T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI YENİ TİP ASİMETRİK SCHİFF BAZLARI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Damla ERDANAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalını

Nisan-2013
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Damla ERDANAY tarafından hazırlanan "**Bazı Yeni Tip Asimetrik Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu** " adlı tez çalışması 11/04/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri **İmza**

Başkan
Unvanı Adı SOYADI: Prof.Dr. Halil İsmet UÇAN

Danışman
Unvanı Adı SOYADI: Yrd.Doç.Dr. Mustafa ŞAHİN

Üye
Unvanı Adı SOYADI: Yrd.Doç.Dr. Nuriye KOÇAK

Üye
Unvanı Adı SOYADI.....

Üye
Unvanı Adı SOYADI.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Prof. Aşır GENÇ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 11201092 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Damla ERDANAY

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI YENİ TİP ASİMETRİK SCHİFF BAZLARI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Damla ERDANAY

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr.Mustafa ŞAHİN

2013, 86 Sayfa

Jüri
Yar. Doç Dr. Mustafa ŞAHİN
Prof Dr. Halil İsmet UÇAN
Yar. Doç Dr. Nuriye KOÇAK

Yeni asimetrik üç dişli Schiff bazı ligandlar, 1,2-fenilendiamin, 4-metil-1,2-fenilendiamin, 2-hidroksi-1-naftaldehit ve 9-antrasenkarboksaldehit kullanılarak sentezlendi. Schiff bazı ligandlar ve bunların metal kompleksleri, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, UV-Vis, XRD, ESR, elementel analiz ve floresans çalışmaları kullanılarak yapısı aydınlatıldı ve karakterize edildi. Ligandlar ve bunların metal komplekslerinin antibakteriyel etkinlikleri *Staphylococcus aureus ATCC 29213, Staphylococcus aureus ATCC 25923, Streptococcus mutans RSHM 676, Enterococcus faecalis ATCC 29212, Escherichia coli ATCC 25922, Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853* karşısında incelenmiştir. Antibakteriyel aktivite tayini sıvı mikrodilüsyon yöntemi kullanılarak yapıldı. Genel olarak çalışmaya alınan maddelerin Gram pozitif ve Gram negatif bakterilere benzer MİC değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. HL1A maddesinin Ni, Pb, Zn ve ZnL_2A türevleri *Pseudomonasaeruginosa ATCC 27853* suşu için ampicillinden daha düşük MİC değerlerine sahip oldukları görülmüştür.

Anahtar kelime: Antibakteriyel,asimetrik Schiff baz, ESR, metal kompleks, XRD.

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW TYPE ASYMETRIC SCHIFF BASES AND THEIR METAL COMPLEXES

Damla ERDANAY

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Advisor: Asst. Assoc. Dr.Mustafa ŞAHİN

2013, 86 Pages

Jury
Asst. Assoc. Dr. Mustafa ŞAHİN
Prof Dr. Halil İsmet UÇAN
Asst. Assoc. Dr. Nuriye KOÇAK

A new asymmetrical tridentate Schiff base ligands were synthesized using 1,2-phenylenediamine, 4-methyl-1,2-phenylenediamine, 2-hydroxy-1-napthaldehyde, 9-anthracenecarboxaldehyde. Schiff base ligands and their metal complexes were synthesised and characterized by using FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, UV–Vis, XRD, ESR, elemental analysis and fluorescence studies. The antimicrobial activity of the ligands and their metal complexes were studied against *Staphylococcus aureus ATCC 29213,Staphylococcus aureus ATCC 25923,Streptococcus mutans* RSHM 676, *Enterococcus faecalisATCC 29212,Escherichia coli ATCC 25922,Pseudomonasaeruginosa ATCC 27853.* The determination of the antibacterial activity was done using the broth microdilution methods. In general, it has been determined that the studied compounds have MIC values similar to Gram-positive and Gram-negative bacteria. It has been found that Ni, Pb, Zn derivatives of HL1A and ZnL_2A has lower MIC values than ampicillin for *Pseudomonasaeruginosa ATCC 27853* strain.

Keywords: Antibacterial, Asymmetrical Schiff base, ESR, metal complexes, XRD.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ŞAHİN danışmanlığında hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ŞAHİN'e sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, laboratuar çalışmalarım süresince büyük desteğini gördüğüm, bilgi birikiminden ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Nuriye KOÇAK'a da teşekkür ederim.

Her türlü imkanlarından yararlandığım Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığına, Selçuk Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Sayın Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN'a, Sayın Dr. Özlem ŞAHİN'e, çalışma arkadaşlarıma, Selçuk Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi olan Sayın Dr. Ülkü SAYIN'a teşekkür ederim.

Maddi ve manevi fedakarlıkları ile bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan, eğitim ve tez çalışmalarım süresince sabırla her zaman yanımda olan, her türlü desteği esirgemeyen annem Şerife ERDANAY'a, kardeşim Naz ERDANAY'a, ayrıca KAVASLAR, KURUOĞULLARI ailelerine ve Gökhan KAYAR' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Damla ERDANAY
KONYA-2013

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 11201092 nolu proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Schiff Bazları 2
1.1.1. Schiff bazlarının oluşum mekanizması 3
1.1.2. Schiff bazlarının sentez yöntemleri 5
1.1.3. Sulu ortamın Schiff bazlara etkisi 10
1.1.4. Aromatikliğin Schiff bazlara etkisi 11
1.1.5. pH'ın Schiff bazlara etkisi 12
1.1.6. Schiff bazlarının spektroskopik özellikleri 12
1.1.7. Schiff bazlarının metal kompleksleri 13
1.1.8. Schiff bazı komplekslerinin sınıflandırılması 16
1.1.8.1. Simetrik Schiff bazları 17
1.1.8.2. Asimetrik Schiff bazları 18
1.1.8.2.1. Asimetrik Schiff bazlarının sentezi 18
1.1.9. Schiff bazlarının antibakteriyel özellikleri 26
1.1.10. Schiff bazlarında Keto-Amin tautomeri 28
1.1.11. N-N bağlı Schiffbazlarında geometrik izomeri 29
1.1.12. Schiff bazlarında hidrojen bağı 30
1.1.13. Schiff bazı komplekslerinin kullanım alanları 30
1.1.14. Schiff bazlarının reaksiyonları 31

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR **33**

2.1. Çalışmanın Amacı **40**

3. MATERYAL VE METOT **41**

3.1. Materyal 41
3.1.1. Kullanılan kimyasallar 41
3.1.1.1. Çözücü olarak kullanılan kimyasallar; 41
3.1.1.2. Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin sentezi için kullanılan kimyasallar; 42
3.1.2. Kullanılan cihazlar 42
3.2. Metot 44
3.2.1. Schiff bazlarının sentezi 44
3.2.1.1. [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden) (1,2-fenilendiamin)](HL1) 44
3.2.1.2. [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden) (4-metil-o-fenilendiamin)](HL2) 45

3.2.1.3.[N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden),N'-(9-antrasenaldehitden)(1,2-fenilendiamin] (HL1A) 46
3.2.1.4. [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden),N'-(9-antrasenaldehitden)(4-metil-o-fenilendiamin)](HL2A) 48
3.2.2. Schiff bazlarının metal kompleksinin sentezi 50
3.2.2.1. HL1A'nın Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Pb(II) metal komplekslerinin sentezi . 50
3.2.2.2. [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden),N'-(9-antrasenaldehitden)(4-metil-o-fenilendiamin]'in Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Pb(II)kompleksi [CuL_2A, NiL_2A, ZnL_2A, PbL_2A] 53

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARIŞMA 57

4.1. Elementel Analiz ve Fiziksel Bulguların Değerlendirilmesi 57
4.2. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi 58
4.3. UV-vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi 59
4.4. Manyetik Özelliklerin Değerlendirilmesi 60
4.5. ^{1}H-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi 60
4.6. Antibakteriyel Aktivite Özelliklerinin Değerlendirilmesi 61
4.7. Floresans Spektroskopisi Çalışmalarının Değerlendirilmesi 63
4.8. Toz X-Ray Kırınımının Değerlendirimesi 64
4.9. Cu(II) Komplekslerinin Elektron Spin Rezonans Spektrasının Değerlendirilmesi 64

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 67

7.EKLER 73

EK-1 Ligandların Karakteristik FT-IR Spektrumları 73
EK-2 Ligandların ve metal komplekslerinin UV-Vis Spektrumu 75
EK-3 Ligandların ^{1}H-NMR spektrumu 77
EK-4 Ligandların ve metal komplekslerinin Floresans Spektrumu 79
EK-5 Ligandların ve metal komplekslerinin Toz X-ray Kırınımı 80
EK-6 Cu komplekslerinin ESR spektrumları 85

ÖZGEÇMİŞ 86

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	: yüzde
m	: meta yönlendirici
o	: orto yönlendirici
p	: para yönlendirici
α	: alfa
β	: beta
σ	: sigma
δ	: delta
λ	: lambda
γ	: gama
π	: pi bağı

Kısaltmalar

μg	: Microgram
C-NMR	: ^{13}C Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
H-NMR	: ^{1}H Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
Ac	: Asetat
BM	: Bohr Manyetizma
Dia	: Diamanyetik
DMF	: Dimetil Formamit
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DNA	: Deoksiribonükleik Asit
e.n.	: Erime Noktası
En	: Etilendiamin
ESR	: Elektron Spin Rezonans
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	: Gram
HL1	: [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden) (1,2-fenilendiamin)]
HL1A	: [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden),N'-(9-antrasenaldehitden)(1,2-fenilendiamin]
HL2	: [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden) (4-metil-o-fenilendiamin)]
HL2A	: [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden),N'-(9-antrasenaldehitden)(4-metil-o-fenilendiamin)]
IR	: Refraktif indeks
M	: Molar
mg	: Miligram
MIC	: Minimum İnhibitör Konsantrasyon
Ml	: Mililitre
Mmol	: Milimol
Nm	: Nanometre
^{o}C	: Santigrat Derece

pH : Hidrojen konsantrasyonunun kologaritması
Pn : Propilendiamin
ppm : mg/litre
UV-Vis : Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
XPS : X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD : X-Ray Difraksiyon
μeff : Etkili Manyetik Momenti
σp : Orantılılık sınırı

1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşikleri; gıda maddeleri, tekstil boyaları, ilaç sanayi, pigmentler, gibi alanlarda kullanılmakta olup; çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmasındaki etkinliğinin saptanması, hemoglobin, klorofil gibi hayati önem taşıyan maddelerin birer koordinasyon bileşiği olması, bu bileşiklere olan önemi arttırmaktadır. Bu sebeple çalışma alanıgün geçtikçe bu yöne kaymaktadır. Koordinasyon kimyasında Schiff bazları en çok kullanılan ligandlardır. Bu ligandlar karbonil bileşiklerininaldehit ve keton gruplarının primer amin ile kondenzasyon reaksiyonu vermesi ile oluşmaktadır (Erdemir, 2007).

Bugüne kadar ligand olarak kullanılan Schiff bazlarından birçok bilim adamı çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının metal kompleksleri yapılarında bulunan gruplardan dolayı maddeye renk verdiğinden boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır (Karaca, 2010).

Schiff bazı ligandlar, ayrıcalıklı ligandlar olarak kabul edilir, çünkü aktif karbonil grupları ve primer aminler alkol çözücü içerisinde basit one-pot kondenzasyonu ile kolaylıkla hazırlanır (Shebl ve ark., 2010; Bharti ve ark., 2010). Koordinasyon kimyada asimetrik Schiff baz ligandlarının geçiş metal kompleksleri, merkezi metal iyonları çevresinde doğal sistemlerinde bulunan ligandların asimetrik olması sebebiyle son yıllarda çok dikkat çekmiştir (Meghdadi ve ark., 2012). Asimetrik Schiff bazı ligandlar simetrik benzerlerine göre geçiş metali komplekslerinin bileşimi ve geometrisi ve özellikleri açısından pek çok avantaja sahiptir (Khalaji ve ark., 2011).

Asimetrik Schiff bazı bileşikler çok yönlü sterik ve elektronik özelliklerinden dolayı pek çok reaksiyon katalizi ile bağlantılı olarak kapsamlı şekilde incelenmiştir. Optoelektronik uygulamalar için umut veren maddelerdir. Asimetrik Schiff bazı bileşikler biyolojik açıdan önemli türler ve endüstriyel uygulamaları için uygunluk modelleridir (Latif ve ark., 2007; Menati ve ark., 2010; Kuo ve ark., 2008; Saghatforoush ve ark., 2009; Lv ve ark., 2006; Mohamed ve ark., 2010).

Schiff bazı komplekslerinin tıpta etkisi de gün geçtikçe artmaktadır. Bilim adamlarının kanserle mücadelede Schiff bazlarının reaktif olarak kullanılmasını araştırarak; antikanser aktivitesi göstermesi üzerinde durmaktadırlar. Kanser hastalarının tedavisinde kullanılabilen Schiff bazları ilaç ve endüstri alanına da girmektedir. Eser elementler ile yaptıkları şelatlardan dolayı çok önemli biyolojik

aktivite özellikleri göstermektedir. Ayrıca çok geniş farmokolojik aktiviteye sahiptirler (Karaca, 2010).

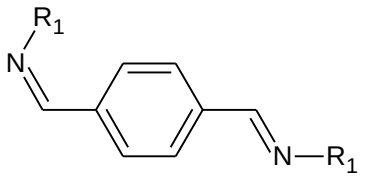
Bu çalışmada sentezlemiş olduğumuz Asimetrik Schiff bazları ve onların metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri bildirilmiştir ve bir referans standartı antibiyotik ilaç ile karşılaştırılmıştır.

1.1. Schiff Bazları

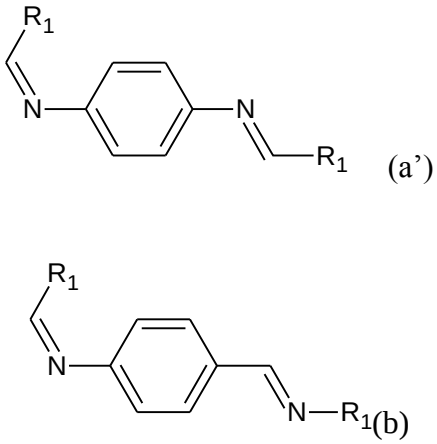
Yapılarında C=N grubu bulunan bileşiklere Schiff bazları denir. Schiff bazları aldehit ve ketonların uygun reaksiyon şartlarında primer aminlerle kondensasyon reaksiyonu vermesi ile oluşmaktadır. Ayrıca yapılarında C=N bulunan bileşiklere "azometin ya da imin bileşikleri" adı da verilmektedir. C=N bağından oluşan fonksiyonel gruba ise "Azometin grubu" denir. Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir (Dede, 2007).

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak bilinmektedir. Schiff bazları oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmektedirler. Bunun için, azometin grubuna yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur. Schiff bazları RCH=NRı genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve Rı alkil veya aril sübstitüentleridir (Karaca, 2010).

Aromatik diimin bileşikleri iki tane azometin grubu içeren Schiff bazı ligandlar olmakla birlikte, bu ligandlar simetrik (a ve a') ve asimetrik (b) olarak iki gruba ayrılabilmektedir. Bu ayrım; azometin bağlarını oluşturan azot ve karbon atomlarının birbirlerine olan konumlarına göre olmaktadır. Simetrik diimin bileşikleri 1 mol dialdehit ile 2 mol aminden (a) veya 1 mol diamin ile 2 mol aldehitten (a') elde edilebilir. Simetrik Schiff bazları ile birçok bilim adamları çalışmıştır. Şekil 1.1.'de simetrik ve asimetrik dimin bileşiklerinin konumları verilmiştir (Güngör, 2008).



(a)

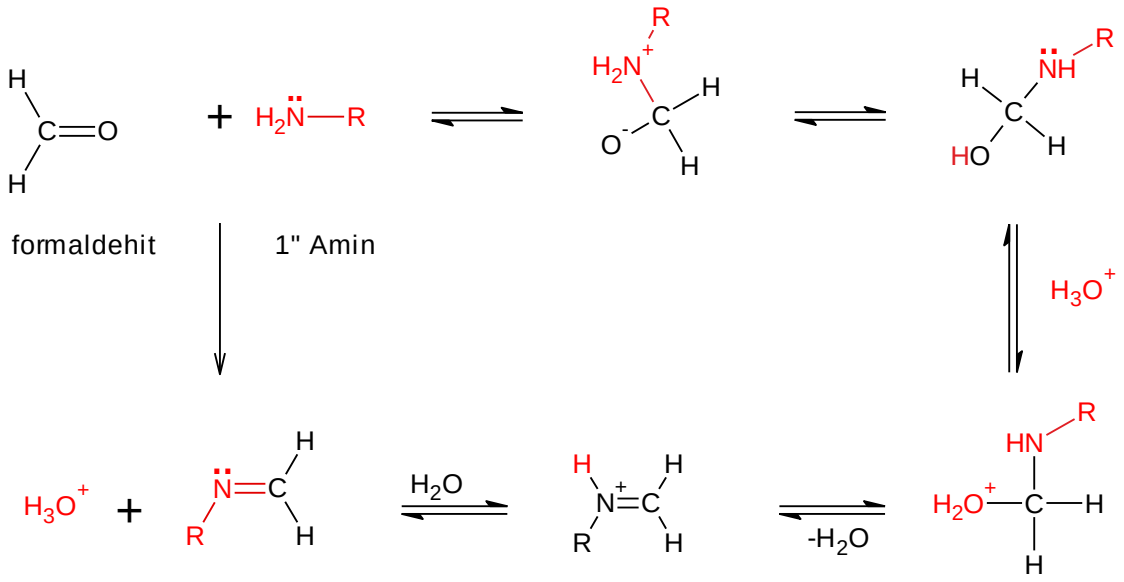


Şekil 1.1. Simetrik ve asimetrik dimin bileşiklerinin konumları

Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-sübstitüe iminlerin kararsız olmasına rağmen; azometin veya Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-sübstitüe iminler kararlıdır. Kararlı olmasının nedenini ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikleri rezonans ile açıklayabiliriz. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha dakararlıdırlar. Schiff bazları genelde katı halde olmalarından dolayı boya endüstrisinde de büyük öneme sahiptir. Bu bileşiklerin analitik kimyada kullanım alanlarında oldukça geniş yer almaktadır. Schiff bazları spektrofotometrik reaktif olarak bazı metal iyonlarına karşı spesifik reaksiyon verirler, sentetik oksijen taşırlar, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluştururlar. Bunun dışında sıvı kristal olarak, polimer oluşumunu hızlandırıcı olarak da kullanılabilmektedir. Schiff Bazları karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metalle kompleks verebilme özelliklerine sahiptir. Çünkü kesin erimenoktasına sahip oldukları sebebiyle metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadır (Karaca, 2010).

1.1.1.Schiff bazlarının oluşum mekanizması

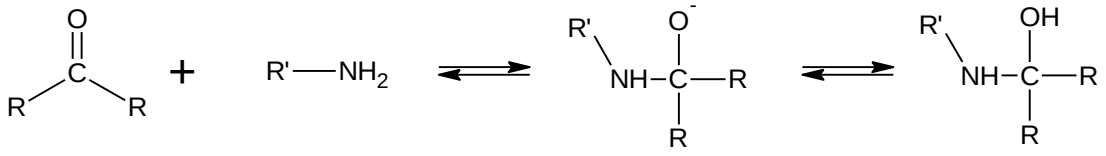
Schiff bazları primer amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatikaldehit bileşiklerinin reaksiyonu ile su ayrılması elde edilebilir (Karaca,2010).



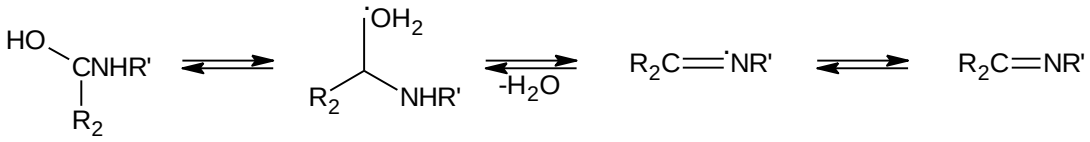
Şekil 1.2. Schiff bazlarının sentezi

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının sentezi iki ana basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği, ikinci basamakta ise ara bileşiğin dehidratasyonundan Schiff bazı oluşmaktadır. Şekil 1.2 ve 1.3'de Schiff bazlarının sentezi ve genel oluşum reaksiyonu verilmiştir (Karaca, 2010).

1. Basamak katılma

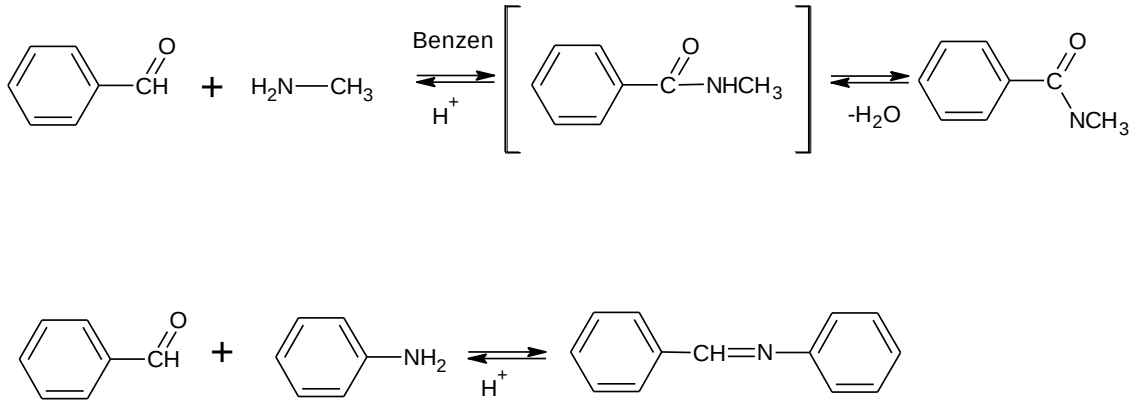


2. Basamak ayrılma



Şekil 1.3. Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması

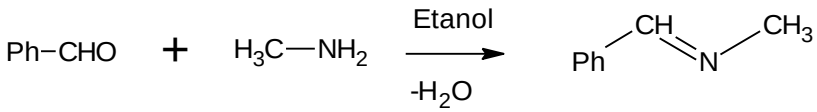
Çok asidik çözeltilerde amin derişimi ihmal edilecek kadar azalmaktadır. Aromatik amin bileşiklerinin alifatik aminlere göre daha zayıf bazlar olduğu anlaşılmaktadır. Nedeni aromatik amin bileşiklerinde azot üzerindeki elektron çiftinin aromatik halkaya doğru dağılmasından kaynaklanmaktadır. Şekil1.4 ‘de aromatik Schiff bazlarının sentezi verilmiştir (Özbülbül, 2006).



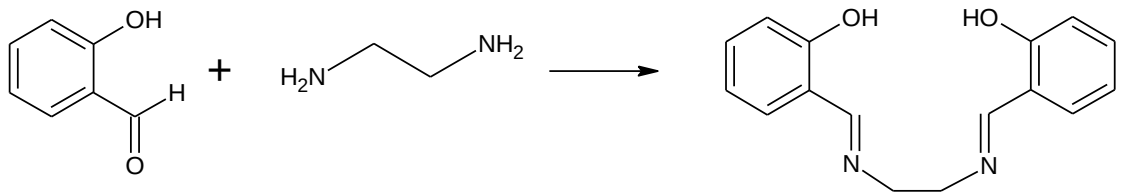
Şekil 1.4. AromatikSchiff bazlarının sentezi

1.1.2. Schiff bazlarının sentez yöntemleri

Aldehit ve ketonlar, aminlerle katılma ve eliminasyon tepkimesi verirler. Bu sentez için aminve aldehiti veya ketonu alkol çözücü ortamında ısıtmak gerekmektedir. Aromatik aldehitler ise bu reaksiyonda daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Şekil 1.5. aromatik aldehitlerin etanol ortamında tepkimesi verilmiştir. Şekil 1.5’deki reaksiyonda amin yerine diamin kullanılırsa diiminler elde edilir. Diamin oluşum reaksiyonu ise şekil 1.6’da gösterilmiştir (Dede, 2007).

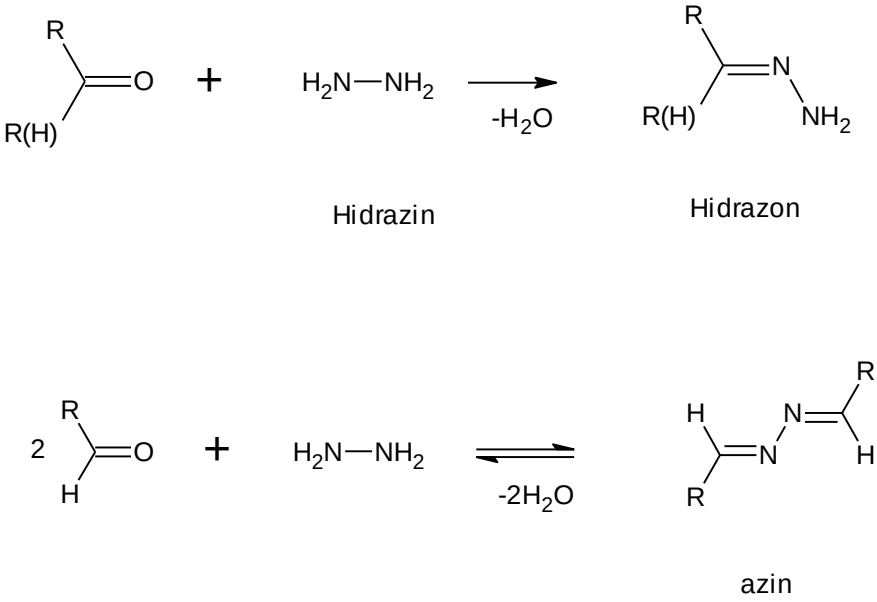


Şekil 1.5. Aromatik aldehitlerin reaksiyonu



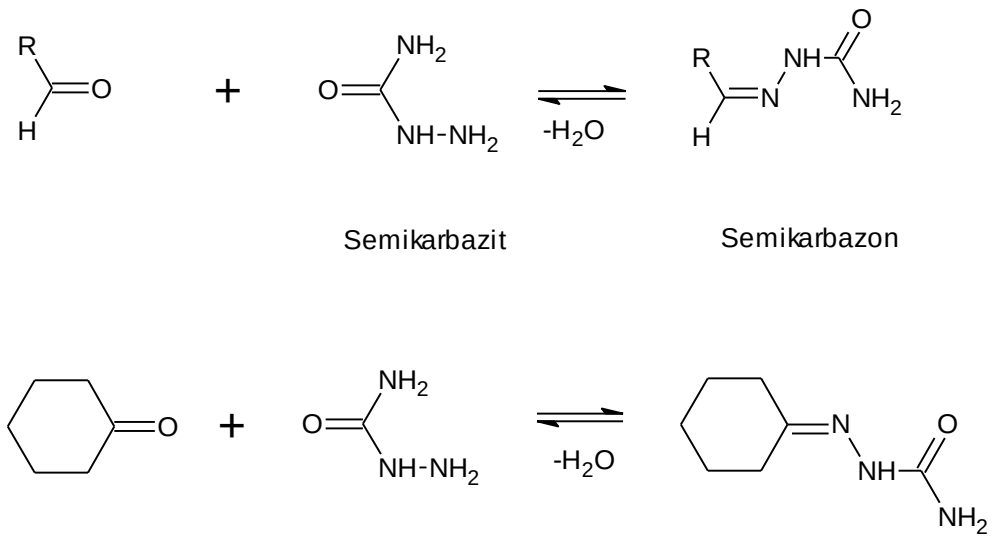
Şekil 1.6. Diimin oluşum reaksiyonu

Şekil 1.7' de hidrazon ve azin oluşum reaksiyonu verilmiştir. Bu reaksiyondaamin türevi olan hidrazinin aldehit ve ketonlarla vermiş olduğu reaksiyon sonucu hidrazon ve azinler oluşmaktadır. Bu değişim karbonil bileşiğinin mol sayısından kaynaklanmaktadır (Dede, 2007).



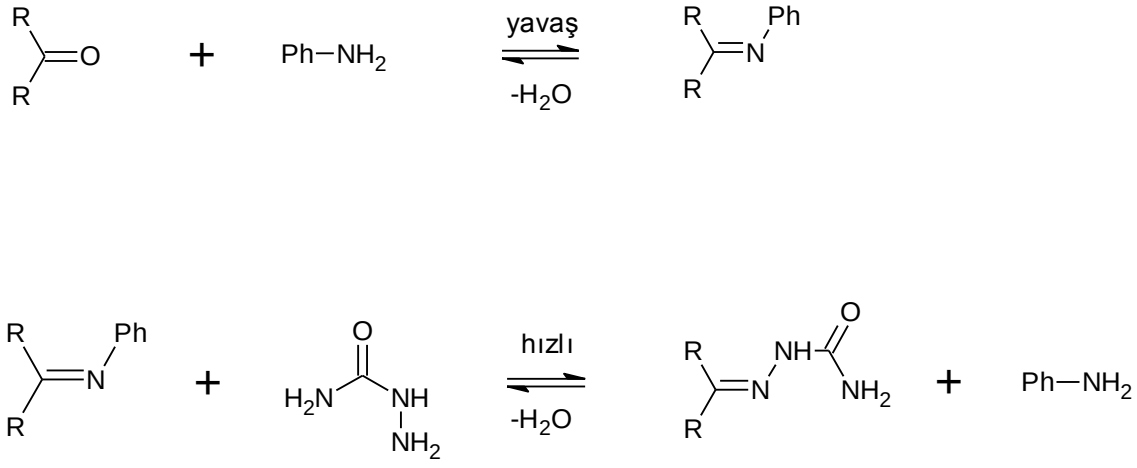
Şekil 1.7. Hidrazon ve azin oluşum reaksiyonu

Semikarbazitler ve tiyosemikarbazitlerin karbonil bileşikleriyle olan reaksiyonlarından da Schiff bazı sentezlenmektedir. Şekil 1.8'de semikarbazon oluşum reaksiyonu verilmiştir (Dede, 2007).



Şekil 1.8. Semikarbazon oluşum reaksiyonu

Keton ve semikarbazitlerin reaksiyonuyla semikarbazonların oluşumu anilin ile katalizlenmiştir. Bu nedenle mekanizma, semikarbazonların genel asit katalizi ile meydana gelen mekanizmasından farklı olduğu görülmektedir (Dede, 2007).



