                                     | 50 |
| 4.7.1. Na <sub>2</sub> [Co(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]3H <sub>2</sub> O Kompleksinin X-Işını Kırınımı .....                            | 50 |
| 4.7.2. Na <sub>2</sub> (H <sub>1</sub> L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Kompleksinin X-Işını Kırınımı.....    | 51 |
| 4.7.3. H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> Ligandının X-Işını Kırınımı .....                                                                     | 51 |
| 4.8. UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....                                                                                   | 57 |
| 4.9. TG-DTA Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi .....                                                                                  | 58 |
| 4.9.1. Sentezlenen Schiff Bazları ve Metal Komplekslerin Termal<br>Bulgularının Değerlendirilmesi.....                                     | 58 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....                                                                                                              | 61 |
| KAYNAKLAR.....                                                                                                                             | 63 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                                                                              | 69 |
| EKLER .....                                                                                                                                | 70 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

|               |                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 4.1.  | Çalışma kapsamında sentezlenen tüm yapılar.....                                                                                                                                                                                        | 35 |
| Çizelge 4.2.  | Sentezlenen yapıların renk, verim ve erime noktası sonuçları .....                                                                                                                                                                     | 37 |
| Çizelge 4.3.  | Schiff bazı ligantları ve komplekslerinin Deneysel ve Teorik<br>elementel analiz sonuçları .....                                                                                                                                       | 38 |
| Çizelge 4.4.  | Tüm Bileşiklerin ICP sonuçlarının Değerlendirilmesi .....                                                                                                                                                                              | 39 |
| Çizelge 4.5.  | Sentezlenen metal komplekslerinin manyetik süsseptibilite<br>sonuçları .....                                                                                                                                                           | 40 |
| Çizelge 4.6.  | Tüm bileşiklerin FT-IR spektrumları .....                                                                                                                                                                                              | 42 |
| Çizelge 4.7.  | Sentezlenen Schiff bazlarının $^1\text{H}$ NMR spektrum sonuçları .....                                                                                                                                                                | 49 |
| Çizelge 4.8.  | Sentezlenen Schiff bazlarının $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum sonuçları .....                                                                                                                                                            | 49 |
| Çizelge 4.9.  | $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L}^1)_2]3\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2(\text{H}_1\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ve $\text{H}_2\text{L}^2$ bileşiklerinin<br>Kristal veri ve yapı iyileştirme parametreleri. ....               | 52 |
| Çizelge 4.10. | $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L}^1)_2]3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2(\text{H}_1\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ve $\text{H}_2\text{L}^2$ bileşiklerinin<br>için hidrojen bağı parametreleri ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ) ..... | 53 |
| Çizelge 4.11  | Sentezlenen bileşiklerin maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga<br>boyları.....                                                                                                                                                         | 57 |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

|             |                                                                                                              |    |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1.  | Hugo Schiff 1834-1915.....                                                                                   | 1  |
| Şekil 1.2.  | Schiff bazı reaksiyonu.....                                                                                  | 1  |
| Şekil 2.1.  | Ligandın molekül yapısı ( $L_1-L_3$ ).....                                                                   | 7  |
| Şekil 2.2.  | $CuL_1$ Kompleksinin X-Ray görüntüsü .....                                                                   | 8  |
| Şekil 2.3.  | Sentezlenen Schiff bazları (a,b,c) .....                                                                     | 8  |
| Şekil 2.4.  | Ligantların yapıları.....                                                                                    | 9  |
| Şekil 2.5.  | Sentezlenen metal kompleksleri.....                                                                          | 10 |
| Şekil 2.6.  | Monoketon ve antranilik asitle sentezlenen bileşikler .....                                                  | 11 |
| Şekil 2.7.  | Diketon ve antranilik asit ile sentezlenen ligant ve Nikel<br>kompleks .....                                 | 11 |
| Şekil 2. 8. | Schiff bazı ligandı(L) sentezi.....                                                                          | 12 |
| Şekil 2.9.  | Schiff bazı metal kompleksleri(1-5) sentezi .....                                                            | 12 |
| Şekil 2.10. | Sentezlenen Schiff bazı metal kompleksleri .....                                                             | 13 |
| Şekil 2.11. | Tridentat ONN donör ligandları.....                                                                          | 14 |
| Şekil 2.12. | Ligant ve metal kompleksleri ( $Cu(II)$ , $Ni(II)$ , $Co(II)$ , $Fe(II)$ ) .....                             | 15 |
| Şekil 2.13. | Sentezlenen yapılar .....                                                                                    | 16 |
| Şekil 3.1.  | $NaHL^1$ (Sodyum(E)-2-((2-hidroksibenzildien)amino)asetat)<br>Schiff bazı kristalinin görünümü.....          | 19 |
| Şekil 3.2.  | $NaHL^1$ (Sodyum(E)-2-((2-hidroksibenzildien)amino)asetat)<br>Schiff bazı sentez reaksiyonu.....             | 19 |
| Şekil 3.3.  | $KHL^1$ (potasyum(E)-2-((2-hidroksibenziliden)amino)asetat<br>Schiff bazı ligandının sentez reaksiyonu ..... | 21 |
| Şekil 3.4.  | $KHL^1$ (potasyum(E)-2-((2-hidroksibenziliden)amino)asetat<br>Schiff bazı ligandının kristal görüntüsü.....  | 21 |
| Şekil 3.5.  | $H_2L^2$ (E)-2-((2-hidroksi benziliden)amino)benzoik asit Schiff<br>bazı ligandının sentez reaksiyonu .....  | 23 |

|              |                                                                                                                   |    |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.6.   | $H_2L^2$ (E)-2-((2-hidroksi benziliden)amino)benzoik asit Schiff bazı ligandının kristal mikroskop görüntüsü..... | 23 |
| Şekil 3.7.   | $Na_2[Co(L^1)_2]3H_2O$ metal kompleksinin kristal mikroskop görüntüsü .....                                       | 24 |
| Şekil 3.8.   | $Na_2[Co(L^1)_2]3H_2O$ Metal kompleksinin reaksiyonu .....                                                        | 25 |
| Şekil 3.9.   | $K[CuL^1Cl(H_2O)]$ Metal kompleksinin reaksiyonu.....                                                             | 26 |
| Şekil 3.10.  | $K[CuL^1Cl(H_2O)]$ Metal kompleksinin görünümü.....                                                               | 27 |
| Şekil 3.11.  | $[ZnL^1]$ Metal kompleksinin reaksiyonu .....                                                                     | 28 |
| Şekil 3.12.  | $[ZnL^1]$ Metal kompleksinin görünümü .....                                                                       | 28 |
| Şekil 3.13.  | $[Co(L^2)_2]$ Metal kompleksinin reaksiyonu .....                                                                 | 29 |
| Şekil 3.14.  | $[Co(L^2)_2]$ Metal kompleksinin görünümü .....                                                                   | 30 |
| Şekil 3.15.  | $[Cu(L^2)_2]$ Metal kompleksinin mikroskop görüntüsü.....                                                         | 31 |
| Şekil 3.16.  | $[Cu(L^2)_2]$ Metal kompleksinin reaksiyonu .....                                                                 | 32 |
| Şekil 3.17.  | $[ZnL^2]$ Metal kompleksinin reaksiyonu .....                                                                     | 33 |
| Şekil 3.18.  | $[ZnL^2]$ Metal kompleksinin mikroskop görüntüsü.....                                                             | 34 |
| Şekil 4.1.   | $KHL^1$ Schiff bazı.....                                                                                          | 43 |
| Şekil 4.2.   | $KHL^1$ Schiff bazı $^1H$ NMR sonucu .....                                                                        | 44 |
| Şekil 4.3.   | $KHL^1$ Schiff bazı $^{13}C$ NMR sonucu .....                                                                     | 45 |
| Şekil 4.4.   | $H_2L^2$ Schiff bazı .....                                                                                        | 47 |
| Şekil 4.5.   | $H_2L^2$ ligandının $^1H$ NMR spektrumu.....                                                                      | 48 |
| Şekil 4.6.   | $H_2L^1$ ligandının $^{13}C$ NMR spektrumu.....                                                                   | 49 |
| Şekil 4.7.   | $Na_2[Co(L^1)_2]3H_2O$ 'nın Numaralandırılmış atom şemasını gösteren moleküler yapı.....                          | 54 |
| Şekil 4.8.   | $Na_2[Co(L^1)_2]3H_2O$ 'nın Sonsuz bir 2D katman görünümü.....                                                    | 54 |
| Şekil 4.9.   | $Na_2[Co(L^1)_2]3H_2O$ 'nın sonsuz bir 2D katmanın farklı görünümü.                                               |    |
| Şekil 4.10.  | $Na_2(H_1L^1)_2(H_2O)_2$ 'nin Numaralandırılmış atom şemasını gösteren moleküler yapı. ....                       | 55 |
| Şekil 4. 11. | $Na_2(H_1L^1)_2(H_2O)_2$ 'nin sonsuz bir 2D Katman görünümü. ....                                                 | 56 |

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.12. $H_2L^2$ Ligandının numaralandırılmış atom şemasını gösteren<br>moleküler yapı. ....                  | 56 |
| Şekil 4.13. $R_2^1(7)$ ve $R_2^2(20)$ halkalarının oluşumunu gösteren $H_2L^2$<br>Ligandının kristal yapısı. .... | 57 |



## SİMGELER VE KISALTMALAR

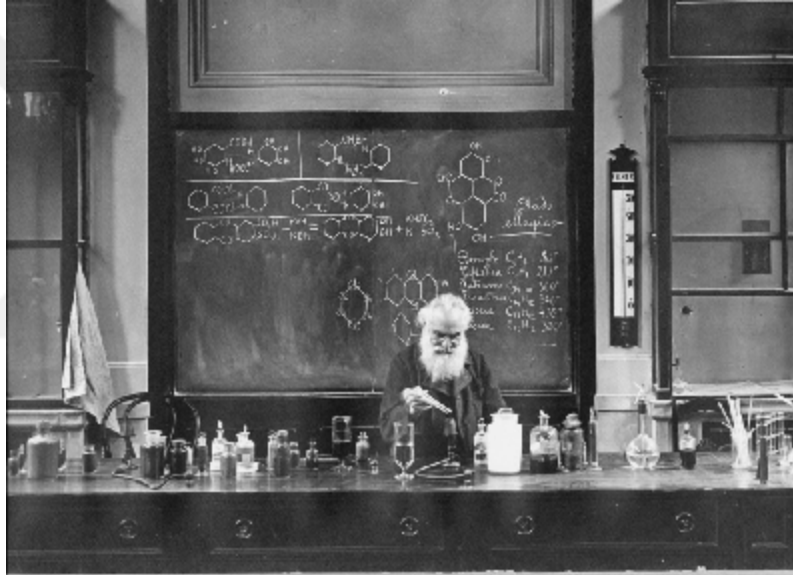
|                |   |                                           |
|----------------|---|-------------------------------------------|
| FT-IR          | : | Fourier Transform Infrared Spektroskopisi |
| TGA            | : | Termal Gravimetrik Analiz                 |
| DTA            | : | Diferansiyel Termal Analiz                |
| UV-Vis         | : | Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi  |
| X-Ray          | : | Tekli Kristal X-Ray                       |
| DMF            | : | Dimetil formamit                          |
| DMSO           | : | Dimetil sülfoksit                         |
| mmol           | : | Milimol                                   |
| mL             | : | Mililitre                                 |
| g              | : | Gram                                      |
| °C             | : | Santigrat derece                          |
| R <sup>2</sup> | : | Korelasyon sabiti                         |



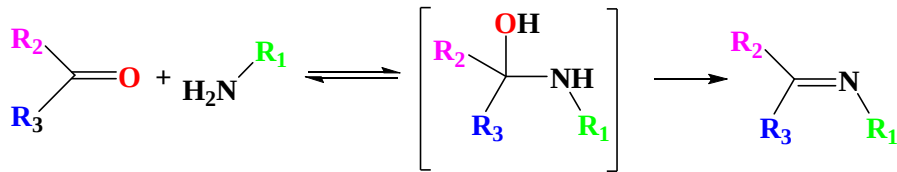
## 1. GİRİŞ

### 1.1. Schiff Bazları ve Genel Özellikleri

1864 yılında, Alman Kimyacı Hugo schiff daha sonrada adıyla anılacak olan schiff bazlarını ilk kez sentezleyerek literatüre sunmuştur. Schiff bazları; Primer aminlerin belirli koşullar altında aldehitler veya ketonlarıdaki karbonil gruplarının (CO) bir imin veya azometin gruplarıyla değiştirilerek kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilir.



Şekil 1.1. Hugo Schiff 1834-1915



Şekil 1.2. Schiff bazı reaksiyonu

Schiff bazlarının kolay sentezi ve yüksek verimleri sebebiyle bilimsel çalışmalarda çok fazla tercih edilen bileşikler arasında yer almaktadırlar. Schiff bazlarını oluşturan imin azotu ve yapılarında bulunan fenoksil oksijen atomu, tiyol sülfür atomu ve karboksilat gibi diğer fonksiyonel gruplarda bulunan donör atomlar sayesinde neredeyse tüm metal iyonları ile kompleks oluşturabilme özelliklerine sahiptirler (Abu-Deif, 2015).

Çok sayıda aldehit ve amin çeşitliliği olduğundan farklı Schiff bazı elde edilebilir. Fakat bu durum her Schiff bazının da iyi bir ligand olduğunu göstermez (Koç 2006). Schiff bazlarının kararlı halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir (Köksal, 1999; Patai, 1970). Örneğin; Ph-CH=N-Ph, Ph-CH=N-R gibi fonksiyonel grup olarak yalnızca imin grubu ihtiva eden Schiff bazları içinde en iyi ligandlar imin grubuna orto durumunda -OH, -NH<sub>2</sub>, -SH, -OCH<sub>3</sub> gibi gruplar ihtiva edenlerdir (Koç 2006 ). Schiff bazı ligantları, yapılarında bulunan N, S ve O donör atomları sayesinde kolaylıkla kompleks oluşturabilmektedir. Bu atomların türü ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür. Oluşan kompleksin yapısı sadece donör atomlarına bağlı olarak şekillenmez. Ligandın reaksiyona girdiği metal tuzu, reaksiyona giren ligand ve metal tuzunun molar oranı gibi etkenler de molekülün yapısı üzerinde etkilidir (Şahin 2007). Diş sayısı fazla kompleksler çok dişli ligandlar oluşturarak, komplekslerin kararlılık seviyelerini artırır şeklinde yorumlanabilir (Canpolat, 2003; Petrucci, 2008).

Lewis, bazıları elektron çifti verebilen maddeler, asitleri elektron çifti alabilen maddeler olarak tanımlamıştır. Bu tanım asitlerin listesine metal iyonlarını ve diğer elektron çiftleri alıcılarını da dahil etmiştir. İmin bağı incelendiğinde azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış e- çiftinden dolayı Schiff bazarında Lewis bazı gibi davrandıkları anlaşılmaktadır. Bu elektron çiftinden dolayı σ verici ligand olarak kabul edilebilir ve metal atomlarıyla yapacağı koordine kovalent bağ ile kararlı kompleksler oluşturabilirler (Miessler, 2002).

**1.2. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları**

Schiff bazı bileşikleri, koordinasyon kimyasın kapsamında incelenen önemli bir ligand sınıfını oluşturmaktadır. Schiff baz kompleksleri, memelilerde fotosentez ve oksijenin taşınması gibi ve diğer solunum sistemlerinde de önemli biyolojik aktiviteleriyle de bilinmektedir. Çok çeşitli kobalt (II) kompleksleri, dioksijene bağlanmayı, daha fazla veya daha az tersine çeviremez sistemler oluşturarak ve bu nedenle, doğal oksijen taşıyıcıları için ve aynı zamanda organik koşullarda katalitik özellikleriyle organik sentezlerde kullanımları için model olarak kabul edilirler (Zoubi,2016).

Schiff bazı metal kompleksleri hem heterojen hem de homojen sistemlerde iyi bilinen katalizörlerdir. Bu komplekslerin diğer uygulamaları, stereoselektif alken epoksidasyon (Pui, 2002), sıvı-sıvı ekstraksiyonu, metal membranların sıvı membran transperi, aldehitlere organometalik reaktiflerin asimetrik eklenmesi (Zoubi, 2014) ve asimetrik hetero Diels-Alder reaksiyonları örnek verilebilmektedir.

Amino asit bazlı Schiff bazları yapılarında bulundurduğu donör gruplar ile çok etkili metal şelatlayıcı olması dolayısıyla metal kompleksleri önemli biyolojik sistem için model oluşturmaktadır (Badwaik, 2009). Bu Schiff bazları, çok yönlü metal şelatlama özelliklerinin yanı sıra doğal biyolojik aktiviteleri ve yapıyı belirli bir biyolojik uygulama için ince ayar yapmak üzere modifiye etme esnekliği sağlaması sayesinde önemli bir ilgi konusu olmuştur. Schiff bazı metalo-ilaçlar yeni antikanser ve antimikrobiyal kemoterapiler geliştirmek için araştırılmaktadır ve hem antikanser hem de antimikrobiyal hedefler farklı olduğundan, heterosiklik Schiff bazları, belirli bir hastalığı hedef alan istenen molekülü elde etmek için yapısal olarak modifiye edilebilir özelliktedirler (Zoubi, 2014).

Özellikle son yıllarda, antibakteriyel (Rauf, 2017), antifungal (Rahmen, 2013), antikanser (Dongfang, 2008), antioksidan (Guo, 2015), antienflamatuar, antimalaryal (Rathelot, 1995), antiviral (Sriram, 2006). aktivitelerde çalışmalar yapıldığı gibi, ek olarak polimerizasyon reaksiyonu (Gupta, 2008), tionil klorürün

indirgenmesi gibi çeşitli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılıp biyoloji alanındaki uygulamaları da mevcuttur (Choi, 2000).

Schiff bazları, pigmentler ve boyalar, katalizörler, ara inorganik sentezler ve polimer stabilizatörleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Diab, 2017). Schiff bazları organik bileşiklerin oksidasyonu, ketonların indirgenme reaksiyonu, aldol reaksiyonu, Henry reaksiyonu, alkenlerin epoksidasyonu, ketonların hidrosilasyonu, bis (indolil) metallerin sentezi ve Diels-Alder reaksiyonu, dolayısıyla Schiff baz ligandlarının kullanımı önemlidir (Abu-Dief, 2015).

### 1.2.1. Schiff bazı komplekslerinin biyolojik önemi

Biyo-inorganik kimya alanındaki gelişme Schiff baz komplekslerine olan ilgiyi arttırmıştır, çünkü bu komplekslerin çoğunun biyolojik olarak önemli türler için model olarak kullanılabileceği kabul edilmiştir.

### 1.2.2. Katalizör olarak Schiff bazı kompleksleri

Birçok Schiff bazı Metal kompleksi verim ve ürün seçiciliğini arttırmak için çeşitli reaksiyonlarda yüksek katalitik aktivite göstererek önemli bir rol oynarlar.

Geçiş metali iyonlarının Schiff baz kompleksleri, hem homojen hem de heterojen reaksiyonlarda etkili katalizörlerdir. Bu komplekslerin aktivitesi, ligandların, koordinasyon alanlarının ve metal iyonlarının bağlanma türüne göre değişiklik gösterir. Örneğin Kiral Schiff baz kompleksleri, oksidasyon, hidroksilasyon, aldol yoğunlaşması ve epoksidasyon gibi çeşitli reaksiyonlarda daha seçicidir (Gupta, 2008).

### 1.2.3. Antikanser alanında Schiff bazı kompleksleri

Schiff bazı komplekslerinin antikanser uygulama alanında aktivite göstermesi tıp dünyasındaki önemini giderek arttırmış ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması sağlamıştır (West ve Pannell 1989). Aromatik

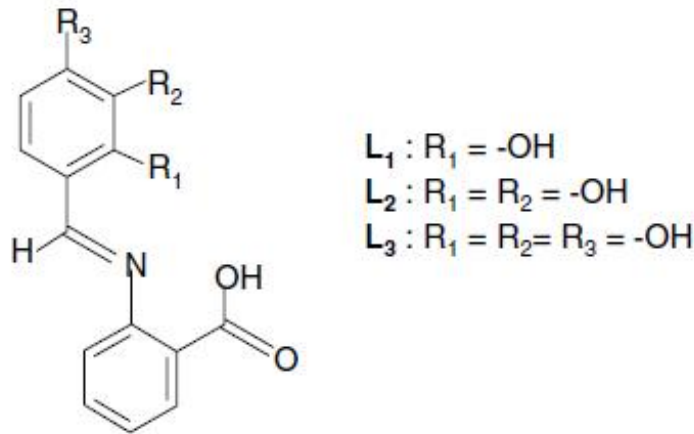
aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında kullanılmaktadır (Singh ve Rana 1986).



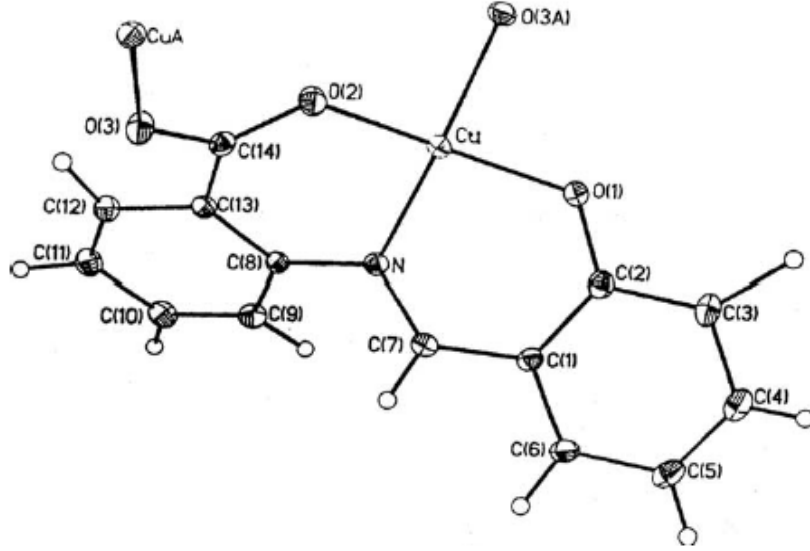


## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

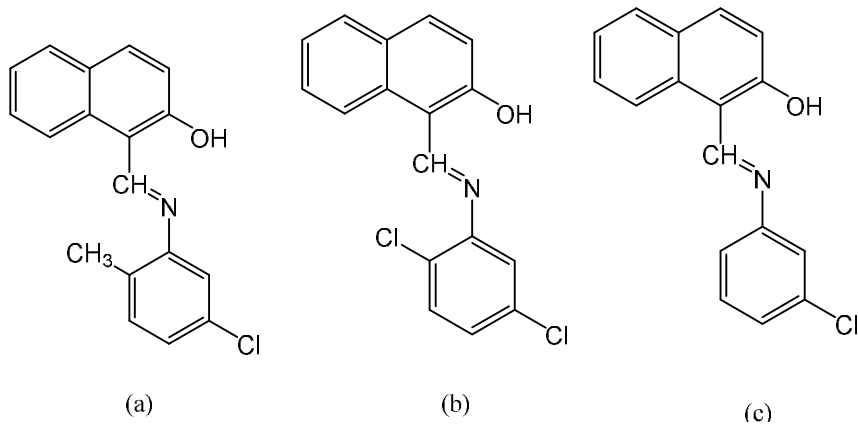
Tonde, S., 2006, 2,3-dihidroksibenzaldehid, salisilaldehit ve 2,3,4-trihidroksibenzaldehidin antranilik asit ( $L_1$ - $L_3$ ) kondenzasyonu (Şekil 2.1) ile elde edilen Schiff bazlarının bakır(II) kompleksleri sentezlemiştir (Şekil 2.2). Elde edilen komplekslerin element analizleri, FT-IR, UV-Vis spektrumları, oda sıcaklığında alınan manyetik duyarlılık, X-Ray ESR spektroskopisi ve dönüşümlü(cyclic) voltametri ile karakterize edilmiştir. Bakır(II) iyonlarının tetrahedral yapılar verdiği gözlemlenmiştir. Hidroksil bakımından zengin ligandların bakır(II) komplekslerinin kendiliğinden aktive olan nükleaz aktivitesi incelenmiştir (Tonde, 2006).



Şekil 2.1. Ligandın molekül yapısı ( $L_1$ - $L_3$ )

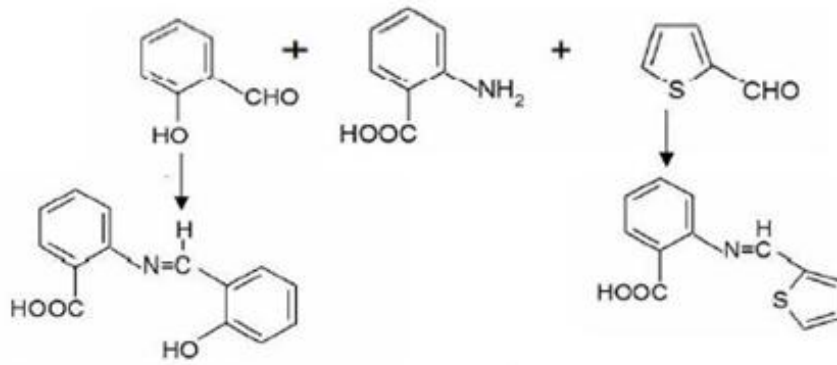
Şekil 2.2. CuL<sub>1</sub> Kompleksinin X-Ray görüntüsü

Serin, S., 2007, 2-hidroksi-1-naftalaldehit ile 2-metil-kloroanilin ve 2,5-dikloroanilinin kondenzasyonu sonucu yeni Schiff bazları sentezlemiştir (Şekil 2.3) sentezlenmiş ligandların Ni(II) metal komplekslerini hazırlamışlardır. Karakterizasyonları elementel analiz, FT-IR, manyetik moment analizleri ile yapılmıştır. Yapıları belirlenen Ni(II) metali komplekslerinin; Job metodundan yararlanılarak stokiometrik oluşum sabiti oranlarını belirlemiştir.

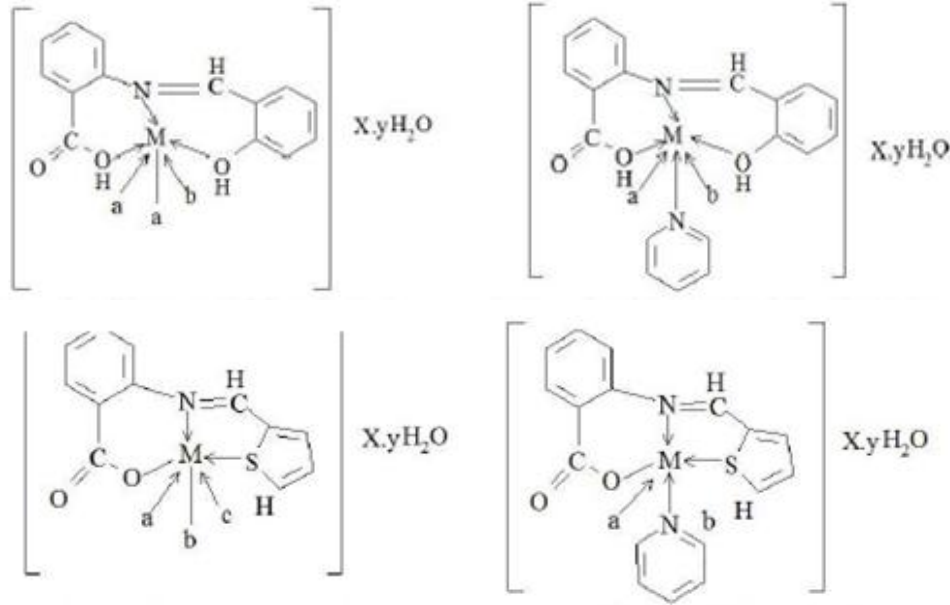


Şekil 2.3. Sentezlenen Schiff bazları (a,b,c)

El- Shafiey, 2010, N- (2-carboxypheny) salicylideneimine ( $HL^1$ ) ve N-(2-carboxyphenyl) thiopheneimine ( $HL^2$ ) Schiff bazı ligandlarını salisilaldehit ve 2-thiophenecarboxaldehyde'in 2-amino benzoik asitle reaksiyonu ile sentezleyerek bu ligandların Co (II), Ni (II), Cd (II), Fe (III) and  $UO_2$  (II) komplekslerini hazırlamışlardır (Şekil 2.5). Ayrıca, ikincil bir ligand olarak piridin kullanılarak, üçlü kompleksler de sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler elementel analiz, molar iletkenlik, FT-IR,  $^1H$ -NMR, UV-vis, kütle spektrumu, manyetik ölçümler ve termal analizlerle karakterize edilmiştir. Sentezlenen metal komplekslerin termal kararlılıkları incelenerek, ligandların ve metal komplekslerin *bacillus cereus*, *bacillus subtilis* ve *Escheria coli*. Türlerine karşı antibakteriyel etkinlikleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır (El-Shafiey, 2010).

