



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ASİMETRİK SCHİFF BAZLARI ve Cu(II) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ ve YAPILARININ BELİRLENMESİ**

Yaşam HÜZMELİ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
ARALIK - 2023**



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ASİMETRİK SCHİFF BAZLARI ve Cu(II) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ ve YAPILARININ BELİRLENMESİ

Yaşam HÜZMELİ
ORCID:0000-0001-6291-3006

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman
Prof. Dr. Cahit DEMETGÜL
ORCID:0000-0003-1559-7279

HATAY
ARALIK - 2023

T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ASİMETRİK SCHİFF BAZLARI ve Cu(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
ve YAPILARININ BELİRLENMESİ**

**YAŞAM HÜZMELİ
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Prof. Dr. Cahit DEMETGÜL danışmanlığında hazırlanan bu tez **22/12/2023** tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Cahit DEMETGÜL
Başkan

Prof. Dr. Serhan URUŞ
Üye

Doç. Dr. Neslihan BEYAZİT
Üye

Kod No:

Doç. Dr. Cengiz KARACA
Enstitü Müdürü

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

22/12/2023

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Yaşam HÜZMELİ

ÖZET

ASİMETRİK SCHIFF BAZLARI ve Cu(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve YAPILARININ BELİRLENMESİ

Bu çalışmada literatürde olmayan yeni tip asimetrik Schiff bazları ve onların Cu(II) komplekslerinin sentezi, yapı tayini ve termal davranışları incelenmiştir. Bu amacın gerçekleştirilebilmesi için Schiff bazının sentezinde hem alifatik hem de aromatik diamin grup içeren ve yapının asimetrik olmasını sağlayacak olan diamin bileşiği olarak 2-aminobenzilmanin kullanılmıştır. Bu diaminin ile gossypolün kondenzasyon tepkimesinden Schiff bazları sentezlenmiştir. Ligand karakterinde sentezlenen Schiff bazlarının Cu(II) komplekslerinin sentezi ve yapı tayini de gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın uygulamaya dönük kısmında ise sentezlenen tüm bileşiklerin hesaplamalı kimya yöntemi ile bazı özellikleri hesaplanmıştır.

2023, 75 sayfa

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, Gossypol, Cu(II) kompleksleri

ABSTRACT

SYNTHESIS of ASYMMETRIC SCHIFF BASES and Cu(II) COMPLEXES and DETERMINATION of Their STRUCTURES

In this study, the synthesis, structure determination and thermal behavior of new types of asymmetric Schiff bases and their Cu(II) complexes, which are not available in the literature, were investigated. In order to achieve this aim, 2-aminobenzylamine was used as the diamine compound containing both aliphatic and aromatic diamine groups and which will make the structure asymmetrical in the synthesis of Schiff base. Schiff bases were synthesized from the condensation reaction of this diamine and gossypol. Synthesis and structure determination of Cu(II) complexes of Schiff bases synthesized in ligand character were also carried out. In the practical part of the study, some properties of all synthesized compounds were calculated using the computational chemistry method.

2023, 75 pages

Key Words: Schiff base, Gossypol, Cu(II) complexes

TEŞEKKÜR

Mesleki ve akademik hayatımda önemli kararlar almam gerektiğinde sürekli yanımda olan ve varlığı ile benim için önemli bir rol model oluşturan gerek tez konumunun belirlenmesinde gerek araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmalarına ışık tutan ve yardımını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Cahit DEMETGÜL'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez konusunun belirlenmesi ve çalışmaların takibinde profesyonel yaklaşımları ve öngörülerini ile TEZ çalışmalarımı zenginleştiren ve yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Neslihan BEYAZİT'a, tez çalışmalarım sırasında tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi (HMKÜ) Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na ve HMKÜ FBE Enstitüsü Müdürlüğü çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen, güvenen ve daima yanımda olan babam Hüseyin HÜZMELİ'ye sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

6 Şubat 2023 tarihinde yaşanan depremlerde hayatını kaybeden hocalarıma Allah'tan rahmet diliyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Asimetrik Schiff bazları	3
1.2. Schiff bazı metal komplekslerinin sınıflandırılması.....	4
1.3. Schiff bazlarının metal kompleksleri ve spektroskopik özellikleri	4
1.4. Schiff bazlarında keto - amin tautomerisi	5
1.5. Schiff bazlarının izomeri	6
1.6. Schiff bazlarının reaksiyonları	6
1.7. Gossypol	7
1.7.1. Gossypol bileşiğinin yapısı.....	8
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	10
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	18
3.1. Materyal.....	18
3.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	18
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	19
3.2. Yöntem	19
3.2.1. Schiff bazlarının sentezi	19
3.2.2. (-)-Gossypol ve p-Toluidin bileşiğinin reaksiyonu ile Schiff bazı eldesi (H ₂ L ¹)	21
3.2.3. (-)-Gossypol ve o-Anisidin bileşiğinin reaksiyonu ile Schiff bazı eldesi, (H ₂ L ²)	22
3.2.4. (-)-Gossypol ve 2-Aminobenzil alkol bileşiğinin reaksiyonu ile Schiff bazı eldesi (H ₂ L ³).....	23
3.3. Asimetrik Schiff bazı (H ₄ L ⁴) sentezi	24
3.3.1. Asimetrik Schiff bazları Cu(II) komplekslerinin sentezi	25
3.3.2. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi [Cu ₂ L ¹ Cl ₂]	26
3.3.3. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi [Cu ₂ L ¹ (OAc) ₂].....	27
3.3.4. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi [Cu ₂ L ² Cl ₂]	28
3.3.5. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi [Cu ₂ L ² (OAc) ₂].....	29
3.3.6. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi [Cu ₂ L ³ Cl ₂]	31
3.3.7. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi [Cu ₂ L ³ (OAc) ₂].....	32
3.3.8. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi [Cu ₂ L ⁴]	33
3.3.9. Sentezlenen yapıların karakterizasyonu	34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	35
4.1. Erime noktası, renk, verim bulgularının değerlendirilmesi.....	35
4.2. Elementel analiz bulgularının değerlendirilmesi.....	35
4.3. FT-IR spektrum bulgularının değerlendirilmesi.....	36
4.4. UV-Vis spektrum bulgularının değerlendirilmesi	39
4.5. ¹ H NMR spektrum bulgularının değerlendirilmesi	42

4.6. ^{13}C NMR spektrum bulgularının değerlendirilmesi	43
4.7. Manyetik süsseptibilite, molar iletkenlik bulgularının değerlendirilmesi	44
4.8. Hesaplamalı kimya sonuçları	45
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	71
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	75



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Kullanılan Cihazlar	19
Çizelge 4.1. Elemental Analiz Sonuçları	36
Çizelge 4.2. FT-IR Analiz Sonuçları	37
Çizelge 4.3. Gossypol Bileşiğinin 3 Boyutlu Koordinatları	46
Çizelge 4.4. H_2L^1 Bileşiğinin 3 Boyutlu Koordinatları.....	50
Çizelge 4.5. $[Cu_2L^1Cl_2]$ Bileşiğinin 3 Boyutlu Koordinatları	60
Çizelge 4.6. $[Cu_2L^4]$ Bileşiğinin 3 Boyutlu Koordinatları	66



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Half-unit Schiff bazı sentezi.....	3
Şekil 1.2.	O-N-N-O tipi Schiff bazı.....	4
Şekil 1.3.	Schiff bazlarında keto-enol dengesi	5
Şekil 1.4.	Naftalin türevi Schiff bazlarında tautomeri dengeleri.....	6
Şekil 1.5.	Gossypol bileşiğinin kimyasal yapısı ve enantiyomerleri.....	8
Şekil 2.1.	Etilendiamin (m:2) ve Propilendiamin (m:3) ile sentezlenen dört dişli ligand.....	10
Şekil 2.2.	Tautomeri gösteren Schiff bazları	11
Şekil 2.3.	Bis-salisilaldehit-3,4-diimin benzen sülfonik asitin potasyum tuzu metal kompleksleri	11
Şekil 2.4.	Antifungal özelliğe sahip schiff bazları	12
Şekil 2.5.	1,3-Bis(salisilideamino)-2-propanol	12
Şekil 2.6.	Antifungal özelliği olan Schiff bazları	13
Şekil 2.7.	4-Benzol-3-metil-1-fem'l-2-pirazol-5-thione ile Schiff bazı sentezi.....	13
Şekil 2.8.	Enantiyoselektif Schiff bazı	14
Şekil 2.9.	Sentezlenen Schiff bazı ligandı	14
Şekil 2.10.	1,5-Diaminonaftalinden türetilen dört dişli Schiff bazı ligandları ile binükleer metal kompleksleri	15
Şekil 2.11.	Fenolik Schiff bazı ligandları	15
Şekil 2.12.	Di veya triaminler ile 5-fenilazo salisilaldehitin kondenzasyonu ile sentezlenen Schiff bazları ve Cu(II) kompleksleri.....	16
Şekil 2.13.	Visnaginden Schiff bazı eldesi.....	17
Şekil 3.1.	[N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] (1) Schiff bazı sentezi (HL)	20
Şekil 3.2.	(-)-Gossypol ve p-toluidin bileşiğinin tepkimesi (H_2L^1).....	21
Şekil 3.3.	(-)-Gossypol ve o-anisidin bileşiğinin tepkimesi (H_2L^2).....	22
Şekil 3.4.	(-)-Gossypol ve 2-aminobenzil alkol bileşiğinin tepkimesi (H_2L^3)	23
Şekil 3.5.	Gossypol (1) Schiff bazı sentezi (H_4L^4).....	24
Şekil 3.6.	Asimetrik Schiff bazı bakır (II) kompleksi sentezi [$CuLOAc$].....	25
Şekil 3.7.	Asimetrik Schiff bazı Cu(II) kompleksi sentezi [$CuLCl$]	26
Şekil 3.8.	Schiff bazı metal kompleksi sentezi [$Cu_2L^1Cl_2$]	27
Şekil 3.9.	Schiff bazı metal kompleksi sentezi [$Cu_2L^1(OAc)_2$].....	28
Şekil 3.10.	Schiff bazı metal kompleksi sentezi [$Cu_2L^2Cl_2$]	29
Şekil 3.11.	Schiff bazı metal kompleksi sentezi [$Cu_2L^2(OAc)_2$].....	30
Şekil 3.12.	Schiff Bazı metal kompleksi sentezi [$Cu_2L^3Cl_2$].....	31
Şekil 3.13.	Schiff bazı metal kompleksi sentezi [$Cu_2L^3(OAc)_2$].....	32
Şekil 3.14.	Schiff bazı metal kompleksi sentezi [Cu_2L^4]	33
Şekil 4.1.	H_2L^1 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	37
Şekil 4.2.	H_2L^2 bileşiğinin FT-IR spektrumu	38
Şekil 4.3.	H_2L^3 bileşiğinin FT-IR spektrumu	39
Şekil 4.4.	H_2L^1 bileşiğinin $CHCl_3$ içerisinde alınmış UV-Vis spektrumu	39
Şekil 4.5.	H_2L^2 bileşiğinin $CHCl_3$ içerisinde alınmış UV-Vis spektrumu.....	40
Şekil 4.6.	H_2L^3 bileşiğinin $CHCl_3$ içerisinde alınmış UV-Vis spektrumu.....	40
Şekil 4.7.	H_2L^4 bileşiğinin $CHCl_3$ içerisinde alınmış UV-Vis spektrumu.....	41
Şekil 4.8.	[$Cu_2L^1Cl_2$] bileşiğinin $CHCl_3$ içerisinde alınmış UV-Vis spektrumu	42
Şekil 4.9.	HL ligandın 1H -NMR spektrumu	43
Şekil 4.10.	H_2L^1 bileşiğinin 1H -NMR spektrumu	43
Şekil 4.11.	H_2L^2 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu	44

Şekil 4.12. (-)-Gossypol optimize edilmiş yapısı	48
Şekil 4.13. (-)-Gossypol elektrostatik potansiyel haritası	48
Şekil 4.14. (-)-Gossypol HOMO orbital enerji diyagramı	48
Şekil 4.15. (-)-Gossypol LUMO orbital enerji diyagramı	49
Şekil 4.16. H_2L^1 bileşiğinin optimize edilmiş yapısı	53
Şekil 4.17. H_2L^1 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası	53
Şekil 4.18. H_2L^2 bileşiğinin optimize edilmiş yapısı	54
Şekil 4.19. H_2L^2 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası	54
Şekil 4.20. H_2L^3 bileşiğinin optimize edilmiş yapısı	55
Şekil 4.21. H_2L^3 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası	55
Şekil 4.22. H_2L^1 HOMO-LUMO orbital enerji diyagramları	56
Şekil 4.23. H_2L^2 bileşiğinin HOMO-LUMO orbital enerji diyagramları	57
Şekil 4.24. H_2L^3 HOMO-LUMO orbital enerji diyagramları	58
Şekil 4.25. $[Cu_2L^1Cl_2]$ bileşiğinin optimize edilmiş yapısı	63
Şekil 4.26. $[Cu_2L^1Cl_2]$ bileşiğinin HOMO orbitali	64
Şekil 4.27. $[Cu_2L^1Cl_2]$ bileşiğinin LUMO orbitali	64
Şekil 4.28. $[Cu_2L^1Cl_2]$ bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası	64
Şekil 4.29. $[Cu_2L^4]$ bileşiğinin optimize edilmiş yapısı	69
Şekil 4.30. $[Cu_2L^4]$ bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası	69
Şekil 4.31. $[Cu_2L^4]$ bileşiğinin HOMO orbitali	70
Şekil 4.32. $[Cu_2L^4]$ bileşiğinin LUMO orbitali	70

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

°C	: Derece Celsius
mg	: miligram
g	: gram
ml	: mililitre
min	: Dakika
ppm	: part per million (milyon birimde bir birim)
ppm	: rotation per minute (dakikadaki dönme sayısı)

KISALTMALAR

GSP	: Gossypol
KH	: Khellin
TA	: Tereftalaldehit
GA	: Glutaraldehit
DPPH	: 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil
MW	: Molekül ağırlığı
HMW	: Yüksek molekül ağırlıklı
LMW	: Düşük molekül ağırlıklı
TGA	: Termal gravimetrik analiz
FT-IR	: Fourier dönüşümlü Infrared spektroskopi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
CP/MAS	: Çapraz polarize/Sihirli açı döndürme
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
Cu	: Bakır

1. GİRİŞ

Schiff Bazları genelde saydam ve katıdır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde de oldukça fazla kullanılabilmektedir. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla öneme sahip maddelerdir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, antitümör oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır.

Schiff Bazları kesin erime noktasına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metalle kompleks verebilme özellikleri nedeniyle metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadır. Ayrıca Schiff Bazları fungisid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir.

Literatürdeki geniş çalışma alanı ve kullanım alanlarında ki farklılıklar nedeniyle yeni tip Schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonu halen çalışılmakta olan konuların başında gelmektedir. Literatüre kazandırılan her yeni Schiff bazı ve onun metal kompleksleri araştırmacılar tarafından değerlendirilmektedir. Bu değerlendirmeler sonucunda elde edilen veriler kullanılarak ticari değer olan yeni ürünler geliştirilebilmektedir. Bu bağlamda çok geniş kullanım alanı bulabileceği öngörülen yeni tip Schiff bazlarının ve onların bazı geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu çalışmayı önemli kılacaktır.

Asimetrik Schiff bazları ve metal komplekslerinin özellikle katalizör olarak çok etkin kullanım alanı bulduğu literatürden bilinmektedir. Schiff bazının asimetrik yapılı olması metal çevresindeki konformasyonun ve elektron yoğunluğunun değişikliğe uğramasına sebep olmakta ve substrat ile etkileşiminde seçicilik göstermektedir. Bu bağlamda literatürde bahsi geçen Schiff bazlarının en önemlileri kiral ve asimetrik yapılı olanlarıdır. İşte bu sebepten dolayı bu çalışma yeni tip asimetrik Schiff bazları sentezini hedeflemektedir. Asimetrik yapılı Schiff bazlarının ve onların özellikle Cu(II) ve Fe(III) komplekslerinin katalizör olarak kullanımı oldukça yaygındır. Ayrıca daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda Cu(II) komplekslerinin oksidasyon katalizörü olarak kullanılabildiği görülmüştür.

Antioksidanlar, canlı vücudu serbest radikaller olarak adlandırılan zararlı moleküllerin neden olduğu hasarlardan koruyan doğal olarak oluşan kimyasal maddelerdir. Bunlar, serbest radikallere yanıt olarak vücut hücreleri tarafından üretilir

(Lobo ve ark., 2010; Akbarirad ve ark., 2016). Serbest radikaller kanser, diyabet, karaciğer hasarı, otoimmün bozukluklar, kalp hastalıkları, ateroskleroz ve yaşlanma gibi birçok hastalığın etiyolojisinde önemli bir rol oynamaktadır (Pham-Huy ve ark., 2008). Bu nedenle serbest radikalleri temizleme potansiyeline sahip antioksidanlar, bu hastalıkların iyileştirilmesinde ve önlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Suleman ve ark., 2018). Antioksidanlar, anti-inflamatuar, antifungal, antibakteriyel, antivirüs gibi antibiyotiklerde ve korozyon önleyici olarak endüstrilerde katalizör olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (İbrahim ve ark., 2017). Günümüzde sentetik antioksidanlar, daha ucuz ve etkili oldukları için doğal antioksidanlara kıyasla daha büyük bir kullanıma sahiptir (Zehiroğlu ve Öztürk Sarıkaya, 2019).

1864'te Alman Kimyager Hugo Schiff tarafından bildirilen ve bu nedenle onun adıyla anılan Schiff bazları (Qin ve ark., 2013), fonksiyonel bir grup olarak bir karbon-azot çift bağı ($>C=N-$) bulunduran azometini içeren bileşikler sınıfıdır. Bu yapıda azot bir alkil veya aril grubuna bağlıdır (Kajal ve ark., 2013). Schiff bazlarının çoğunluğu $R_1R_2C=NR_3$ (Muzammil ve ark., 2015) genel formülü ile temsil edilirken, bunlardan bazıları karbonun bir alkil veya aril grubu yerine bir hidrojen atomu ile bağlandığı $R_1CH=NR_2$ genel formülüne sahiptir (Kolapwar, 2017). Bunlar, primer aminlerle ketonların veya aldehitlerin kondenzasyon ürünleridir (Hameed ve ark., 2017). Genellikle kararlı Schiff bazları, aromatik aminler ve aromatik aldehitlerin kondenzasyon reaksiyonundan oluşurlar (Dalia ve ark., 2018).

Schiff bazlarının antifungal (Kakanejadifard ve ark., 2018), analjezik (Fareed ve ark., 2017), antiinflamatuar (Hanif ve ark., 2018), antibakteriyel (Malik ve ark., 2018), antioksidan (Kalaierasi ve ark., 2018), antitümör (Luo ve ark., 2017), kardiyovasküler Al-Shemary, 2017), antitüberküler (More ve ark., 2017) ve lokal ağrı kesici etkileri bilinmektedir (Mahmood Yousif Al-Labban ve ark., 2019). Biyolojik aktiviteleri aromatik halkaya bağlı olan sübstitüentin tipine bağlıdır. Son yıllarda, dikkat çekici katalitik ve biyolojik uygulamaları nedeniyle Schiff bazlarının yanı sıra metal komplekslerine olan ilgi de artmaktadır (Shreekanta ve ark., 2013). Schiff bazları ayrıca çok yönlü ligandlar olarak işlev görür ve çeşitli oksidasyon durumlarında ve geometrilerinde bir dizi metal atomu veya iyonu ile koordine olabilir. Schiff bazları, d-blok elementleri ve lantanitlerle kompleksler oluşturabilir (Bader, 2010). Schiff bazları, imin nitrojen ve Schiff bazına bağlı diğer gruplar aracılığıyla metal iyonları ile

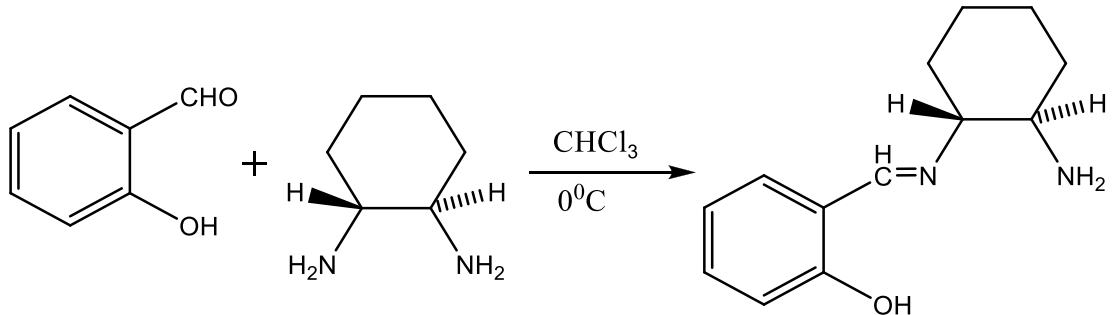
koordinasyon yeteneğine sahiptir (Alorabi ve ark., 2020). Schiff bazları, aldehitler ve birincil aminler arasındaki kondenzasyon ile basit bir şekilde hazırlanabildiklerinden ayrıcalıklı ligandlar olarak adlandırılır (Uddin ve ark., 2018). Schiff bazlarının çoğunda Azot veya Oksijen verici atomlar bulunur, ancak bazen kükürt veya selenyum Oksijen atomunun yerini alabilir (Al Zoubi ve ark., 2016). Schiff bazları, molekülde bulunan donör atomların sayısına bağlı olarak tek dişli, iki dişli, üç dişli veya dört dişli ligandlar olarak hizmet edebilir. Metal iyonu ile reaksiyona girerek şelatlar (tipik olarak beş veya altı dişli) yapabilirler (Bitu ve ark., 2019). Metal iyonları ile kombinasyon halindeki Schiff bazlarından bazıları insektisit, fungusit ve herbisit olarak kullanılmaktadır (Kuddushi ve ark., 2018).

1.1. Asimetrik Schiff bazları

Asimetrik Schiff bazı sentezlerindeki alifatik veya aromatik diamin gruplarından yalnızca bir amin grubunun aldehit veya ketonlara (1:1) oranında katılarak kondenzasyon tepimesi sonucu oluşması en önemli noktadır. Bu şekilde oluşan bileşikler ise "yarım birim (half-unit)" olarak adlandırılmıştır (Opozda ve ark., 2004; Yardımcı 2007'den).

Asimetrik Schiff bazı sentez yöntemlerinden biri Half-Unit Schiff bazı sentezidir. Bu sentez yönteminden aşağıda kısaca bahsedilmiştir.

Half-unit Schiff Bazı Sentezi: Bu yöntemde aldehit ve diaminin (1:1) mol oranlarında soğukta reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak ise kloroform kullanılmıştır. Yardımcı (2007) tarafından bildirildiğine göre, bu reaksiyona örnek olarak 2-diaminosikloheksan ile salisilaldehitin kondenzasyonu Lopez ve ark. (1998) tarafından verilmiştir.

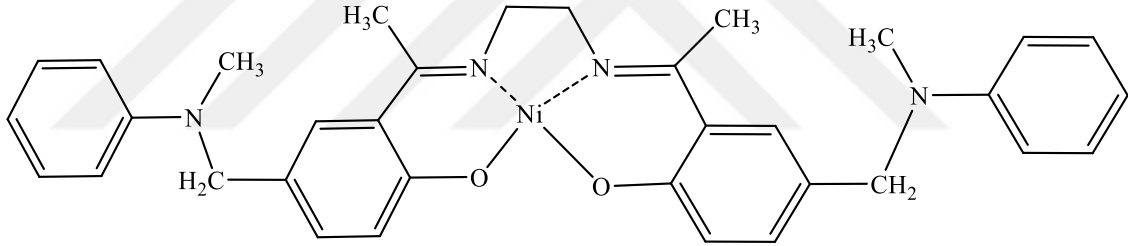


Şekil 1.1. Half-unit Schiff bazı sentezi

1.2. Schiff bazı metal komplekslerinin sınıflandırılması

Schiff bazlarının metal komplekslerinin sınıflandırılması, bileşikte yer alan donör gruplarının metale koordine olan atomlarına göre yapılmaktadır. Buna göre en çok karşılaşılan metal kompleksleri: N-O, O-N-O, O-N-S, N-N-O, O-N-N-O, N-N-N-N donör atom sistemine sahip olan bileşiklerdir. En çok rastlanılan türlerden biri olan O-N-N-O donör atom sistemine sahip olan Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerine ait örnek aşağıda gösterilmiştir.

Süstitüe salisilaldehitten türeyen O-N-N-O tipi Schiff bazları en önemli ve en çok çalışılan Schiff bazlarındandır. Bu grubun en tanınmış üyesi salen'dir. Salisilaldehit ile etilendiaminin kondensasyon tepkimesi sonucu olan salen, Ni^{2+} ile N,N'-etilenbis(salisilideniminato)nikel(II) kompleksini verir. Bu bileşiklerin çoğu dört dişli ligand özellik gösterir ve d-elementleri dışındaki bazı metallerle de kompleksler oluşturabilir (Fontaine ve ark., 1994).



Şekil 1.2. O-N-N-O tipi Schiff bazı

1.3. Schiff bazlarının metal kompleksleri ve spektroskopik özellikleri

Azometin ($C=N$) grubunun en karakteristik özelliklerinden birisi metallerle kompleks oluşturmasıdır. Aromatik Schiff bazları yapılarında orto konumunda $-OH$, $-NH_2$ ve $-SH$ gibi fonksiyonel grupların bulunması dolayısıyla iyi bir azot donör ($-C=N$) ligandı gibi davranırlar. Azometin bağındaki azot atomunun çiftleşmemiş bir elektron taşıması, bu grubun elektron verici olmasını, yani bazik karakterde olmasını sağlar. Böylece Lewis bazı durumundaki azometin grubu çiftleşmemiş bir çift elektronunu metale vererek koordinasyon bileşikleri oluşturur. Azometin grubunun bazik olması, çiftleşmemiş elektronların metal iyonları ile koordinasyon yaparak kararlı kompleksler oluşturması için yeterli değildir. Bunun için molekülde hidrojen atomunun kolay

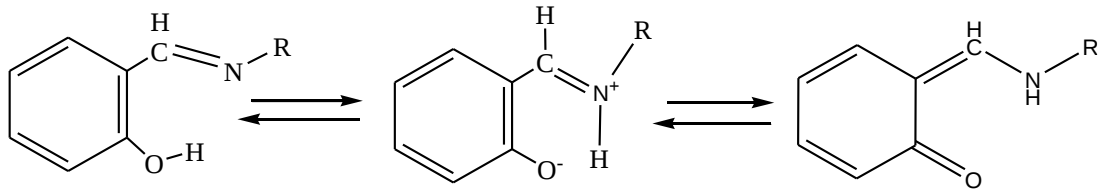
uzaklaştırılabilirdiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup bulunmalıdır. Bu grup genelde (tercihen) -OH grubudur (Patai, 1970; Köksal, 1999). Böylece Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksleri ortaya çıkar.

Günümüze kadar olan süre zarfında Schiff bazları ve onların metal kompleksleri üzerine birçok çalışma yapılmış olup, yapılan bu çalışmalarda ilgili kompleks bileşiklerin, genellikle endüstriyel ve biyolojik öneme sahip oldukları tespit edilmiştir (Çelikel ve Sönmez, 2009; Castamagna, 1998).

Schiff bazları ve metal kompleksleri üzerine yapılan çalışmalarda sentezlenen yapılarda antibakteriyal, analjezik, antifungal, antikanser, anti-imflomatuar, anti-HIV, anti-candida (bir mantar çeşidi), antimalaryal, ülserojenik, iletkenlik vs. gibi özelliklerin bulunması Schiff bazları ve metal komplekslerine olan ilgiyi daha da artırmaktadır (Pandeya ve ark., 1999; Patil ve ark., 2010; Nirmal ve ark., 2010).