Schiff bazları ile semikarbazitlerin reaksiyon hızı, semikarbazitlerin serbest karbonil grupları ile reaksiyonlarından daha hızlıdır. Bunun, azometin gruplarının türediği ana karbonil gruplarından daha bazik olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca aldehit ve ketonların, 2,4-dinitrofenilhidrazonlar, semikarbazonlar ve oksimler keskin karakteristik erime noktaları gösteren katılardır. 2,4-dinitrofenilhidrazin, semikarbazit ve hidroksilamin ile reaksiyonlarını genelde

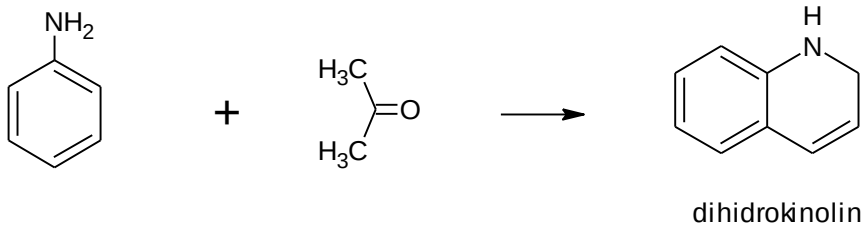
aldehit ve ketonların tanınmasında kullandığı görülmüştür. Çizelge 1.1'de bazı aldehit ve keton türevlerinin erime noktası verilmiştir (Dede, 2007).

Çizelge 1.1. Bazı aldehit ve keton türevlerinin erime noktaları

Aldehit veya Keton	**2,4-Dinitrofenil hidrazon (^oC)**	**Semikarbazon(^oC)**	**Oksim (^oC)**
Asetaldehit	168,5	162	46,5
Aseton	128	187*	61
Benzaldehit	237	222	35
o-Tolualdehit	195	208	49
m-Tolualdehit	211	204	60
p-Tolualdehit	233	234	79

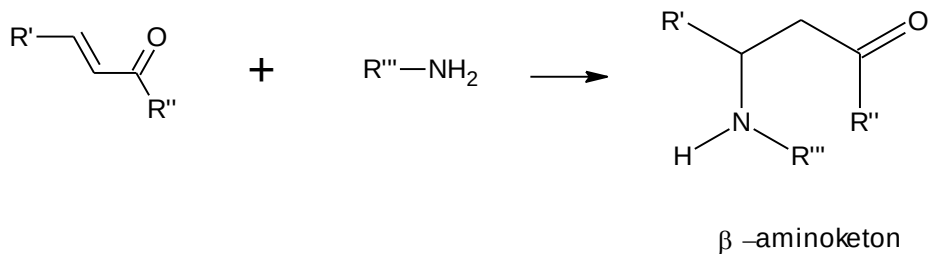
*Bozunma

Ayrıca asetonun aromatik aminlerle sübstitüe dihidrokinolin oluşumunu vermiştir. Şekil 1.9'da dihidrokinolin oluşum reaksiyonu verilmiştir (Dede, 2007).



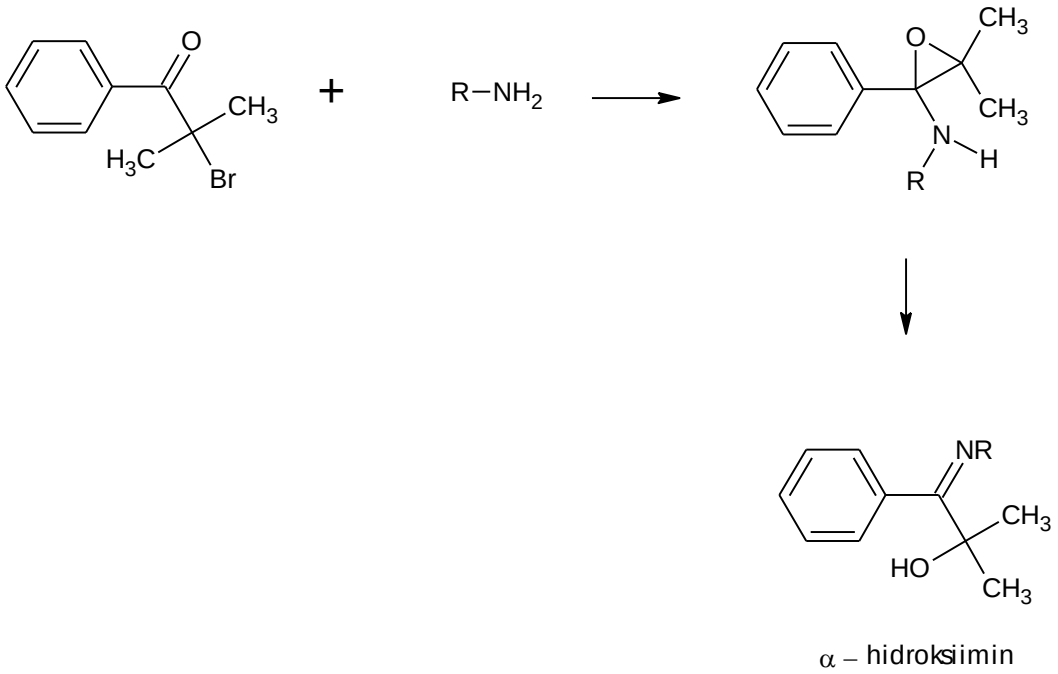
Şekil 1.9. Dihidrokinolin oluşum reaksiyonu

α-, β- doymamış ketonlar ise amin gruplarıyla veya amonyakla azometin bileşikleri oluşturmazlar. Ancak çift bağa katılma sonucu β-aminoketon reaksiyonlarını verir. Şekil 1.10' da β-aminoketon oluşum reaksiyonu verilmiştir (Dede, 2007).



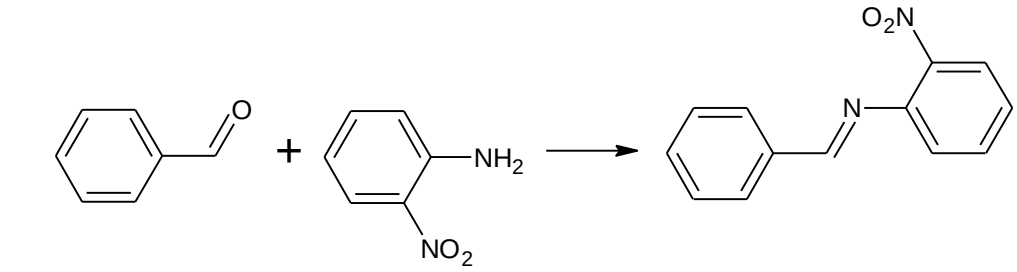
Şekil 1.10 β-aminoketon oluşum reaksiyonu

α-bromoketonlar alkilaminlerle olan reaksiyonundan α-hidroksiiminleri oluşturur. Reaksiyon epoksit ara basamağı üzerinden gerçekleşmektedir. Şekil 1.11'de α-hidroksiimin oluşum reaksiyonu verilmiştir (Dede, 2007).



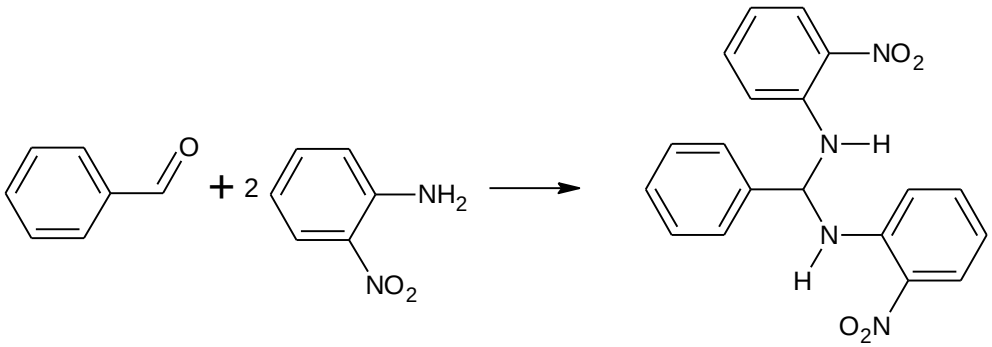
Şekil 1.11. α-hidroksiimin oluşum reaksiyonu

Schiff bazlarının reaksiyonlarında, kullanılan aldehit oranı da önemlidir. Örnegin o-nitroanilini benzaldehit ile ısıttığında Schiff bazı meydana gelir kanısı oluşmuş (Şekil 1.12), ancak aynı reaksiyonu o-nitroanilinin fazlası ile yapıldığında Schiff bazı oluşmaz fikrine sahip olmuştur (Dede, 2007) (Şekil.1.13).



Aşırı

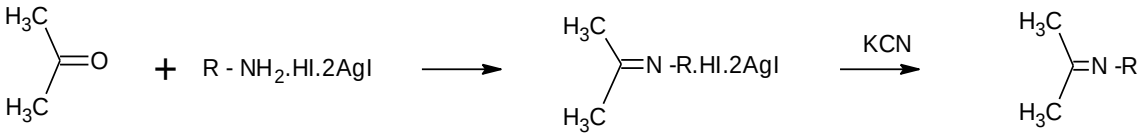
Şekil 1.12. o-nitroanilin aşırı benzaldehitle reaksiyonu



Aşırı

Şekil 1.13. Aşırı o-nitroanilin benzaldehitle reaksiyonu

Bu sentez metotlarına ek olarak izopropilen aminlerin Kuhn metodu sentezi de örnek verilebilir. Bu metotda, aminin hidrojen iyodür ve gümüş iyonu ile DMF içerisinde çözünen kompleksi kullanılır. Bu, aseton ile azometinin AgI ile çözünmeyen kompleksini oluşturur. Serbest baz ise, KCN veya trietilenamin ilavesiyle kompleksten izole edilebilir (Dede, 2007).



Şekil 1.14.İzopropilen aminlerin Kuhn metodu olarak bilinen sentezi

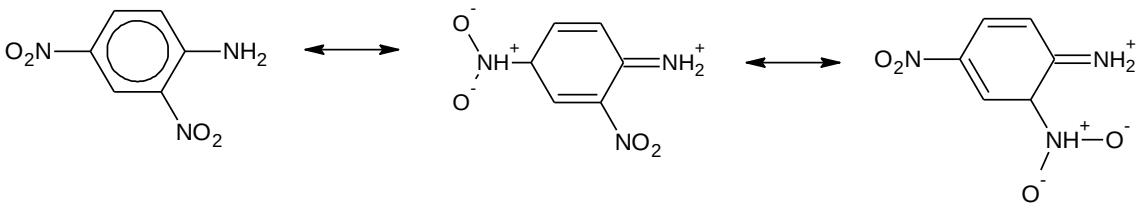
1.1.3. Sulu ortamın Schiff bazlara etkisi

Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veyakısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde değişime yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile

destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözeltilerde yapılır. α- pozisyonunda bir sübstitüent taşımayan formaldehit gibi aldehitler çoğu zaman aminlerlebaşarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçta oluşmuş olan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminler ile alifatik aldehitler başarılı kondenzasyon tepkimesi verirler. α-pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondenzasyon reaksiyonu oluşturabilirler. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında kantitatif miktarlarda imin verebilirler. Aromatik aldehitler reaksiyonda oluşan suyun çoğu kez uzaklaştırılmasına gerek kalmadan çok kolay kondenzasyon yapabilirler. İmin oluşturmak konusunda aldehitler ketonlardan daha reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığına ve çok uzun reaksiyon süresinde meydana gelen suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde etmek olasıdır. Ketonlardaki sterik engel sistemi bu yapıyı aktif kılmaz (Karaca, 2010).

1.1.4. Aromatikliğin Schiff bazlara etkisi

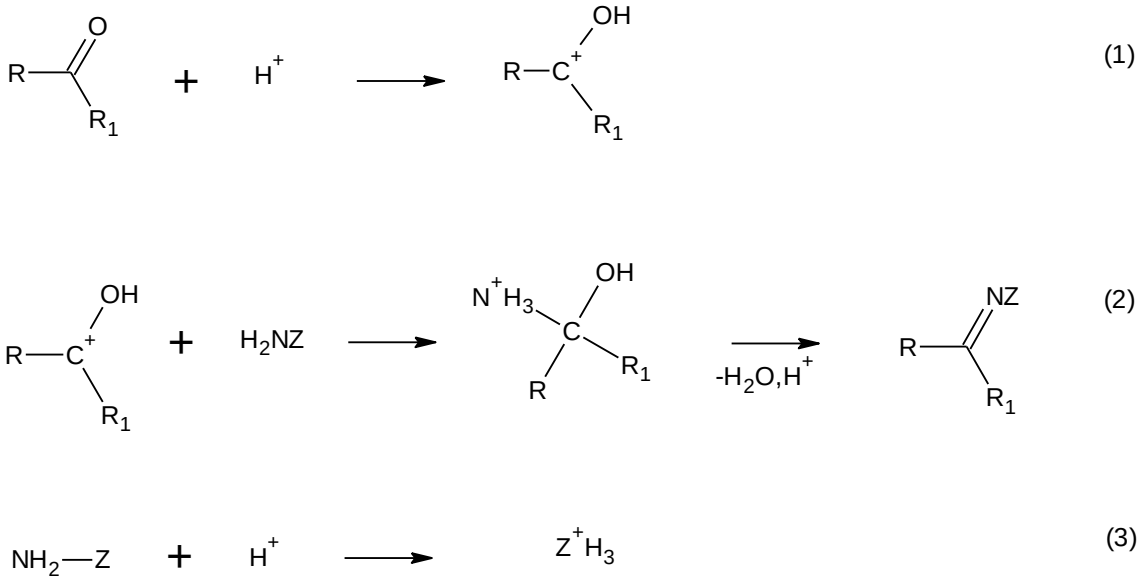
Aromatik aminlerin aldehitlerle olan reaksiyonunda, aromatik aminin para pozisyonunda NO_2 gibi elektron çekici sübstitüentler taşıması reaksiyon hızını düşürmektedir. Çünkü azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılmaktadır, bu da reaksiyon hızını büyük ölçüde etkilemektedir. Fakat aynı reaksiyon aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Çünkü aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı oluşturabilirler. Aromatik aminler halkaya elektron veren gruplar olduğundan (-OH gibi) reaksiyon hızını yükseltmektedir. Şekil 1.15'te aromatikliğin Schiff bazlara etkisi hakkındaki reaksiyon verilmiştir (Karaca, 2010).



Şekil 1.15. Aromatikiğin Schiff bazlarına etkisi

1.1.5. pH'ın Schiff bazlara etkisi

Schiff bazı kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması bilindiği gibi katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürümektedir. Reaksiyon pH'ının azometin bileşiklerinin meydana gelmesinin oranında büyük öneme sahiptir. Şekil 1.16' de kondenzasyon reaksiyonun pH' a bağlılığını gösteren mekanizma gösterilmiştir. Reaksiyonlarda H^+önemli bir rol oynamaktadır; fakat aşırısından kaçınmak gerekmektedir. Şekil 1.16'da (3) numaralı reaksiyonda görülmektedir ki nükleofile proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşmaktadır. Böyle olduğunda azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder. Ortaklanmamış elektron çifti olmadığından dolayı azot karbonil karbonuna bağlanamaz. Bu grup nükleofilik özellik göstermez. Bu nedenle iyi bir sonuç alabilmek için zayıf asidik ortamda çalışılmalıdır. Çünkü zayıf asitlerle reaksiyonda karbo katyon oluşmakta ve oluşan karbonil grubunun elektrofil gücü artmaktadır, pH=3-4'de çalışılmalıdır (Karaca, 2010).



Şekil 1.16. Kondenzasyon reaksiyonlarının pH' a bağlılığını gösteren mekanizma

1.1.6. Schiff bazlarının spektroskopik özellikleri

Schiff bazları spektroskopik özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedir. Nedeni onların biyokimya ve aynı zamanda analitik uygulamalardaki öneminden dolayıdır.

Aromatik azometinlerin NMR çalışmaları, azot ve hidroksi grubu arasındaki hidrojen bağına yöneliktir. Ancak Hammet, σp sabiti ile azometin protonunun kimyasal kaymasına sübstitüent etkilerini ilişkilendirmiştir ve aldehit halkasındaki para sübstitüentlerle ilgili olduğunu göstermiştir. Azometinlerin NMR spektrumları, aromatik aldehit halkasında para sübstitüsyonunun, sübstitüentlerin konjugatif etkisi ile aynı doğrultuda azometin protonunun kimyasal kaymasında değişiklik oluşturduğunu göstermektedir.

Hidroksil grubu içeren Schiff bazlarının IR spektrumları, karakteristik υ(C=N) ve υ(OH) frekanslarının gözlemlenmesi amacıyla alınır. Ayrıca, orto-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki muhtemel hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanan υ(OH) frekansındaki kaymalar incelenir. Azometin azotu ileyapılan H bağından dolayı oluşan konjuge-kelat halka sisteminin yaklaşık 2700-2800 cm^{-1}aralığında bandı gözlenir ve 3500 cm^{-1} in üzerinde π bağında -OH grubuna ait geniş bir band gözlenir. Kompleks oluşumu sonucu ile -OH bandı kaybolur. Schiff bazlarının yapısındaki -N=C- grubunun düzlem içi titreşimlerinden ileri gelen absorpsiyonlar çevresindeki elektronik değişikliklere karşı çok duyarlı olup iminlerde yaklaşık 1640-1630 cm^{-1} de gözlenmektedir (Kurşunlu, 2008).

1.1.7. Schiff bazlarının metal kompleksleri

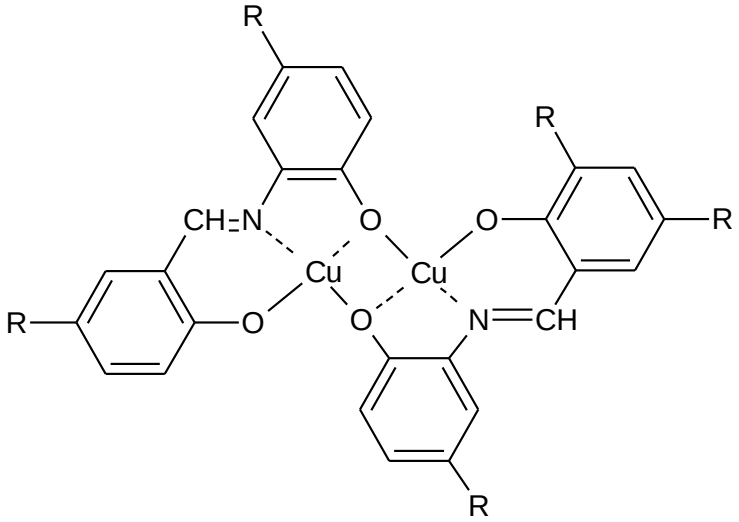
Bir merkezi atomun (M), ligand (L) adı verilen farklı sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile meydana gelen bileşiklere *koordinasyon bileşiği* veya *kompleks* adı verilir. Koordinasyon bileşiğinin merkezinde bulunan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyona *merkez atomu* veya *merkez iyonu* denir. Bunlar genellikle metal atomu veya katyonlarıdır. Koordinasyon bileşiğinin merkezinde eksi yüklü bir iyon yer alamaz. Elektrostatik kurallara göre eksi yükler cisimlerin çevresine doğru bilinen yayılmak zorundadır. Merkezde daima metal atomu veya tek atomlu katyonu bulunur. Bu genel gözleme aykırı çok az örnek vardır. UO_2^{+2} bileşiğini bu duruma örnek verebiliriz. Merkez atomları veya iyonlarını; yan gruplara bağlanırken elektron çifti aldıkları düşünüldüğünden *Lewis asiti* olarak düşünebiliriz. Merkez atomuna bağlı olan nötr molekül veya anyonlara *ligand* adı verilmektedir. Ligand moleküllerinde merkez atomuna bağlanan atoma *donör* denir. Donör sözcüğü verici anlamına gelmektedir. Ligandları bağlandığı merkez atomuna elekron çifti verdiği düşünüldüğünden *Lewis bazı* olarak düşünebiliriz. Ligandlarda bir veya daha çok sayıda

donör atom bulunabilir. Tek donör atomlu ligandlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından böyle ligandlara tekdişli (monodentat) ligand adı verilir. Bazı ligandlarda iki veya daha çok sayıda donör atom bulunur. Böyle ligandlara iki dişli (bidentat), üç dişli (tridentat)….çok dişli ligandlar denir. İki veya daha çok dişli ligandlara *şelat* da denmektedir (Arslan, 2005).

Schiff bazlarının diğer adıyla iminlerin en karakteristik özelliklerinden birisi mevcut -C=N grubunun metal iyonlarıyla kompleks oluşturmasıdır. -C=N grupları metallerle kararlı kompleksler oluşturamazlar. Nedeni zayıf bazik karakterli olduklarından kaynaklanmaktadır. Eğer moleküle kolayca hidrojen atomu verebilecek bir grup bulunursa Schiff bazları daha kararlı bir kompleks oluşturur. Bu grup da tercihen hidroksil grubu olabilir (Karaca, 2010). Aromatik Schiff bazları yapılarında orto konumunda –OH, NH_2 ve SH gibi fonksiyonel grupların bulunması ile iyi bir ligand gibi davranırlar (Boğa, 2006).

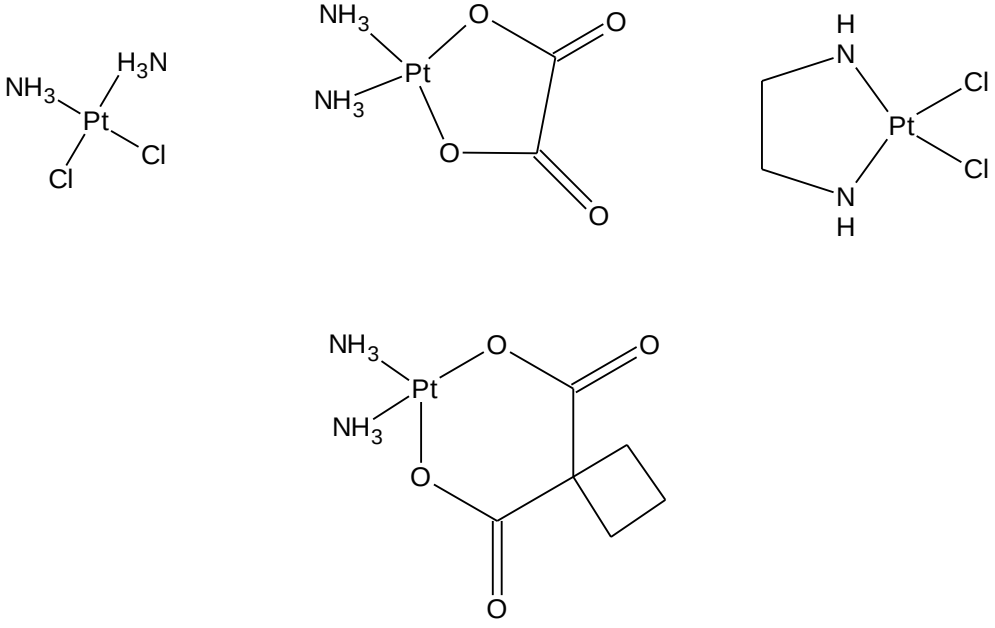
Schiff bazı komplekslerinintıpta etkisi de gün geçtikçe artmaktadır. Bilim adamlarının kanserle mücadelede Schiff bazlarının reaktif olarak kullanılmasınıaraştırarak; antikanser aktivitesi göstermesi üzerinde durmaktadırlar. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında hız kazanmaktadır. Bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarımda da kullanılmaktadır. Polimer teknolojisinde, polimerler için anti-statik madde olarak kullanılmakta ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde de kullanılmaktadır (Karaca, 2010).

Schiff bazları mononükleer, binükleer yapıdaki komplekslerdir. Geçiş metal iyonları ile sübstitüe ve ansübstitüe o-aminofenol ve 5-sübstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazları incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülmektedir. Şekil 1.17'de Schiff bazı bakır kompleksinin bi nükleer hali verilmiştir (Boğa, 2006).



Şekil 1.17. Schiff bazı bakır kompleksinin bi nükleer hali

Bazı platin kompleksleri şekil 1.18'de gösterilmiştir. Kanser tedavisinde kullanılması ile ilgili araştırmalar, bu bileşiklere olan ilgiyi daha da artırmıştır. Bu tür bileşiklerden ilki cis-$[PtCl_2(NH_3)_2]$'dir; bunun trans-izomeri etkisizdir. Cis-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ bileşiğinin kemoterapik özellik gösterdiği anlaşılmıştır. Cis-izomerindeki 2 klor atomu şelat yapıcı DNA tarafından kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Böylece hücre çoğalmasından sorumlu DNA molekülünün azot atomları Pt(II)'ye bağlanınca bu çoğalma özelliğini kaybetmektedir (Koçak, 2008).

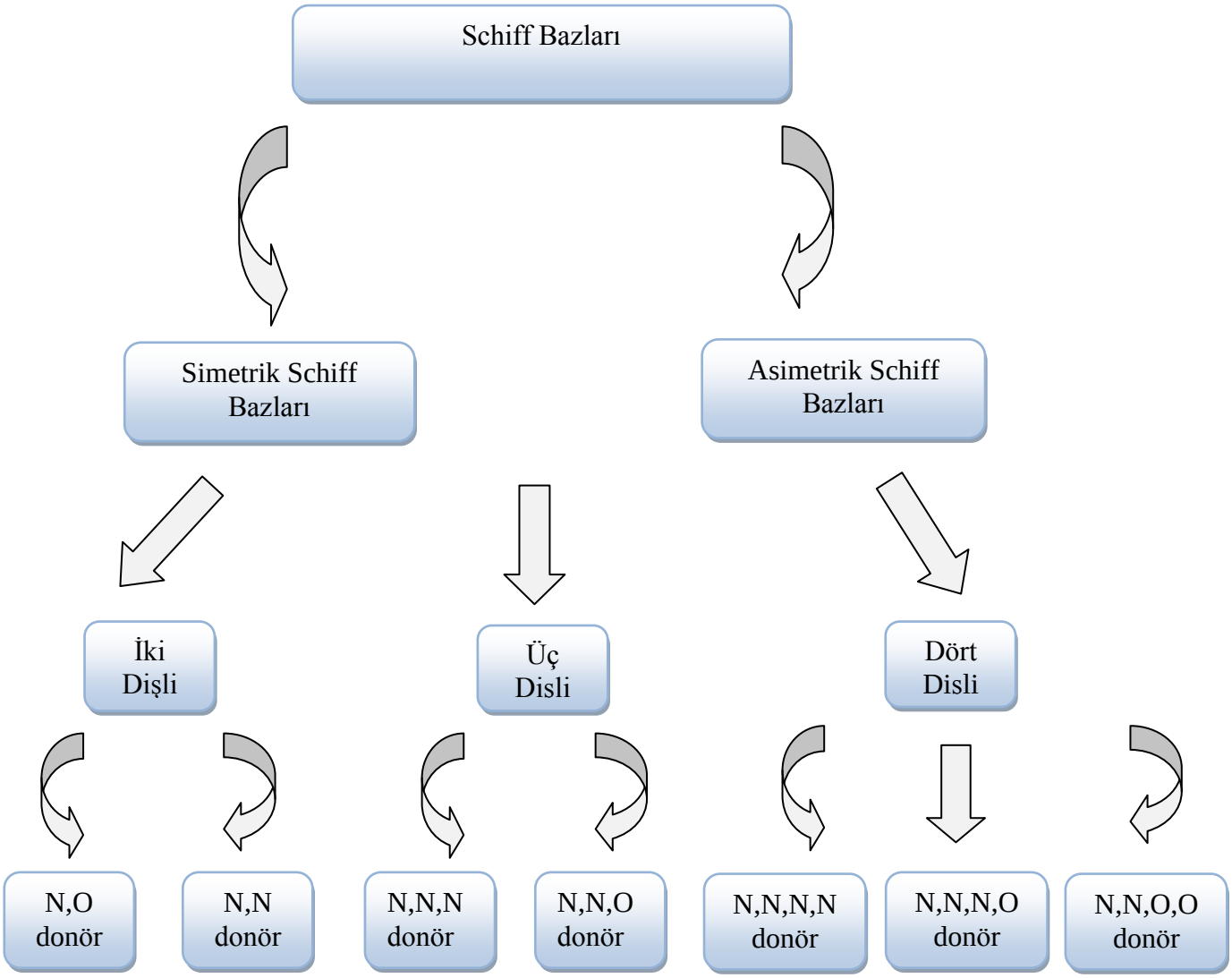


Şekil 1.18. Kanser Tedavisinde Kullanılan Bazı Platin Bileşikleri

Birçok Cu(II) ve Co(II) kompleksleri tüberküloz (verem) tedavisinde kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda birçok Cd(II) ve Cu(II) komplekslerinin antimikrobik ve antifungal özelliklerinin olduğu kanıtlanmıştır. Ru(III) geçiş metali ile sentezlenen birçok kompleksbileşiklerinin özellikle *Stophylococcus aureus* ve *E. Coli* bakterilerine karşı, yüksekderecede antibakteriyel etki gösterdiği anlaşılmıştır. Yine son yıllardaki birçok çalışmada DNA'nın metal kompleksleri ile olanetkileşimleri incelenmiş ve DNA'nın kompleks bileşiklerle etkileştiği bilimsel olarak kanıtlanmıştır (Koçak, 2008).

1.1.8. Schiff bazı komplekslerinin sınıflandırılması

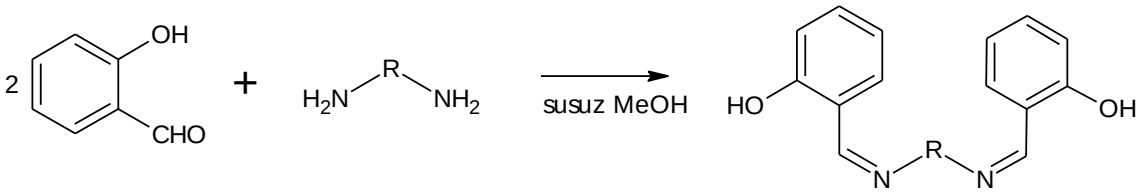
Diaminler ile elde edilen Schiff bazları genel olarak iki ana başlıkta toplanabilir. Bunlar simetrik ve simetrik olmayan (asimetrik) Schiff bazlardır. Bunlardan simetrik ve simetrik olmayan Schiff bazları da donör atom sayısına ve çeşidine göre ayrıca bölümlere ayrılır. Schiff bazlarının sınıflandırılması şekil 1.19'da gösterilmiştir (Yardımcı, 2007).