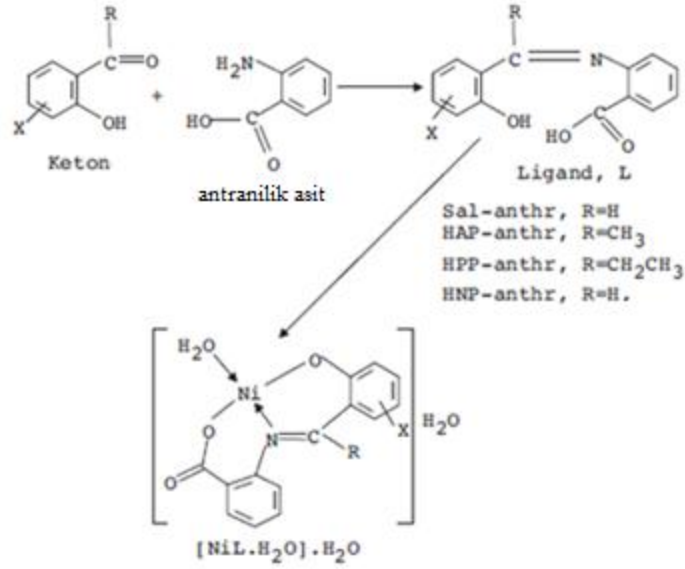


Şekil 2.4. Ligantların yapıları

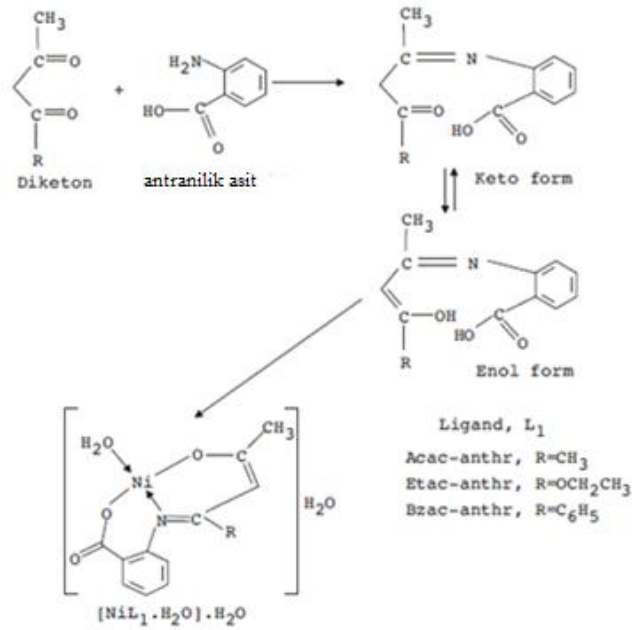


Şekil 2.5. Sentezlenen metal kompleksleri

Hasan, R. 2016, mono ve diketonlar ile antranilik asitten elde edilen Schiff bazları ile nikel komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.6). Dibazık tridentat Schiff bazları Sal-AnthraH<sub>2</sub>, HNP-AnthraH<sub>2</sub>, HAP-AnthraH<sub>2</sub>, HPP-AnthraH<sub>2</sub>, Acac-AnthraH<sub>2</sub>, Etac-AnthraH<sub>2</sub> ve Bzac-AnthraH<sub>2</sub>'nin nikel(II) kompleksleri olarak sentezlenmiştir. Elde edilen kompleksler FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve manyetik iletkenlik çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Analitik verilere dayanarak hazırlanan nikel(II) kompleksleri için dört koordinasyonlu geometri önerilmiştir. Komplekslerin 1:1 stokiyometriye sahip olduğu bulunmuştur. Hazırlanan komplekslerin biyo-etkinliği, antimikrobiyal potansiyellerini değerlendirmek için bakteriler ve mantarlar ile in vitro(hücrelerin, dokuların veya organların ait oldukları organizmaların dışında yapay ortam içinde yetiştirilmeleri veya bulunmaları) ortamında büyümesine karşı incelenmiştir (Hasan, 2016).

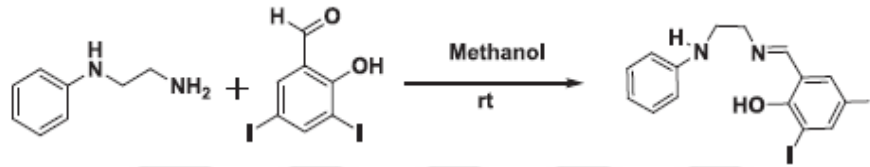


Şekil 2.6. Monoketon ve antranilik asitle sentezlenen bileşikler

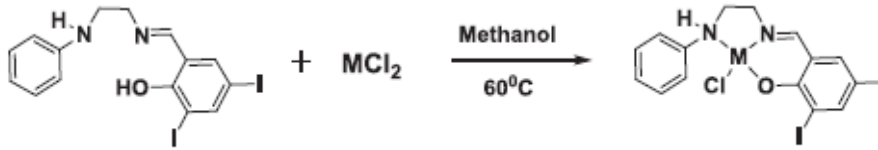


Şekil 2.7. Diketon ve antranilik asit ile sentezlenen ligant ve Nikel kompleks

Sakthi, M., 2017, 2,4-diiodo-6-((2-fenilaminoetilimino)metil)fenol ve salisilaldehitin kondenzasyonu ile (L) Schiff bazını elde etmişler (Şekil 2.8) ve M: Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) ve Zn(II) geçiş metallerinin komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.9.). Bu bileşiklerin elementel analiz, ESI-kütle analizi, FT-IR, UV-vis ve NMR analizlerini kullanarak molekül yapıları belirlenmiştir. Elde edilen NNO tridentat Schiff baz metal komplekslerinin DNA/BSA bağlanması için komplekslerinde moleküler yerleştirme çalışmaları yapılmıştır (Sakthi, 2017).



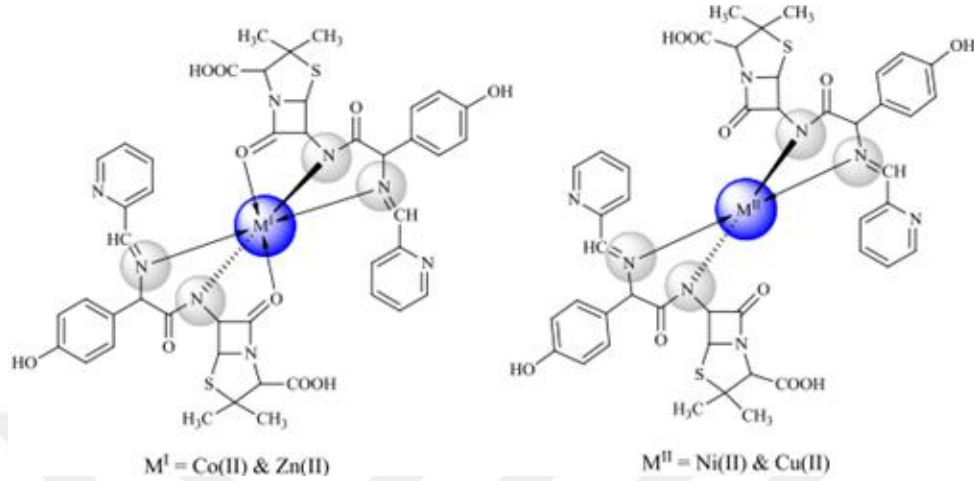
Şekil 2. 8. Schiff bazı ligandı(L) sentezi



M=Cu(II)(1), Ni(II)(2), Co(II)(3), Mn(II)(4) ve Zn(II)(5)

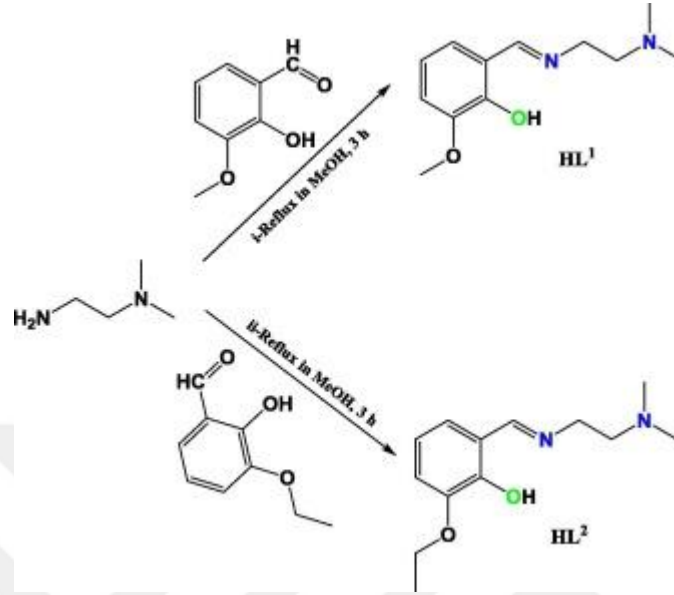
Şekil 2.9. Schiff bazı metal kompleksleri(1-5) sentezi

Chaudary (2017), amoksisilin (AMX) ve picolinaldehit (PC2) den türetilen Schiff bazını kullanarak Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn (II) komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.10). Ligand ve komplekslerinin karakterizasyonu için elementel mikroanaliz, iletkenlik, FT-IR,  $^1\text{H}$  -  $^{13}\text{C}$  NMR, UV-VIS, kütle spektrumu, EPR, manyetik moment ölçümü, TGA/DTA, PXRD ve antibakteriyel etkinlik çalışması gibi fiziksel ve spektral teknikler kullanılmıştır. Komplekslerin yüzey morfolojisi SEM analizleri ile belirlenmiştir. Elde edilen ligand ve metal komplekslerinin anti bakteriyel etkileri incelenmiştir (Chaudhary, 2018).



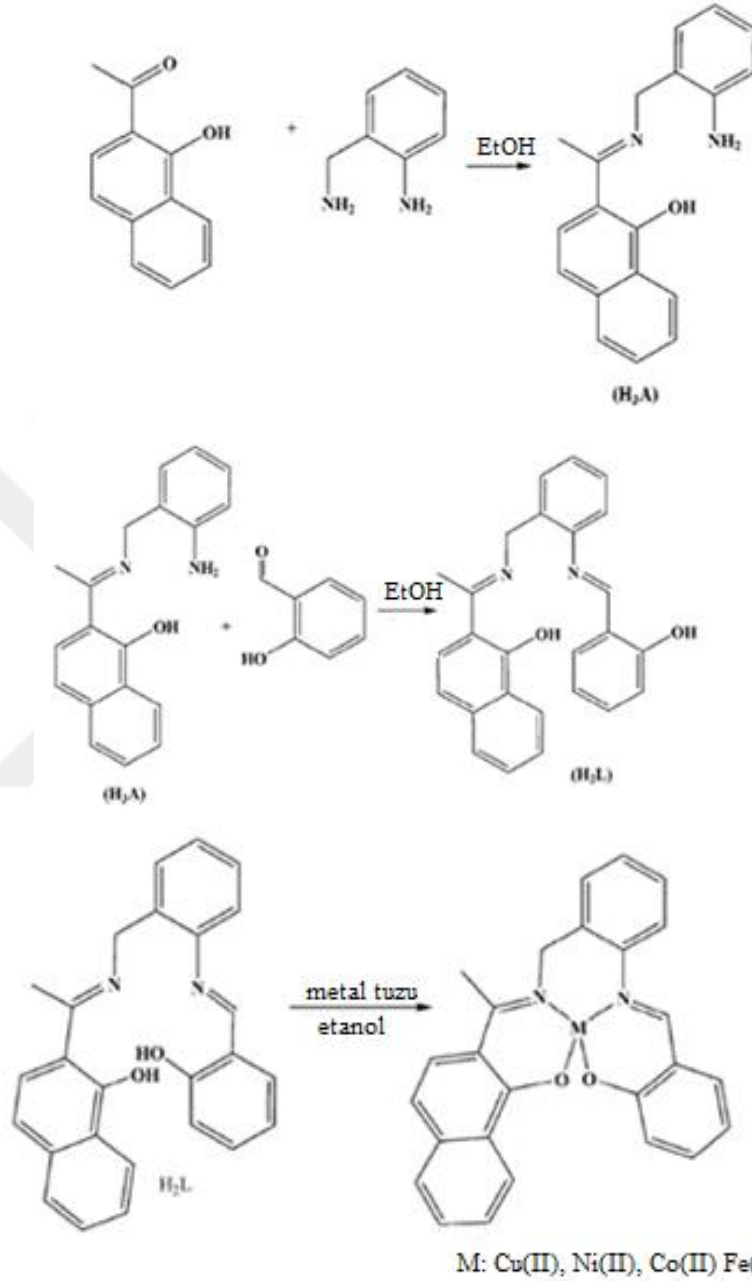
Şekil 2.10. Sentezlenen Schiff bazı metal kompleksleri

Gönül, İ., 2018, 3-metoksi-2-hidroksi benzaldehit ve 3-etoksi-2-hidroksi benzaldehit ile N,N-dimetiletan-1,2-diaminin kondenzasyon reaksiyonu sonucu iki yeni tridentat ONN tipi ligantları (Şekil 2.11) ve bu ligantların bakır(II) komplekslerini,  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  (1),  $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) sentezlemişlerdir. Karakterizasyonlarında element analizi, FT-IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR, ICP-OES, TGA, DSC ve GC/MS analiz teknikleri kullanmışlardır. Cu(II) komplekslerinin yapısal geometrilerini çarpık kare piramidal olarak tek kristal X ışını kırınım analizi ile belirlenmiştir. Cu(II) komplekslerinin farklı solventler ve konsantrasyonun fotoluminesans özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Cu(II) komplekslerinin elektriksel iletkenlik değerleri ve polimerik kristal yapı ilişkileri araştırılmıştır.



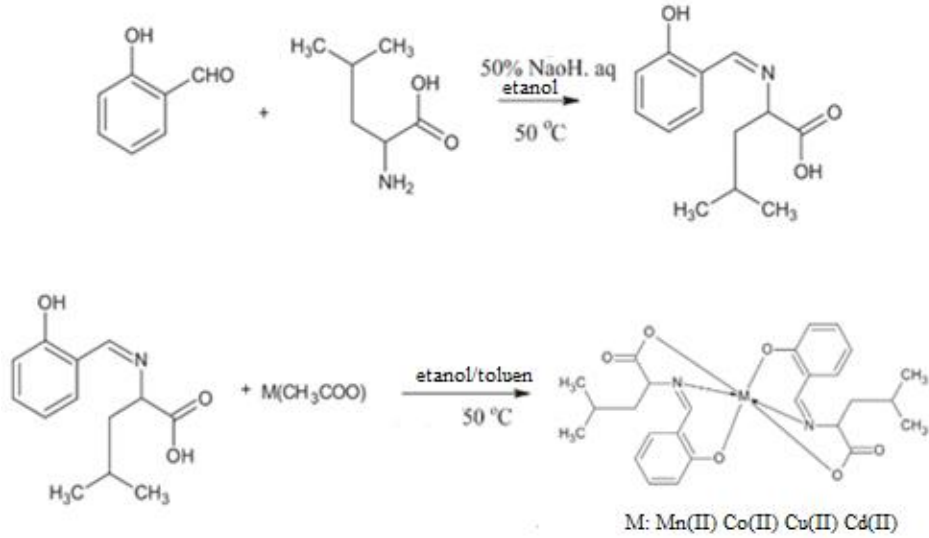
Şekil 2.11. Tridental ONN donör ligandları

Çakmak, D., 2018, asimetrik salen tipi Schiff bazı olarak 2-aminobenzilamin ile Cu (II), Ni (II), Co (II) ve Fe (III) metal kompleksleri sentezlenmiş (Şekil 2.12) ve yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir. Sentezlenen metal komplekslerinin elektropolimerizasyonu grafit elektrodunda başarıyla denenmiş ve elektrokatalitik etkileri incelenmiştir. Polimer kaplı elektrotların karakterizasyonu CV, SEM, EDX ve UV-Vis teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucu salen tipi Schiff bazı Ni(II) modelleme grafit elektrodunun katekol ve dopamin tayininde en iyi sonucu gözlemlenmiştir (Çakmak, 2018).



Şekil 2.12. Ligant ve metal kompleksleri (Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II))

Pervaiz, 2018, lösin ve salisilaldehitin bazik ortamdaki reaksiyonu ile aminoasit türevi Schiff bazını sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu Schiff bazı, Co, Mn, Cu ve Cd metallerinin kararlı komplekslerini oluşturmak üzere ligand olarak kullanılmıştır (Şekil 2.13). Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin analizleri FT-IR, kütle spektrometrisi ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Ligand molekülünde ve komplekslerde var olan elementlerin oranları Elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerin çeşitli bakteri ve mantar türleri üzerindeki anti bakteriyel etkinlikleri incelenmiş ve metal komplekslerin anti bakteriyel etkinliğinin liganattan daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Pervaiz, M., 2018).



Şekil 2.13. Sentezlenen yapılar

**3. MATERYAL VE METOD****3.1. Materyal****3.1.1. Kullanılan Kimyasallar**

- Metanol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Etanol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Saf su
- Antranilic Asit: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Salisilaldehit: Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Glisin: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Sodyum hidroksit: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Potasyum hidroksit: Merck firmasından temin edilmiştir.
- $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : Merck firmasından temin edilmiştir.
- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : Merck firmasından temin edilmiştir.
- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : Merck firmasından temin edilmiştir.
- $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : Merck firmasından temin edilmiştir.

**3.1.2. Kullanılan Cihazlar**

- UV –Vis. Spektroskopisi: Perkin-Elmer Lambda 25
- FT- IR Spektroskopisi: Perkin-Elmer RX-1, KBr disk;  $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$
- Elementel Analiz: LECO-CHNS-932
- $^{13}\text{C}$  NMR ve  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopisi: Bruker 300 MHz Ultrashield Spectrometer
- Termogravimetrik/Diferansiyel Termal Analiz: TG/DTA, DuPont 951 Thermal Analyzer,  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$
- Magnetik Duyarlılık Terazisi: Sherwood MK1

- pH-metre: Hanna 210
- Magnetik Karıştırıcı ısıtıcı: ARE
- Vakum Etüvü: Nüve
- X-Ray: Bruker AXS APEX CCD diffractometer equipped with a rotation anode at 296(2) K using graphite monochromated Mo Ka radiation ( $k = 0.71073$  )
- Rotary Evaporatör: Heidolph
- ICP-OES: Perkin-Elmer Optima 2100DV ICP.

### 3.2. Metod

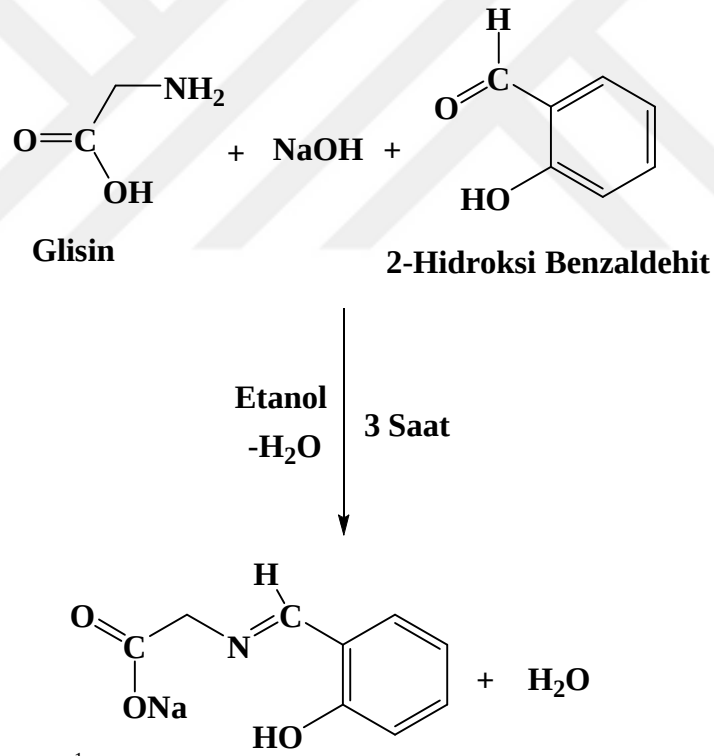
#### 3.2.1. Schiff Bazları Sentezi

##### 3.2.1.1. NaHL<sup>1</sup> Schiff Bazı Sentezi

Glisin (10 mmol) üzerine etanol (100 ml) ve NaOH (10 mmol) ilave edilip manyetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde geri soğutucu takılarak karıştırıldı ve glisinin çözünmesi sağlandı. Çözelti üzerine salisilaldehit (10 mmol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon rengi sarı renge dönüştü. Yaklaşık 3 saat geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırıldı. Oluşan homojen sarı çözelti kristallenmeye bırakıldı. Elde edilen kristaller süzülüp salisilaldehit kalıntısından uzaklaştırmak için birkaç defa soğuk etanol ile yıkandı ve vakumlu etüvde 60°C sıcaklıkta kurutuldu (Şekil 3.1).



Şekil 3.1.  $\text{NaHL}^1$  (Sodyum(E)-2-((2-hidroksibenzildien)amino)asetat) Schiff bazı kristalinin görünümü

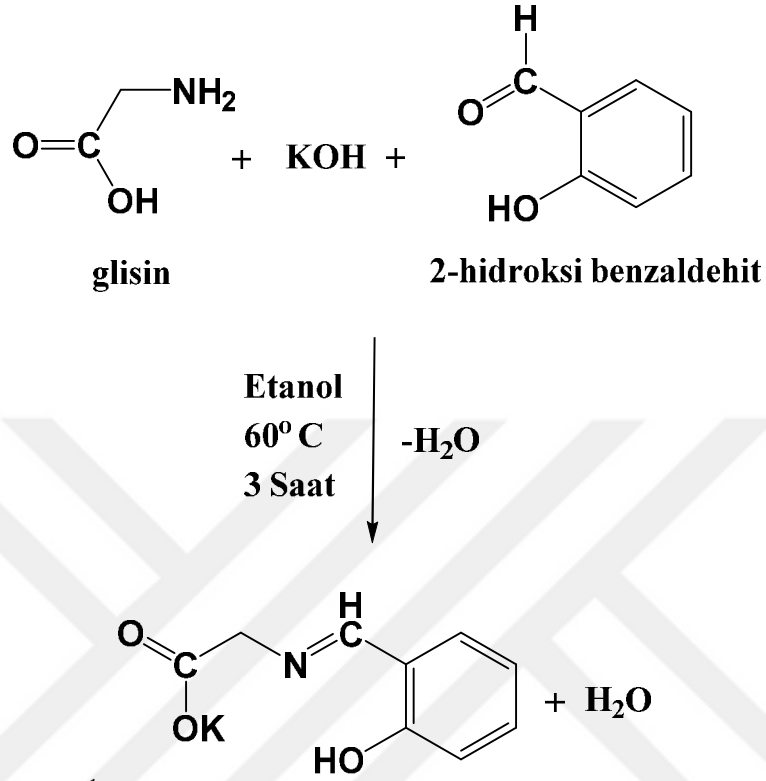


Şekil 3.2.  $\text{NaHL}^1$  (Sodyum(E)-2-((2-hidroksibenzildien)amino)asetat) Schiff bazı sentez reaksiyonu

**NaHL<sup>1</sup>:** Sodyum(E)-2-((2-hidroksibenzildien)amino)asetat. Molekül ağırlığı: 201.16 g/mol. Kristal rengi sarı. Erime noktası >350 °C. Verim:%92.1. Su, DMSO, THF, DMF ve kloroformda iyi çözünmekte, soğuk etanol ve metanolde az çözünmektedir. Elementel Analiz: C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Teorik: C, 49.32; H, 4.60; N, 6.39. Deneysel: C, 48.50; H, 3.98; N, 6.24. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>); 3442 (m), 3273(m), 1608 (s), 1520 (s). <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO) δ 14.28 (s, 1H), 8.33 (s, 1H), 7.32 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.24 (ddd, *J* = 8.7, 7.2, 1.8 Hz, 1H), 6.77 – 6.67 (m, 3H), 3.96 (d, *J* = 0.9 Hz, 3H), 3.37 (s, 8H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO) δ 170.79 (s), 165.70 (s), 165.31 (s), 132.92 (s), 132.24 (s), 118.50 (s), 118.42 (s), 116.78 (s), 61.48 (s).