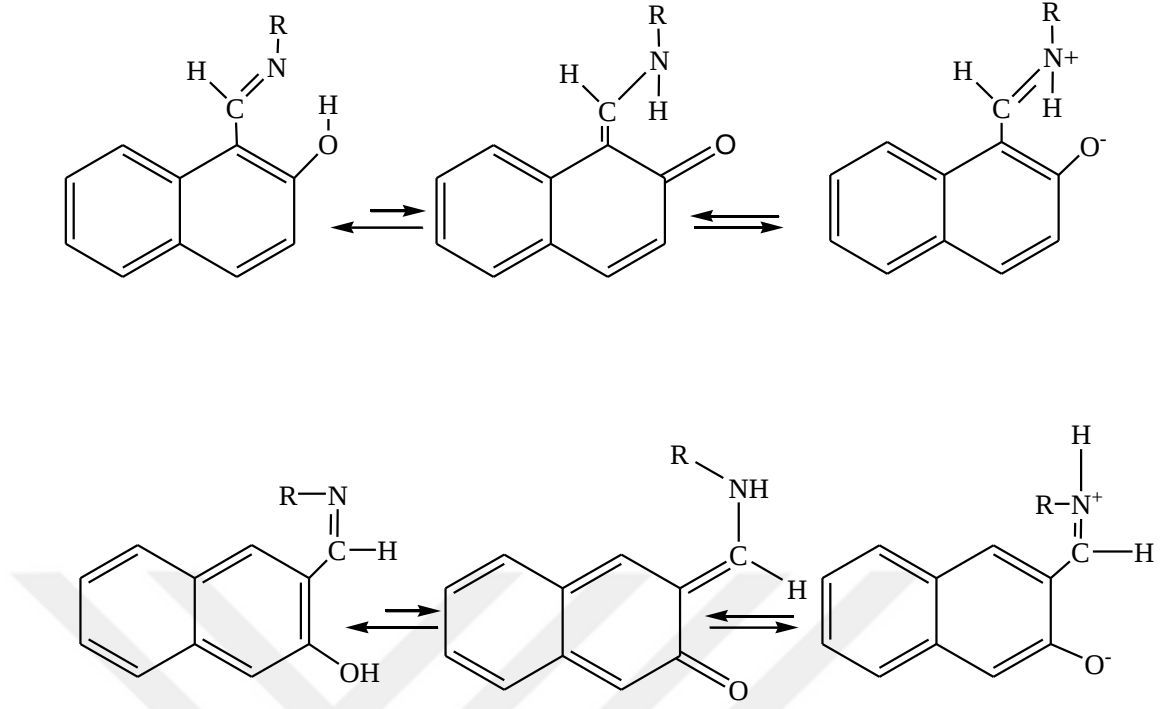
1.4. Schiff bazlarında keto - amin tautomerisi

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 ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde enol-imin ve keto-enol dengelerinin olduğu doğrulanmıştır (Şekil 1.8).



Şekil 1.3. Schiff bazlarında keto-enol dengesi

3-Hidroksi-2-naftadiiminler enol-imin formunda tautomeri gösterirken, 2-hidroksi-1-naftaldiiminleri keto-amin tautomerisini baskın bir şekilde gösterirler (Costmanga, 1992) .



Şekil 1.4. Naftalin türevi Schiff bazlarında tautomeri dengeleri

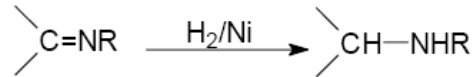
1.5. Schiff bazlarının izomeri

Azometinler syn ve anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması nedeniyle bunların izolasyonu hemen hemen imkânsızdır.

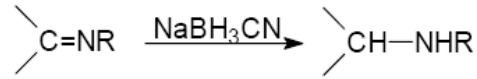
Azometinlerin analizinde başka kimyasal metodlar olarak, IR, UV-VIS, kütle, NMR ve Fotokimyasal metodlar kullanılır (Greenwod ve Karabağ ,1988).

1.6. Schiff bazlarının reaksiyonları

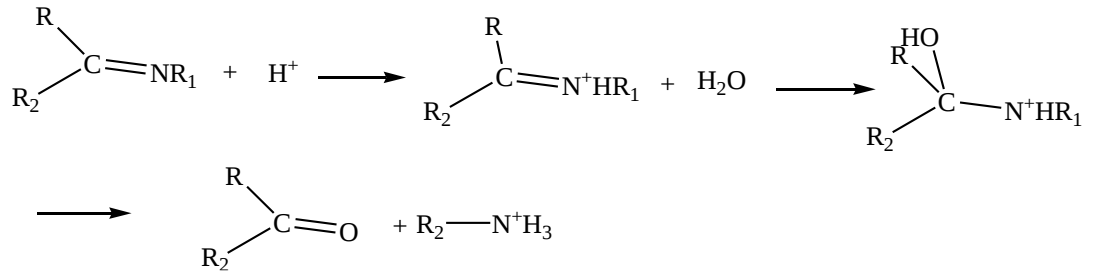
- İmin bileşiklerine nikel katalizörlüğünde hidrojen eklenmesi sonucu sekonder aminler oluşur.



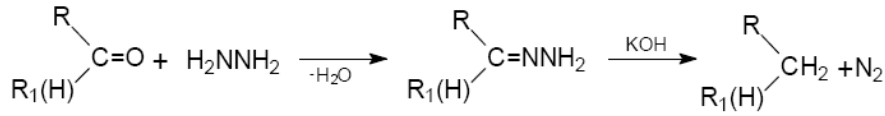
- İmin bileşikleri metal hidrür olan sodyum siyanoborhidrür (NaBH_3CN) ile indirgenir ve ikincil amin oluşur.



3. Schiff bazları asidik ortamda hidroliz edildiklerinde karbonil grubu ve amonyum iyonu oluşur.



4. Kishner indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve bir baz ile muamele edilerek yaklaşık 200 °C' ye ısıtılır. Reaksiyon sonucunda bir alkan ve azot gazı oluşur (Miessler ve Terr , 2002).



1.7. Gossypol

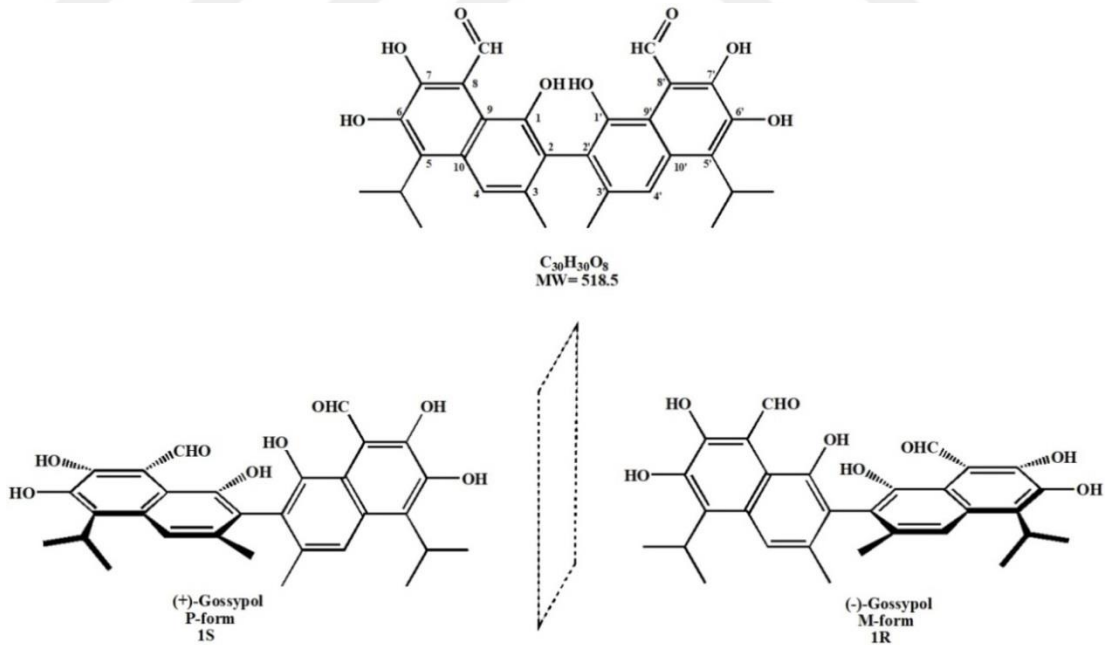
Pamuk bitkisinin tohumlarından elde edilen fenolik bileşik gossypol, bitkinin mantarlar, böcekler vb. tehlikelerden korunmak için bir savunma aracı olarak kullandığı bir sekonder metabolittir. İlk kez 19. yy'da Longmore ve Marchlewski tarafından bulunan bu fenolik bileşiğin önceleri bir boyar madde olarak kullanımı önerilmiş ve daha sonra ışıktaki kararsız olduğu farkedilmiştir (Kenar, 2006).

Bu yıllarda yapılan araştırmalar, gossypol bileşiğinin, pamuk tohumu küspesinin toksik etkisinden sorumlu olabileceğini ve küspenin hayvan yemi olarak kullanılmasının tehlikeli olduğunu ortaya koymuştur. 1938-1941 arasında yaptıkları çalışmalar ile bileşiğin yapısını aydınlatan Adams ve arkadaşlarının ardından 1958'de Edwards, gossypol bileşiğini sentetik olarak üretmiştir. Bileşiğin yapısı ve özellikleri eksiksiz bir şekilde belirlendikten sonra, araştırmacılar pamuk yağının ve küspesinin kalitesini

arttırmak için gossypol ve benzeri bileşikler uzaklaştırmanın yollarını aramaya başladılar (Kenar, 2006).

1.7.1. Gossypol bileşiğinin yapısı

Gossypol bileşiği [1,1',6,6',7,7'-hekzahidroksi-5,5'-diizopropil-3,3'-dimetil-(2,2'-binaftalen)-8,8'-dikarboksaldehit Şekil 1.5.5'de görüldüğü üzere iki naftalin halkasından oluşmaktadır. Bu iki naftalin halkası birbirine 2 ve 2' karbon atomları arasındaki bir sigma bağı aracılığı ile bağlıdır. Bileşikteki 3,3'-metil ve 1,1'-hidroksil sübstituentleri, naftil halkaları arasındaki 2 ve 2' konumları etrafında sterik bir kalabalığa yol açar ve bu bağı etrafındaki serbest dönme hareketini engeller. Bu durum, atropizomerizm adı verilen bir stereoizomeriye yol açar. Şekil 1.5.5'de görüldüğü üzere C₂ simetrik gossypol enantiyomerleri ortaya çıkar. Gossypol molekülünün (-)- ve (+)- enantiyomerleri, sırasıyla R-Gossypol (M formu) ve S-Gossypol (P formu) konfigürasyonlarına denk gelmektedir. Pamuk bitkisinin tohumlarında her iki enantiyomer de bulunur, ancak birbirlerine göre bağıl oranları değişkenlik gösterir (Kenar, 2006).



Şekil 1.5. Gossypol bileşiğinin kimyasal yapısı ve enantiyomerleri

Molekülde 1,1' konumlarında bulunan hidroksil grupları 6,6' ve 7,7' konumlarında yer alan hidroksil gruplarına göre daha reaktiftirler. Ayrıca 1 ve 1' konumlarında bulunan

hidroksil grupları, 8 ve 8' konumlarında bulunan komşu aldehit oksijenleri ile molekül içerisinde doğal olarak hidrojen bağı yaparlar ve bu durum molekülün kimyasal yapısına zenginlik katar. Ayrıca aldehit grupları, gossypol bileşiğinin tautomerik formlarından ve toksisitesinden sorumludur (Kenar, 2006).

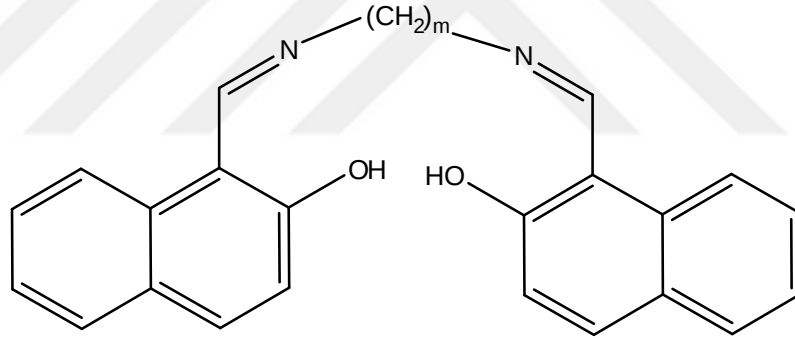
Bu çalışmada literatürde olmayan yeni tip asimetrik Schiff bazları ve onların Cu(II) komplekslerinin sentezi, yapı tayini ve termal davranışları incelenmiştir. Bu amacın gerçekleştirilebilmesi için Schiff bazının sentezinde hem alifatik hem de aromatik diamin grup içeren ve yapının asimetrik olmasını sağlayacak olan diamin bileşiği olarak 2-aminobenzilmanin kullanılmıştır. Bu diaminin ile gossypolün kondenzasyon tepkimesinden Schiff bazları sentezlenmiştir. Ligand karakterinde sentezlenen Schiff bazlarının Cu(II) komplekslerinin sentezi ve yapı tayini de gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın uygulamaya dönük kısmında ise sentezlenen tüm bileşiklerin antioksidan aktiviteleri incelenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Calvin ve Bhkelev, (1946), 5-Süstitüe salisilaldehit, süstitüe ve ansüstitüe o-amino fenolden elde edilen Schiff bazlarının geçiş metal iyonları ile reaksiyonundan elde edilen komplekslerin yapılarını ve magnetik özelliklerini incelemişlerdir.

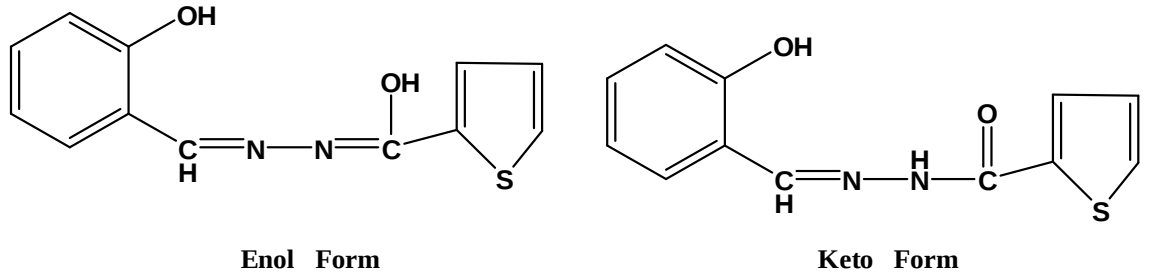
Gruber ve Ark., (1968), O-hidroksi asetofenon veya salisilaldehit'ten türetilen dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri içinde iki tane cis-oksiyenin donör özelliklerini kullanarak iki ve üç çekirdekli kompleksleri sentezleyerek magnetik süsseptibilite ve UV-vis yardımıyla yapısını aydınlatmışlardır.

Thaker (1986) Schiff bazı komplekslerinin sentezini, template etkiden faydalanarak karışık ligand kompleksleri içinde etilen diamin veya propilendiamin'in koordinasyonu ile gerçekleştirmiştir. Pn veya En ile 2-hidroksi-1-naftaldehit'e katılması ile Schiff bazı formunda (Şekil 2.1) dört dişli ligand elde edilebilir. Sentezlenen bileşiklerin yapısı X-Ray, UV-vis, IR, elementel analiz ile tayin edilmiştir.



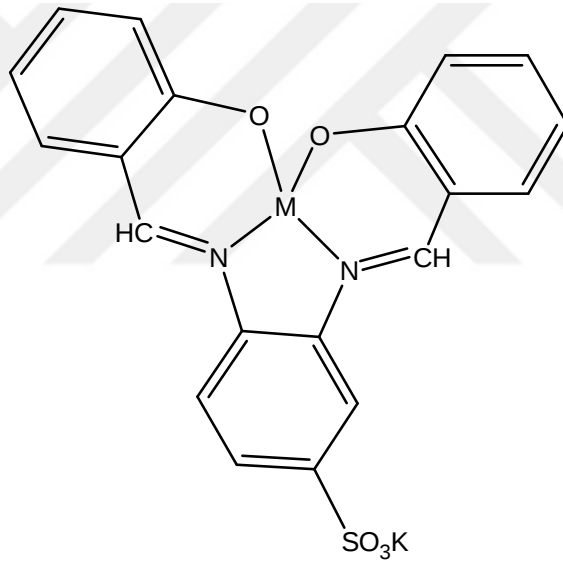
Şekil 2.1. Etilendiamin (m:2) ve Propilendiamin (m:3) ile sentezlenen dört dişli ligand

Syamal ve Mauraya, (1986), Yapılan çalışmada Schiff bazlarının biyolojik aktiviteleri ve analitik kimyada metal ayırıcı olarak kullanılmaları, koordinasyon kapasiteleri sebebiyle kimyasal özellikleri hakkında çalışmalar yapılmıştır. Sentezlenen Schiff bazları aşağıda (Şekil 2.2) görüldüğü gibi keto-enol tautomerisi gösterirler.



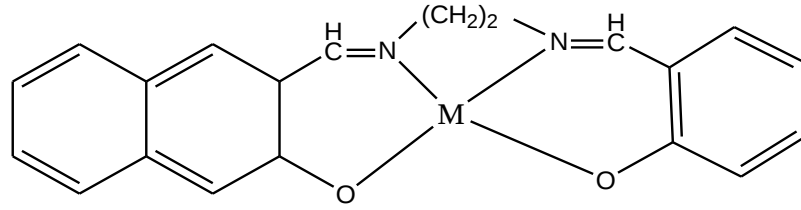
Şekil 2.2. Tautomeri gösteren Schiff bazları

Serin ve Gök, (1988), RH asidinin salisilaldehit ile reaksiyonu sonucu bis-salisilaldehit-3,4-diimin benzen sülfonik asitin potasyum tuzu ve bu bileşiğin de Fe^{+3} , Cu^{+2} ve Ni^{+2} metalleri ile kompleksleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.3.). Kullanılan metale göre farklı renklerde oluşan şelat bileşiklerinin tekstil boyamacılığında kullanılabilirliğini incelemişlerdir.



Şekil 2.3. Bis-salisilaldehit-3,4-diimin benzen sülfonik asitin potasyum tuzu metal kompleksleri

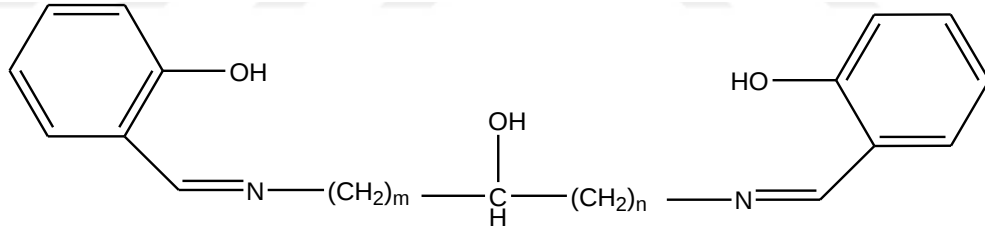
Patel ve Ark., (1989), Karışık Schiff bazı ligandları ve bunların Cu(II) , Ni(II) kompleksleri (Şekil 2.4.) sentezleyerek spektral, magnetik ve antifungal aktiviteleri incelenmiştir.



Şekil 2.4. Antifungal özelliğe sahip schiff bazları

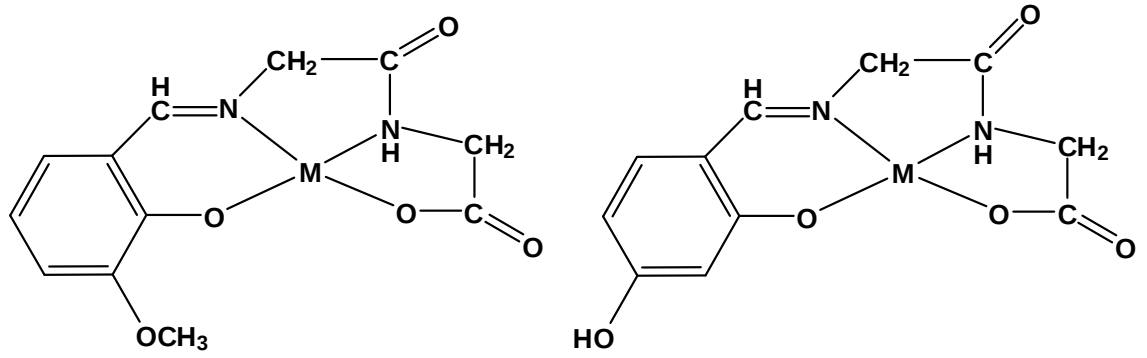
Gaber ve Issa, (1989), Fe-SB şelatlarından oksijenin katodik indirgenmesinde katalizör olarak yararlanılmıştır. Yapılan araştırmada 2-hidroksi-1-naftaldehit ve bazı aromatik diaminlerden türetilen Schiff bazları ile Ti(IV) ve Zr(IV) komplekslerini sentezleyerek karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin yapısı spektral ve analitik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Mikuraya ve Ark., (1992), U-alkokso-U-pirazol köprülü 1,3-bissalisildeamino-2-propanol, 1,4- Bissalisildeamino ve 1,3- Bissalisildeamino-3-pentanal (Şekil 2.5) ile Ni(II) kompleksleri sentezlenip karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu moleküllerin yapı analizi, zincir uzunlukları ve molekül düzlemleri arasındaki mesafe X-Ray metodu ile tayin edilmiştir.



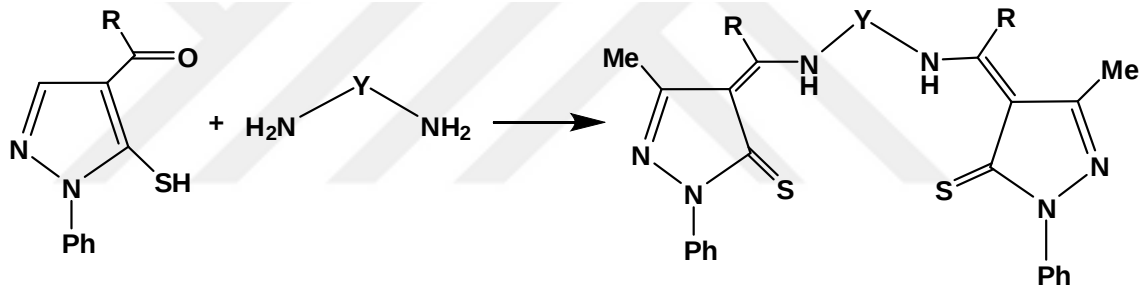
Şekil 2.5. 1,3-Bis(salisilideamino)-2-propanol

Zihsen ve Ark., (1993), Bu çalışmada yeni Schiff bazı komplekslerinin iki serisinin antifungal aktiviteleri karakterizasyonları yapılmıştır. Sonuçlar ligandın amid azo atomu üzerinden merkez metal atomu ile koordine olduğunu göstermiştir. İmino azot, fenolik oksijen ve karboksil oksijeni dört dişli kompleks (Şekil 2.6.) oluşturmuştur. Komplekslerin bazıları Cryptococcus neoformans ve Candida albicanlara karşı kuvvetli inhibitör etki, gösterdiğini bulmuşlardır.



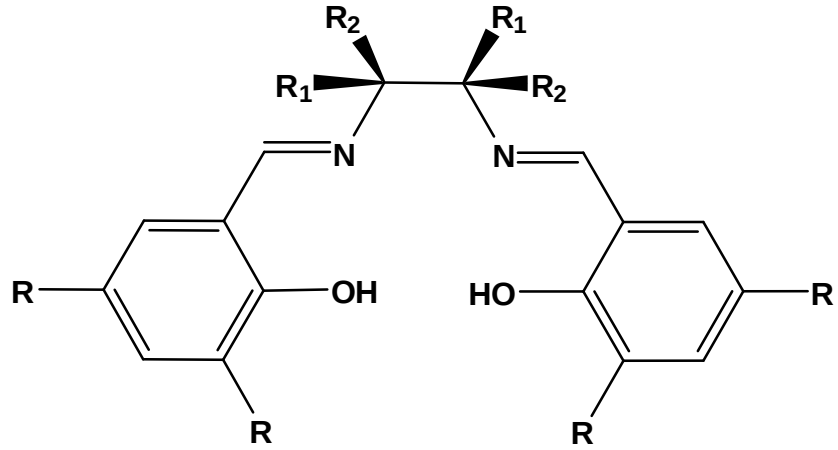
Şekil 2.6. Antifungal özelliği olan Schiff bazları

Kirmse ve Ark., (1995), Çeşitli diaminler ve 4-benzol-3-metil-1-fenil-2-pirazol-5-thione bileşiklerinin Schiff bazlarının yeni S_2N_2 donör atomlarına sahip ligandlarının (Şekil 2.7.) bakır(II), nikel(II), kobalt(II), metal komplekslerini sentezleyerek X-ray spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir.



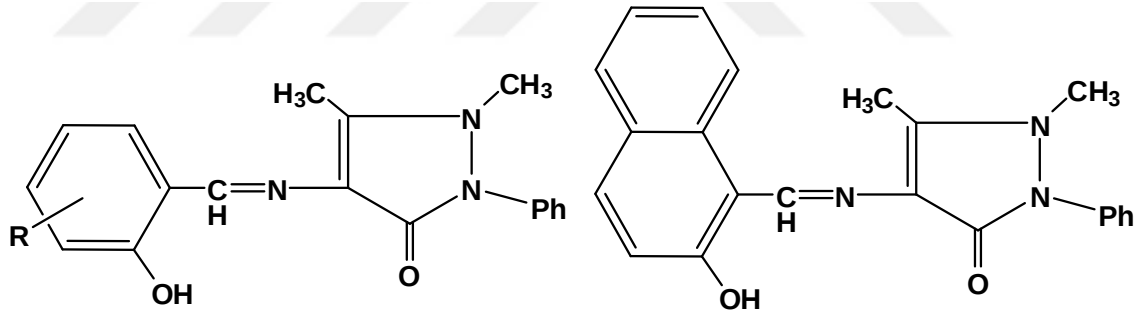
Şekil 2.7. 4-Benzol-3-metil-1-fenil-2-pirazol-5-thione ile Schiff bazı sentezi.

Cozzi ve Ark., (1996), Dietilen aminin aldehitlere enantiyoselektif olarak katılmasında kullanılan Şekildeki ligand ile optik aktifliği olan bileşikler sentezlemişlerdir (Şekil 2.8.). Bu çalışma metalosalen komplekslerinin yeni bir uygulamasıdır.



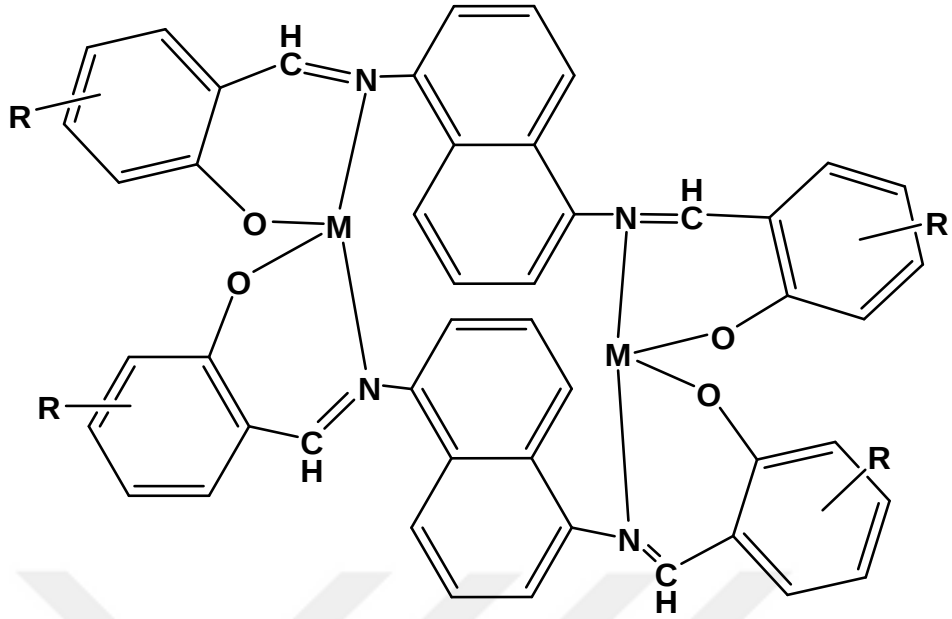
Şekil 2.8. Enantiyoselektif Schiff bazı

Serin ve Ark., (1996), Yapılan çalışmada Schiff bazlarının Cu(H) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Ligand molekülleri (Şekil 2.9.) mümkün olan dört koordinasyon sitesinden daha fazla koordinasyona sahiptir. Karbonil grubunun oksijen atomu azometin grubunun azot atomu, iki hidroksil grubunun oksijen atomu ve iki tane halkadaki azot atomlarıdır.



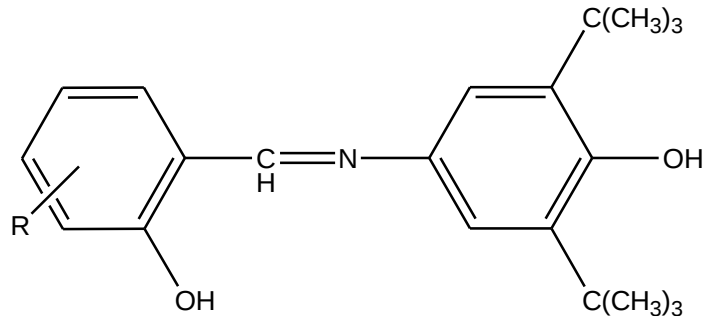
Şekil 2.9. Sentezlenen Schiff bazı ligandı

Serin ve Ark., (1996), Salisaldüiminler düzlemsel yapılarında moleküller arası hidrojen bağlarına sahiptirler. 1,5-Diaminonaftalinden türetilen dört dişli Schiff bazı ligandları ile Co(II), Cu(II), Ni(II) (Şekil 2.10.) binükleer kompleksleri elde etmişler ve yapılarını elementel analiz, termal analiz (TG, DTA), IR, UV-vis. iletkenlik ölçümü yöntemleri ile aydınlatmışlardır.