Şekil 1.19. Schiff bazları sınıflandırılması

1.1.8.1. Simetrik Schiff bazları

Simetrik Schiff bazları iki mol aldehit ve 1mol diaminin kondensasyon reaksiyonundan sentezlenebilir. Şekil 1.20'de simetrik bis-Schiff bazı sentezi verilmiştir (Yardımcı, 2007).



R= $(CH_2)_2$; $(CH_2)_3$; $(CH_2)_4$

Şekil 1.20. Simetrik bis- Schiff bazı sentezi

1.1.8.2. Asimetrik Schiff bazları

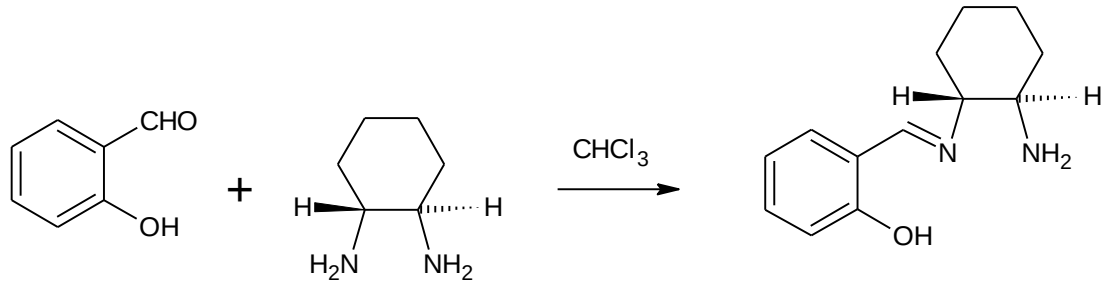
Son yıllarda asimetrik Schiff bazı ligandlarının ve komplekslerinin sentezi çok dikkat çekmektedir. Bu kompleksler bazı kimyasal proseslerde katalizör olarak kullanılabilir. Simetrik olmayan Schiff bazı sentezlerindeki dikkat edilecek nokta alifatik veya aromatik diamin gruplarından yalnızca bir amino grubunun aldehit veya ketonlara katılarak (1:1) kondenzasyon ürünü vermesidir. Bu oluşan ürünler "yarım birim"(half-unit) olarak adlandırılmaktadır (Yardımcı, 2007).

1.1.8.2.1. Asimetrik Schiff bazlarının sentezi

AsimetrikSchiff bazları dört farklı yolla sentezlenmektedir.

I.Yöntem

Aldehit ve diaminin (1:1) mol oranlarında kloroform ortamında soğukta reaksiyon gerçekleştirmesiyle olur. Bu reaksiyona örnek olarak, 2-diaminosiklohekzan ile salisilaldehitin kondensasyonu verilebilir. Şekil 1.21'de "Half-unit" Schiff bazı sentezi verilmiştir. Bu yöntemin dezavantajı ürün saf olarak elde edilememekte ve çok miktarda yan ürün olaraksimetrik bis-Schiff bazı elde edilmektedir. Bu da verimin oldukça düşmesine sebep olmaktadır (Yardımcı, 2007).



Şekil 1.21. "Half-unit" Schiff bazı sentezi

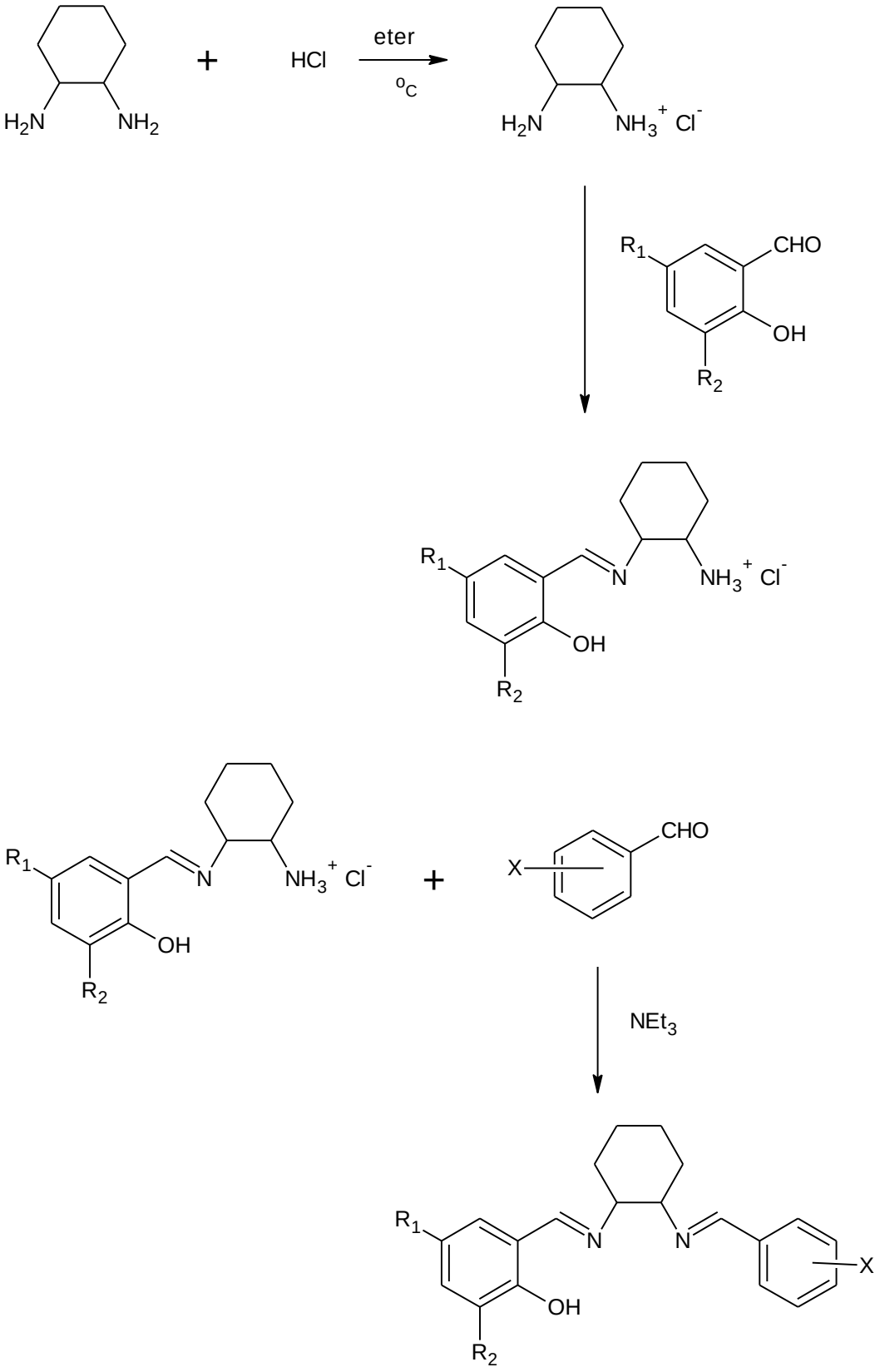
II.Yöntem

Bir başka yöntemde diamin ve aldehit (2:1) mol oranlarında kullanılmıştır. Bu mol oranlarında çalışmalarının nedeni daha az simetrik yan ürün elde etmektir. Fakat

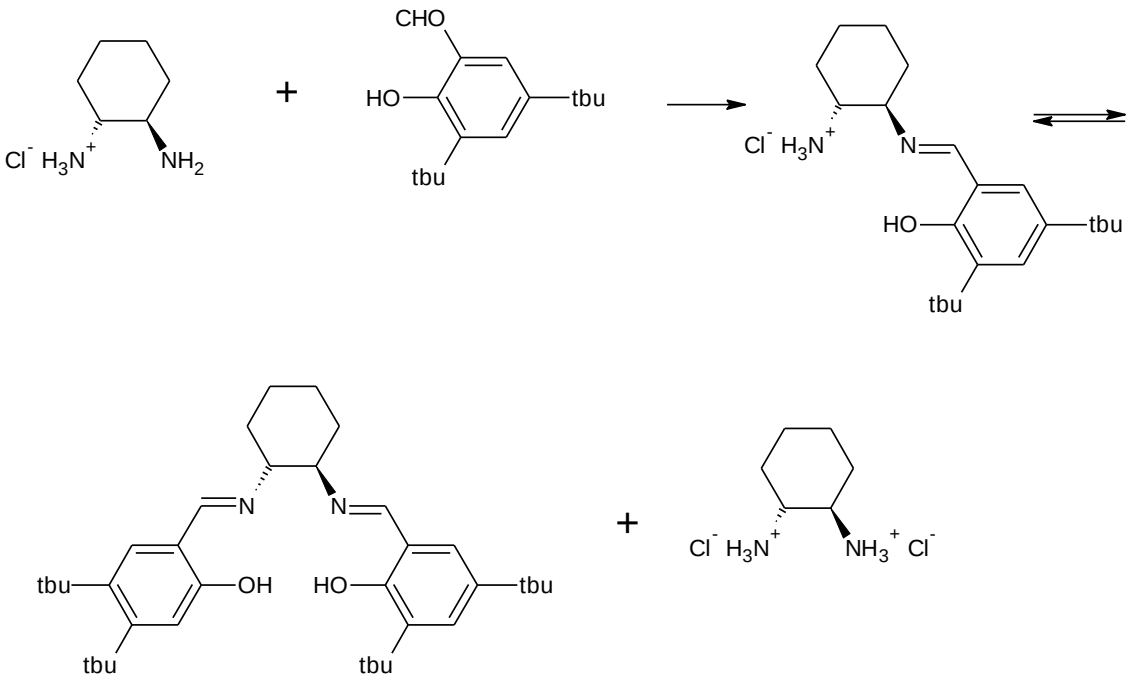
genelde amaçlanan saflıkta asimetrik Schiff bazı ligandları elde edilememiştir. Şekil 1.21'de gösterilen örnek bu yönteme göre de sentezlenmiştir. Ancak bahsedildiği gibi istenilen saflıkta ürün elde edilememiştir (Yardımcı, 2007).

III.Yöntem

Diğer yöntemlerden farklı olarak uygulanan bu yöntemde ise öncelikle diaminin, amino gruplarından biri korunmuştur. Diğer grup ile kondenzasyon yapılmıştır. Burada eter ortamında susuz HCl ile diamino gruplarından birisi amonyum tuzu haline getirilir. Daha sonra bu tek tarafı korunmuş amin ile aldehitin etanol ortamında trietilamin eşliğinde kondensasyonu gerçekleştirilir. Şekil 1.22'de tek tarafı korunmuş diamin ile simetrik olmayan Schiff bazı eldesi verilmiştir. Ancak bu yöntemin de dezavantajı görülmüştür. Bu dezavantaj mono imin düşük miktarlarda elde edilmiş ve ^{1}H-NMR çalışma sonuçlarına bakıldığında mono iminin 24 saat içinde oda sıcaklığında çözeltide kararsızlaşarak tekrar simetrik bis-Schiff bazına dönüştüğü gözlemlenmiştir. Şekil 1.23'de mono-Schiff bazının bozunarak simetrik bis-Schiff bazına dönüşme reaksiyonu verilmiştir Uygulanan bu yöntemin yukarıda bahsedilen dezavantajı olmasına rağmen birçok avantajı vardır. Bu sentez yöntemi büyük ölçekli çalışmalar için uygun görülmektedir. Nedeni pahalı olan diaminler stokiyometrik orandakullanılmaktadır. Bundan başka reaksiyon ürünü çokça tek üründür bu yüzden zaman alıcı kristallografi ve yeniden kristallendirme işlemlerinin uygulanmasına gerek duyulmamaktır (Yardımcı, 2007).



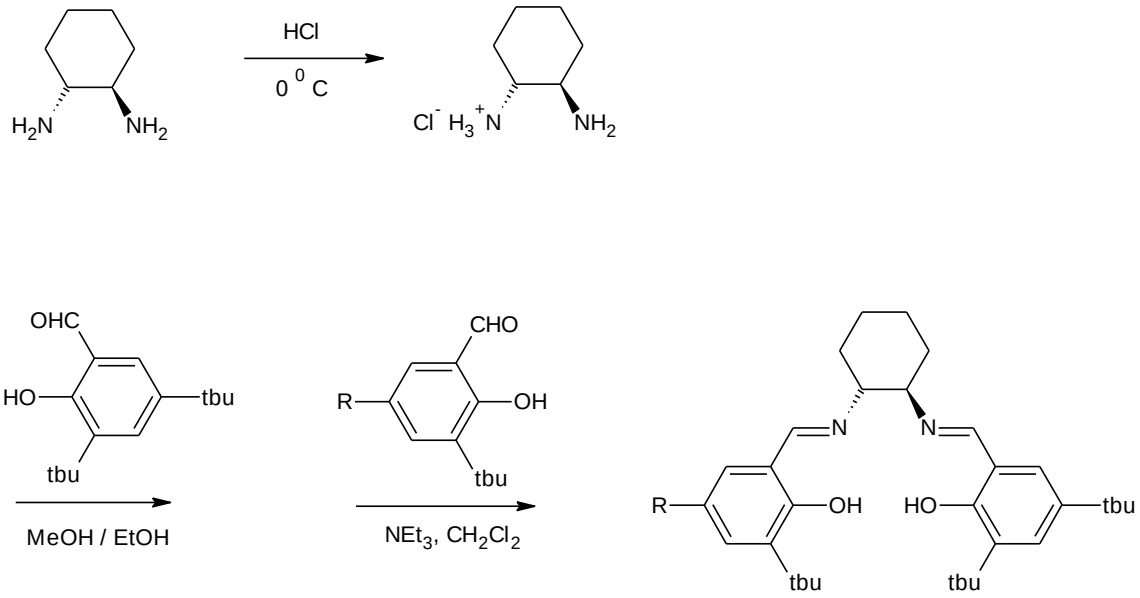
Şekil 1.22. Tek tarafı korunmuş diamin ile simetrik olmayan Schiff bazı eldesi



Şekil 1.23. Mono-Schiff bazının bozunarak simetrik bis-Schiff bazına dönüşmesi

IV. Yöntem

Bu yöntemde amaç yukarıda belirtilen birçok dezavantajları ortadan kaldırmaktır. Bunun için asimetrik Schiff bazları "one-pot" yani tek seferde hazırlanmıştır. Şekil 1.24'de asimetrik olmayan Schiff bazının "0ne-pot" yöntemi ile sentezi gösterilmiştir. Bu yöntemde de öncelikle iminin amino gruplarından biri korunmuştur. Daha sonra ise iki farklı aldehit grubu aynı anda ilave edilerek simetrik olmayan Schiff bazı sentezlenmiştir (Yardımcı, 2007).

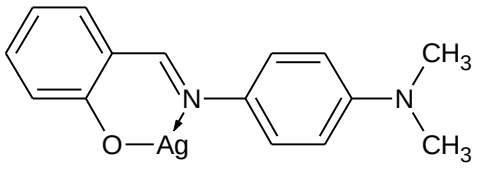


Şekil 1.24. Simetrik olmayan Schiff bazının "0ne-pot" yöntemi ile sentezi

Schiff bazlarının metal komplekslerinin sınıflandırılması, bileşiğin sahip olduğu donör atomlarına göre yapılır. Buna göre en çok rastlanan metal kompleksleri: N-O, O-N-O, O-N-S, N-N-O, O-N-N-O, N-N-N-N donör atom gruplarına sahip olanlardır.

a)N-O Tipi Schiff bazları

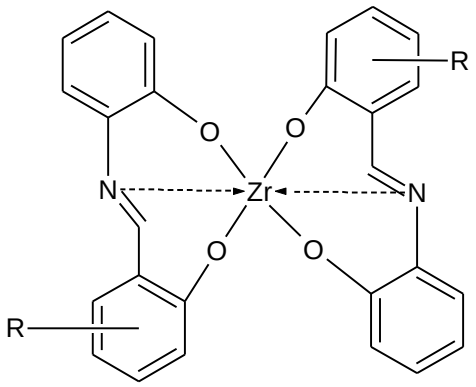
Salisilaldehit ile *p*-N,N'-dimetilanilinin oluşturduğu N-O tipindeki Schiff bazı iki dişli koordinasyon özelliğindedir ve Ag^+ iyonu ile 1:1 kompleks oluşturur. Şekil 1.25'te N-O tipi Schiff bazı reaksiyonu verilmiştir (Dede, 2007).



Şekil 1.25. N-O tipi Schiff bazı

b)O-N-O Tipi Schiff bazları

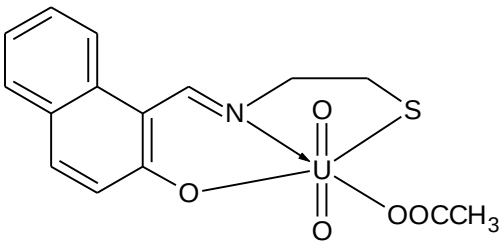
o-Hidroksianilin ile salisilaldehitten türeyen Schiff bazı üç dişli koordinasyon özelliğindedir. Zirkonyum metali ile 2:1 oranında reaksiyon vererek kompleks oluşturur. Zirkonyum komplesinin tahmin edilen geometrisi şekil 1.26'da gösterilmiştir. (Dede, 2007).



Şekil 1.26. O-N-O tipi Schiff bazı

c)O-N-S Tipi Schiff bazları

2-Hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoetantiyolden oluşan üç dişli koordinasyon özelliğinde ve dibazik özellik taşımaktadır. Şekil 1.27'de verilen Schiff bazı bu gruba örnek verilmiştir (Dede, 2007).

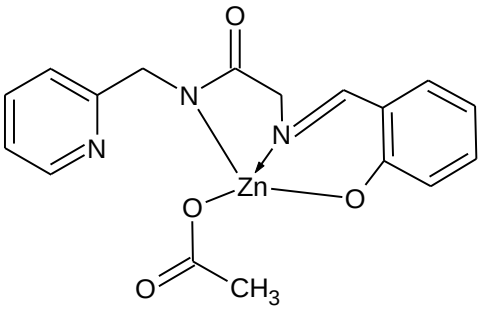


Şekil 1.27. O-N-S tipi Schiff bazı

d)N-N-O Tipi Schiff bazları

N-(glisil)-α-pikolilamin ile salisilaldehitten oluşan ürün N-(salisilideniminoaset)-α-pikolil bileşiginin bir Zn^{2+} tuzu ile verdigi şelat N-N-O tipi

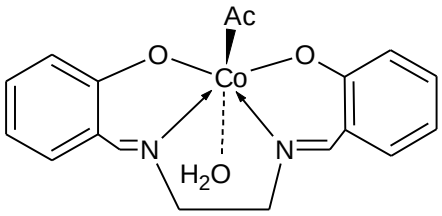
Schiff bazı komplekslerine örnek olarak verilmiştir. Şekil 1.28'de gösterilmiştir (Dede, 2007).



Şekil 1.28. N-N-O tipi Schiff bazı

e)O-N-N-O Tipi Schiff bazları

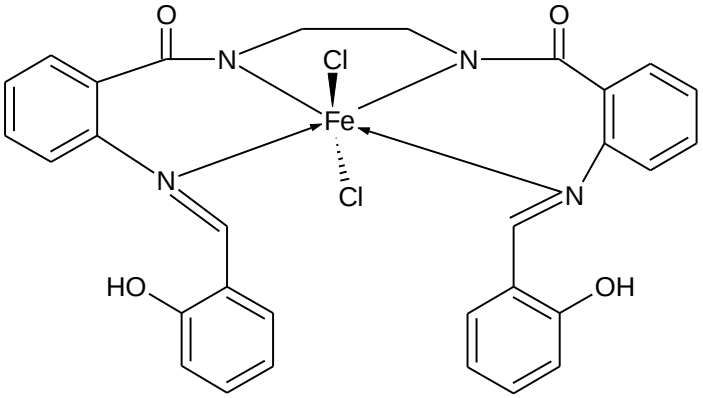
Sübstitüe salisilaldehitten türeyen Schiff bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi salendir. Salen, etilendiamin ile salisilaldehitin kondensasyon ürünüdür. Salen, Co^{2+} ile asetohidrato-N,N'-etilenbis(salisilideniminato)kobalt(III) kompleksini verir. Bu bileşiklerin hemen hepsi dört dişli koordinasyon özelliği göstermektedir. d-elementleri dışındaki bazı metallerle de kompleksler oluşturabilir. Şekil 1.29'da O-N-N-O tipi Schiff bazı verilmiştir (Dede, 2007).



Şekil 1.29. O-N-N-O tipi Schiff bazı

f)N-N-N-N Tipi Schiff bazları

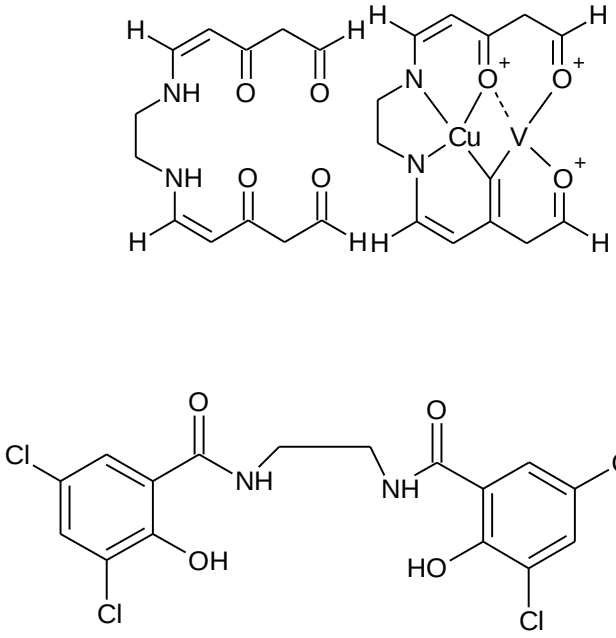
Bu gruba örnek N,N'-bis(2-aminobenzoil)etilendiamin ile salisilaldehitten oluşan N,N'-bis(2-salisilideniminobenzoil)etilendiamin'in Fe^{2+} kompleksi verilebilir. Şekil 1.30'da gösterilmiştir (Dede,2007).



Şekil 1.30. N-N-N-N tipi Schiff bazı

g)Compartmental türündeki Schiff bazları

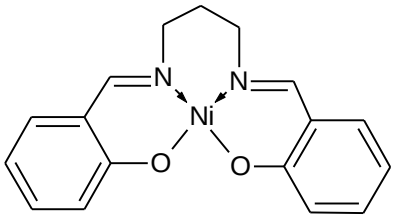
Metalleri yan yana tutabilen ligand çesitleri "Compartmental" olarak adlandırılır. Ayrıca Schiff baz ligandları Mn(II)-Mn(II) ya da Mn(II)-Mn(III) metalleri gibi iki metali bir arada tutabilirler. (Şekil 1.31). Bu tip ligandlar 1,3,5-triketonların α,ω-etilendiaminlerle kondensasyonu sonucu elde edilebilir (Dede, 2007).



Şekil 1.31. Metalleri yan yana tutabilen "Compartmental" ligand çesitleri

1.1.9. Schiff bazlarının antibakteriyel özellikleri

Son yıllarda biyomedikal ve biyoteknoloji alanında yeni kemoterapik ilaçlar geliştirilmiş ve gen manipülasyonu için DNA ile metal komplekslerini etkileştirilmiştir. Bu sebeble bu konudaki çalışmalar önem kazanmıştır. Geçiş metal kompleksleri DNA ile interkalasyon, kısmi interkalasyon elektrostatik modda veya kovalent bağ ile bağlanarak etkileşebilir. Bu etkileşmeler kompleksin geometrisine, yapısına ve büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. Nükleik asit kimyasında seçici yeni probların geliştirilmesi veya geçiş metal kompleksleriyle DNA arasındaki etkileşimlerde metal iyonlarının toksisite özelliklerinin belirlenmesi önemlidir. Genel bir ifadeyle, DNA kompleks tarafından hidrolitik veya oksidatif yolla yarılmaya uğratılabilir. DNA'nın yapısının bozulmasına sebep olan, antikarsinojen etki gösteren, antibakteriyel ve antifungal etkiye sahip alternatif maddeler arayışında Schiff bazı kompleksleri de araştırılmakta ve çalışılmaktadır. Şekil 1.32 'de NiL kompleksi gösterilmiştir (Arıcı ve Nazır, 2010).



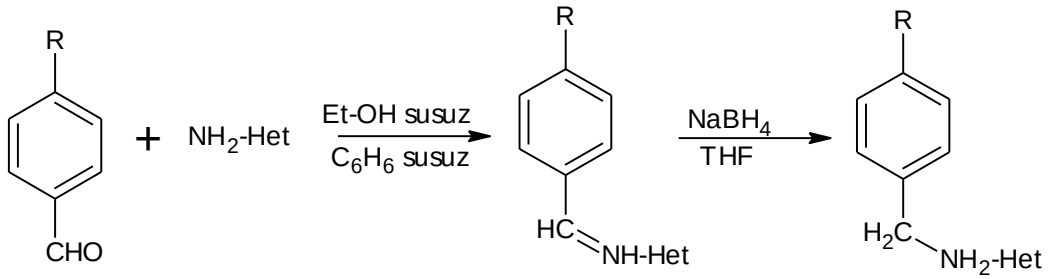
Şekil 1.32. NiL kompleksinin kimyasal formülü

Schiff bazlarıyla oluşturulmuş geçiş metal kompleksleri tıpta, kanser tedavisinde, antibakteriyel, antivirüs ve antifungal reaktif olarak kullanılabilir. 4-hidroksisalisilaldehit ve amino asit bazlı Schiff bazlarından kullanılarak sentezlenen kobalt(II), nikel(II) ve bakır(II) kompleksleri güçlü anti-kanser etkisi göstermektedirler (Tokay, 2009).

Trimethoprim,2,4-Diamino pirimidin bazlı bileşiklerin en yaygın olanıdır. Lipofilik bir DHFR inhibitörüdür. Moleküler yapısından dolayı tıp alanında yıllardır kullanılmaktadır. Yalnız ve sülfonamidlerle kombinasyon şeklinde geniş spektrumlu antibakteriyel bir madde olarak kullanılmaktadır (Semiz, 2007).

Heteroaril benzilaminler ve bu bileşiklerin Schiff bazları antimikrobiyaletkiye sahiptir. Değişik azoller (imidazol, ve 1,2,4-triazol) ve heteroaril türevi bileşikler patojen bakterilere karşı kullanılmaktadır. Schiff bazlarının tetrahidrofuran içerisinde

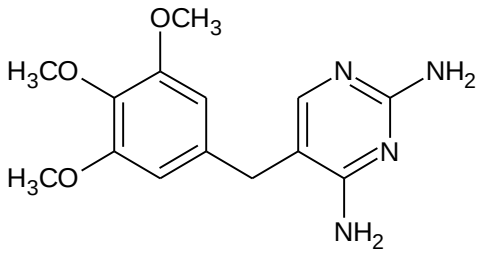
$NaBH_4$ ile indirgenmesiazol bileşikleri oluşur. Şekil 1.33'de gösterilmiştir (Karaca, 2010).



(R=H;CH_3;F;C_6H_6. Het=Piridin-2-yl, Primidin-2-il).

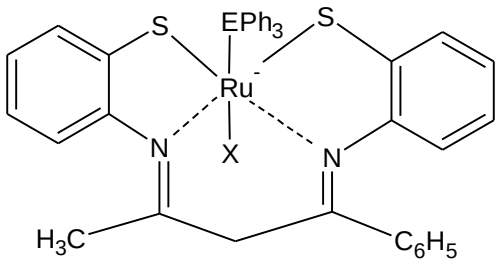
Şekil 1.33. Antibakteriyel Schiff bazlarının sentezi

N,N'-Bis(2-piridil-metilen)-l,4-butadienamin ve bu bileşiğin bakır komplekslerinin anti-inflamator ve hepatoprotektif özelliği göstermektedir. Şekil 1.34'de Trimethoprim [2,4-Diamino-5-(3',4',5'-trimetoksibenzil)pirimidin] kompleksi verilmiştir (Karaca, 2010).



Şekil 1.34. Trimethoprim [2,4-Diamino-5-(3',4',5'-trimetoksibenzil)pirimidin]

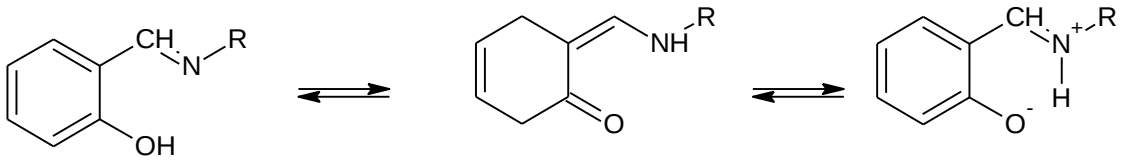
Bilim adamları Ru kompleksleri sentezlenmiş ve bu komplekslerin bazı bakterilere karşı antibakteriyel etkisini incelemişlerdir. Bu bakteriler *E.Coli, S.Aureous, Salmonella typhi, A. hydrophilia,V. cholorea, P. Aeruginosa*'dır. Bu inceleme sonucuelde edilen bütün komplekslerin liganddan (Schiff bazı) daha fazla aktif oldukları tespit edilmiştir. Özellikle 2 ve 3 nolu komplekslerin *E.coli* ve *S.aureus* bakterilerine; 1 ve 4 nolu komplekslerinde *A.hydrophilia* bakterisine karşı oldukça yüksek antibakteriyel etkiye sahip oldukları anlaşılmıştır (Arslan, 2005).