#### 3.2.1.2. KHL<sup>1</sup> Schiff Bazı Sentezi

Glisin (10 mmol) üzerine etanol (100 ml) ve KOH (10 mmol) ilave edilip manyetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde geri soğutucu takılarak karıştırıldı ve glisinin çözünmesi sağlandı. Çözelti üzerine salisilaldehit (10 mmol) damla damla ilave edildi. Yaklaşık 3 saat geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırıldı. Oluşan homojen turuncu çözelti kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristalleri salisilaldehit kalıntısından uzaklaştırmak için birkaç defa soğuk etanol ile yıkandı. Vakumlu etüvde 60°C sıcaklıkta kurutuldu (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. KHL<sup>1</sup> (potasyum(E)-2-((2-hidroksibenziliden)amino)asetat Schiff bazı ligandının sentez reaksiyonu

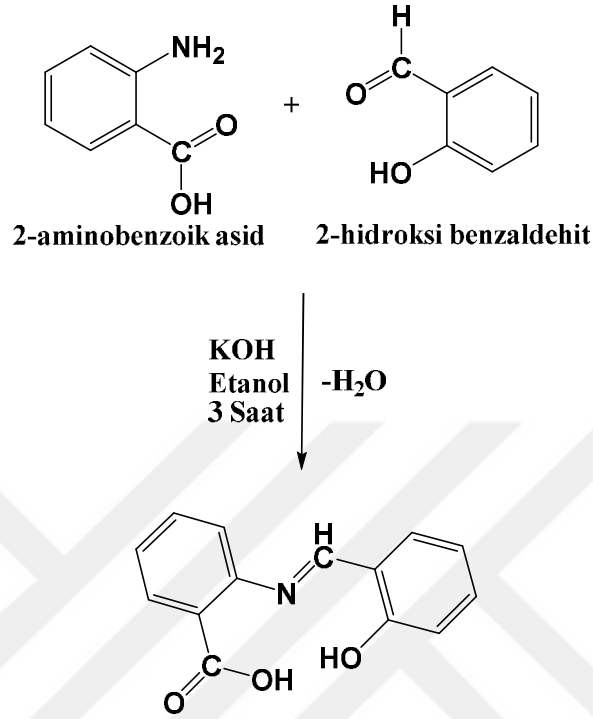


Şekil 3.4. KHL<sup>1</sup> (potasyum(E)-2-((2-hidroksibenziliden)amino)asetat Schiff bazı ligandının kristal görüntüsü

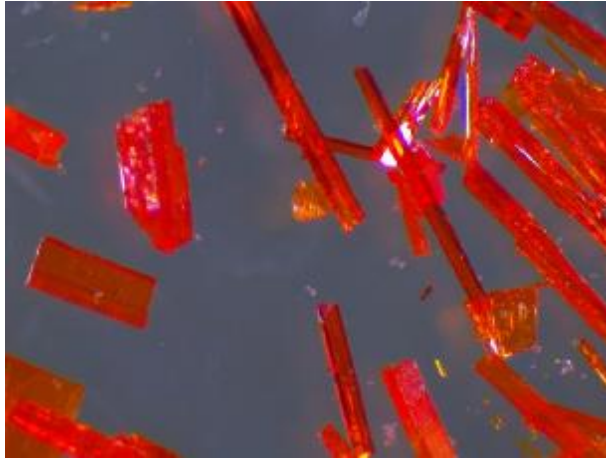
**KHL<sup>1</sup>:** (Potasyum(E)-2-((2-hidroksibenziliden)amino)asetat. Molekül ağırlığı 217.27 g/mol. Kristal rengi turuncu. Erime noktası >350 °C . Verim: %90.8. Su, DMSO, THF, DMF ve kloroformda iyi çözünmekte, soğuk etanol ve metanolde az çözünmektedir. Elementel Analiz: C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>KNO<sub>3</sub>, Teorik: C, 49.75; H, 3.71; N, 6.45. Deneysel: C, 48.70; H, 3.58; N, 6.24. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>); 3231 (m), 3063 (m), 1634 (s), 1600 (s), 1506 (s). <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, ) δ 14.35 (s), 8.29 (s), 7.32 – 7.19 (m), 6.74 – 6.63 (m), 3.90 (d, *J* = 0.9 Hz), 3.37 (s). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO) δ 169.42 (s), 166.35 (s), 165.38 (s), 133.05 (s), 132.33 (s), 118.82 (s), 118.25 (s), 116.27 (s), 61.19 (s), 40.45 (d, *J* = 18.0 Hz), 40.25 (s), 40.05 (d, *J* = 17.2 Hz), 39.91 (d, *J* = 19.3 Hz), 39.78 (d, *J* = 14.9 Hz), 39.62 (d, *J* = 21.0 Hz).

#### 3.2.1.3. H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> Schiff Bazı Sentezi

Antranilik asit (10 mmol) üzerine etanol (100 mL) ve salisilaldehit (10 mmol) oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. 3 saat geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırıldı. Reaksiyon sonunda homojen turuncu renkli çözelti kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller süzülerek, salisilaldehit kalıntısını uzaklaştırmak için birkaç defa soğuk etanol ile yıkandı. Vakumlu etüvde 60°C sıcaklıkta kurutuldu (Şekil 3.5).



Şekil 3.5.  $H_2L^2$  (E)-2-((2-hidroksi benziliden)amino)benzoik asit Schiff bazı ligandının sentez reaksiyonu



Şekil 3.6.  $H_2L^2$  (E)-2-((2-hidroksi benziliden)amino)benzoik asit Schiff bazı ligandının kristal mikroskop görüntüsü

**H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>**: (E)-2-((2-hidroksi benziliden)amino)benzoik asit. Molekül ağırlığı 241.07 g/mol. Kristal Rengi turuncu. Verim: %89.3. Erime noktası 210 °C. DMSO, THF, asetonitril’de iyi çözünmekte, soğuk etanol ve metanolde az çözünmektedir. Elementel Analiz: C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>, Teorik: C, 69.70; H, 4.60; N, 5.81. Deneyisel: C, 68.57; H, 4.41; N, 5.75. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>); 3077 (m), 2952 (m), 1684 (s), 1615 (s), 1597 (s). <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO) δ 12.90 (s, 1H), 8.87 (s, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.66 – 6.48 (m, 8H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO) δ 191.14 (s), 169.01 (s), 160.14 (s), 150.93 (s), 135.82 (s), 133.13 (s), 130.57 (s), 128.62 (s), 121.69 (s), 118.89 (s), 118.43 (s), 116.63 (s), 115.73 (s), 113.95 (s).

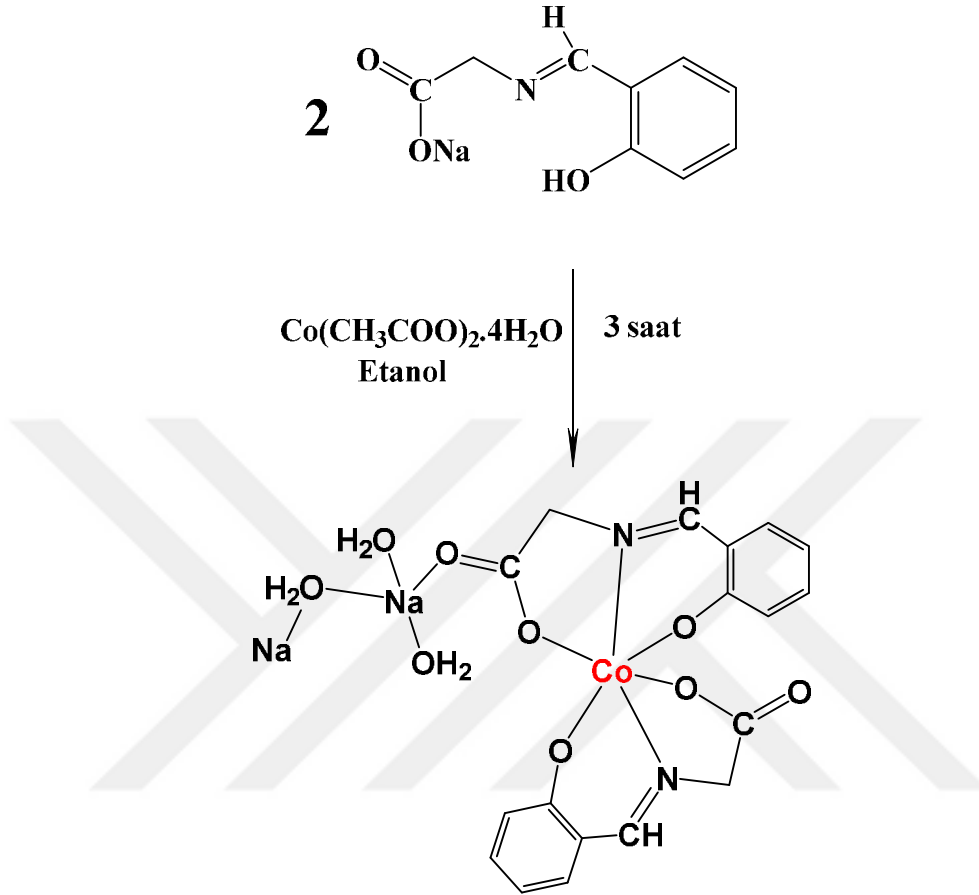
### 3.2.2. Metal Kompleksi Sentezi

#### 3.2.2.1. NaHL<sup>1</sup> Schiff Bazının Na<sub>2</sub>[Co(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]3H<sub>2</sub>O Kompleksi Sentezi

NaHL<sup>1</sup> Schiff bazı (4 mmol) etanolde (50 mL) ısıtılarak çözüldü. Elde edilen homojen çözelti üzerine etanolde çözünmüş Co(II) asetat tuzu (2 mmol) damla damla ilave edildi. Karışım 3 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. (pH: 6.92-7.04). Koyu bordo renkli homojen bir çözelti kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller süzülerek soğuk etanol ile yıkanıp, vakumlu etüvde 60°C sıcaklıkta kurutuldu (Şekil 3.7.)



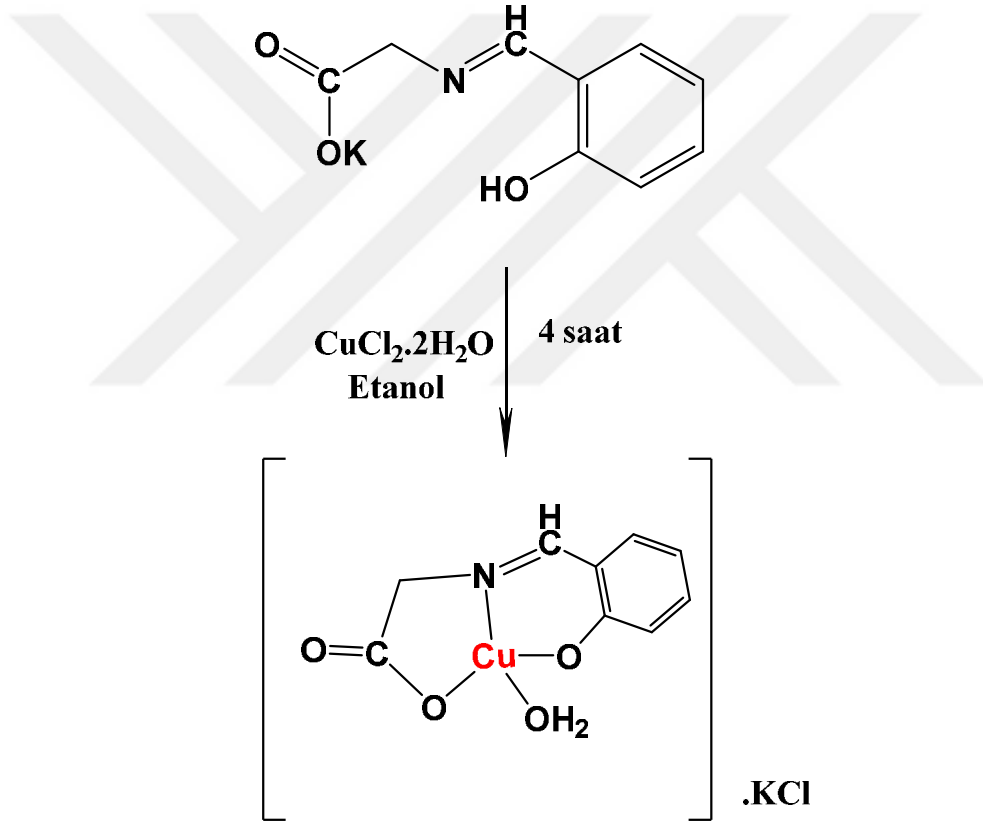
Şekil 3.7. Na<sub>2</sub>[Co(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]3H<sub>2</sub>O metal kompleksinin kristal mikroskop görüntüsü

Şekil 3.8. Na<sub>2</sub>[Co(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O Metal kompleksinin reaksiyonu

Erime noktası, >350 °C. Verim: %52.3. Molekül ağırlığı 513.03 g/mol'dür. Yapı; Elementel analiz, tek kristal X-Işını kırınımı analizi, UV-Vis, FT-IR, TG-DTA, ICP ve manyetik süsebtibilite cihazı ile karakterize edildi. Su, DMSO, DMF, asetonitrilde iyi çözünmekte, soğuk etanol ve metanolde az çözünmekte; DCM ve kloroformda çözünmemektedir. Elementel Analiz: C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>CoN<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Teorik: C, 42.12; H, 3.93; N, 5.46. Deneysel: C, 42.51; H, 4.0; N, 5.69. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>); 3413 (m), 3001 (m), 1622 (s), 1596 (s), 534 (m), 496 (m).

**3.2.2.2. KHL<sup>1</sup> Schiff Bazının K[CuL<sup>1</sup>Cl(H<sub>2</sub>O)] Kompleksi Sentezi**

KHL<sup>1</sup> Schiff bazı (4 mmol) etanolde (50 mL) ısıtılarak çözündü. Elde edilen homojen çözelti üzerine etanolde çözünmüş Cu(II) klorür tuzu (2 mmol) damla damla ilave edildi. Karışım 4 saat reflüks edildi. Reaksiyonun pH değeri (pH:1.5-2) düşük olduğundan etanolde çözünmüş NaOH ile pH değeri 4-5 aralığına getirildi. Oluşan yeşil çökelek süzüldü ve birkaç kez etanol ile yıkandı. Elde edilen madde vakumlu etüvde 60°C sıcaklıkta kurutuldu (Şekil 3.9.).



Şekil 3.9. K[CuL<sup>1</sup>Cl(H<sub>2</sub>O)] Metal kompleksinin reaksiyonu

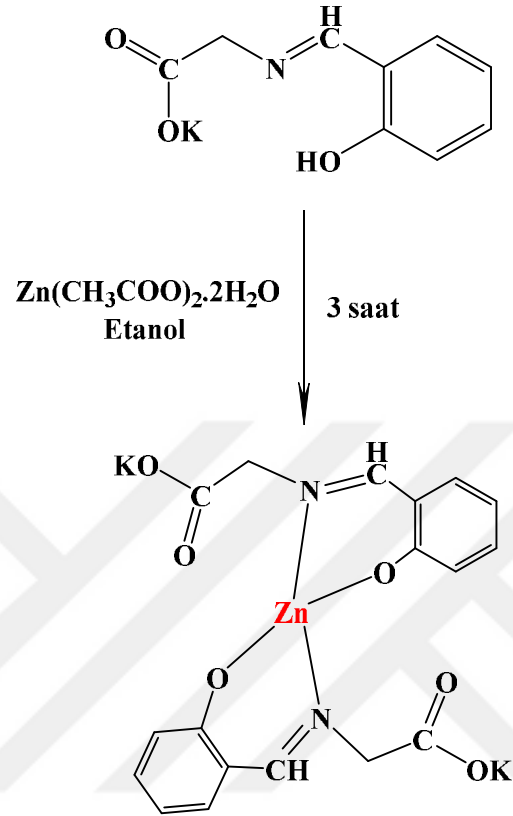


Şekil 3.10.  $K[CuL^1Cl(H_2O)]$  Metal kompleksinin görünümü

Molekül ağırlığı 333.27 g/mol. Erime noktası  $>350^{\circ}C$ . Verim: %49.7. Yapı; Elementel analiz, UV-Vis, FT-IR, TG-DTA, ICP ve manyetik süsebtibilite cihazı ile karakterize edilmiştir. Elementel Analiz:  $C_9H_9ClCuKNO_4$ , Teorik: C, 32.44; H, 2.72; N, 4.20. Deneysel: C, 31.93; H, 2.49; N, 4.88. IR (ATR,  $cm^{-1}$ ); 3323 (s), 3048 (s), 2972 (s), 1639 (s), 1601 (s), 526 (m).

### 3.2.2.3. $KHL^1$ Schiff Bazının $[ZnL^1]$ Kompleksi Sentezi

$KHL^1$  Schiff bazı (4 mmol) etanolde (50 mL) ısıtılarak çözündü. Elde edilen homojen çözelti üzerine etanolde çözünmüş Zn(II) asetat tuzu (2 mmol) damla damla ilave edilip karışım 3 saat reflüks edildi. Reaksiyon sonunda krem-beyaz renkli elde edilen çökelek (pH 6.5-7.0) süzüldü. Birkaç kez etanol ile yıkandı, vakumlu etüvde  $60^{\circ}C$  sıcaklıkta kurutuldu (Şekil 3.11.).

Şekil 3.11.  $[\text{ZnL}^1]$  Metal kompleksinin reaksiyonuŞekil 3.12.  $[\text{ZnL}^1]$  Metal kompleksinin görünümü

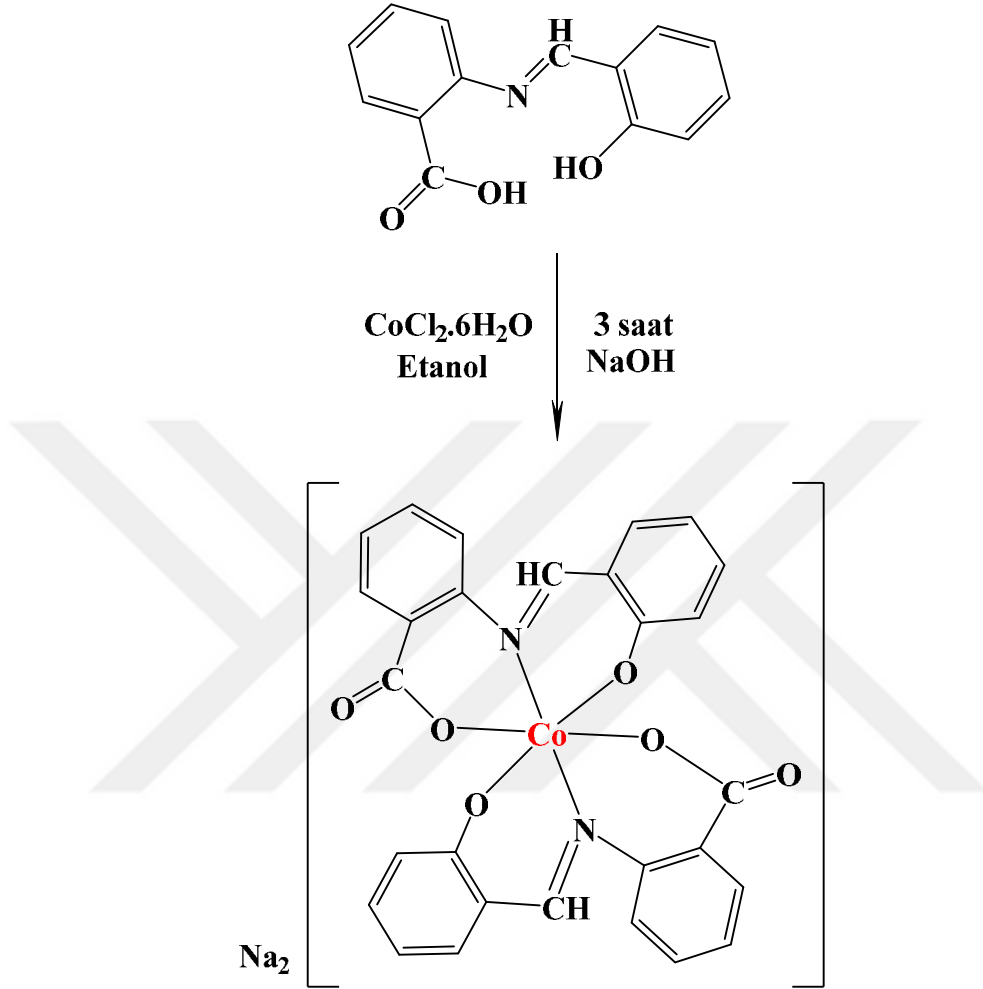
Molekül ağırlığı 495.94 g/mol. Erime noktası  $>350^{\circ}\text{C}$ . Verim: %53.6. Yapı; Elementel analiz, UV-Vis, FT-IR, TG-DTA, ICP ve manyetik süssebtilite cihazı ile karakterize edildi. DMSO'da suda iyi çözünmekte; soğuk etanol, metanol'de az çözünüp; DCM, DMF, asetonitril, çözünmemektedir. Elementel Analiz:  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn}$ , Teorik: C, 43.42; H, 2.83; N, 5.63. Deneysel: C, 44.74; H, 2.88; N, 6.05. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ); 2913 (s), 1645 (s), 1645-1609 (s), 528 (m).

#### 3.2.2.4. $\text{H}_2\text{L}^2$ Schiff Bazının $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ Metal Kompleksinin Sentezi

$\text{H}_2\text{L}^2$  Schiff bazı (4 mmol) etanolde (50 mL) ısıtılarak çözündü. Elde edilen homojen çözelti üzerine etanolde çözünmüş 2 mmol Co(II) klorür tuzu etanolde çözünmüş bir şekilde damla damla ilave edildi ve karışım 3 saat reflüks edildi. Reaksiyonun pH değeri (pH:1.5-2) düşük olduğundan etanolde çözünmüş NaOH ile pH değeri 4-5 aralığına getirildi. Kiremit renkli elde edilen çökelek süzüldü ve birkaç kez etanol ile yıkandı. Elde edilen çökelek vakumlu etüvde  $60^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta kurutuldu (Şekil 3.13.)



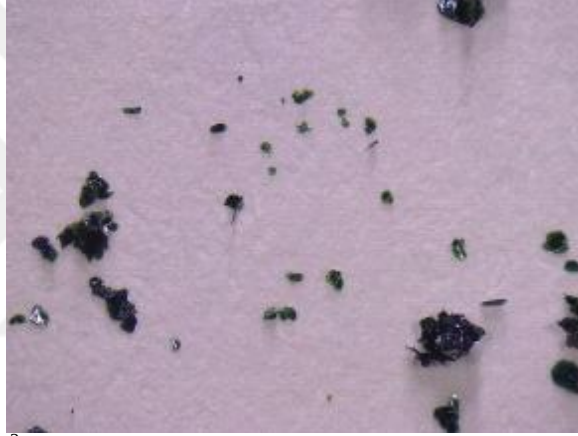
Şekil 3.13.  $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$  Metal kompleksinin reaksiyonu

Şekil 3.14.  $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$  Metal kompleksinin görünümü

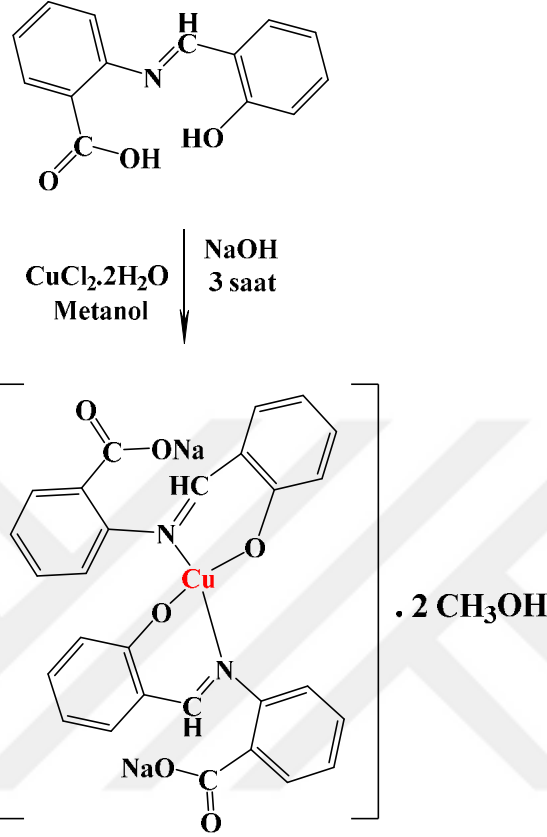
Molekül ağırlığı 675.11 g/mol'dür. Erime noktası  $>350^\circ\text{C}$ . Verim: %51.1. Yapı; Elementel analiz, UV-Vis, FT-IR, TG-DTA, ICP ve manyetik süssetbilibite cihazı ile karakterize edildi. Su, DMSO, DMF'de iyi çözünmekte, soğuk etanol ve metanolde az çözünmekte; asetonitril, DCM'de çözünmemektedir. Elementel Analiz:  $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{CoN}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ , Teorik: C, 56.90; H, 4.48; N, 4.15. Deneysel: C, 57.44; H, 3.95; N, 4.38. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ); 3306 (s), 3134 (s), 1588 (s), 1530 (s), 421 (m).

**3.2.2.5.  $H_2L^2$  Schiff Bazının  $[Cu(L^2)_2]$  Kompleksi Sentezi**

$H_2L^2$  Schiff bazı (4 mmol) metanolde (50 mL) ısıtılarak çözündü. Elde edilen homojen çözelti üzerine metanolde çözünmüş 2 mmol Cu(II) klorür tuzu damla damla ilave edildi ve karışım 3 saat reflüks edildi. Reaksiyonun pH değeri (pH:1.8-2) düşük olduğundan metanolde çözünmüş NaOH ile pH değeri 4-5 aralığına getirildi. Koyu yeşil renkli elde edilen homojen karışım kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristal süzülüp birkaç kez metanolle yıkanıp vakumlu etüvde 60°C kurutuldu (Şekil 3.15).



Şekil 3.15.  $[Cu(L^2)_2]$  Metal kompleksinin mikroskop görüntüsü

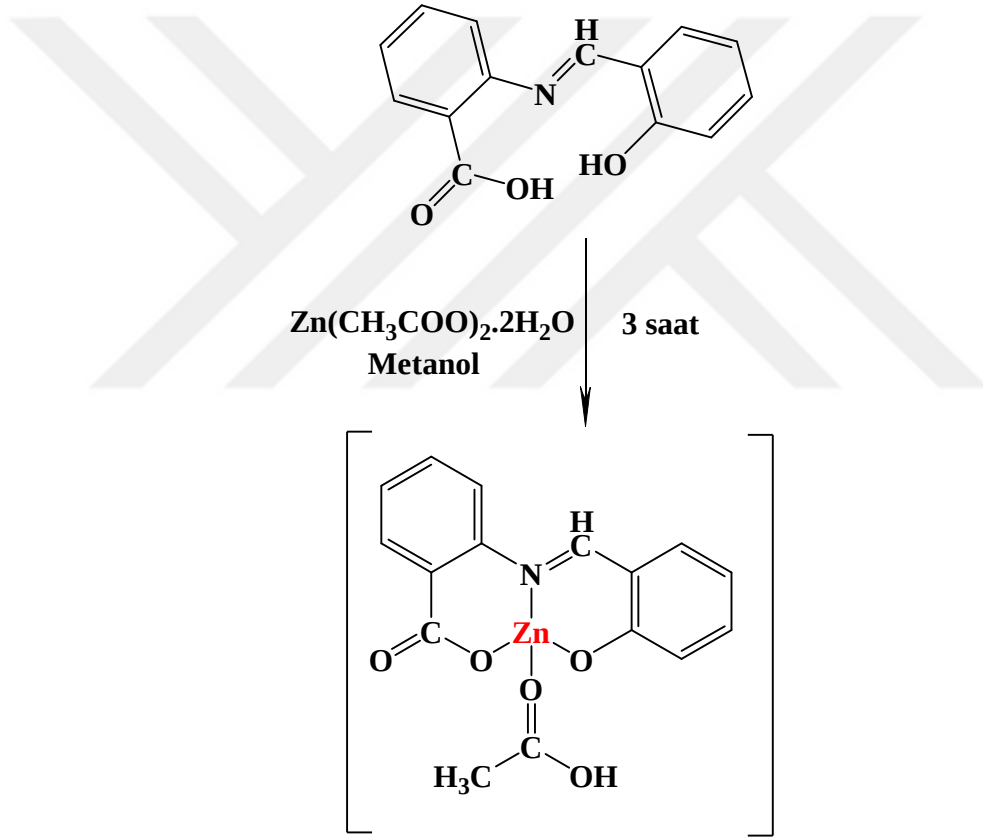
Şekil 3.16. [Cu(L)<sup>2</sup>]<sub>2</sub> Metal kompleksinin reaksiyonu

Molekül ağırlığı 619.05 g/mol. Erime noktası >350 °C. Verim: %52.4

Yapı; Elementel analiz, UV-Vis, ICP, FT-IR, TG-DTA ve manyetik süssebtilite cihazı ile karakterize edilmiştir. Su, etanol, metanol, DMSO, DMF, asetonitril, THF’de iyi çözünmekte, toluen, kloroformda az çözünmektedir. Elementel Analiz: C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>CuN<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Teorik: C, 56.18; H 3.58; N, 4.52. Deneyisel: C, 56.51; H 3.68; N, 4.08. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>); 3428 (s), 3065 (s), 1578 (s), 1524 (s), 556 (m).