Şekil 2.101. 1,5-Diaminonaftalinden türetilen dört dişli Schiff bazı ligandları ile binükleer metal kompleksleri

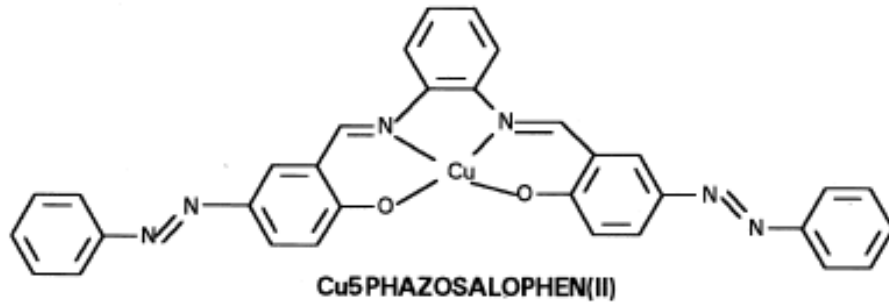
Serin ve Ark., (1997), 3,5-di(tert-butyl)-4-hidroksianilinin 4-hidroksisalisilaldehit ve o-vanillin ile yeni Schiff bazı ligandları ve metal kompleksleri yapılmıştır. Termal, ^{13}C , ^1H ve infrared gibi çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edildiği bildirilmiştir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Fenolik Schiff bazı ligandları

Serin ve Ark., (1997), Çeşitli nikel, palladyum ve platin komplekslerinin termal bozunması, birçok kimyasal proseste katalizör olarak kullanılan metal ve metal oksitlerin üretilmesinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada yeni Schiff bazı ligandlarının ve metal komplekslerinin analitik termal çalışmaları yapılmıştır. Spektral ve magnetik çalışmalar her bir metal atomunun koordinasyon küresindeki yerini tayin etmede ve metal şelatları karakterize etmede kullanılmıştır.

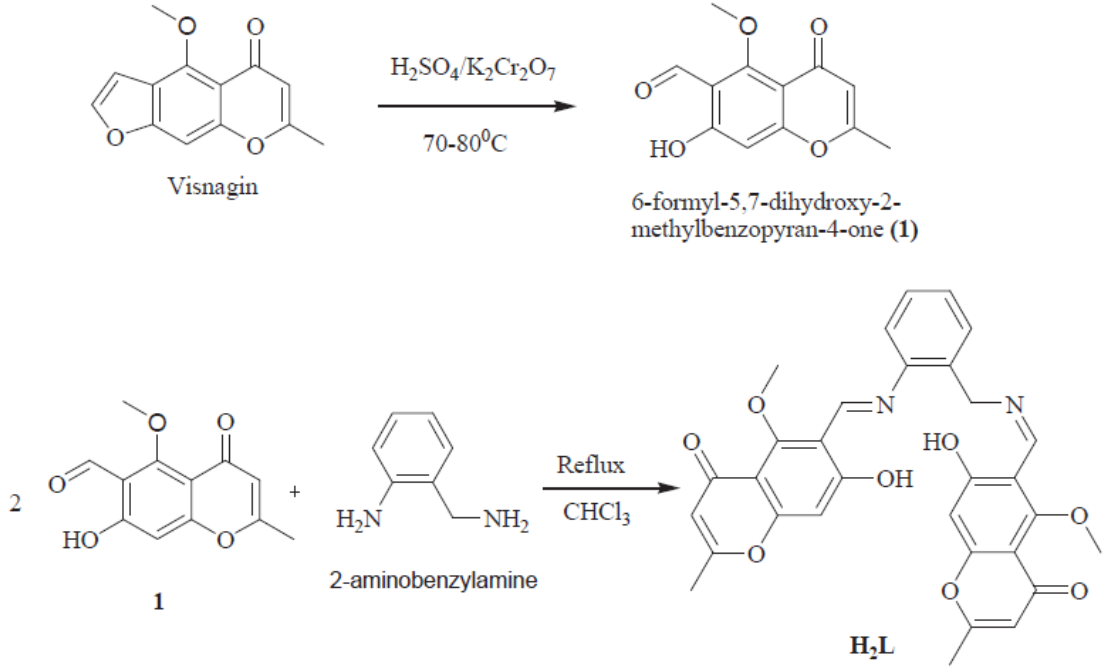
Khandar ve Nejati, (2000), di veya triaminler ile 5-fenilazo salisilaldehitin kondenzasyonu ile Schiff Bazlarını ve Cu(II) komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.12). Karakterizasyonunu ise IR, X-ray difraksiyon yöntemi ve elementel analiz yöntemleri ile gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.12. Di veya triaminler ile 5-fenilazo salisilaldehitin kondenzasyonu ile sentezlenen Schiff bazları ve Cu(II) kompleksleri

Peker ve Serin, (2004), p-aminoazobenzen ile salisilaldehit etkileştirilerek yeni tip Schiff Bazları ve bunların bazı geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlenip çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edildiğini bildirilmiştir.

Beyazıt ve ark., (2016), kromon türevi olan visnaginden türetilen yeni, asimetrik bir Schiff bazı ligandını ve Cu(II) ve Fe(II) komplekslerinin sentezini bildirmiştir (Şekil 2.13). Her iki kompleksin katekolaz benzeri aktivitesinin incelenmesi sonucunda 3,5-di-tert-bütilkatekolün, o-kinona oksidasyonu için katalizör görevi gördükleri ortaya koyulmuştur. Elde edilen [CuL] ve [FeL] bileşikler, katekol oksidazın biyokatalitik aktivitesini taklit eden ve ilgili kinonun orta düzeyde verimle üreten mononükleer Cu(II) ve Fe(II) kompleksleri ailesinin iki yeni üyesi olmuştur.



Şekil 2.13. Visnaginden Schiff bazı eldesi

Demetgül ve Beyazıt, (2018), kromon türevi ile kimyasal olarak modifiye edilmiş yeni bir kitosan ile çapraz bağlı türevini sentezlemiştir (Şekil 2.14). SEM, TGA ve XRD çalışmaları, kitosankromon türevlerini orijinal kitosan ile karşılaştırıldığında polimorfik, gözenekli yüzeye, düşük termal stabiliteye ve düşük kristallığe sahip olduğunu göstermiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan kimyasallar (Çizelge 3.1) Sigma-Aldrich ve Isolab'tan alınmış olup yüksek saflıktadır.

➤ **Çözücü Olarak;**

- Etanol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Metanol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Benzen: Merck firmasından temin edilmiştir.
- THF: Merck firmasından temin edilmiştir.
- DMF: Merck firmasından temin edilmiştir.
- DMSO: Merck firmasından temin edilmiştir.

Schiff Bazlarının Sentezi için;

- Gossypol: pamuk tohumundan izole edilmiştir.
- Salisilaldehit: Merck firmasından temin edilmiştir.
- 2-aminobenzilamin: Fluka firmasından temin edilmiştir.
- p-toluidin Merck firmasından temin edilmiştir
- o-anisidin Merck firmasından temin edilmiştir
- 2-amino benzil alkol Merck firmasından temin edilmiştir

Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sentezi için;

- $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, komplekslerin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, komplekslerin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Çizelge 3.1. Kullanılan Cihazlar

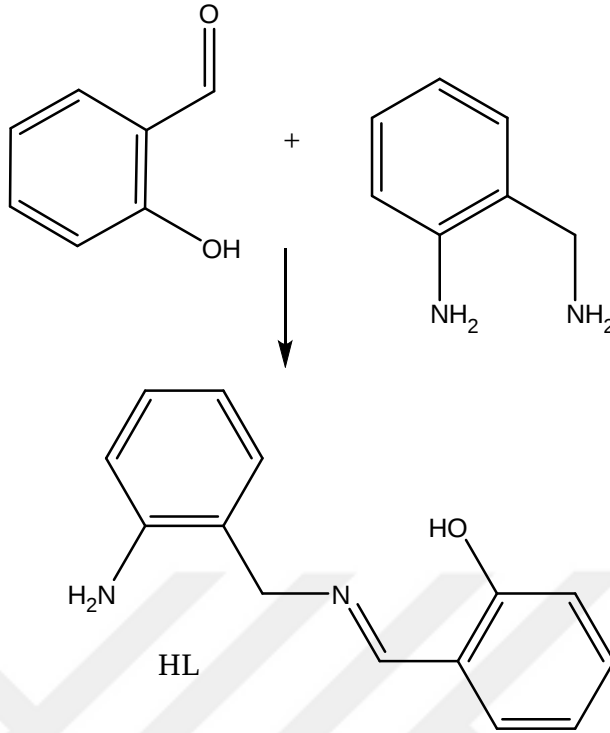
Kullanılan Cihaz	Marka/Model
FT-IR	Perkin Elmer Spektrum Two
Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı	Are marka cihaz
UV-Vis	Optizen alfa
Magnetik Süsseptibilite Ölçüm Cihazı	Sherwood Model MK1
Molar İletkenlik Ölçümleri	Jenway model 4070
Elemental Analiz	THERMO SCIENTIFIC CHNS/O Flash 2000

3.2. Yöntem

3.2.1. Schiff bazlarının sentezi

Literatürde bulunmayan bu madde (Holm, 1966) literatürden faydalanılarak aşağıda verildiği gibi sentezlenmiştir.

2,01 g (0,0163 mol) 2-aminobenzilamin ile 1,73 g (0.0163mol) salisilaldehit 50'şer ml etilalkol içerisinde ayrı ayrı çözüldü. Etanolde çözülmüş 2-Aminobenzilamin çözeltisi üzerine yavaşça salisilaldehit çözeltisi eklenir. Çözelti berraklaşınca kadar reflux edilir. Daha sonra reaksiyon karışımında çözünmeyen kısım uzaklaştırılır. Homojen kısım soğumaya bırakıldı, oluşan katı süzüldü etanol ile yıkanır ve kurutulur (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. [N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin)] (1) Schiff bazı sentezi (HL)

Özellikleri: Sarı renkli olan ürünün erime noktası: 116 °C ve %78 verimle sentezi gerçekleştirilmiştir. N-(salisiliden)(2-aminobenzilamin) Schiff bazı etanol ve metanol içerisinde az, THF, DMF, DMSO, kloroform ve aseton içinde iyi çözünmekte suda hiç çözünmemektedir. Molekül ağırlığı 226 g/mol.

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 74,34 ; H, 6,20 ; N, 12,39

Bulunan (%) : C, 74,31 ; H, 6,24 : N, 12,35

IR (KBr, cm⁻¹) : 3463, 3374-3221, 2911-2850, 1629, 1576, 1278

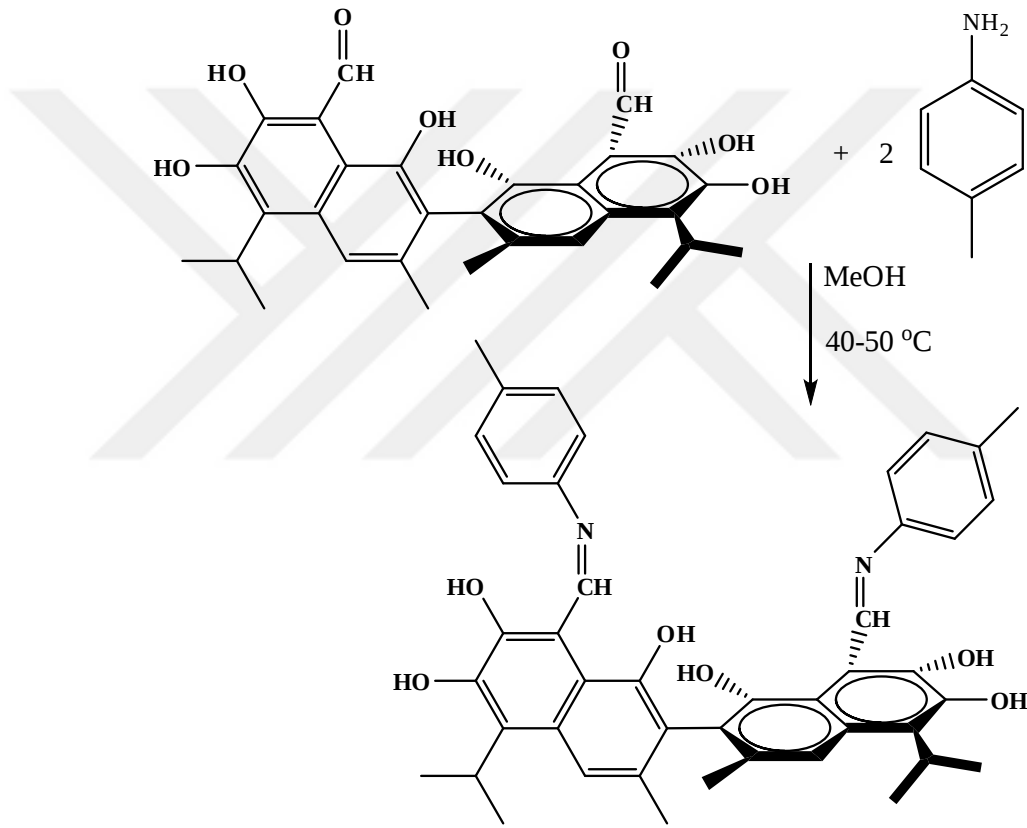
UV-Vis (λ_{max} , nm) : 319, 273

¹H-NMR : 13.15, 8.3, 6.5-7.4, 4.75, 3.8

¹³C-NMR : 159-163, 115-136, 59

3.2.2. (-)-Gossypol ve p-Toluidin bileşiğinin reaksiyonu ile Schiff bazı eldesi (H₂L¹)

0,112 g (-)-gossypol (0,19 mmol) bileşiği 10 ml metanol içerisinde çözünür. Bu çözeltinin üzerine 0,041 g p-toluidin (0,38 mmol) bileşiğinin 15 ml metanol içerisindeki çözeltisi yavaş yavaş damlatılır. Reaksiyon karışımı 3 saat boyunca 50°C sıcaklıktaki su banyosu içerisinde karıştırılır. Reaksiyonun bitişi ince tabaka kromatografisi ile doğrulandıktan sonra çöken Schiff bazı süzülür, metanol ile yıkanır, etanolden kristallendirilir (Şekil 3.2). Bileşik turuncu katı, 0,093g (Verim: %73).



Şekil 3.2. (-)-Gossypol ve p-toluidin bileşiğinin tepkimesi (H₂L¹)

Bulgular:

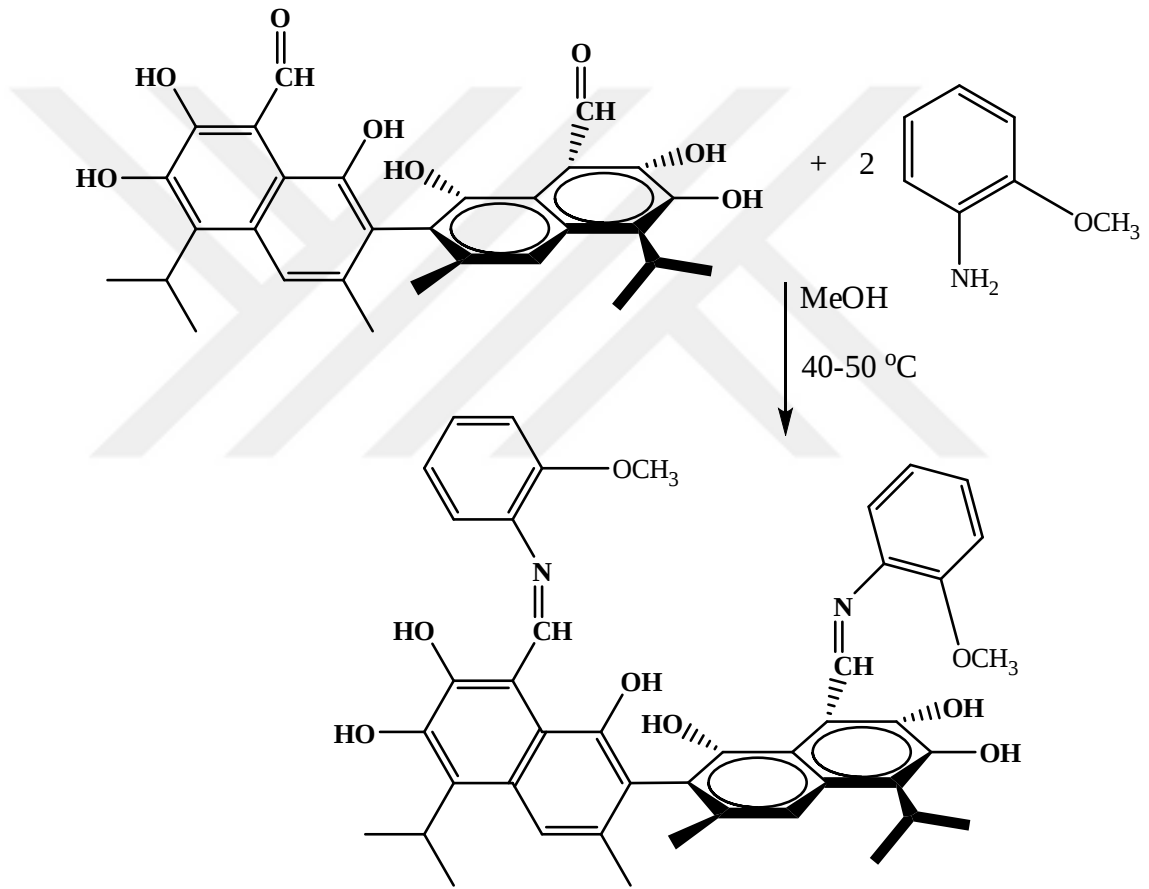
Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 75,84 ; H, 6,36 ; N, 4,02

Bulunan (%) : C, 75,80 ; H, 6,34 ; N, 4,09

3.2.3. (-)-Gossypol ve o-Anisidin bileşiğinin reaksiyonu ile Schiff bazı eldesi, (H₂L²)

0,119 g (-)-gossypol (0,19 mmol) bileşiği 10 ml metanol içerisinde çözünür. Bu çözeltinin üzerine 0,071 g o-anisidin (0,38 mmol) bileşiğinin 10 ml metanol içerisindeki çözeltisi yavaşça damlatılır. Reaksiyon karışımı 3 saat boyunca 40°C sıcaklıktaki su banyosu içerisinde karıştırılır. Reaksiyonun bitişi ince tabaka kromatografisi ile doğrulandıktan sonra çöken Schiff bazı süzülür, metanol ile yıkanır, etanolden kristallendirilir (Şekil 3.3). Bileşik, turuncu katı, 0,092g (Verim: %72).



Şekil 3.3. (-)-Gossypol ve o-anisidin bileşiğinin tepkimesi (H₂L₂)

Bulgular:

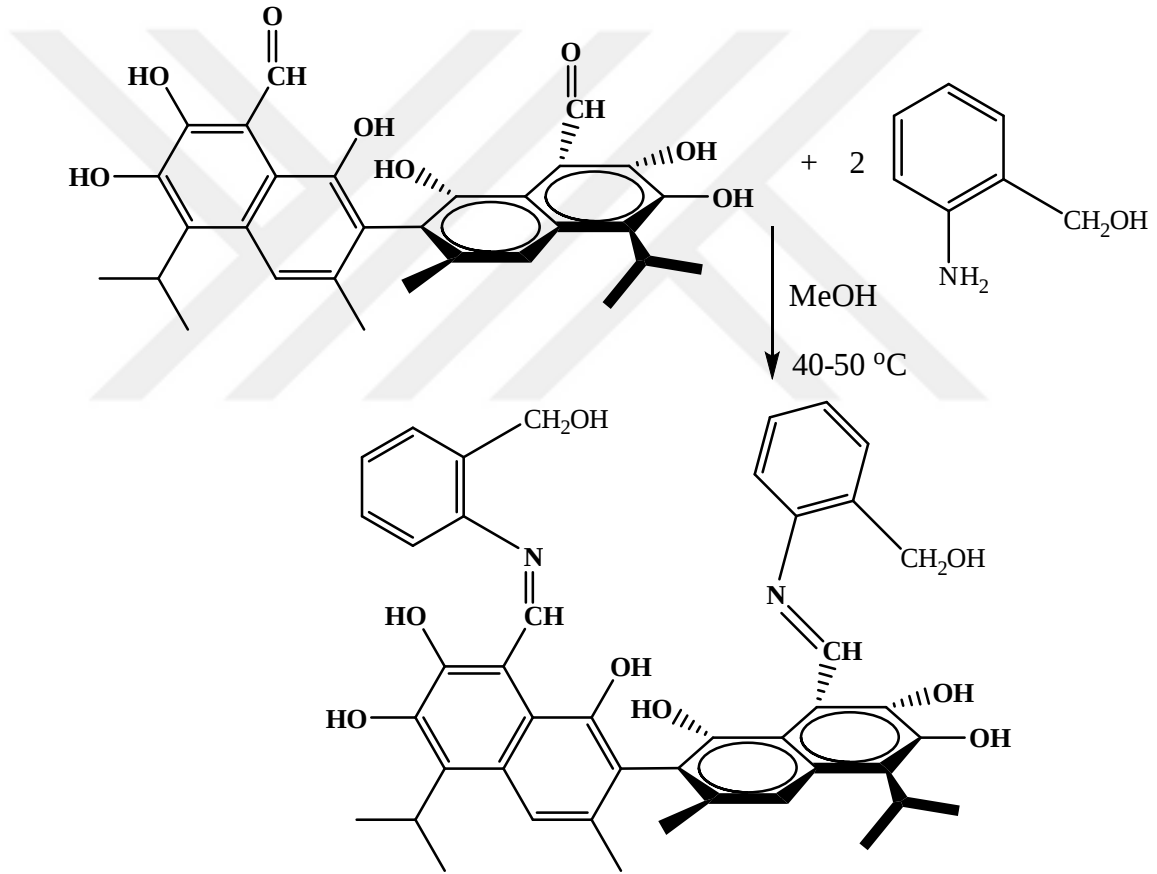
Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 72,51 ; H, 6,09 ; N, 3,84

Bulunan (%) : C, 72,48 ; H, 6,14 ; N, 3,89

3.2.4. (-)-Gossypol ve 2-Aminobenzil alkol bileşiğinin reaksiyonu ile Schiff bazı eldesi (H₂L³)

0,103 g (-)-gossypol (0,19 mmol) bileşiği 15 ml metanol içerisinde çözünür. Bu çözeltinin üzerine 0,061 g 2-aminobenzilalkol (0,38 mmol) bileşiğinin 15 ml metanol içerisindeki çözeltisi yavaş yavaş damlatılır. Reaksiyon karışımı 3 saat boyunca 45°C sıcaklıktaki su banyosu içerisinde karıştırılır. Reaksiyonun bitişi ince tabaka kromatografisi ile doğrulandıktan sonra çöken Schiff bazı süzülür, metanol ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir (Şekil 3.4). Oluşan Schiff bazı, sarı-turuncu katı, 0,087g (Verim: %71).



Şekil 3.4. (-)-Gossypol ve 2-aminobenzil alkol bileşiğinin tepkimesi (H₂L³)

Bulgular:

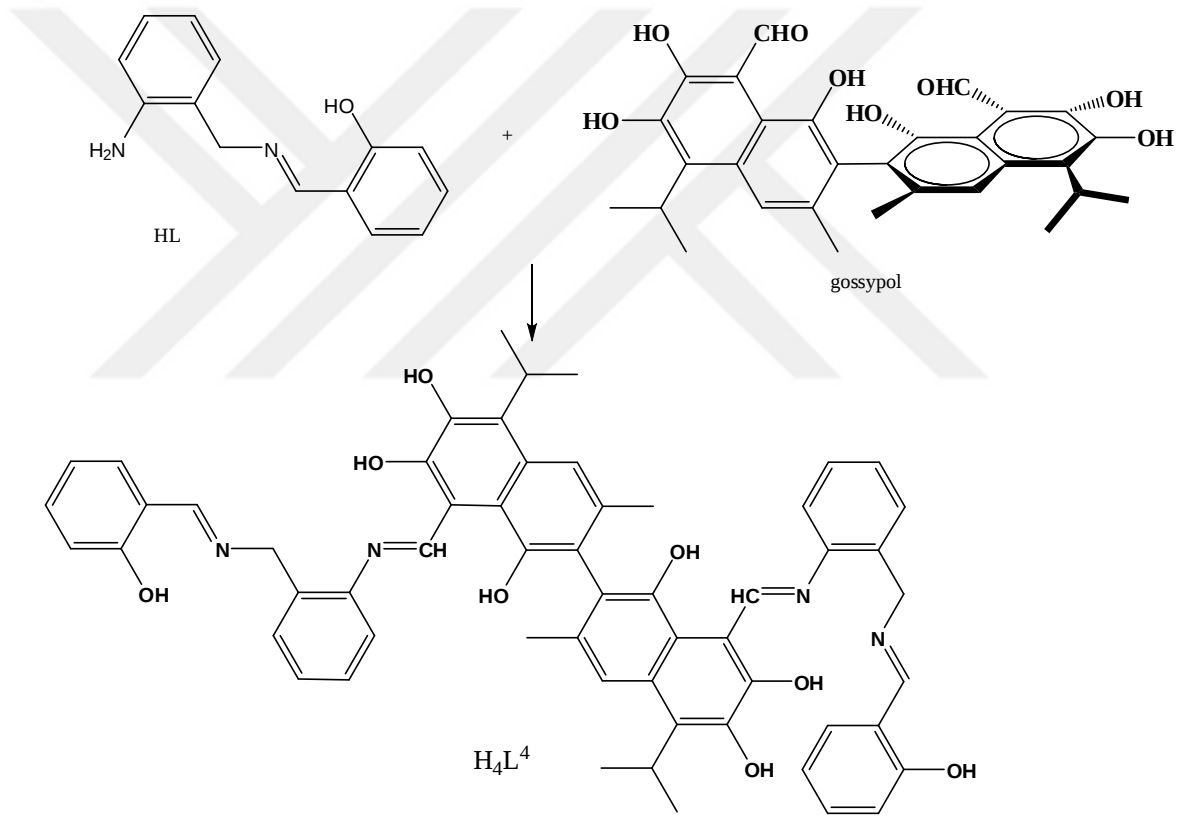
Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 72,51 ; H, 6,09 ; N, 3,84

Bulunan (%) : C, 72,45 ; H, 6,13 ; N, 3,88

3.3. Asimetrik Schiff bazı (H₄L⁴) sentezi

0.2 mol HL¹ tartılarak çift boyunlu balon içerisine aktarılır ve 60 ml ethanol(absolute) içerisinde çözünür. 0.1mol gossypol alınarak 30 ml etanol(absolute) çözünerek damlatma hunisine alınır. Çift boyunlu balona geri soğutucu altında damlatma hunisi yerleştirilir ve 30 dk. Süre zarfında damla damla ilave edilir. Ekleme işlemi bittikten sonra karışım 2 saat geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırılır. 2 saat sonunda çökelekler gözlenmeye başlanırsa süzülür. Çökelme gözlenmemiş ise çözücünün yarısı uçurulur ve çökmesi beklenir. Süzme işlemi yapılır, çökelek bir çak defa etanol, metanol ve su ile yıkanır. Etüvde 80-90 °C de kurutulur (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Gossypol (1) Schiff bazı sentezi (H₄L₄)

Bulgular:

Elementel Analiz :

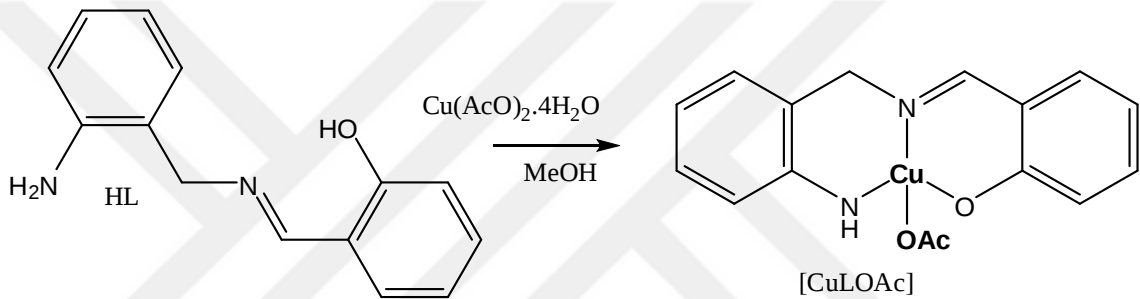
Hesaplanan (%) : C, 74,50 ; H, 5,82 ; N, 5,99

Bulunan (%) : C, 74,45 ; H, 5,89 ; N, 5,90

3.3.1. Asimetrik Schiff bazları Cu(II) komplekslerinin sentezi

Ligandların Cu(II) kompleksleri; metal tuzları ile ligandların 2:1 oranında geri soğutucu altında karıştırılması sonucu elde edilecektir.