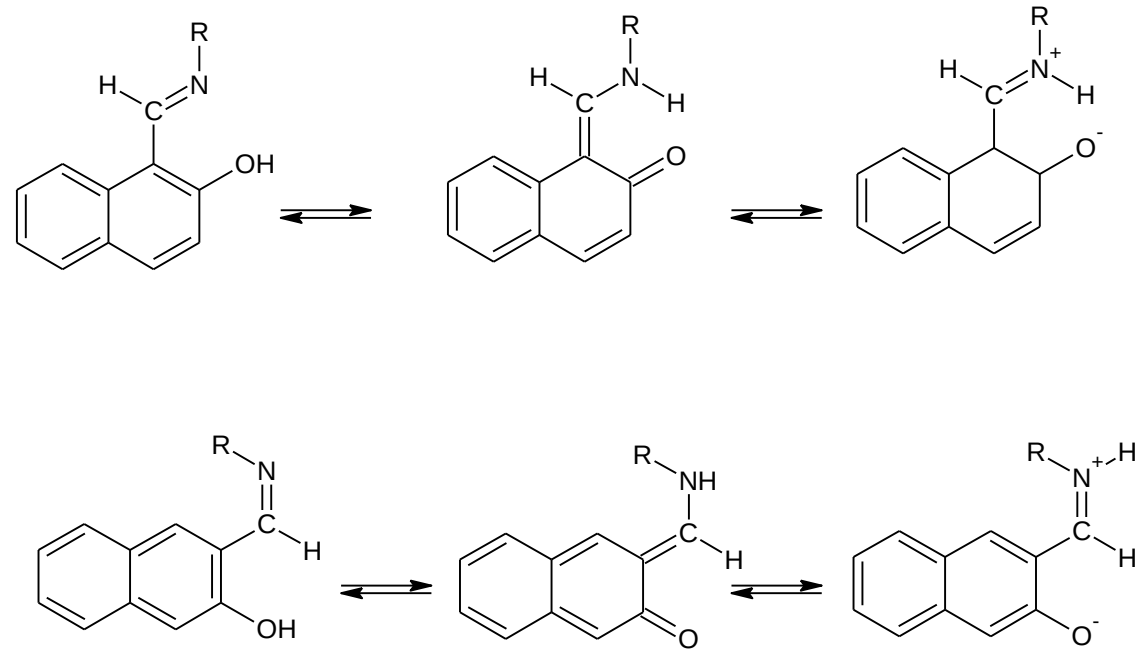
1) X=Cl, E=P,2) X=Cl, E=As, 3) X=Br, E=As4) X=Br, E=P

1.1.10. Schiff bazlarında Keto-Amin tautomeri

Schiff bazları genellikle çözelti içerisinde enol-imin tautomerisi yaparlar ve bu moleküller, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yaparak tautomeri dengeleri gösterirler. Schiff bazı komplekslerinin ^{1}H-NMR spektrum sonuçlarına bakıldığında enol-imin ve keto-enol dengelerinin olduğu görülmüştür. Bu durum şekil 1.35'te gösterilmiştir. 3-Hidroksi-2-naftadiiminler enol-imin tautomeri dengesi verirken, 2-hidroksi-1-naftaldiiminleri keto-amin tautomerisini baskın bir şekilde gösterirler. Bu tautomerik formları şekil 1.36'dagösterilmiştir (Karaca, 2010).



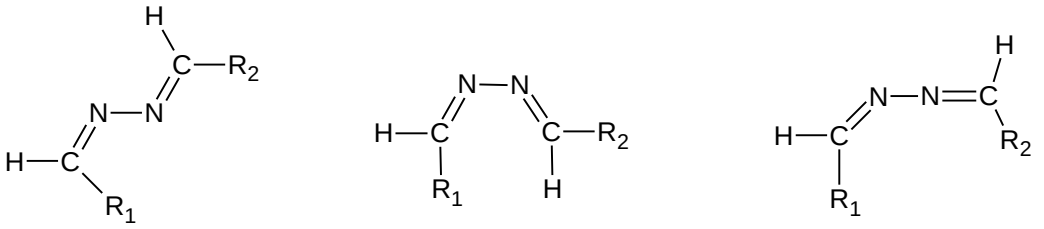
Şekil 1.35. Schiff bazlarında keto-enol dengesi



Şekil 1.36. Naftalin türevi Schiffbazlarında tautomeri dengeleri

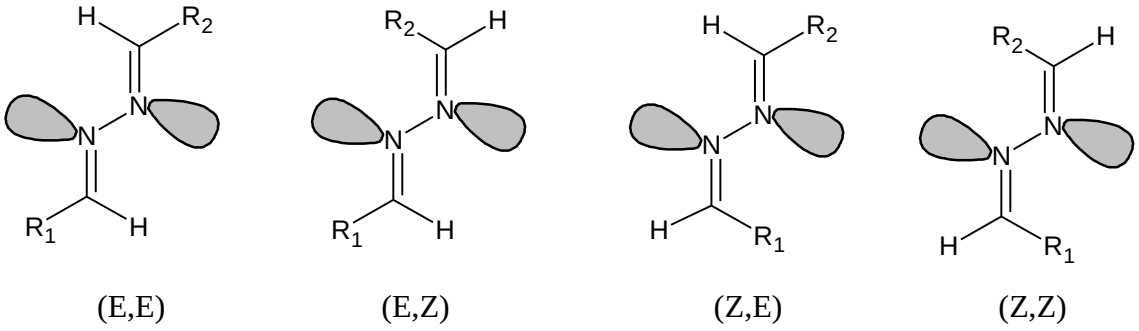
1.1.11. N-N bağlı Schiffbazlarında geometrik izomeri

N-N tek bağını içeren hidrazin hidrat gibi diaminlerden oluşan simetrik olmayan Schiff bazları N-N tek bağından dolayı esnekliğe sahiptir. Bu esneklik sebebiylecis, trans, ve "gauche" gibi farklı konformasyon şekilleri gözlenmiştir. cis, trans, ve "gauche" formları şekil 1.37'da gösterilmiştir. Ayrıca, E,E E,Z, Z,E ve Z,Z gibi 4 tip izomeri tespit edilmiştir. Bu izomerler ise şekil 1.38'de gösterilmiştir (Yardımcı, 2007).



Trans cis gauche

Şekil 1.37. N-N Bağlı bileşiğin konformasyon şekilleri



Şekil 1.38. N-N bağlı ansimetrik bis-Schiff bazlarında geometrik izomeri

1.1.12. Schiff bazlarında hidrojen bağı

Schiff bazlarının yapılarının belirlenmesinde, farklı tipte oluşan hidrojen bağları önemli bir etken olarak ortaya çıkmaktadır. Orto pozisyonunda -OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında O-H···N veya O···H-N formunda iki tip molekül içi hidrojen bağı oluşmaktadır. Hidrojen bağının kullanılan aldehitin türüne bağlı olmakla birlikte, molekülün steokimyasına ve azot atomuna bağlı sübstitüe gruba bağlı değildir (Karadeniz, 2008).

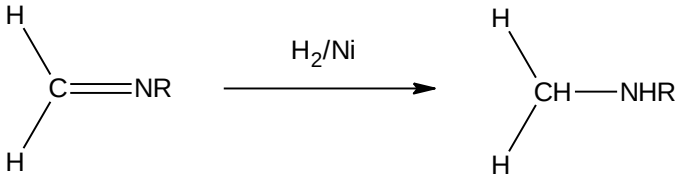
1.1.13. Schiff bazı komplekslerinin kullanım alanları

Bugüne kadar ligand olarak kullanılan Schiff bazlarından birçok bilim adamı çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının metal kompleksleri yapılarında bulunan gruplardan dolayı maddeye renk verdiğinden boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır. Aromatikaminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarımalanında, polimer teknolojisinde polimerler için antistatik madde olarak kullanılmaktadır (Karaca, 2010). Örneğin Cu(II) kompleksleri biyolojik aktivite açısından büyük önem taşımaktadır. Antitümör, antiviral ve antiinflamatuar ajanları olarak davranabilmektedirler (Dede, 2007)

1.1.14. Schiff bazlarının reaksiyonları

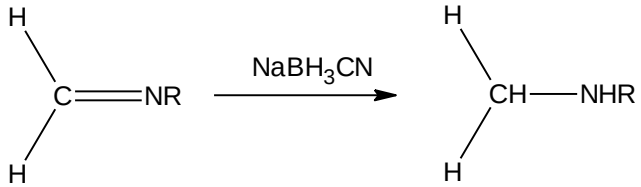
Schiff bazlarının bazı reaksiyonları aşağıda verilmiştir.

1. Nikel katalizörlüğünde hidrojen eklenmesi sonucu imin bileşiklerisekonder aminlere dönüşebilir. Şekil 1.39'de sekonder amin reaksiyonu verilmiştir (Karaca, 2010).



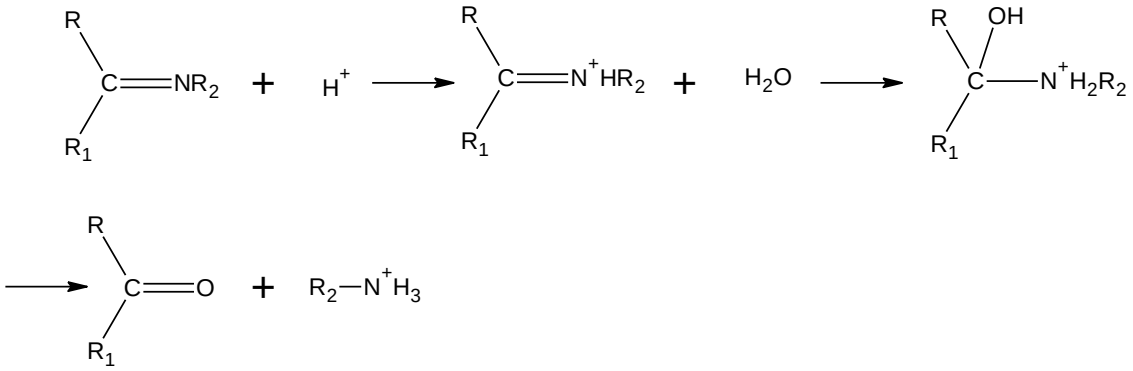
Şekil 1.39 Sekonder amin sentezi

2.İmin bileşiklerine sodyum siyanoborhidrür ($NaBH_3CN$) kullanıldığında imin indirgenmekte ve sekonder amin oluşmaktadır. Şekil 1.40'da bahsedilen sekonder amin sentezi verilmiştir (Karaca, 2010).



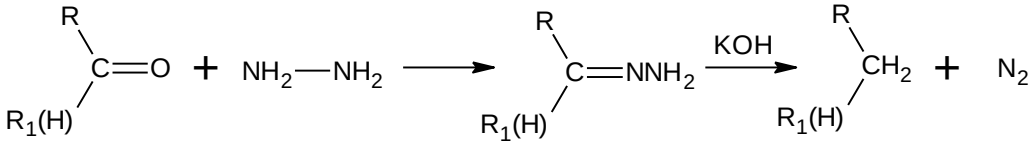
Şekil 1.40. Sekonder amin sentezi

3. Asidik ortamdahidroliz edilen Schiff bazları karbonil grubu ve amonyum iyonu verir (Karaca, 2010).



Şekil 1.41. Schiffbazları asidik ortamda hidroliz reaksiyonu

4. Kishner indirgenme adı verilen reaksiyon ile aldehit veya keton, yaklaşık 200 ^{o}C'de hidrazin ve bir baz ile etkileştirilir. Reaksiyon sonucunda bir alkan ve azot gazı ürün olarak oluşur. Şekil 1.42'de Kishner indirgenme reaksiyonu verilmiştir (Karaca, 2010).

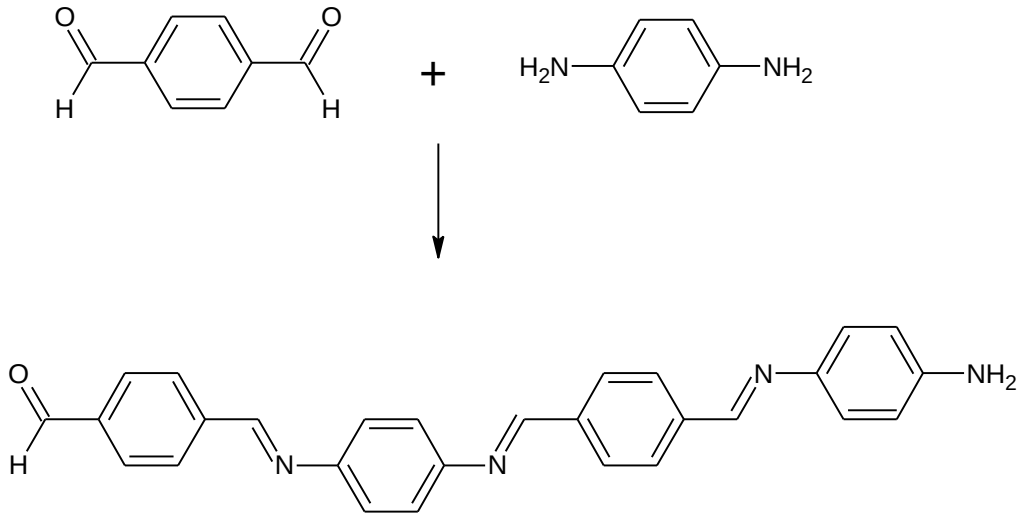


Şekil 1.42. Kishner indirgenme reaksiyonu

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

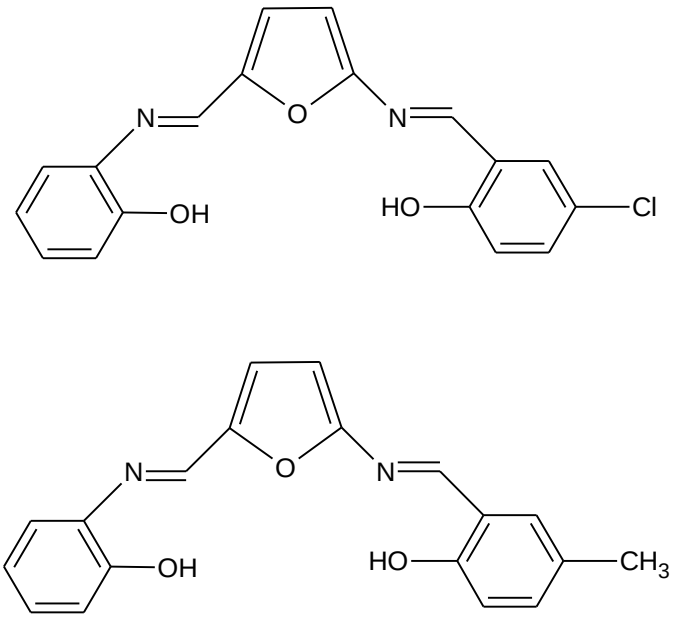
Boğa (2006), çalışmış olduğu tezinde *N,N'*-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-fenilendimin, *N,N'*-bis(2-hidroksi-3-metoksi-benzaldehit)-1,2-fenilendimin, *N,N*'-bis(2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit)-1,2-fenilendimin, (R,R)-*N,N'*-bis(2-hidroksi-5-triflorometoksibenzaldehit)-1,2 siklohekzandimin, (R,R)-*N,N'*-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,2-siklohekzandimin, *N,N'*-bis(2-hidroksi-5-triflorometoksi-benzaldehit)-1,2-fenilendimin gibi salen tipi ligandlar sentezlemiştir. Sentezlenen ligandların Cu(II), Ni(II) ve Mn(III) kompleksleri hazırlamıştır. Ligand ve metal komplekslerin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR ve tek kristal X-ışınları gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatmıştır.

Deligönül (2006), Schiff bazı ile ilgili çalışmasında, Schiff bazı polimeri ligandı ve ligandın Mn(II), Mn(III), Cu(II),VO(IV) ve Cr(III) komplekslerini sentezlemiş, spektroskopik ve analitik metotlarla yapısını aydınlatmıştır. Komplekslerin termal özelliklerini de inceleyerek, Mn(II), Mn(III), Cu(II), VO(IV) ve Cr(III) katalitik özelliklerini araştırmıştır. Substrat olarak 2,6-di-*tert*butilfenol ve 2,6-dimetoksifenol kullanmıştır. Sentezlediği tüm bileşikleri elementel analiz,^{1}H-NMR, FT-IR CV ve elektronik spektroskopi ile karakterize etmiştir. Ayrıca, metal komplekslerinin ve ligandın antimikrobiyal aktivitelerini incelenmiştir.



Nartop (2006), yaptığı çalışmada 2-nitrobenzaldehit ve 5-nitrofurfural'ın o-aminofenolile etkileştirmiş, iki nitro Schiff bazı elde etmiştir. Bu Schiff bazlarının nitro gruplarını indirgeyerek, oluşan aminobileşiklerini farklı aldehitler ile reaksiyonu sonucu asimetrik diimin bileşiği sentezlemiştir. Bu bileşiklerin Fe(III) ve Ni(II) kompleksleri de

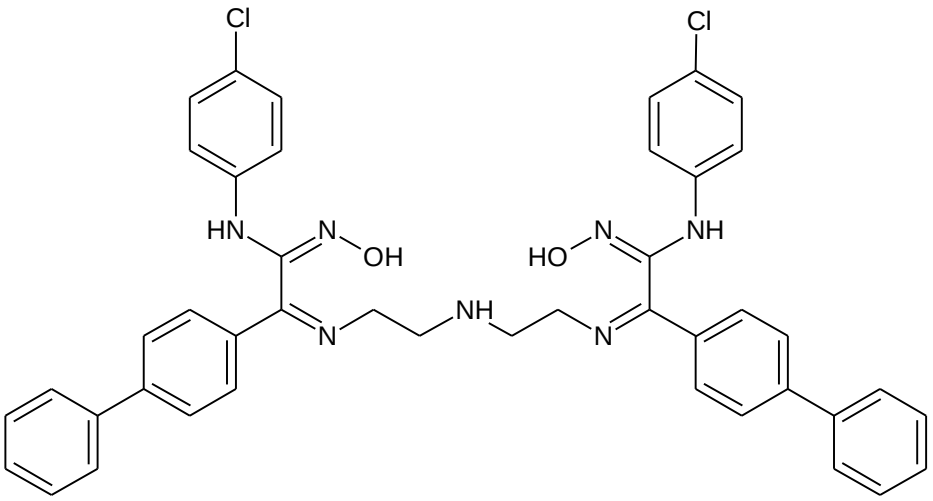
elde edilerek, ligand ve komplekslerin yapıları element analizleri, spektroskopik yöntemler, TGA, LC-MS, manyetik duyarlılık ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatmıştır.



Özbülbül (2006), çalışmasında salisil aldehit ve amin türevlerini çıkış maddesi kullanarak sentezlediği Schiff bazı bileşiklerini oksidatif polikondensasyon reaksiyonu ile oligomerleştirilmiştir. Elde ettiği ligand karakterindeki bileşiklerin ağır metallerle metal kompleksleri hazırlanmıştır. Elde edilen bileşiklerin yapılarını aydınlatmıştır. Sentezlenen bileşiklerin imin kromofor grupları içermektedir. Bu da bileşiklerin boyarmadde karakterinde olacağını düşünmektedir. Ayrıca sentezlemiş olduğu ligandların, çevreye zarar veren ağır metal iyonları içeren endüstriyel atıklardan, metal ekstraksyonunda kullanılabileceğini tezinde belirtmiştir.

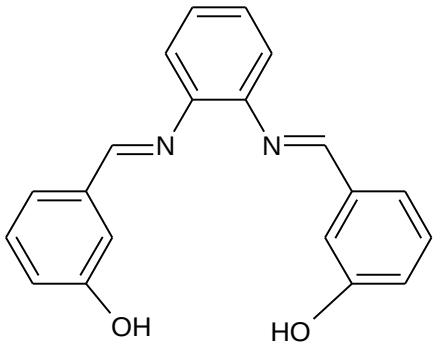
Dede (2007), çalışmasında öncelikle 4-(kloroasetil)bifenil elde etmiştir. Daha sonra 4-(kloroasetil)bifenil ile isopentil nitritin reaksiyonuyla 1-(4-fenilfenil)-2-kloro-2-hidroksiimino-1-etanon (kloroketoksim) elde etmiştir. 1-(4-Fenilfenil)-2-kloro-2-hidroksiimino-1-etanon'un sırasıyla p-kloroanilin, p-toluidin,4-aminoasetofenon ve pirolidin ile ayrı ayrı reaksiyonu sonucu 1-(4-fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevleri sentezlemiş ve bu bileşikleri kristallendirmiştir. 1-(4-Fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevlerinin dietilentriamin ve 1,3-diaminopropan ile reaksiyonundan dioksim ve diimin gruplarını içeren yeni ligand sentezlenmiş; sonuçta, Cu(II)-Mn(II) ve Cu(II)-Co(II) Schiff bazı kompleksleri elde etmiştir. Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik

süsseptibilite, molar iletkenlik, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR, FT-IR, ICP-OES, ve TG-DTG çalışmalarıyla aydınlatmıştır.

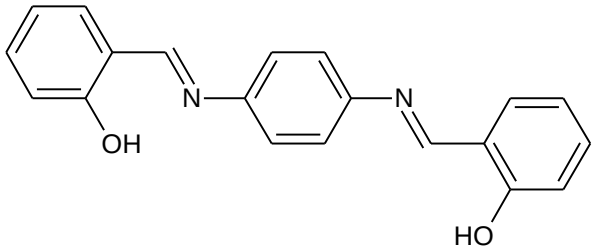


Şekil 2.1. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-dietilentriamin

Erdemir (2007), çalışmasında, salisilaldehit'i *o*-fenilendiamin, *p*-fenilendiamin ve etilendiamin ile etkileştirmiş bunun sonucunda fenol esaslı Schiff bazlarını elde etmiş ve oksidatif polikondensasyon reaksiyonu ile polimerleştirmiştir. Sentezlenen Schiff bazı ligandlarının ve polimerlerinin Co(II) ve Mn(II) geçiş metalleriyle komplekslerini elde etmiş, ürünleri enstrümental analiz ve analitik yöntemlerle aydınlatmıştır.



Şekil 2.2. Disalisiliden *o*-fenilendiamin'in yapısı



Şekil 2.3. Disalisiliden *p*-fenilendiamin'in yapısı

Yardımcı (2007), çalışmasında salisilaldehit, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit ile hidrazin hidratın kondenzasyonundan mono-Schiffbazlarını sentezlemiştir. Bu bileşikler ile 4'formilbenzo-15-taç-5'in kondenzasyonundan simetrik olmayan bis-Schiff bazları elde etmiştir. Taç eter içeren bu bis-Schiffbazlarının taç eter-sodyum komplekslerini hazırlamıştır. Ayrıca simetrik olmayan ligandların, nikel ve çinko komplekslerini de sentezlemiştir. Sentezlemiş olduğu ligandların ve komplekslerin yapılarını; element analizi, IR, UV, ^{1}H-NMR,^{13}C-NMR ve MS cihazları kullanılarak spektrum verilerinden aydınlatılmıştır.

Yılmaz (2007), çalışmasında şiral Schiff baz ligandı ve geçiş metal kompleksleri sentezlemiş, sentezlemiş olduğu bileşikleri spektroskopik ve analitik yöntemlerle yapısını aydınlatmıştır. Ligandın X-ray kristal yapısı incelemiş, Fe(III), Mn(III), Cr(III) metal komplekslerini elde etmiştir. Bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerini de incelemiştir. Bunları farklı çözücü ve tarama hızlarında inceleyerek tarama hızına bağlı olarak indirgenme ve yükseltgenme özelliklerinin değiştiğine karar vermiştir. Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri farklı çözücü ortamlarında da değiştiğini gözlemlemiş ve tezinde belirtmiştir.

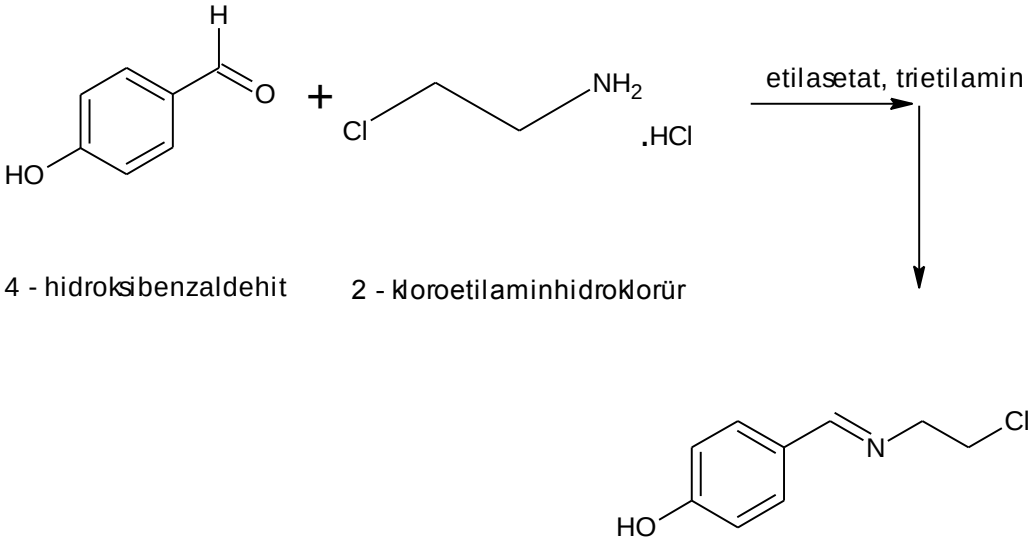
Güngör (2008), yapmış olduğu çalışmada 4-nitrobenzaldehitin 2-aminofenol ve 3-amino-2-naftol ile kondenzasyon reaksiyonu ile iki Schiff bazı sentezlemiştir. Bu Schiff bazlarındaki nitro grubunu indirgeyerek, oluşan amin bileşiklerinin salisilaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit ile etkileştirmiş ve bunun sonucunda üç adet yeni asimetrik dimin bileşiği sentezlemiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin Ni(II) ve Fe(III) komplekslerini elde etmişlerdir. Ligandların ve komplekslerin yapıları element analizleri, spektroskopik yöntemler ve kütle spektrumları, TGA, manyetik duyarlılık ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatmışlardır. Bütün komplekslerin dimerik yapıda olduğuna

karar vermiş, iki Ni(II) kompleksi için kare düzlem geometri, diğer Ni(II) ve Fe(III) kompleksleri için sekizyüzlü geometri formu önermiştir. Ligandların DMSO, metanol, kloroform, toluen ve siklohekzanda, asidik ve bazik ortamlarda UV spektrum sonuçlarını incelemiş, ligantların fenol-imin ketoamin tautomerlik dengesi IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve UV-Görünür Bölge spektroskopisi ile çalışmıştır.

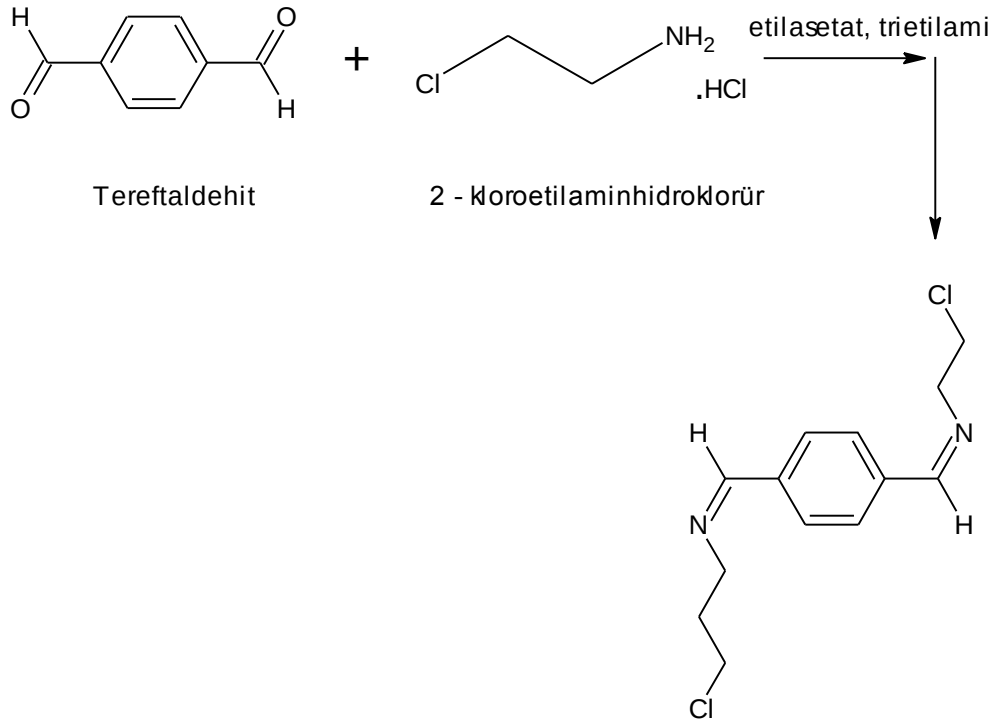
Kendircioğlu (2008), parafenilendiamin, etilendiamin ve ortofenilendiamini 4-hidroksisalisilaldehit ile etkileştirmiş kondenzasyon sonucu Schiff bazı ligandları elde edilmiştir. Daha sonra Schiff bazı ligandlarının Co(II), Mn(II) ve Ru(III) geçiş metal komplekslerini oluşturmuştur. Oluşturdukları monomer ve polimer komplekslerinin stirenin oksidasyonundaki kullanabilirliğini incelemişlerdir. Oksidasyon sonucunu spektroskopik yöntemlerle incelemişlerdir.

Karakaplan (2008), çalışmasında 4-hidroksisalisilaldehitin; p-fenilendiamin, etilendiamin ve o-fenilendiamin gibi diamin türevleri ile etkileştirmiş ve bunun sonucunda fenol esaslı Schiff bazlarını sentezlemiştir; sentezlenen Schiff bazlarını polimerleştirmiştir. Daha sonra elde ettiği ligand karakterindeki bileşikleri geçiş metalleriyle kompleks oluşturmuştur. Sentezini gerçekleştirdiğitüm bileşiklerin yapılarını UV-Vis, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve elementel analiz yöntemiyle aydınlatmış, polimer-metal komplekslerininyapılarını FT-IR, UV-Vis, TG-DTA ve AAS ile karakterize etmiştir.

Kurşunlu (2008), yaptığı çalışmada üç adet Schiff bazı ligandı sentezlemiş ve bunların bazı metallerle kompleks oluşturma yeteneklerini araştırmıştır. Bu Schiff bazı ligandları; (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol , (E)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenol, N,N'-[1,4-fenilendi(E)metiliden]bis(2-kloroetanamin) ligandlarıdır. Ayrıca, çalışmasında 180^{o}C sıcaklıkta aktif hale getirilen silika jelin (3-aminopropil)metoksisilan ile modifikasyonu gerçekleştirmiştir. Modifiye edilmiş bu silika yapısının fonksiyonel ucuna (NH_2); sentezlemiş olduğu Schiff bazı ligandlarını immobilize etmiştir. Elde ettiği Schiff bazı esaslı silika yapıların bazı metalleri tutabilme yeteneklerini araştırmış, ve bu Schiff bazlarının immobilizasyon öncesi ve sonrası metal tutabilme (metal kompleksi oluşturabilme) yetenekleri karşılaştırmıştır. Elde edilen Schiff bazları, metal kompleksleri, aktif silika jel ve modifiye silika jel ^{1}H-NMR, FT-IR, TGA, AAS, elementel analiz, manyetik süsseptibilite teknikleri kullanılarak karakterize etmiştir.