**3.2.2.6.  $H_2L^2$  Schiff Bazının  $[ZnL^2]$  Kompleksinin Sentezi**

$H_2L^2$  Schiff bazı (4 mmol)  $H_2L^3$  Schiff bazı (4 mmol) metanolde (50 mL) ısıtılarak çözüldü. Elde edilen homojen çözelti üzerine metanolde çözünmüş Zn(II) asetat tuzu (4 mmol) metanolde çözünmüş bir şekilde damla damla ilave edildi ve karışım 3 saat reflüks edildi (pH 6). Reaksiyon sonunda krem-sarımtırak renkli elde edilen çökelek süzüldü ve birkaç kez metanol ile yıkandı. Elde edilen çökelek vakumlu etüvde 60°C sıcaklıkta kurutuldu (Şekil 3.17).



Şekil 3.17.  $[ZnL^2]$  Metal kompleksinin reaksiyonu



Şekil 3.18. [ZnL<sup>2</sup>] Metal kompleksinin mikroskop görüntüsü

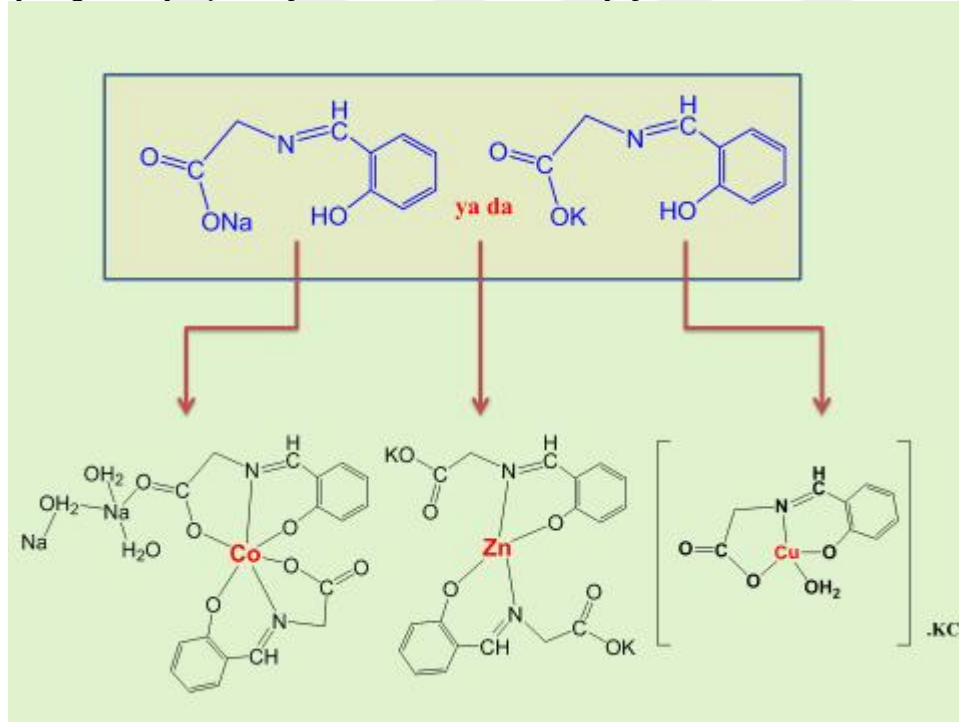
Molekül ağırlığı 335.01 g/mol. Erime noktası >300 °C. Verim: %50.2. Yapı; Elementel analiz, UV-Vis, FT-IR, TG-DTA, ICP ve manyetik süssebtilite cihazı ile karakterize edildi. DMSO, DMF’de iyi çözünmekte, soğuk etanol ve metanolde az çözünmekte; asetonitril, DCM, suda çözünmemektedir. Elementel Analiz: C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>Zn, Teorik: C, 53.52; H, 3.89; N, 4.16. Deneysel: C, 53.09; H, 3.29; N, 4.04. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>); 3298 (s), 3127-2885 (s), 1589 (s), 1539 (s), 420 (m).

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

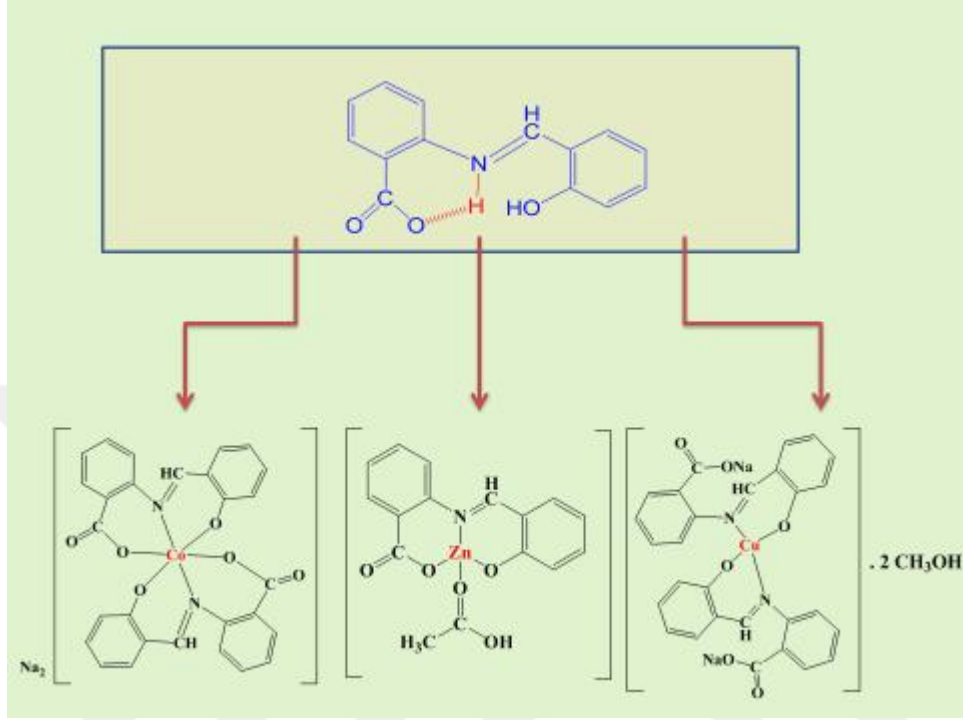
Bu çalışmada salisilaldehit ile glisin ve antranilik asit yapılarının uygun şartlar altında reaksiyona girmesiyle 2 adet Schiff bazı ve bu Schiff bazlarının Co(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiş (Çizelge 4.1) ve literatür ile uyum içerisinde karakterize edildi.

Sentezlenen Schiff bazı ligandlarının ve metal komplekslerinin yapıları; X-Işını kırınımı, FT-IR, UV-Vis,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  gibi spektroskopik yöntem ve elementel analiz , manyetik süszeptibilite teknikleri kullanılarak aydınlatılmaya çalışıldı. Analizler sonucunda belirlenen tüm bulgular literatür verileri ile karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçlar ışığında Schiff bazı ve metal kompleksleri için önerilen yapılar Çizelge 4. 1’de gösterildi.

Çizelge 4.1. Çalışma kapsamında sentezlenen tüm yapılar



Çizelge 4.1. Devamı



#### 4.1. Renk, Verim ve Erime Noktası Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenmiş tüm schiff bazları ve metal komplekslerinin verim, erime noktası ve renk gibi fiziksel özellikleri belirlenerek Çizelge 4.2’de verilmiştir. Sentezlenen schiff bazları ve metal komplekslerinin çıkış maddeleri ile erime noktaları kıyaslandığında ciddi farklılıklar görülmektedir. Sırasıyla antranilik asit ve glisinin erime noktası 146-148 °C ve 233 °C’dir. Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi oluşması gereken bağların kurulduğu ve bileşiklerin oluştuğu anlaşılmaktadır. Elde edilen ligantların metal kompleksi oluşturmada önceki turuncu ve sarı renkleri; Co metali tuzuyla koyu bordo-kiremit kırmızısı; Cu metali tuzuyla yeşil ve tonlarına, Zn metali tuzuyla krem-açık sarı rengine dönüşmesi Schiff bazı ligandının metalle reaksiyonu sonucu ligandın metale koordine olduğu şeklinde yorumlanabilir.

Çizelge 4.2. Sentezlenen yapıların renk, verim ve erime noktası sonuçları

| Bileşik                                                              | Renk              | Verim | E.N (°C) |
|----------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|----------|
| NaHL <sup>1</sup>                                                    | Parlak sarı       | %92.1 | >300 °C  |
| KHL <sup>1</sup>                                                     | Turuncu           | %90.8 | >300 °C  |
| H <sub>2</sub> L <sup>2</sup>                                        | Turuncu           | %89.3 | 210 °C   |
| Na <sub>2</sub> [Co(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]3H <sub>2</sub> O | Koyu Bordo        | %52.3 | >300 °C  |
| [CuL <sub>1</sub> (H <sub>2</sub> O)]KCl                             | Yeşil             | %49.7 | >300 °C  |
| ZnL <sup>1</sup>                                                     | Krem              | %53.6 | >300 °C  |
| Co(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>                                     | Kiremit Kırmızısı | %51.1 | >300 °C  |
| Cu(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>                                     | Koyu Yeşil        | %52.4 | >300 °C  |
| ZnL <sup>2</sup>                                                     | Açık Sarı         | %50.2 | >300 °C  |

#### 4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Çalışmada elde edilen Schiff bazı ligandlarının elementel deneysel analiz değerleri ve teorik olarak hesaplanan analiz sonuçları Çizelge 4.3.'de verilmiştir. Sentezlenen ligantları ve komplekslerinin elementel analizleri Thermo Scientific Flash 2000 elementel analiz cihazı kullanılarak elde edilen C,H,N yüzde dataları teorik olarak hesaplanan C,H,N yüzde oranları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Buna göre tüm bileşiklerin hedeflenen şekilde sentezlenmiş olduğu elementel analiz sonuçları ile desteklenmektedir (Çizelge 4.3)

Çizelge 4.3. Schiff bazı ligantları ve komplekslerinin DeneySEL ve Teorik elementel analiz sonuçları

| Bileşikler                                                           | % DeneySEL |      |      | % Teorik |      |      |
|----------------------------------------------------------------------|------------|------|------|----------|------|------|
|                                                                      | C          | H    | N    | C        | H    | N    |
| NaHL <sup>1</sup>                                                    | 48.50      | 3.98 | 6.24 | 49.32    | 4.60 | 6.39 |
| KHL <sup>1</sup>                                                     | 48.70      | 3.58 | 6.24 | 49.75    | 3.71 | 6.45 |
| H <sub>2</sub> L <sup>2</sup>                                        | 68.57      | 4.41 | 5.75 | 69.70    | 4.60 | 5.81 |
| Na <sub>2</sub> [Co(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]3H <sub>2</sub> O | 42.51      | 4.00 | 5.69 | 42.12    | 3.93 | 5.46 |
| ZnL <sup>1</sup>                                                     | 44.74      | 2.88 | 6.05 | 43.42    | 2.83 | 5.63 |
| K[CuL <sub>1</sub> Cl(H <sub>2</sub> O)]                             | 31.93      | 2.49 | 4.88 | 32.44    | 2.72 | 4.20 |
| Co(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>                                     | 57.44      | 3.95 | 4.38 | 56.90    | 4.48 | 4.15 |
| ZnL <sup>2</sup>                                                     | 53.09      | 3.29 | 5.34 | 53.52    | 3.89 | 4.16 |
| Cu(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>                                     | 56.51      | 3.68 | 4.08 | 56.18    | 3.58 | 4.52 |

#### 4.3. ICP Bulgularının Değerlendirilmesi

Schiff bazları ve metal komplekslerinin molekül yapılarını oluşturan metal yüzde oranlarını belirlemek için yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler gerekli hesaplamalar sonucu metal yüzde oranları deneySEL ve teorik olarak Çizelge 4.4'te verilmiştir. ICP analizi sonucu deneySEL olarak bulunan değerler ile molekülün diğer analizler ile desteklenerek belirlenen olası molekül yapılarından teorik olarak hesaplanan metal içerikleri ile kıyaslandığında çok küçük değişimler görülmektedir. Bu farklarla yapı literatür ile uyum içinde olduğu ve önerilen yapıları desteklediği görülmektedir.

Çizelge 4.4. Tüm Bileşiklerin ICP sonuçlarının Değerlendirilmesi

| Bileşikler                                                           | Deneyisel Metal (%) | Teorik Metal (%)  |
|----------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------|
|                                                                      | (M/Na)              | (M/Na)            |
| NaHL <sup>1</sup>                                                    | - / 10.23           | - / 10.49         |
| KHL <sup>1</sup>                                                     | --/18.21 (K)        | --/18.00 (K)      |
| H <sub>2</sub> L <sup>2</sup>                                        | -- / --             | -- / --           |
| K[CuL <sup>1</sup> Cl(H <sub>2</sub> O)]                             | 18.91 / 11.85 (K)   | 19.07 / 11.73 (K) |
| Cu(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>                                     | 10.01 / 7.41        | 9.75 / 7.05       |
| Na <sub>2</sub> [Co(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]3H <sub>2</sub> O | 11.35 / 9.02        | 11.48 / 8.96      |
| Co(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>                                     | 9.69 / 3.85         | 9.42 / 3.68       |
| ZnL <sup>1</sup>                                                     | 12.90 / 15.82 (K)   | 13.13 / 15.71 (K) |
| ZnL <sup>2</sup>                                                     | 19.23/ -            | 19.42 / -         |

#### 4.4. Bileşiklerin Manyetik Susseptibilite Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen komplekslerinin yapısal geometrileri hakkında bilgi edinebilmek için oda sıcaklığında yapılan manyetik moment ölçüm değerleri Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Na<sub>2</sub>[Co(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]3H<sub>2</sub>O ve [Co(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] için manyetik moment değerleri sıra ile (4.21, 4.25) olarak belirlenmiştir. Bu verilere göre Na<sub>2</sub>[Co(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]3H<sub>2</sub>O ve [Co(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] komplekslerinin d<sup>7</sup> sisteminde ve geometrileri hakkında da Na<sub>2</sub>[Co(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]3H<sub>2</sub>O ve [Co(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] komplekslerinin sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup> hibritleşmesi yaparak geometrilerinin oktahedral olabileceği şeklinde yorumlanmıştır (Chandra, 2005). Na<sub>2</sub>[Co(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]3H<sub>2</sub>O kompleksi için önerilen bu geometri x-ışını analizi sonucu elde edilen moleküler yapı bozunmuş oktahedral olarak belirlenmiş ve bu magnetik moment bulgularını desteklemektedir.

[ZnL<sup>1</sup>] ve [ZnL<sup>2</sup>] için elde edilen değerler çinko(II) tuzlarının kompleksleri d<sup>10</sup> sisteminde ve beklendiği gibi diamagnetik olduğu bulunmuştur (Çizelge.4.5). Bu verilere göre [ZnL<sup>1</sup>] ve [ZnL<sup>2</sup>] komplekslerinin ortaklanmamış elektronları bulunmadığı bilinmektedir (Raman, 2004).

$K[CuL^1Cl(H_2O)]$  ve  $[Cu(L^2)_2]$  için manyetik moment değerleri sıra ile (1.72, 1.78) olarak belirlenmiştir. Bu değerlere göre  $K[CuL^1Cl(H_2O)]$  ve  $[Cu(L^2)_2]$  metal kompleksinin  $d^9$  sisteminde olduğunu ve metal kompleksinin bir tane ortaklanmamış elektronu bulundurduğunu, bu durumunda  $dsp^2$  ya da  $sp^3$  hibritleşmesi yapabileceklerini belirtebiliriz. Geometrileri hakkında da komplekslerin geometrilerinin tetrahedral (düzgün dörtyüzlü) ya da kare düzlem geometriye sahip olup olmadığını manyetik duyarlılık sonuçlarıyla kesin bir şekilde söyleyebilmek mümkün olamamıştır (Gönül, 2016).

Çizelge 4.5. Sentezlenen metal komplekslerinin manyetik süsseptibilite sonuçları

| Bileşikler             | $\mu_{eff}$ B.M | Hibritleşme             | Geometri                         |
|------------------------|-----------------|-------------------------|----------------------------------|
| $Na_2[Co(L^1)_2]3H_2O$ | 4.21            | $sp^3d^2$               | oktahedral                       |
| $Co(L^2)_2$            | 4.25            | $sp^3d^2$               | oktahedral                       |
| $ZnL^1$                | Diamag.         | $sp^3$                  | tetrahedral                      |
| $ZnL^2$                | Diamag.         | $sp^3$                  | tetrahedral                      |
| $K[CuL^1Cl(H_2O)]$     | 1.72            | $dsp^2$ ya da<br>$sp^3$ | kare düzlem ya da<br>tetrahedral |
| $Cu(L^2)_2$            | 1.78            | $dsp^2$ ya da<br>$sp^3$ | kare düzlem ya da<br>tetrahedral |

#### 4.5. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen yapılar için tüm FT-IR spektrumlarına ait veriler Çizelge 4.6'dedir. FT-IR spektrumundaki imin  $\nu(-C=N-)$  gerilme titreşimleri, Schiff bazları için en belirgin ve ayırt edici piklerdir ve Ar-C=N grubuna ait pik 1608-1558  $cm^{-1}$  civarında kuvvetli pikler olarak görülmektedir (Yousif, 2013).

$\text{NaHL}^1$ ,  $\text{KHL}^1$  ve  $\text{H}_2\text{L}^2$  için  $\nu(\text{-C=N-})$  gerilme piki sırasıyla; 1608,1600 ve  $1554 \text{ cm}^{-1}$  de görülmüştür (Muche, 2017). 3001, 3063 ve  $3077 \text{ cm}^{-1}$  değerlerinde gözlemlenen zayıf pikler aromatik C-H gerilimlerine ait gerilme piklerine ait olduğu düşünülmektedir. Üç ligandın sırayla 1608, 1634 ve  $1615 \text{ cm}^{-1}$  deki piki karboksilik asit yapısındaki karbonil ( $>\text{C=O}$ ) grubunun asimetrik gerilmelerine karşılık gelmektedir. Ayrıca  $\text{NaHL}^1$  kapalı formülü ile schiff bazı sodyum kompleksi olarak elde edilmiş olan ve iki ligant birimi bulunduran bileşikteki ligantlardan birisinde fenolik proton imin azotuna intramoleküler hidrojen bağı oluşmuştur (Şekil 4.1). Burada oluşan  $\text{-NH-}$  gerilmesi FT-IR spektrumunda  $3442 \text{ cm}^{-1}$  de şiddetli bir pik olarak gözlemlenmiştir. Elde edilmiş  $\text{NaHL}^1$ ,  $\text{KHL}^1$  ligand yapılarındaki fenolik ve su ( $\text{H}_2\text{O}$ ) yapılarından  $\text{-OH}$  gruplarının piki  $3273, 3231 \text{ cm}^{-1}$  de yayvan bir pik olarak gözlemlenmiştir (Boghaei, 2007).  $\text{H}_2\text{L}^2$  ligandındaki  $1684 \text{ cm}^{-1}$ deki pik yapıda bulunan benzene bağlı OH'de bulunan hidrojen ile imindeki azot atomu arasında oluşan hidrojen bağının zwitter iyonuna dönüşmesiyle belirgin bir OH piki görülmemiştir (Karabıyık, 2010).

Co(II) geçiş metal iyonunun  $\text{NaHL}^1$  ve  $\text{H}_2\text{L}^2$  bileşiklerinin oluşturduğu yeni komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde C=N pikinin sırasıyla,  $1596$  ve  $1530 \text{ cm}^{-1}$  'e kaymıştır.  $\text{H}_2\text{L}^2$  ligandı ve Co (II) tuzu ile sentezlenen kompleks bileşiğindeki  $\text{-OH}$ ;  $3306 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir.  $\text{NaH}_1\text{L}^1$  bileşiği ile sentezlenen komplekste yapıda olduğu düşünülen  $3407 \text{ cm}^{-1}$ deki şiddetli yayvan pik su molekülüne ait  $\text{-OH}$  gerilmesini göstermektedir (Yousif, 2013). Yapıda bulunan  $\nu(\text{COO})$  gruplarından kaynaklanan gerilme değerleri ve bu değerlerin farklı kaymalar gerçekleştirdiği de Çizelge 4.6.'den görülmektedir. Metal komplekslerinin oluşumundan sonra, metal-azot ve metal-oksijen arasında oluşan bağdan kaynaklanan pikler sırasıyla  $496$  ve  $421 \text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikler olarak yorumlanmıştır (Yousif, 2013).

Çizelge 4.6. Tüm bileşiklerin FT-IR spektrumları

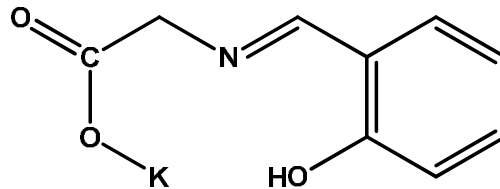
| Bileşikler                                                           | $\nu(\text{OH})$ | $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ar}}$ | $\nu(\text{C}=\text{O})$ | $\nu(\text{C}=\text{N})$ | $\nu(\text{C}=\text{C})$ | $\nu(\text{M}-\text{L})$ |
|----------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| NaHL <sup>1</sup>                                                    | 3442             | 3001                                 | 1608                     | 1608                     | 1520                     | -                        |
|                                                                      | *3273            |                                      |                          |                          |                          |                          |
|                                                                      | 3231             | 3063                                 | 1634                     | 1600                     | 1506                     | -                        |
| KHL <sup>1</sup>                                                     |                  |                                      |                          |                          |                          |                          |
| H <sub>2</sub> L <sup>2</sup>                                        | -                | 3077                                 | 1615                     | 1558                     | 1359                     | -                        |
|                                                                      |                  | 2952 <sub>al</sub>                   |                          | 1684(NH)                 |                          |                          |
| K[CuL <sup>1</sup> Cl(H <sub>2</sub> O)]                             | 3323             | 3048                                 | 1639                     | 1601                     | 1452                     | 526                      |
|                                                                      |                  | 2972 <sub>al</sub>                   |                          |                          |                          |                          |
| Cu(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>                                     | 3428             | 3065                                 | 1578                     | 1524                     | 1435                     | 556                      |
|                                                                      |                  | 2938 <sub>al</sub>                   |                          |                          |                          |                          |
| Na <sub>2</sub> [Co(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]3H <sub>2</sub> O | 3413             | 3001                                 | 1622                     | 1596                     | 1446                     | 496                      |
| Co(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>                                     | 3306             | 3134                                 | 1588                     | 1530                     | 1401                     | 421                      |
|                                                                      |                  | 2918 <sub>al</sub>                   |                          |                          |                          |                          |
| ZnL <sup>1</sup>                                                     | -                | 2913 <sub>al</sub>                   | 1645                     | 1574                     | 1475                     | 528                      |
|                                                                      |                  |                                      | 1609                     |                          |                          |                          |
| ZnL <sup>2</sup>                                                     | -                | 3127                                 | 1589                     | 1539                     | 1407                     | 420                      |
|                                                                      |                  | 2885 <sub>al</sub>                   |                          |                          |                          |                          |

Cu(II) metal iyonunun KHL<sup>1</sup> ve H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> bileşikleriyle yapmış olduğu komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde C=N pikinin sırasıyla, 1601 ve 1524 cm<sup>-1</sup> 'e kaymıştır. KHL<sup>1</sup> ligandının Cu(II) iyonu ile elde edilen kompleks bileşiğinin IR spektrumunda su molekülü bulunduğundan 3323 cm<sup>-1</sup> aralığında pik gözlemlenmiştir. H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> ligandı ile elde edilen komplekste yapıda olduğu düşünülen 3428 cm<sup>-1</sup>'de metanol'e ait -OH gerilmesi görülmektedir. Yapıda bulunan  $\nu(\text{COO})$  gruplarından kaynaklanan gerilme değerleri ve bu değerlerin farklı kaymalar gerçekleştirdiği görülmektedir Metal kompleksi oluşumundan sonra, metal-azot ve metal-oksijen arasında e<sup>-</sup> ortaklaşması sonucunda ortaya çıkan pikler 526 ve 556 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenmiştir (Yousif, 2013).

Zn(II) geçiş metal iyonunun KHL<sup>1</sup> ve H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> bileşiklerinin oluşturduğu komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde C=N pikinin sırasıyla, 1574 ve 1539 cm<sup>-1</sup>'e kaymıştır. KHL<sup>1</sup> ligandının Zn (II) geçiş metal iyonu ile elde edilen kompleks bileşiğinin IR spektrumunda fenolik –OH ve su molekülü bulunmadığından 3200-3400 cm<sup>-1</sup> aralığında pik gözlemlenmemiştir. H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> ligandı ile elde edilen komplekste yapıda olduğu düşünülen 3298 cm<sup>-1</sup>'de asetat grubuna ait karboksil grubu görülmektedir. Yapıda bulunan  $\nu(\text{COO})$  gruplarından kaynaklanan gerilme değerleri ve bu değerlerin farklı kaymalar gerçekleştirdiği de Çizelge 4.6'da görülmektedir. Metal komplekslerinin oluşumundan sonra, metal-azot ve metal-oksijen arasında e<sup>-</sup> ortaklaşması sonucunda ortaya çıkan pikler 528 ve 402 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenmiştir (Parashar, 1998). FT-IR spektrumları Ek1.1'den 1.9'a kadar olan bölümde yer almaktadır.

#### 4.6. <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

##### 4.6.1. KHL<sup>1</sup> Ligandının <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

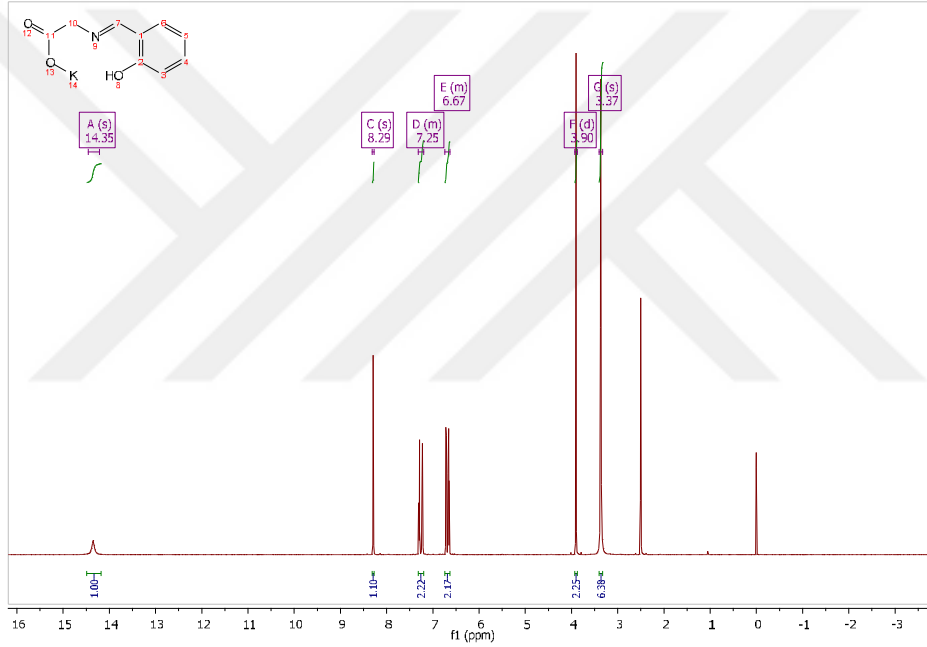


Şekil 4.1. KHL<sup>1</sup> Schiff bazı

KHL<sup>1</sup> ligandına ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu ve <sup>13</sup>C-NMR spektrum bulguları incelendiğinde beklenen yapıya ait piklerin ve pik integrasyonlarının birbiri ile tutarlılık gösterdiği görülmektedir.