2,26 g ligand etil alkolde çözülür ve balona aktarılır üzerine metil alkolde çözülmüş 2,53 g $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ damla damla eklenir ve cam balon 60 °C'e kadar ısıtılır. 2 saat magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırılan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra oluşan çökelek süzülür, süzüntünün pH'ı seyreltik KOH sulu çözeltisi ile 5-5,5 değerine kadar çıkarılır. Elde edilen çökelekler birleştirilir ve vakum etüvünde kurutulur (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Asimetrik Schiff bazı bakır (II) kompleksi sentezi [CuLOAc]

Bulgular:

Elementel Analiz :

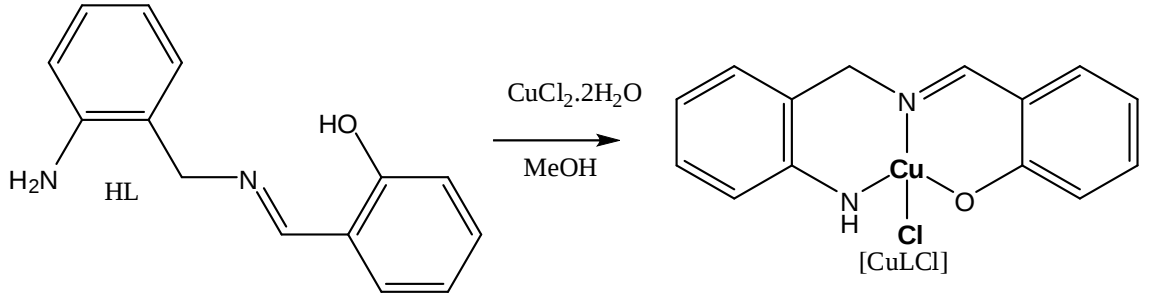
Hesaplanan (%) : C, 55,41; H, 4,36 ; N, 8,08 ; Cu, 18,32

Bulunan (%) : C, 55,50 ; H, 4,30 ; N, 8,11 ; Cu, 18,35

Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : 1,74 B.M. paramagnetik

Molar İletkenlik λ ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) : 5,9 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

1,13 g ligand etilalkolde çözülür ve balona aktarılır üzerine metil alkolde çözülmüş 0,87 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ damla damla eklenir ve cam balon 60 °C'e kadar ısıtılır. 2 saat magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırılan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra oluşan çökelek süzülür, süzüntünün pH'ı seyreltik KOH sulu çözeltisi ile 5-5,5 değerine kadar çıkarılır. Elde edilen çökelekler birleştirilir ve vakum etüvünde kurutulur (Şekil 3.6).



Şekil 3.7. Asimetrik Schiff bazı Cu(II) kompleksi sentezi [CuLCl]

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 52,02; H, 3,74 ; N, 8,67 ; Cu, 19,66

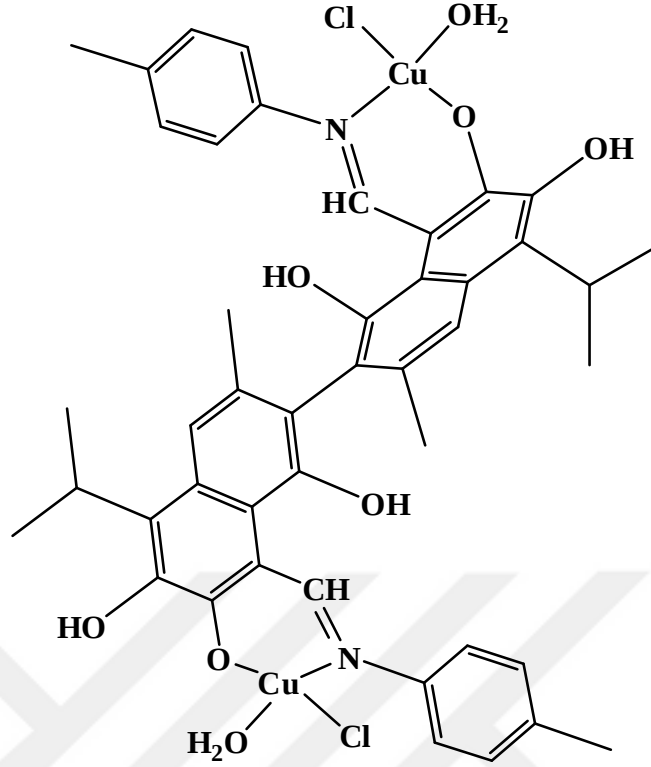
Bulunan (%) : C, 51,94 ; H, 3,81 ; N, 8,60 ; Cu, 19,63

Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : 1,76 B.M. paramagnetik

Molar İletkenlik λ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) : 6,0 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

3.3.2. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi [Cu₂L¹Cl₂]

Belirli bir miktar Schiff bazı ligandı (H₂L¹) alınarak balon içerisinde etanolde çözünür ve geri soğutucu altında ısıtma işlemi yapılır. 1:1 oranında olacak şekilde bakır(II) klorür alınarak etanol içerisinde hafif ısıtma ile çözülür. Balon içerisine bakır çözeltisi ilavesi yapılır. Karışım geri soğutucu altında 5 saat karıştırılır. Çözücünün bir kısmı uçurulduktan sonra behere alınarak soğumaya bırakılır. Oluşan çökelekler mavi bantlı süzgeç kâğıdı yardımıyla süzülür ve su ve etanol ile yıkanır. Etüvde 60-70 °C de kurutulur (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Schiff bazı metal kompleksi sentezi [Cu₂L₁Cl₂]

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 56,90; H, 4,99 ; N, 3,02 ; Cu, 13,68

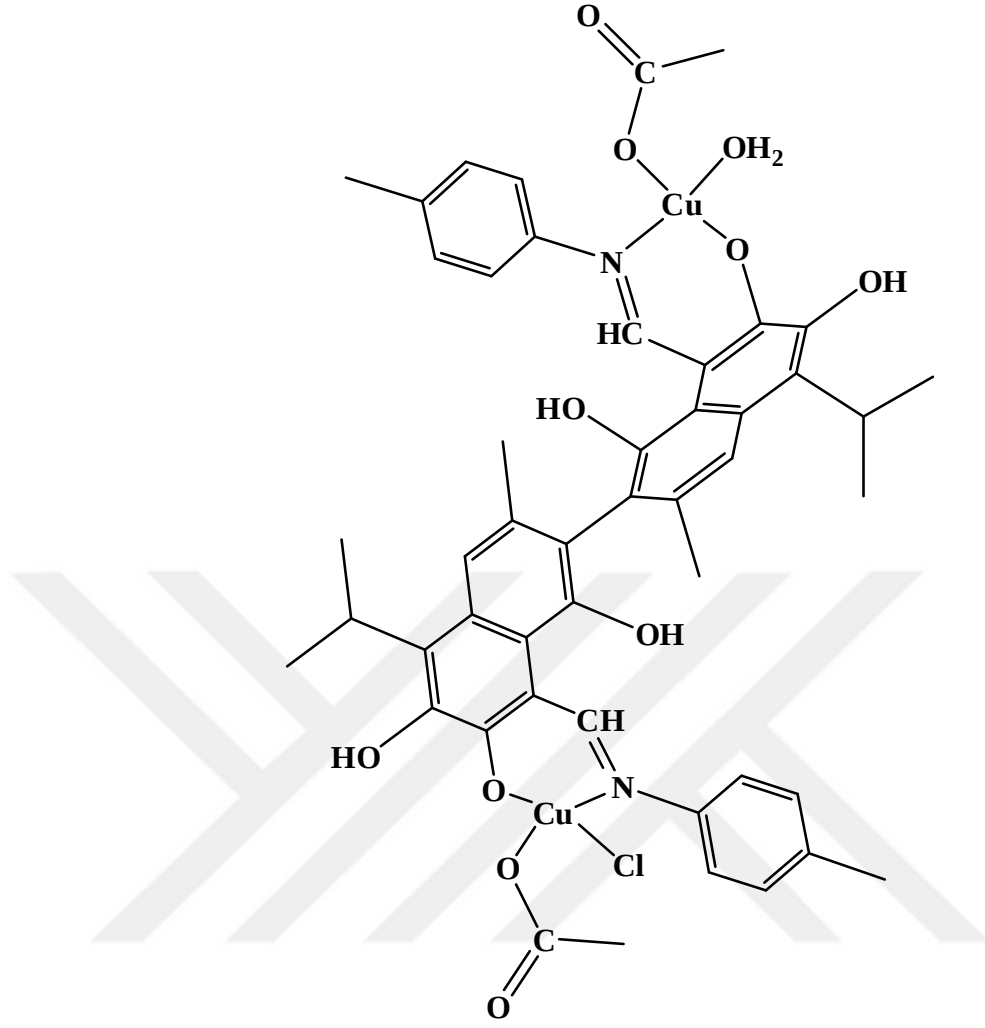
Bulunan (%) : C, 56,84 ; H, 4,91 ; N, 3,11 ; Cu, 13,63

Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : 1,77 B.M. paramagnetik

Molar İletkenlik λ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) : 6,9 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

3.3.3. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi [Cu₂L¹(OAc)₂]

Schiff bazı ligandı (H₂L¹) alınarak balon içerisinde etanolde çözünür ve geri soğutucu altında ısıtma işlemi yapılır. 1:1 oranında olacak şekilde bakır(II) asetat alınarak etanol içerisinde hafif ısıtma ile çözülür. Balon içerisine bakır çözeltisi ilavesi yapılır. Karışım geri soğutucu altında 5 saat karıştırılır. Çözücünün bir kısmı uçurulduktan sonra behere alınarak soğumaya bırakılır. Oluşan çökelekler mavi bantlı süzgeç kâğıdı yardımıyla süzülür ve su ve etanol ile yıkanır. Etüvde 60-70 °C de kurutulur (Şekil 3.9).



Şekil 3.9.Schiff bazı metal kompleksi sentezi [Cu₂L₁(OAc)₂]

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 58,03; H, 5,07 ; N, 2,82 ; Cu, 12,79

Bulunan (%) : C, 58,09 ; H, 5,12 ; N, 2,75 ; Cu, 12,70

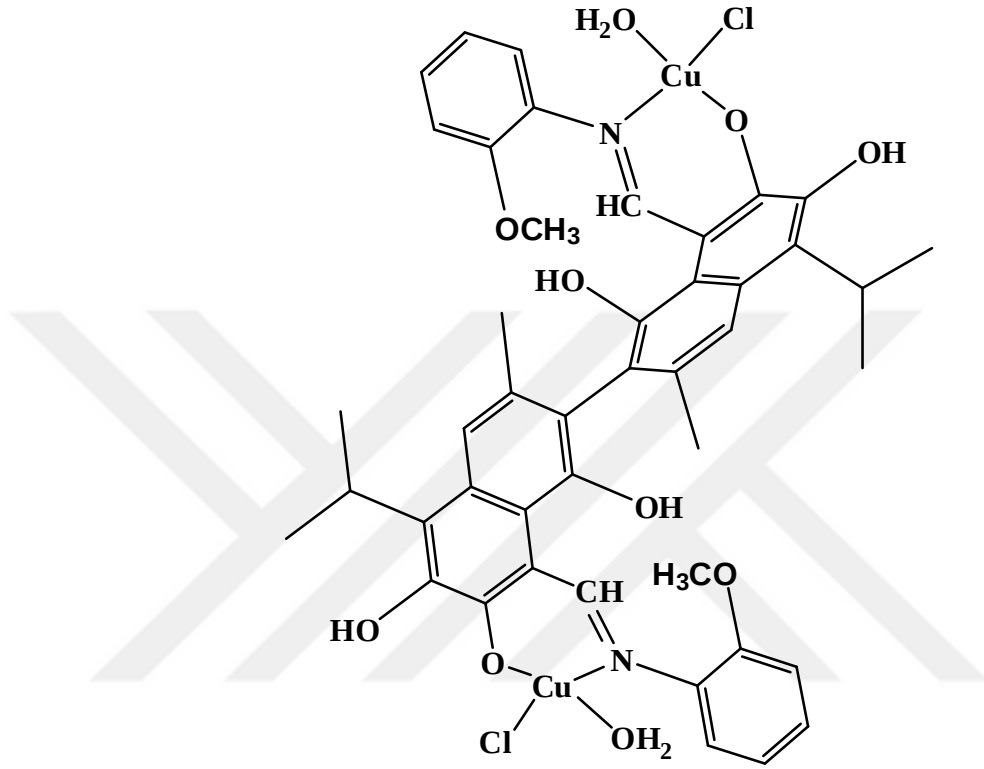
Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : 1,81 B.M. paramagnetik

Molar İletkenlik λ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) : 6,8 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

3.3.4. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi [Cu₂L²Cl₂]

Belirli bir miktar Schiff bazı ligandı (H₂L²) alınarak balon içerisinde etanolde çözünür ve geri soğutucu altında ısıtma işlemi yapılır. 1:1 oranında olacak şekilde bakır(II) klorür alınarak etanol içerisinde hafif ısıtma ile çözülür. Balon içerisine bakır

çözeltisi ilavesi yapılır. Karışım geri soğutucu altında 5 saat karıştırılır. Çözücünün bir kısmı uçurulduktan sonra behere alınarak soğumaya bırakılır. Oluşan çökelekler mavi bantlı süzgeç kâğıdı yardımıyla süzülür ve su ve etanol ile yıkanır. Etüvde 60-70 °C de kurutulur (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Schiff bazı metal kompleksi sentezi [Cu₂L₂Cl₂]

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 57,49; H, 4,02 ; N, 2,79 ; Cu, 12,67

Bulunan (%) : C, 57,38 ; H, 4,10 ; N, 2,71 ; Cu, 12,60

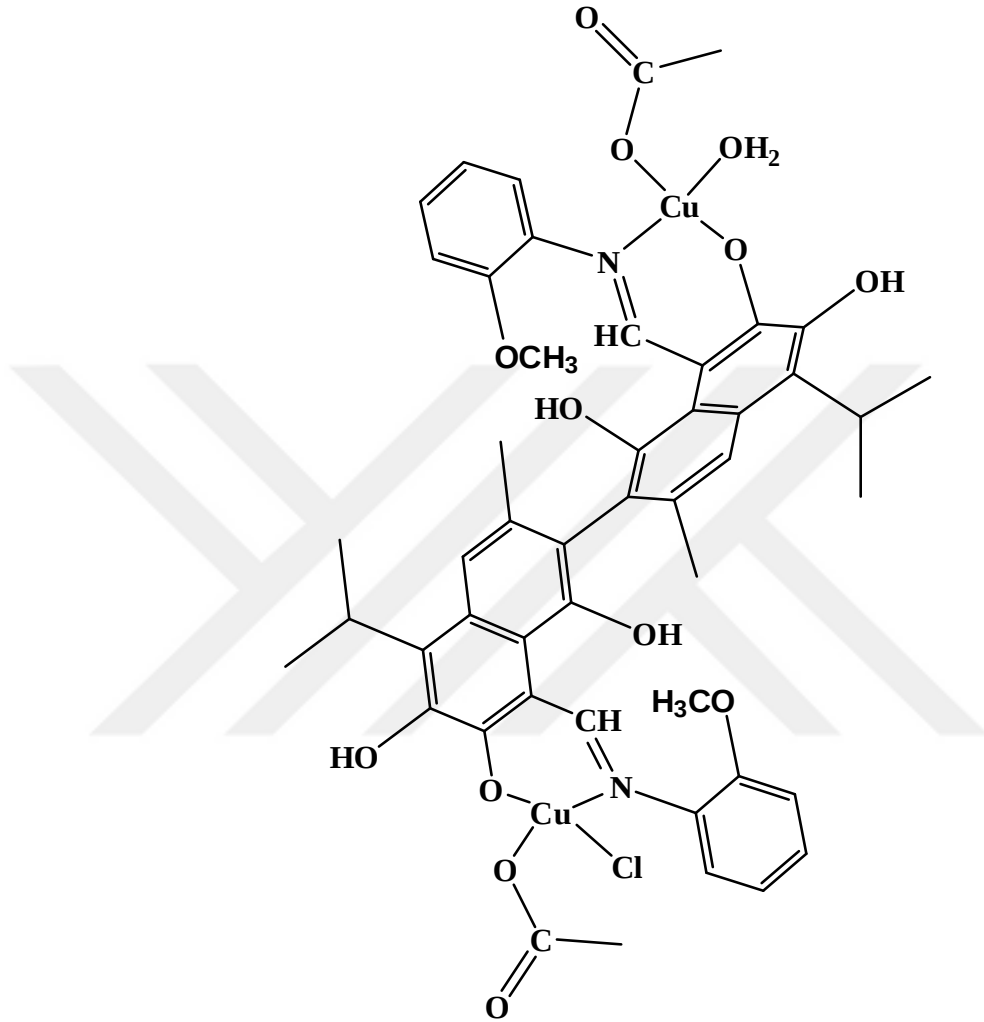
Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : 1,79 B.M. paramagnetik

Molar İletkenlik λ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) : 6,2 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

3.3.5. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi [Cu₂L²(OAc)₂]

Schiff bazı ligandı (H₂L²) alınarak balon içerisinde etanolde çözünür ve geri soğutucu altında ısıtma işlemi yapılır. 1:1 oranında olacak şekilde bakır(II) asetat alınarak etanol içerisinde hafif ısıtma ile çözülür. Balon içerisine bakır çözeltisi ilavesi yapılır.

Karışım geri soğutucu altında 5 saat karıştırılır. Çözücünün bir kısmı uçurulduktan sonra behere alınarak soğumaya bırakılır. Oluşan çökelekler mavi bantlı süzgeç kâğıdı yardımıyla süzülür ve su ve etanol ile yıkanır. Etüvde 60-70 °C de kurutulur (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Schiff bazı metal kompleksi sentezi [Cu₂L₂(OAc)₂]

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 58,51; H, 4,15 ; N, 2,62 ; Cu, 11,91

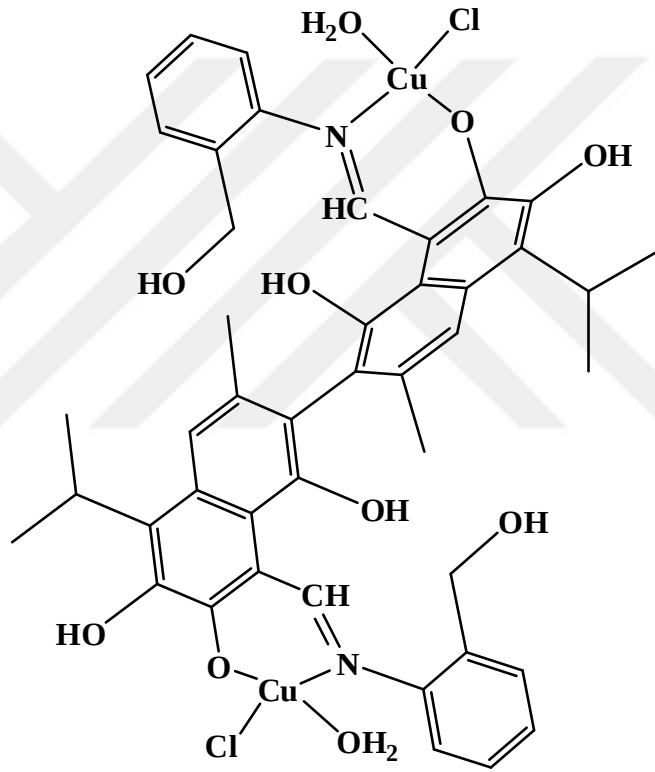
Bulunan (%) : C, 58,55 ; H, 4,11 ; N, 2,58 ; Cu, 11,85

Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : 1,72 B.M. paramagnetik

Molar İletkenlik λ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) : 5,9 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

3.3.6. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi [$\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Cl}_2$]

Belirli bir miktar Schiff bazı ligandı (H_2L^3) alınarak balon içerisinde etanolde çözünür ve geri soğutucu altında ısıtma işlemi yapılır. 1:1 oranında olacak şekilde bakır(II) klorür alınarak etanol içerisinde hafif ısıtma ile çözülür. Balon içerisine bakır çözeltisi ilavesi yapılır. Karışım geri soğutucu altında 5 saat karıştırılır. Çözücünün bir kısmı uçurulduktan sonra behere alınarak soğumaya bırakılır. Oluşan çökelekler mavi bantlı süzgeç kâğıdı yardımıyla süzülür ve su ve etanol ile yıkanır. Etüvde 60-70 °C de kurutulur (Şekil 3.12).



Şekil 3.121. Schiff Bazı metal kompleksi sentezi [$\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Cl}_2$]

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 55,00; H, 4,83 ; N, 2,92 ; Cu, 13,23

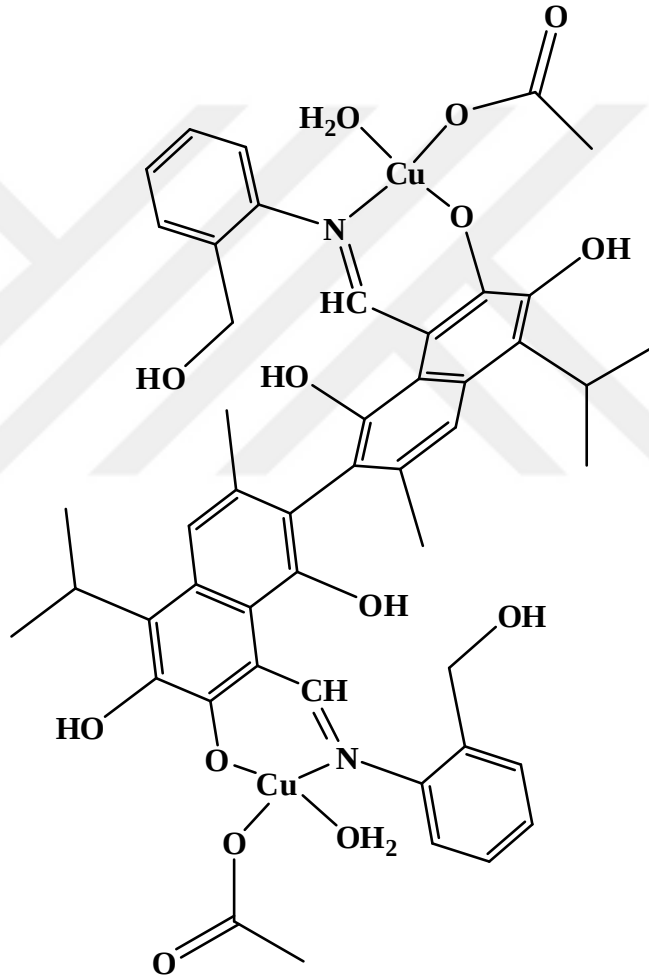
Bulunan (%) : C, 55,07 ; H, 4,80 ; N, 2,85 ; Cu, 13,18

Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : 1,73 B.M. paramagnetik

Molar İletkenlik λ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) : 5,2 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

3.3.7. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{OAc})_2]$

Schiff bazı ligandı (H_2L^2) alınarak balon içerisinde etanolde çözünür ve geri soğutucu altında ısıtma işlemi yapılır. 1:1 oranında olacak şekilde bakır(II) asetat alınarak etanol içerisinde hafif ısıtma ile çözülür. Balon içerisine bakır çözeltisi ilavesi yapılır. Karışım geri soğutucu altında 5 saat karıştırılır. Çözücünün bir kısmı uçurulduktan sonra behere alınarak soğumaya bırakılır. Oluşan çökelekler mavi bantlı süzgeç kâğıdı yardımıyla süzülür ve su ve etanol ile yıkanır. Etüvde 60-70 °C de kurutulur (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. Schiff bazı metal kompleksi sentezi $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{OAc})_2]$

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 57,19; H, 5,20 ; N, 2,78 ; Cu, 12,61

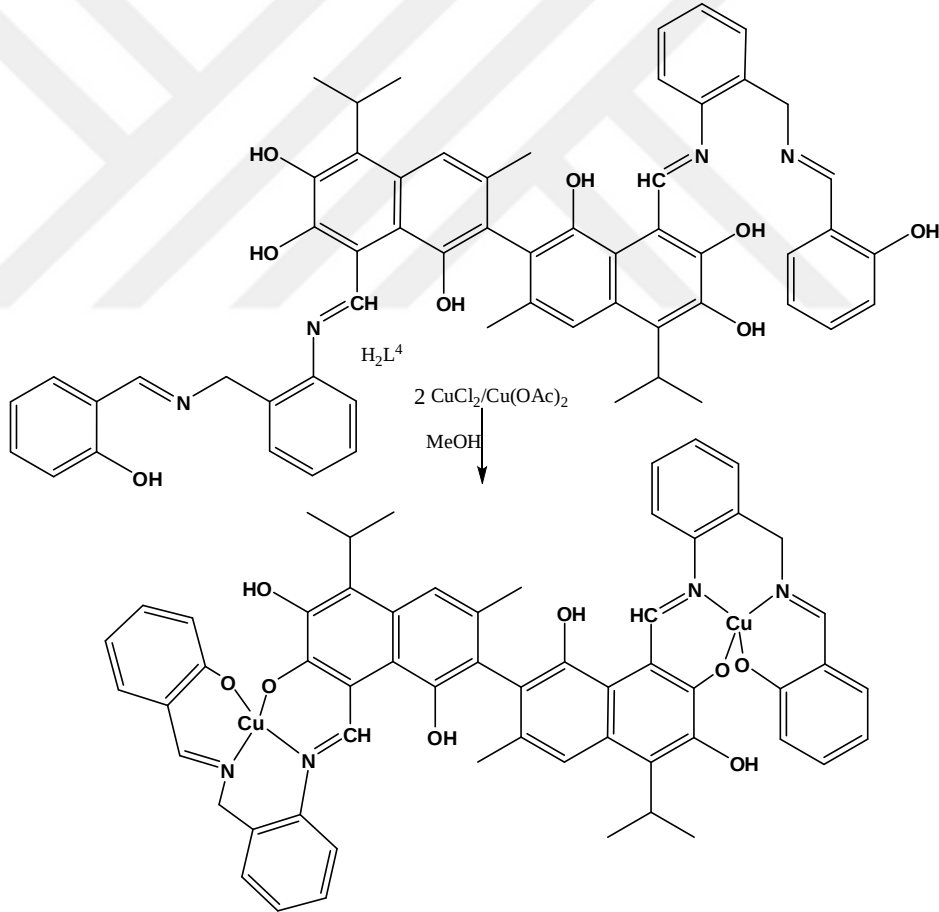
Bulunan (%) : C, 57,11 ; H, 5,25 ; N, 2,71 ; Cu, 12,57

Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : 1,78 B.M. paramagnetik

Molar İletkenlik λ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) : 6,3 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

3.3.8. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi [Cu_2L^4]

Belirli bir miktar Schiff bazı ligandı (H_2L^4) alınarak balon içerisinde etanolde çözünür ve geri soğutucu altında ısıtma işlemi yapılır. 1:1 oranında olacak şekilde bakır(II) klorür/ bakır (II) asetat alınarak etanol içerisinde hafif ısıtma ile çözülür. Balon içerisine bakır çözeltisi ilavesi yapılır. Karışım geri soğutucu altında 5 saat karıştırılır. Çözücünün bir kısmı uçurulduktan sonra behere alınarak soğumaya bırakılır. Oluşan çökelekler mavi bantlı süzgeç kâğıdı yardımıyla süzülür ve su ve etanol ile yıkanır. Etüvde 60-70 °C de kurutulur (Şekil 3.14).



Şekil 3.142. Schiff bazı metal kompleksi sentezi [Cu_2L^4]

Bulgular:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 65,83; H, 4,76 ; N, 5,29 ; Cu, 12,01

Bulunan (%) : C, 65,74 ; H, 4,82 ; N, 5,21 ; Cu, 12,15

Magnetik Susseptibilite (BM) : μ_{eff} : 1,75 B.M. paramagnetik

Molar İletkenlik λ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) : 5,3 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

3.3.9. Sentezlenen yapıların karakterizasyonu

Elemental analizler (C, H ve N), Thermo Scientific Flash 2000 CHNS/O Analyzer cihazı kullanılarak yapıldı. FT-IR spektrumları, U-ATR FTIR spektrometreli bir Perkin Elmer Spectrum Two ile kaydedildi. ^{13}C NMR spektrumları, CP/MAS tekniğiyle bir Bruker Superconducting FT/NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB ile elde edildi.