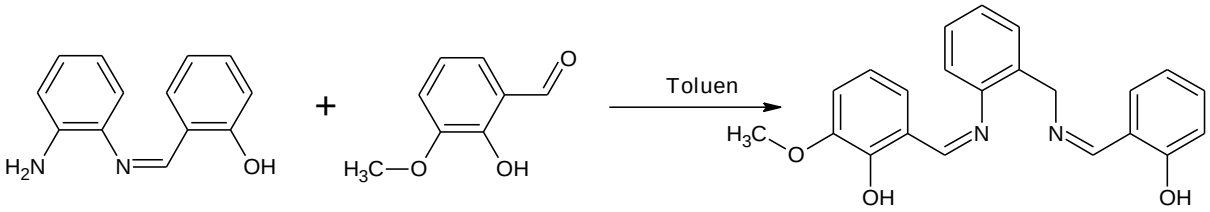
Şekil 2.4.(E)-4-[(2-kloroetilimino)metil)fenol Schiff bazının sentezi



Şekil 2.5.N,N'-[1,4-fenlendi(E)metiliden]bis(2-kloroetanamin)Schiff bazının sentezi

Karaca (2010), 2-aminobenzilaminin salisilaldehit ve 4-hidroksisalisilaldehit ile monokondenzasyon reaksiyonu sonucu, ligandlar sentezlemiş, bu ligandlara, 3-metoksisalisilaldehit ve salisilaldehit ile etkileştirerek dört dişli asimetrik Schiff bazları elde etmiştir. Sentezledikleri Ni^{+2}, Cu^{+2} ve Co^{+2} ile geçiş metal komplekslerinin,

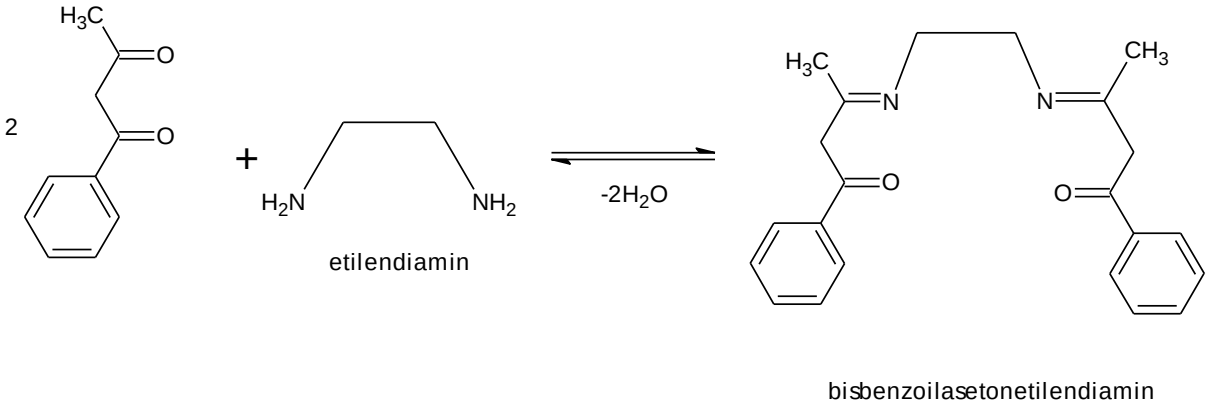
manyetik süsseptibilite, elemental analiz, FT-IR, UV-Vis ve AAS ile karakterize etmiştir.



Şekil 2.6.[N-(salisiliden),N'-(3-metoksisalisiliden)(2-aminobenzilamin)] Schiff bazı sentezi

Güler (2011), çalışmasında yapısında aldehit grubu ihtiva eden mono-benziloksibenzaldehit bileşikleri, yapısında iki aldehit grubu bulunduran bis-benziloksibenzaldehit bileşiklerinin sentezini gerçekleştirmiştir. Monoaldehitler ile 4-aminoantipirin'in reaksiyonlarından yeni Schiff bazlarıelde etmiştir. Ayrıca monoaldehitlerin vedialdehitlerin, 4'-aminobenzo-15-taç-5 ile kondensasyon reaksiyonlarından yeni monovebis-taç eterler sentezlemiştir. Taç eter içeren bileşiklerin, sodyum kompleksleri ve potasyum komplekslerini elde etmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarını element analizi, IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve MS spektrum verilerinden yararlarlanarak aydınlatmıştır. Ayrıca sentezlenen taç eterlerin bazı alkali ve geçis metalleri (Na^{+}, K^{+}, Ni^{2+}, Zn^{2+},Cu^{2+}, Cr^{3+} ve Pb^{2+}) ile ekstraksiyon özellikleri UV-Vis, spektrofotometrik yöntem ile incelemiştir.

Köse (2011), çalışmasında bisbenzoilaseton-etilendiimin ve bisbenzoilasetonpropilendiimin ligandları ve kompleksleri, bisbenzoilaseton-etilendiiminbakır(II), bisbenzoilaseton-etilendiiminnikel(II) ve bisbenzoilaseton-propilendiiminbakır(II)'ni sentezlemiştir. Bu ligand ve metal komplekslerin yapıları, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, manyetik duyarlılık yöntemleri ile karakterize etmiştir, ayrıca termal kararlılıkları DSC ve TG/DTA teknikleri ile belirlemiştir.



Şekil 2.7. Bisbenzoilasetonetilendiimin'in Sentezi

2.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, her geçen gün üzerinde daha çok çalışılan asimetrik Schiff bazlarının özelliklerini araştırmak ve yeni asimetrik Schiff baz türevleri sentezlemektir.

Bu amaçla, bu çalışmada, [N-(2-hidroksi-1naftaldehitden**)** (1,2-fenilendiamin)](1) ve [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden) (4-metil-o-fenilendiamin)] (2) ile monokondenzasyon reaksiyonu sonucu öncü ligandlar sentezlendi. Daha sonra (1) ve (2) nolu ligandlara, 9-antrasenaldehit eklenerek asimetrik Schiff bazları sentezlendi ve bunların Ni^{+2},Cu^{+2}, Pb^{+2} ve Zn^{+2} ile geçiş metal kompleksleri sentezlendi. Schiff bazı ligandlar ve bunların metal kompleksleri, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, UV-Vis, XRD, ESR, elementel analiz ve floresans çalışmaları kullanılarak yapısı aydınlatıldı ve karakterize edildi. Ligandlar ve bunların metal komplekslerinin antibakteriyel etkinlikleri *Staphylococcus aureus ATCC 29213, Staphylococcus aureus ATCC 25923, Streptococcus mutans RSHM 676, Enterococcus faecalis ATCC 29212, Escherichia coli ATCC 25922, Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853* karşısında incelenmiştir. Antibakteriyel aktivite tayini sıvı mikrodilüsyon yöntemi kullanılarak yapıldı. Genel olarak çalışmaya alınan maddelerin Gram pozitif ve Gram negatif bakterilere benzer MİC değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. HL1A maddesinin Ni, Pb, Zn ve ZnL2A türevleri *Pseudomonasaeruginosa ATCC 27853* suşu için ampicillinden daha düşük MİC değerlerine sahip oldukları görülmüştür.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

3.1.1.1. Çözücü olarak kullanılan kimyasallar;

Etanol	: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
Metanol	: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
Kloroform	: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
DMSO	: Fisher Scientific firmasından temin edilmiştir.
Toluen	: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
Benzen	: Merck firmasından temin edilmiştir.
n-hekzan	: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
Aseton	: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
Etil asetat	: Merck firmasından temin edilmiştir.
Dietileter	: Merck firmasından temin edilmiştir.
Diklorometan	: Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.1.2. Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin sentezi için kullanılan kimyasallar;

1,2-fenilendiamin : Merck firmasından temin edilmiştir.

2-hidroksi-1-naftaldehit : Aldrich firmasından temin edilmiştir.

4-metil-o-fenilendiamin : Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

9-antrasenaldehit : Aldrich firmasından temin edilmiştir.

$Ni(AcO)_2.H_2O$: Merck firmasından temin edilmiştir.

$Cu(AcO)_2.H_2O$: Merck firmasından temin edilmiştir.

$Zn(AcO)_2.H_2O$: Merck firmasından temin edilmiştir.

$Pb(AcO)_2.H_2O$: Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı: Stuart marka cihaz, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Vakumlu Etüv: JSR Vacuum Oven JSV0-30T marka cihaz, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

IR-Spektrofotometresi: PERKİN ELMER 1600 SERİES FTIR, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

^{1}H-NMR Spektrometresi: Varian, 400 M spektrometre, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Elementel Analiz Tayinleri: CHNS-932 LECO markalı cihaz, İnönü Üniversitesi, Malatya

UV-Vis Spektrofotometresi: PERKİN ELMER LAMBDA 25 markalı cihaz, Selçuk Üniversitesi

Floresans Spektrometresi: PERKİN ELMER LS55 markalı cihaz, Selçuk Üniversitesi

XRD: Bruker D.8 advance difraktometre markalı cihaz, Selçuk Üniversitesi

ESR: JEOL JESFA-300 X markalı cihaz, Selçuk Üniversitesi

pH metre: Jenway 3010 pH meter markalı cihaz, SelçukÜniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Erime Noktası Tayin Cihazı: OptiMelt Automated Melting Point System marka cihaz, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Manyetik Süsseptibilite: Sheerwood Scientific MX1 Gouy Magnetic Süssebtibility, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Evaporatör: Heidolph, Hei-VAP Advantage markalı cihaz, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

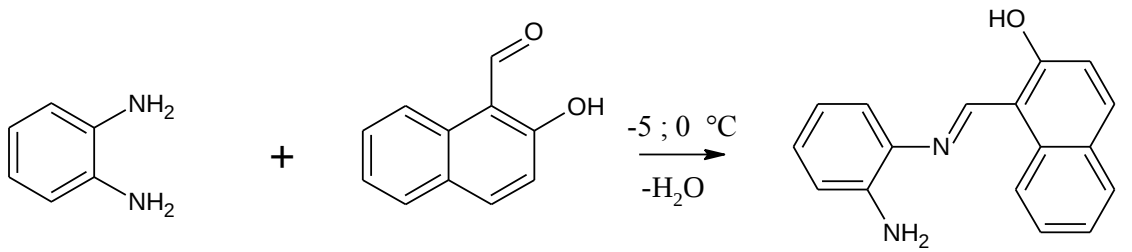
Ultrasonik Banyo: Kudos marka cihaz, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

3.2.Metot

3.2.1. Schiff bazlarının sentezi

3.2.1.1. [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden) (1,2-fenilendiamin)](HL1)

0.130 g (1.2 mmol) 1,2-fenilendiamin 20 ml etil alkolde çözüldü. -5 °C'ye soğutularak 20 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. 0.172 g (1 mmol) 2-hidroksi-1-naftaldehit 30 ml kloroform/etil alkol (2/3) karışımında çözüldü ve 1,2-fenilendiamin çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi. -5 °C'de 4 saat karıştırıldıktan sonra ürün süzüldü, birkaç defa metanol ile yıkandı, 65 °C vakumlu etüvde kurutuldu ve yapısı aydınlatıldı.



1,2-fenilendiamin 2-hidroksi-1-naftaldehit [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden) (1,2-fenilendiamin)]

Şekil 3.1. [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden) (1,2-fenilendiamin)](HL1) Schiff bazı sentezi

Koyu sarı renkli olan ürünün molekül ağırlığı 262.30 g/mol'dür.% 88 verimle sentezlenen HL1'in erime noktası 169 °C'dir. HL1 Schiff bazı n-hekzan da az; etanol, metanol, DMF, DMSO, etilasetat, dioksan, kloroform ve toluen de çok çözünmekte; saf su da hiç çözünmemektedir.

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C(77.84), H(5.38), N(10.68)
Bulunan (%) : C(77.78), H (5.40), N(10.57)

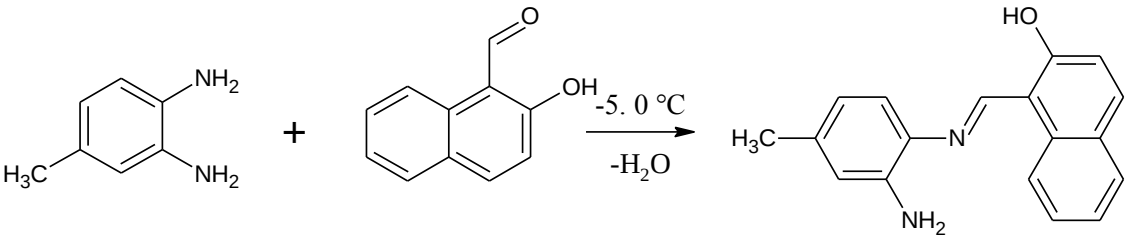
IR (KBr, cm^{-1}) :3376, 3468(NH_2) ; 1611(CH=N) ; 1492-1557 (C=C) ; 1252(C-O).

^{1}H-NMR(400 MHz, $CDCl_3$)δ :6.80-6.87 (m, 2H, H_{Ar}), 7.10-7.19 (m, 3H, H_{Ar}), 7.36 (t, *J* 7.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.53 (t, *J* 7.7 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.76 (d, *J* 7.9 Hz 1H, H_{Ar}), 7.83 (d, *J* 9.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.16 (d, *J* 8.5 Hz, 1H, H_{Ar}) 9.42 (s, 1H, CH=N), 15.32 (s, 1H, OH)

^{13}C-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ:165.39, 157.04, 140.36, 135.516, 134.25, 132.84, 129.29, 128.01, 127.62, 123.56, 120.48, 119.26, 119.06, 118.99, 118.78, 116.03, 109.63

3.2.1.2. [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden) (4-metil-o-fenilendiamin)](HL2)

0.122 g (1 mmol) 4-metil-o-fenilendiamin 20 ml etil alkolde çözüldü. -5 °C'ye soğutularak 20 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. 0.172 g (1 mmol) 2-hidroksi-1-naftaldehit 30 ml kloroform/etil alkol (2/3) karışımında çözüldü ve 1,2-fenilendiamin üzerine damla damla ilave edildi. -5 °C'de 4 saat karıştırıldıktan sonra ürün süzüldü, birkaç defa metanol ile yıkandı ve 65 °C vakumlu etüvde kurutuldu ve yapısı aydınlatıldı.



4-metil-o-fenilendiamin 2-hidroksi-1-naftaldehit [(N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden) (4-metil-o-fenilendiamin)]

Şekil 3.2. [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden) (4-metil-o-fenilendiamin)] (HL2)Schiff bazı sentezi

Turuncu renkli olan ürünün molekül ağırlığı 276,33g/mol'dür. % 82 verimle sentezlenenen HL2'nin erime noktası 175 ºC'dir. HL2 Schiff bazı n-hekzan içerisinde az; metanol, etanol, dioksan, etilasetat, DMF, DMSO, kloroform, toluen, aseton, benzende çok çözünmekte; saf suda hiç çözünmemektedir.

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C(78.24), H(5.84), N(10.14), O(5.79)
Bulunan (%) : C(78.17), H(5.87), N(10.08)

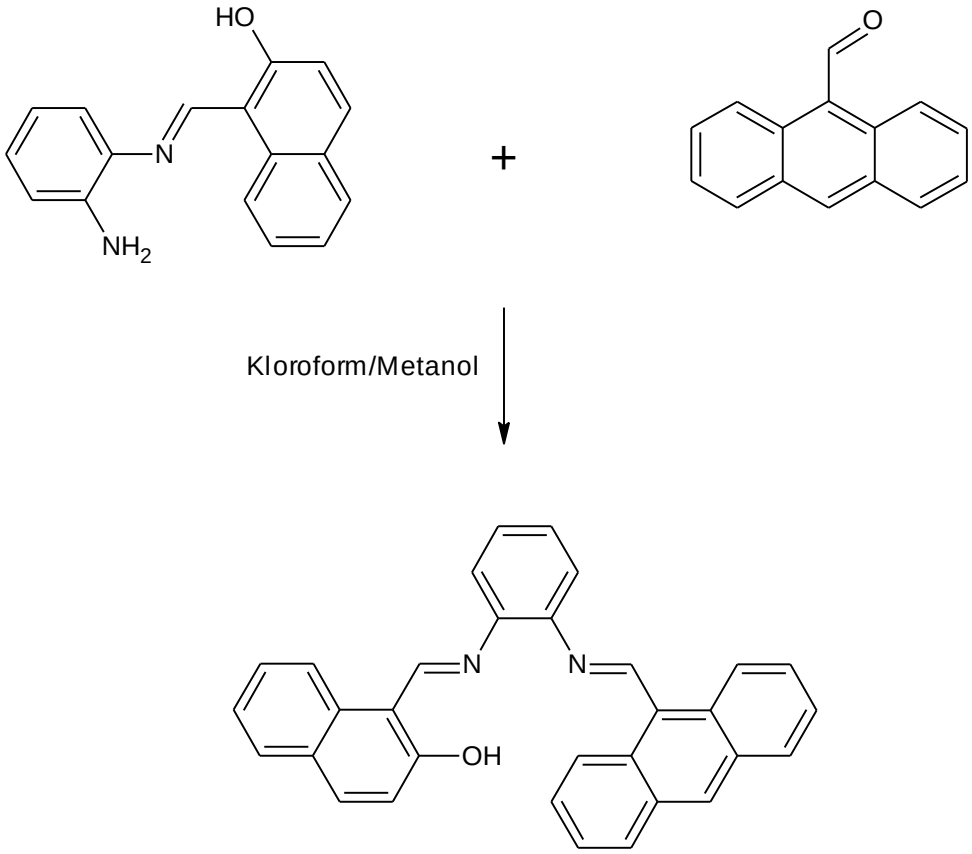
IR (KBr, cm^{-1}) : 3321, 3392(NH_2) ; 1601(CH=N) ; 1492-1538(C=C) ; 1310(C-O).

^{1}H-NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ:2.31 (s, 3H, CH_3), 6.64 (s, 1H, H_{Ar}), 6.74 (d, *J* 7.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.08 (d, *J* 7.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.16 (d, *J* 9.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.33-7.38 (m, 1H, H_{Ar}), 7.50-7.55 (m, 1H, H_{Ar}), 7.75 (d, *J* 7.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.82 (d, *J* 9.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.16 (d, *J* 8.5 Hz, 1H, H_{Ar}) 9.42 (s, 1H, CH=N), 15.32 (s, 1H, OH).

^{13}C-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ:21.25, 109.60, 116.69, 118.44, 119.26, 119.91, 120.56, 123.50, 127.58, 127.91, 129.29, 131.72, 132.82, 135.31, 138.13, 140.19, 155.09, 165.42

3.2.1.3.[N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden),N'-(9-antrasenaldehitden)(1,2-fenilendiamin](HL1A)

0.262g (1mmol) HL1 ligandı 30 ml kloroform/metilalkol (2/3) karışımında çözüldü ve üzerine 0.206 g (1mmol) 9-antrasenaldehit 30 ml kloroform/metil alkoldeki çözeltisi (2/3) damla damla ilave edildi, geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile 3 saat kaynatıldı. Oluşan sarı renkli Schiff bazı süzüldü, birkaç defa metanol ile yıkanarak reaksiyona girmeyen aldehit ve aminler ortamdan uzaklaştırıldı. 65°C'de vakumlu etüvde kurutuldu ve yapıları analiz edildi.



Şekil.3.3.[N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden),N'-(9-antrasenaldehitden)(1**,**2-fenilendiamin)] Schiff bazı sentezi (HL1A)

Turuncu renkli olan ürünün molekül ağırlığı 450,53 g/mol' dür. %78 verimle sentezlenen HL1A'nın erime noktası 199°C'dir. HL1A Schiff bazı, etanol, metanol, benzen, DMSO, hekzan, dioksan, etilasetat içerisinde az, kloroform, toulen, DMF içerisinde iyi çözünmekte, suda çözünmemektedir.

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C(85.31), H(4.92), N(6.22)
Bulunan (%) : C (85.27), H(4.90), N(6.24)

IR (KBr, cm^{-1}) : 3562,2755(O-H) ;1621(CH=N) ; 1480-1536(C=C) ; 1286(C-O).

UV-Vis (λ_{max}, nm) : 268, 329, 383

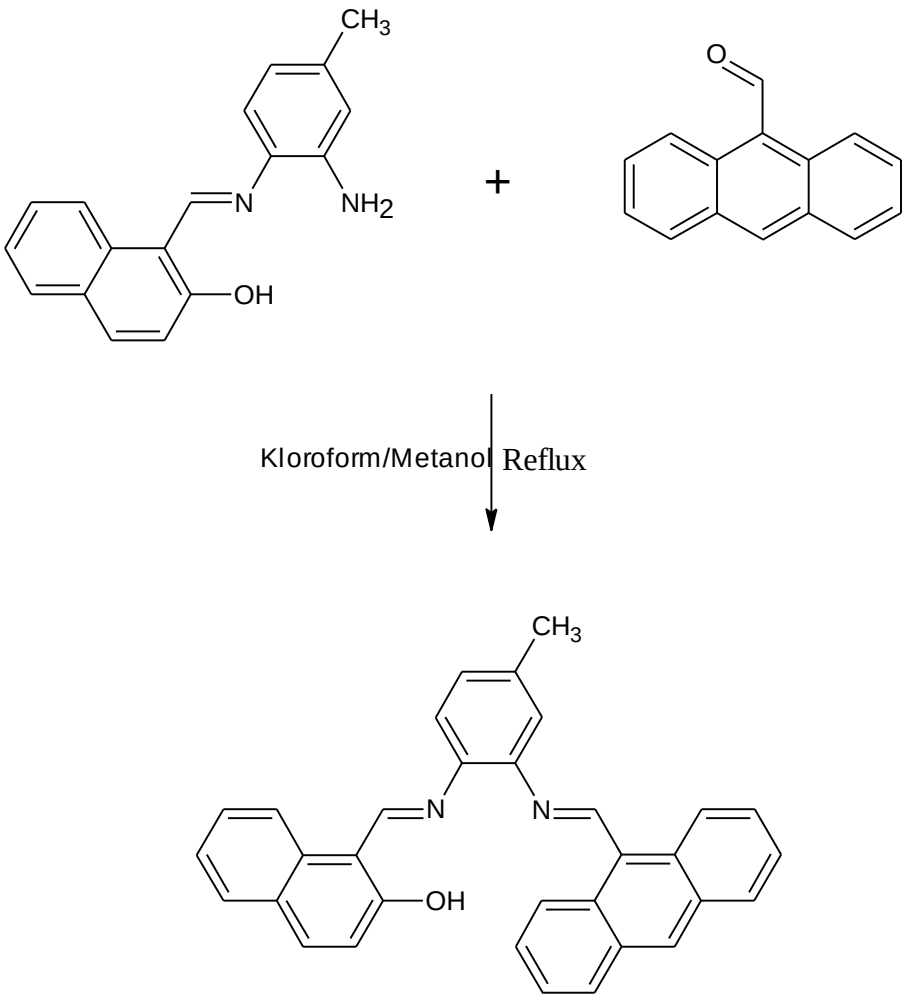
^{1}H-NMR(400 MHz, $CDCl_3$)δ: 6.95 (d, *J* 9.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.16 (d, *J* 9.26 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.20-7.23 (m, 2H, H_{Ar}), 7.38-7.39 (m, 2H, H_{Ar}), 7.46-7.52 (m, 4H, H_{Ar}) 7.66-7.84 (m, 4H, H_{Ar}), 8.04 (d, *J* 9.4 Hz, 2H, H_{Ar}), 8.57 (s, 1H, CH=N), 9.00 (d, *J* 9.0 Hz, 2H, H_{Ar}), 9.45 (d, *J* 12.0 Hz, 1H H_{Ar}), 9.82(s, 1H, CH-NH), 11.53 (s, 1H, CH=N), 15.06 (s, 1H, OH), 15.39 (s, 1H, CH-NH).

^{13}C-NMR (400 MHz, $CDCl_3$)δ: 160.90, 168.96, 156.06, 153.93, 137.92, 137.28, 136.62, 133.56, 133.16, 131.69, 131.30, 131.09, 129.36, 129.19, 129.08, 128.03, 127.91, 127.73, 127.37, 127.26, 126.94, 125.47, 124.87, 123.58, 123.28, 122.06, 119.73, 119.60, 119.08, 118.99, 118.75, 108.85

Antimikrobiyal Aktiviteleri (MIC values/µg mL^{-1}) : 128*(E.coli ATCC 25922, P.auriginosa ATCC 27853, S.mutans RSHM 676), 256 (S.aureus ATCC 25923, S.aureus ATCC 29213)*

3.2.1.4. [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden),N'-(9-antrasenaldehitden)(4-metil-o-fenilendiamin)](HL2A)

0.276 g (1mmol) HL2 ligandı 30 ml kloroform/metil alkolde (2/3) karışımında çözüldü ve üzerine 0.206 gr (1mmol) 9-antrasenaldehit 30 ml kloroform/metil alkoldeki çözeltisi (2/3) ilave edildi, oluşan sarı renkli Schiff bazı süzüldü, birkaç defa metanol ile yıkanarak reaksiyona girmeyen aldehit ve aminler ortamdan uzaklaştırıldı. 65°C'de vakumlu etüvde kurutuldu ve yapıları analiz edildi.



Şekil.3.4.[N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden),N'-(9-antrasenaldehitden)(4-metil-o-fenilendiamin)] (HL2A) Schiff bazı sentezi

Sarı renkli olan ürünün Molekül ağırlığı 464,66 g/mol' dür. %85 verimle sentezlenen HL2A'nın erime noktası 198°C'dir. HL2A Schiff bazı, etanol, metanol, etil asetat, toluen içerisinde az, kloroform, DMF, benzen, dioksan içerisinde iyi çözünmekte, su ve n-hekzanda çözünmemektedir.

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C(85.32), H(5.21), N(6.03)

Bulunan (%) : C (85.36), H(5.20), N (5.97)

IR (KBr, cm^{-1}) : 3569,2752(O-H) ;1613(CH=N) ; 1486-1542(C=C) ; 1306(C-O).

UV-Vis (λ_{max} , nm) : 258, 340, 395, 475

^{1}H-NMR(400 MHz, $CDCl_3$)δ: 2.50 (s, 3H, CH_3), 6.64 (s, 1H, H_{Ar}), 6.93 (d, *J* 9.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.16-7.20 (m, 2H, H_{Ar}), 7.28-7.32 (m, 1H, H_{Ar}), 7.48-7.56 (m, 4H, H_{Ar}), 7.64-7.72 (m, 2H, H_{Ar}), 7.76-7.80 (m, 2H, H_{Ar}), 8.03 (d, *J* 8.6 Hz, 2H, H_{Ar}), 8.57 (s, 1H, CH=N), 8.99 (d, *J* 9.2 Hz, 2H, H_{Ar}), 9.39-9.47 (m, 1H, H_{Ar}), 9.80(d, *J* 7.0 Hz, 1H, CH-NH), 11.53 (s, 1H, CH=N), 15.09 (s, 1H, OH), 15.43(bs, 1H, CH-NH).

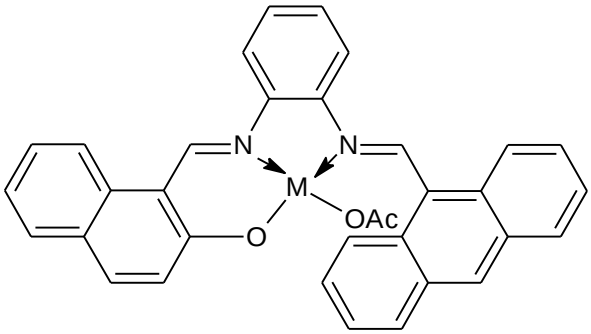
^{13}C-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ:173.48, 160.66, 153.67, 145.00, 137.38, 137.08, 135.23, 133.58, 131.47, 131.31, 131.08, 131.05, 129.14, 129.07, 127.86, 127.81, 127.69, 127.65, 127.54, 126.83, 125.46, 124.94, 124.90, 123.95, 123.64, 123.21, 123.12, 120.26, 120.08, 119.59, 119.35, 118.99, 118.70, 108.72, 21.26

Antimikrobiyal Aktiviteleri (MIC values/µg mL^{-1}) : 128*(E.coli ATCC 25922, P.auriginosa ATCC 27853, S.mutans RSHM 676), 256 (S.aureus ATCC 25923, S.aureus ATCC 29213)*

3.2.2. Schiff bazlarının metal kompleksinin sentezi

3.2.2.1. HL1A'nın Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Pb(II) metal komplekslerinin sentezi

0.450gr (1 mmol) HL1A ligandı 100 ml'lik balonda 30 ml metil alkolde çözüldü. Üzerine 1 mmol metal tuzunun [0.199 gr $Cu(AcO)_2 \cdot H_2O$; 0.195 gr $Ni(AcO)_2 \cdot H_2O$; 0.201 gr $Zn(AcO)_2 \cdot H_2O$; 0.343 gr $Zn(AcO)_2 \cdot H_2O$] 20 ml etanoldeki çözeltileri ayrı ayrı ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Oluşan çökelek süzüldü, dietileter ile birkaç defa yıkandı ve 65 ºC vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen metal komplekslerinin erime noktası 300^{o}C'nin üzerindedir.