KHL<sup>1</sup> ligandının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde; 14.35 ppm'de benzene bağlı hidroksil (–OH) grubuna ait hidrojeni singlet olarak, 8.29 ppm'deki imin (–HC=N–) grubundaki karbona ait hidrojen piki singlet olarak, 7.32-6.663

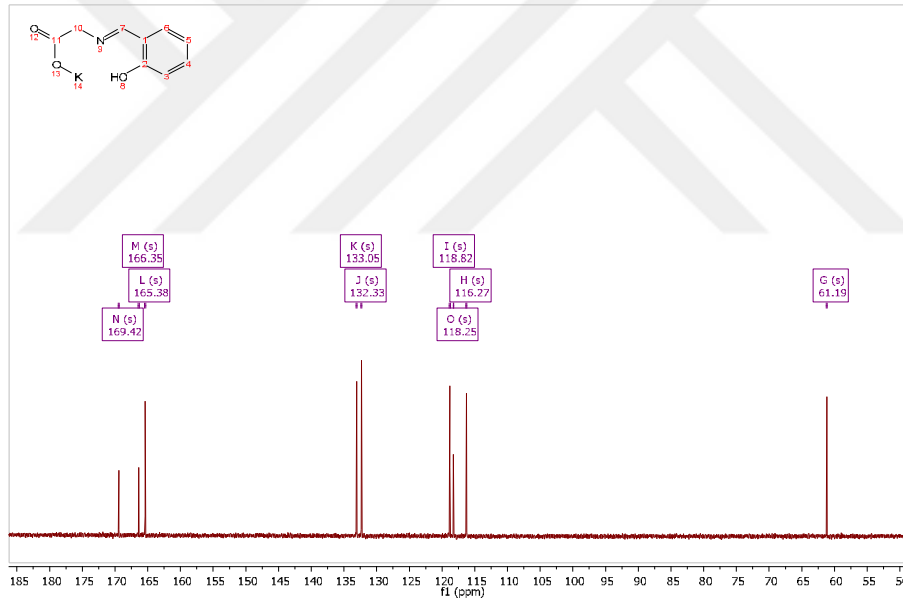
ppm'deki multiplet pikler benzene ait aromatik hidrojenleri göstermektedir. 3.90 ppm'de imin grubunun azotuna komşu (-CH<sub>2</sub>-) ye ait 2 hidrojene ait singlet pik olduğu düşünülmektedir. 3.37 ppm'de bulunan pikin NaHL<sup>1</sup>'in kristal yapısında bulunan benzer H<sub>2</sub>O'ların KHL<sup>1</sup> 'in yapısında da bulunma ve buna ek olarak DMSO 'da bulunan sulardan kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. (Fondo, 2015). NMR (600 MHz, )  $\delta$  14.35 (s), 8.29 (s), 7.32 – 7.19 (m), 6.74 – 6.63 (m), 3.90 (d,  $J$  = 0.9 Hz), 3.37 (s).



Şekil 4.2. KHL<sup>1</sup> Schiff bazı <sup>1</sup>H NMR sonucu

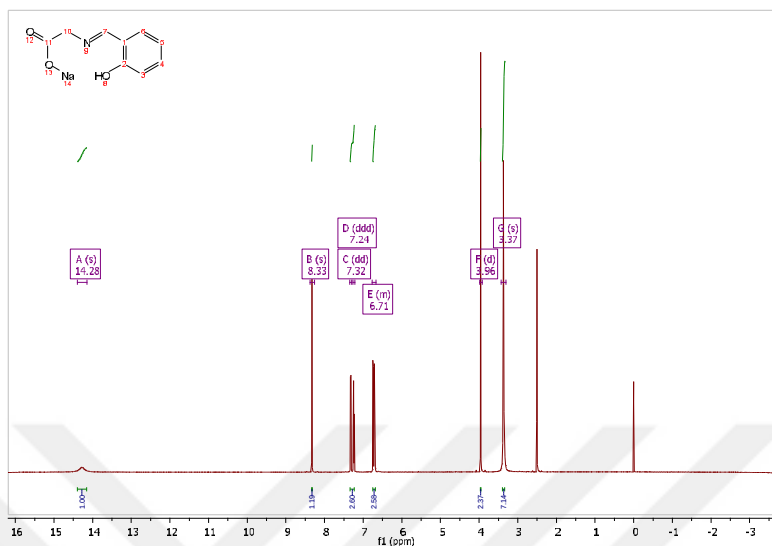
Şekil 4.1'de bulunan KHL<sup>1</sup> ligandının molekül yapısına bakıldığı zaman teorik olarak yapıda bulunan H sayısının 8 olduğu görülmüştür. Şekil 4.7'da verilen <sup>1</sup>H NMR spektrumunda bulunan pik alanlarına bakıldığı zaman; deneysel olarak da 8 adet H atomu bulunduğu gözlemlenmektedir. Bu uyum, yapının tahmin edilen şekilde olduğunu desteklemektedir.

$^{13}\text{C}$ -NMR spekturumu DMSO- $d_6$ 'da çözülerek TMS standardına göre alınmıştır.  $\text{KHL}^1$  ligandının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde; 169.42 ppm'de karboksil grubuna ait olan karbon, 166.35 ppm'de hidroksil(-OH) grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki kuaterner karbon, 165.38 ppm'deki imin(-HC=N-) grubuna ait olan karbon, 133.05-116.27 ppm arasındaki pikler benzene ait karbon piklerini ve son olarak 61.19 ppm'deki imin azotuna komşu olan (-CH<sub>2</sub>-)'ye ait olan karbonu göstermektedir.  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, DMSO)  $\delta$  169.42 (s), 166.35 (s), 165.38 (s), 133.05 (s), 132.33 (s), 118.82 (s), 118.25 (s), 116.27 (s), 61.19 (s), 40.45 (d,  $J$  = 18.0 Hz), 40.25 (s), 40.05 (d,  $J$  = 17.2 Hz), 39.91 (d,  $J$  = 19.3 Hz), 39.78 (d,  $J$  = 14.9 Hz), 39.62 (d,  $J$  = 21.0 Hz).

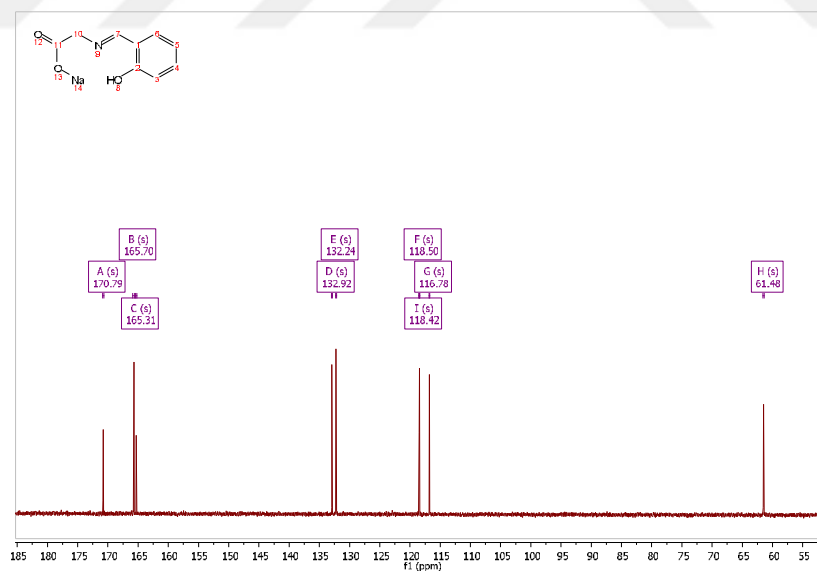


Şekil 4.3.  $\text{KHL}^1$  Schiff bazı  $^{13}\text{C}$  NMR sonucu

$\text{NaHL}^1$  ile  $\text{KHL}^1$  ligandı yapıdaki karboksil grubuna ait sodyum (Na) ve potasyum (K) metali dışında bir farklılık olmadığından sonuçlar hemen hemen birbirinin aynısı çıkmıştır. Verilerin açıklaması  $\text{KH}_1\text{L}^1$  ligandında var olanın aynısıdır.  $\text{NaHL}^1$  için gerekli veriler ve NMR sonuçları aşağıda bulunmaktadır.

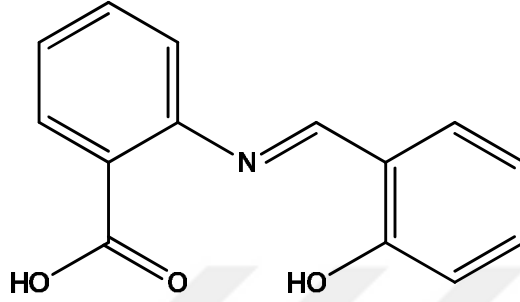


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO)  $\delta$  14.28 (s, 1H), 8.33 (s, 1H), 7.32 (dd,  $J$  = 7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.24 (ddd,  $J$  = 8.7, 7.2, 1.8 Hz, 1H), 6.77 – 6.67 (m, 3H), 3.96 (d,  $J$  = 0.9 Hz, 3H), 3.37 (s, 8H).



$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, DMSO)  $\delta$  170.79 (s), 165.70 (s), 165.31 (s), 132.92 (s), 132.24 (s), 118.50 (s), 118.42 (s), 116.78 (s), 61.48 (s).

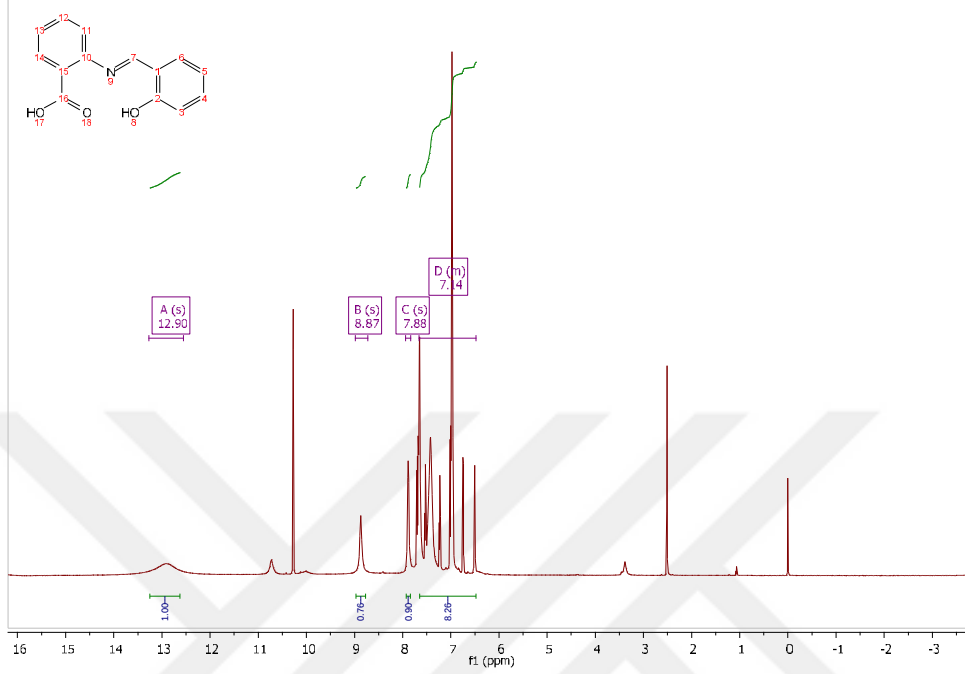
#### 4.6.2. $H_2L^2$ Ligandının $^1H$ -NMR ve $^{13}C$ -NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi



Şekil 4.4.  $H_2L^2$  Schiff bazı

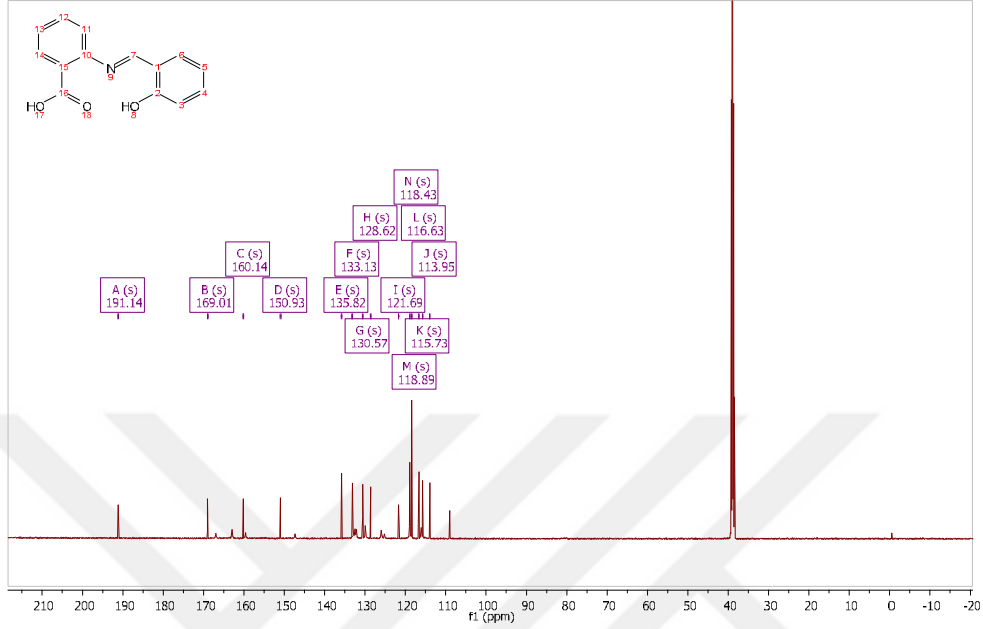
$H_2L^2$  ligandına ait  $^1H$  NMR spektrumu ve  $^{13}C$ -NMR spektrum bulguları incelendiğinde beklenen yapıya ait piklerin ve pik integrasyonlarının birbiri ile tutarlılık gösterdiği görülmektedir.

$H_2L^2$  ligand bileşiğinin  $^1H$ -NMR spektrumu incelendiğinde; başlangıçta kullanılan salisilaldehit ve antranilik asit bileşiklerinin aromatik kısımlarını oluşturan proton pikleri 7.66-6.48 ppm arasında iki benzene ait halkadaki aromatik hidrojen piklerini göstermektedir. 12.90 ppm'de karboksil grubuna ait olan hidrojen piki ve 8.87 ppm'deki benzene bağlı hidroksil grubuna ait olan hidrojen piki hiçbir visinal etkiye maruz kalmadan singlet pik vermiştir. 7.88 ppm'deki imin grubu hidrojenine ait olan pik yine hiçbir visinal etkiye maruz kalmadığından singlet olarak görülmektedir (Fondo, 2015).  $^1H$  NMR (600 MHz, DMSO)  $\delta$  12.90 (s, 1H), 8.87 (s, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.66 – 6.48 (m, 8H).

Şekil 4.5.  $H_2L^2$  ligandının  $^1H$  NMR spektrumu

$^{13}C$ -NMR spekturumu DMSO- $d_6$ 'da çözülerek TMS standardına göre alınmıştır.  $H_2L^2$  ligandının  $^{13}C$ -NMR spektrumu incelendiğinde; 191.14 ppm'de karboksil grubuna ait olan karbon, 169.01 ppm'de imin grubunun karbon atomuna komşu benzen halkasındaki alfa konumunda hidroksil(-OH) sübsitüentine sahip kuaterner karbona ait pik görülürken, 160.14 ppm'de imin karbonuna ait pik, 150.93 ppm'de ise imin azotuna bağlı aromatik karbonun piki görülmektedir. Diğer aromatik karbonlar 135.82-113.95 ppm arasında sıralanmıştır (Şekil 4.6.).

$^{13}C$  NMR (151 MHz, DMSO)  $\delta$  191.14 (s), 169.01 (s), 160.14 (s), 150.93 (s), 135.82 (s), 133.13 (s), 130.57 (s), 128.62 (s), 121.69 (s), 118.89 (s), 118.43 (s), 116.63 (s), 115.73 (s), 113.95 (s).

Şekil 4.6. H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> ligandının <sup>13</sup>C NMR spektrumuÇizelge 4.7. Sentezlenen Schiff bazlarının <sup>1</sup>H NMR spektrum sonuçları

| Bileşikler                    | -OH (ppm)                | -CH=N (ppm) | Ar-CH (ppm) | -CH <sub>2</sub> (ppm) |
|-------------------------------|--------------------------|-------------|-------------|------------------------|
| NaHL <sup>1</sup>             | 14.28                    | 8.33        | 7.77-6.67   | 3.96                   |
| KHL <sup>1</sup>              | 14.35                    | 8.29        | 7.32-6.66   | 3.90                   |
| H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> | 12.90(COOH)<br>8.87(-OH) | 7.88        | 7.66-6.68   | -                      |

Çizelge 4.8. Sentezlenen Schiff bazlarının <sup>13</sup>C-NMR spektrum sonuçları

| Bileşikler                    | *C=N (ppm) | *C-OH(ppm)               | - *CH <sub>2</sub> (ppm) | Ar-CH (ppm)   |
|-------------------------------|------------|--------------------------|--------------------------|---------------|
| NaHL <sup>1</sup>             | 165.31     | 165.38<br>170.79(*COOH)  | 61.486                   | 132.91-116.78 |
| KHL <sup>1</sup>              | 165.38     | 166.35<br>169.42(*COOH)  | 61.190                   | 133.05-116.27 |
| H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> | 160.14     | 169.01<br>191.140(*COOH) | -                        | 135.82-113.95 |

#### 4.7. X-Ray Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Farklı pH ve polaritelerdeki çözücü karışımlarında denenerek elde edilen 3 gün ile 2 hafta arasında değişen kristallenme süreleri sonucunda oluşan kristaller uygun biçimde filtrelenerek yüzeyindeki safsızlıklarından arındırılıp analizi yapılabilecek uygun tek kristal yapılarında bileşikler elde edilmiştir. Elde edilen analiz için uygun tek kristallerin monoklinik kristal sisteminde ve P21/c, P21 ve C2/c uzay grubunda olduğu belirlenmiş ve X-Işını kırınım analiz verileri Tablo 1, Şekil 4.7-12 'de verilmiştir.

##### 4.7.1. $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L}^1)_2]3\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin X-Işını Kırınımı

Numaralandırılmış atom şemaları ile  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L}^1)_2]3\text{H}_2\text{O}$ 'in moleküler yapısı, Şekil 1'de gösterilmektedir.  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L}^1)_2]3\text{H}_2\text{O}$ 'in asimetric birimi, bir Co(II) iyonuna, iki tane  $\text{H}_2\text{L}^1$  ligandı, iki Na(I) iyonları ve üç su molekülü ligant olarak yapıya koordine olmuştur. Co(II) iyonu iki azot atomu [Co1-N1 = 1.892 (5) Å ve Co1-N2 = 1.888 (5) Å] ve dört oksijen atomu [Co1-O1=1.866 (5) Å, Co1-O2=1.940 (4) Å, Co1-O4=1.863 (4) Å ve Co1-O5=1.922 (4) Å] ile  $\text{H}_2\text{L}^1$  ligandından koordine olduğu ve bu nedenle de bozulmuş oktahedral koordinasyon geometrisi görülmektedir. Na(I) iyonları iki koordinasyon tipindedir. İlk koordinasyonda, Na1 atomu, su ligandlarından gelen beş Oksijen atomu ve iki karboksilik gruptan iki Oksijen atomuna koordine olmuştur. İkinci koordinasyonda Na2 atomu, bir su atomundan bir O atomu ve karboksilik gruptan bir O atomu tarafından koordine edilir. Komşu Na1 atomları,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  çekirdek birimi olan dört üyeli bir halka oluşturmak için iki su köprüsüyle birbirine bağlanmıştır, Na (I) ... Na (I) ayrımı 3.569 Å 'dır. Na(I) iyonları, 2D koordinasyon polimeri oluşturmak için su ligandları ile köprü oluşturmuştur (Şekil 4.8.). 2D koordinasyon polimerleri ayrıca bir 2D supramoleküler ağ oluşturan O-H ... O ve C-H ... O hidrojen bağları (Tablo 2) ile birleşmiştir (Şekil 4.9).

**4.7.2.  $\text{Na}_2(\text{H}_1\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  Kompleksinin X-Işını Kırınımı**

$\text{Na}_2(\text{H}_1\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 'nin asimetrik birimleri iki Na(I) iyonu, iki  $\text{H}_2\text{L}^1$  ligandı ve iki su molekülü ligant olarak koordine olmuştur (Şekil 4.10.). Na1 atomu, su ligandlarından iki O atomu ve üç karboksilik gruptan dört O atomu tarafından koordine edilirken Na2 atomu, bir su ligandından bir O atomu ve dört karboksilik gruptan olmak üzere beş O atomuna koordine olmuştur. Komşu Na(I) iyonları  $\text{Na(I)}\cdots\text{Na(I)}$  ayırmaları 3.622 ve 3.866 Å olan bir  $\text{Na}_2\text{O}_2$  çekirdeği ile dört üyeli bir halka oluşturmak için su ve karboksilik gruplar köprüleri ile birbirine bağlanmıştır. Na(I) iyonları, 2D koordinasyon polimeri oluşturmak için ligand karakterli su ve karboksilik gruplar tarafından köprülenmiştir (Şekil 4.11.). 2D koordinasyon polimerleri ayrıca,  $\text{O-H} \cdots \text{O}$  ve  $\text{C-H} \cdots \text{O}$  hidrojen bağları ile birleştirilmiştir (Tablo 2).

**4.7.3.  $\text{H}_2\text{L}^2$  Ligandının X-Işını Kırınımı**

Numaralandırılmış atom şemaları ile  $\text{H}_2\text{L}^2$  ligandının moleküler yapısı Şekil 4.12.de gösterilmektedir. [1.299 (6)Å] uzunluğundaki N1-C7 bağı tipik çift bağıdır, [1.321 (5) Å] uzunluğundaki bağ ise O1-C6 bağı tek bağ karakteridir. Karboksilat grubu tamamen deprotona edilmiştir, bu nedenle yük nötralizasyonu için O1 atomu protonlanmıştır. Fenil halkaları arasındaki iki düzlemlilik açısı 4.93 (15)° dir.  $\text{H}_2\text{L}^2$  molekülü  $\text{O-H} \cdots \text{O}$  ve  $\text{C-H} \cdots \text{O}$  hidrojen bağları ile bağlanmıştır (Tablo 2). Moleküller arası  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  hidrojen bağları S(6) motifini üretmektedir. O1 atomu, hidrojen-bağ donörü olarak, atom H1 yoluyla,  $(-x+1, y, -z +1/2)$  molekülündeki atom O2'ye, bir sentrosimetrik R22 (20) halkası oluşturarak etki etmiştir. Benzer şekilde, C7 ve C13 atomları, H7 ve H13 atomları aracılığıyla hidrojen bağ bağlayıcılar olarak,  $(x, -y+1, z+1/2)$ , molekülündeki atom O3'e, bir R21 (7) halkası oluşturarak etki etmiştir ( Şekil 4.13).

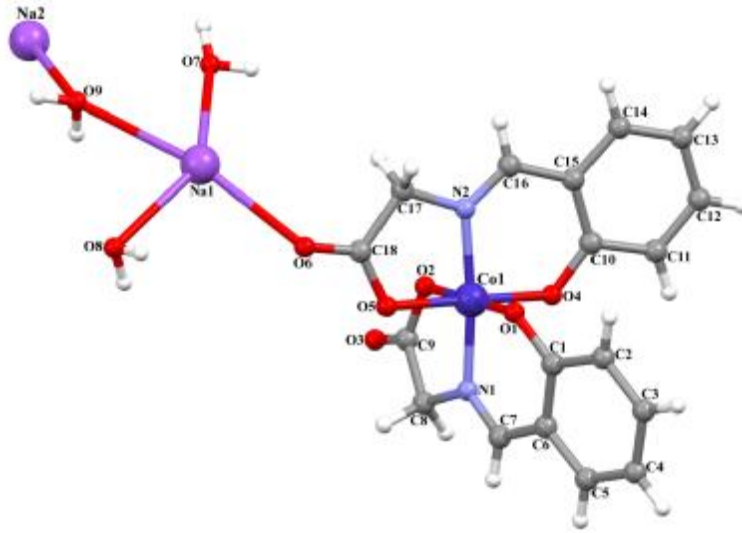
Çizelge 4.9.  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L}^1)_2]3\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{Na}_2(\text{H}_1\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  ve  $\text{H}_2\text{L}^2$  bileşiklerinin Kristal veri ve yapı iyileştirme parametreleri.

| Crystal data                                                        | $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L}^1)_2]3\text{H}_2\text{O}$     | $\text{Na}_2(\text{H}_1\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ | $\text{H}_2\text{L}^2$                  |
|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Empirical formula                                                   | $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{CoN}_2\text{O}_9\text{Na}_2$ | $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2$ | $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ |
| Formula weight                                                      | 513.27                                                        | 438.34                                                      | 241.24                                  |
| Crystal system                                                      | Monoclinic                                                    | Monoclinic                                                  | Monoclinic                              |
| Space group                                                         | $\text{P2}_1/\text{c}$                                        | $\text{P2}_1$                                               | $\text{C2}/\text{c}$                    |
| $a$ (Å)                                                             | 19.007 (3)                                                    | 8.8098 (8)                                                  | 25.390 (4)                              |
| $b$ (Å)                                                             | 9.7044 (13)                                                   | 5.9026 (5)                                                  | 6.8190 (9)                              |
| $c$ (Å)                                                             | 11.8853 (14)                                                  | 19.1260 (16)                                                | 14.844 (3)                              |
| $\beta$ (°)                                                         | 91.980 (4)                                                    | 98.684 (4)                                                  | 117.583 (12)                            |
| $V$ (Å <sup>3</sup> )                                               | 2191.0 (5)                                                    | 983.16 (15)                                                 | 2278.0 (6)                              |
| $Z$                                                                 | 4                                                             | 2                                                           | 8                                       |
| $D_c$ (g cm <sup>-3</sup> )                                         | 1.556                                                         | 1.481                                                       | 1.407                                   |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )                                           | 0.88                                                          | 0.15                                                        | 0.10                                    |
| $\theta$ range (°)                                                  | 2.9-28.3                                                      | 2.9-26.5                                                    | 3.1-26.3                                |
| Measured refls.                                                     | 42049                                                         | 11830                                                       | 19691                                   |
| Independent refls.                                                  | 4216                                                          | 3264                                                        | 2027                                    |
| $R_{\text{int}}$                                                    | 0.050                                                         | 0.053                                                       | 0.083                                   |
| $S$                                                                 | 1.07                                                          | 1.14                                                        | 1.09                                    |
| $R1/wR2$                                                            | 0.08/0.243                                                    | 0.10/0.245                                                  | 0.10/0.207                              |
| $\text{Dr}_{\text{max}}/\text{Dr}_{\text{min}}$ (eÅ <sup>-3</sup> ) | 2.62/-1.72                                                    | 0.45/-0.48                                                  | 0.26/-0.28                              |