Çalışmada kullanılan ligandların ve Cu (II) komplekslerinin yapıları ise öncelikle Chem Draw Ultra 12.0 ile çizildikten sonra, Avogadro 1.2.0 yazılımı ile üç boyutlu hale dönüştürüldü. Ligandların geometri optimizasyonları da yine Avogadro 1.2.0 yardımıyla kuvvet alanı olarak Merck Molecular Force Field (MMF94) kullanılarak gerçekleştirildi ve ardından Autodock Vina 1.2.0 tarafından kenetlemeye hazırlandı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada literatürde kaydı bulunmayan 5 ligand özelliğinde Schiff bazı ve 9 Cu(II) metal kompleksi olmak üzere 14 bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Aldehit türevi olarak salisilaldehit ve Gossypol, anilin türevi olarak 2-aminobenzilamin, p-toluidin, o-anisidin ve 2-amino benzil alkol bileşikler kullanılarak kondensasyon reaksiyonu ile Schiff bazı ligantları elde edilmiştir. Schiff bazı ligandlarının Cu (II) metali ile kompleksleri sentezlenmiştir.

Schiff bazı ligandlarının yapıları; FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR gibi spektroskopik yöntemler ve elementel analiz teknikleri ile komplekslerinin yapıları ise FT-IR, UV-vis, elementel analiz, manyetik süseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak Schiff bazları ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

4.1. Erime noktası, renk, verim bulgularının değerlendirilmesi

Sentezlenen 14 bileşiğin erime noktaları, renkleri ve verim değerleri değerlendirildiğinde, verimlerin dağılım aralığı % 55 - % 92'dır. Schiff bazı komplekslerinin erime noktaları Schiff bazlarından çok daha yüksek çıkmıştır. Schiff bazlarının erime aralığı 110- 226 °C arasında iken komplekslerinin > 250' tür.

Schiff bazlarının renklerine bakıldığında çeşitlilik görülmektedir.

4.2. Elementel analiz bulgularının değerlendirilmesi

C, H ve N miktarlarının hesaplanan ve bulunan değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bileşiklerin bulunan C miktarlarının dağılım aralığı % 51,94 – % 74,45, H in % 3,81 - % 6,34, N ki ise % 2,21 - % 12,35 arasında bulunmuştur. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi sentezlenen bileşikler için hesaplanan değerler ile bulunan değerler birbirlerine çok yakındır. Bu değerlerdeki görünen çok az sapma teorik olarak düşünülen yapının sentezinin gerçekleştiğine dair karakterizasyon ölçütlerinden biridir.

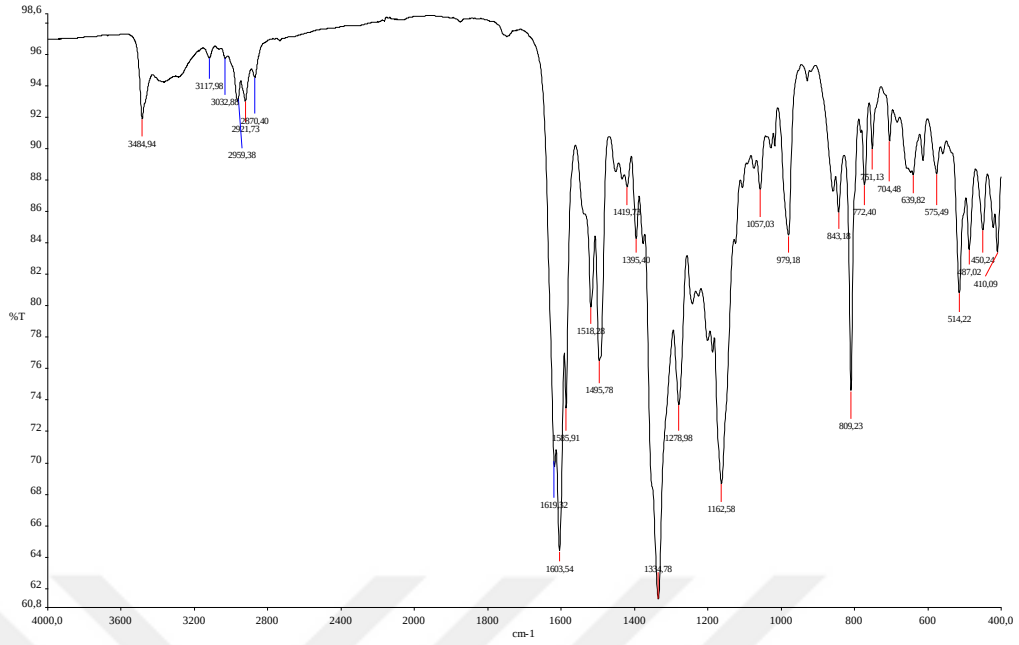
Çizelge 4.1. Elemental Analiz Sonuçları

Numune Adı	% Azot,N	% Karbon, C	% Hidrojen, H	% Cu
HL	12,35	74,31	6,24	
H ₂ L ¹	4,09	75,80	6,34	
H ₂ L ²	3,89	72,48	6,14	
H ₂ L ³	3,88	72,45	6,13	
H ₂ L ⁴	5,90	74,45	5,89	
[CuLOAc]	8,11	55,50	4,30	18,35
[CuLCl]	8,60	51,94	3,81	19,63
[Cu ₂ L ¹ Cl ₂]	3,11	56,84	4,91	13,63
[Cu ₂ L ¹ (OAc) ₂]	2,75	58,09	5,12	12,70
[Cu ₂ L ² Cl ₂]	2,71	57,38	4,10	12,60
[Cu ₂ L ² (OAc) ₂]	2,58	58,55	4,11	11,85
[Cu ₂ L ³ Cl ₂]	2,85	55,07	4,80	13,18
[Cu ₂ L ³ (OAc) ₂]	2,71	57,11	5,25	12,57
[Cu ₂ L ⁴]	5,21	65,74	4,82	12,15

4.3. FT-IR spektrum bulgularının değerlendirilmesi

Sentezlenen 15 bileşiğin IR spektrumu değerlendirilerek toplu halde Çizelge 4.2’de verilmiştir. Ar-C=N (konjuge C=N gerilmesine ait pik, C=C gerilmesine yakın olduğu için belirsiz olabilmektedir) grubuna ait C=N gerilme pik i 1620 cm⁻¹ de görüldüğü belirtilmektedir (Erdik, 1993). Schiff bazları ve metal komplekslerinin hepsinde C=N grubu bulunmaktadır (Şekil 4.1).

Sentezlenen Schiff bazları ve metal komplekslerinin hepsinde OH gerilmesine ait pikler 3400-3500 cm⁻¹’de gözlenmesi gerekirken gözlenmemiştir. Bunun nedeni OH grubundaki H ile NH₂ grubundaki N arasında köprü oluşmasıdır. Schiff bazları ve metal komplekslerinin OH gerilme piki arasındaki farklılık metal iyonlarının O atomları üzerinden koordinasyona girdiğini gösterir.



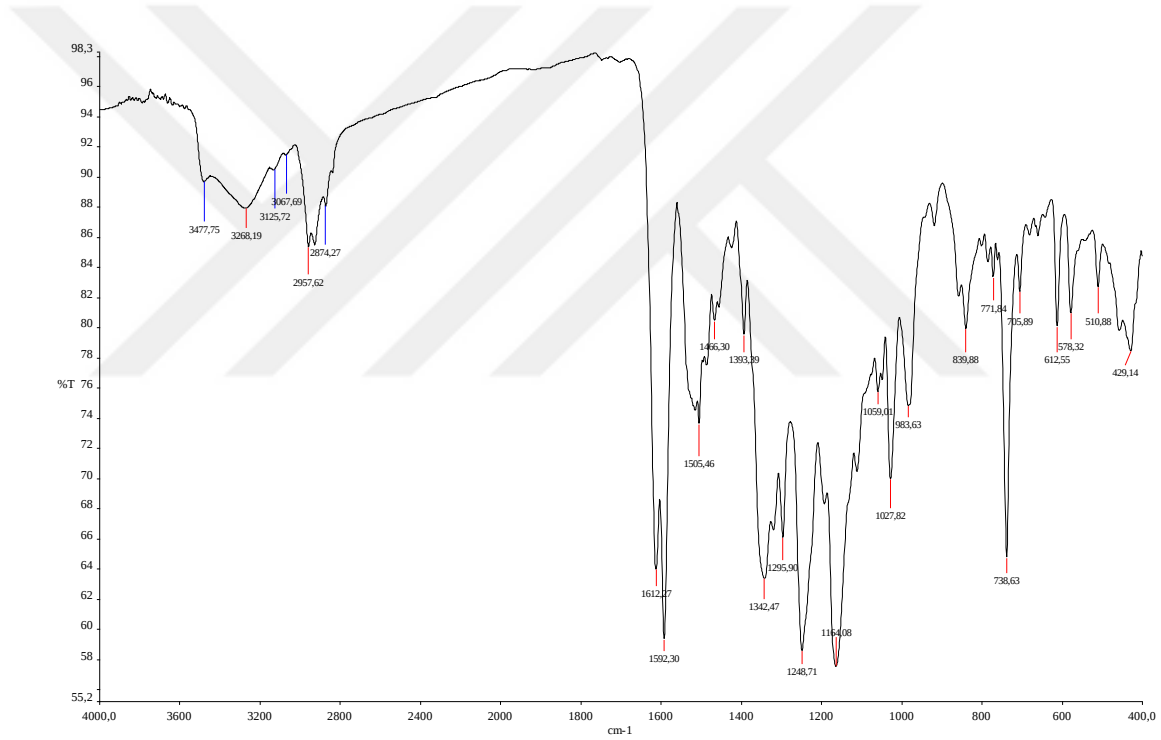
Şekil 4.1. H2L1 bileşiğinin FT-IR Spektrumu

Çizelge 4.2. FT-IR Analiz Sonuçları

Örnek	$\nu_{\text{OH,NH}} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C=N}} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{CH}_2\text{-CH}_2} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{M-N}} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{M-O}} \text{ cm}^{-1}$
HL	3209	1636	2889	-	-
H ₂ L ¹	3214	1642	2901	-	-
H ₂ L ²	3363	1639	2874	-	-
H ₂ L ³	3278	1639	2901	-	-
H ₂ L ⁴	3275	1628	2870	-	-
[CuLOAc]	3230	1615	2889	589	527
[CuLCl]	3247	1621	2972	585	522
[Cu ₂ L ¹ Cl ₂]	3250	1628	2907	581	526
[Cu ₂ L ¹ (OAc) ₂]	3233	1619	2881	580	531
[Cu ₂ L ² Cl ₂]	3242	1623	2877	575	532
[Cu ₂ L ² (OAc) ₂]	3248	1630	2979	591	538
[Cu ₂ L ³ Cl ₂]	3237	1627	2902	583	525
[Cu ₂ L ³ (OAc) ₂]	3241	1617	2902	595	541
[Cu ₂ L ⁴]	3249	1622	2897	599	543

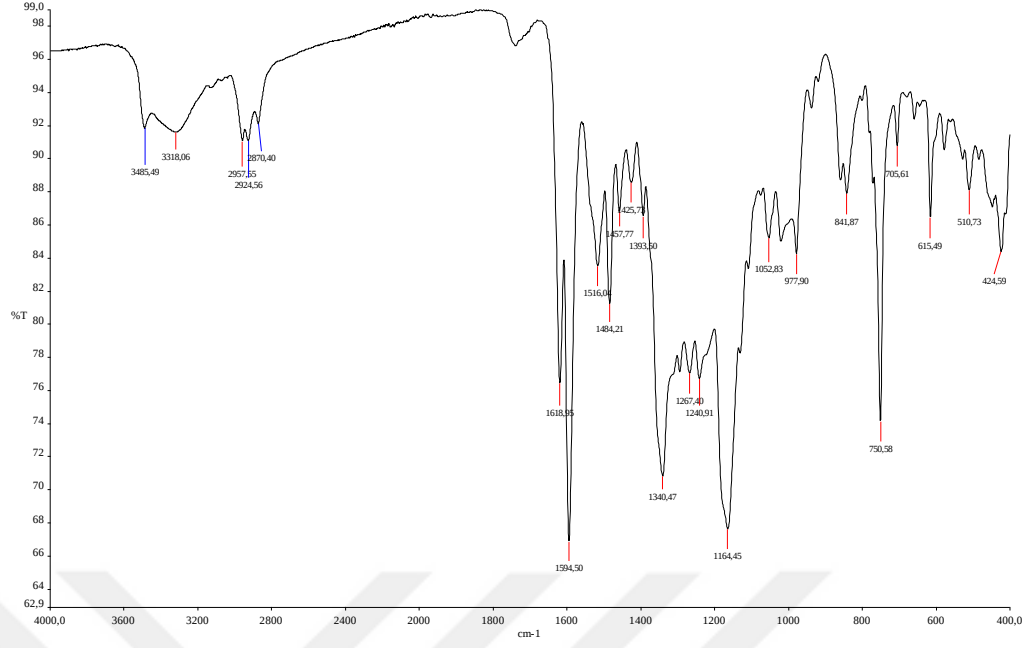
Schiff bazlarındaki C=N gerilmesi $1614-1634\text{ cm}^{-1}$ arasında iki ayrı keskin pik halinde görülmüştür. Metal komplekslerinde ise C=N gerilmesi Schiff bazlarına göre daha aşağı alana $1600-1617\text{ cm}^{-1}$ e kaymıştır. Bu durum metal iyonlarının N atomları üzerinden koordinasyona girdiğini gösterir (El-Ayaan, , 2003 ; Sönmez, 2004, Reddy and Reddy, 2000) (Şekil 4.2).

Sentezlenen bileşiklerde Ar, C-H gerilme titreşimleri $3015-3151\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Komplekslerde bu titreşimler yine yakın bir aralıkta görüldüğü tespit edilmiştir. Bu durum C-H gruplarının koordinasyona katılmadığını belirtmektedir (Şekerci ve Sönmez 2004). $1576-1598\text{ cm}^{-1}$ arasında C=C grubuna ait gerilme titreşim pikleri gözlenmiştir.



Şekil 4.2. H2L2 bileşiğinin FT-IR spektrumu

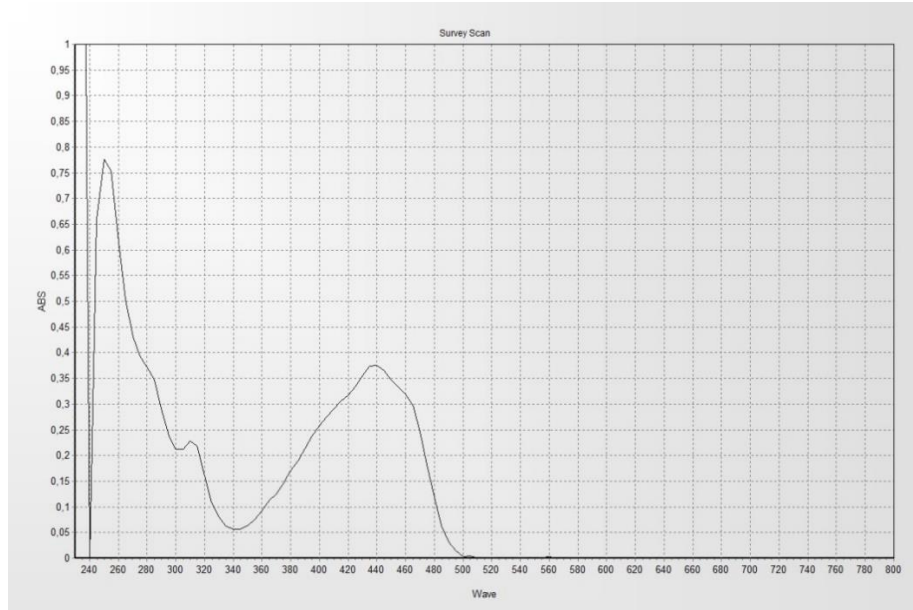
Sentezlenen ligandların metal komplekslerinde titreşim pikleri M-N için $514-586\text{ cm}^{-1}$ de, M-O için ise $466-527\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmektedir. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin FT-IR spektrum sonuçları (Çizelge 4.2) de verilmiştir (Şekil 4.3).



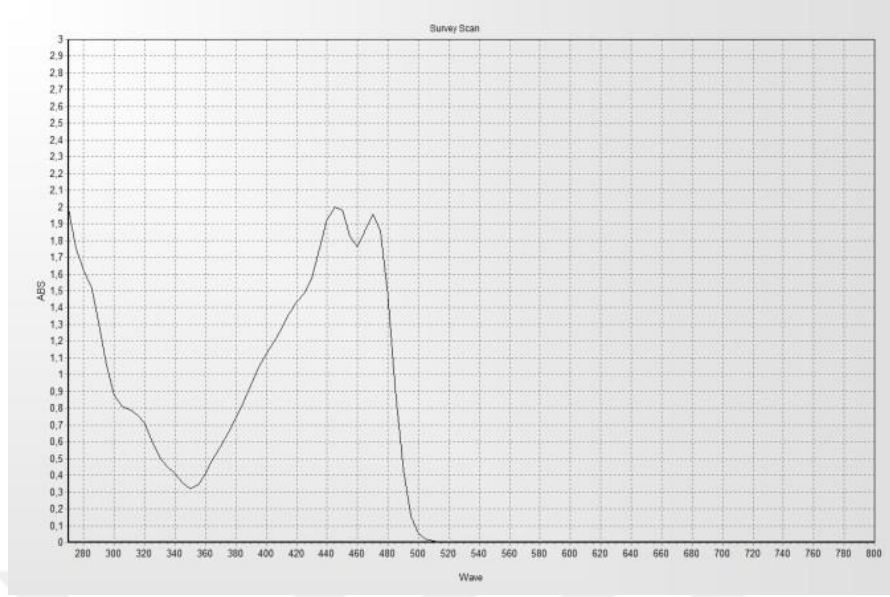
Şekil 4.3. H2L3 bileşiğinin FT-IR spektrumu

4.4. UV-Vis spektrum bulgularının değerlendirilmesi

Sentezlenen bileşiklerin UV-vis spektrumunda 261-283 nm arasındaki bölgede görünen bandlar benzendeki $\pi-\pi^*$ geçişlerini, 295-382 nm arasındaki bandlar ise azometin grubundaki $n-\pi^*$ geçişlerini temsil eder (Şekil 4.4-4.6).

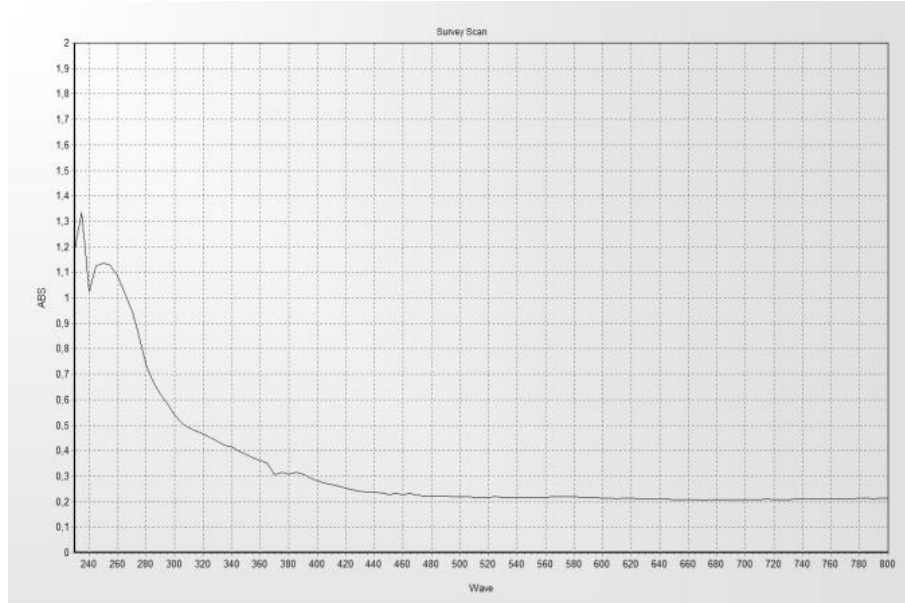


Şekil 4.4. H2L1 bileşiğinin CHCl₃ içerisinde alınmış UV-Vis spektrumu

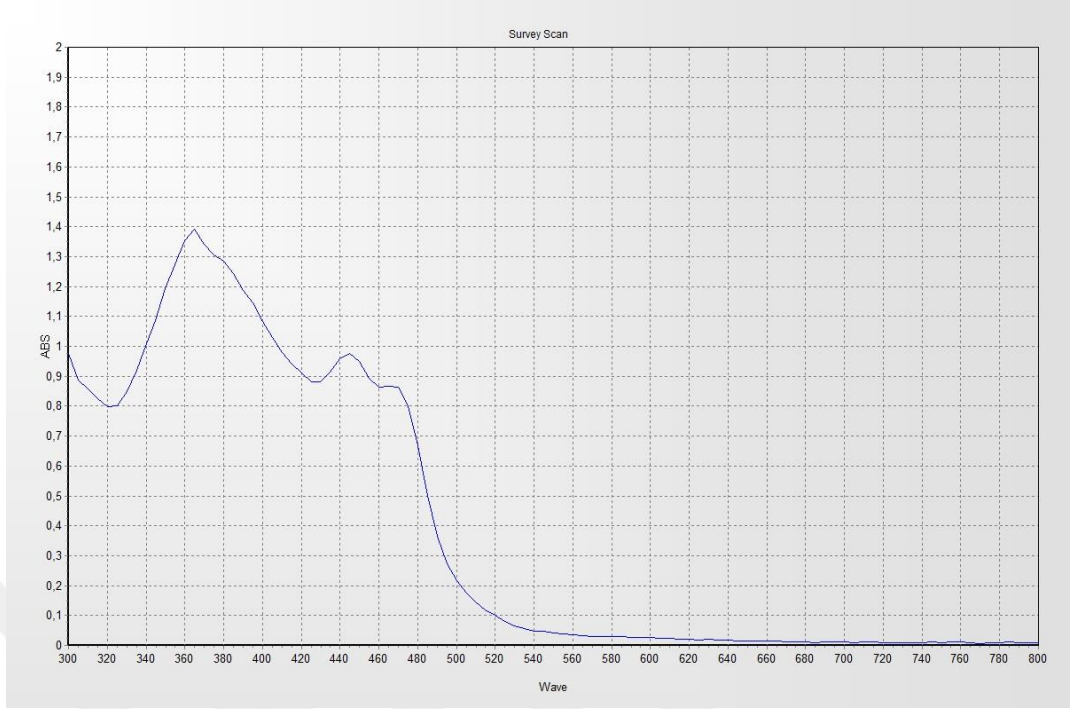


Şekil 4.5. H2L2 bileşiğinin CHCl3 içerisinde alınmış UV-Vis spektrumu

Spektrumların tarama aralığı aromatik $\pi-\pi^*$ geçişleri ve metal komplekslerin d-d geçişlerinin gözlenebildiği 260-800nm aralığı seçilmiştir. Ligandların spektrumlarında gözlenen aromatik $\pi-\pi^*$ geçişleri genelde komplekslerin spektrumlarında da benzer değerlerde gözlenirken $n-\pi^*$ geçişlerinde kaymalar gözlenmiştir. Bu durum C=N grubunun N atomu üzerindeki elektron çiftinin metal iyonu ile koordine olmasıyla açıklanmaktadır.



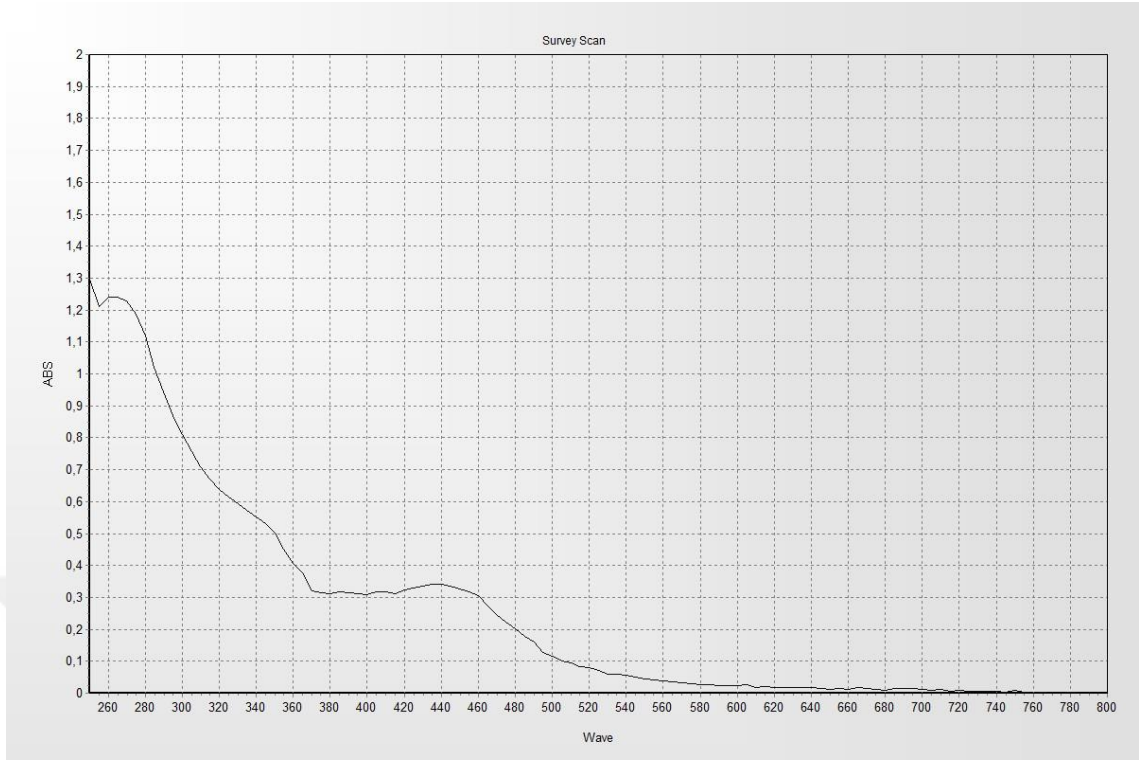
Şekil 4.6. H2L3 bileşiğinin CHCl3 içerisinde alınmış UV-Vis spektrumu



Şekil 4.7. H2L4 bileşiğinin CHCl₃ içerisinde alınmış UV-Vis spektrumu

Bu değişikliğe ek olarak 450-800nm aralığında gözlenen düşük şiddetli elektronik geçişlerin ise genelde d-d geçişinden ileri geldiği bilgisi literatürden bilinmektedir. Ligandların spektrumlarında önemli derecede benzerlik gözlenmiştir. Özellikle ligandlarda salisilaldehit türevlerinin varlığı ile $n-\pi^*$ geçişleri açısından iki farklı elektronik geçiş (405nm; 432nm) gözlenmiştir. Bu şekilde iki farklı değerde gözlenen bu geçişlerin asimetrik Schiff bazlarındaki farklı özelliklere sahip C=N gruplarından ileri geldiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu Schiff bazlarının metal komplekslerinin UV-vis spektrumlarında da bahsedilen iki elektronik geçişin farklı değerlerde gözlenmiş olması asimetrik yapıda koordinasyon bileşiklerinin sentezlendiğine dair önemli veriler oluşturmaktadır (Şekil 4.7-4.8).

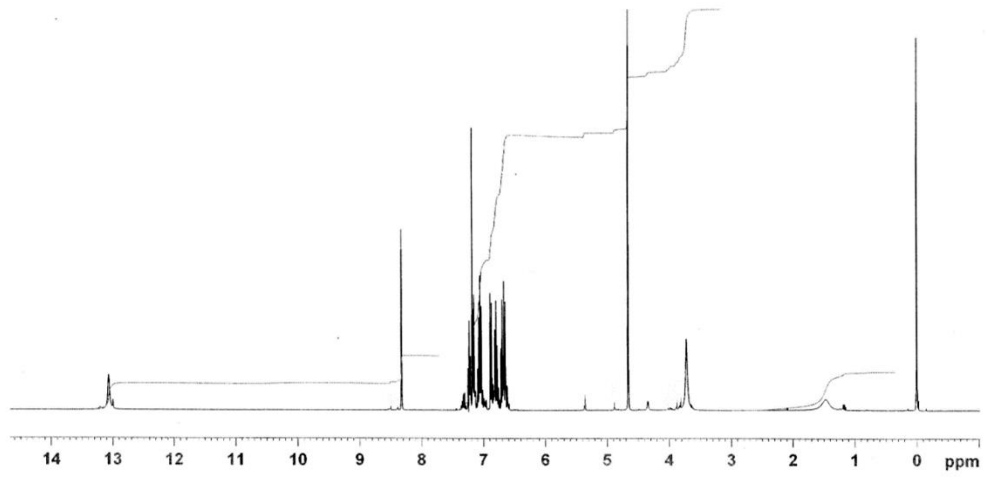
UV-vis. spektroskopisi ile gerçekleştirilen analiz sonuçları çalışma kapsamında sentezlenen bileşiklerin yapı tayin işlemlerinde kullanılan yöntemleri destekler niteliktedir.