M = Cu(II), Ni(II), Zn(II),Pb(II)

Şekil 3.5.[N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden),N'-(9-antrasenaldehitden)(1**,**2-fenilendiamin]' in Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Pb(II) komplekslerinin sentezi [CuL_1A, NiL_1A, ZnL_1A, PbL_1A]

[CuL_1A]

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C(71.38), H(4.23), N(4.90), Cu(11.11)
Bulunan (%): C(71.33), H(4.26), N(4.85), Cu(11.08)

IR (KBr, cm^{-1}) :1609(CH=N) ; 1465-1543 (C=C); 1280(C-O) ; 425(M-O) ; 546 (M-N)

Manyetik Süsseptibilite (BM) : μeff : 1.93

ESR Parametreleri :2.2232 g_{zz} , 2.0611 g_{xx}, 2.0160 g_{yy}, 2.1001 g_{iso}, 14.79 A_{zz} [mT], 4.22 A_{xx} [mT], 4.01 A_{yy} [mT], 7.67 a_{iso} [mT]

Antimikrobiyal Aktiviteleri (MIC values/μg mL^{-1}) : 128*(E.coli ATCC 25922, P.auriginosa ATCC 27853, S.aureus ATCC 25923, S.aureus ATCC 29213, S.mutans RSHM 676)*

[NiL$_1$A]

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C(72.99), H(4.26), N(4.94), Ni(10.35)
Bulunan (%) :C(71.92), H(4.18), N(5.00), Ni(10.27)

IR (KBr, cm^{-1}) :1612(CH=N) ; 1456-1533(C=C); 1270(C-O) ; 439(M-O) ; 539 (M-N)

UV-Vis (λ_{max} , nm) : 260, 321, 407,475

Antimikrobiyal Aktiviteleri (MIC values/µg mL^{-1}) :64*(E.coli ATCC 25922, P.auriginosa ATCC 27853, S.mutans RSHM 676),256 (S.aureus ATCC 25923, S.aureus ATCC 29213)*

[ZnL1A]

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C(71.15), H(4.21), N(4.88), Zn(11.40)
Bulunan (%) : C(71.10), H(4.18), N(4.91), Zn(11.32)

IR (KBr, cm^{-1}) :1615(CH=N) ; 1460-1574(C=C); 1275(C-O) ; 417(M-O) ; 525 (M-N)

UV-Vis (λ_{max} , nm) : 260,413

Antimikrobiyal Aktiviteleri (MIC values/µg mL^{-1}) :128*(E.coli ATCC 25922); 64(P.auriginosa ATCC 27853, S.aureus ATCC 25923, S.aureus ATCC 29213); 32 (S.mutans RSHM 676)*

[PbL1A]

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C(57.05), H(3.38), N(3.91), Pb(28.95)
Bulunan (%) : C(57.00), H(3.35), N(3.95), Pb(28.90)

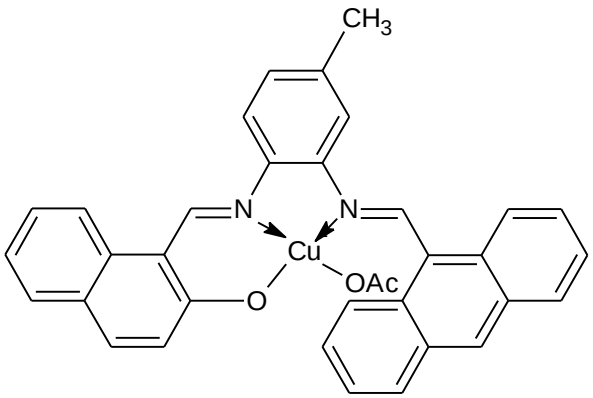
IR (KBr, cm^{-1}) :1617(CH=N) ; 1453-1537(C=C); 1279(C-O) ; 434(M-O) ; 540 (M-N)

UV-Vis (λ_{max} , nm) : 262, 417

Antimikrobiyal Aktiviteleri (MIC values/µg mL^{-1}) :32*(E.coli ATCC 25922, P.auriginosa ATCC 27853), 128(S.aureus ATCC 25923, S.aureus ATCC 29213), 64 (S.mutans RSHM 676)*

3.2.2.2. [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden),N'-(9-antrasenaldehitden)(4-metil-o-fenilendiamin]'in Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Pb(II)kompleksi [CuL_2A, NiL_2A, ZnL_2A, PbL_2A]

0.464 g (1 mmol) (HL2A) ligandı 100 ml'lik balonda 30 ml metil alkolde çözüldü. Üzerine 1 mmol metal tuzunun [0.199 gr $Cu(AcO)_2 \cdot H_2O$; 0.195 gr $Ni(AcO)_2 \cdot H_2O$; 0.201 gr $Zn(AcO)_2 \cdot H_2O$; 0.343 gr $Zn(AcO)_2 \cdot H_2O$] 20 ml etanoldeki çözeltileri ayrı ayrı ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Oluşan çökelek süzüldü, dietileter ile birkaç defa yıkandı ve 65 ºC vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen metal komplekslerinin erime noktası 300 ^oC'nin üzerindedir.



M = Cu(II), Ni(II), Zn(II),Pb(II)

Şekil 3.6. [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden),N'-(9-antrasenaldehitden)(4-metil-o-fenilendiamin]' in Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Pb(II) komplekslerinin sentezi [CuL_2A, NiL_2A, ZnL_2A, PbL_2A]

[CuL_2A]

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C(71.72), H(4.47), N(4.78), Cu(10.84)
Bulunan (%) : C(71.65), H(4.42), N(4.68), Cu(10.78)

IR (KBr, cm^{-1}) :1610(CH=N) ; 1476-1535(C=C); 1288(C-O) ; 429(M-O) ; 546 (M-N)

UV-Vis (λ_{max} , nm) : 256,335

Manyetik Süsseptibilite (BM): μeff : 1.85

ESR Parametreleri :2.2272 g_{zz} , 2.0718 g_{xx}, 2.0185 g_{yy}, 2.1058 g_{iso}, 14.16A_{zz} [mT], 4.59 A_{xx} [mT], 3.76 A_{yy} [mT], 7.50 a_{iso} [mT]

Antimikrobiyal Aktiviteleri (MIC values/μg mL^{-1}): 128*(E.coli ATCC 25922, P.auriginosa ATCC 27853, S.aureus ATCC 25923, S.aureus ATCC 29213), 64 (S.mutans RSHM 676)*

[NiL_2A]

Elementel Analiz:

Hesaplanan (%) : C(72.32), H(4.51), N(4.82), Ni(10.10)
Bulunan (%) : C(72.30), H(4.45), N(4.72), Ni(10.05)

IR (KBr, cm^{-1}):1605(CH=N) ; 1456-1531(C=C); 1298(C-O) ; 440(M-O) ; 543 (M-N)

UV-Vis (λ_{max} , nm): 260, 332, 408, 475

Antimikrobiyal Aktiviteleri (MIC values/µg mL^{-1}): 128*(E.coli ATCC 25922, P.auriginosa ATCC 27853, S.mutans RSHM 676), 256 (S.aureus ATCC 25923, S.aureus ATCC 29213)*

[ZnL_2A]

Elementel Analiz:

Hesaplanan (%) : C(71.49), H(4.46), N(4.76), Zn(11.12)
Bulunan (%) : C(71.45), H(4.40), N(4.80), Zn(11.07)

IR (KBr, cm^{-1}):1600(CH=N) ; 1488-1539(C=C); 1295(C-O) ; 438(M-O) ; 530 (M-N)

UV-Vis (λ_{max} , nm): 258, 413

Antimikrobiyal Aktiviteleri (MIC values/µg mL^{-1}): 64*(E.coli ATCC 25922, P.auriginosa ATCC 27853, S.aureus ATCC 25923, S.aureus ATCC 29213), 32 (S.mutans RSHM 676)*

[PbL_2A]

Elementel Analiz:

Hesaplanan (%) : C(57.60), H(3.59), N(3.84), Pb(28.39)
Bulunan (%) : C(57.60), H(3.55), N(3.90), Pb(28.35)

IR (KBr, cm^{-1}): 1607(CH=N) ; 1461-1539(C=C); 1290(C-O) ; 435(M-O) ; 535 (M-N)

UV-Vis (λ_{max} , nm): 418

Antimikrobiyal Aktiviteleri (MIC values/µg mL^{-1}): 128*(E.coli ATCC 25922, P.auriginosa ATCC 27853, S.aureus ATCC 25923, S.aureus ATCC 29213), 64 (S.mutans RSHM 676)*

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARIŞMA

4.1. Elementel Analiz ve Fiziksel Bulguların Değerlendirilmesi

Bu çalışmada 2 yeni asimetrik Schiff bazı ve 8 metal kompleksi olmak üzere 10 sentez gerçekleştirilmiştir.

Aldehit türevi olarak 2-hidroksi-1-naftaldehit ve 9-antrasenaldehit; diamin türevi olarak 1,2-fenilendiamin,4-metil-o-fenilendiamin bileşikleri kullanılarak tek taraflı kondenzasyon reaksiyonu ile Schiff bazı ligandları HL1 ve HL2 sentezlenmiştir. Sentezlenen bu Schiff baz ligandlarından çıkılarak 2 yeni asimetrik Schiff bazı ligandı HL1A ve HL2A sentezlenmiştir. Bu asimetrik Schiff bazı ligandlarının Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) metal tuzları ile metal kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen 10 bileşiğin erime noktaları, renkleri ve verim değerleri çeşitlilik göstermektedir ve (Çizelge 4.1)'de verilmiştir. Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere verimlerin dağılım aralığı % 65-88'dir. Schiff bazlarının erime noktası aralığı 169-199°C arasında iken komplekslerinki oldukça yüksek çıkmıştır. Komplekslerin erime noktası aralığı 300°C'nin üzerinde çıkmıştır.

Elde edilen Schiff bazlarının renklerine bakıldığında sarı, turuncu ve kahve tonları ağırlıktadır.

Çizelge 4.1. Sentezlenen Schiff bazlarının ve bunların komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	e.n../^{o}C	Renk	Verim/ %	Hesaplanan (Bulunan)/ %				$\mu_{eff.}$ /B.M.
				C	H	N	M	
HL1 $C_{17}H_{14}N_2O$	169	Koyu sarı	88	77.84 (77.78)	5.38 (5.40)	10.68 (10.57)	-	-
HL1A $C_{32}H_{22}N_2O$	199	turuncu	78	85.31 (85.27)	4.92 (4.90)	6.22 (6.24)		-
ZnL_1A $C_{34}H_{24}N_2O_3Zn$	>300	turuncu	68	71.15 (71.10)	4.21 (4.18)	4.88 (4.91)	11.40 (11.32)	Dia.
NiL_1A $C_{34}H_{24}N_2O_3Ni$	>300	Açık kahverengi	70	71.99 (71.92)	4.26 (4.18)	4.94 (5.00)	10.35 (10.27)	Dia
CuL_1A $C_{34}H_{24}N_2O_3Cu$	>300	Koyu kahverengi	70	71.38 (71.33)	4.23 (4.26)	4.90 (4.85)	11.11 (11.08)	1.93
PbL_1A $C_{34}H_{24}N_2O_3Pb$	>300	turuncu	65	57.05 (57.00)	3.38 (3.35)	3.91 (3.95)	28.95 (28.90)	Dia
HL2 $C_{18}H_{16}N_2O$	175	turuncu	82	78.24 (78.17)	5.84 (5.87)	10.14 (10.08)	-	-
HL2A $C_{33}H_{24}N_2O$	198	Sarı	85	85.32 (85.36)	5.21 (5.20)	6.03 (5.97)	-	-
ZnL_2A $C_{35}H_{26}N_2O_3Zn$	>300	Koyu sarı	75	71.49 (71.45)	4.46 (4.40)	4.76 (4.80)	11.12 (11.07)	Dia.
NiL_2A $C_{35}H_{26}N_2O_3Ni$	>300	Koyu kahverengi	78	72.32 (72.30)	4.51 (4.45)	4.82 (4.72)	10.10 (10.05)	Dia.
CuL_2A $C_{35}H_{26}N_2O_3Cu$	>300	Koyu kahverengi	80	71.72 (71.65)	4.47 (4.42)	4.78 (4.68)	10.84 (10.78)	1.85
PbL_2A $C_{35}H_{26}N_2O_3Pb$	>300	Koyu sarı	73	57.60 (57.50)	3.59 (3.55)	3.84 (3.90)	28.39 (28.35)	Dia

Sentezlenen Schiff bazı ligandlarının C, H ve N miktarlarının hesaplanan ve bulunan değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bileşiklerde bulunan C miktarlarının dağılım aralığı %57.00- %85.36, H' in %3.35- %5.87, N'un ise % 3.90-%10.57 arasında gözlemlenmiştir.

4.2.FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen 12 bileşiğin IR spektrumu değerlendirilerek toplu halde çizelge 4.2'de verilmiştir.

Mono kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenen HL1 ve HL2 ligandlarında NH_2 grubunun gerilme titreşimi; 3376, 3468 cm^{-1}ve 3321, 3392 cm^{-1} keskin pik halinde gözlenmiştir. HL1 ve HL2 nolu ligandlara aldehit türevleri eklenerek HL1A ve HL2A nolu ligandlar sentezlenmiştir. Bu ligandlarda NH_2'ye ait pikler kaybolmuş (Kianfar ve ark., 2010), yeni C=N bağıa ait 2 keskin pik 1621-1613 cm^{-1}aralığında gözlenmiştir. Bu bantlar, komplekslere göre biraz daha düşük frekanslara kaymıştır ve frekanslardaki bu değişim imin azot atomunun metal iyonları ile koordine olduğunu göstermektedir

(Prakash ve ark., 2010; Boghaei ve ark., 2005). Sentezlenen metal kompleksleriyle Schiff bazlarının IR spektrumları karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.2). 1306-1286 cm^{-1} aralığındaki HL1A ve HL2A ligandlar için gözlemlenen orta şiddetteki pikler fenolik gruplara ait olduğu düşünülmektedir. Bu pikler ligandlara göre daha düşük frekanslardaki komplekslerde görülmektedir, bu da C-O molekülünde oksijen atomunun koordinasyona katıldığını göstermektedir (Gölcü ve ark., 2005). 2752-3569 cm^{-1} aralığındaki güçlü HL1A ve HL2A geniş bantları fenolimin formlarda fenolik -OH gruplarından dolayı molekül içi hidrojen bağının varlığını göstermektedir (O-H….N) (Güngör ve ark., 2010). Sentezlenen tüm kompleksler M-O 417-439 cm^{-1} bölgede orta şiddette pik göstermiştir. FT-IR spektrumunda M-N yoğunluk pikleri 525-546 cm^{-1} kaymıştır, bu da oksijen ve azotun metal iyonu ile bağ yaptığının bir kanıtıdır (Demir ve ark., 2008).

Çizelge 4.2. Ligandların ve Ni (II), Cu (II), Zn(II), Pb (II) metal komplekslerinin karakteristik IR bantları (cm^{-1})

Bileşik	**V (O-H)**	**ν (NH_2)**	**ν (CH=N)**	**N (C=C)**	**ν (C-O)**	**ν (M-O)**	**ν (M-N)**
HL1	-	3376, 3468	1611	1492-1557	1252	-	-
HL1A	3562,2755	-	1621	1480-1536	1286	-	-
ZnL_1A	-	-	1615	1460-1574	1275	417	525
NiL_1A	-	-	1612	1456-1533	1270	439	539
CuL_1A	-	-	1609	1465-1543	1280	425	546
PbL_1A	-	-	1617	1453-1537	1279	434	540
HL2	-	3321, 3392	1601	1492-1538	1310	-	-
HL2A	3569,2752	-	1613	1486-1542	1306	-	-
ZnL_2A	-	-	1600	1488-1539	1295	438	530
NiL_2A	-	-	1605	1456-1531	1298	440	543
CuL_2A	-	-	1610	1476-1535	1288	429	546
PbL_2A	-	-	1607	1461-1539	1290	435	535

4.3. UV-vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Ligandlar ve komplekslerinin UV spektrumları, CH_3CN/CH_2Cl_2 ölçülmüştür ve spektrumlar çizelge 4.3'de gösterilmiştir. Ligandlar ve kompleksleri benzer UV spektrumu sergilerler (Şekil 7.3 ve 7.4). HL1A ve HL2A ligandlarının UV spektrumu, üç ön pik, 256 ve 268 nm 'de fenil halkasının π-π* geçişini temsil eder ve bir pik 319 ve 340 nm'de azometin grubunu temsil eder (Khalaji ve ark., 2011; Knoblauch ve ark., 1999). >400 nm'de üçüncü bant n→π* geçişleri C=O grubununun varlığını göstermektedir (Bilge ve ark., 2009). Komplekslerin spektrumları ise, azometin

kromofor gruplarının bantları düşük frekanslara kaymıştır ya da kaybolmuştur, bu da imin azot atomunun metal iyonu ile koordinasyon içinde olduğunu gösterir (Gölcü ve ark., 2005; Nair ve ark., 2008).

Çizelge 4.3. Ligandların ve metal komplekslerinin UV-Vis spektrumları

Bileşik	π-π* (Fenil) nm	n-π* (Azometin) nm
HL1A	268	319
ZnL_1A	260	-
NiL_1A	260	321
PbL_1A	262	-
HL2A	258	340
ZnL_2A	258	-
NiL_2A	260	332
CuL_2A	256	335
PbL_2A	-	-

4.4. Manyetik Özelliklerin Değerlendirilmesi

Metal komplekslerin manyetik ölçümleri Sherwood Scientific MX Gouy manyetik terazisi ile ölçülmüştür. Bu ölçümler Gouy yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında (25°C) $Hg[Co(SCN)_4]$ ile kalibre edilmiş Pascal sabitlerinden hesaplanmıştır (Earnshaw, 1968)

Komplekslerin manyetik momenti (μeff) değerleri çizelge 4.1' de verilmiştir. Cu(II) kompleksinin manyetik momenti 1,85-1,93 BM olarak gözlenmiştir (Gölcü ve ark., 2005). Ni(II), Zn(II) ve Pb(II) kompleksleri için manyetik momenti değeleri gözlemlenmemiştir. Bu da bu yapıların diyamanyetik olduğunu göstermektedir (İlhan ve ark., 2007; Aslantaş ve ark., 2009).

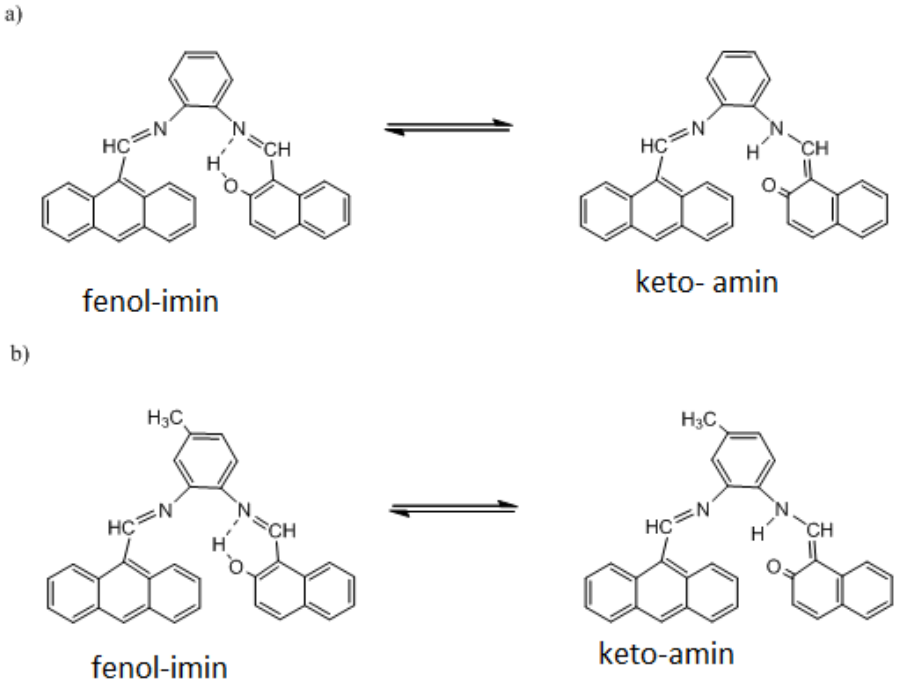
4.5. ^{1}H-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Bileşik HL1'in ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlar için iki multiplet (5H), iki triplet (2H) ve üç duplet, imin proton için bir singlet (1H) ve bileşik HL1'in hidroksil protonu için bir singlet (1H) görülmüştür.

Ligandların tautomer yapıları ^{1}H-NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir. $CDCl_3$'de HL1 ve HL2 bileşikleri için ^{1}H-NMR verileri (Şekil 7.5) sadece fenolimin

tautomer varlığını gösterirken HL1A ve HL2A bileşiği için hem keto-amin hem de fenol-imin formları gözlemlenmiştir.

HL1 ve HL2 bileşikleri için 9.42 ve 15.32 ppm'de singlet olarak görülen iki pik bu bileşiklerdeki tautomerik dengenin $CDCl_3$'deki fenol-imin formunu desteklemektedir (Yıldız ve ark.,1998; Popovic ve ark., 2004; Nazır ve ark., 2000). HL1A ve HL2A bileşiklerinde ise ^{1}H-NMR spektrumunda hem fenol-imin hem de keto-amin yapılarının olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.1). HL2A bileşiği için HC-NH ve HC-NH protonlarına ait pikler sırasıyla 9.80 ve 15.43 ppm'de ve HL1A bileşiği için ise 9.82 ve 15.39 ppm'de gözlemlenmiştir (Şekil 7.6). HL1A ve HL2A spektrasından ilgili keto-amin/fenol-imin tautomerleri oranları sırasıyla 82/18 ve 70/30 olarak bulunmuştur. (Sawyer ve ark., 1984; Bilge ve ark., 2009).



Şekil 4.1. HL1A(a) ve HL2A(b).ligandlarının tautomerik dengeleri

4.6. Antibakteriyel Aktivite Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Genel olarak çalışmaya alınan maddelerin Gram pozitif ve Gram negatif bakterilere benzer MİC değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. HL1A maddesinin Ni, Pb, Zn ve ZnL_2A türevleri *Pseudomonasaeruginosa ATCC 27853* suşu için ampicillinden daha düşük MİC değerlerine sahip oldukları görülmüştür.

Çalışmada maddelerin Gram pozitif bakterilere (*Staphylococcus aureus, Streptococcus mutans, Enterococcus faecalis)* karşı antibakteriyel etkinlikleri incelendiğinde MİC değerlerinin 32-256 µg/ml arasında yer aldığı gözlenmiştir. Çalışmaya alınan HL1A ve HL2A maddelerinin Gram pozitif bakteriler için antibakteriyel etkilerinin aynı olduğu belirlenmiştir. Gram pozitif bakteriler içinde en düşük MİC değeri (32 µg/ml) ZnL_1A ve ZnL_2A türevlerinde gözlenmiştir.

Streptococcus mutans ve Staphylococcus aureus suşlarına ZnL_1A ve ZnL_2A türevlerinin aynı MİC oranlarında etki ettikleri belirlenmiştir. ZnL_2A türevi ayrıca *Enterococcus faecalis* için diğer maddeler arasında en düşük MİC (32 µg/ml) değerine sahiptir dolayısıyla bu bakteri için, diğer maddelerden ve türevlerinden daha etkin olduğu görülmektedir. Gerek PbL_1A ve gerek ise PbL_1A ve NiL_2A türevlerinin *Streptococcus mutans ve Enterococcus faecalis* için elde ettiğimiz MİC değerleri (32-64 µg/ml)*Staphylococcus aureus* suşları için *elde ettiğimiz* MİC değerlerinden(128-256µg/ml) düşüktür.

Bakır türevlerinde en düşük MİC değerini (64 µg/ml) CuL_2A türevi ile *Streptococcus mutans* suşundagözlenmiştir. HL1A ve HL2A maddeleri, Gram negatif bakterilerden *Escherichia coli* ve *Pseudomonasaeruginosa* için aynı MİC değerlerine (128 µg/ml) sahiptir. Bu değerler ampicillinin *Pseudomonasaeruginosa* için gösterdiği etki ile aynıdır.

Gram negatif bakteriler için en düşük MİC değeri HL1A maddesinin Pb türevinden elde edilmiştir. PbL_1A'nın *Escherichia coli* ve *Pseudomonasaeruginosa* için MİC değeri 32 µg/ml'dir. Bu bakteriler için HL2A maddesinde en etkili türev HL2A Zn'dir. ZnL_2A'nın *Escherichia coli* ve *Pseudomonasaeruginosa* için MİC değeri 64 µg/ml olarak bulunmuştur. Fakat ZnL_2A, PbL_1A kadar etkili görünmemektedir. ZnL_2A'nın, NiL_1A ile aynı MİC değerlerine (64 µg/ml) sahip olduğu belirlenmiştir.

Genel olarak maddelerin *Escherichia coli* ve *Pseudomonasaeruginosa* içinetkinliği incelendiğinde maddelerin gentamisin kadar etkili olmadığı MİC değerlerinin bu antibiyotiktençok yüksek olduğu tespit edilmiştir. Fakat maddelerin *Pseudomonasaeruginosa* için ampicillinden daha düşük veya aynı MİC değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Özellikle NiL_1A, PbL_1A, ZnL_1A ve ZnL_2A 'nun MİC değerlerinin ampicilinin MİC değerinden daha düşük olduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak çalışmaya alınan maddelerin Gram pozitif bakterilere ampicilin ve gentamicin kadar etkili olmadıkları belirlenmiştir. Ancak Gram negatif bakterilerden *Pseudomonasaeruginosa* için ampicillin kadar etkili oldukları hatta HL1A maddesinin

Ni, Pb, Zn ve ZnL_2A türevlerinin daha düşük MİC değerlerine sahip oldukları gözlenmiştir. Çalışma invitro bir çalışma olup deneysel hayvan çalışmalar ile desteklenmelidir. Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri (Çizelge4.4)'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Ligandların ve metal komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri MIC* values/µg mL^{-1}

	E.coli ATCC 25922	**P.auriginosa ATCC 27853**	**S.aureus ATCC 25923**	**S.aureus ATCC 29213**	**S.mutans RSHM 676**
Ampisillin	2	128	0.125	2	1
Gentamisin	1	0.25	0.25	1	4
HL1A	128	128	256	256	128
NiL_1A	64	64	256	256	64
PbL_1A	32	32	128	128	64
ZnL_1A	128	64	64	64	32
CuL_1A	128	128	128	128	128
HL2A	128	128	256	256	128
NiL_2A	128	128	256	256	128
PbL_2A	128	128	128	128	64
ZnL_2A	64	64	64	64	32
CuL_2A	128	128	128	128	64

4.7. Floresans Spektroskopisi Çalışmalarının Değerlendirilmesi

Metal ligand etkilesimi, UV-Vis spektrofotometrede alınan absorpsiyon spektrumları ve spektroflorimetrede alınan floresans spektrumlarımları ile incelendi. Absorpsiyon çalışmaları için diklormetan-asetonitril (1:1) de 1.10^{-3} M metal perklorat ve 1.10^{-4} M ligand çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltiler absorbans ölçümlerinde kullanıldı. Aynı şekilde floresans spektrumlarının alınmasında ise 5.10^{-4} M metal perklorat ve 5.10^{-5} M ligand çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltiler floresans ölçümlerde kullanıldı.

Eksitasyon dalga boyu 300 nm'dir. Bu çalışmalar çözeltileri 300 nm'de uyarılarak ve 350-570 nm aralığında floresans spektrumunu kaydederek yapılmıştır. Aynı çözücü sisteminde 300 nm'de eksite ederken floresans spektrumu 430 ve 510 nm'lik λ_{max} değerler ile (şekil 7.7 ve 7.8) görülebilir alanda iki ana bant sergilemiştir. HL1A ve HL'A'nın asetonitril/dikorometanda metal iyonlara bağlanma özellikleri (Zn^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}) araştırılmıştır. Cu^{2+} iyonunun HL1A ve HL2A çözeltisine eklenmesiyle 430 nm'deki HL1A ve HL2A'nun floresans yoğunluğu artar (Konar ve ark., 2011). Fakat Zn^{2+}, Pb^{2+}, ve Ni^{2+} gibi diğer metal iyonlarla benzer titrasyonlar

gerçekleştirildiğinde 510 nm'de sadece minimal artış veya minimal sönüm gözlemlenmiştir. 430 nm bandın emisyon yoğunluğunda naftalin-Schiff bazı emisyonuna yüklenen artışın nedeni büyük olasılıkla aksi halde eksite halin ışınımlı olmayan bozunmasına neden olabilecek Cu^{2+} bağlanması ile hızlı -C=N bağı izomerizasyonunun engellenmesidir (Ray ve ark., 2008; Wu ve ark., 2007). Bu Cu^{2+} sönüm etkisinin aynı zamanda 430 nm'de naftalin floresans artışını önemli derecede azalttığına inanıyoruz. Diğer bir deyişle -C=N izomerizasyonun engellenmesiyle sağlanan artış Cu^{2+}'nin aynı zamanda naftalen emisyonundaki sönüm etkisiyle ortadan kaldırılır. $Cu^{2+'}$nın paramanyetik niteliğinden dolayı NMR ile Cu^{2+} ve HL1A ve HL2A arasındaki bağlanma durumunu inceleyemedik (Narinder ve ark., 2010).

4.8. Toz X-Ray Kırınımının Değerlendirimesi

Ligandların ve metal komplekslerinin X-ışını kırınım şekilleri $2\theta = 0–100^{o}$ aralığında kaydedilmiş ve ligandlar ve metal kompleksleri şekil 7.9 ve 7.10'da gösterilmiştir. HL1A ve HL2A ligandlarında keskin pikler görülmektedir. Bu da ligandların kristal yapıda olduğunu göstermektedir. HL1A'nın Cu(II) kompleksinde keskin pikler görülmemektedir bu yapının amorf yapıda olduğunu göstermektedir HL1A'nın Zn(II), Ni(II) ve Pb(II) komplekslerinde keskin pikler görülür. Bu da Zn(II), Ni(II) ve Pb(II) komplekslerinin kristal yapıda olduğunu göstermektedir (Nair, 2008). HL2A'nın Pb(II) kompleksinde keskin pikler görülmemiştir bu da Pb(II) kompleksinin amorf yapıda olduğunu göstermektedir fakat HL2A'nın Zn(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde görülen keskin pikler; Zn(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin kristal olduğunu göstermektedir. Kompleksler tek kristal halinde elde edilemediği için yapıları belirlenememiştir. Her bir kompleksin karakterizasyon için kullanılabilir spesifik d değeri vardır (Khalaji ve ark., 2011; Joseyphus ve ark., 2006; Joseyphus ve ark., 2008).