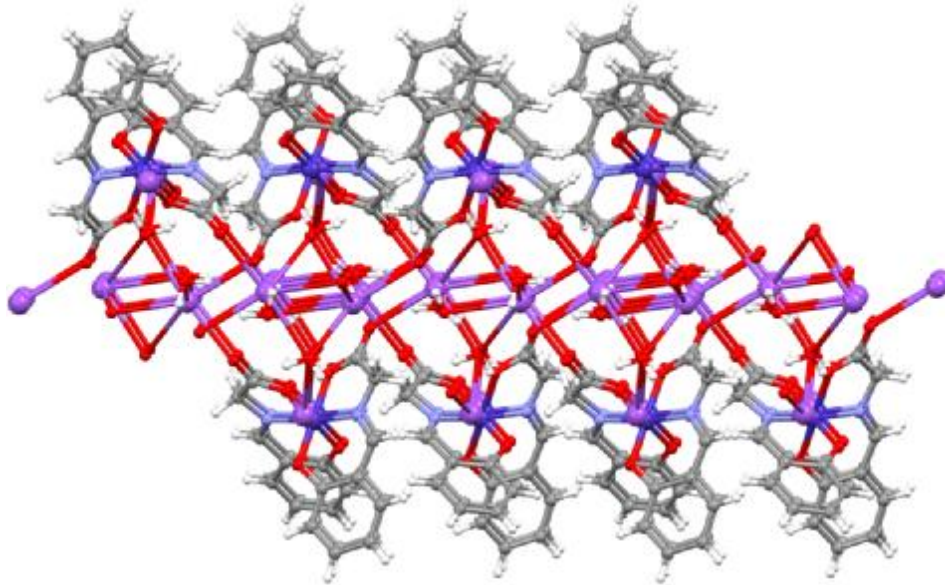
Çizelge 4.10.  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L}^1)_2]3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2(\text{H}_1\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  ve  $\text{H}_2\text{L}^2$  bileşiklerinin için hidrojen bağı parametreleri (Å, °)

| D-H···A                                                                       | D-H      | H···A     | D···A      | D-H···A |
|-------------------------------------------------------------------------------|----------|-----------|------------|---------|
| <b><math>\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L}^1)_2]3\text{H}_2\text{O}</math></b>   |          |           |            |         |
| C8—H8A···O6 <sup>v</sup>                                                      | 0.97     | 2.41      | 3.196 (9)  | 138     |
| C16—H16···O4 <sup>vi</sup>                                                    | 0.93     | 2.39      | 3.289 (7)  | 162     |
| O7—H7A···O3 <sup>vi</sup>                                                     | 0.82 (2) | 2.15 (7)  | 2.851 (8)  | 144     |
| O8—H8C···O3 <sup>vii</sup>                                                    | 0.86 (2) | 2.42 (5)  | 3.016 (10) | 127     |
| O9—H9B···O2 <sup>ii</sup>                                                     | 0.82 (2) | 2.46 (5)  | 2.953 (8)  | 120     |
| <b><math>\text{Na}_2(\text{H}_1\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2</math></b> |          |           |            |         |
| C8—H8B···O1 <sup>vi</sup>                                                     | 0.97     | 2.58      | 3.440 (15) | 148     |
| O4—H4A···N2                                                                   | 0.82     | 1.86      | 2.592 (16) | 147     |
| O7—H7A···O5 <sup>vi</sup>                                                     | 0.83 (3) | 2.07 (5)  | 2.866 (14) | 161     |
| O7—H7B···O8 <sup>vii</sup>                                                    | 0.83 (3) | 2.04 (8)  | 2.775 (13) | 147     |
| O8—H8C···O6 <sup>viii</sup>                                                   | 0.83 (3) | 1.87 (4)  | 2.680 (12) | 167     |
| O8—H8D···O1                                                                   | 0.83 (3) | 2.00 (10) | 2.729 (12) | 147     |
| N1—H1···O1                                                                    | 0.85 (3) | 1.94 (10) | 2.592 (15) | 133     |
| <b><math>\text{H}_2\text{L}^2</math> Ligandı</b>                              |          |           |            |         |
| C7—H7···O3 <sup>i</sup>                                                       | 0.93     | 2.35      | 3.259 (6)  | 165     |
| C13—H13···O3 <sup>i</sup>                                                     | 0.93     | 2.42      | 3.248 (6)  | 149     |
| N1—H1A···O2                                                                   | 0.88 (5) | 1.97 (5)  | 2.664 (5)  | 135     |
| N1—H1A···O1                                                                   | 0.88 (5) | 2.02 (5)  | 2.655 (5)  | 129     |
| O1—H1···O2 <sup>ii</sup>                                                      | 0.95 (5) | 1.51 (5)  | 2.462 (4)  | 174     |

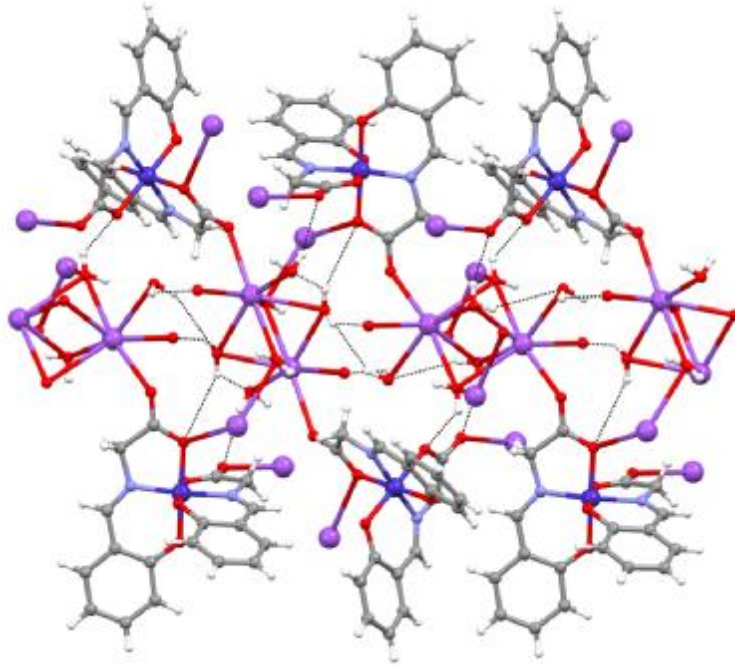
Simetri kodları:  **$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L}^1)_2]3\text{H}_2\text{O}$**  için (ii)  $-x+1, y+1/2, -z+3/2$ ; (v)  $x, -y+3/2, z-1/2$ ; (vi)  $x, -y+1/2, z+1/2$ ; (vii)  $x, -y+3/2, z+1/2$ ;  **$\text{Na}_2(\text{H}_1\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2$**  için (vi)  $x, y+1, z$ ; (vii)  $-x, y+3/2, -z+1$ ; (viii)  $x-1, y, z$ ;  **$\text{H}_2\text{L}^2$  Ligandı** için (i)  $x, -y+1, z+1/2$ ; (ii)  $-x+1, y, -z+1/2$ .



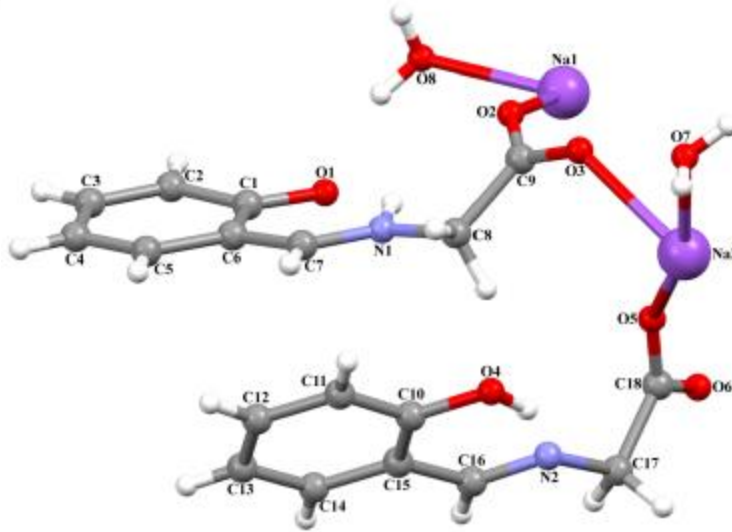
Şekil 4.7.  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L}^1)_2]3\text{H}_2\text{O}$ 'nın Numaralandırılmış atom şemasını gösteren moleküler yapı



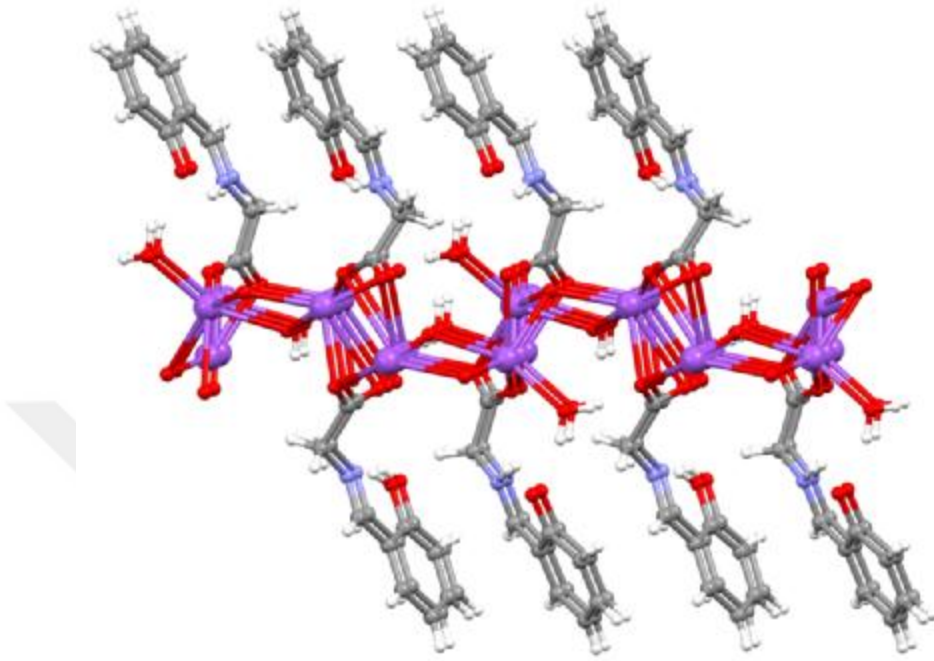
Şekil 4.8.  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L}^1)_2]3\text{H}_2\text{O}$ 'nın Sonsuz bir 2D katman görünümü



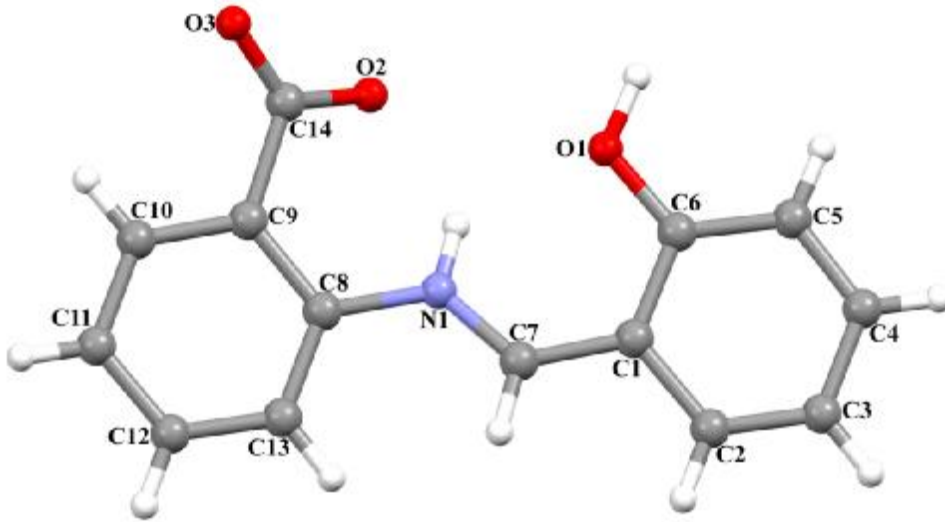
Şekil 4.9.  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L}^1)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nın sonsuz bir 2D katmanın farklı görünümü.



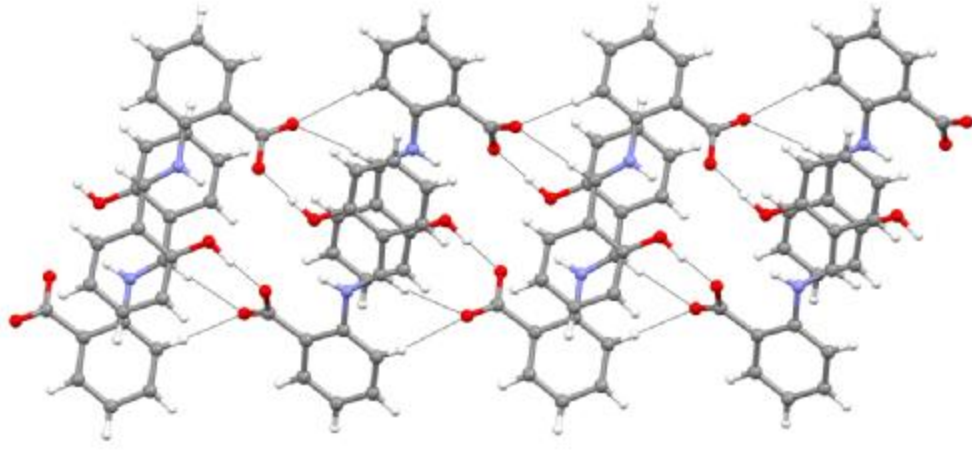
Şekil 4.10.  $\text{Na}_2(\text{H}_1\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 'nin Numaralandırılmış atom şemasını gösteren moleküler yapı.



Şekil 4. 11.  $\text{Na}_2(\text{H}_1\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 'nin sonsuz bir 2D Katman görünümü.



Şekil 4.12.  $\text{H}_2\text{L}^2$  Ligandının numaralandırılmış atom şemasını gösteren moleküler yapı.



Şekil 4.13.  $R_2^1(7)$  ve  $R_2^2(20)$  halkalarının oluşumunu gösteren  $H_2L^2$  Ligandının kristal yapısı.

#### 4.8. UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen Schiff bazları ve metal komplekslerinin etanol, DMSO, ve su çözücülerini kullanarak çözeltileri hazırlanmış ve UV-Vis cihazı kullanılarak 200-800 nm aralığında taramaları yapılmıştır. Elde edilen tüm schiff bazlarının ve metal komplekslerinin karakteristik olan maksimum absorbans yaptıkları dalga boyları belirlenmiştir (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.11 Sentezlenen bileşiklerin maksimum absorbans yaptıkları dalga boyları

| Bileşikler                    | $\pi-\pi^*(C=C)$ | $\pi-\pi^*(C=N)$ | Yük aktarım Geçişleri |
|-------------------------------|------------------|------------------|-----------------------|
| $NaHL^1$                      | 255              | 322              | -                     |
| $KHL^1$                       | 256              | 321              | -                     |
| $H_2L^2$                      | 253              | 330              | -                     |
| $Na_2[Co(L^1)_2] \cdot 3H_2O$ | 247              | 386              | 518                   |
| $ZnL^1$                       | 239              | 276              | 409                   |
| $K[CuL^1Cl(H_2O)]$            | 227              | 272              | 365                   |
| $Co(L^2)_2$                   | 239              | 276              | 409                   |
| $ZnL^2$                       | 281              | 327              | 404                   |
| $Cu(L^2)_2$                   | 245              | 295              | 413                   |

Schiff bazı ligantlarındaki literatürde bulunan epsilon değerleriyle yapıdan elde ettiğim değerler karşılaştırılıp, 320-330 aralığında görülen pikler  $-C=N$  yapısındaki  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmekte ve metal komplekslerinin spektrumları incelendiğinde bu piklerin dalga boylarında kaymalar olduğu görülmektedir.

Metal komplekslerine bakıldığında ise imin bağındaki azotun üzerindeki eşleşmemiş  $e^-$  çiftini metale sunarak oluşturduğu bağlanma sonucu oluşan  $n-\sigma^*$  geçişleri olduğu şeklinde yorumlanabilir. Co(II) kompleksleri için sırasıyla; 518 nm, 409 nm’de pikler; Zn (II) kompleksleri için sırasıyla; 409 nm, 404 nm’de, Cu(II) komplekslerine bakıldığı zaman ise sırasıyla; 365 nm, 423 nm’de pikler görülmektedir.( Asadi, 2009)

#### 4.9. TG-DTA Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

##### 4.9.1. Sentezlenen Schiff Bazları ve Metal Komplekslerin Termal Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen metal komplekslerin TGA eğrileri 50 - 900 °C sıcaklık aralığında dakikada 20 °C’lik artışlar ile kaydedilmiştir. Tüm TGA eğrileri Ek 4.1-4.6 aralığında verilmiştir.

Sentezlenen NaHL<sup>1</sup> ve KHL<sup>1</sup> komplekslerinin TGA eğrileri incelendiği zaman; NaHL<sup>1</sup> ilk kütle kaybı 50-227°C arasında gerçekleşen keskin kütle kaybı yapıda bulunan ve sodyuma (Na) koordine olmuş su (H<sub>2</sub>O)’ya ait olup (Teo: %8,22; Den: %10,50) şeklindedir, sonrasında 227-900°C arasında gerçekleşen kütle kaybı ise yapıdaki tüm organik moleküllerin bozunmasına ait olup (Teo:%67.15; Den: %47.82) olarak belirlenmiştir. Son olarak 900°C’de kalan kütle (Teo:%24.63; Den: %41.68) geride kalan kalıntılar (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve tam yanmanın gözlemlenmediği karbon kalıntısı) atıklarından oluştuğu düşünülmektedir. KHL<sup>1</sup>’nin ilk kütle kaybı 50-211°C arasında olmadığından yapıda su ve etanol gibi çözücü bulunmamaktadır. Sonrasında 211-900°C arasında gerçekleşen kütle kaybı ise yapıdaki tüm organik moleküllerin bozunmasına ait olup (Teo:%68.11; Den:

%67.74) olarak belirlenmiştir. Son olarak 900°C’de kalan kütle (Teo:%31.89; Den: %32.26) geride kalan kalıntının ( $K_2CO_3$ , Erime noktası: 891°C) atıklarından oluştuğu düşünülmektedir.

Sentezlenen  $Na_2[Co(L^1)_2]3H_2O$  ve  $Co(L^2)_2$  komplekslerinin TGA eğrileri incelendiği zaman;  $Na_2[Co(L^1)_2]3H_2O$ ’nin ilk kütle kaybı 50-250°C arasında ve özellikle 250°C’de gerçekleşen keskin kütle kaybı yapıda bulunan ve Na ile koordine olmuş kafes görünümlü su ( $H_2O$ )’ya ait olup (Teo:%11; Den: %12,20) şeklindedir, sonrasında 250-900°C arasında gerçekleşen kütle kaybı ise yapıdaki tüm organik moleküllerin bozunmasına ait olup (Teo:%62.32; Den: %61.50) olarak belirlenmiştir. Son olarak 900°C’de kalan kütle (Teo:%26.68; Den: %25.24)geride kalan metal oksit ( $CoO$  ve  $Na_2O$ ) atıklarından oluştuğu düşünülmektedir.  $Co(L^2)_2$ ’nin ilk kütle kaybı 50-295°C arasında gerçekleşen kütle kaybı yapıda bulunan etanol ( $CH_3CH_2OH$ )’e ait olup (Teo:%10.23; Den: %10.6) şeklindedir, sonrasında 295-900°C arasında gerçekleşen kütle kaybı ise yapıdaki tüm organik moleküllerin bozunmasına ait olup (Teo:%72.83; Den: %71.58) olarak belirlenmiştir. Son olarak 900°C’de kalan kütle (Teo:%16.94; Den: %17.81) geride kalan metal oksit ( $CoO$  ve  $Na_2O$ ) atıklarından oluştuğu düşünülmektedir (Gönül, 2016).

Sentezlenen  $K[CuL^1Cl(H_2O)]$  ve  $Cu(L^2)_2$  komplekslerinin TGA eğrileri incelendiği zaman  $K[CuL^1Cl(H_2O)]$ ’nin ilk kütle kaybı 50-262 °C’de gerçekleşen kütle kaybı bakır (II) metaline koordine olmuş bulunan Su ( $H_2O$ ) ve klor (Cl)’a ait olup (Teo:%16.06; Den: %15.13) şeklindedir (Rey, 2006). Sonrasında 262-900°C arasında gerçekleşen kütle kaybı ise yapıdaki tüm organik moleküllerin bozunmasına ait olup (Teo:%39.29; Den: %41.36) olarak belirlenmiştir (Şekil 4.18). Son olarak 900°C’de kalan kütle (Teo:%44.65; Den: %43.51) geride kalan metal oksit ( $CuO$  ve  $K_2CO_3$  Erime noktası: 891°C) atıklarından oluştuğu düşünülmektedir (Lehman, 1998).  $Cu(L^2)_2$ ’nin ilk kütle kaybı 50-239°C arasında gerçekleşen kütle kaybı yapıda bulunan metanol ( $CH_3OH$ )’e ait olup (Teo:%9.83; Den: %10.51) şeklindedir. 239-311°C arasında kütle kaybı yoktur ve molekül

kararlıdır. Sonrasında 311-900°C arasında gerçekleşen kütle kaybı ise yapıdaki tüm organik moleküllerin bozunmasına ait olup (Teo:%61.72; Den: %55.74) olarak belirlenmiştir(Şekil 4.19). Son olarak 900°C’de kalan kütle (Teo:%28.45; Den: %33.75)geride kalan metal oksit ve karbonat (CuO ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Erime noktası: 851°C)) atıklarından oluştuğu düşünülmektedir (Lehman, 1998).

Sentezlenen [ZnL<sup>1</sup>] ve [ZnL<sup>2</sup>] komplekslerinin TGA eğrileri incelendiği zaman; [ZnL<sup>1</sup>]’nin 50-350°C arasında kütle kaybı olmadığı yapıda koordine olmuş su (H<sub>2</sub>O) ya da metanol (CH<sub>3</sub>OH) olmadığını açıklamakla birlikte ve molekülün bu sıcaklıkta kararlı olduğunu belirtmektedir. İlk kütle kaybı 350-900°C arasında gerçekleşen kütle kaybı ise yapıdaki tüm organik moleküllerin bozunmasına ait olup (Teo:%67.19; Den: %66.59) olarak belirlenmiştir. Son olarak 900°C’de kalan kütle (Teo:%35.27; Den: %33.41)geride kalan metal oksit (ZnO ve K<sub>2</sub>O ) atıklarından oluştuğu düşünülmektedir. [ZnL<sup>2</sup>]’nin ilk kütle kaybı 50-275 °C arasındaki sıcaklıkta kütle kaybı olmadığı ve molekülün kararlı olduğu görülmektedir. 275-355 °C arasındaki sıcaklıkta gerçekleşen kütle kaybı çinko (II) meteline koordine olmuş bulunan metanol (CH<sub>3</sub>OH)’e olup (Teo:%9.60; Den: %12.95) şeklindedir. Sonrasında 355-900°C arasında gerçekleşen kütle kaybı ise yapıdaki tüm organik moleküllerin bozunmasına ait olup (Teo:%66.23; Den: %63.41) olarak belirlenmiştir. Son olarak 900°C’de kalan kütle (Teo:%24.17; Den: %23.64) geride kalan metal oksit (ZnO) atıklarından oluştuğu düşünülmektedir (Rey, N., 2006).

**5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Tez kapsamında sentezlemiş olan Schiff bazı ligantları, primer amin olarak glisin ve antranilik asit ile aldehit olarakta salisilaldehitden türetilerek elde edilmiştir. Glisinin alkollerde çözünmemesi nedeniyle sodyum ( $\text{NaHL}^1$ ) ve potasyum ( $\text{KHL}^1$ ) tuzları oluşturularak schiff bazları elde edilmiştir. Glisin ve antralinik asitten ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ) elde edilen schiff bazlarının  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  ve  $\text{Cu(II)}$  metal iyonları ile kompleksleri elde edilmiştir. Toplam 9 adet bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin tamamının yapıları; FT-IR,  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR, Tek Kristal X-ışın kırınımı, elementel analiz, erime noktaları ve manyetik suseptibilite gibi spektroskopik ve analitik yöntemlerle belirlenmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) tekniği ile bileşiklerin inert ortamdaki termal davranışları belirlenmiş ve deneysel kütle kayıpları ile kalıntı miktarları teorik verilerle karşılaştırıldığında uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Sentezlenen bileşiklerin analiz sonuçları literatürler ile uyum içerisinde olup elde edilen sonuçlar tüm maddelerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini kanıtlamıştır.

Bu çalışma kapsamında sentezi ve yapısal karakterizasyonu başarıyla tamamlanan bileşikler; farklı pH'lardaki davranışları incelenip bitkilerin metal iyonlarını alamadığı bazı topraklarda metal iyonlarını çözünür formda tutabilecek şelat ajanları olarak kullanılabileceği ve bu bileşiklerin yapılarındaki aromatik halka sayılarındaki farklılıkların etkilerinin incelenebileceği öngörülmektedir.

Yapılan literatür araştırmalarında; benzer yapıdaki bileşiklerin anti-bakteriyel, antifungal, antiviral, antioksidan ve antikanser malzemeler olarak tıp ve farmakoloji alanındaki çalışmalar gibi daha birçok bilimsel ve endüstriyel alanlarda kullanılabileceği düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR

- Abdel-Rahman LH, El-Khatib RM, Nassr LAE, Abu-Dief AM, Lashin FE., 2013. Synthesis, physicochemical studies, embryos toxicity and DNA interaction of some new Iron(II) Schiff base amino acid complexes. *Spectrochim Acta*;111:266.
- Abu-Dief, A., 2015. A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*. 4:119-133.
- Asadi, M., 2009. Synthesis, characterization and thermodynamic study of copper(II) complexes with unsymmetric tetradentate Schiff base ligands and X-ray structure of {methyl-2-[N-[2-(5-chloro-2 phenolate)methylidynenitrilo]ethyl}aminato(-1)-cyclopentenedithiocarboxylatecopper(II)}. *Inorganica Chimica Acta* 362: 4913–4920.
- Badwail, V., 2009. Transition metal complexes of a Schiff base: synthesis, characterization, and antibacterial studies. *Journal of Coordination Chemistry*. 62(12):2037-2047.
- based-on glycine and phenylalanine: Synthesis, magnetic/thermal properties and antimicrobial activity. *Journal of Molecular Structure*. S0022-2860(17)31398-4.
- Boghaei, D., 2007. Spectral characterization of novel ternary zinc(II) complexes
- Canpolat, E., İmin ve Oksim içeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Fırat Üni., Doktora Tezi, Elazığ, 2003.
- Chandra, S., 2005. Spectral and magnetic studies on manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with Schiff bases. *Spectrochimica Acta Part A*. 61:219–224.

- Chaudhary, N., 2018. Bioactivity of some divalent M(II) complexes of penicillin based Schiff base ligand: Synthesis, spectroscopic characterization, and thermal study. *Journal of Saudi Chemical Society*. 22:601-613.
- Choi Y., Kim W., Chung K., Chung M., Nam H., 2000. Catalytic effect of transition metal(II)-N,N0-bis(naphthaldehyde) diimines on reduction of thionyl chloride. *Microchem.* 65:3-15.
- Complexes of Transition Metals and their Biological and Pharmacological Studies. *Inorganica Chimica Acta*. 151:201-208.
- containing 1,10-phenanthroline and Schiff bases derived from amino acids and salicylaldehyde-5-sulfonates. *Spectrochimica Acta Part A*. 67:944-949.
- Çakmak, D., 2018. Synthesis of salen-type Schiff base metal complexes, electropolymerization on graphite electrode surface and investigation of electrocatalytic effects. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 808:65-74.
- Diab, M., 2017. Synthesis, structural, spectroscopic and biological studies of Schiff base complexes. *Journal of Molecular Structure*. 1141:710-739.
- Dongfang X., Shuzhi M., Guangying D., Qizhuang H., Dazhi S., 2008. Synthesis, characterization and anticancer properties of rare earth complexes with Schiff base and ophenanthroline. *J Rare Earths*. 26(5):643e7.
- El-Shafiey, Z., 2010. Study of Binary and Ternary Complexes of Co(II), Ni(II), Cd(II), Fe(III), and UO<sub>2</sub>(II) Complexes of Amino Carboxylic Acid Derivatives and Pyridine, Synthesis, Spectroscopic Characterization, Thermal Investigation and Biological Activity. *Egypt Journal of Chemistry*. 53(2):177-202.
- Fondo, M., Doejo, J., 2015. Carboxylic decorated Schiff base complexes as metallotectons for hydrogen bonded 3D networks. *Polyhedron*, 101:78-85.