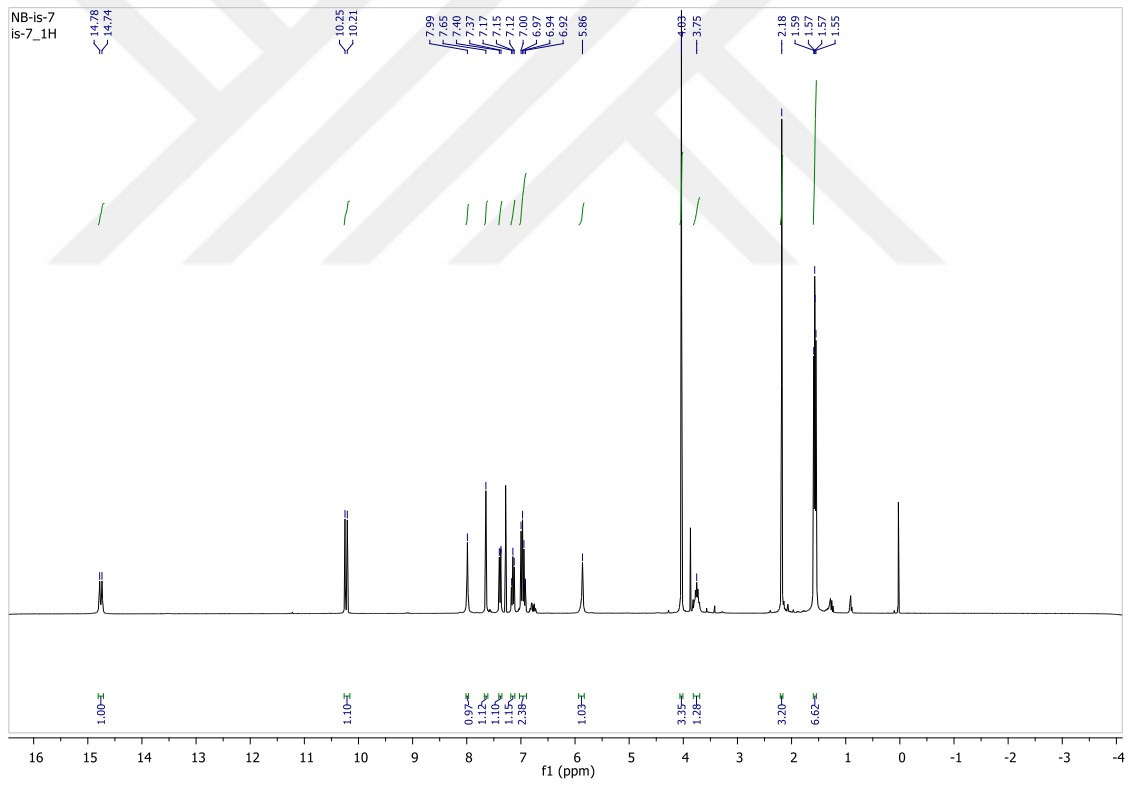
Şekil 4.8. $[\text{Cu}_2\text{L}_1\text{Cl}_2]$ bileşiğinin CHCl_3 içerisinde alınmış UV-Vis spektrumu

4.5. ^1H NMR spektrum bulgularının değerlendirilmesi

Ligandların ^1H NMR spektrumları CDCl_3 ve DMSO 'da çözülerek alınmıştır. Sentezlenen HL ligandında tek azometin grubu içerdiğinden azometin grubuna bağlı olan protonun bandı tek pik olarak sırasıyla 8.3-8.5 ppm de gözlenmiştir (Şekil 4.9). Sentezlenen diğer ligandları için azometin grubuna bağlı protonun bandı çift pik olarak gözlenmesinin nedeni ligandların 2 azometin grubu bulundurmasıdır. Bu ligandların azometin grubu için gözlenen pikler sırasıyla 8.4-8.5, 8.5-8.8 ppm görülmüştür. Ligandların tamamında ortak olan gruplar; $-\text{CH}_2-$, aromatik protonları ve azometin grubuna orto konumunda bulunan $-\text{OH}$ protonlarına ait pikler sırasıyla, 4.74-4.8 ppm, 6.1-7.5 ppm ve 13.00-13.5 ppm aralıklarında gözlenmiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4.9. HL ligandın ^1H -NMR spektrumu

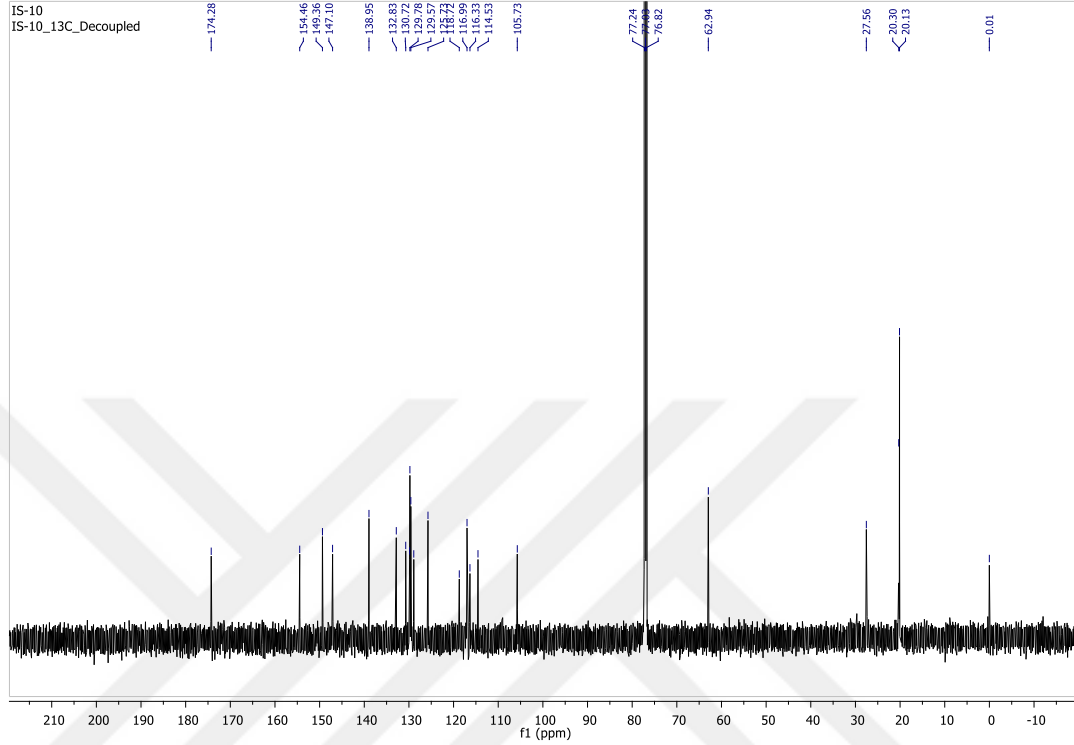


Şekil 4.10. H2L1 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

4.6. ^{13}C NMR spektrum bulgularının değerlendirilmesi

Bileşiklerinin ^{13}C NMR spektrumları CDCl_3 çözücüsünde alınmıştır. Bileşiklerdeki azometin karbonlarına ait pikler $-\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ için 159-175 ppm, Ar-C'ye ait pikler 102-

163 ppm, $-\text{CH}_2-$ karbonlarına ait bandlar 58-59 ppm aralıklarında gözlenmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. H2L2 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

4.7. Manyetik süsseptibilite, molar iletkenlik bulgularının değerlendirilmesi

Metal komplekslerin geometrik yapıları ile ilgili bilgi edinmek amacıyla gerçekleştirilen manyetik süsseptibilite ölçümleri sonucu Cu komplekslerinin 1,67-1,89 BM aralığında bulunmuştur.

Cu(II) komplekslerinin geometrik yapılarının tetrahedral (düzgündörtüzlü) ya da karedüzlem geometriye sahip olup olmadığını manyetik süsseptibilite sonuçlarıyla kesin bir şekilde söyleyebilmek mümkün olamamıştır. Cu(II) komplekslerinin manyetik süsseptibilite sonuçlarına bakarak ortaklanmamış tek elektrona sahip olduğunu bu durumda dsp^2 ya da sp^3 hibritleşmesi yapabileceğini belirtebiliriz.

Molar iletkenlik ölçümleri sonucu sentezlenen bileşiklerin DMF çözeltilerinin elektrolitik (iyonik) olmadıkları bulunmuştur.

4.8. Hesaplamalı kimya sonuçları

Moleküllerin 3 boyutlu yapıları Avogadro 1.2.0 programı yardımıyla oluşturuldu ve xyz formatında kaydedildi. Geometri optimizasyonu, HOMO-LUMO hesaplamaları, dipol moment hesaplaması ve elektrostatik potansiyel haritaları ORCA 5.0.3 kuantum kimyası program paketi yardımıyla, DFT/B3LYP/6-31G basis set kullanılarak gerçekleştirildi. HOMO-LUMO orbitalleri IboView arayüzü ve elektrostatik potansiyel haritası ise Jmol arayüzü kullanılarak görselleştirildi.

(-)-Gossypol molekülünün ORCA 5.0.3 hesaplaması için kullanılan input dosya komutu aşağıdaki gibidir:

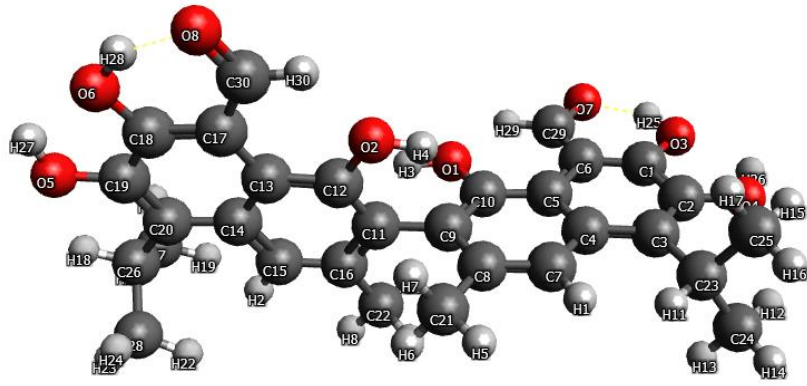
```
# Online generated ORCA input file
! B3LYP OPT FREQ 6-31G NormalPrint NormalSCF
%scf
  MaxIter 25
end
%output
  print[p_mos] true
end
```

Çizelge 4.3. Gossypol Bileşiğinin 3 Boyutlu Koordinatları

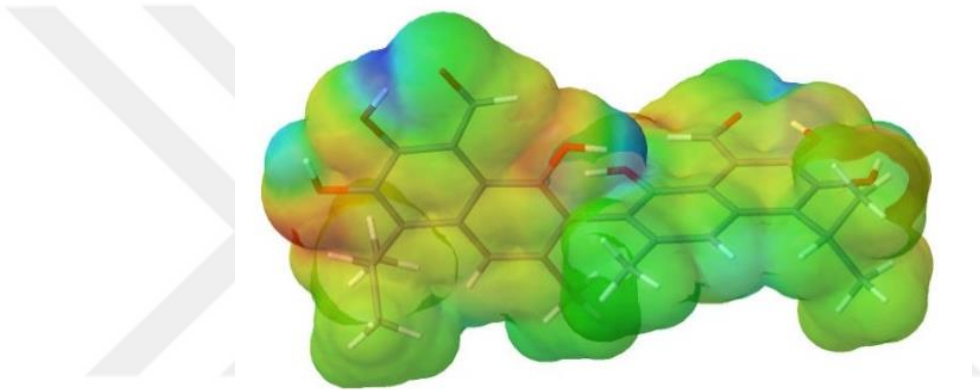
Atom	x	y	z
C	2.21100	-0.10000	1.80500
C	2.31600	1.05900	1.05000
C	1.30400	1.46100	0.17100
C	0.08200	0.69900	0.14400
C	-0.05400	-0.49000	0.93100
C	1.06900	-0.90000	1.71800
C	-1.03400	1.09500	-0.63700
C	-2.24900	0.39300	-0.69300
C	-2.41300	-0.74800	0.10000
C	-1.32200	-1.16100	0.90000
C	-3.69200	-1.49700	0.08800
C	-3.90900	-2.57500	-0.80200
C	-5.11500	-3.35100	-0.83900
C	-6.18700	-2.94600	0.02200
C	-5.93200	-1.87300	0.90900
C	-4.72100	-1.16600	0.97600
C	-5.33300	-4.47700	-1.69500
C	-6.58400	-5.09400	-1.76000
C	-7.61900	-4.66600	-0.94300
C	-7.46000	-3.61300	-0.02900
O	-1.49600	-2.24100	1.73900
O	-2.92800	-2.87100	-1.72400
C	-3.35200	0.91900	-1.57800
C	-4.58700	-0.04600	1.97800
C	1.51400	2.71000	-0.69900
C	1.33500	3.99000	0.12100
C	2.83700	2.73000	-1.48000
C	-8.68000	-3.25300	0.83300
C	-8.47900	-3.53200	2.32600
C	-9.24400	-1.85600	0.55100
O	3.29800	-0.38700	2.60100
O	3.45700	1.80000	1.20500
O	-8.81500	-5.33100	-1.05200
O	-6.88500	-6.15200	-2.59000
C	1.12500	-2.20000	2.43000
C	-4.25100	-5.10900	-2.48900
O	1.90500	-2.36900	3.36700
O	-4.51800	-5.82400	-3.45600
H	-0.99000	2.00700	-1.22800
H	-6.70600	-1.54700	1.59700

Çizelge 4.3. (Devamı) Gossypol Bileşiğinin 3 Boyutlu Koordinatları

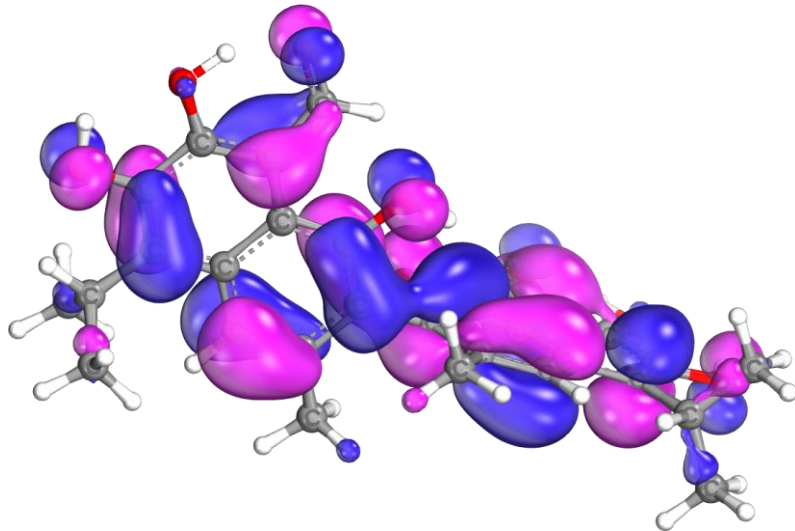
Atom	x	y	z
H	-2.42700	-2.52300	1.75000
H	-2.23100	-2.19200	-1.71700
H	-3.00100	1.74000	-2.21300
H	-4.17900	1.30000	-0.97200
H	-3.71700	0.13500	-2.24900
H	-5.44500	-0.01100	2.65800
H	-4.53100	0.92000	1.46700
H	-3.69600	-0.18700	2.59800
H	0.76600	2.73200	-1.49300
H	2.09600	4.08700	0.90200
H	0.35400	4.00800	0.60900
H	1.40400	4.87300	-0.52300
H	3.70300	2.95700	-0.85200
H	2.80300	3.50700	-2.25300
H	3.01400	1.77200	-1.97900
H	-9.50500	-3.92100	0.55600
H	-7.75900	-2.86600	2.80300
H	-8.13300	-4.56000	2.48300
H	-9.42700	-3.41700	2.86300
H	-8.59600	-1.04500	0.89000
H	-10.20700	-1.72800	1.05900
H	-9.41500	-1.71700	-0.52200
H	3.06700	-1.17200	3.15100
H	3.99400	1.30300	1.85800
H	-8.66100	-6.01300	-1.74000
H	-6.11200	-6.29400	-3.18500
H	0.51500	-3.03600	2.06300
H	-3.21000	-4.99400	-2.16100



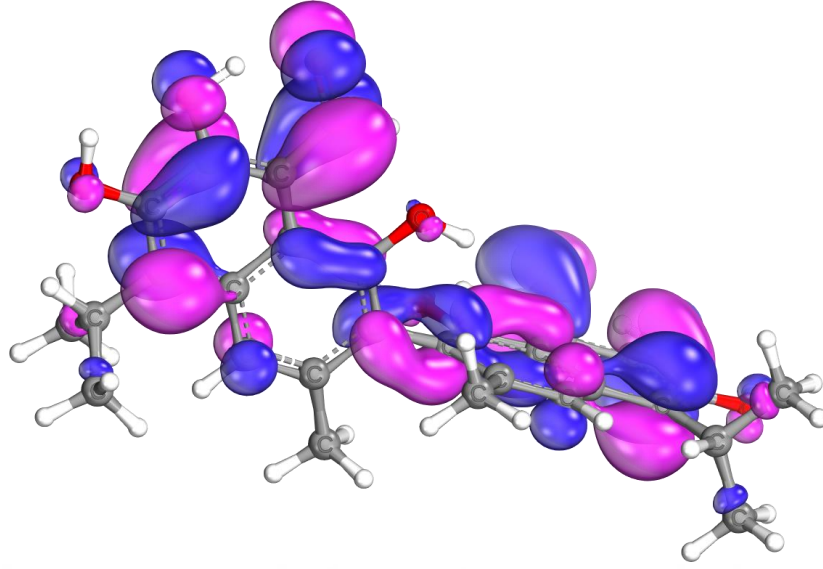
Şekil 4.12. (-)-Gossypol optimize edilmiş yapı



Şekil 4.13. (-)-Gossypol elektrostatik potansiyel haritası



Şekil 4.14. (-)-Gossypol HOMO orbital enerji diyagramı



Şekil 4.15. (-)-Gossypol LUMO orbital enerji diyagramı

(-)-gossypol **LUMO** orbital enerji diyagramı sonucuna göre $eV = -0.0830$ ve **HOMO** orbital enerji düzeyleri $eV = -0.2170$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4. 14-15). Bununla birlikte dipol moment değeri ise;

Dipol Moment: 4.20429 Debye

H_2L^1 molekülünün ORCA 5.0.3 hesaplaması için kullanılan input dosya komutu aşağıdaki gibidir:

Online generated ORCA input file

! BLYP OPT 6-31G NormalPrint NormalSCF

%scf

MaxIter 25

end

%output

print[p_mos] true end

Çizelge 4.4. H₂L¹ Bileşiğinin 3 Boyutlu Koordinatları

Atom	x	y	z
C	2.5386	-0.45304	0.94877
C	2.51271	0.8038	0.36063
C	1.34139	1.33728	-0.19034
C	0.14728	0.53514	-0.15866
C	0.13435	-0.72007	0.5232
C	1.37792	-1.22664	1.01718
C	-1.04859	0.93089	-0.80938
C	-2.25182	0.20589	-0.75836
C	-2.32407	-0.93353	0.05053
C	-1.13309	-1.37024	0.67696
C	-3.5933	-1.68332	0.20643
C	-3.82543	-2.8878	-0.4977
C	-5.00798	-3.68422	-0.35095
C	-6.07512	-3.14117	0.43185
C	-5.80654	-1.94518	1.13995
C	-4.58918	-1.24428	1.08429
C	-5.20108	-4.96753	-0.95299
C	-6.4452	-5.59718	-0.90134
C	-7.49434	-5.01748	-0.20343
C	-7.34894	-3.8057	0.48931
O	-1.19436	-2.45062	1.53253
O	-2.89193	-3.29832	-1.42698
C	-3.43538	0.73034	-1.53219
C	-4.44024	-0.00473	1.93036
C	1.36473	2.74251	-0.80761
C	1.97594	3.82515	0.09505
C	2.02961	2.72949	-2.18584
C	-8.58104	-3.28382	1.24314
C	-8.42634	-3.33607	2.76616
C	-9.09184	-1.93034	0.73638
O	3.76839	-0.86417	1.41333
O	3.70118	1.4835	0.29645
O	-8.68542	-5.70087	-0.19005
O	-6.72207	-6.81088	-1.48974
C	1.52734	-2.63694	1.46325
C	-4.06903	-5.74778	-1.51825
N	2.54984	-3.02264	2.1717
N	-4.26789	-6.75009	-2.32561

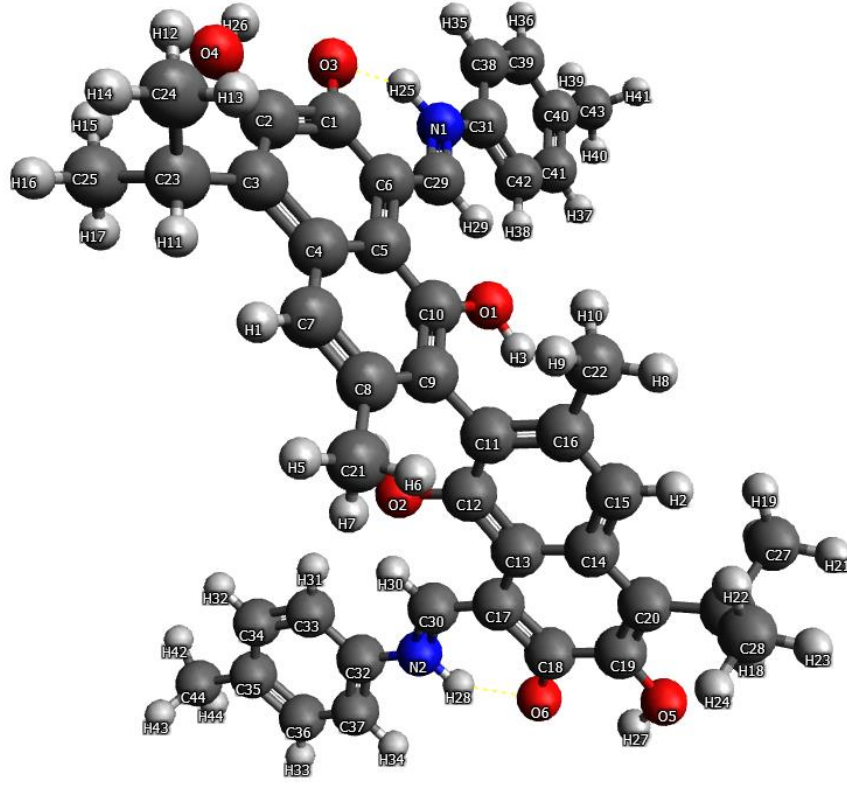
Çizelge 4.4. (Devamı) H₂L¹ Bileşiğinin 3 Boyutlu Koordinatları

Atom	x	y	z
C	2.58555	-4.39479	2.46705
C	-3.10636	-7.42705	-2.73042
C	-2.42022	-7.03233	-3.87945
C	-1.26353	-7.70708	-4.27931
C	-0.77827	-8.78618	-3.5305
C	-1.4869	-9.20028	-2.39652
C	-2.6432	-8.52347	-2.0006
C	3.23997	-5.28054	1.60877
C	3.27781	-6.64724	1.89604
C	2.65903	-7.14497	3.04881
C	2.03212	-6.25017	3.92459
C	1.99587	-4.88383	3.63314
C	2.72697	-8.60763	3.37465
C	0.44511	-9.53198	-3.97465
H	-1.06207	1.83053	-1.42103
H	-6.56502	-1.52206	1.79055
H	-2.11857	-2.69758	1.70775
H	-2.22917	-2.60297	-1.57866
H	-3.10844	1.3441	-2.379
H	-4.06811	1.34732	-0.88837
H	-4.03029	-0.08477	-1.95566
H	-5.09902	-0.04698	2.80499
H	-4.69983	0.88529	1.35072
H	-3.42182	0.09625	2.31797
H	0.34026	3.09377	-0.94984
H	3.06626	3.77022	0.15192
H	1.57376	3.76335	1.11208
H	1.7351	4.81975	-0.29824
H	3.08811	2.45537	-2.12812
H	1.96735	3.71818	-2.65334
H	1.53624	2.01308	-2.85202
H	-9.41981	-3.96124	1.03999
H	-7.68347	-2.63617	3.15322
H	-8.13192	-4.34062	3.09034
H	-9.37873	-3.09677	3.25249
H	-8.43888	-1.09274	0.98747
H	-10.0723	-1.71002	1.17393
H	-9.21098	-1.94412	-0.35282

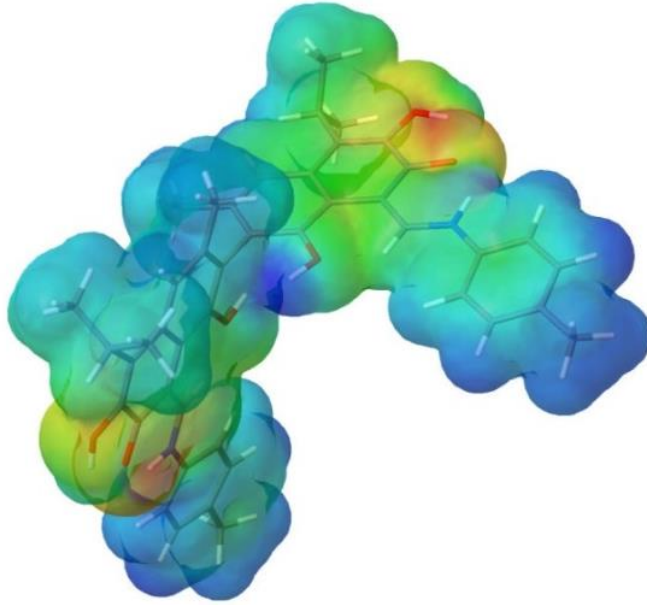
Çizelge 4.4. (Devamı) H₂L¹ Bileşiğinin 3 Boyutlu Koordinatları

Atom	x	y	z
H	3.62694	-1.73063	1.86574
H	4.34972	0.89035	0.73076
H	-8.51449	-6.50506	-0.72416
H	-5.91691	-7.07065	-1.99936
H	0.77854	-3.37388	1.12787
H	-3.04657	-5.49746	-1.18861
H	-2.78962	-6.19545	-4.46526
H	-0.74563	-7.38456	-5.17953
H	-1.14488	-10.0526	-1.81406
H	-3.18581	-8.85218	-1.11875
H	3.72296	-4.90411	0.71146
H	3.79431	-7.31898	1.21435
H	1.56858	-6.60973	4.84028
H	1.50671	-4.19629	4.31727
H	2.73893	-9.21035	2.46031
H	1.85349	-8.91942	3.95688
H	3.63185	-8.82114	3.95175
H	1.13632	-8.86849	-4.50493
H	0.16208	-10.3534	-4.63992
H	0.98515	-9.94206	-3.11464

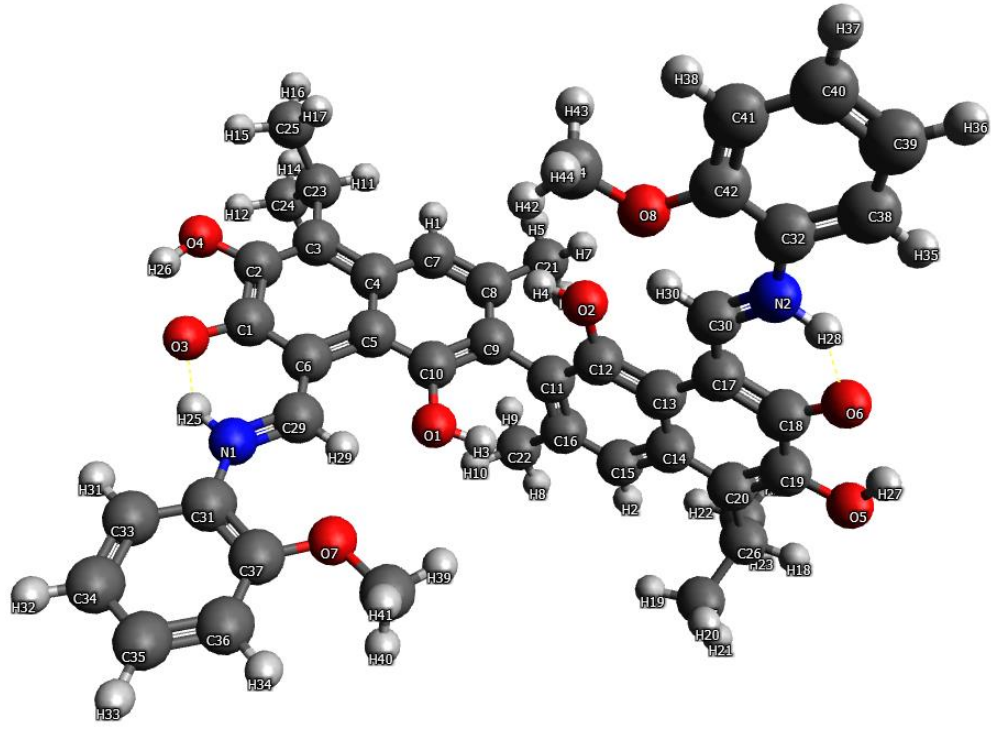
Dipol Moment: 2.69927 Debye



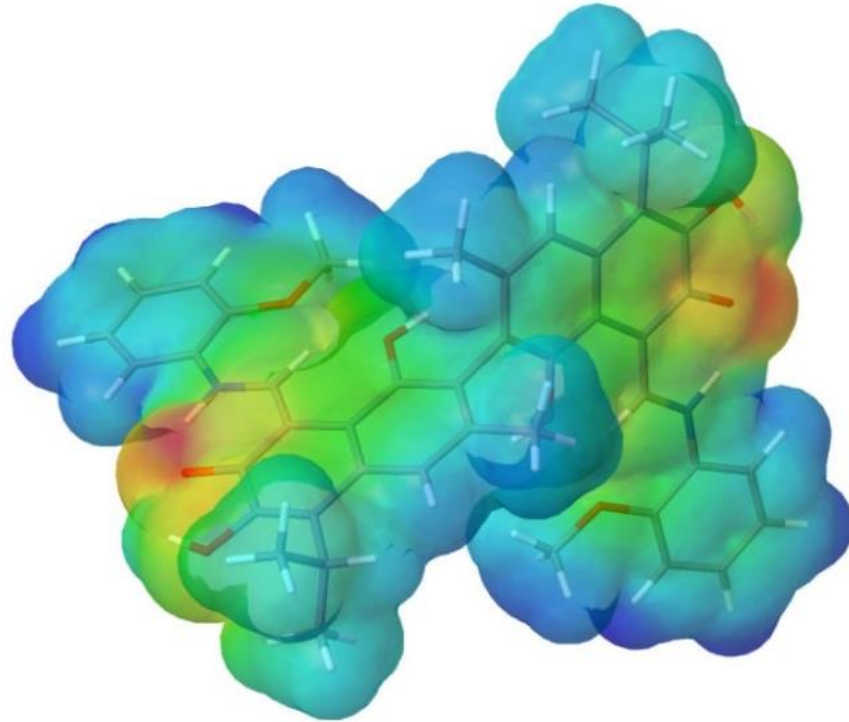
Şekil 4.16. H2L1 bileşiğinin optimize edilmiş yapısı