4.9. Cu(II) Komplekslerinin Elektron Spin Rezonans Spektrasının Değerlendirilmesi

Cu (II) komplekslerinin ESR spektra ölçümü 1 mW mikrodalga tozunda ve 25°C'lik sıcaklıkta toz numunelerde gerçekleştirilmiştir. Paramanyetik komplekslerin g değerleri Mn^{2+} standart numune g değeri referans alınarak hesaplanmıştır. Paramanyetik geçiş metali iyonlarının ESR çalışmaları, paramanyetik merkezin manyetik özellikleri

hakkında yeterli bilgi vermektedir. $3d^9$ konfigürasyonu ile bakır (II) iyonunda etkili spin S = 1/2'dir ve bu spin açısal momentumu, m_s = ±1/2, ile ilişkilendirilir ve bu da manyetik alan yokluğunda çift dejenere spin durumuna neden olmaktadır. Manyetik alanda eşenerjilik bu haller arasında kaldırılır ve aralarındaki enerji farkı $E = h\nu = g\beta B$, ile verilir burada h Planck sabiti, νfrekans, g Lande yarılma faktörü (serbest elektron için 2.0023'e eşittir), β Bohr manyeton ve B manyetik alandır (Kripal ve ark., 2003; Gopal ve ark., 2001; Karabulut ve ark., 1999; Mary ve ark., 2001; Bozkurt ve ark., 2004; Karabulut ve ark., 2008). Aşırı ince yarılmanın nedeni bakır nükleer spin ile elektron spini etkileşimidir (^{63,65}Cu, I = 3/2). g değerleri bakır (II) iyonunun elektronik temel hali ile ilgili önemli bilgiler verir. Şekil 7.11 ve 7.12'de gösterilen 25°C'de kaydedilen bakır kompleks spektrumu geometride rombik distorsiyonu göstererek g_{zz}, g_{xx} ve g_{yy} 'ye eşit alçak, orta ve yüksek alanda üç set rezonansı açığa çıkartır. Çizelge 4.5.'de gösterilen kompleksler için belirlenmiş ESR parametrelerinden $g_{zz}>g_{xx}>g_{yy}$ olduğu görülmektedir. $R=(g_{xx}-g_{yy})/(g_{zz}-g_{xx})$ bütünden daha az olduğu zaman $d_{x^2-y^2}$halinde eşleşmemiş elektron hakimdir ve birden daha büyük R için bu $d_{3z^2-r^2}$halinde geçerlidir (Dudley ve ark., 1970). Cu^{2+} için gözlemlenen R değerleri sırasıyla CuL_1A, CuL_2A için 0.278 ve 0.343'tür) bu da birden daha küçüktür bu nedenle elektronun temel hali $d_{x^2-y^2}$'dir (Maur ve ark., 1999; Yerli ve ark., 2002; Chand ve ark., 1985; Chand ve ark., 1985; Sroubek ve ark., 1966; Bıyık ve ark., 2003). Ayrıca komplekslerin g_{zz} değerleri 2.3'ten düşüktür, bu da M-L bağlarının kovalent karakteri ile uyumludur (Kivelson ve ark., 1961). Geometrik parametre G bakır merkezler arasındaki değişim etkileşiminin bir ölçümü olarak eşitlik $G= (g_{//} - 2.0023)/(g_{\perp} - 2.0023)$'ü kullanarak her bir tür için hesaplanır bu eşitlikte $g_{//} = g_{zz}$ ve $g_{\perp} = (g_{xx}+g_{yy})/2$'dir. G>4, değişim etkileşimi göz ardı edilebilir ve 4'ten az ise katı komplekste önemli derecede değişim etkileşimi gösterir (Hathaway ve ark., 1970).

Çizelge 4.5.'teki g değerlerini kullanarak her bir kompleks için geometrik parametre G > 4 olarak hesaplanmıştır bundan dolayı değişim etkileşimi göz ardı edilebilir.

Çizelge 4.5. HL1A ve HL2A Cu(II) komplekslerinin ESR parametreleri

Complex Name	$\mathbf{g_{zz}}$	$\mathbf{g_{xx}}$	$\mathbf{g_{yy}}$	$\mathbf{g_{iso}}$	$\mathbf{A_{zz}}$ **[mT]**	$\mathbf{A_{xx}}$ **[mT]**	$\mathbf{A_{yy}}$ **[mT]**	$\mathbf{a_{iso}}$ **[mT]**
CuL1A	2.2232	2.0611	2.0160	2.1001	14.79	4.22	4.01	7.67
CuL2A	2.2272	2.0718	2.0185	2.1058	14.16	4.59	3.76	7.50

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada ilk olarak aldehit türevi olan 2-hidroksi-1-naftaldehit; 1,2-fenilendiamin ve 4-metil-o-fenilendiamin'in reaksiyonundan tek taraflı Schiff bazları sentezlendi. Elde edilen bu Schiff baz ligandları ile 9-antrasenaldehit'in reaksiyonundan 2 yeni asimetrik Schiff bazı ligandları ve bunların Cu^{+2}, Ni^{+2}, Pb^{+2} ve Zn^{+2} metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandlar ve komplekslerinin yapısal özellikleri elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR, ^{1}C-NMR, ESR, floresans spektroskopisi ve XRD dayalı olarak aydınlatılmıştır.

Sentezlenen ligand ve metal komplekslerini antimikrobiyal etkilerinden dolayı biyoloji ve mikrobiyoloji alanında kullanılabilir. Genel olarak çalışmaya alınan maddelerin Gram pozitif ve Gram negatif bakterilere benzer MİC değerlerine sahip oldukları gözlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen antibakteriyel veriler doğrultusunda bazı metal komplekslerinin antibakteriyel etkilerinin ligandlardan daha iyi olduğu görülmektedir. Bu çalışma invitro bir çalışma olup deneysel hayvan çalışmalar ile desteklenmelidir.

6.KAYNAKLAR

Arıcı, M., Nazır H., 2010, [N,N'-Bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato]nikel(II) kompleksinin sentezi ve DNA etkisinin incelenmesi, *Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü,* SDÜ Fen Dergisi (E-Dergi), Ankara, 5 (1), 67-74

Arslan, T., 2005, Schiff bazları ve Schiff bazlarının lantanit kompleksleri üzerinde deneysel ve teorik çalışmalar, Doktora Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Eskişehir.

Aslantaş, M., Kendi, E., Demir, N., Şabik, A. E., Tümer, M., Kertmen, M., 2009, *Spectrochim. Acta Part A,* 74, 617-624.

Bharti, S. K., Nath, G., Tilak, R., Singh, S. K., 2010, *Eur. J. Med. Chem.,* 45, 651-660.

Bilge, S., Kılıç, Z., Hayvali, Z., Hokelek, T., Safran, S., 2009, *J. Chem. Sci.,* 121, 989-1001.

Bıyık, R., Tapramaz, R., Karabulut, B., 2003, *Naturforsch,* 58a, 499-502.

Boghaei., D. M., Behzad, M., 2005, *Synth. React. Inorg., Met-Org, Nano-Met.Chem.,* 35, 261-267.

Boğa, G., 2006, Flor içeren salen tipi ligand ve metal kompleks sentezleri, katalizör olarak kullanımının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen *Bilimleri Enstitüsü,* Adana, 6-7.

Bozkurt, E., Kartal, İ., Karabulut, B., Yeşilel, O. Z., 2004, *Appl. Magn. Reson.,* 26, 275-282.

Chand, P., Umar, M., 1985,*Phys. Stat. Sol. B,* 127, 179-186.

Chand, P., Upreti, G. C., Uyar, M., Singh, R. J., 1985, *Phys. Stat. Sol. B,* 131, 357.

Dede, B., 2007, Çok dişli dioksimler ve bunların bazı komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Isparta.

Deligönül, N., 2006, Schiff bazı esaslı polimerik metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katalitik, antimikrobik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Kahramanmaraş, 15-16

Demir, İ., Bayrakçı, M., Mutlu, K., Pekacar, A. I., 2008, *Acta Chim. Slov.,* 55, 120-124.

Dudley, R. J., Hathaway, B. J., 1970, *J. Chem. Soc. Sec A,* 12, 2799-2803.

Earnshaw, A., 1968, Introduction to Magnetochemistry, *Academic Press,* London, 4.

Erdemir, S., 2007, Schiff bazı ve polimerlerinin geçiş metal komlekslerinin sentezi karakterizasyonu ve oksidasyon katalizörü olarak etkilerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *ÇukurovaÜniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Adana,

Gopal, N. O., Narasimbulu, K. V., Rao, J. L., 2001, *Physica B,* 307, 117-124.

Gölcü, A., Tümer, M., Demirelli, H., Wheatley, R. A., 2005, *Inorg. Chim., Acta,* 358, 1785-1797.

Güler, H., 2011, Yeni 4-siyanobenziloksibenzaldehit türevleri ile 4-aminoantipirin ve 4'aminobenzo-15-taç-5'in kondensasyon reaksiyonları ve sentezlenen taç eterlein alkali metal kompleksleri, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara ÜniversitesiFen Bilimleri Enstitüsü* Ankara.

Güngör, O., Gürkan, P., 2010, *Spectrochim. Acta Part A,* 77, 304-311.

Güngör, Ö., 2008, Yeni asimetrik diimin bileşiklerinin sentezi, metal kompleklerinin hazırlanması ve tautomerik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Ankara.

Hathaway, B.J., Billing, D.E., 1970, *Coord. Chem. Rev*, 5, 143-207.

İlhan, S., Temel, H., Yılmaz, İ., Şekerci, M., 2007, *Polyhedron,* 26, 2795-2802.

Joseyphus, R. S., Dhanaraj, C. J., Nair, M. S., 2006, *Transition Met. Chem.,* 31, 699-702.

Joseyphus, R. S., Nair, M. S., 2008, *Mycobiology,* 36, 93-98.

Karabulut, B., Tapramaz, R., Bulut, A., 1999, *Z. Naturforsch A*, 54, 256-260.

Karabulut, B., Tapramaz, R., Karadağ, A., 2008, *Appl. Magn. Reson.,* 35, 239-245.

Karaca, F., 2010, Yeni tip asimetrik Schiff bazları ve geçiş metal komlekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana

Karadeniz, Ş., 2008, Yeni bazı imin grubu içeren benzocrown eterlerin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Balıkesir, 41

Karakaplan, M, 2008, Yeni tip poligomer Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasonu, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Adana.

Kendircioğlu, A., 2008, Fenol esaslı Schiff bazı geçiş metal komplekslerinin stirenin oksidasyonunda kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Adana.

Khalaji, A. D., Rad, S.M., Grivani, 2011, *J. Therm. Anal. Calorim.,* 103, 747-751.

Kianfar, A. H., Keramat, L., Dostani, M., Shamsipur, M., Roushani, M., Nikpour, F., 2010, *Spectrochi. Acta Part A*, 77, 424-429.

Kivelson, D., Neiman, R.,1961, *J. Chem.Phys*,. 35, 149-155.

Knoblauch, S., Benedix, R., Ecke, M., Gelbrich, T., Sieler, J., Somoza, F.,1999, *Eur. J. Inorg. Chem.*,1393-1403.

Koçak, B., 2008, Sefalosporin grubu antibiyotiklerden lorakarbef'in bazı aldehit grupları ile verdiği Schiff bazlarının ve bunların geçiş metal (Cu(II), Zn(II), Fe(III), Pt(II) ve Ru(III)) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, elektroanalitik ve biyolojik özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Kahramanmaraş, 6-8.

Konar, S., Jana, A., Das, K., Ray, S., Chatterjee, S., Golen, J. A., Rheingold, A. L., Kar, S. A., 2011,*Polyhedron*, 30, 2801-2808.

Köse, A. S., Benzoilaseton-etilendiimin ve propilendiimin'nin Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Adana, 2011.

Kripal, R., Misra, S., 2003, *J. Phys. Chem. Solids*, 65, 939-948.

Kuo, K. L., Huang, C.C., Lin, Y.C., 2008, *Dalton Trans.*, 3889-3898.

Kurşunlu, A. N., 2008, Bazı klorlu Schiff bazlarının sentezi ve immobilizasyon uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya, 4, 17.

Latif, S. A. A., Hassib, H. B., Issa, Y. M., 2007, *Spectrochim. Part A*, 67, 950-957.

Lv, J., Liu, T., Cai, S., Wang, X., Liu Wang, Y., 2006, *J. Inorg. Biochem.*, 100, 1888-1896.

Mary, P.A.A., Dhanuskodi, S., 2001, *Spectrochimica Acta A*, 57, 2345-2353.

Maur, E.D., Dominiciano, S.M., 1999, *J. Phys. Chem. Solids*, 60, 1849-1854.

Meghdadi, S., Mereite, K., Langer, V., Amiri, A., Sadeghi Erami, R., Massoud, A.A., Amirnasr, M., 2012, *Inorg. Chim. Acta*, 385, 31-38.

Menati, S., Azadbakht, R., Kakanejadi, A., Bruno, G., Rudbari, H., 2010, In Proceedings,*14th Int. Electron. Conf. Synth. Org. Chem.,1-30 November 2010*, Sciforum Elecronic Conferences Series, a046 , 1-9.

Mohamed, G. G., Omar, M. M , İbrahim, A. A., 2010, *Spectrochim. Acta Part A*, 7, 678-685.

Nair, M. S., Joseyphus, R.S., 2008, *Spectrochim. Acta, Part A*, 70,749-753.

Narinder, S., Navneet, K., Bridgeen, McC., John, F.C., 2010, *Tetrahedron Lett.,* 51, 3385-3387.

Nartop, D., 2006, Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle hazırlanan aminlerden yeni Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin sentezi, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü,* Ankara.

Nazır, H., Yıldız, M., Yılmaz, H., Tahir, M.N., Ülkü, D., 2000, *J. Mol. Struct.,* 524, 241-250.

Özbülbül, A., 2006, Oligofenol esaslı yeni tip oligomer Schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Adana, 3-4

Popovic, Z., Roje, V., Pavlovic, G., Calogovic, D. M., Rajic, M., Leban, I., 2004, *Polyhedron,* 23, 1293-1302.

Prakash, A., Singh, B.K., Bhojak, N., Adhikari, D.,2010, *Spectrochim. Acta Part A,* 76, 356-362.

Ray, D., Bharadwaj, P. K., 2008, *Inorg. Chem.*, 47, 2252-2254.

Saghatforoush, L. A., Chalabian, F., Aminkhani, A., Karimnezhad, G., 2009, *Eur.J. Med. Chem.,* 44, 4490-4495.

Sawyer, D. T., Heineman, W.R., Beebe, J. M., 1984, Chemistry Experiment for Instrumental Methods, Wiley, New York.

Semiz, S., 2007, Yeni trimethoprim komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Edirne.

Shebl, M., Khalil, S.M.E., Ahmed. S.A., Medien, 2010, *J. Mol. Struc.*, 980, 39-50.

Sroubek, Z., Zdansky, K., 1966, *J. Chem. Phys.*, 44, 3378.

Tokay, F., 2009, [N, N'-bis(4-metoksisalisiden)-1,2-diaminometan] ligandı kullanılarak zeytinyağından bakır, demir, nikel, çinko metallerinin ekstraksiyonu ve faas ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Balıkesir.

Wu, J. S., Liu, W. M., Zhuang, X. Q., WangWang, P. F., Tao, S. L., Zhang, X. H., Wu, S. K., Lee, S. T., 2007, *Org. Lett.*, 9, 33-36.

Yardımcı, D., 2007, 4'-formillbenzo-15-taç-5 türevlerinin ve komplekslerinin sentezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Ankara, 24-35.

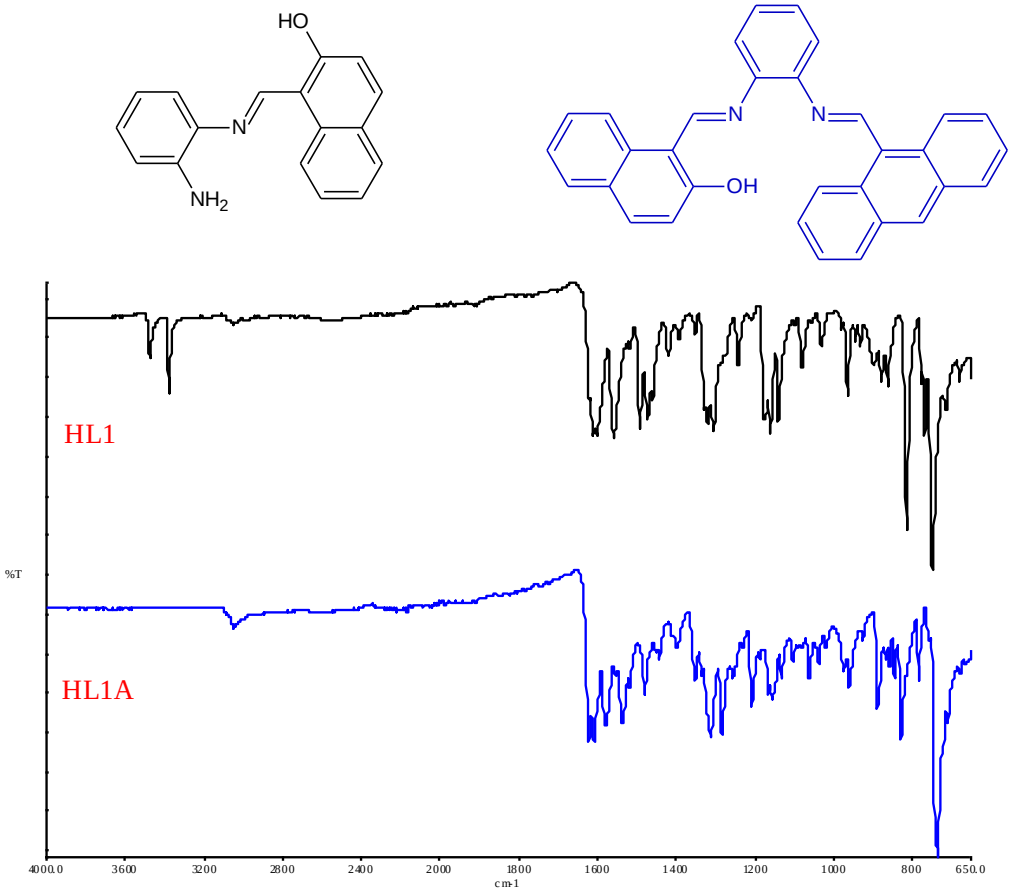
Yerli, Y., Karadağ, A., Köksal, F., 2002, *Appl. Magn. Reson.*, 23, 43-49.

Yıldız, M., Kılıç, Z., Hökelek, T., 1998, *J. Mol. Struct.,* 441, 1-10.

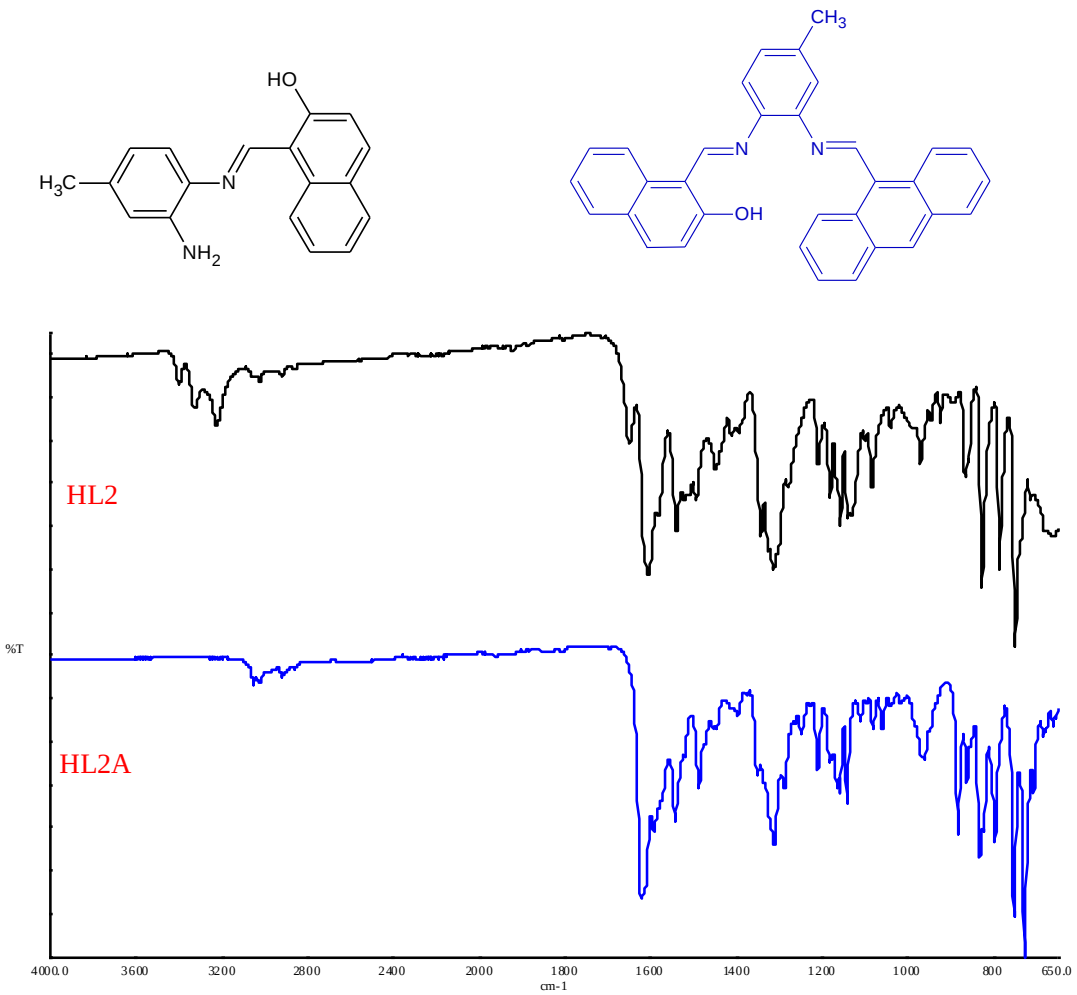
Yılmaz, Ö., 2007, Şiral özellikteki Schiff baz ligandları ve metal komplekslerinin sentezi, karektarizasyonu ve elektrokimyasal özelliklerinina, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Kahramanmaraş.

7.EKLER

EK-1 Ligandların Karakteristik FT-IR Spektrumları

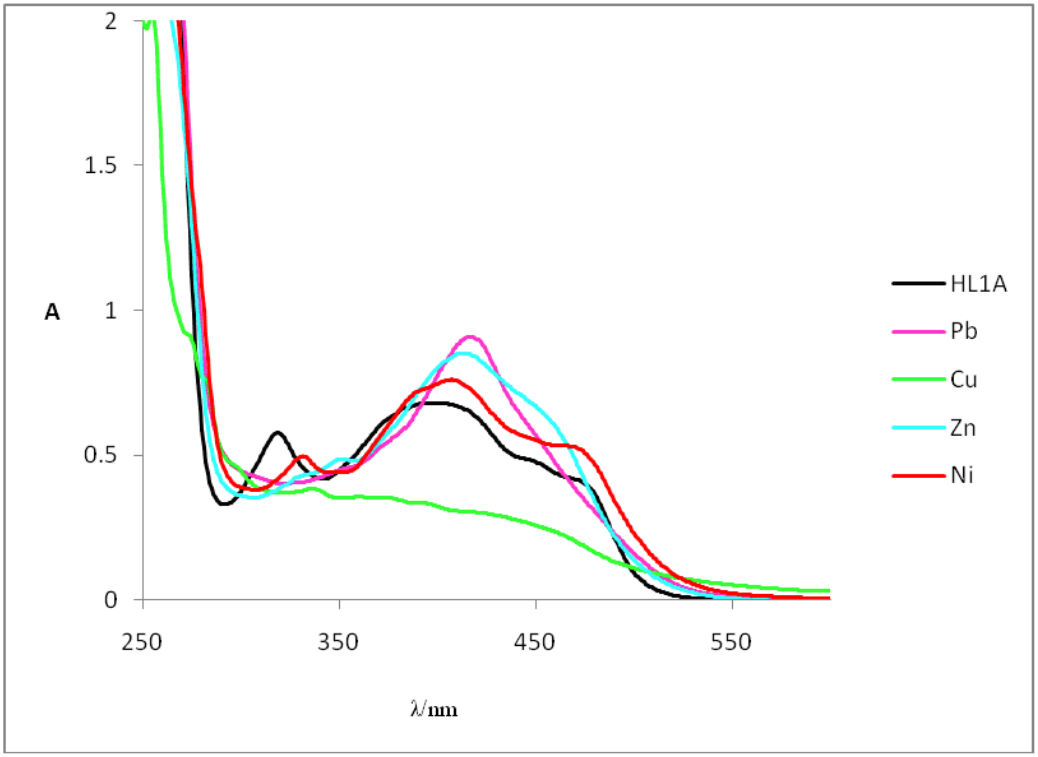


Şekil 7.1. HL1 ve HL1A'nın FT-IR spektrumu

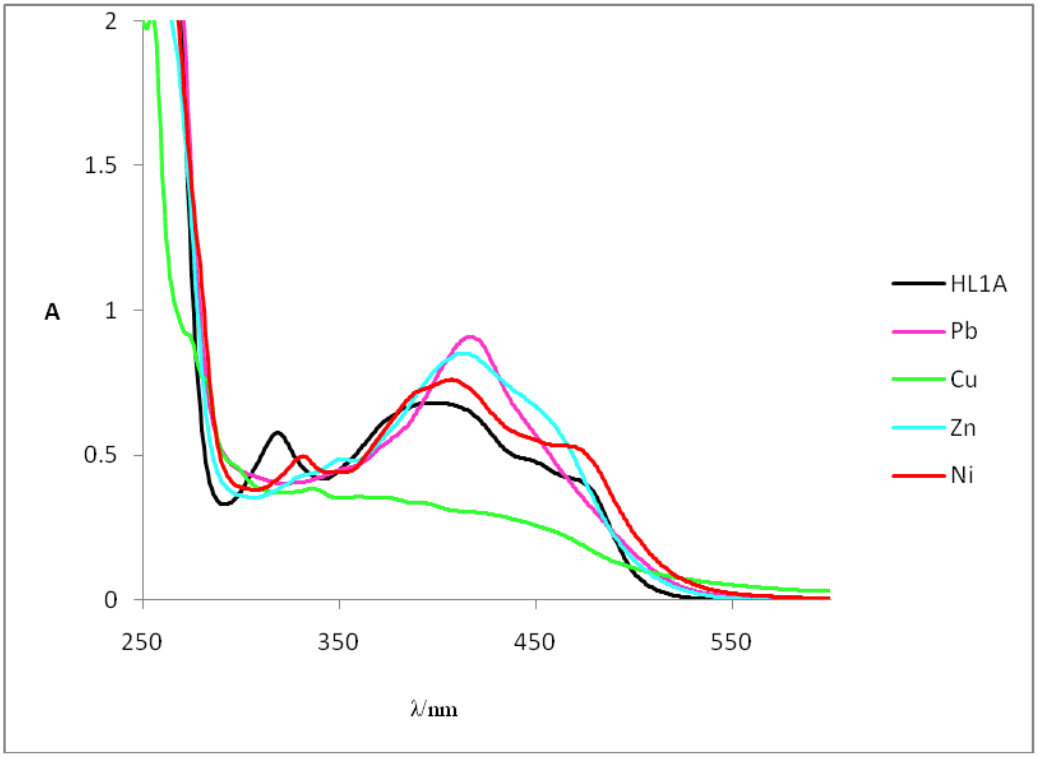


Şekil 7.2. HL2 ve HL2A'nın FT-IR spektrumu

EK-2 Ligandların ve metal komplekslerinin UV-Vis Spektrumu



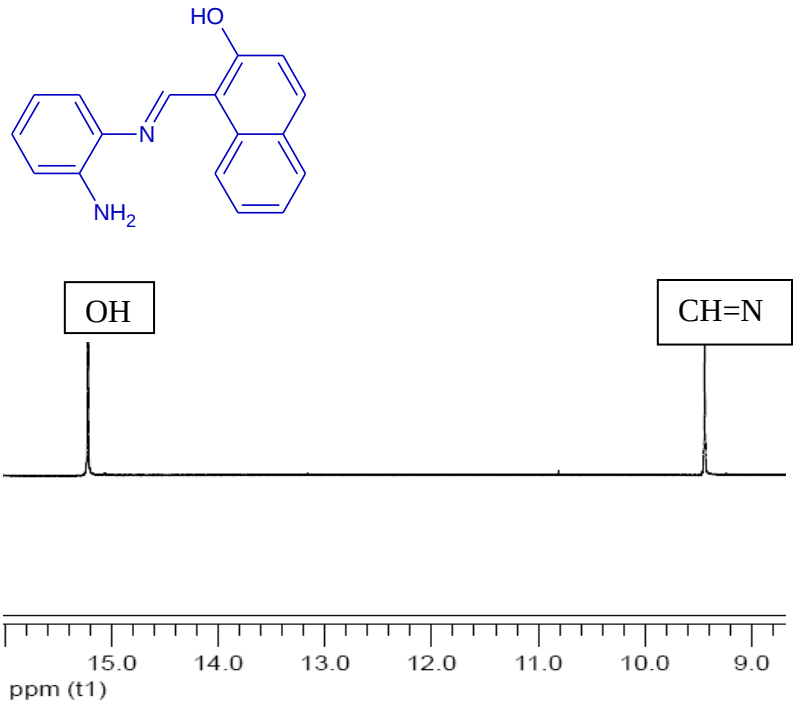
Şekil 7.3. HL1A ve metal komplekslerinin elektronik spektrumu(CH_3CN/CH_2Cl_2)



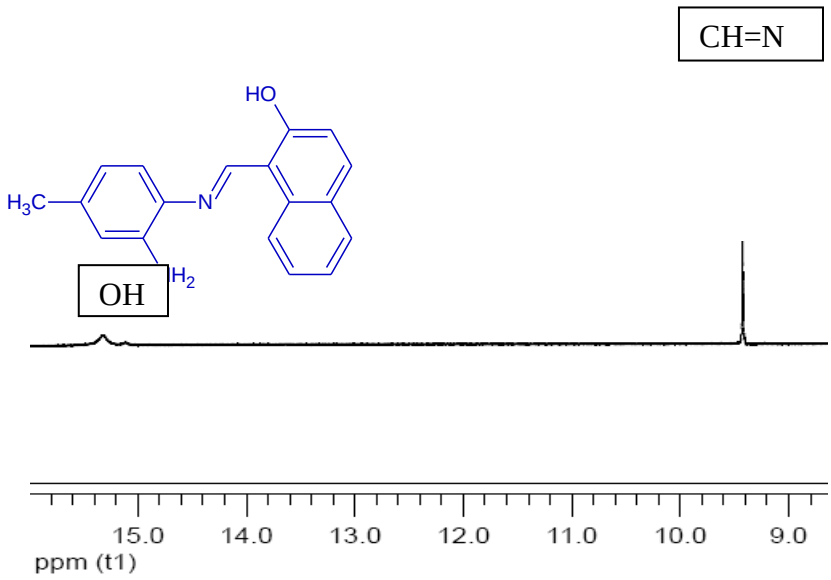
Şekil 7.4. HL2A ve metal komplekslerinin elektronik spektrumu(CH_3CN/CH_2Cl_2)