- Gönül, İ., 2016. Methoxy group containing bidentate Schiff base ligands and their transition metal complexes: Synthesis, structural characterisation, photoluminescence, antioxidant capacity and superoxide dismutase activity studies. *Inorganica Chimica Acta*. 453:522–530.
- Gönül, İ., 2016. Methoxy group containing bidentate Schiff base ligands and their transition metal complexes: Synthesis, structural characterisation, photoluminescence, antioxidant capacity and superoxide dismutase activity studies. *Inorganica Chimica Acta*. 453:522–530.
- Guo Z., Xing R., Liu S., Yu H., Wang P., Li C., 2005. *Bioorg Med Chem*. 15:4600.
- Gupta K., Sutar A., 2008. Catalytic activity of Schiff base complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 252:1420-1450.
- Hasan, M., 2016. ScienceDirectNickel complexes of Schiff bases derived from mono/diketone withanthranilic acid: Synthesis, characterization and microbial evaluation. *Journal of Taibah University for Science*. 10:766–773.
- hydroxyl-rich ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 100:51–57.
- Karabıyık, H., 2010. Ligand-to-Metal Charge Transfer Resulting in Metalloaromaticity of [R,R-Cyclohexyl-1,2-bis(2-Oxidonaphthylideneiminato-N,N',O,O')]Cu(II): A Scrutinized Structural Investigation. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 20:142-151.
- Karadağ, F., 2011. Yağ Sıcaklığının Termistör İle Kontrolü. *Ç.Ü. Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 26(1):77-86.
- Koç, E., 2006, Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Köksal H. 1999. Yeni İmin-Oksim Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, Elazığ, 105s.
- Lehman, R., 1998. Thermal stability of potassium carbonate near its melting point.
- Miessler, G, 2002, *İnorganik Kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, 636 sayfa.

- Muche, S., 2017. Synthesis, structure and stability of a chiral imine-based Schiff based ligand derived from L-glutamic acid and its [Cu<sub>4</sub>] complex. *Journal of Molecular Structure*. 1127:231-236.
- Parashar, R., 1998. Stability Studies in Relation to IR Data of some Schiff Base
- Patai S. 1970. *The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond*. Interscience Publisher, London, 360p.
- Pervaiz, M., 2018. Synthesis, spectral and antimicrobial studies of amino acid derivative Schiff base metal (Co, Mn, Cu, and Cd) complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. (baskıda).
- Petrucci, H. R., Harwood, S. W., Herring, G. F., Qin, W., Long, S., Panunzio, M., And Biondi, S., 2008. Genel Kimya. 2013. Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool. *Molecules*, 18, 12264-12289.
- Pui, a., 2001. Binding of Molecular Dioxygen to the Cobalt(II) Complexes in Nonaqueous Solution. *Croatica Chemica Acta*. 75(1): 165-173.
- Raman, N., 2004. Copper(II), cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) complexes of Schiff base derived from benzil-2,4-dinitrophenylhydrazone with aniline. *J. Chem. Sci.*, Vol. 116(4):215–219.
- Rathelot P., Vanelle P, Gasquet M, Delmas F, Crozet MP, David T., 1995. *Eur J Med Chem*. 30:503e8.
- Rauf, A., 2017. Synthesis, spectroscopic characterization, DFT optimization and biological activities of Schiff bases and their metal (II) complexes. *Journal of Molecular Structure*. 1145:132-140.
- Rey, N., 2006. Two Different Modes for Copper(II) Ion Coordination to Quinine-
- Sakthi, M., 2017. Synthesis, structure, DNA/BSA binding and antibacterial studies of NNO tridentate Schiff base metal complexes. *Journal of Molecular Structure*. 1149:727-735.
- Sevgi, F., 2017. Fe (III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of schiff bases

- Singh, D. P., Rana, V. B., 1986, Dinuclear Trivalent Chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridges by Aromatic Diamines, *Transition Met. Chem.*, 11(1), 23-26.
- Sriram D., Yogeeswari P., Myneedu N., Saraswat V., 2006. Microwave assisted synthesis and their evaluation of anti-HIV activities. *Bioorg Med Chem.* 16:2127e9.
- Şahin, M., 2007, Kitosanın Schiff Baz Türevlerinin Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya. *Thermochimica Acta.* 316:1-9.
- Tonde, S., 2006. Self-activating nuclease activity of copper (II) complexes of transition metal complexes: Synthesis, structural characterisation, photoluminescence, antioxidant capacity and superoxide dismutase activity studies. *Inorganica Chimica Acta.* S0020-1693(16)30511-4. Type Ligands. *Journal of Brazil Chemical Society.* 17(3):497-504.
- West, D. X., Pannell, L. K., 1989, Transition-Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetylpyridine N-Oxide 2. the N-4-Dimethyl Derivative, *Transition Met. Chem.*, 14(6), 457-462.
- Yaşar, A., and Koca, E., 2014. Investigation on the Performance and Emissions of a Biodiesel Engine Fueled with Soybean Biodiesel and Diesel Fuel. *Journal of Agricultural Machinery Science*, 10:301-306.
- Yousif, E., 2013. Metal complexes of Schiff base: Preparation, characterization
- Zoubi, W., 2014. Membrane Sensors based on Schiff Bases as Chelating ionophores (A Review). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* S1386-1425(14)00749-5.
- Zoubi, W., 2016. Synthesis and antioxidant activities of Schiff bases and their complexes: a review. *Applied Organometallic Chemistry.* DOI 10.1002/aoc.3506.



## ÖZGEÇMİŞ

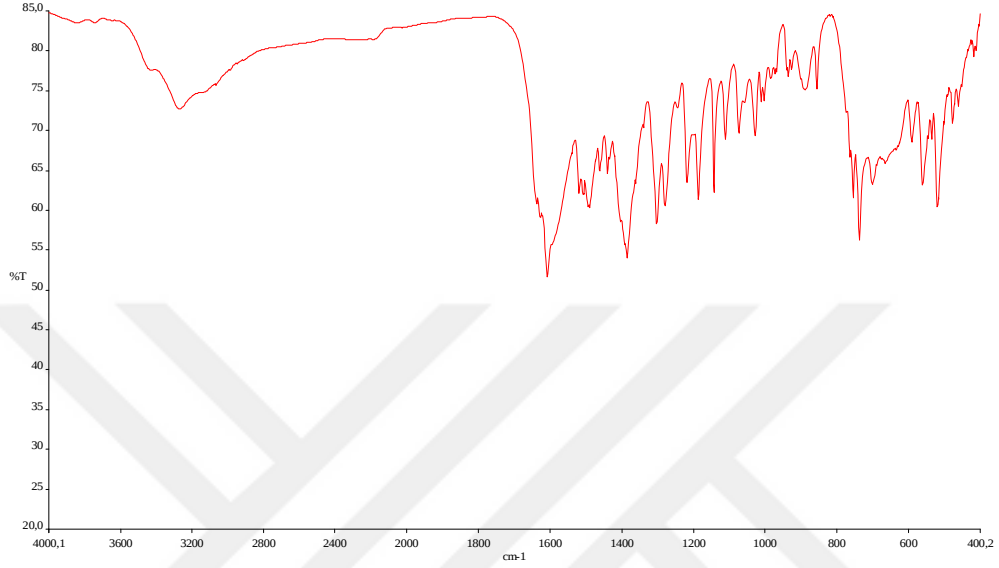
1991 yılında Mersin'in Tarsus ilçesinde doğdu. İlköğrenimini ve orta okulunu Sadık Eliyeşil İlköğretim okulunda, lise öğrenimini Abdulkerim Bengi Anadolu Lisesinde tamamladı. 2009 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. Lisans öğrenimi sırasında Tübitak Projesinde çalıştı. 3 yıl üniversitenin tenis takımında yer aldı. 2013 yılında bölümünden üçüncülükle mezun oldu. 2014 yılının başında C sınıfı İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanı oldu. Aynı yıl 6 aylığına İngiltere'nin Londra ve Brighton şehirlerinde dil eğitimi aldı. 2015'te Kimya Bölümü Anorganik Kimya ABD'da yüksek lisansa başladı. Yüksek Lisans öğrenimi sırasında Kosgeb projesinde 1 yıl çalıştı. 2018'de Kimya Bölümü Analitik Kimya ABD'na araştırma görevlisi olarak atandı. 2018 yılında Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı.



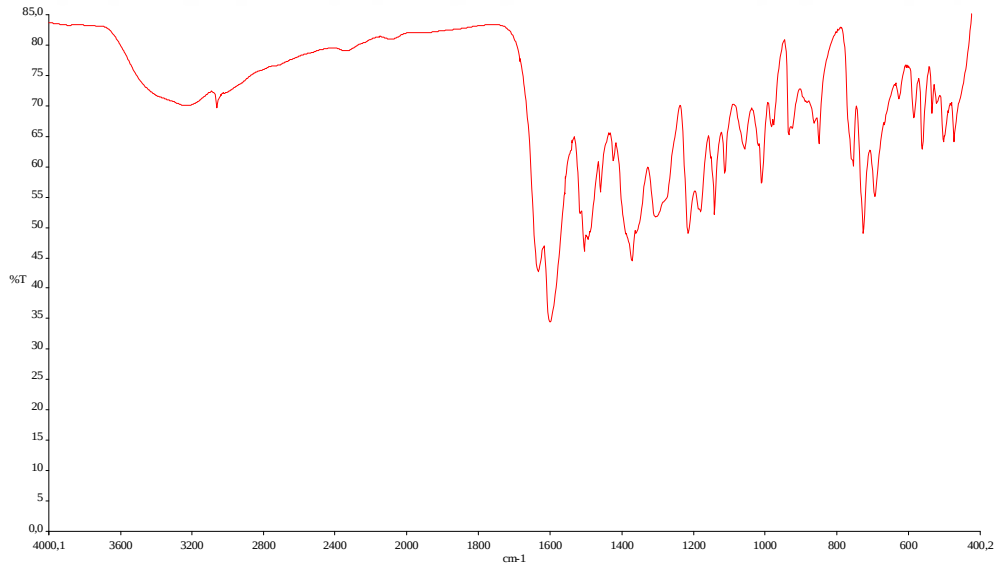
# **EKLER**



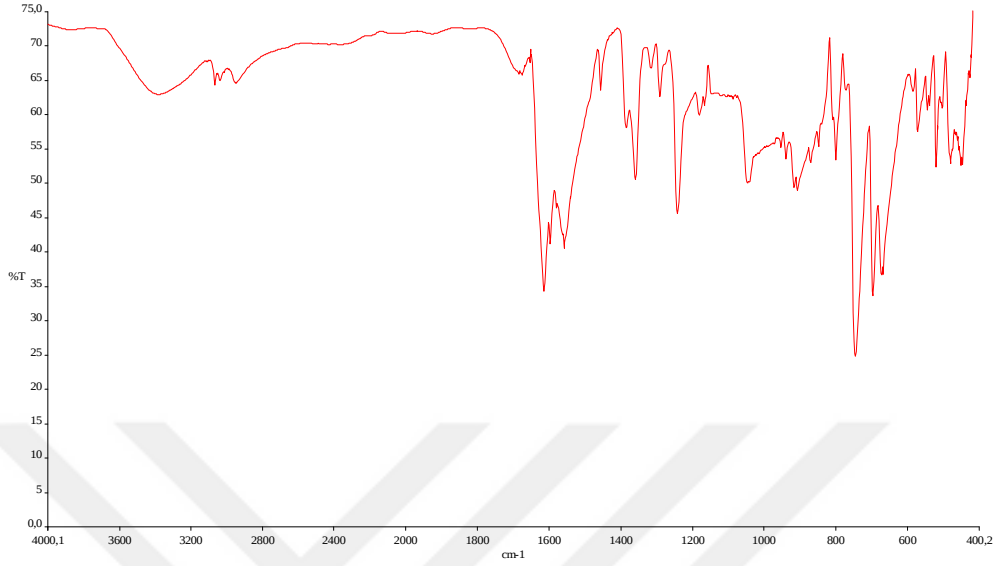
## EK 1. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları



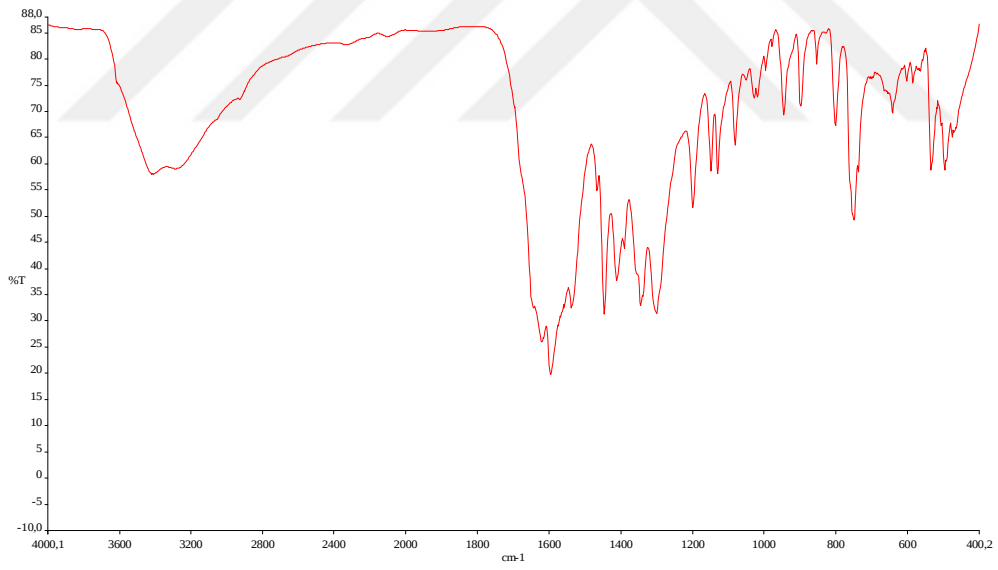
Ek 1.1. NaHL¹ Ligandının FT-IR Spektrumu



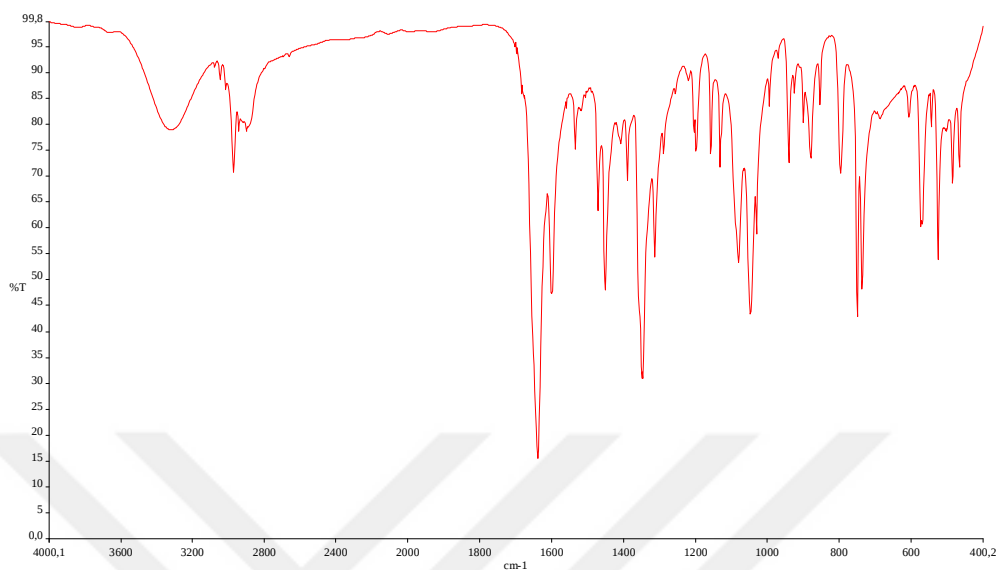
Ek 1.2. KHL¹ Ligandının FT-IR Spektrumu



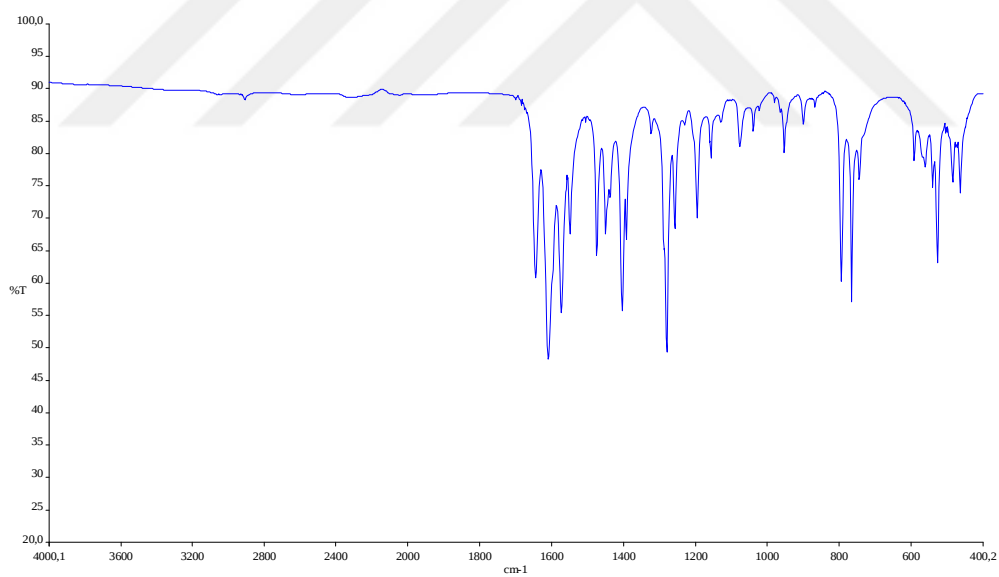
Ek 1.3.  $H_2L^2$  Ligandının FT-IR Spektrumu



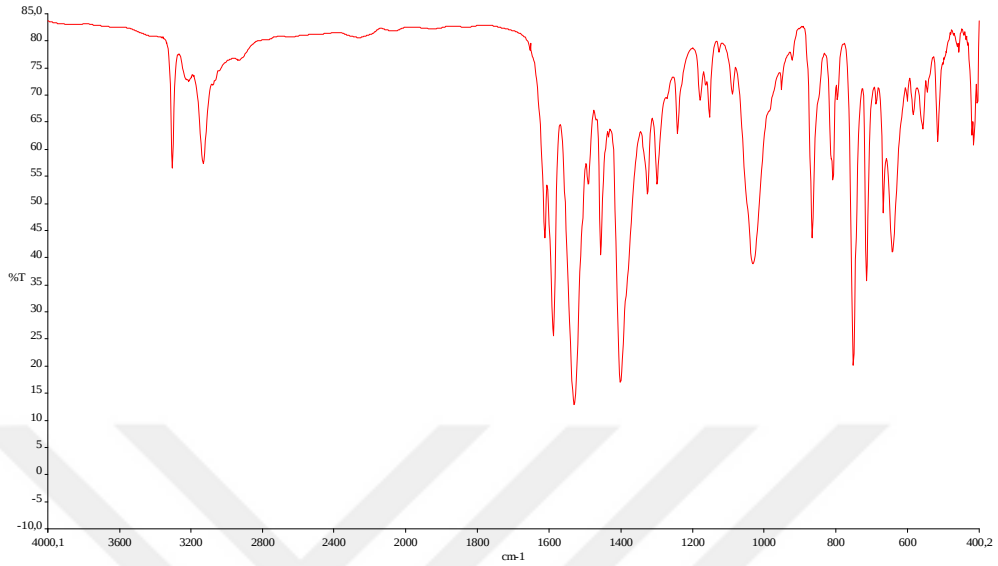
Ek. 1.4  $Na_2[Co(L^1)_2] \cdot 3H_2O$  Kompleksinin FT-IR Spektrumu



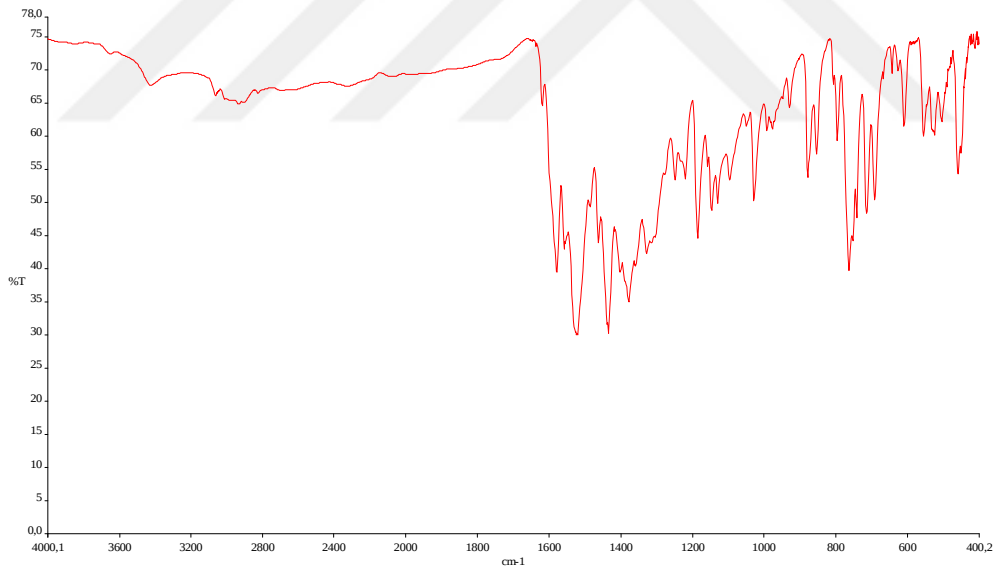
Ek. 1.5  $K[CuL^1Cl(H_2O)]$  Kompleksinin FT-IR Spektrumu



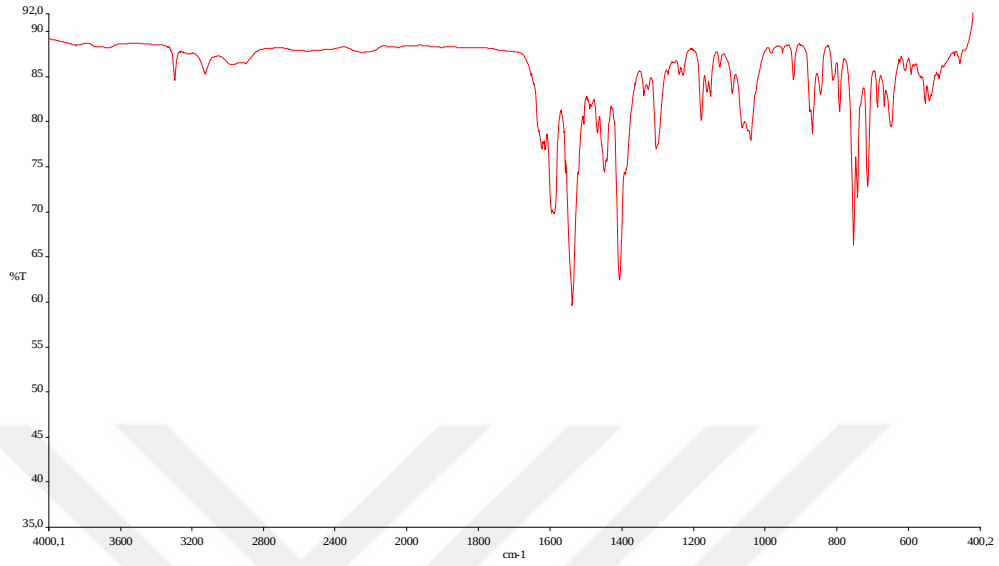
Ek. 1.6  $ZnL^1$  Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Ek. 1.7  $\text{Co}(\text{L}^2)_2$  Kompleksinin FT-IR Spektrumu

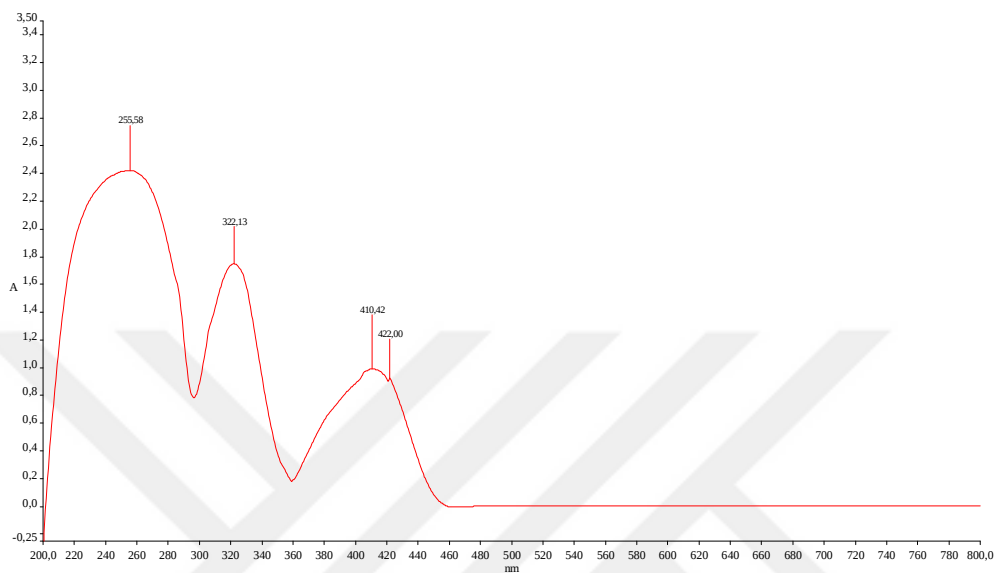


Ek. 1.8  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$  Kompleksinin FT-IR Spektrumu

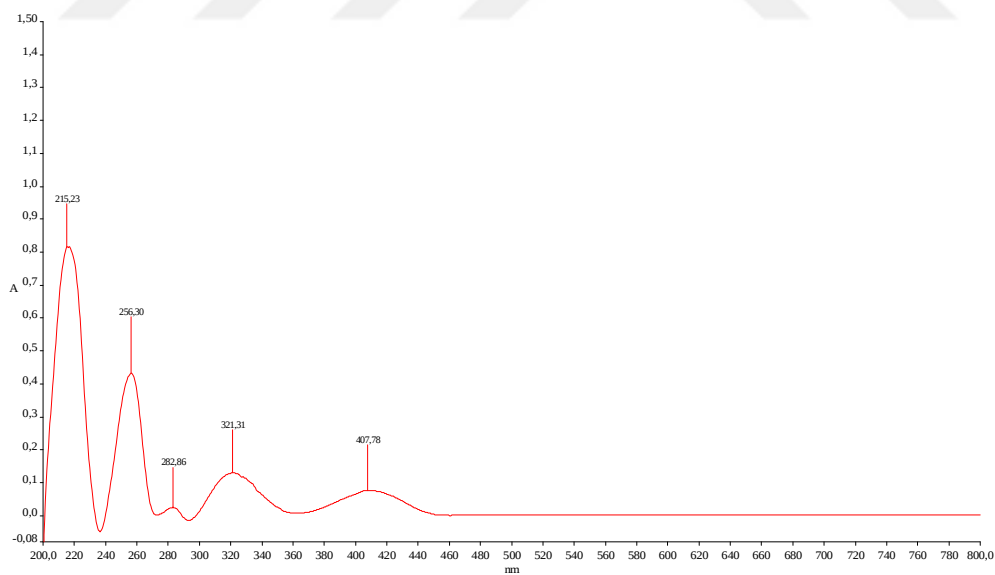


Ek. 1.9 ZnL<sup>2</sup> Kompleksinin FT-IR Spektrumu

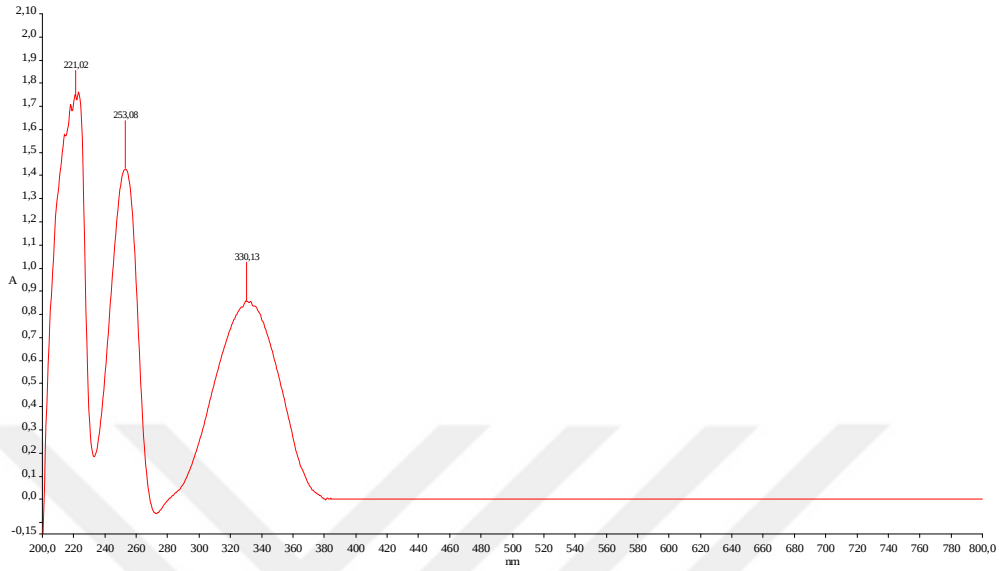
## EK 2. Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları



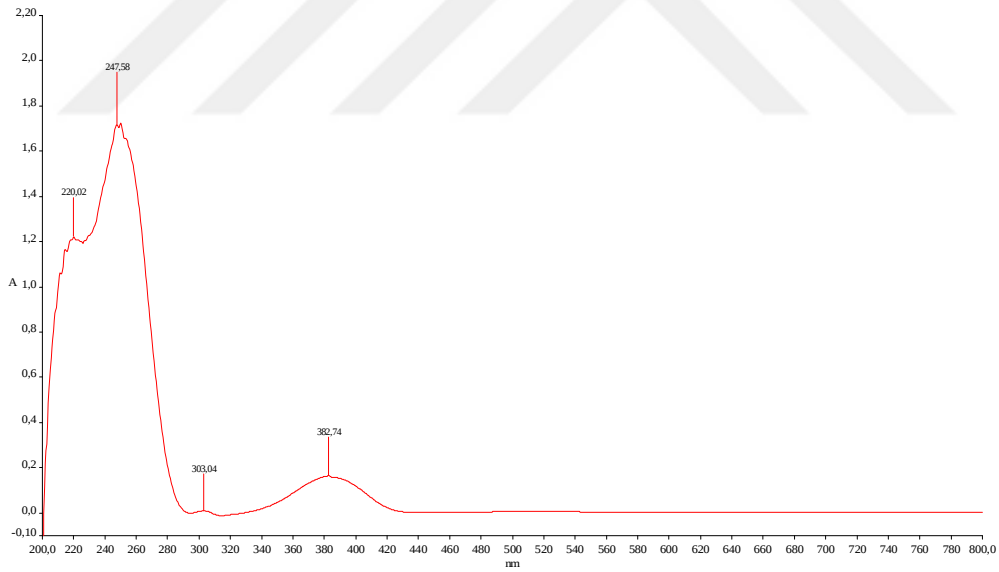
Ek 2.1 NaHL<sup>1</sup> Ligandı UV-Vis Spektrumu



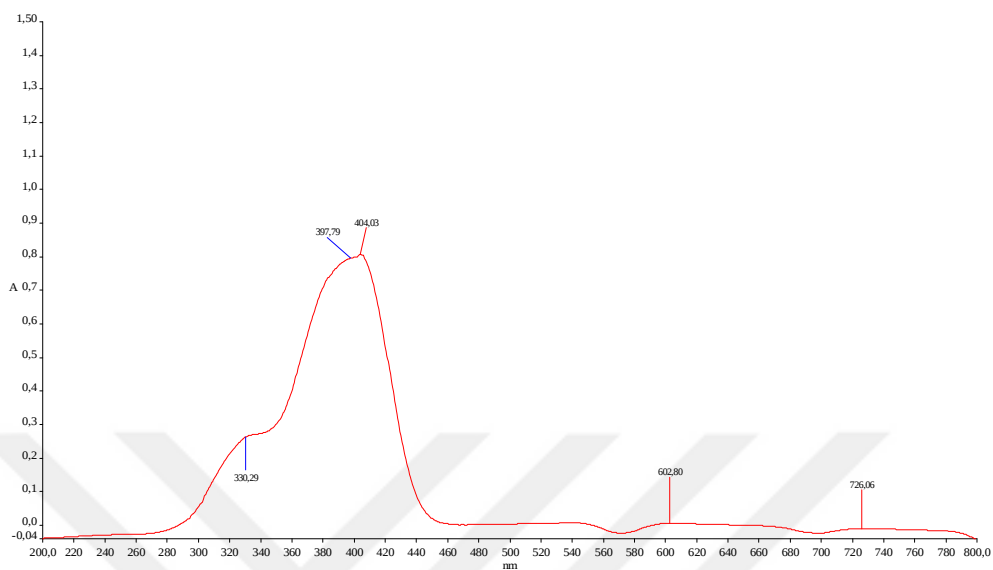
Ek 2.2 KHL<sup>1</sup> Ligandı UV-Vis Spektrumu



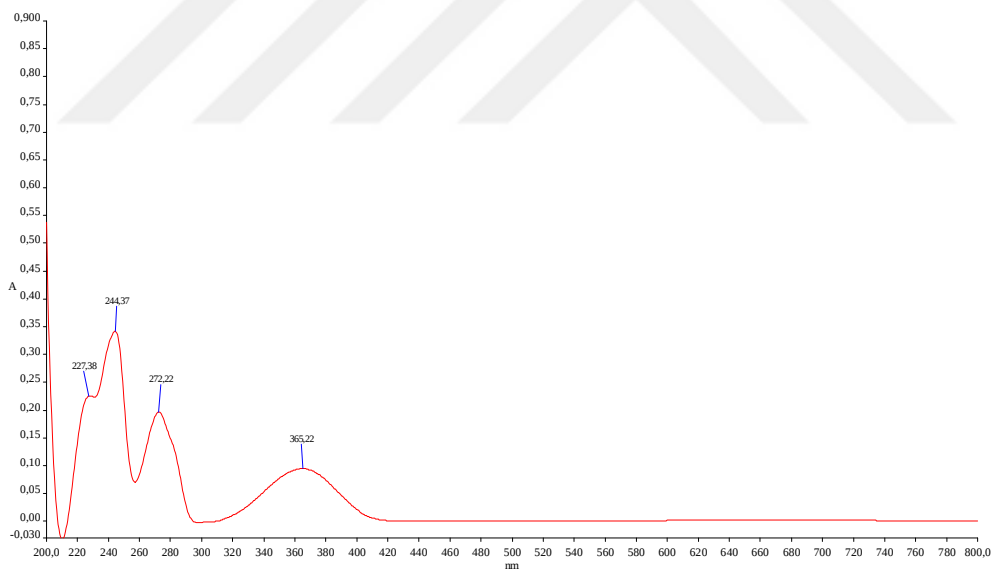
Ek 2.3  $H_2L^2$  Ligandı UV-Vis Spektrumu



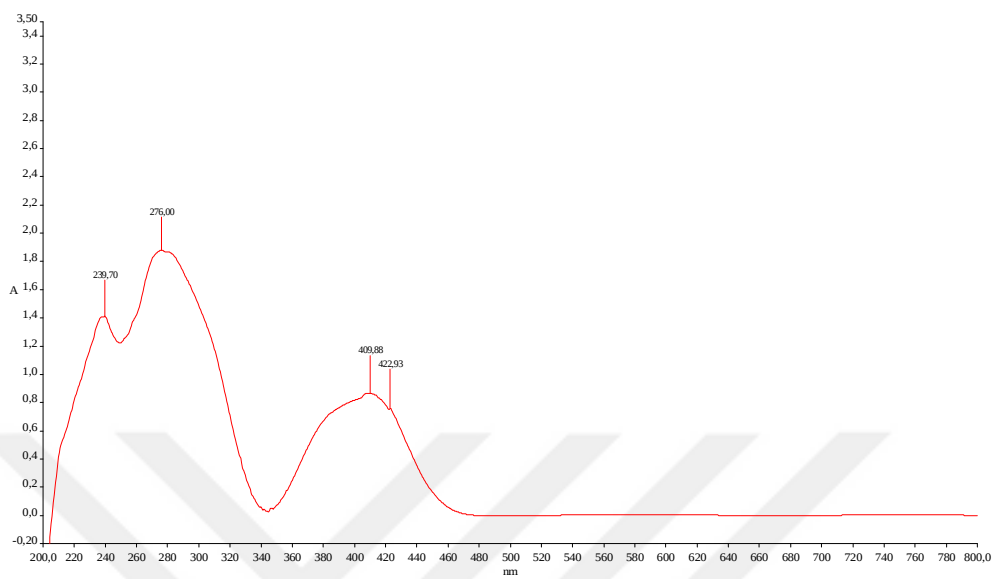
Ek 2.4  $Na_2[Co(L^1)_2] \cdot 3H_2O$  Kompleksi UV-Vis Spektrumu



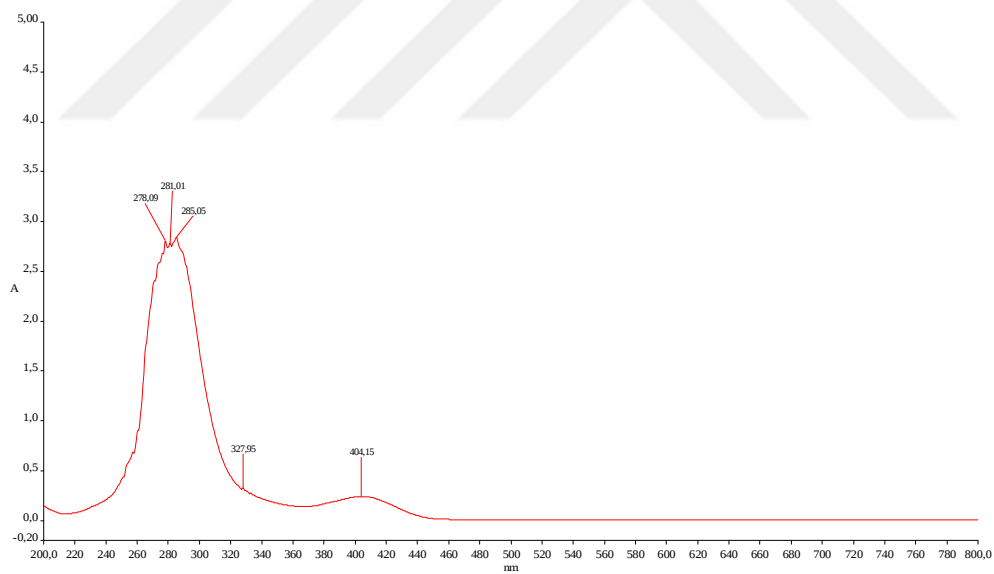
Ek 2.5. ZnL<sup>1</sup>Kompleksi UV-Vis Spektrumu



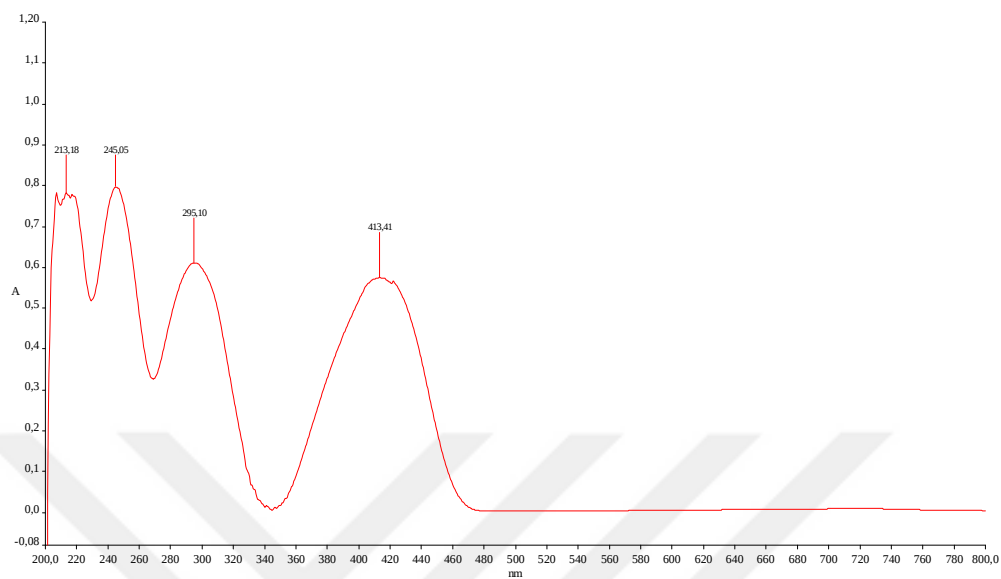
Ek 2.6 K[CuL<sup>1</sup>Cl(H<sub>2</sub>O)] Kompleksi UV-Vis Spektrumu



Ek 2.7  $\text{Co}(\text{L}^2)$  Kompleksi UV-Vis Spektrumu

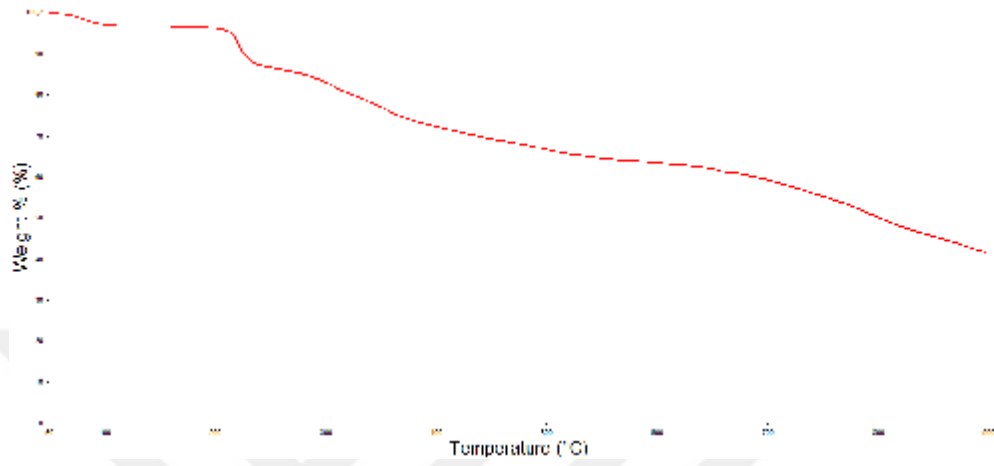


Ek 3.8  $\text{ZnL}^2$  Kompleksi UV-Vis Spektrumu

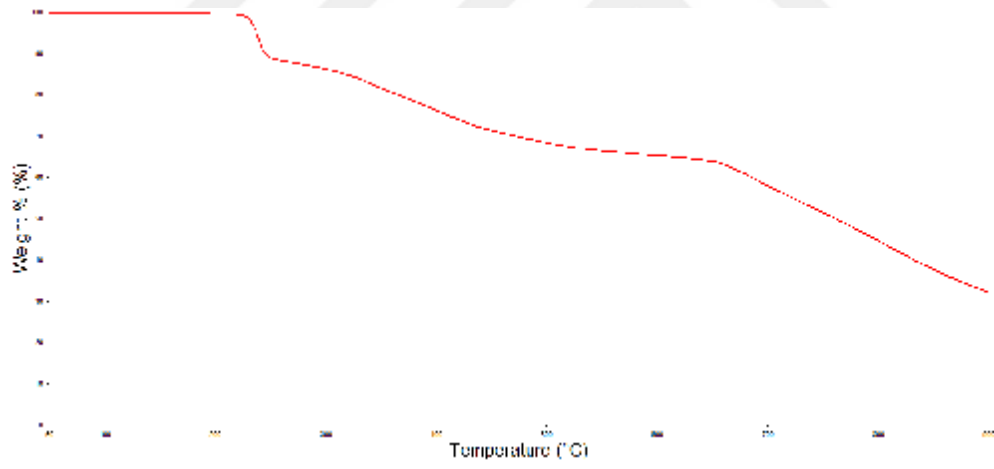


Ek 3.9  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$  Kompleksi UV-Vis Spektrumu

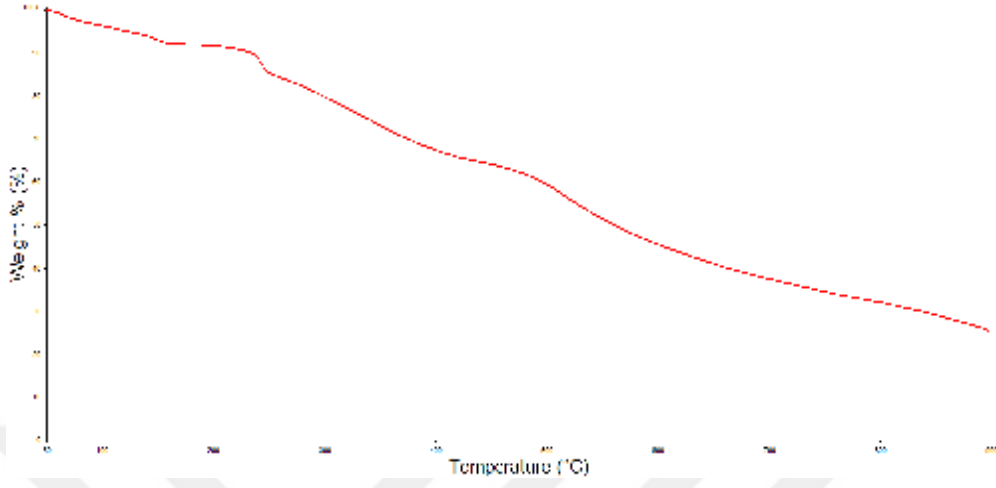
### EK 3. Sentezlenen Bileşiklerin TG/DTA



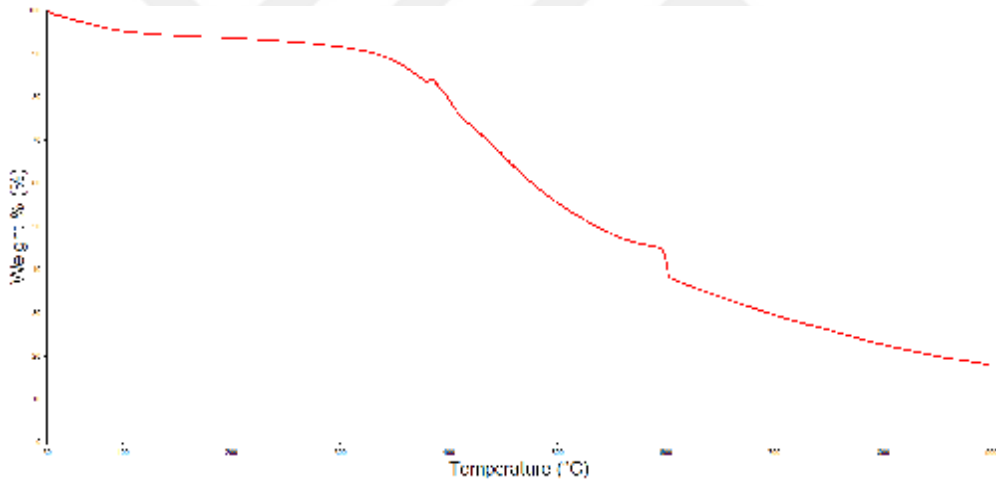
Ek 3.1 NaHL<sup>1</sup>kompleksinin TG Analiz Eğrileri



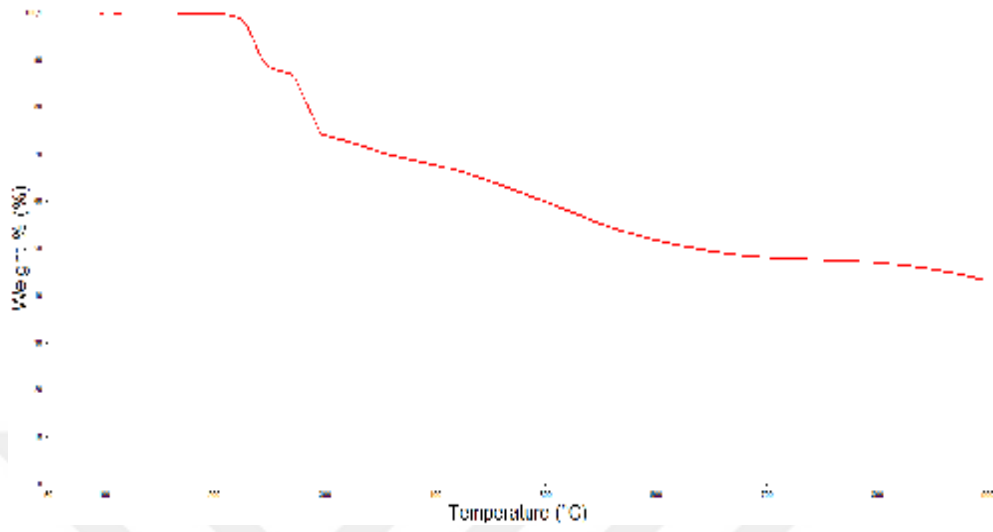
Ek 3.2 KHL<sup>1</sup>kompleksinin TG Analiz Eğrileri



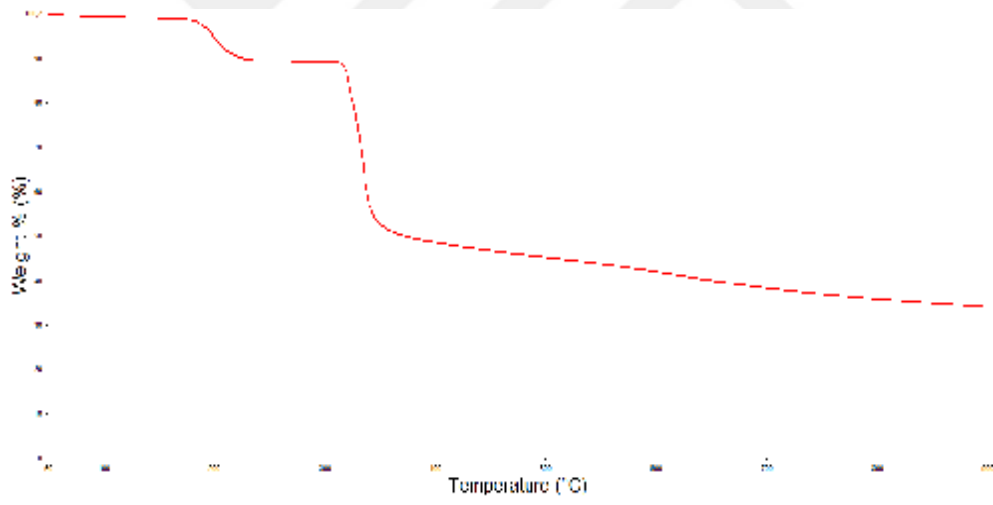
Ek 3.3  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{L}^1)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin TG Analiz Eğrileri



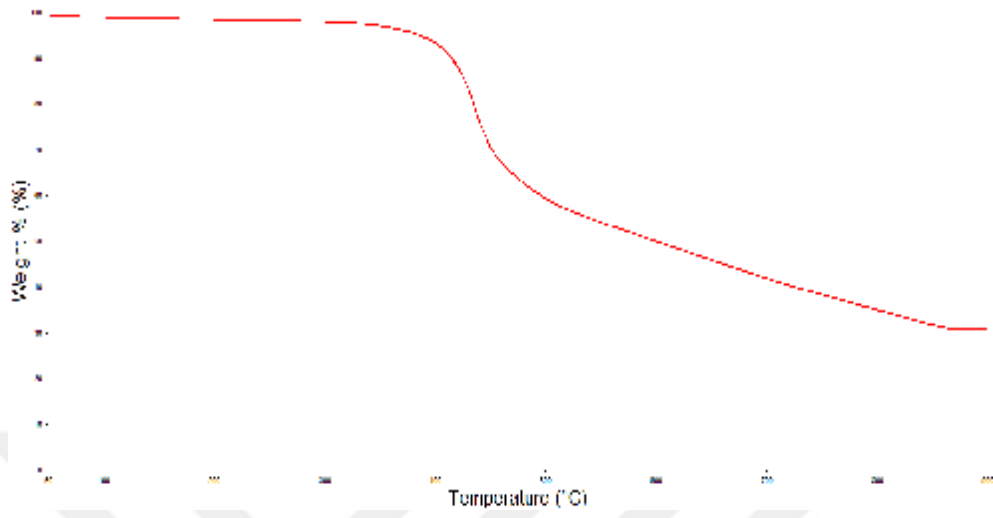
Ek 3.4.  $\text{Co}(\text{L}^2)_2$  kompleksinin TG Analiz Eğrileri



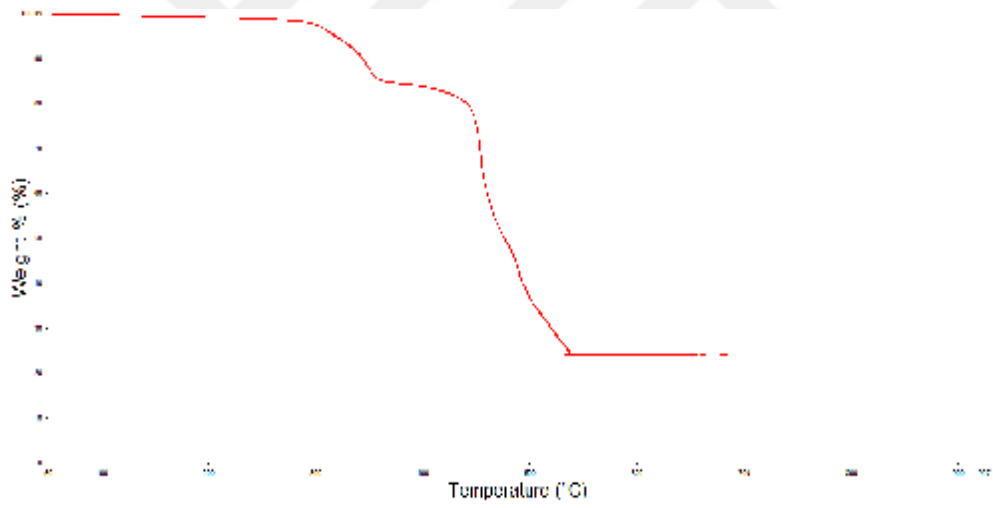
Ek 3.5.  $K[CuL^1Cl(H_2O)]$  kompleksinin TG Analiz Eğrileri



Ek 3.6  $Cu(L^2)_2$  kompleksinin TG Analiz Eğrileri



Ek 3.7 ZnL<sup>1</sup> kompleksinin TG Analiz Eğrileri



Ek 3.8 ZnL<sup>2</sup> kompleksinin TG Analiz Eğrileri