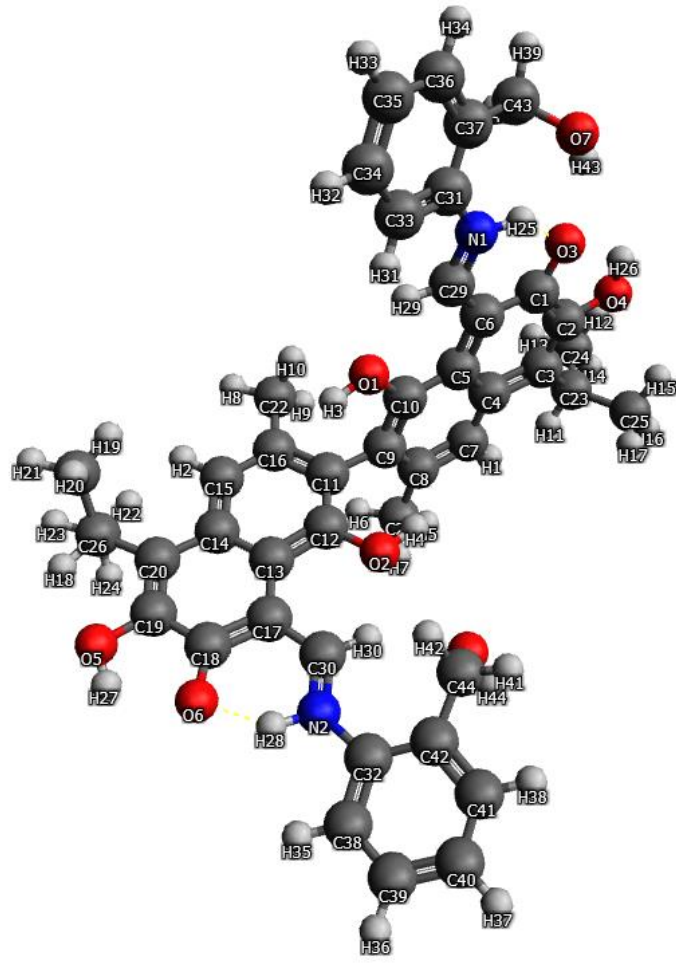
Şekil 4.17. H2L1 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası



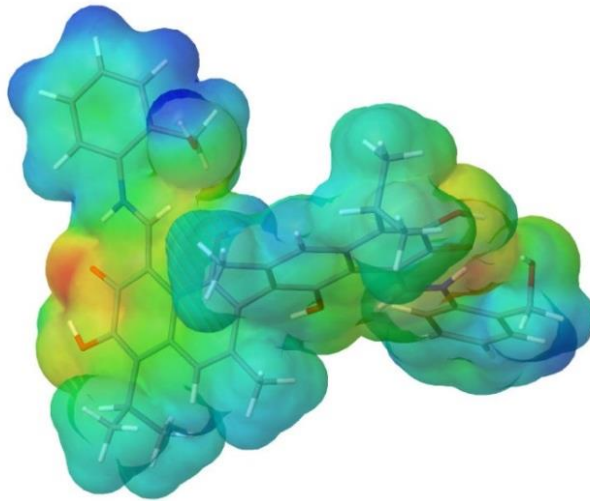
Şekil 4.18. H2L2 bileşiğinin optimize edilmiş yapısı



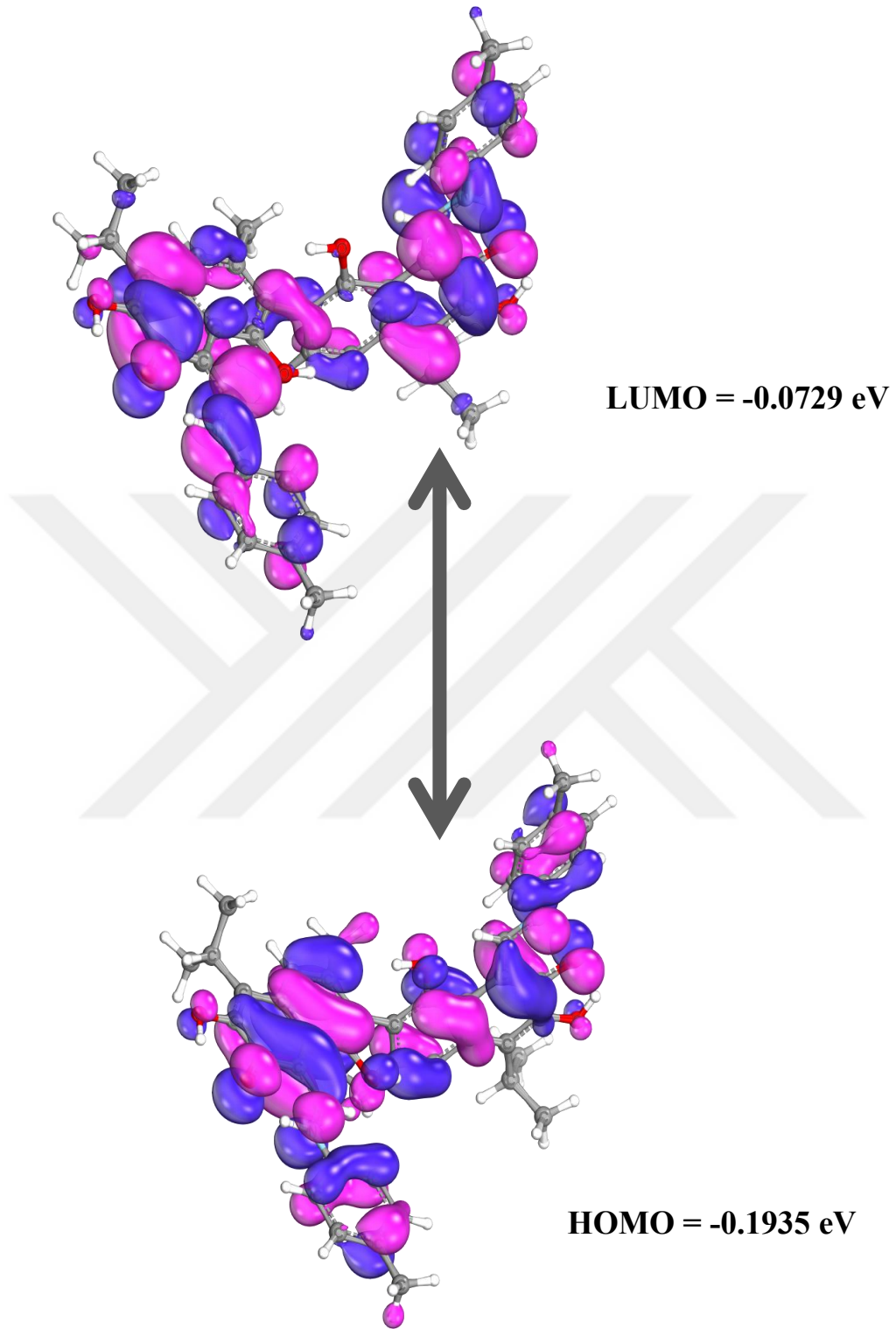
Şekil 4.19. H2L2 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası



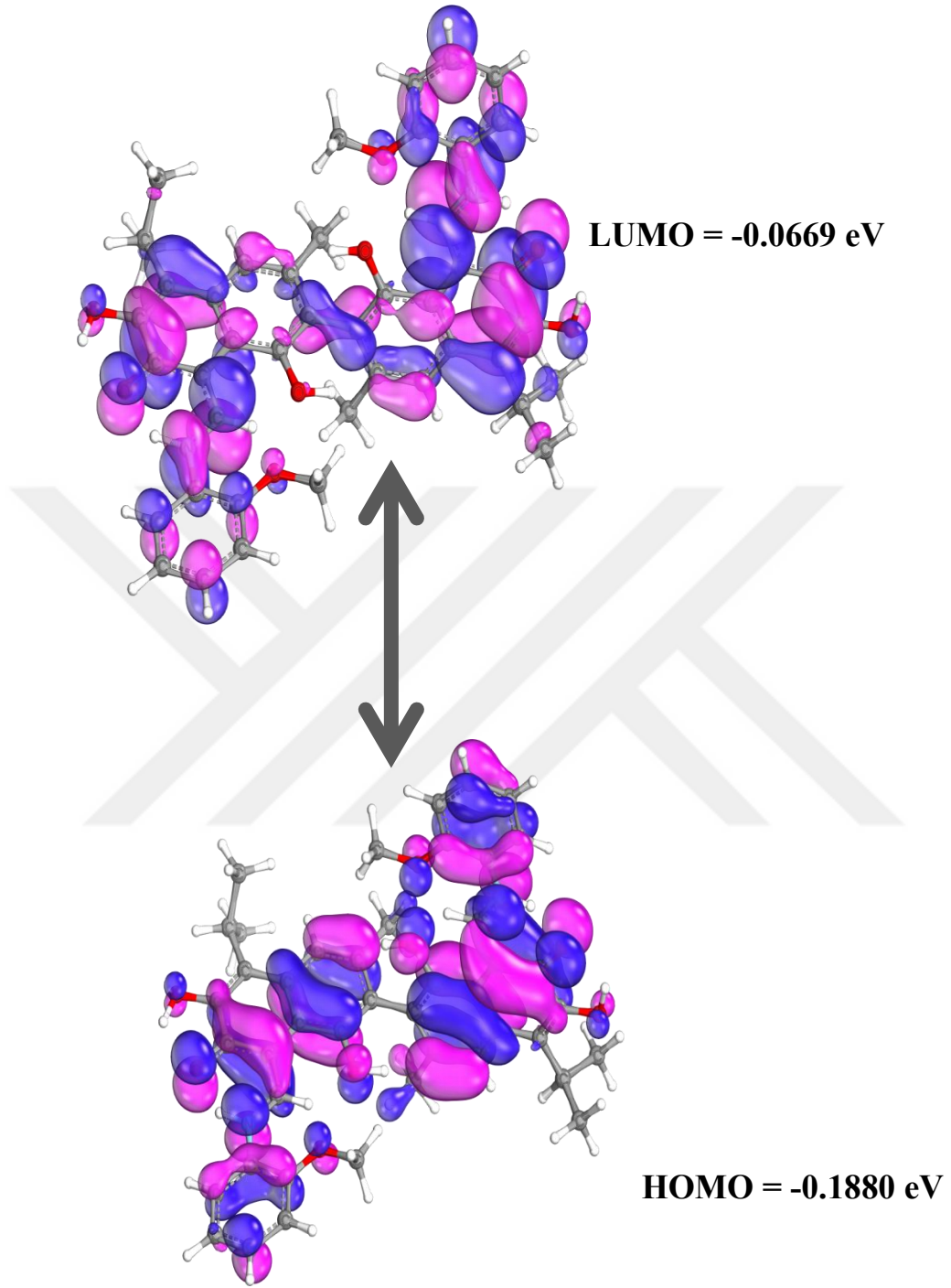
Şekil 4.20. H2L3 bileşiğinin optimize edilmiş yapısı



Şekil 4.21. H2L3 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası



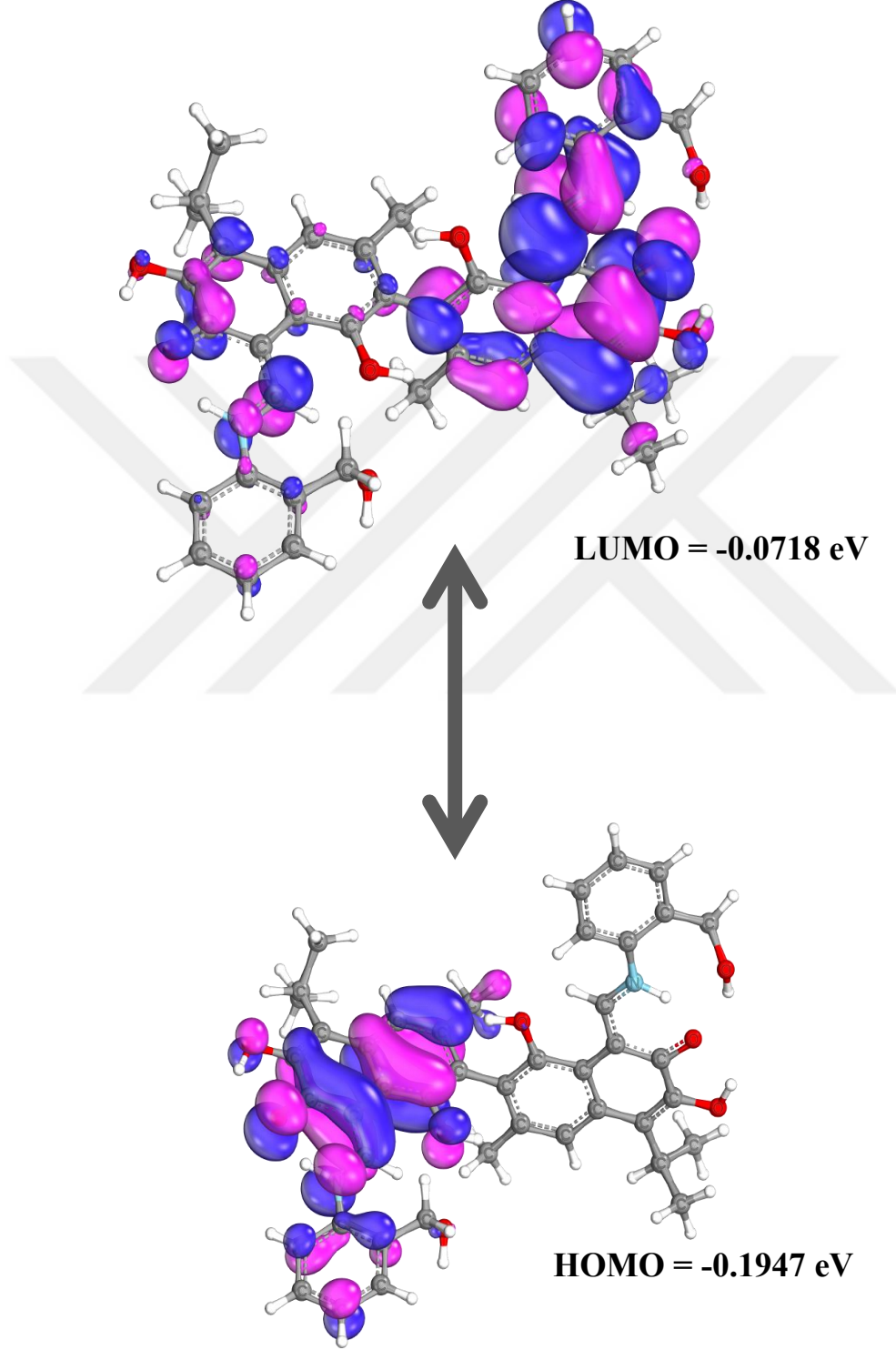
Şekil 4.22. H_2L^1 HOMO-LUMO orbital enerji diyagramları



Şekil 4.23. H_2L^2 bileşiğinin HOMO-LUMO orbital enerji diyagramları

H_2L^2 , H_2L^2 ve H_2L^2 bileşiklerine ait HOMO-LUMO orbitallerin görünümü ve enerji düzeyleri Şekil 4.22-4.23'de verilmiştir. Bu veriler kullanılarak bileşiklerin elektronik geçişleri hakkında teorik olarak bilgi verebilmektedir. Ayrıca band aralıkları

ile ilgili bilgi de verebilir. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı büyük olduğunda bileşik kararlı yapıda, küçük ise daha reaktif olma potansiyeli vardır.



Şekil 4.24. H_2L^3 HOMO-LUMO orbital enerji diyagramları

[Cu₂L¹Cl₂] bakır kompleksinin molekülünün ORCA 5.0.3 hesaplaması için kullanılan input dosya komutu aşağıdaki gibidir:

```
# Orca input file made in Gabedit
```

```
! Opt TightSCF PBE0
```

```
! PrintBasis Def2-TZVP
```

```
%tddft
```

```
  nroots 8 # the number of excited states to be calculated.
```

```
  maxdim 30 # the maximum dimension of the expansion space in the Davidson procedure.
```

```
  # dcorr n
```

```
  # n=1-4. The meaning of the four algorithms
```

```
  # algorithm 1 Is perhaps the best for small systems. May use a
```

```
  #      lot of disk space
```

```
  # algorithm 2 Stores less integrals
```

```
  # algorithm 3 Is good if the system is large and only a few
```

```
  #      states are to be made. Saves disk and main memory.
```

```
  # algorithm 4 Uses only transformed RI integrals. May be the
```

```
  #      fastest for large systems and a larger number of states
```

```
  # Triplets true : do triplets states
```

```
  # EWin -3,100 (orbital energy window in Eh)
```

```
  # Etol 1e-3 the required convergence of the energies of the excited states (in Eh)
```

```
  # Rtol 1e-5 required convergence on the norm of the residual vectors.
```

```
      # essential for metal edges. For ligand edges, the contributions are much smaller.
```

```
end #tddft
```

```
%output
```

```
  print[p_mos] 1
```

```
end #output
```

Çizelge 4.5. $[\text{Cu}_2\text{L}^1\text{Cl}_2]$ Bileşiğinin 3 Boyutlu Koordinatları

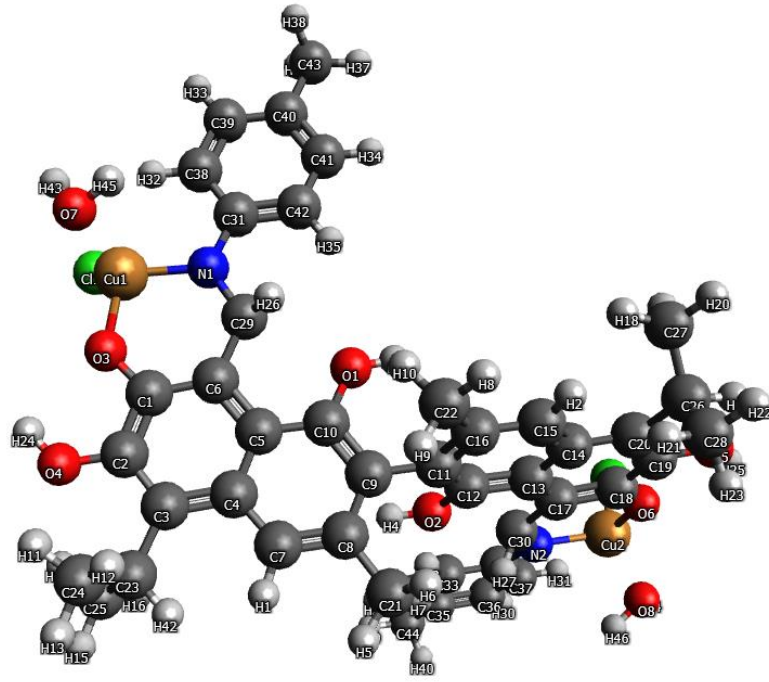
Atom	x	y	z
C	2.61119	-0.29673	0.98752
C	2.58188	0.59922	-0.08745
C	1.43133	0.77224	-0.88427
C	0.26654	-0.00924	-0.58009
C	0.27754	-0.9389	0.51778
C	1.46861	-1.07637	1.32842
C	-0.9186	0.11185	-1.34842
C	-2.06576	-0.63242	-1.0911
C	-2.07037	-1.55133	-0.0365
C	-0.91569	-1.71491	0.76194
C	-3.30595	-2.34783	0.23807
C	-3.67192	-3.42405	-0.60344
C	-4.87289	-4.18722	-0.35804
C	-5.67279	-3.83523	0.78247
C	-5.25895	-2.75436	1.58958
C	-4.10823	-2.01633	1.33578
C	-5.28314	-5.28459	-1.2071
C	-6.46551	-6.00147	-0.85992
C	-7.22752	-5.64284	0.2591
C	-6.86418	-4.56644	1.09348
O	-0.95082	-2.64418	1.74641
O	-2.84747	-3.73775	-1.63085
C	-3.29488	-0.41725	-1.94851
C	-3.76025	-0.85702	2.24345
C	1.49963	1.79638	-2.05051
C	1.72894	3.231	-1.54491
C	2.53791	1.3945	-3.11212
C	-7.79673	-4.26847	2.29787
C	-7.12352	-4.51771	3.66056
C	-8.50234	-2.90343	2.19258
O	3.7837	-0.35561	1.64887
O	3.69415	1.32058	-0.36564
O	-8.34752	-6.35352	0.54469
O	-6.9349	-7.05538	-1.55588
C	1.40396	-2.04429	2.52448
C	-4.41801	-5.58184	-2.44544
N	2.57307	-2.38937	3.30481
N	-4.63081	-6.74905	-3.27432
C	2.52214	-3.388	4.32279
C	-3.73832	-7.08152	-4.33692

Çizelge 4.5. (Devamı) [Cu₂L¹Cl₂] Bileşiğinin 3 Boyutlu Koordinatları

Atom	x	y	z
C	-2.58438	-6.31631	-4.6069
C	-1.72757	-6.66847	-5.65398
C	-2.00516	-7.78933	-6.44933
C	-3.149	-8.55307	-6.18372
C	-4.00596	-8.20176	-5.13696
C	3.67181	-3.66202	5.07766
C	3.65269	-4.63549	6.08036
C	2.48087	-5.35544	6.34629
C	1.32653	-5.09043	5.59578
C	1.34482	-4.11671	4.59273
C	2.47564	-6.39734	7.42551
C	-1.09453	-8.17889	-7.57596
H	-1.01264	0.78324	-2.17372
H	-5.81694	-2.44438	2.4429
H	-1.69597	-3.2258	1.94723
H	-2.01143	-3.29892	-1.83655
H	-3.13778	0.35928	-2.72664
H	-4.14169	-0.089	-1.30957
H	-3.57531	-1.35346	-2.47094
H	-4.50916	-0.71498	3.05116
H	-3.71906	0.08087	1.65044
H	-2.77845	-1.02329	2.72985
H	2.69926	3.36336	-1.03042
H	0.91595	3.51398	-0.84262
H	1.70768	3.9418	-2.39891
H	3.57453	1.37776	-2.7265
H	2.512	2.1139	-3.95876
H	2.2936	0.38668	-3.51066
H	-8.64478	-4.98218	2.30905
H	-6.26887	-3.86197	3.89248
H	-6.75864	-5.56622	3.70235
H	-7.86788	-4.38506	4.47474
H	-7.8382	-2.02462	2.22117
H	-9.22777	-2.7925	3.02684
H	-9.07192	-2.85819	1.2398
H	4.5265	1.27015	0.12423
H	-8.67349	-7.10459	0.02987
H	0.63788	-1.65467	3.231
H	-4.46459	-4.6909	-3.11015
H	-2.33591	-5.44662	-4.01381

Çizelge 4.5. (Devamı) [Cu₂L¹Cl₂] Bileşiğinin 3 Boyutlu Koordinatları

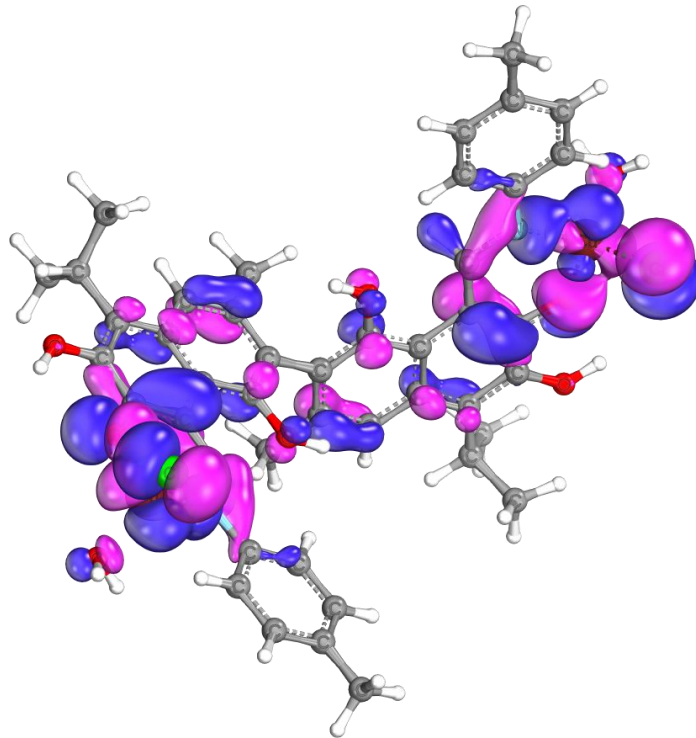
Atom	x	y	z
H	-0.84788	-6.06525	-5.84161
H	-3.37742	-9.42248	-6.78816
H	-4.87857	-8.80998	-4.95636
H	4.58951	-3.12469	4.89568
H	4.55333	-4.82861	6.65041
H	0.41051	-5.63656	5.78445
H	0.43568	-3.942	4.03347
H	3.22734	-7.18044	7.19177
H	1.48094	-6.88269	7.52014
H	2.73087	-5.92768	8.39875
H	-0.23317	-7.48305	-7.66447
H	-1.65745	-8.16388	-8.53295
H	-0.70191	-9.20276	-7.40139
Cu	4.20872	-1.46365	3.01785
H	0.56768	1.86939	-2.61697
Cu	-6.15783	-7.84619	-2.98939
Cl	5.88499	-2.8627	2.36984
Cl	-5.58943	-9.98694	-2.45906
O	4.70129	-0.44483	4.54509
O	-7.33693	7.78614	-4.47909
H	5.53362	-0.8644	4.87887
H	-7.32338	-8.70104	-4.85724
H	4.01811	-0.65734	5.22953
H	-6.87482	-7.22656	-5.15266



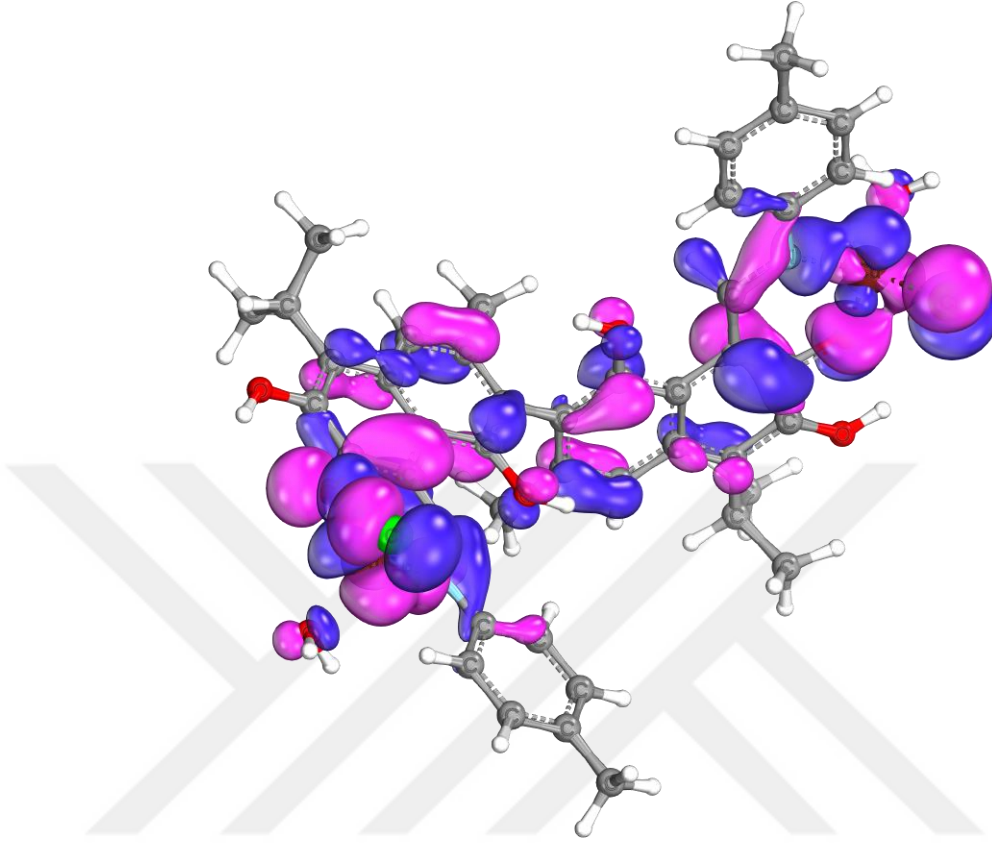
Şekil 4.25. $[\text{Cu}_2\text{L}^1\text{Cl}_2]$ bileşiğinin optimize edilmiş yapısı

$[\text{Cu}_2\text{L}^1\text{Cl}_2]$ bileşiğinin **LUMO** orbital enerji diyagramı sonucuna göre $eV = -0.1793$ ve **HOMO** orbital enerji düzeyleri $eV = -0.1911$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.31-4.32). Bununla birlikte dipol moment değeri ise;

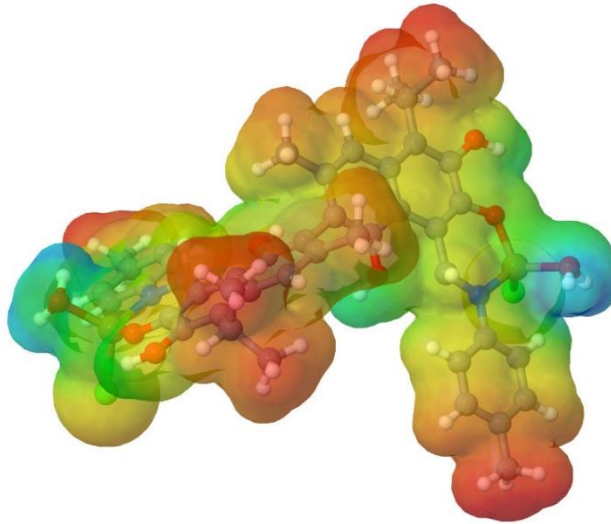
Dipol Moment: 4.331 Debye



Şekil 4.26. $[\text{Cu}_2\text{L1Cl}_2]$ bileşiğinin HOMO orbitali



Şekil 4.27. $[\text{Cu}_2\text{L1Cl}_2]$ bileşiğinin LUMO orbitali



Şekil 4.28. $[\text{Cu}_2\text{L1Cl}_2]$ bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası

$[\text{Cu}_2\text{L}^4]$ kompleksinin geometri optimizasyonu için ORCA 5.0.3'te çalıştırılan komut dosyası aşağıdaki gibidir:

Orca input file made in Gabedit

```
# =====  
! Opt TightSCF PBE0  
! PrintBasis Def2-TZVP  
%output  
  print[p_mos] 1  
end #output  
*
```



Çizelge 4.6. [Cu₂L⁴] Bileşiğinin 3 Boyutlu Koordinatları

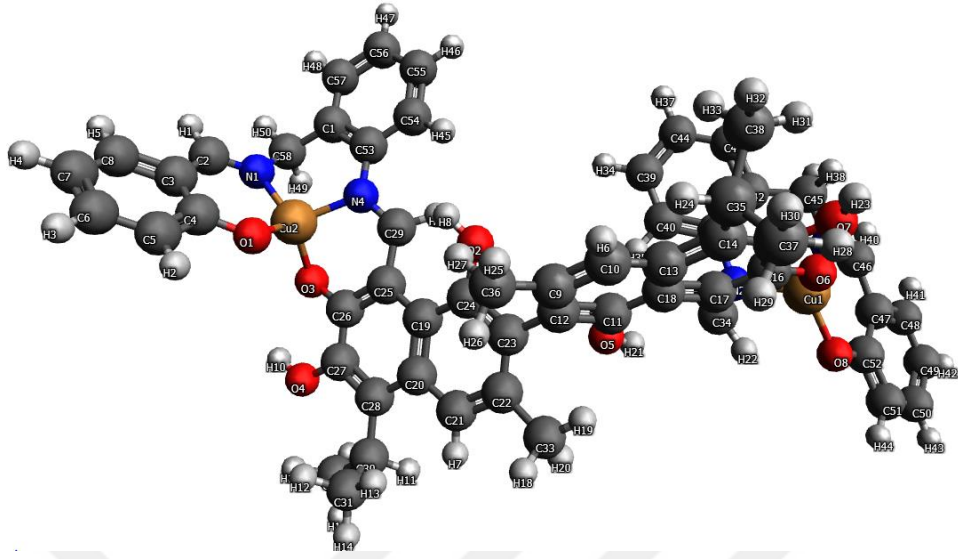
Atom	x	y	z
C	-0.892	-4.712	0.138
N	-2.623	-3.174	-0.533
C	-3.162	-2.208	0.12
C	-4.643	-2.098	0.326
C	-5.624	-3.071	-0.063
C	-6.975	-2.847	0.232
C	-7.381	-1.691	0.896
C	-6.438	-0.742	1.281
C	-5.086	-0.945	1.003
O	-5.325	-4.218	-0.71
C	-6.456	-11.842	-0.388
C	-6.446	-12.993	0.395
C	-5.043	-12.966	-2.023
C	-5.749	-11.825	-1.597
C	-5.747	-14.174	0.033
C	-5.774	-15.357	0.874
C	-5.072	-16.516	0.429
C	-4.362	-16.511	-0.762
C	-4.311	-15.348	-1.581
C	-5.018	-14.164	-1.212
C	-5.014	-8.259	-2.865
C	-5.792	-8.254	-4.075
C	-6.469	-9.44	-4.447
C	-6.449	-10.597	-3.68
C	-5.752	-10.603	-2.464
C	-5.052	-9.452	-2.046
O	-4.477	-9.554	-0.824
C	-4.244	-7.086	-2.538
C	-4.354	-5.929	-3.381
C	-5.144	-5.939	-4.533
C	-5.87	-7.09	-4.916
C	-3.185	-7.118	-1.451
O	-3.691	-4.779	-3.11
O	-5.202	-4.812	-5.277
C	-6.747	-7.112	-6.204
C	-8.244	-7.105	-5.83
C	-6.526	-6.005	-7.253
C	-7.236	-11.783	-4.192
O	-4.421	-12.818	-3.221
C	-3.524	-15.504	-2.825
O	-3.726	-17.672	-1.121

Çizelge 4.6. (Devamı) [Cu₂L⁴] Bileşiğinin 3 Boyutlu Koordinatları

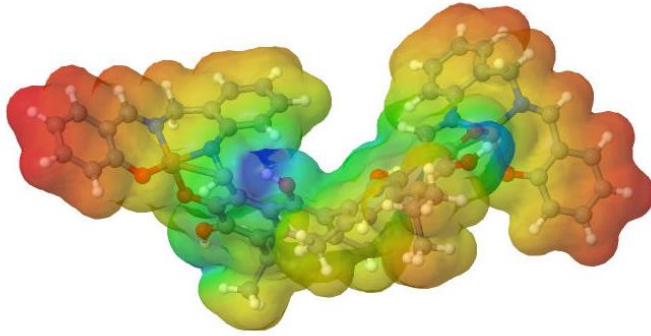
Atom	x	y	z
O	-5.03	-17.689	1.107
C	-6.539	-15.4	2.225
C	-7.279	-10.653	0.064
C	-7.727	-16.38	2.201
C	-5.598	-15.592	3.43
C	-0.641	-13.22	-0.585
C	-1.456	-13.853	-1.518
C	-1.386	-15.245	-1.734
C	-0.425	-16.014	-0.979
C	0.368	-15.336	-0.03
C	0.265	-13.961	0.161
N	-2.287	-15.834	-2.685
C	-0.166	-17.525	-1.037
N	-0.788	-18.192	-2.154
C	-0.2	-19.063	-2.901
C	-0.848	-19.724	-4.084
C	-0.062	-20.685	-4.753
C	-0.546	-21.371	-5.867
C	-1.828	-21.113	-6.344
C	-2.63	-20.168	-5.707
C	-2.164	-19.469	-4.585
C	-1.591	-5.961	-0.018
C	-1.147	-7.085	0.712
C	-0.067	-6.988	1.588
C	0.594	-5.776	1.756
C	0.188	-4.651	1.04
N	-2.73	-6.054	-0.885
O	-3.004	-18.569	-4.039
Cu	-2.499	-17.658	-2.535
C	-1.219	-3.433	-0.643
Cu	-3.625	-4.505	-1.329
H	-2.52	-1.461	0.583
H	-7.72	-3.577	-0.06
H	-8.429	-1.532	1.115
H	-6.755	0.153	1.8
H	-4.378	-0.189	1.323
H	-7.025	-12.905	1.287
H	-7.04	-9.512	-5.357
H	-4.334	-8.826	-0.21
H	-2.702	-8.064	-1.257

Çizelge 4.6. (Devamı) [Cu₂L⁴] Bileşiğinin 3 Boyutlu Koordinatları

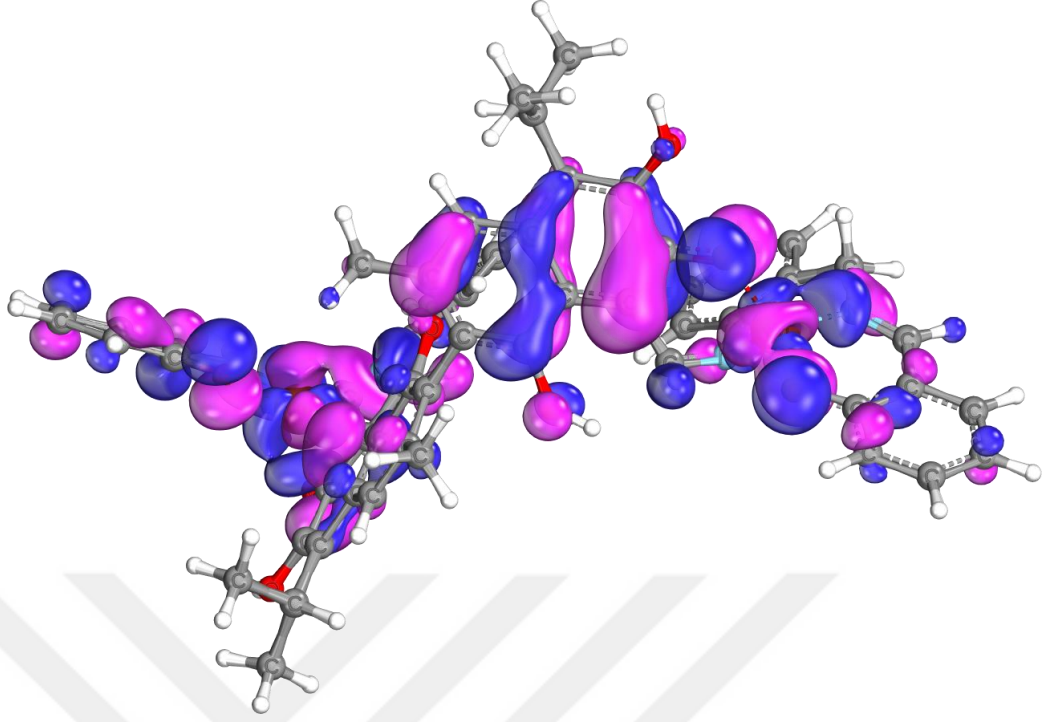
Atom	x	y	z
H	-4.735	-3.989	-5.075
H	-6.479	-8.03	-6.768
H	-8.502	-6.146	-5.33
H	-8.53	-7.919	-5.137
H	-8.872	-7.208	-6.741
H	-6.864	-5.01	-6.894
H	-7.125	-6.225	-8.163
H	-5.459	-5.97	-7.56
H	-8.3	-11.491	-4.318
H	-7.22	-12.661	-3.518
H	-6.832	-12.1	-5.177
H	-3.92	-13.435	-3.754
H	-4.069	-16.23	-3.421
H	-5.447	-17.91	1.941
H	-7.026	-14.456	2.473
H	-7.815	-10.847	1.018
H	-8.043	-10.418	-0.707
H	-6.651	-9.759	0.231
H	-7.465	-17.437	2.034
H	-8.428	-16.084	1.391
H	-8.28	-16.326	3.163
H	-5.032	-16.537	3.442
H	-6.182	-15.547	0.375
H	-4.857	-14.765	3.45
H	-0.717	-12.151	-0.436
H	-2.153	-13.246	-2.074
H	1.089	-15.881	0.569
H	0.894	-13.468	0.892
H	-0.566	-17.952	-0.093
H	0.93	-17.722	-1.052
H	0.823	-19.348	-2.664
H	0.941	-20.911	-4.41
H	0.076	-22.104	-6.363
H	-2.201	-21.646	-7.209
H	-3.625	-19.976	-6.089
H	-1.641	-8.043	0.635
H	0.254	-7.858	2.147
H	1.429	-5.707	2.44
H	0.735	-3.728	1.183
H	-0.982	-3.576	-1.718
H	-0.615	-2.575	-0.273



Şekil 4.29. [Cu₂L⁴] bileşiğinin optimize edilmiş yapısı



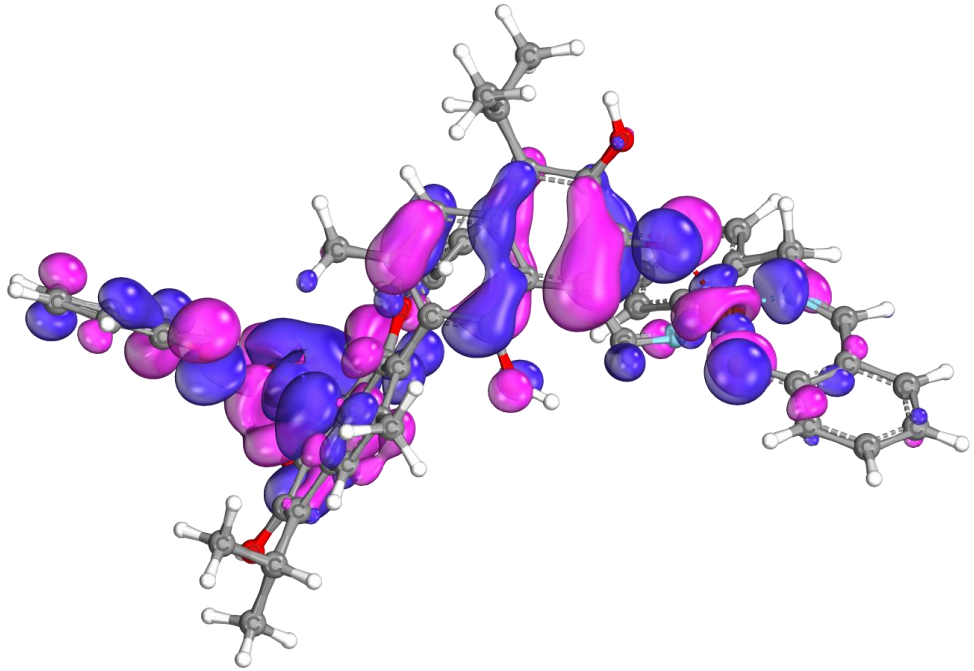
Şekil 4.30. [Cu₂L⁴] bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası



Şekil 4.31. $[\text{Cu}_2\text{L}^4]$ bileşiğinin HOMO orbitali

LUMO orbital enerji diyagramı sonucuna göre $\text{eV} = -0.1561\text{eV}$ ve **HOMO** orbital enerji düzeyleri $\text{eV} = -0.1680$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.31-4.32). Bununla birlikte dipol moment değeri ise;

Dipol Moment: 4.101 Debye



Şekil 4.32. $[\text{Cu}_2\text{L}^4]$ bileşiğinin LUMO orbitali

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada beş farklı asimetric Schiff bazları ve onların Cu(II) komplekslerinin sentezi, yapı tayini ve hesaplamalı kimya özellikleri incelenmiştir. Bu amacın gerçekleştirilebilmesi için Schiff bazının sentezinde gossypol, aminobenzilamin ve anilin türevleri kullanılmıştır. Bu damin türevleri ile gossypolün kondenzasyon tepkimesinden Schiff bazları sentezlenmiştir. Ligand karakterinde sentezlenen Schiff bazlarının Cu(II) komplekslerinin sentezi ve yapı tayini de gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın uygulamaya dönük kısmında ise sentezlenen tüm bileşiklerin hesaplamalı kimya yöntemi ile bazı özellikleri hesaplanmıştır.

Çalışmanın sonraki aşamalarında elde edilen Schiff bazı Cu(II) komplekslerinin antioksidan aktivite özellikleri DPPH radikal süpürme aktiviteleri yöntemiyle tayin edilebilecektir.

KAYNAKLAR

- Anraku, M., Tanaka, M., Hiraga, A., Nagumo, K., Imafuku, T., Maezaki, Y. and Otagiri, M., 2014. Effects of chitosan on oxidative stress and related factors in hemodialysis patients. **Carbohydrate Polymers**. 112, 152-157.
- Antony, R., David, S.T., Saravanan, K., Karuppasamy, K. and Balakumar, S., 2013. Synthesis, spectrochemical characterisation and catalytic activity of transition metal complexes derived from Schiff base modified chitosan, **Spectrochim. Acta A**. 103, 423-430.
- Antony, R., Arun, T. and Manickam, S.T.D., 2019. A review on applications of chitosan-based Schiff bases. **International Journal of Biological Macromolecules**. 129, 615-633.
- Bader, N., 2010. Applications of Schiff's bases chelates in quantitative analysis: A review. **Rasayan Journal of Chemistry**. 3, 660-670.
- Baran, T. and Menteş, A., 2016. Highly efficient Suzuki cross-coupling reaction of biomaterial supported catalyst derived from glyoxal and chitosan. **J. Organomet. Chem**. 803, 30-38.
- Baran, T., Menteş, A. and Arslan, H., 2015. Synthesis and characterization of water soluble O-carboxymethyl chitosan Schiff bases and Cu (II) complexes, **Int. J. Biol. Macromol**. 72, 94-103.
- Beyazit, N., Çatıkkaş, B., Bayraktar, Ş. and Demetgül, C., 2016. Synthesis, characterization and catecholase-like activity of new Schiff base metal complexes derived from visnagin: Theoretical and experimental study. **Journal of Molecular Structure**. 1119, 124-132.
- Bitu, N.A., Hossain, S., Zahid, A.A.S.M. and Zakaria, C.M., 2019. Anti-pathogenic Activity of Cu (II) Complexes Incorporating Schiff Bases : A Short Review. **American Journal of Heterocyclic Chemistry**. 5, 11-23.
- Demetgül, C. and Beyazit, N., 2018. Synthesis, characterization and antioxidant activity of chitosan-chromone derivatives. **Carbohydrate Polymers**. 181, 812-817.
- El Badawy, M., 2008. Chemical modification of chitosan: synthesis and biological activity of new heterocyclic chitosan derivatives. **Polymer International**. 57, 254-261.
- Fareed, G., Rizwani, G., Ahmed, M., Versiani, M. and Fareed, N., 2017. Schiff bases derived from 1-aminoanthraquinone: A new class of analgesic compounds. **Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research Series A: Physical Sciences**. 60, 122-127.
- Fu, Y.N., Li, Y., Li, G., Yang, L., Yuan, Q., Tao, L. and Wang, X., 2017. Adaptive chitosan hollow microspheres as efficient drug carrier. **Biomacromolecules**. 18, 2195-2204.
- Gabor, M., 1986. Anti-inflammatory and anti-allergic properties of flavonoids. **Progress in Clinical and Biological Research**. 213, 471-480.
- Grindlay, D. and Reynolds, T., 1986. The aloe vera phenomenon: A review of the properties and modern uses of the leaf parenchyma gel. **Journal of Ethnopharmacology**. 16, 117-151.
- Hameed, A., Al-Rashida, M., Uroos, M., Abid Ali, S. and Khan, K.M., 2017. Schiff bases in medicinal chemistry: a patent review (2010-2015). **Expert Opinion on Therapeutic Patents**. 27, 63-79.

- Hanif, M., Hassan, M., Rafiq, M., Abbas, Q., Ishaq, A., Shahzadi, S., Seo, S.Y. and Saleem, M., 2018. Microwave-Assisted Synthesis, In Vivo Anti-Inflammatory and In Vitro Anti-Oxidant Activities, and Molecular Docking Study of New Substituted Schiff Base Derivatives. **Pharmaceutical Chemistry Journal**. 52, 424-437.
- Hassan, R., Abdel Latif, N., Montasser, M. and Abdel-Kader, A.H., 2015. Adsorption of Ni(II) and Fe(II) Ions Using Cross- Linked Modified Chitosan- Khellinone Schiff's Base for Waste Water Treatment. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**. 4(6), 4910-4916.
- Hirano, S., Yamaguchi, R., Matsuda, N., Miura, O. and Kondo, Y., 1977. Chitosan-aldehyde gel a novel polysaccharide gel produced from chitosan and aldehydes. **Agric. Biol. Chem.** 41, 1547-1548.
- Ibrahim, M., Khan, A., Ikram, M., Rehman, S., Shah, M., Nabi, H.H. and Achuchaogu, A.A., 2017. In Vitro Antioxidant Properties of Novel Schiff Base Complexes. **Asian J. Chem. Sci.** 2, 1-12.
- Islam, S., Bhuiyan, M.R. and Islam, M., 2017. Chitin and chitosan: structure, properties and applications in biomedical engineering. **J. Polym. Environ.** 25, 854-866.
- Jae-Young, J., Pyo-Jam, P. and Se-Kwon, K., 2004. Radical scavenging activity of heterochitooligosaccharides. **European Food Research and Technology**. 219, 60-65.
- Jovanovic, S.V., Steenken, S., Tosic, M., Marjanovic, B. and Simic, M.G., 1994. Flavonoids as antioxidants. **Journal of American Chemical Society**. 116, 4846-4851.
- Kajal, A., Bala, S., Kamboj, S., Sharma, N. and Saini, V., 2013. Schiff Bases: A Versatile Pharmacophore. **Journal of Catalysts**. 1-14.
- Kakanejadifard, A., Khojasteh, V., Zabardasti, A. and Azarbani, F., 2018. New Azo-Schiff Base Ligand Capped Silver and Cadmium Sulfide Nanoparticles Preparation, Characterization, Antibacterial and Antifungal Activities. **Organic Chemistry Research**. 4, 210-226.
- Kim, U.J., Lee, Y.R., Kang, T.H., Choi, J.W., Kimura, S. and Wada, M., 2017. Protein adsorption of dialdehyde cellulose-crosslinked chitosan with high amino group contents. **Carbohydr. Polym.** 163, 34-42.
- Kumar, S. and Koh, J., 2012. Physicochemical: Optical and biological activity of chitosan chromone derivative for biomedical applications. **International Journal of Molecular Sciences**. 13, 6102-6116.
- Kumari, S., Layek, S. and Pathak, D.D., 2017. Palladium nanoparticles immobilized on a magnetic chitosan-anchored Schiff base: applications in Suzuki–Miyaura and Heck–Mizoroki coupling reactions. **New J. Chem.** 41, 5595-5604.
- Kuroda, M., Uchida, S., Watanabe, K. and Mimaki, K., 2009. Chromones from the tubers of *Eranthis cilicica* and their antioxidant activity. **Phytochemistry**. 70, 288-293.
- Kyung, W.K. and Thomas, R.L., 2008. Antioxidative activity of chitosans with varying molecular weights. **Food Chemistry**. 101, 308-313.
- Lali Raveendran, R., Kumar Sasidharan, N. and Devaki, S.J., 2017. Design of macroscopically ordered liquid crystalline hydrogel columns knitted with nanosilver for topical applications. **Bioconjug. Chem.** 28, 1005-1015.
- Li, L., Zhang, Z., Xie, Y. and Zhao, J., 2016. Preparation, characterization and magnetic properties of the BaFe₁₂O₁₉@ chitosan composites, **Solid State Sci.** 57, 44-48.

- Liu, T.M., Xu, J.J. and Qiu, Y.R., 2017. A novel kind of polysulfonematerial with excellent biocompatibility modified by the sulfonated hydroxypropyl chitosan. **Mater. Sci. Eng. C**. 79, 570-580.
- Maho, S. and Yoshiyuki, K., 2010. Enhancing effects of a chromone glycoside, eucryphin: isolated from *Astilbe* rhizomes on burn wound repair and its mechanism. **Phytomedicine: International Journal of Phytotherapy and Phytopharmacology**. 17, 820-829.
- Malik, A., Goyat, G., Verma, K.K. and Garg, S., 2018. Synthesis, Spectral and Antimicrobial Studies of Some O-Vanillin-2-aminopyridine Schiff Base Complexes of Organyltellurium(IV). **Chem. Sci. Trans.** 7, 329-337.
- Martens, S. and Mithöfer, A., 2005. Flavones and flavone synthases. **Phytochemistry**. 66, 2399-2407.
- Monier, M., Ayad, D. and Abdel-Latif, D., 2012. Adsorption of Cu (II), Cd (II) and Ni (II) ions by cross-linked magnetic chitosan-2-aminopyridine glyoxal Schiff's base, **Colloids Surf. B: Biointerfaces**. 94, 250-258.
- Mukherjee, S., Dinda, H., Chakraborty, I., Bhattacharyya, R., Das Sarma, J. and Shunmugam, R., 2017. Engineering camptothecin-derived norbornene polymers for theranostic application, **ACS Omega**. 2, 2848-2857.
- Muzammil, K. and Trivedi, P.D.K., 2015. Synthesis and Characterization of Schiff base m-nitro aniline and their complexes. **Res. J. Chem. Sci.** 5, 52-55.
- Parmer, N.S., Tariq, M. and Ageel, A.M., 1987. Effect of thromboxane A2 and leukotriene C4 inhibitors on the experimentally induced gastric lesions in the rat. **Research Communications in Chemical Pathology and Pharmacology**. 58, 15-25.
- Ren, J., Xuan, H. and Ge, L., 2017. Colorful self-healing polyelectrolyte nano-film based on Schiff base linkage capable of sensing. **Eur. Polym. J.** 93, 521-529.
- Wang, L., Xing, R., Liu, S., Qin, Y., Li, K., Yu, H., Li, R. and Li, P., 2010. Studies on adsorption behavior of Pb (II) onto a thiourea-modified chitosan resin with Pb (II) as template. **Carbohydr. Polym.** 81, 305-310.
- Wang, W., Xue, C. and Mao, X., 2020. Chitosan: Structural modification, biological activity and application. **International Journal of Biological Macromolecules**. 164, 4532-4546
- Yen, M.T., Yang, J.H. and Mau, J.L., 2008. Antioxidant properties of chitosan from crab shells. **Carbohydrate polymers**. 74, 840-844.
- Yi, Y., Wang, Y. and Liu, H., 2003. Preparation of new crosslinked chitosan with crown ether and their adsorption for silver ion for antibacterial activities, **Carbohydr. Polym.** 53, 425-430.
- Zargar, V., Asghari, M. and Dashti, A., 2015. A review on chitin and chitosan polymers: structure, chemistry, solubility, derivatives, and applications, **Chem Bio Eng Rev.** 2, 204-226.
- Zehiroglu, C. and Ozturk Sarikaya, S.B., 2019. The importance of antioxidants and place in today's scientific and technological studies. **Journal of Food Science and Technology**. 56, 4757-4774.

ÖZGEÇMİŞ

İlköğrenimini Mehmet Akif Ersoy İlkokulunda, Orta öğrenimini Antakya Atatürk Lisesinde tamamladı. Gaziantep Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümünden 2017 yılında mezun oldu. Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında 2019 yılında Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2018-2019 yılları arasında Dörtyol Altun Gıda Meyve-Sebze Paketleme işletmesinde Kalite Kontrol Mühendisi olarak çalıştı. 2020 yılında Tarım ve Orman Bakanlığı Samandağ İlçe Tarım ve Orman Müdürlüğü'ne Gıda Mühendisi olarak atandı ve halen orada çalışmaktadır.