EK-3 Ligandların ^{1}H-NMR spektrumu

a)

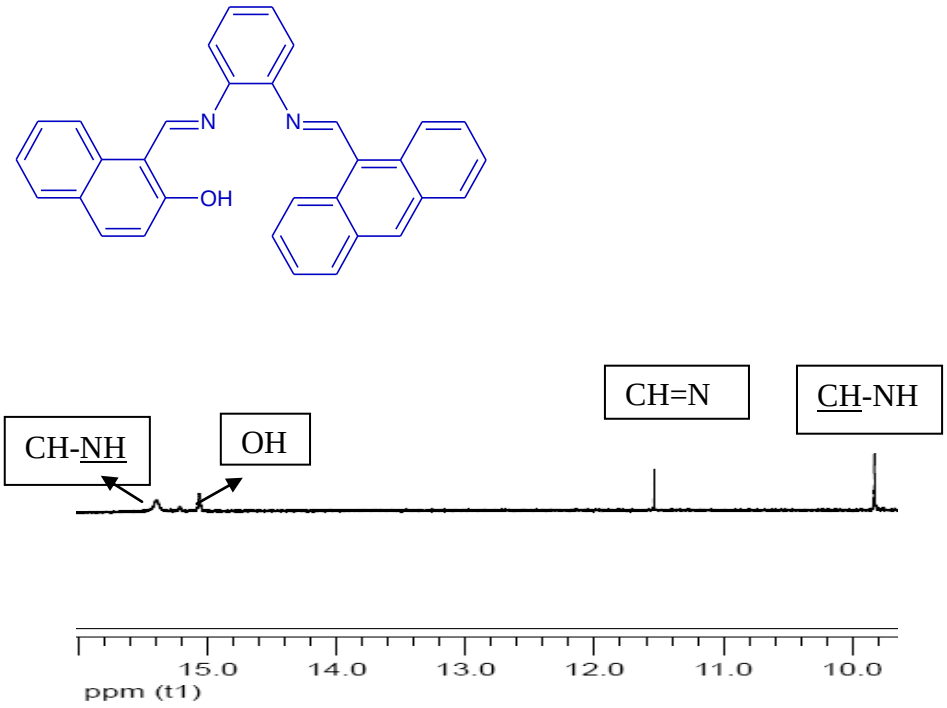


b)

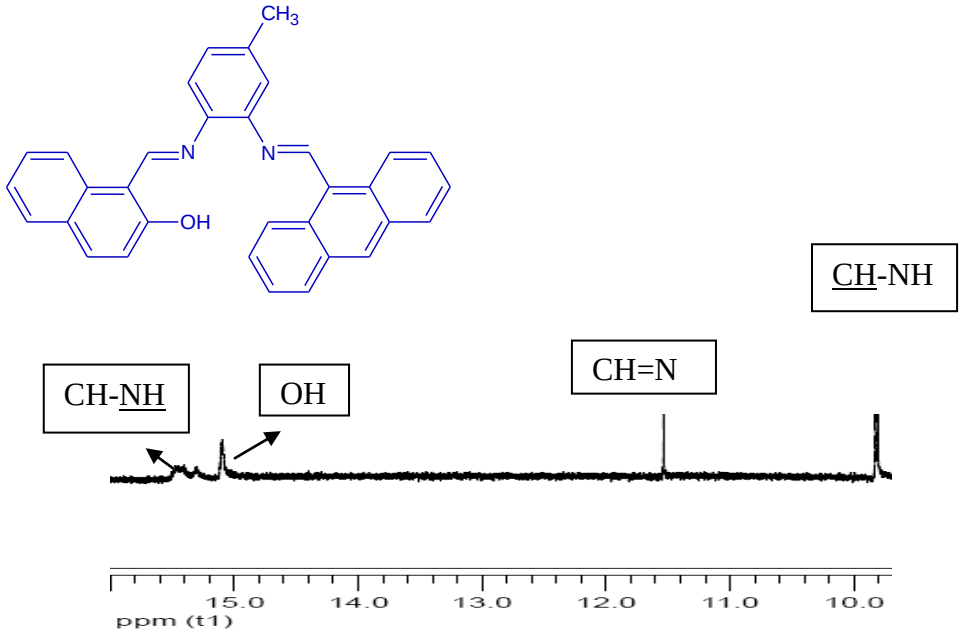


Şekil 7.5. HL1(a) ve HL2(b)'nin $CDCl_3$'de ^{1}H-NMR spektrumu

a)

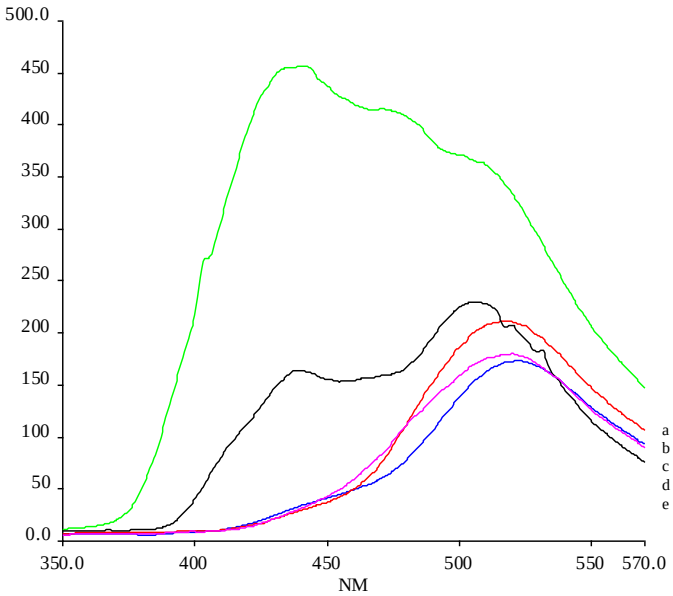


b)

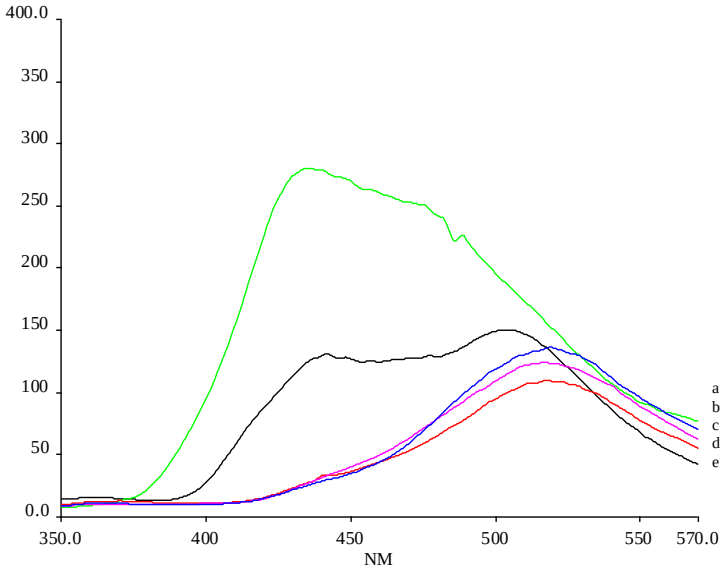


Şekil 7.6. HL1A(a) ve HL2A(b)'nin $CDCl_3$'de ^{1}H-NMR spektrumu

EK-4 Ligandların ve metal komplekslerinin Floresans Spektrumu

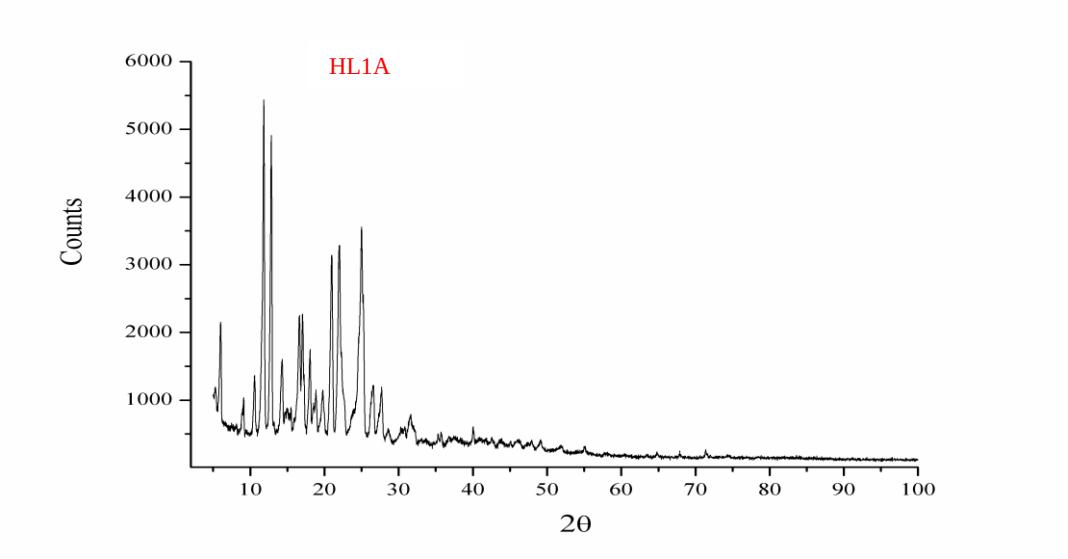


Şekil 7.7.HL1A ve HL1A'nın metal komplekslerininFloresans spektrumu(CH_3CN/CH_2Cl_2, λexc = 300 nm) a-)Cu b-)Zn c-)Ni d-)Pb e-)HL1A

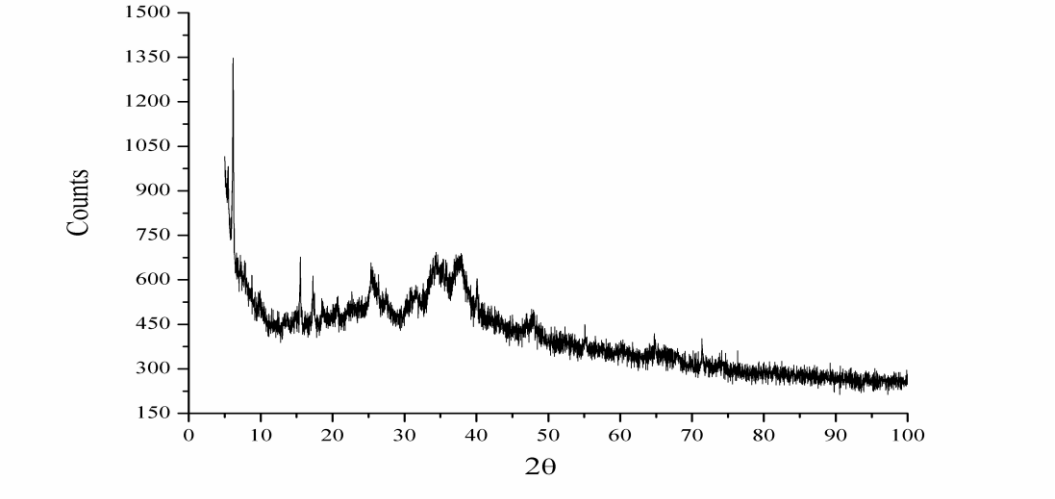


Şekil 7.8.HL2A ve HL2A'nın metal komplekslerinin Floresansspektrumu(CH_3CN/CH_2Cl_2, λexc = 300 nm) a-)Cu b-)Ni c-)Pb d-)Zn e-)HL2A

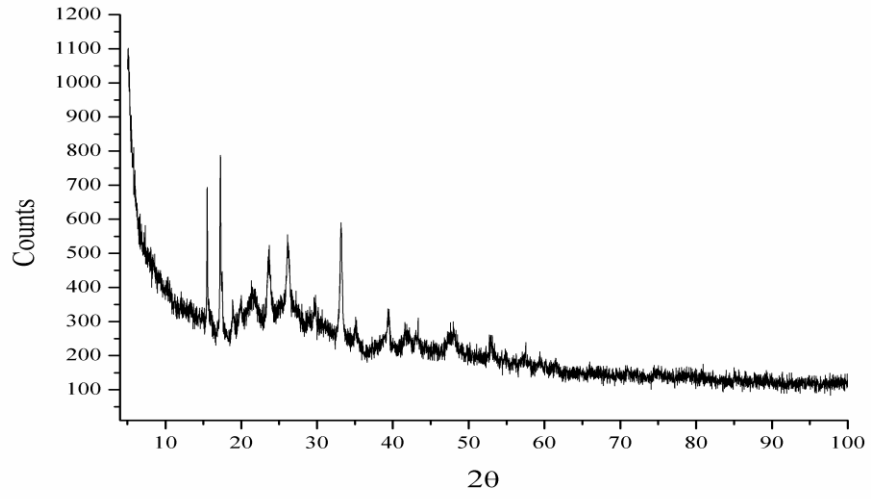
EK-5 Ligandların ve metal komplekslerinin Toz X-ray Kırınımı



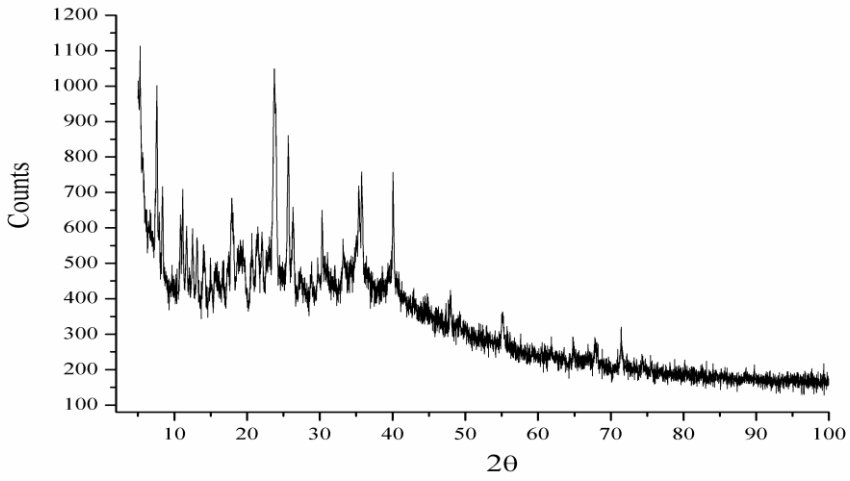
Şekil 7.9. HL_1A kompleksinin X-ray toz kırınım kalıpları(2θ=0-100^o)



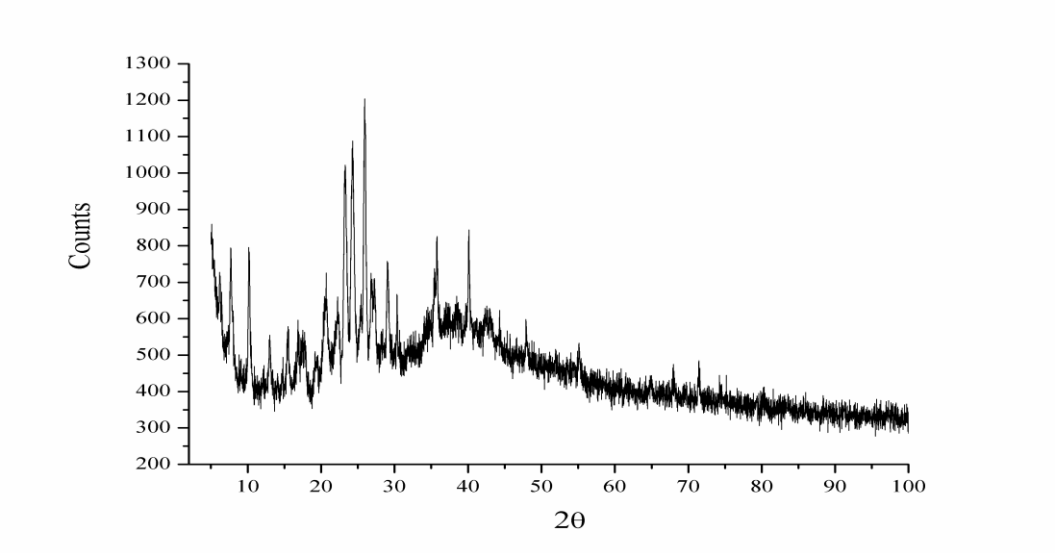
Şekil 7.10. CuL_1A kompleksinin X-ray toz kırınım kalıpları(2θ=0-100^o)



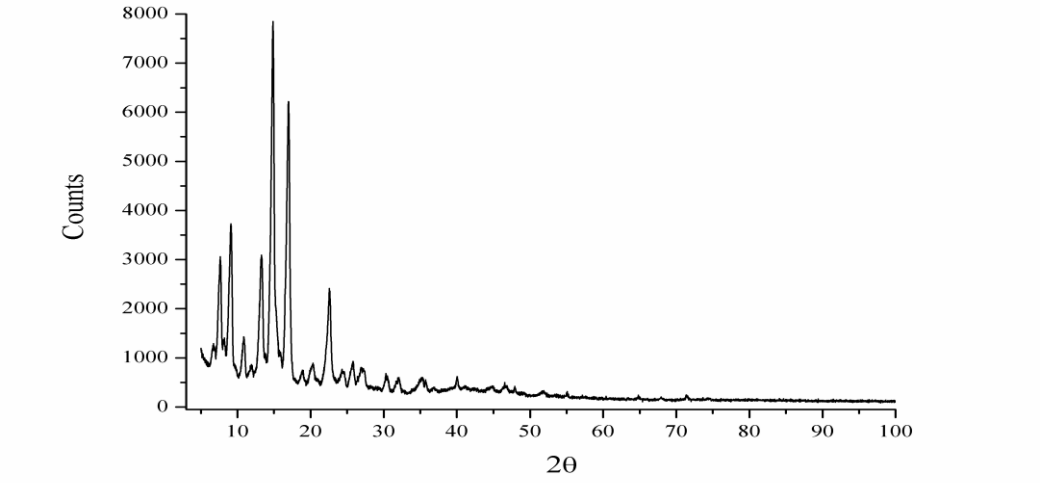
Şekil 7.11. PbL_1A kompleksinin X-ray toz kırınım kalıpları(2θ=0-100^o)



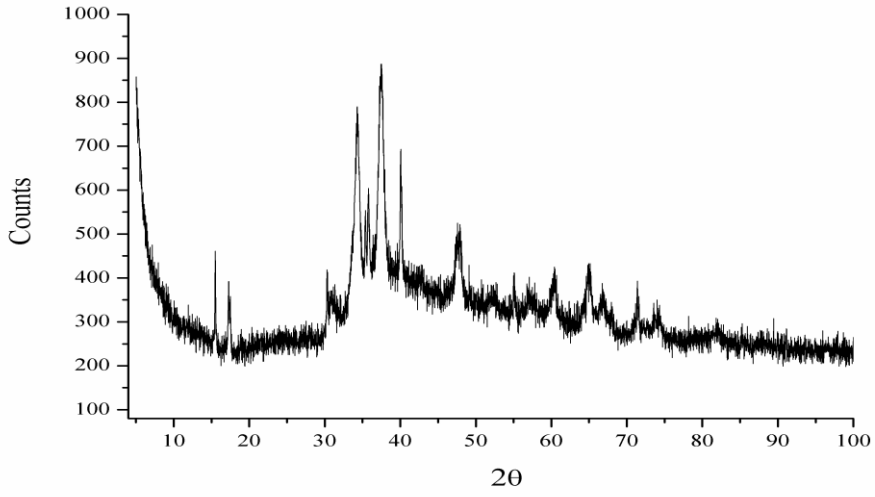
Şekil 7.12. ZnL_1A kompleksinin X-ray toz kırınım kalıpları(2θ=0-100^o)



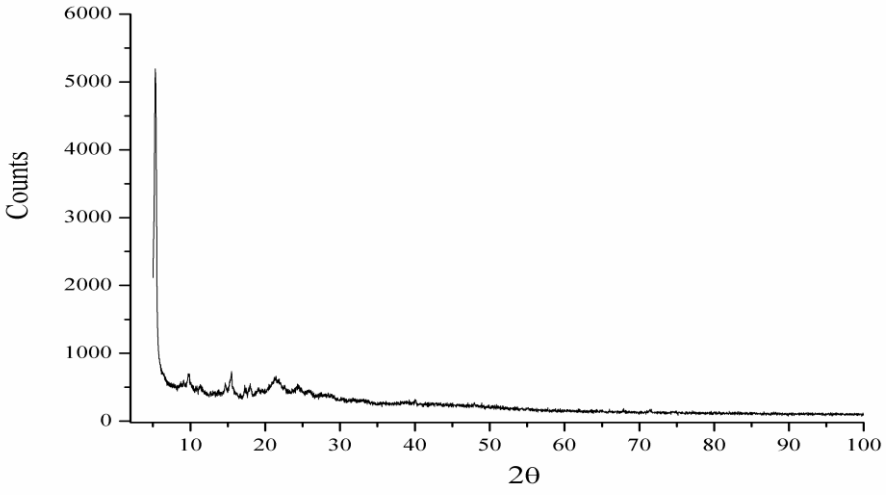
Şekil 7.13. NiL_1A kompleksinin X-ray toz kırınım kalıpları(2θ=0-100^o)



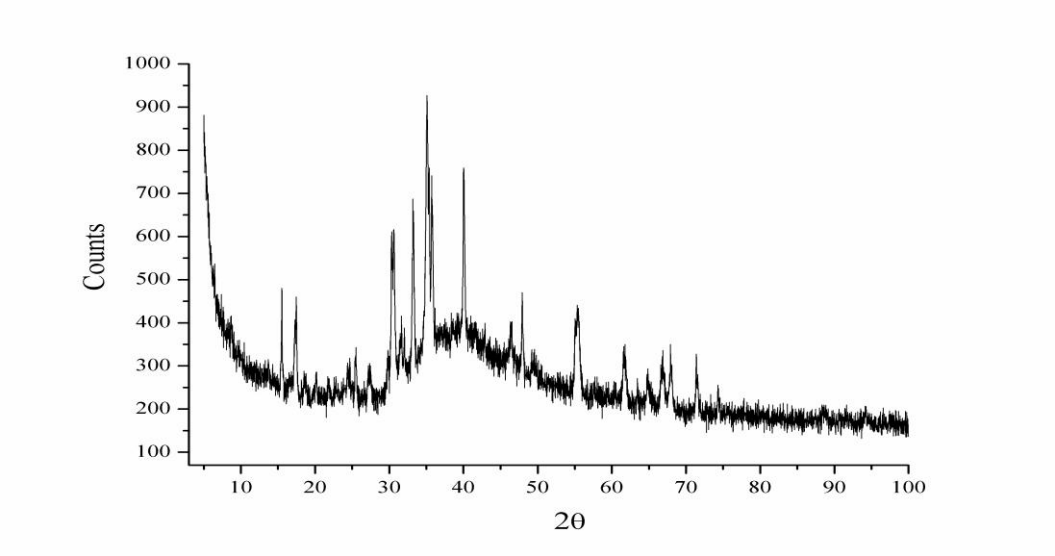
Şekil 7.14. HL_2A kompleksinin X-ray toz kırınım kalıpları(2θ=0-100^o)



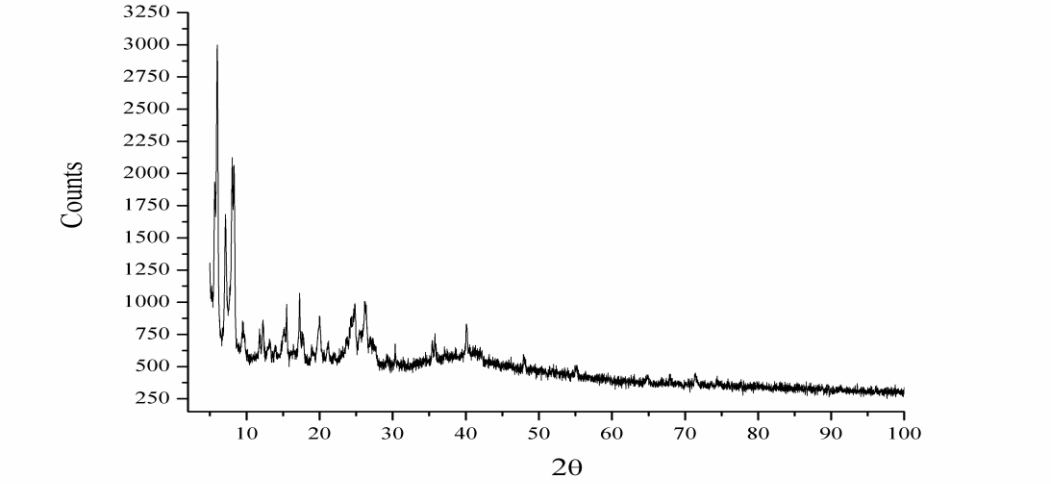
Şekil 7.15. CuL_2A kompleksinin X-ray toz kırınım kalıpları(2θ=0-100^o)



Şekil 7.16. PbL_2A kompleksinin X-ray toz kırınım kalıpları(2θ=0-100^o)

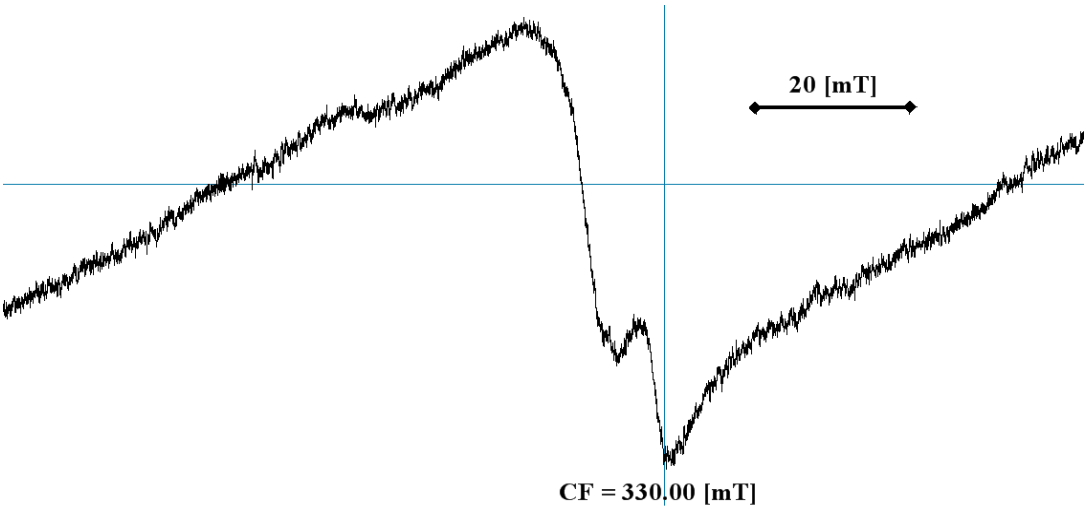


Şekil 7.17. ZnL_2A kompleksinin X-ray toz kırınım kalıpları(2θ=0-100^o)

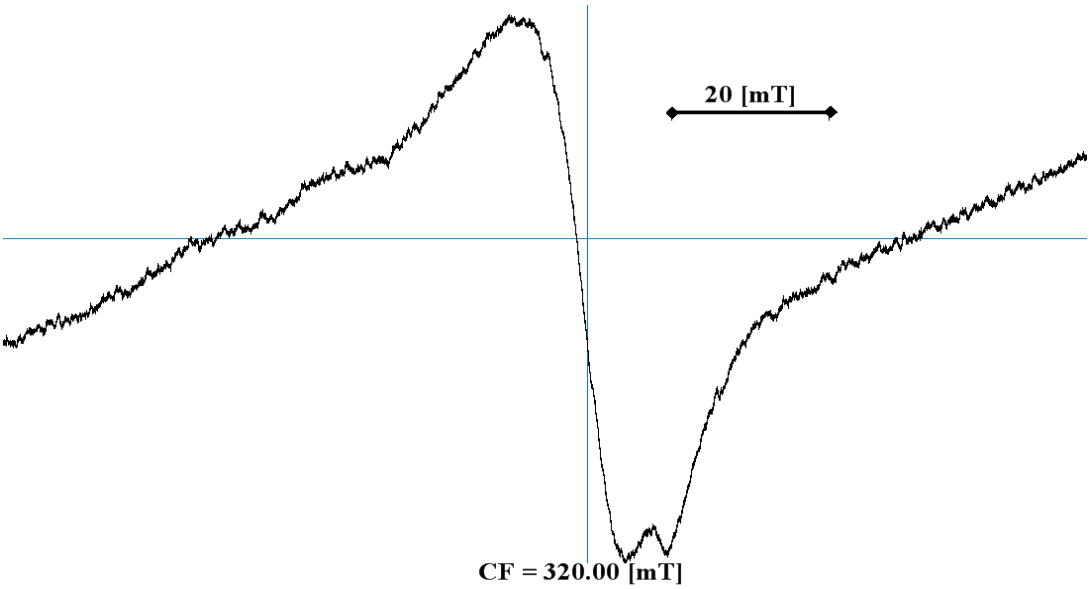


Şekil 7.18. NiL_2A kompleksinin X-ray toz kırınım kalıpları(2θ=0-100^o)

EK-6 Cu komplekslerinin ESR spektrumları



Şekil 7.11. CuL_1A kompleksininESR spektrumu



Şekil 7.12. CuL_2A kompleksininESR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Damla ERDANAY
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya 1985
Telefon :
Faks :
e-mail : damlaerdenay@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Muhittin Güzel Kılınç Lisesi(Y.D.A.), Meram, Konya	2003
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Selçuklu, Konya	2008
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Anabilimdalı, Selçuklu, Konya	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2009	Akova Süt Fabrikası	Şef Yardımcılığı
2012	Emniyet Genel Müdürlüğü	Polis Memuru

YAYINLAR

M. Şahin, N. Koçak, D. Erdenay, U. Arslan, Zn(II), Ni(II), Cu(II) and Pb(II) complexesof tridentate asymmetrical Schiff base ligands: Synthesis, characterization, properties and biological activity, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscop, 2012 (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır)