

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**HALKALI SCHIFF BAZI LİGANDLARI VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Esra BARIM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ

ELAZIĞ – 2011

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**HALKALI SCHIFF BAZI LİGANDLARI VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra BARIM

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: .../.../...

Tezin Savunulduğu Tarih: 07.07.2011

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ
Diğer Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Ayşegül YAZICI
Yrd. Doç. Dr. Nevin TURAN

HAZİRAN – 2011

ÖNSÖZ

Bu çalışmada 5-amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol (L^1) ve 4-[5-amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit (L^2) ligandları ve ligandların (Cu(II), Ni(II), Zn(II) kompleksleri sentezlendi. Ligandların ve komplekslerin yapıları IR, Elementel Analiz, Manyetik Süsseptibilite, UV-VIS, 1H -NMR, ^{13}C -NMR spektroskopi teknikleri kullanılarak belirlendi.

Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde bütün imkânları sağlayan, çalışmalarım süresince her türlü ilgi, teşvik ve yardımlarını esirgemeyen Değerli Hocam Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunar, teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmamdaki destek ve katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Naki ÇOLAK ve Arş. Gör. Zuhal KARAGÖZ' e teşekkürü bir borç bilirim.

Esra BARIM
ELAZIĞ-2011

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VII
TABLolar LİSTESİ.....	XI
KISALTMALAR.....	XIII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Schiff Bazının Oluşum Mekanizması.....	3
2.2. Schiff Bazlarının Reaksiyonları.....	6
2.3. Koordinasyon Kimyasında Schiff Bazlarının Önemi.....	7
2.4. Merkez Atomları.....	8
2.4.1. Nikel.....	8
2.4.2. Bakır.....	8
2.4.3. Çinko.....	9
2.5. Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Uygulama Alanları.....	9
2.6. Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Biyolojik Uygulamaları.....	10
2.7. Aromatik Aminler.....	13
2.8. Diazo Bileşikleri.....	14
2.8.1. Heterosiklik Diazo Bileşikleri.....	14
2.8.2. Heterosiklik Kenetlenme Bileşenleri.....	15
2.9. Pirazol ve Özellikleri.....	16
2.10. Aminopirazoller Hakkında Genel Bilgiler.....	17
2.11. Literatür Çalışmaları.....	20
3. MATERYAL VE METOD.....	33
3.1. Kullanılan Materyaller.....	33
3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	33
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	33
3.2. Uygulanan Metot.....	33

3.2.1.	5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol (L ¹) Ligandının Sentezi.....	33
3.2.2.	5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) Cu(II) Kompleksinin Sentezi	35
3.2.3.	5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) Ni(II) Kompleksinin Sentezi	35
3.2.4.	5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) Zn(II) Kompleksinin Sentezi	35
3.2.5.	4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L ²)in Sentezi	36
3.2.6.	4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L ²) Cu(II) Kompleksinin Sentezi	37
3.2.7.	4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L ²) Ni(II) Kompleksinin Sentezi	38
3.2.8.	4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L ²) Zn(II) Kompleksinin Sentezi.....	38
4.	SONUÇLAR	39
4.1.	5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) Karakterizasyonu.....	39
4.2.	5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu	43
4.3.	4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L ²) Karakterizasyonu.....	51
4.4.	4-[5-amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L ²) Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu	55
5.	TARTIŞMA	63
	KAYNAKLAR	69
	ÖZGEÇMİŞ	77

ÖZET

Bu çalışmada 5-amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol (L^1) ve 4-[5-amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit (L^2) ligandları ile ligandların (Cu(II), Ni(II), Zn(II)) kompleksleri sentezlendi.

3,5-diamin-4-(4-bromo-fenilazo)-1H-pirazol ve 2,4-dihidroksi benzaldehitin kondenzasyonu ile 5-amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol ligandı (L^1) sentezlendi. 4-[3,5-diamin-4H-pirazol-4-yl]diazenil]benzoik asit ve 2,4-dihidroksi benzaldehitin kondenzasyonu ile 4-[5-amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit ligandı (L^2) sentezlendi. Bu ligandların kompleksleri $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ ile hazırlandı.

5-amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol ligandının (L^1) komplekslerinin sırasıyla $[Cu(L^1)(Cl)_2] \cdot H_2O$, $[Ni(L^1)_2(Cl)_2] \cdot 5H_2O$ ve $[Zn(L^1)_2(Cl)_2] \cdot 4H_2O$ yapılarında, 4-[5-amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit ligandının (L^2) komplekslerinin ise $[Cu(L^2)_2(Cl)_2] \cdot 6H_2O$, $[Ni(L^2)(Cl)_2] \cdot DMF \cdot 2H_2O$ ve $[Zn(L^2)(Cl)_2] \cdot 2H_2O$ yapılarında oldukları tesbit edilmiştir.

Ligandların ve komplekslerin yapıları IR, Elementel Analiz, Manyetik Süsseptibilite, UV-VIS, 1H -NMR, ^{13}C -NMR spektroskopi teknikleri kullanılarak belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Halkalı Schiff Bazları, Diazo, Aminopirazol.

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CYCLIC SCHIFF BASE LIGANDS AND METAL COMPLEXES

In this study, 5-amino-3-(2,4-dihydroxybenzylidenamino)-4-(4-bromophenylazo)-1H-pyrazol (L^1) and 4-[5-amino-3-(2,4-dihydroxybenzylidenamino)-1H-4-pyrazolilazo]benzoic acid (L^2) ligands and their Cu(II), Ni(II), Zn(II) complexes were synthesized.

5-amino-3-(2,4-dihydroxybenzylidenamino)-4-(4-bromophenylazo)-1H-pyrazol ligand (L^1) was synthesized by the condensation reactions of 3,5-diamin-4-(4-bromophenylazo)-1H-pyrazol with 2,4-dihydroxy benzaldehyde. 4-[5-amino-3-(2,4-dihydroxybenzylidenamino)-1H-4-pyrazolilazo]benzoic acid (L^2) was synthesized by the condensation reactions of 4-[3,5-diamine-4H-pyrazol-4-yl]diazene]benzoic acid with 2,4-dihydroxy benzaldehyde. Complexes of this ligands were prepared with $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Structure of complexes of 5-amino-3-(2,4-dihydroxybenzylidenamino)-4-(4-bromophenylazo)-1H-pyrazol ligand (L^1) are $[Cu(L^1)(Cl)_2] \cdot H_2O$, $[Ni(L^1)_2(Cl)_2] \cdot 5H_2O$ and $[Zn(L^1)_2(Cl)_2] \cdot 4H_2O$, respectively. Structure of complexes of 4-[5-amino-3-(2,4-dihydroxybenzylidenamino)-1H-4-pyrazolilazo]benzoic acid (L^2) are $[Cu(L^2)_2(Cl)_2] \cdot 6H_2O$, $[Ni(L^2)(Cl)_2] \cdot DMF \cdot 2H_2O$ and $[Zn(L^2)(Cl)_2] \cdot 2H_2O$, respectively.

Structure of the ligands and complexes were determined by 1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR, UV-VIS, DTA-TG, Elemental analysis, magnetic susceptibility techniques.

Key Words: Cyclic Schiff Bases, Diazo, Aminopyrazol

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Schiff bazının oluşum reaksiyonu ve imin bağı	1
Şekil 2.1. Schiff bazının oluşum mekanizması	4
Şekil 2.2. Karbonil kondenzasyonunda reaksiyon hızı-pH değişimi.....	5
Şekil 2.3. 5-Kloro salisilaldehitten sentezlenen Schiff bazları	12
Şekil 2.4. Eastman http Violet 310	15
Şekil 2.5. Schiff bazı ligandı (X=5-Br, 5-Cl, 5-I, 3-Br5Cl, Ph) ve bakır kompleksinin yapısı.....	21
Şekil 2.6. Hidrazin pirazol ligandlarının sentezi	22
Şekil 2.7. Paladyum (II) komplekslerinin sentezi ve önerilen yapısı (10-13).....	22
Şekil 2.8. Ligandların yapıları.....	24
Şekil 2.9. Schiff bazlarının sentezi	25
Şekil 2.10. HL ve HL ₁ in sentezi.....	26
Şekil 2.11. Ligandın önerilen yapısı	27
Şekil 2.12. Ligandın oktahedral kompleksinin önerilen yapısı	28
Şekil 2.13. Schiff bazı komplekslerinin önerilen yapısı [M= Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), VO(IV), Hg(II) ve Cd(II)]	29
Şekil 2.14. Ligandların yapıları	30
Şekil 2.15. Schiff bazı ligandı	31
Şekil 2.16. Schiff bazı kompleksinin önerilen yapısı	32
Şekil 2.17. Ligandlarının yapıları.....	32
Şekil 3.1. (L ¹) Ligandının yapısı	34
Şekil 3.2. (L ²) Ligandının yapısı	37
Şekil 4.1. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandı (L ¹).....	39
Şekil 4.2. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) IR Spektrumu	39
Şekil 4.3. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) ¹ H-NMR Spektrumu	40
Şekil 4.4. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) ¹³ C-NMR Spektrumu	41

Şekil 4.5. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) UV-VIS Spektrumu	42
Şekil 4.6. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) TGA-DTA Eğrisi.....	42
Şekil 4.7. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) Cu(II) Kompleksinin Yapısı.....	43
Şekil 4.8. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) Ni(II) Kompleksinin Yapısı	43
Şekil 4.9. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) Zn(II) Kompleksinin Yapısı.....	44
Şekil 4.10. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu	44
Şekil 4.11. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu.....	45
Şekil 4.12. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) Zn(II) Kompleksinin IR Spektrumu	45
Şekil 4.13. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) Cu(II) Kompleksinin 300-1000 nm arası UV-VIS Spektrumu	46
Şekil 4.14. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) Ni(II) Kompleksinin (a) 300-1000 nm (b) 525-563 nm (c) 887-915 nm arası UV-VIS Spektrumu	47
Şekil 4.15. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) Zn(II) Kompleksinin (a) 300-1000 nm (b) 300-400 nm UV- VIS Spektrumu.....	48
Şekil 4.16. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) Cu(II) Kompleksinin TGA-DTA Eğrisi	49
Şekil 4.17. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) Ni(II) Kompleksinin TGA-DTA Eğrisi	49
Şekil 4.18. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L ¹) Zn(II) Kompleksinin TGA-DTA Eğrisi.....	50
Şekil 4.19. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandı (L ²).....	51

Şekil 4.20. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandına (L^2) ait IR Spektrumu.....	51
Şekil 4.21. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandına (L^2) ait 1H -NMR Spektrumu	52
Şekil 4.22. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandına (L^2) ait ^{13}C -NMR Spektrumu	53
Şekil 4.23. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandına (L^2) ait UV-VIS Spektrumu.....	54
Şekil 4.24. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandına (L^2) ait TGA-DTA Eğrisi	54
Şekil 4.25. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Cu(II) Kompleksinin Yapısı.....	55
Şekil 4.26. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Ni(II) Kompleksinin Yapısı	55
Şekil 4.27. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Zn(II) Kompleksinin Yapısı.....	56
Şekil 4.28. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu	56
Şekil 4.29. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu.....	57
Şekil 4.30. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Zn(II) Kompleksinin IR Spektrumu	57
Şekil 4.31. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Cu(II) Kompleksinin 300-1000 nm arası UV-VIS Spektrumu	58
Şekil 4.32. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Ni(II) Kompleksinin (a) 300-1000 nm (b) 385-600 nm arası UV-VIS Spektrumu	59
Şekil 4.33. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Zn(II) Kompleksinin (a) 300-1000 nm (b) 400-600 nm UV-VIS Spektrumu	59
Şekil 4.34. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Cu(II) Kompleksinin TGA-DTA Eğrisi	60

- Şekil 4.35.** 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit
Ligandının (L^2) Ni(II) Kompleksinin TGA-DTA Eğrisi61
- Şekil 4.36.** 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit
Ligandının (L^2) Zn(II) Kompleksinin TGA-DTA Eğrisi.....61

TABLolar LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Bazı Kondensasyon Reaktiflerinin Optimum pH'ları	5
Tablo 2.2. Schiff Bazı Komplekslerinin Hazırlanma Tablosu	20
Tablo 4.1. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) IR Spektrum Sonuçları	40
Tablo 4.2. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) 1H -NMR (ppm) Spektrum Sonuçları	41
Tablo 4.3. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) Cu(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin IR Spektrumu (cm^{-1}) Sonuçları	46
Tablo 4.4. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) Cu(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin UV-VIS Spektrumu (nm) Sonuçları (DMF)	48
Tablo 4.5. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) Cu(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin Erime Noktaları	50
Tablo 4.6. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) Cu(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin Manyetik Momentleri (B.M.)	50
Tablo 4.7. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit (L^2) ait IR (cm^{-1}) Spektrum Sonuçları	52
Tablo 4.8. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandına (L^2) ait 1H -NMR Spektrum Sonuçları	53
Tablo 4.9. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) Komplekslerinin IR (cm^{-1}) Spektrum Sonuçları	58
Tablo 4.10. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) Komplekslerinin UV-VIS (nm) Spektrumu Sonuçları (DMF)	60
Tablo 4.11. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Erime Noktaları	62

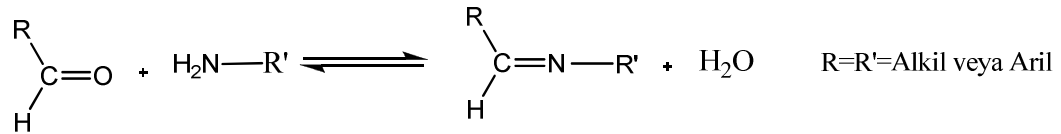
Tablo 4.12. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Manyetik Momentleri (B.M.)	62
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

KISALTMALAR

B.N	: Bozunma Noktası
DMF	: N,N-dimetilformamit
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DMSO	: Dimetilsülfoksit
E.N	: Erime Noktası
IR	: Infrared
M	: Metal Atomu
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
o-	: Orto
m-	: Meta
p-	: Para
TGA	: Termogravimetrik Analiz
UV-VIS	: Ultraviyole-Visible

1. GİRİŞ

Schiff bazları, aldehit ve ketonların primer aminlerle verdiği kondensasyon ürünleridir. Bu reaksiyonlar sonucu oluşan karbon-azot çift bağına (-CH=N-) azometin veya imin bağı adı verilir (Şekil 1.1). Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağ azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin denir (Brown, 1995; Beyer, 1980). İlk defa 1869 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff 1869). Çok esnek ve değişken yapısal özelliklerinden dolayı çok sayıda Schiff bazı ve kompleksi sentezlenmiş ve incelenmiştir (Raman v.d., 2003). Pfeiffer ise Schiff bazlarını ilk kez ligand olarak kullanmıştır (Esen, 2006).



Şekil 1.1. Schiff bazının oluşum reaksiyonu ve imin bağı

Bu mekanizmaya göre, reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle, ortamın susuz olması gerekmektedir.

Schiff bazlarının oluşturduğu koordinasyon bileşikleri günümüzde kimyacılar tarafından çok çalışılan bir konudur. Yüklü veya yüksüz grupların meydana getirdiği ligandlar, merkez atomuna donör atomlarla bağlanarak koordinasyon bileşiklerini oluştururlar ve Schiff bazı ligandları, yapılarında bulunan donör atomların sayısına bağlı olarak etkin bir şelat grubu oluştururlar. Bu özellikler kompleks bileşikler vermelerini kolaylaştırır. Bunun yanında, Schiff bazları hazırlanırken, ligand olarak azometin bağına komşu, orto pozisyonunda -OH, -SH, -NH₂ gibi grupların bulunmasına dikkat edilir. Bu gruplar katyonla birlikte altılı halkalar oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana getirirler (Patai,1970; Aykanat, 2007).

Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-süstitüe iminler kararsızdır. Ancak azometin ve Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-

sübstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu içeren azometinler daha da kararlıdır (Oskay, 1990).

Aldehitler çok kolay bir şekilde primer aminlerle reaksiyon verip imin bileşikleri oluştururken, bu işlem ketonlarda o kadar kolay değildir ve çok sayıda faktöre bağlıdır. Bunlar; katalizör seçimi, uygun pH aralığı, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım veren bir çözücünün seçilmesi ve uygun reaksiyon sıcaklığıdır (İkizler vd., 1997).

Aromatik aminler ile aldehitlerden oluşan imin bileşikleri alifatik bileşiklerden oluşan ürünlerden daha kararlıdır ve hidrolize karşı daha dirençlidirler (İkizler vd., 1997).

Schiff bazları aldehit ve ketonların kondenzasyon reaksiyonları üzerinden gerçekleşmekte ve reaksiyon mekanizması katılma-ayrılma şeklindedir. Karbonil bileşiklerinin H_2N-R şeklindeki türevlerinin verdiği karbonil-imin bileşikleri genellikle kararlı olup, çoğu kolay kristallenen, kesin erime noktasına sahip bileşiklerdir. Bunlar aldehit veya ketonları tanımak için katı türev olarak yapılabilirler. Bu amaçla, hidroksilamin (H_2N-OH), hidrazin (H_2N-NH_2), fenilhidrazin ($\emptyset-NH-NH_2$), p-nitrofenilhidrazin ($p-NO_2-C_6H_4-NH-NH_2$), anilin ($\emptyset-NH_2$) gibi bileşikler kullanılmaktadır. imin bileşiklerinin sınıflandırılması tuedikleri imin bileşimine göre yapılabilir. Anilinden elde edilenlere aniler, hidrazinlerden meydana gelenlere hidrazon ve azin, hidroksil aminlerden oluşana oksimler adı verilir (Yazıcı vd., 1998; Hadjoudis vd., 1979). Bu bileşiklerle oluşan karbonil kondensasyon bileşiklerinin isimleri şunlardır:

Hidroksilamin	Oksim (aldoksim veya ketoksim)
p-Nitrofenilhidrazin	p-Nitro fenilhidrazon
2,4-Dinitrofenilhidrazin	2,4-Dinitrofenilhidrazon
Semikarbazit	Semikarbazon
Hidrazin	Hidrazon
Anilin	Azometin (Schiff bazı)

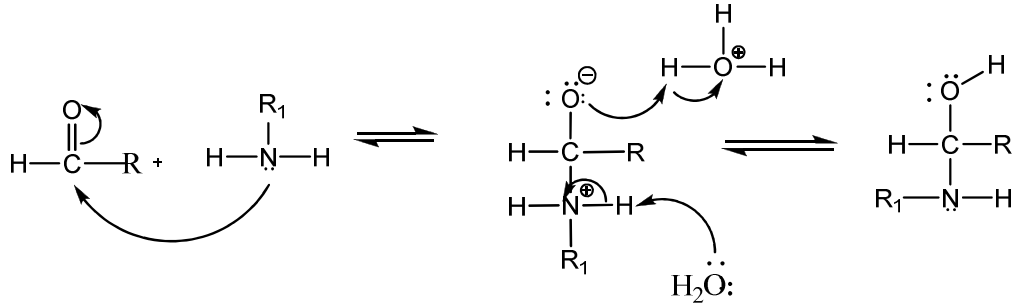
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Schiff Bazının Oluşum Mekanizması

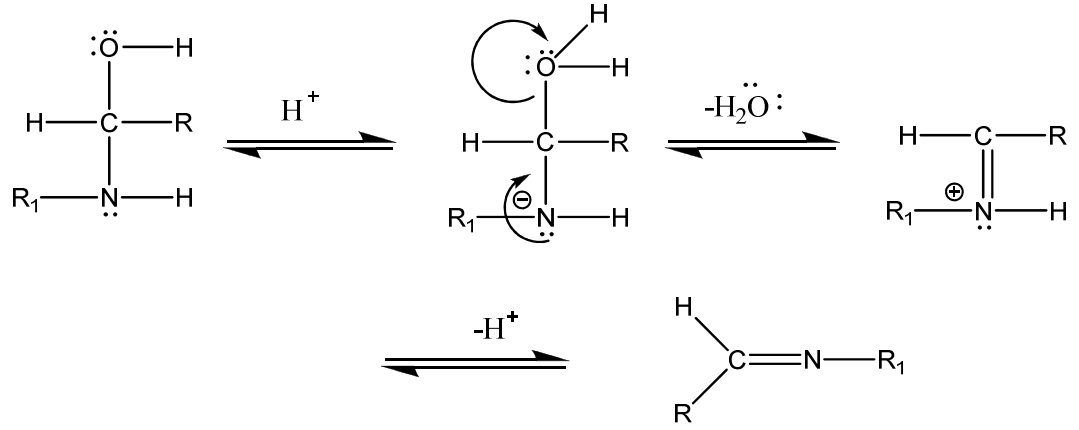
Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri, salisilaldehit, β -diketonlar, fenoller, pridoksal, o-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetil piridin, 4-propanoil, prazolen, diformil fenol ve prüvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, alkil aminler, aminoasitlerdir (Yazıcı vd., 1998, Hadjoudis vd., 1979).

Schiff bazı oluşum reaksiyonları iki basamaklı bir mekanizma üzerinden meydana gelir. Birinci basamak, aldehitteki karbonil grubuna protonlanmamış amino grubunun katılmasıyla bir tetrahedral karbonilamin ara ürünü oluşmasıdır. İkinci basamak ise azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanması şeklindedir. İmin oluşum reaksiyonları, iki veya daha fazla sayıda organik bileşiğin birleşmesi sırasında suyun ya da başka küçük moleküllerin ayrılması ile sonuçlanan kondenzasyon reaksiyonlarının örneklerinden biridir (Wade, 1999). Yapıda bulunan R grupları ne kadar elektron çekici ve rezonansa uygun gruplar ise imin bileşiği o kadar kararlıdır.

I. Basamak



II. Basamak

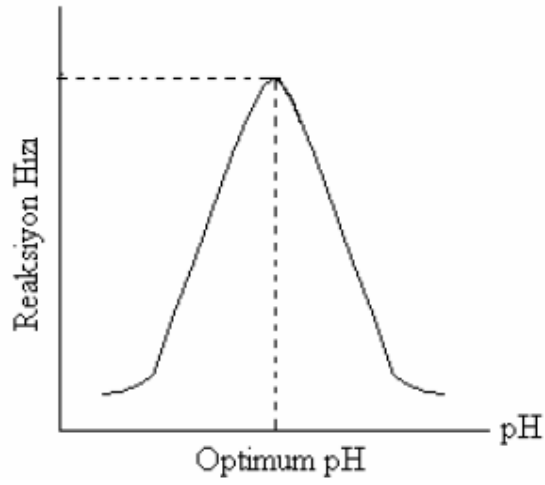


Şekil 2.1. Schiff bazının oluşum mekanizması

İmin oluşumu pH'a bağımlı bir tepkimedir. İlk basamak protonlanmış serbest aminin karbonil grubuna bağlanmasıdır. Çözelti çok asidik olursa, amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğu durumlarda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir. Tepkimedeki ikinci basamak, protonlanmış -OH grubunun su olarak ayrılmasıdır. Amin katılmasının aksine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını artırır.

Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürütmesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak daha yavaş yürür. En uygun pH=3-4 civarındır. Uygun pH'ta aminin bir kısmı protonlanmıştır, ancak nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin de bulunmaktadır. Bu pH'ta yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için gerekli asit vardır.

Reaksiyon hızının pH'a göre derişimi çan eğrisi şeklindedir. Karbonil kondensasyonunda reaksiyon hızı pH derişimi Şekil 2.2'de, bazı kondensasyon reaktiflerinin pH değerleri ise Tablo 2.1'de verilmiştir (Zencir, 2005).



Şekil 2.2. Karbonil kondenzasyonunda reaksiyon hızı-pH değişimi

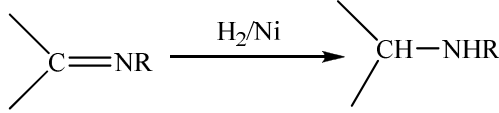
Tablo 2.1. Bazı Kondenzasyon Reaktiflerinin Optimum pH'ları

pH	Kondenzasyon Reaktifleri
2	p-Nitrofenilhidrazin
4	Fenilhidrazin
7	Anilin
8	Hidrazin
9	Hidroksilamin

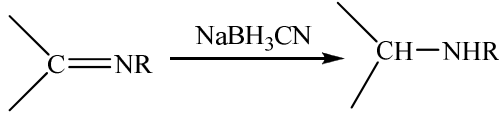
Bu nedenle, karbonil reaksiyonları, kullanılan reaktifin optimum pH'sına göre belirlenen tamponlanmış ortamlarda yapılmalıdır. Bileşiklerin kimyasal özellikleri, ortamın sıcaklığı, çözücü, katalizör gibi faktörler reaksiyonun dengesini ve verimini etkiler. Aromatik aminlerin aromatik aldehitlerle kondenzasyonunda amine ve aldehite göre orto ve para yerindeki elektron donörü veya akseptörü olan süstitüentler reaksiyon hızını ve ürününü etkiler (Balkan vd., 1986).

2.2. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

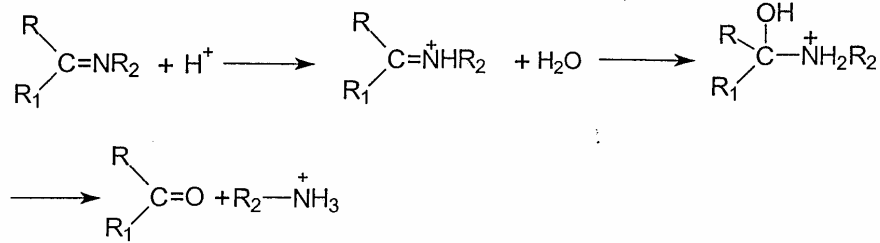
1. İmin bileşiklerine Nikel katalizörlüğünde hidrojen eklenmesi sonucu sekonder aminler oluşur.



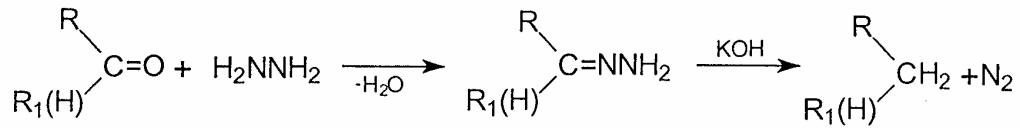
2. İmin bileşiklerine metal hidrür olan sodyumsiyanoborhidrür (NaBH_3CN) katılınca imin indirgenir ve ikincil amin oluşur. Aynı işlem sodyumborhidrür (NaBH_4) ile yapılabilir ama sodyumsiyanoborhidrür daha kuvvetli bir indirgendir.



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 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılır. Reaksiyon sonunda bir alkan ve azot gazı oluşur.



2.3. Koordinasyon Kimyasında Schiff Bazlarının Önemi

Koordinasyon bileşiklerini inceleyen bilim dalına koordinasyon kimyası denir. Bir metal katyonunun inorganik, organik iyon veya moleküllerle verdiği katılma ürünlerine koordinasyon bileşikleri denir. Aynı zamanda bu tür bileşikler kompleks veya metal kompleks şeklinde de adlandırılır (Gündüz, 1998). Koordinasyon bileşiklerindeki katyona merkez atomu, katyon veya merkez atomuna bağlı olan yüklü ve yüksüz gruplara ise ligand denir. Yüklü ligandlara CN^- , Cl^- , $C_2O_4^{2-}$ gibi iyonlar, yüksüz ligandlara da H_2O , NH_3 , $H_2NCH_2CH_2NH_2$ gibi moleküller örnek verilebilir (Gündüz, 1998).

Organik ve inorganik bileşiklerin kaynaşması ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri, bu iki bilim dalı arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır. Bir metal iyonun, elektron verici özelliği olan ligand ile bağ yapmasıyla oluşan maddelerin konfigürasyonları, yapılarının aydınlatılması, koordinasyon kimyasının araştırma sahasına girer. Koordinasyon bileşikleri, sayılarının fazlalığı, yapıları, renkleri, manyetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle anorganik kimyada çok önemlidir ve geniş bir araştırma sahasına sahiptir (Sarıkahya vd., 1987).

Schiff bazları azometin grubunu ($RC=N-$) içeren bileşiklerdir ve genellikle birincil aminin aktif bir karbonil bileşiği ile kondenzasyonu sonucu oluşurlar. Koordinasyon kimyasında çoğunlukla ligand olarak kullanılan Schiff bazlarının O ve N atomları arasındaki intramoleküler hidrojen bağları, metal komplekslerinin oluşmasında önemli bir role sahiptir.

Schiff bazları ve bunların kompleksleri sahip oldukları ilginç ve önemli özellikleri sebebiyle incelenmiştir. Bu özellikler arasında oksijeni ters yönde bağlama yetenekleri, olefinlerin hidrojenlenmelerindeki katalitik aktivitesi, hidroksilden (O) imin (N) atomlarına proton transferi ile katı halde fotokromizm ve termokromizm özelliği göstermesi, bazı toksik metallere karşı kompleksleşme yetenekleri sayılabilir (Aykanat, 2007).

Schiff bazlarının uygulamadaki rahatlığı, pratik olarak uygunluğu ve polimer bağ enerjilerine göre ağır metallerle kompleks yapabilme özellikleri şelat etkisi gözlenen, çözünmeyen fonksiyonellendirilmiş polimerlerin sentezi ve kullanımına imkan sağlamaktadır. Son yıllarda bu konuda hazırlanmış çok sayıda araştırma bulunmaktadır.

Hidrazid'ler ve Hidrazon'ların birkaç tane koordinasyon bölümlerine sahip olmaları ilginç ligand özellikleri göstermelerini sağlamaktadır. Şelat geçiş metallerine karşı sahip oldukları kuvvetli eğilim, kimyasal ve farmakolojik özellikleri; antineoplastik, antiviral,

antienflamatuar ve antitümör ajanları olarak potansiyel uygulamaları yüzünden büyük ilgi çekmiş ve geniş çapta araştırılmıştır (Singh, 2007). Yüksek bağlanma kapasitesine sahip olmaları nedeni ile arilhidrazon'lar potansiyel ligandlardır. Bunlar, süstitüentlere ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak nötr yada monoanyonik bidentat yada tridentat ligand gibi davranabilir.

Arilhidrazonlar güçlü farmakolojik özelliklere sahiptirler. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile katalizlenen birçok enzimatik reaksiyonu engelledikleri bilinmektedir. Örneğin salisilaldehit benzoilhidrazonların bakır(II) kompleksinin DNA sentezinde ve hücre büyümesinde etkili bir inhibitör olduğu bulunmuştur. Şelat oluşturabilen ligandları içeren dinükleer metal komplekslerin koordinasyon kimyası üzerine bir çok araştırma yapılmaktadır. «Dinucleating ligandlar» terimi 1970 yılında ilk olarak Rabson tarafından polidentat şelat oluşturabilen ligandlar sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır. Bu ligandlar eş zamanlı olarak iki metal iyonuna birden bağlanabilmektedir. O tarihten beri, bu çeşit ligandlardan çok sayıda dizayn edilmiş ve bunların koordinasyon bileşikleri araştırılmıştır.

2.4. Merkez Atomları

2.4.1. Nikel

$3d^84s^2$ elektron dizilişine sahip bir metal olan nikel çözücü olarak suyun kullanıldığı ve suyun dışındaki ortamlarda +2 değerlik alır. Nikelin karışık değerlikli oksitler veya stokiyometrik olmayan bileşiklerde bulunan +3 veya +4 değerlikli olduğu bileşiklerinede rastlanmaktadır.

Koordinasyon sayısı 4 olan nikelin trifenilfosfinli komplekslerinde kare düzlem yapıda olmasına rağmen trialkilfosfinle yaptığı bileşiklerde tetrahedral yapıdadır (Miessler vd., 2002). Bazı şelatlarla üçgen bipiramit veya kare piramit yapısında kompleksler oluşturur (Tunalı vd., 1999).

2.4.2. Bakır

Kararlı bileşiklerinde genellikle +1, +2 ve +3 değerliklerini alan bakır $3d^94s^2$ elektron dizilişine sahip bir metaldir. Doğada en çok bulunan filizleri oksit ve sülfürleridir.

Bakır; açık kırmızı renkli, oldukça yumuşak, tel ve levha haline kolayca gelebilen ve elektriği en iyi ileten metaldir.

Havada yavaş ve yüzeysel olarak Cu_2O 'e yükseltgenen bakır, sadece HNO_3 ve derişik H_2SO_4 gibi yükseltgen asitlerde çözünür.

+1 değerlikli Cu iyonu sp melezleşmesiyle koordinasyon sayısı 2 olan çizgisel kompleksler oluşturur. Örneğin $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$ iyonunda olduğu gibi.

Cu(II) tuzlarının birçoğu ve kompleksleri tetragonal bozunmaya uğrar. Cu(II) d^9 yapısına sahiptir. t_{2g} orbitallerinde 6, e_g orbitallerinde 3 elektron bulunur. Merkez atomunun d orbitalleri ile ligandlar arasındaki itmeyi azaltabilmek için iki elektron d_z^2 orbitaline, bir elektronda $d_{x^2-y^2}$ orbitaline girer. Z ekseninde yer alan iki ligand daha çok itileceğinden tetragonal uzamış tetrahedral yapı oluşur.

Cu(II) kare düzlem kompleksler de verir. Bunun nedeni ise zayıf ve kuvvetli alanda bir eşleşmemiş elektrona sahip olmasıdır. Üçgen çift piramit yapıdaki bakır komplekslerinin koordinasyon sayısı 5'tir. Bunun en iyi örneği ise $[\text{CuCl}_5]^{-3}$ iyonudur (Miessler vd., 2002).

2.4.3. Çinko

Bileşiklerinde +2 değerliğini alan Çinko $3d^{10} 4s^2$ dizilişine sahip bir metaldir. Sert ve kırılmandır. Erime ve kaynama noktası düşüktür. Doğada daima bileşikleri halinde bulunur. Bunların en önemlileri ZnCl_2 , ZnS ve ZnCO_3 'dür.

2.5. Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Uygulama Alanları

Schiff bazı ve onun metal kompleksleri, kataliz ve enzimatik reaksiyonların geliştirilmesinde önemli rol oynarlar. Özellikle komplekslerinin bilinen bir çok uygulama alanı bulunmaktadır. Elektron çekici grup içeren ligandların oluşturduğu metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca bir çok Schiff bazı komplekslerinin değişik uygulama alanları bulunmaktadır. Örneğin, Cu(II) kompleksinin pozitron– emisyon tomografisi ve görüntülemeye kullanıldığı (Reichert vd., 1999; Blower, 1998), Pt komplekslerinin antitümör aktivite gösterdiği, Co komplekslerinin oksijen

ayrılması-taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı, Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği (Salman vd., 1991), yine Ru komplekslerinin oksijen atomlarıyla alkollerin oksidasyonunu katalizlediği (Hendawy vd., 1993), Al komplekslerinin, etilen (Cameron vd., 1999), metakrilat (Cameron vd., 2000) ve diğer heterosiklik monomerlerin polimerizasyonunda kullanıldığı (Munoz-Hernandez vd., 2002), Fe komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı, kanser önleyici radyofarmosötik etkisinin bulunduğu bilinmektedir. (Blower, 1998). Schiff bazları ve kompleksleri, kalitatif ve kantitatif analizlerde, boyar madde endüstrisinde, ilaç ve plastik sanayisinde de kullanılmaktadır.

Schiff bazlarının, aminler ve diaminlerin aldehit ve ketonlarla kenetlenmesi sonucu sentezlendiği bilinmektedir. Literatürde yer alan bir çok çalışmada, değişik özelliklere sahip Schiff bazları elde edilmiş ve bu Schiff bazlarının komplekslerinin yapılar incelemiştir. Schiff bazların kare düzlem ve oktahedral, aynı veya değişik metaller ile binükleer ve trinükleer kompleksleri elde edilmiştir. Harold ve arkadaşları, 4 ve 6 dişli polimerik Schiff bazlarını sentezleyerek bunların Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Al(III) ve Cr(III) komplekslerini elde ederek polimerik Schiff bazların seçicilikleri hakkında bilgi vermiştir. Winslow ve Matreyek polimerik Schiff bazların Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Al(III) ve Cr(III) komplekslerinin termal kararlılıkları hakkındaki araştırmalarında Fe(III), Al(III) ve Cr(III) yapılarının 4 ve 6 dişli Schiff bazlarla yaptığı komplekslerde daha az kararlı olduklarını ve diğer metal komplekslerin ise daha kararlı olduğunu bildirmişlerdir (Uçan, 2000).

2.6. Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Biyolojik Uygulamaları

Schiff bazları ve kompleksleri, tersinir olarak oksijen bağlamaları, olefinlerin hidrojenlenmesindeki katalitik aktiviteleri, elektrokimyasal elektron transferi, fotokromik özellikleri ve bazı toksik metallerle kompleks oluşturmaları gibi önemli pek çok konuda çalışılan bir konudur. Ayrıca ligandların önemli bir sınıfıdır ve günümüze kadar koordinasyon kimyası içerisinde çok geniş bir çalışma alanına sahip olmuştur. Bu bileşikler supramoleküler bileşiklerin eldesinde son derece önemlidir. Schiff bazı türevlerinin biyolojide, klinik, farmakolojik ve analitik bakımdan çok önemli bileşikler olduğu daha önceki çalışmalarda kaydedilmiştir. 4-Aminoantipirin komplekslerinin kullanıldığı bazı ilaç aktif maddelerinin serbest organik bileşiklere nazaran bakteri ve

mantarlarda daha yüksek bir aktivite gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca furfurilamin ve vanilin türevi bileşiklerin önemli biyokimyasal özellikler gösterdikleri bilinmekte ve bu amaçla bu tür bileşiklerin sentezi ve biyolojik aktiviteleri araştırılmaktadır (Havyalı, 2005).

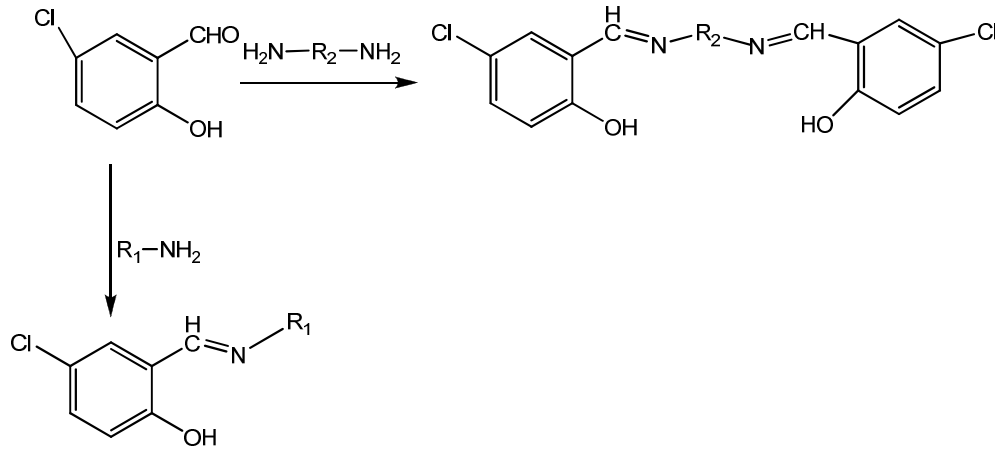
Organizmada bulunan başlıca elementler C, H, O ve N'tur. Bu elementlerin yanı sıra birçok metal atomu da organizmada görev yapmaktadır. Bu metal atomları vücutta bulunan ve ligand özelliği gösteren çeşitli biyolojik olarak aktif metallerle kompleksler oluştururlar. Örneğin fizyolojik rolleri ve yapıları ilk incelenen proteinlerden birisi olan miyogloblin, kandaki oksijen basıncının düştüğü durumlarda depoladığı oksijeni serbest bırakarak gerekli ihtiyacı karşılar. Dolayısıyla büyük hayati önem arz etmektedir. Miyogloblinin yapısı incelendiğinde, depoladığı oksijen moleküllerinin merkezdeki demir atomuna koordine olduğu görülmektedir. Bu yüzden çoğu biyokimyasal reaksiyonun açıklanmasında ve aydınlatılmasında N, S, O donör atomu içeren ligandların geçiş elementleri ile verdiği kompleksler model olarak seçilmekte ve incelenmektedir. Biyolojik aktivitenin ligandın yapısının yanı sıra metal donör atom bağ uzunlukları, bağ açıları ve metal kompleksinin kararlılığı ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Amino asitlerden elde edilen pek çok Schiff bazının Sn kompleksinin antitümör ve antibakteriyel aktivite gösterdiği bildirilmiştir (Çelebier, 2004).

Transaminasyon, dekarboksilasyon, deaminasyon, rasemizasyon gibi birçok biyolojik reaksiyonun oluşum mekanizmasını açıklayabilmek, bu reaksiyonlar hakkında daha ayrıntılı bilgi elde edebilmek için amino asitlerin aldehitler ile reaksiyonu sonucunda oluşan Schiff bazlarının incelenmesi önemlidir. Metabolizmada gerçekleşen bir çok reaksiyonda vitamin B6'nın koenzim olarak görev aldığı bilinmektedir. Vitamin B6 koenziminin ise yapısal olarak pridoksal (PL) ve pridoksal-5-fosfat'a (PLP) benzer bileşikler içerdiği ve Schiff bazı oluşumunda daha çok pridoksal-5-fosfat'ın aktif olarak rol aldığı ifade edilmektedir. Bu aldehitin fonksiyonel gruplarının fazla olması Schiff bazı oluşum mekanizmasının aydınlatılmasını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle Schiff bazı oluşum mekanizmasının incelendiği bir çok çalışmada pridoksal-5-fosfat'a benzer bir yapıda olan salisilaldehitten türeyen Schiff bazları çalışılmış ve salisilaldehitin, vitamin B6 tipi reaksiyonların anlaşılmasına yardım edeceği ifade edilmiştir (Demirelli, 2001).

Nikel bileşikleri insan karsinojenleridir. Hücre içi Ni(II) neoplastik transformasyondan sorumludur. Bu sebeple nikel karsinogenezinde pek çok birbirinden ayrı içerik geliştirilmiştir. Bunların içinde oksidatif içerik; Nikel(II) komplekslerinin canlıdaki DNA katalizi redoks reaksiyonlarında oluşumunu amaçlamış olup bunların

ürünleri DNA'yı oksitlemektedir. Sırayla, DNA'nın oksidatif hasarında oluşan bazı ürünler neoplastik transformasyonu sağlayabilecek mutasyonları indüklemektedir. Böyle ürünler modifiye edilmiş bazları, karbon merkezli radikallerin baz addüktlerini, DNA'nın fosfoşeker karakterindeki tekli ve çiftli parçalanmaları içermektedir. Alternatif mekanizmalarda DNA onarma enzimlerinin hibisyonunu veya kromatin kondenzasyonunun ve spesifik gen ekspresyonunun değişimini açıklamaktadır (Singh vd., 2007).

Tiyosemikarbazonlar ve bunların bileşikleri; farmakolojik aktivitelerinden dolayı dikkat çekmektedirler. Tiyosemikarbazonlar; genelde sülfür ve hidrazin nitrojen atomuna bağlanarak geçiş metali iyonlarıyla kısıtlayıcı bağ gibi hareket ederler. Metal kompleksleri; serbest tiyosemikarbazonlar ve semi karbazonlarla kıyaslandığında daha büyük bir aktivite göstermektedirler. Antikanser, fungusit, antibakteriyel, antiviral, antifungal, anti HIV, anti tümör ve diğer biyolojik aktiviteler gibi sayısız uygulamaları vardır. Örneğin aromatik halkada bir veya daha fazla halojen atomları olan salisilaldehit türevlerinin Schiff bazları antifungal ve antibakteriyel aktiflikler göstermektedirler (Aykanat, 2007). Shi ve arkadaşları Şekil 2.3'de gösterildiği gibi, 5-kloro-salisilaldehitten bir seri Schiff bazları sentezlemişler ve antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir.



Şekil 2.3. 5-Kloro salisilaldehitten sentezlenen Schiff bazları

Bu incelemeler sonucunda 5-kloro-salisilaldehitten türevli Schiff bazlarının potansiyel antimikrobiyal özelliklere sahip olduğunu bildirmişlerdir. Genellikle Schiff bazı

türevlerinin antimikrobiyal aktifliğinin artması yapıda bulunan hidrofilik ve aromatikliğe bağlı olduğu görülmüştür. Hetero atomlar bileşiklerin aktifliklerinin artmasında önemli bir role sahiptir (Aykanat, 2007).

2.7. Aromatik Aminler

Aromatik aminler genel olarak, bir ya da daha fazla aromatik halkaya sahip ve yapısında amino grubu taşıyan kimyasal bileşikler olarak tanımlanır. Aromatik aminler en basit anilinden birleştirilmiş aromatik ya da heterosiklik yapılar ve çift süstitüentli yüksek kompleks moleküllü yapılara kadar geniş bir yelpazede bulunurlar.

En basit aromatik amin, modern organik kimya endüstrisi için anahtar organik bileşik olan anilindir. İlk sentetik renklendirici maddeler anilinden hazırlanmıştır (McMurry, 1992). Aromatik aminler aromatik halkanın p orbitaline doğru azot atomu üzerindeki elektron çiftinin delokalizasyonundan yani bağ oluşumu için mevcut azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğundan dolayı alifatik aminlerden daha az baziktir.

Aromatik halkadaki elektron verici süstitüentler (CH₃, OCH₃, vb.) bazikliği arttırırken, elektron çekici süstitüentler (Cl, NO₂, vb.) bazikliği azaltır. Azot grubuna göre aromatik halka üzerindeki süstitüentlerin o-, m- ya da p- konumlarının baziklik üzerinde bir etkiye sahip olduğu değişik çalışmalarla ortaya konmuştur (Hehre vd., 1986).

Kalorisiz tatlandırıcılarda, içeceklerde ve çeşitli gıda ürünlerinde, kağıt, deri, kozmetik, ilaç, oyuncak, plastik, matbaa baskıları, tekstil gibi bir çok sanayide anilin, feniletilamin, metilanilin gibi aromatik aminler ve aromatik amin kökenli azo boyaları kullanılmaktadır (Saurina vd., 1999).

Aromatik aminlerin bir çoğu insan sağlığı açısından zararlı bileşikler olup, içme sularının klorlanmasıyla oluşan kloroanilinler veya nitrit ve nitratlar ile nitrozolama reaksiyonu sonucu oluşan aromatik nitrozaminler, Amerika Çevre Koruma Birliği (EPA) tarafından öncelikli kirleticiler sınıflandırmasına girmektedir (Laha ve Luthy, 1990).

Proteince zengin bir çok besinin içinde bulunan heterosiklik aromatik aminler, çok düşük seviyelerde bile zararlı etki göstermektedir (Toribio vd., 2000). Aromatik nitro bileşiklerinin metabolik bozunma ürünü olarak oluşan bazı aromatik aminler, insan vücudunda bir çok enzimatik aktiviteyi engellemektedir. Aromatik aminler ile hazırlanan genellikle imidazol kökenli karamel renklendiricileri gibi bazı gıda boyaları ve azo

boyalarının kanserojen etkileri saptandıktan sonra bu tür boyaların bir çok ülkede kullanımları yasaklanmıştır (Açılı, 2006).

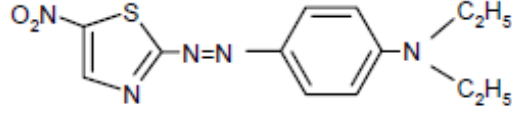
2.8. Diazo Bileşikleri

Tüm azo boyarmaddeleri en az bir genellikle iki tane azo grubuna bağlı aromatik halka içerirler. Azo boyarmaddeleri, sp^2 melezleşmiş karbon atomlarına bağlı azo grubu (-N=N-) içeren bileşiklerdir, karbon-azot bağ açıları 120° dir. Çoğunlukla daha kararlı olan trans formunda bulunurlar. Azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarları olarak adlandırılırlar. Azo grupları; başlıca benzen ve naftalen halkalarına bağlıdır. Azo grubunun aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik gruplara bağlı olduğu azo bileşikleri de sentezlenmiştir (Ertan, 2000).

Azo boyar maddelerin, boyama güçleri yüksektir, kolaylıkla elde edilebilirler, ucuz başlangıç maddelerinden sentezlenebilirler, tüm renk aralığını kapsarlar, ışık ve yıkama haslıkları yüksektir. Bu özellikleri nedeniyle azo boyar maddeler tercih edilir. Azo bileşiklerinin asit-baz özelliği göstermeleri boyar madde olarak kullanımlarında çok önemlidir. Konjuge asit ve bazların varlığı renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu değişim pH indikatörü olarak kullanımda yararlıdır, ancak elyaf boyamada istenmeyen bir durumdur.

2.8.1. Heterosiklik Diazo Bileşikleri

Heterosiklik diazo bileşenleri olarak, 2-aminotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller ve 2-aminodiazollerin diazonyum tuzlarından elde edilen dispers boyarlar birçok patentte tanımlanmıştır. Heterokalkalı diazo bileşeni olarak 2-amino-5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyarların sentezinde kullanılabilir. Yapısal olarak bu tipte en basit ticari ürün Eastman Violet 310 dur (Şener, 2008).



Şekil 2.4. Eastman http Violet 310

2.8.2. Heterosiklik Kenetlenme Bileşenleri

Heterosiklik kenetlenme bileşenleri olarak 5-metilpirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, pirimidin, pirazolon, imidazol, barbütirik asit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin, kinolon, kumarin, patent literatürlerinde yer almaktadır (Schwander, 1982; Ho, 1995). Son yıllarda dispers boyarlarla ilgili en önemli gelişme, pirazolon ve türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmalarıdır. Azopirazolon ve türevlerinin dispers boyarları parlak sarı-turuncu renk aralığında diğer tüm dispers boyarların yerini almıştır ve çok iyi haslık özelliklerine sahiptirler. Sübstitüe 5-pirazolon türevlerinden sentezlenen azo bileşiklerine ait çok sayıda patent bulunmaktadır. 1,3-disübstitüe 5-pirazolon türevlerinden elde edilen çeşitli dispers azopirazolon boyarmaddeleri çok sayıda çalışmada heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak kullanılmıştır (Ertan, 2000). Bazı 2-aminotiyofen türevleri ile çeşitli enol tipi kenetlenme bileşenlerinden elde edilen boyarların, poliester elyaf için boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu belirtmiştir (Sabnis, 1990).

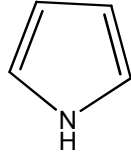
Çeşitli heterosiklik diazo bileşenleri ile enol tipi kenetlenme bileşenleri olan 2-kinolon, 5-pirazolon, 2,4,6-trihidroksipirimidin türevleri ve 2-naftol de elde edilen boyarların spektral özellikleri incelenmiş ve poliestere uygulandığında boyama özelliklerinin iyi sonuçlar verdiği kaydedilmiştir (Ho v.d., 1995).

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

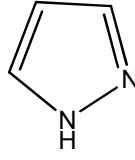
Amino-4-okso-kinazolinin diazolanması ve bazı karbosiklik ve heterosiklik bileşiklerle kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddelerin viskon, ipek ve poliester elyaf üzerinde boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğu belirtmiştir (Naik v.d., 1990).

2.9. Pirazol ve Özellikleri

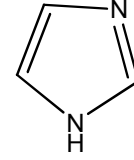
Pirazoller, organik kimyada 2 azot ve 3 karbon atomunun oluşturduğu beşli halkayı içeren heterosiklik bileşiklerdir. Pirazol imidazol ile izomeriktir. Aralarındaki fark ise pirazoldeki iki azot atomu birbiriyle direkt bağlıdır. Bu heterosiklik halka ve pirol arasındaki ilişki X-CH grubunun yerine azot yerleştirilmiş olmasıdır.



Pirol



Pirazol



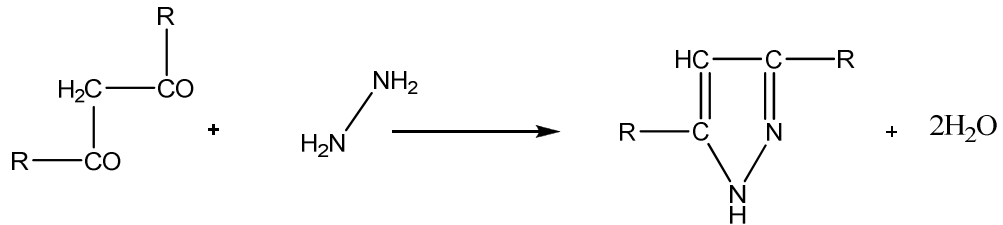
İmidazol

Pirazol çok kararlı bir bileşiktir. Asla polimerleşme ve reçineleşme göstermez. Pirazol zayıf bir bazdır ve tuzları vakum ile kolaylıkla ayrılabilir. Ayrıca suda kolaylıkla çözünür.

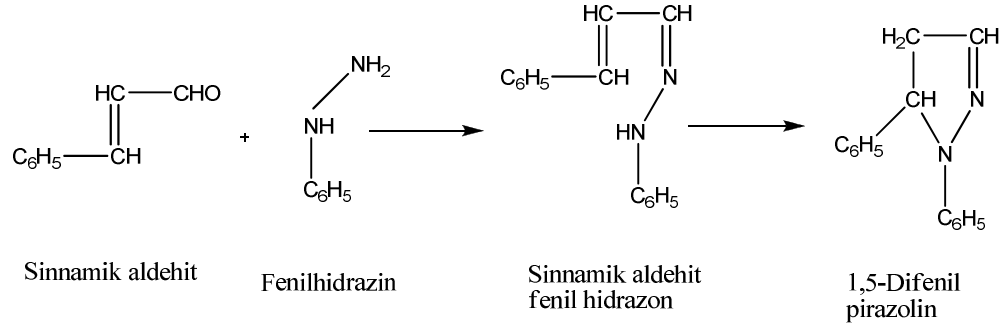
Pirazol 70°C'de erir. Kokusu piridine benzer ve alkol, eter ve benzende kolaylıkla çözünür. Pirazol halkasının sülfolanması sülfirik asit ile nitrolanması ise nitrik asit ile olur. 4-aminopirazol, 4-nitropirazolün indirgenmesiyle oluşur, bir aromatik amin gibi diasosiyeye edilebilir. Böylece pirazolün aromatik karakteri tanımlanabilir (Aktepe, 2006).

Pirazol grubu ile çokça çalışılmıştır. Bu halkanın doğal ürünlerde bulunduğu bilinmektedir. Çoğunlukla pirazol bileşiklerinin sentezi hidrazin ve türevleri veya alifatik bileşiklerle başlar.

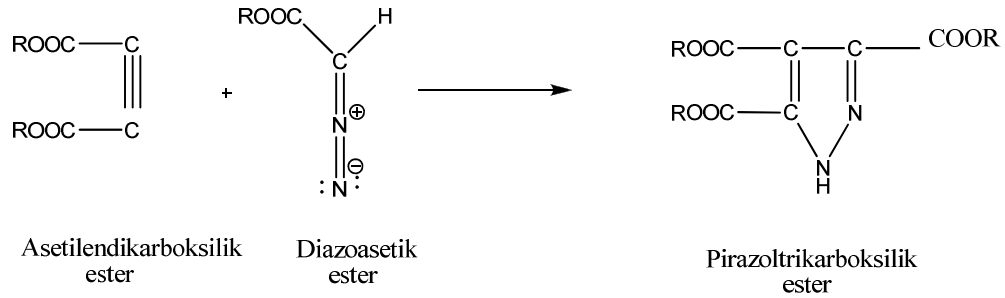
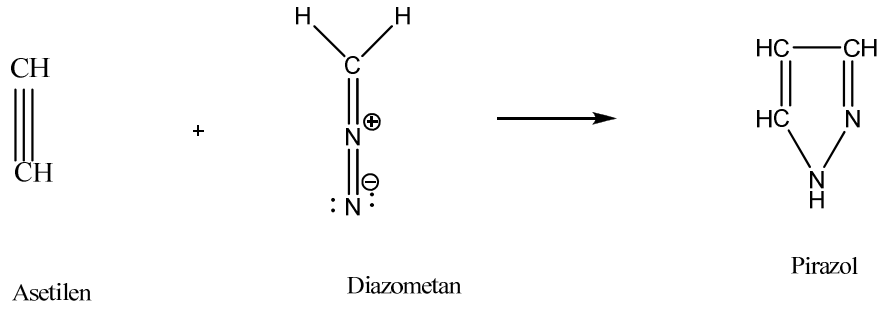
a) Hidrazinin 1,3-diketon bileşikleriyle reaksiyona girmesiyle 3,5-dialkil pirazol sentezlenebilir.



b) Hidrazin veya hidrazin türevleri, aldehit veya ketonlarla ayrılma reaksiyonu vererek pirazol ve türevlerini oluştururlar:

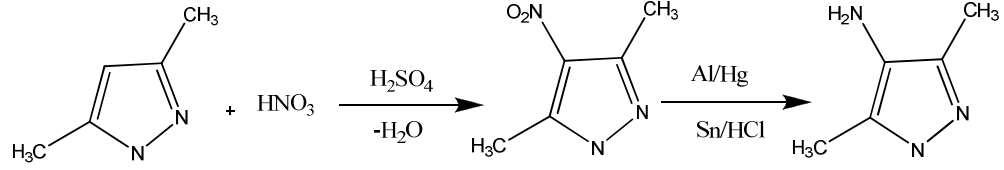


c) Diazometan, diazoasetik ester ve benzer asetilenik bileşiklerin birbirlerine katılmasıyla pirazol ve türevleri oluşur (Karrer, 1950).

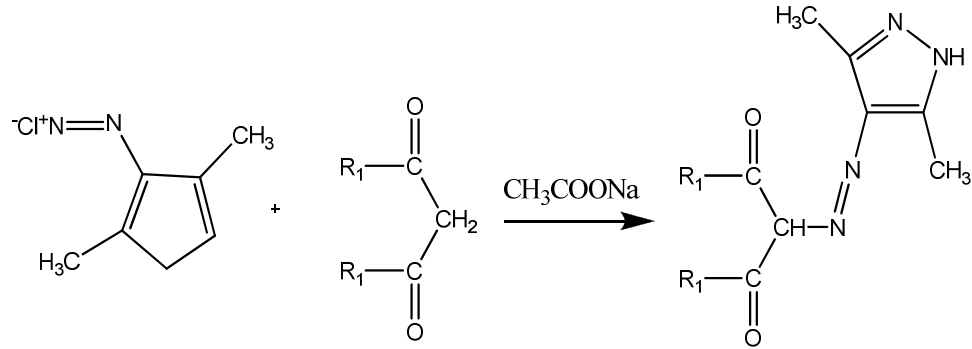


2.10. Aminopirazoller Hakkında Genel Bilgiler

1914 yılında ilk kez Morgan ve Reilly (Zengin, 2008) tarafından 4-amino-3,5-dimetilpirazol; 3,5-dimetilpirazol'ün nitrolanması ve ardından indirgenmesi ile kazanılmıştır.



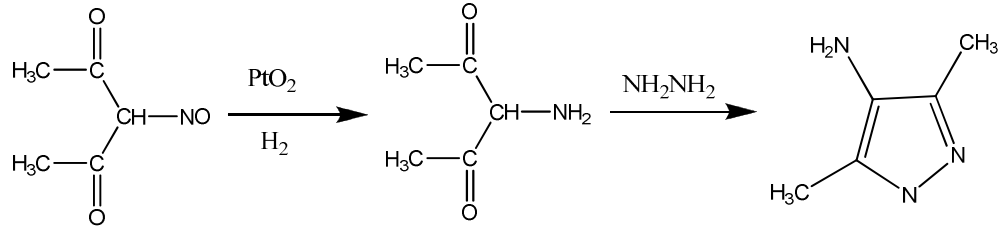
Araştırmacılar elde ettikleri 4-aminopirazol türevinin diazonyum tuzunu hazırlayarak sodyum asetat varlığında asetil aseton, benzoilaseton ve etilasetonla kenetleyerek 4-azopirazol türevini sentezlemişlerdir. 1923 yılında Morgan ve Ackerman da aynı yöntemi kullanarak 4-amino-3,5-dimetilpirazol'ü elde etmişlerdir (Zengin, 2008).



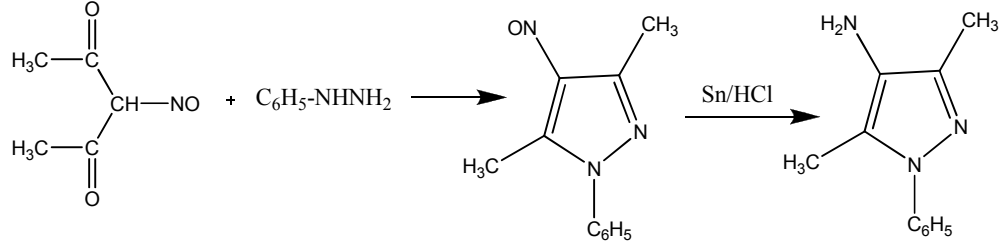
R₁: CH₃

R₂: CH₃, C₆H₅, OC₂H₅

Grinsteins ve Veveris (Miessler vd., 2002), izonitrozoasetilaseton'u PtO₂ katalizörlüğünde indirgeyerek 3-aminopentan-2,4-dion'u elde etmişler ve ürünün hidrazin hidrat ile siklizasyonundan 4-amino-3,5-dimetilpirazol'ü kazanmışlardır.

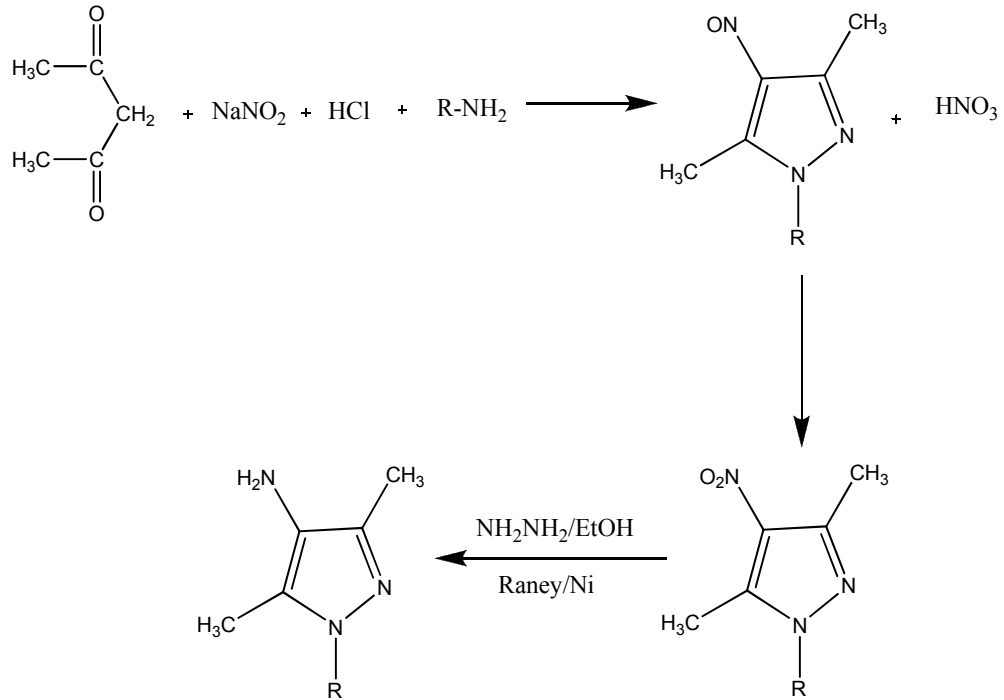


Reilly ve Macsweeney (Tunalı vd., 1999), izonitroasetilaseton'la fenilhidrazinden 4-nitrozopirazol türevini kazanmışlar ve Sn/HCl ile nitrozo grubunu indirgeyerek 4-amino-1-fenil-3,5-dimetilpirazol'ü elde etmişlerdir.



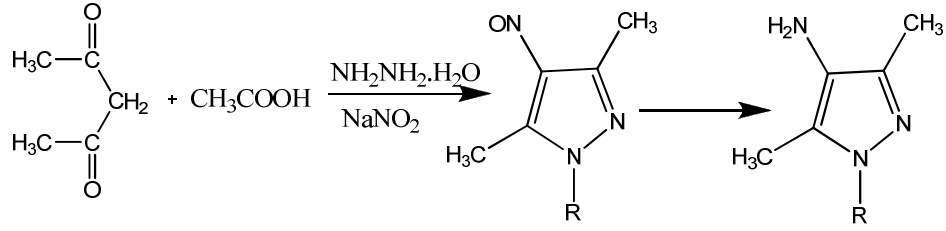
Torf ve ark., asetilasetonu hidrazin, metilhidrazin ve fenilhidrazin ile reaksiyona sokarak sübtitüe 3,5-dimetilpirazollerini sentezlemişlerdir. Araştırmacılar asetilasetonu NaNO_2 ve HCl varlığında hidrazin türevleri ile reaksiyonundan 4-nitrozopirazol türevlerini kazanmışlar.

Nitrozo grubunu önce HNO_3 ile daha sonra hidrazin ve alkollü ortamda veya Raney Nikeli ile indirgeyerek, amine dönüřtürmüřlerdir (Zengin, 2008).



$\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

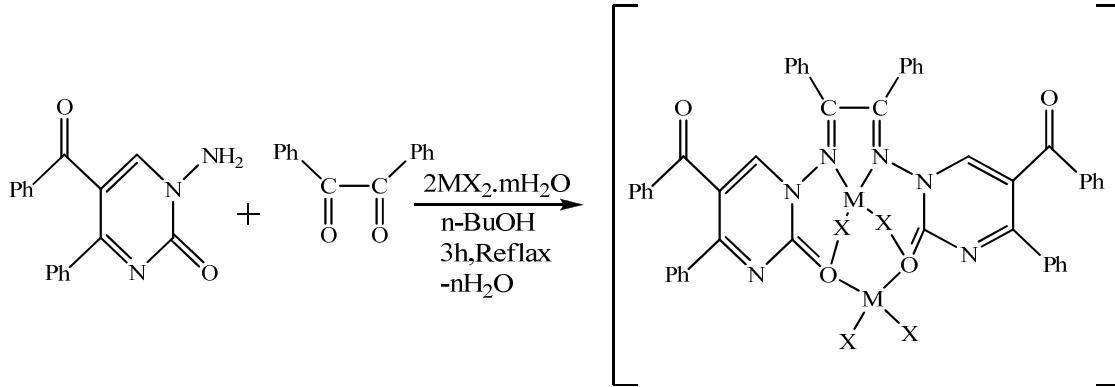
Padeiskaya ve ark. (Zengin,2008), sübtitüe 4-amino-3,5-dimetilpirazol'ü kazanmak için 3,5-dimetil-4-nitrozopirazol'ü metanollü ortamda nikel ile indirgemiřlerdir.



2.11. Literatür Çalışmaları

M. Sönmez ve M. Şekerci (2004), 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-one ($L^1 H_2$) ile benzil ($L^1 O_2$) ve $Cu(AcO)_2.H_2O$, $NiCl_2.6H_2O$, $Co(AcO)_2.4H_2O$, $CdCl_2.2H_2O$ tuzlarının n-bütanol benzilde 2:1:2 molar oranlarında reaksiyonu ile $[(M)_2(L^1)_2(L^2)(X)_4].nH_2O$ genel formülüne sahip kompleksleri sentezlemişlerdir.

Schiff bazının metal komplekslerini İnfrared, molar iletkenlik, elementel analiz ve termal çalışmalarla karakterize etmişlerdir.

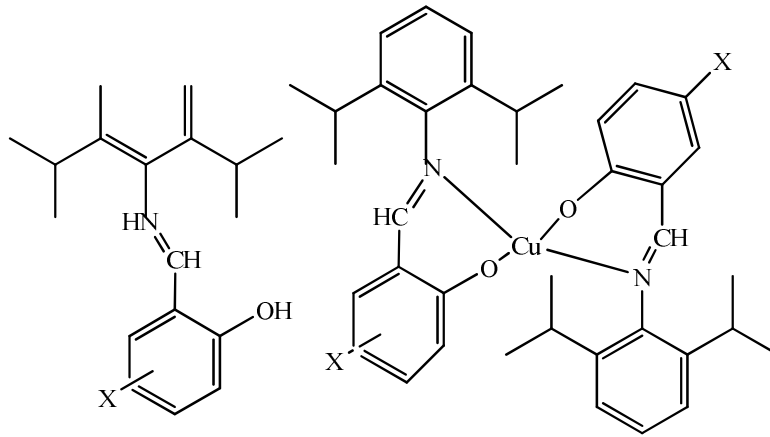


Tablo 2.2. Schiff Bazı Komplekslerinin Hazırlanma Tablosu

M	X	M	N
Co(II)	4AcO	1	-
Cu(II)	4AcO	4	-
Ni(II)	4Cl	6	4
Cl(II)	4Cl	2	-

K. Kanmari Rajo ve arkadaşları, (2009) mono ve disüstitüeli salisilaldehitte multi süstitüeli anilinin kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazının metal şelatlarını hazırlamış, NMR, IR, EPR, manyetik ve siklik voltometri ölçüleriyle karakterize etmişlerdir. Kompleksler; $M(X-DPMP)_2$ [$M=Cu(II)$, $Ni(II)$ veya $Co(II)$], $DPMP= 2-[2,6$ diizopropilfenilimin)metil]fenol, $X= Br, Cl, BrCl$] şeklindedir.

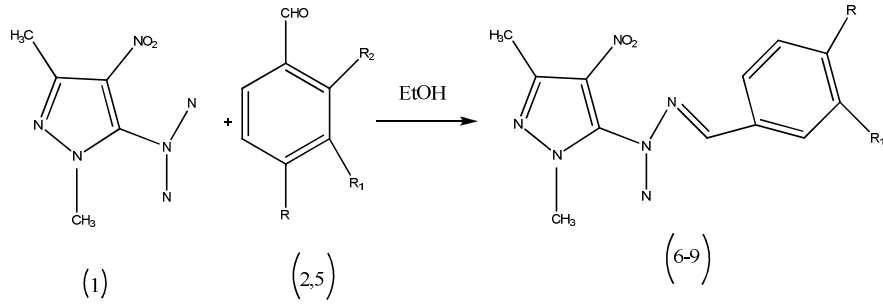
Schiff bazları komplekslerinde monobazik bidental ligandlar olarak davranmıştır. Spektrel veriler koordinasyonun fenolik oksijen ve azometin nitrojen atomları üzerinden yapıldığını göstermiştir. $Cu(II)$ komplekslerine ait veriler yapının bozulmuş tetrahedral yapı olduğunu göstermiştir. $Cu(II)$ ve $Ni(II)$ komplekslerinin siklik voltometrik redoks potansiyelleri asetonitrilde dönüşümsüz çiftlerin olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.5. Schiff bazı ligandı ($X=5-Br, 5-Cl, 5-I, 3-Br5Cl, Ph$) ve bakır kompleksinin yapısı

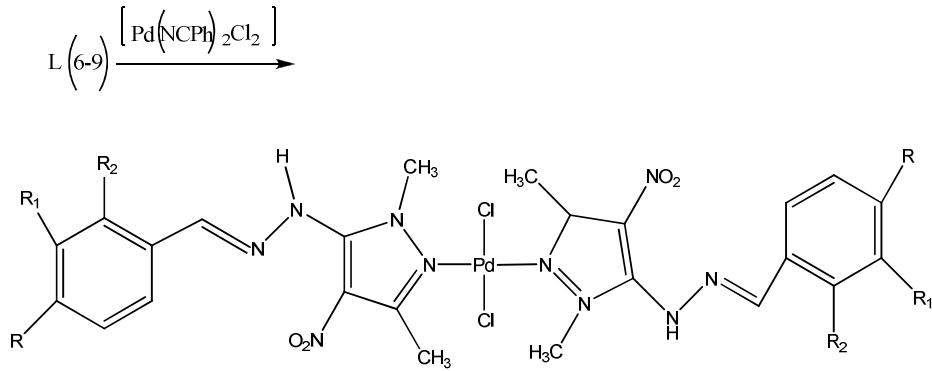
Adnan S. Abu-Surrah ve arkadaşları (2010), süstitüe bezaldehitlerin 5-hidrazin-1,3-dimetil-4-nitro-1H-pirazol'ün metanol içerisindeki reaksiyonları ile yeni süstitüe benzaldehit Schiff bazı ligandlarını; (1,3-dimetil-4-nitro-1H-pirazol-5-yl)hidrazon (H-BDH,₆), 2,3-dimetoksi benzaldehit(1,3-dimetil-4-nitro-1H-pirazol-5-yl)hidrazon (MeO-BDH,₇), 4-klorobenzaldehit (1,3-dimetil-4-nitro-1H-pirazol-5-yl)hidrazon (Cl-BDH,₈) ve 4-hidroksibenzaldehit(1,3-dimetil-4-nitro-1H-pirazol-5yl)hidrazon (OH-BDH,₉) iyi verimle elde etmişlerdir. $[PdCl_2(NCPh)_2]$ ile pirazol temelli Schiff bazlarının reaksiyonları oda sıcaklığında asetonunda trans-palladyum(II) ($trans-[PdCl_2(L)_2]$) komplekslerini vermiştir. Saflaştırılan bileşikler elementel analiz, IR, MS, NMR spektroskopi yöntemleriyle

karakterize edilmiştir. Bu komplekslerin sitotoksik etkileri hızlı gelişen baş ve kol squamous carcinoma SQ20B ve SCC-25 hücreleri ile çalışılmıştır. Şekil 2.7'deki transpalladyum komplekslerinin, cisplatinden daha yüksek klonoganik sitotoksik etki gösterdiği bulunmuştur.



2,6: R, R₁, R₂=H
 3,7: R=H, R₁, R₂=OCH₃
 4,8: R=Cl, R₁, R₂=H
 5,9: R=OH, R₁, R₂=H

Şekil 2.6. Hidrazin pirazol ligandlarının sentezi

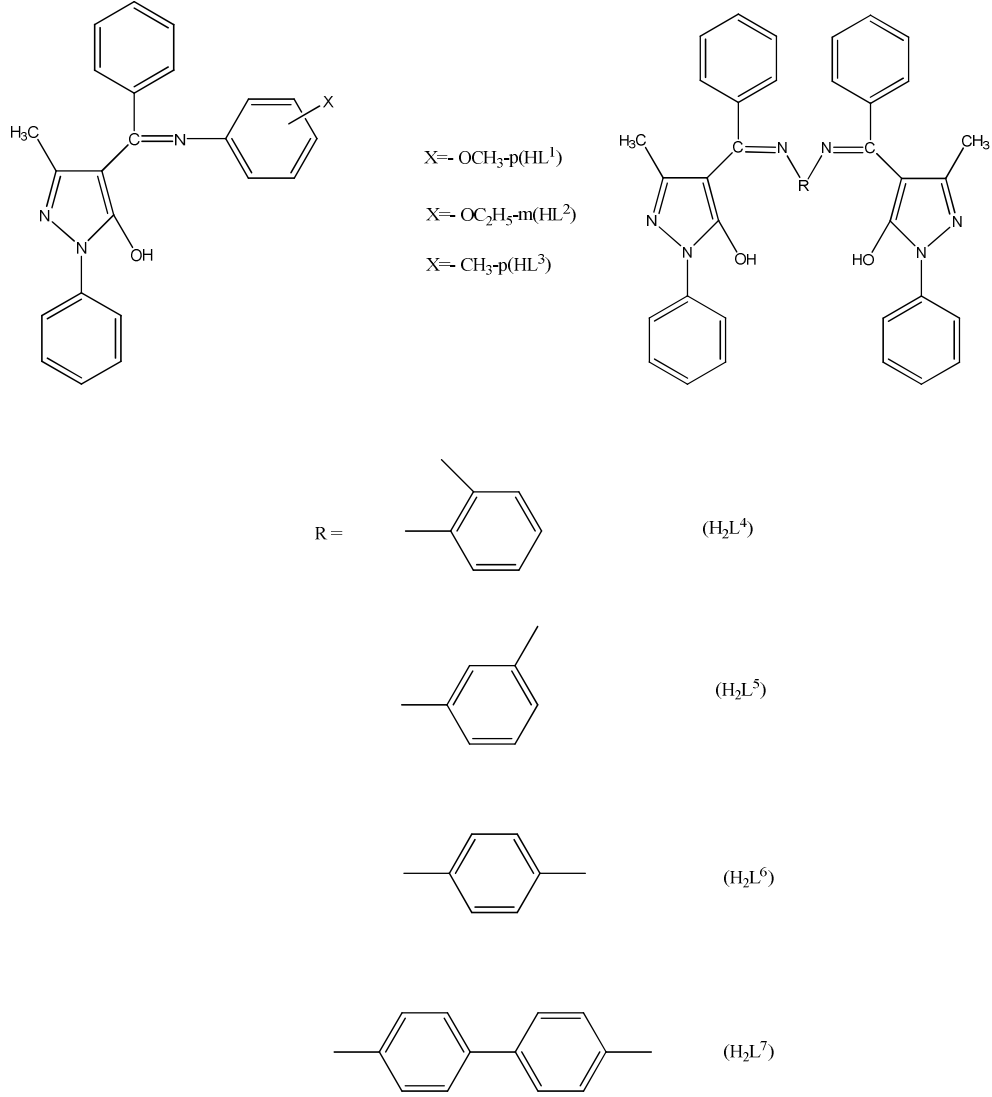


Şekil 2.7. Palladyum (II) komplekslerinin sentezi ve önerilen yapısı (10-13)

Vanco ve arkadaşları (2004), pirüvik asit ve β-alanından elde edilen Cu(II) kompleksleri, salisilaldehit ve α- veya β-alanından elde edilen Cu(II) kompleksleri ve

tiyoüre türevlerinin antioksidan özelliğini incelemiştir. İnvitro ve invivo yöntemlerinin her ikisiyle de antiradikal aktiviteleri incelenmiştir. INT–formazen ve 3–nitrotirozinin inhibisyonu ile SOD-mimic ve antiperoksi nitrit aktiviteleri sırasıyla incelenmiştir. İn vivo aktivitede alloven indirgenmiş diabet fareler kullanılmıştır. Alloksan aktiviteleriyle serbest radikal salınımının pankreatik β hücrelerine verilen zarar paralel bulunmuştur. Çalışmalar sonucunda gösterilen pozitif etkinin sadece Cu(II) kompleksleriyle değil daha çok spesifik şelat yapısıyla ilgili olduğu bulunmuştur. Elde edilen tüm bu veriler yapılan Cu(II) komplekslerinin oksidatif stres için biyoaktif bir ajan olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

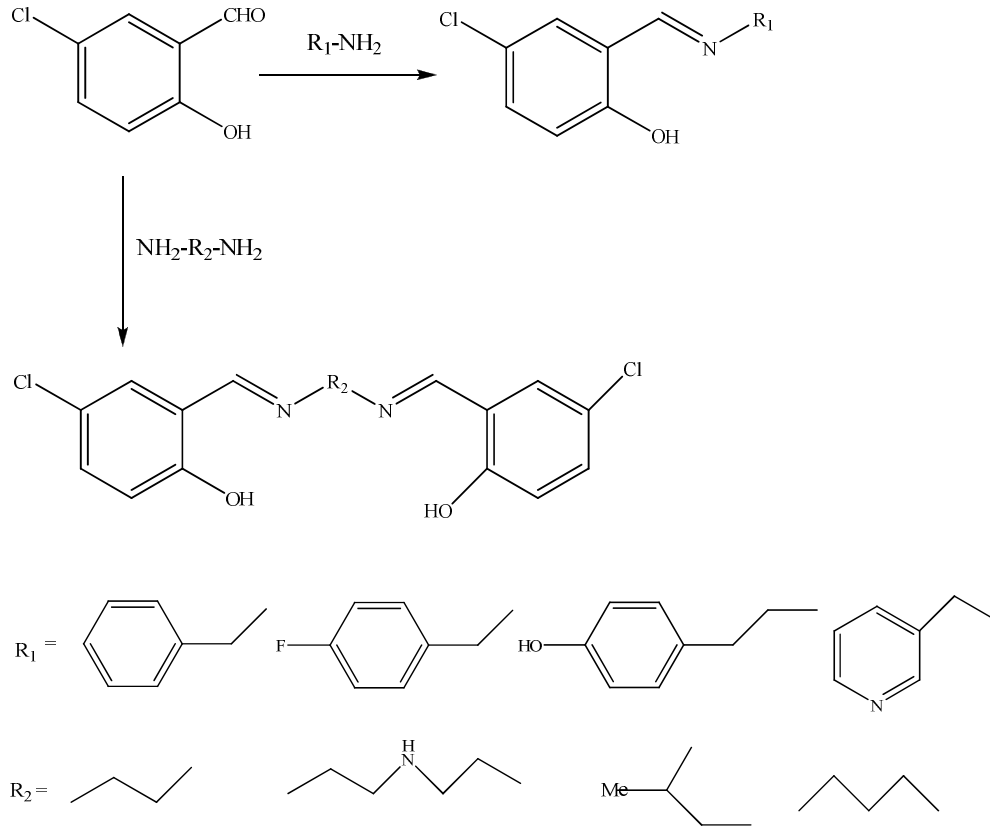
Maurya ve arkadaşları (2002) vanadil sülfat pentahidrat ve (N-(4'-benzoliden-3'-metil-1'-fenil-2'-pirazolin-5'-one)-p-anisidin (HL¹), N-(4'benzoliden-3'metil-1'-fenil-2'-pirazolin-5'-one)-m-fenitidin(HL²), N-(4'-benzoliden-3'metil-1'fenil-2'-pirazolin-5'-one)-p-toluidin (HL³), N, N-(4'-benzoliden-3'metil-1'fenil-2'-pirazolin-5'-one)-o-fenilendiamin (H₂L⁴), N, N-(4'-benzoliden-3'metil-1'fenil-2'-pirazolin-5'-one)-m-fenilendiamin (H₂L⁵), N, N-(4'-benzoliden-3'metil-1'fenil-2'-pirazolin-5'-one)-p-fenilendiamin (H₂L⁶), N, N-(4'-benzoliden-3'metil-1'fenil-2'-pirazolin-5'-one)-benzidin (H₂L⁷) Schiff bazlarının reaksiyonuyla susuz etonolde yedi yeni oksavanadyum kompleksi hazırlamıştır. Elde edilen kompleksler elementel analiz, molar iletkenlik, manyetik ve bozunma sıcaklığı ölçümleri, ESR, İnfrared ve elektronik spektral çalışmalarla karakterize edilmiştir. Bu kompleksler için uygun yapılar önerilmiştir; [VO(L')₂(H₂O)], burada HL'=HL¹, HL², HL³, [VO(L'')(H₂O)], burada H₂L''=H₂L⁴ veya H₂L⁵ ve [{VO(H₂O)(OH)}₂(L⁶)] ve [{VO(H₂O)(OH)}₂(L⁷)]. Komplekslerin yarı normal manyetik momentler gösterdiği bulunmuştur.



Şekil 2.8. Ligandların yapıları

Lei Shi ve arkadaşları 26 tane Schiff bazından oluşan seriyi primer amin ve 5-klorosalisilaldehitin reaksiyonuyla sentezlemiştir. Bunlardan 15 tanesi ilk kez bu çalışmada rapor edilmiştir. Bu bileşiklerin kimyasal yapıları elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ESI-MS yöntemleriyle belirlenmiştir. Bileşiklerin MTT (3-(4,5-dimetiltiazol-2-yl)-2,5-difenil triazolium bromid) metoduyla antibakteriyel (Bacillus Subtilis, Escherichia Coli, Pseudomonas Fluorescence ve Stophylococcus Aureus) ve antifungal (Aspergillus Niger, Candida Albicans ve Trichophyton Rubrum) özellikleri incelenmiştir. Test edilen bileşikler arasında (E)-4-kloro-2-((4-fluorobenzilimino)-metil)fenol en yüksek

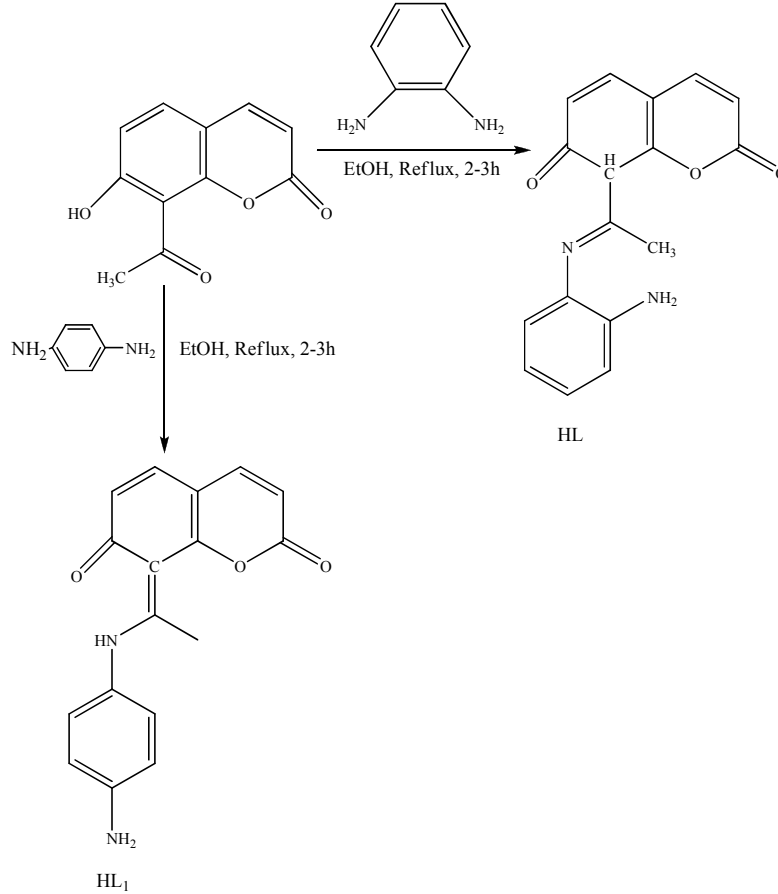
antimikrobiyel aktiviteyi *B. Subtilis*, *E. Coli*, *P. Fluorescence*, *S. Aureus* ve *A. Niger* bakterilerine karşı sırasıyla 45.2, 1.6, 2.8, 3.4, ve 47.5 mg/mL değerlerinde göstermiştir.



Şekil 2.9. Schiff bazlarının sentezi

Aazam ve arkadaşları (2010); 8-asetil-7-hidroksi kumarinden elde edilen Schiff bazı ve Schiff bazı ligandlarının mononükleer Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pd(II) komplekslerini hazırlamıştır. Elde edilen ligand ve metal komplekslerinin karakterizasyonları 1H -NMR, UV-VIS, ESR, ^{13}C -NMR, Kütle (MS), ESR, iletkenlik ve fosforesans yöntemleriyle yapmıştır. IR, ESR ve UV sonuçlarına göre Zn(II) ve Ni(II) komplekslerinin oktahedral, Cd(II) kompleksinin tetrahedral, Cu(II) ve Pd(II) komplekslerinin ise karedüzlem yapıda olduğu belirlenmiştir. Cu(II) komplekslerinin DMSO'daki 150 K ve 298 K aralığında ESR spektrumlarıyla mononükleer bir kompleks olduğu gözlenmiştir. Schiff bazları ligandlar arası $\lambda \rightarrow \lambda^*$ fotoluminesans özellik

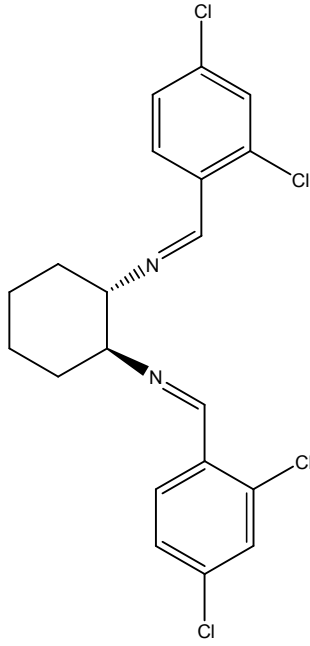
göstermiştir. Cu(II), Ni(II) ve Pd(II) kompleksleri orta dereceli bir floresans özellik gösterirken, Schiff bazı ligandı, Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri çok daha iyi bir floresans özellik göstermiştir.



Şekil 2.10. HL ve HL₁ in sentezi

Aslantaş ve arkadaşları (2009) trans-N-N'-bis[(2,4-diklorofenil)metiliden] sikloheksan-1,2-diamin ligandını ve bu ligandın Cu(II), Ni(II), Pd(II) metal komplekslerini sentezleyerek analitik ve spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonunu yapmışlardır. ¹H-NMR spektrumları DMSO içerisinde diamanyetik kompleksler için alınmıştır. Spektrum sonuçlarına göre; imin grubunun azot atomu metile koordine olmuştur. Ligandın tek kristali metil alkol çözeltisinden elde edilmiştir. Kristal yapısına X-ray difraksiyon

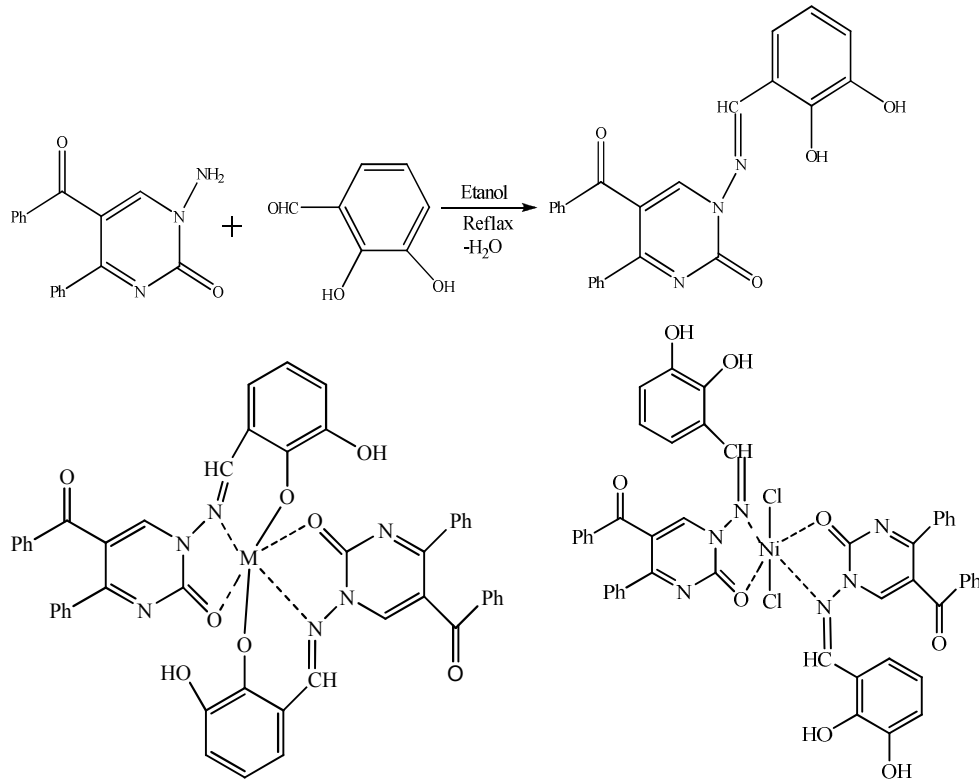
yöntemiyle bakılmıştır. C-4....Cl bağı kristal yapıda gözlenmiştir. Ligand ve metal komplekslerinin antibakteriyel ve antifungal özellikleri incelenmiştir. Schiff bazı ligandı herhangi bir aktivite göstermezken, Pd(II) kompleksi Ni(II) ve Cu(II) ya göre daha fazla aktivite göstermiştir.



Şekil 2.11. Ligandın önerilen yapısı

Nair ve arkadaşları m-amino benzoik asit ve indole-3-karboksialdehit ile reaksiyonu sonucu elde edilen Schiff bazı ligandı ve Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlemiştir. Karakterizasyonları elementel analiz, molar iletkenlik, IR, UV-VIS, manyetik süsseptibilite toz XRD ve SEM teknikleriyle yapılmıştır. Sentezlenen ligand ve komplekslerin disk diffüzyon metoduyla antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. Schiff bazı ligandına göre metal kompleksleri daha aktif bulunmuştur. Ligand ve metal komplekslerinin nükleaz aktivitesine CT-DNA ile H₂O₂ varlığında jel-elektroforez yöntemiyle bakılmıştır ve Cu(II) kompleksi, ligand ve diğer komplekslerle kıyaslandığında bir antioksidan varlığında nükleaz aktivitesi çok daha yüksek çıkmıştır.

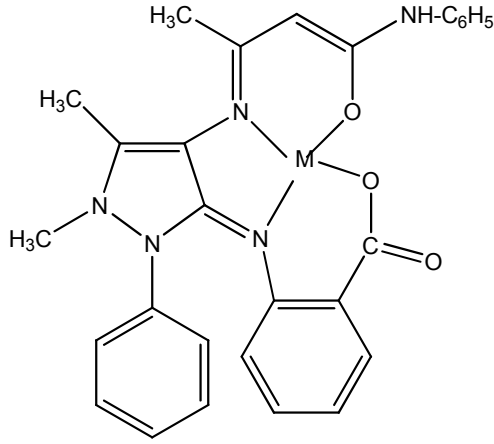
Sönmez ve arkadaşları (2003), 3-hidroksi salisilaldehit ile 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-one'dan elde edilen yeni bir heterosiklik Schiff bazının Co, Ni, Cu ve Zn komplekslerini sentezlemiş ve elementel analiz, elektronik, IR ve NMR spektrum, molar iletkenlik ölçümleri, manyetik moment ölçümleri ve TGA yöntemlerini kullanarak karakterize etmiştir. Yapılan analizler sonucunda Schiff bazının 1:2 stokiyometrisi ve oktahedral geometri ile nötral bidental (NO) yada tridental (ONO) olarak davrandığı gözlenmiştir. Ni(II) kompleksinin iletkenlik ölçümleri zayıf bir elektrolit olarak davrandığını göstermiştir.



Şekil 2.12. Ligandın oktahedral kompleksinin önerilen yapısı

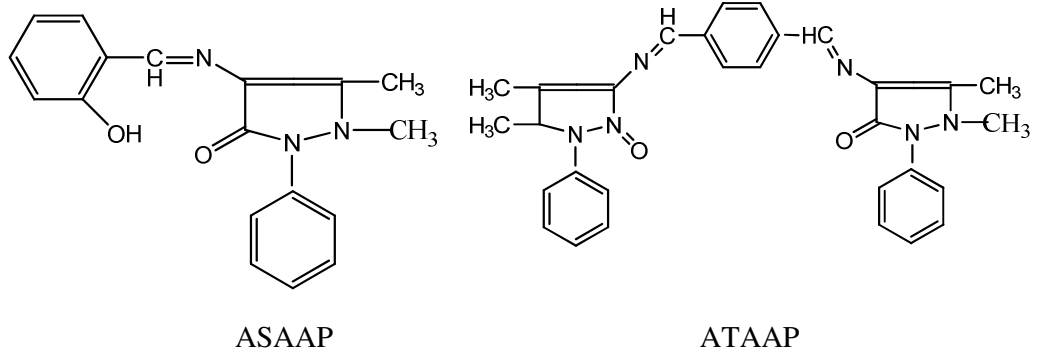
Raman ve ark. (2007) etanolde 2-amino benzoik asit ile asetoasetanilin-4-aminoantiprinin kondenzasyonu ile yeni N_2O_2 verici tipte Schiff bazı sentezlemişlerdir. Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), VO(IV), Hg(II), ve Cd(II) metal iyonlarıyla Schiff bazlarının katı metal komplekslerini sentezleyerek bunları elementel analiz, manyetik süseptibilite, molar iletkenlik, IR, UV-VIS, ve 1H -NMR spektral çalışmalarıyla

karakterize etmişlerdir. Elde edilen veriler, komplekslerin ML türünde bir bileşime sahip olduklarını gösterdi. Komplekslerin UV-Vis ve manyetik süsseptibilite verileri VO(IV) kompleksinin kare piramit geometriye, diğerlerinin ise kare düzlem bir geometriye sahip olduklarını göstermiştir. Bileşiklerin antifungal aktiviteleri *Aspergillus Flavus*, *Rhizopus Stolonifer*, *Candida Albicans*, *Rhizoctonia Bataicola* ve *Trichodema Harizanum* gibi mantarlar karşısında test edildi. Bütün metal komplekslerinin ligandlardan daha güçlü bir antifungal etki gösterdiği tespit edildi. Metal komplekslerinin minimum inhibitör konsantrasyonlarını (MIC) ise 10-31 µg/mL olarak tespit ettiler.



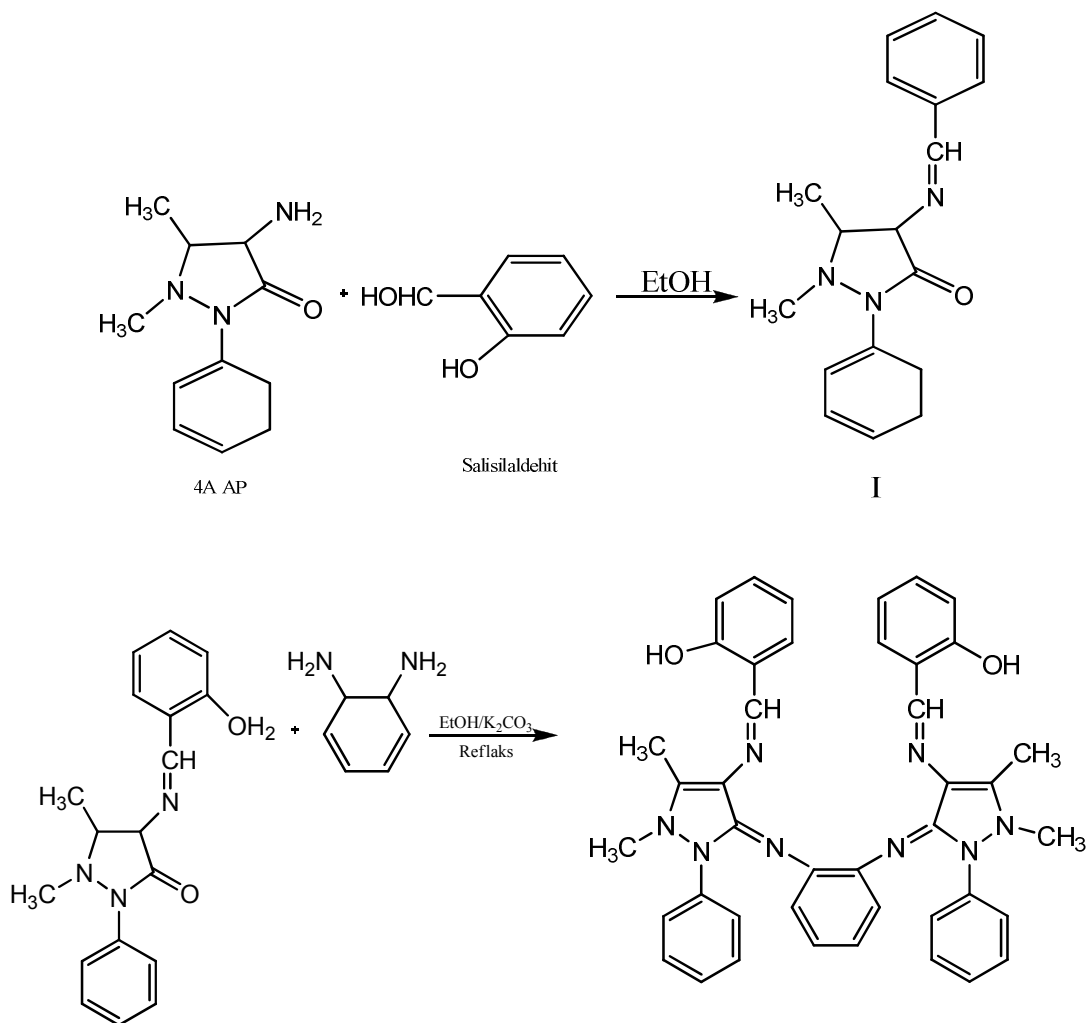
Şekil 2.13. Schiff bazı komplekslerinin önerilen yapısı [M= Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), VO(IV), Hg(II) ve Cd(II)]

Tudor Rosu ve ark. (2006) 4-aminoantipirin(4-amino-2,3-dimetil-1-fenil-3-pirazol-5-on)'un tereftaldehit (ATAAP) ya da 2-hidroksibenzaldehit (ASAAP) ile kondensasyonuyla elde edilen Schiff bazı ligandlarının Cu(II) komplekslerini sentezlediler. Yeni hazırlanan bileşikler ¹H-NMR, UV-VIS, IR and ESR spektroskopileriyle karakterize edildi. Ligandlar ve komplekslerin antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenmesi *Escherichia coli*, *Klebsiella Pneumoniae*, *Acinetobacter Boumanii*, *Pseudomonas Aeruginosa*, *Staphylococcus Aureus* ve *Candida Sp* örnekleri üzerinde yapıldı. Nitel ve nicel olarak yapılan antimikrobiyal aktivite test sonuçları; hazırlanan bütün komplekslerin, özellikle *Ps. Aeruginosa*, *A. Boumanii*, *E. Coli* ve *S. Aureus*'a karşı çok aktif olduklarını gösterdi.

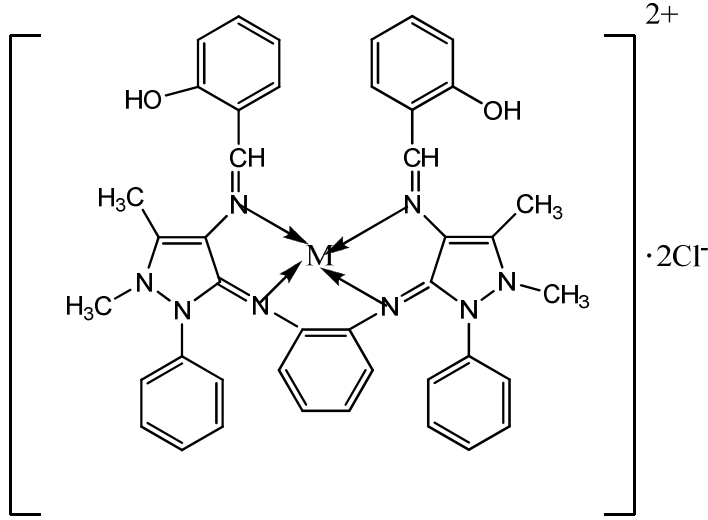


Şekil 2.14. Ligandların yapıları

Raman ve ark. (2008), 4-aminoantipirin, salisilaldehit ve o-fenilendiaminin reaksiyonu sonucu elde ettikleri Schiff bazı ligandının, Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) metalleriyle bir seri komplekslerini sentezlediler. Sentezlenen bileşiklerin yapılarını elementel analiz, manyetik süsseptibilite, molar iletkenlik, IR, UV-VIS, ve ¹H-NMR ve ESR spektral çalışmalarıyla karakterize ettiler. Elde edilen veriler, komplekslerin ML türünde bir bileşime sahip olduklarını gösterdi. UV-VIS, manyetik süsseptibilite ve ESR spektrumundaki veriler komplekslerin merkez metal iyonu etrafında kare düzlem bir geometrisine sahip olduğunu önermektedir. Metal şelatların antimikrobiyal aktiviteleri Salmonella Typhi, Pseudomonas Aeruginosa, Bacillus Subtilis, Escherichia Coli ve Fungi Aspergillus Niger, Aspergillus Flavus ve Rhizoctonia Bataicola bakterilerine karşı test edildi. Schiff bazı ve metal komplekslerinin minimum inhibitör konsantrasyonları (MIC) karşılaştırılmalı olarak çalışıldığında, metal komplekslerinin Schiff bazlarına göre daha yüksek antibakteriyel etki gösterdiği tespit edildi.

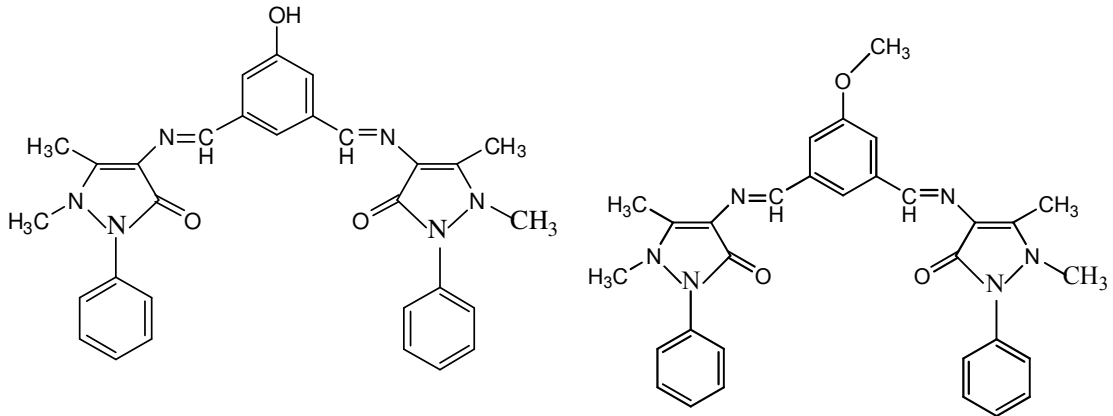


Şekil 2.15. Schiff bazı ligandı



Şekil 2.16. Schiff bazı kompleksinin önerilen yapısı

Tudor Rosu ve ark. (2010) 4-amino-1,5-dimetil-2-fenil-1H-3(2H)-on'un 2-hidroksibenzaldehit, 4-hidroksi-5-metoksiisofthalaldehit ve 4,5-dihidroksiisofthalaldehit ile kondensasyonundan elde edilen Schiff bazlarının Cu(II), V(IV), ve Ni(II) ile komplekslerini sentezledi. Elde edilen komplekslerin karakterizasyonu $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-VIS, IR ve EPR spektroskopileriyle yapıldı. Bu komplekslerin insan lösemi hücrelerinin çoğalması (HL-60) üzerine etkisi ve Staphylococcus aureus var bakterisine karşı antibakteriyal etkinliği incelendi. Escherichia coli ATCC 10536 ve Candida Albicans ATCC 10231 suşilerinde ligandlar ve komplekslerle karşılaştırılmalı olarak çalışıldı.



Şekil 2.17. Ligandlarının yapıları

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Kullanılan Materyaller

3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. FT-IR Spektrofotometresi (Perkin Elmer Precisely Spectrum One)
2. UV Spektrofotometresi (Shimadzu UV-1600)
3. Bruker GmbH DPX-400 MHz
4. Mağnetik Süseptibilite (Christon)
5. Termal Analiz (Shimadzu TA-60 WS)
6. Elementel Analiz Cihazı (Leco 932 CHNS-O)
7. Mağnetik ve Mekanik Karıştırıcılar
8. Erime Noktası Tayini Cihazı (Gallenkamp)
9. Elektronik Terazi (Gec Avery)
10. Etüv (Memmert)
11. Cam malzeme olarak çeşitli ebatlarda reaksiyon balonları, geri soğutucular, huniler, beherler, pipetler.

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

3,5-diamin-4-(4-bromo-fenilazo)-1H-pirazol;4-[3,5-diamin-4H-pirazol-4-yl] diazenil]benzoik asit; 2,4-dihidroksi benzaldehit.

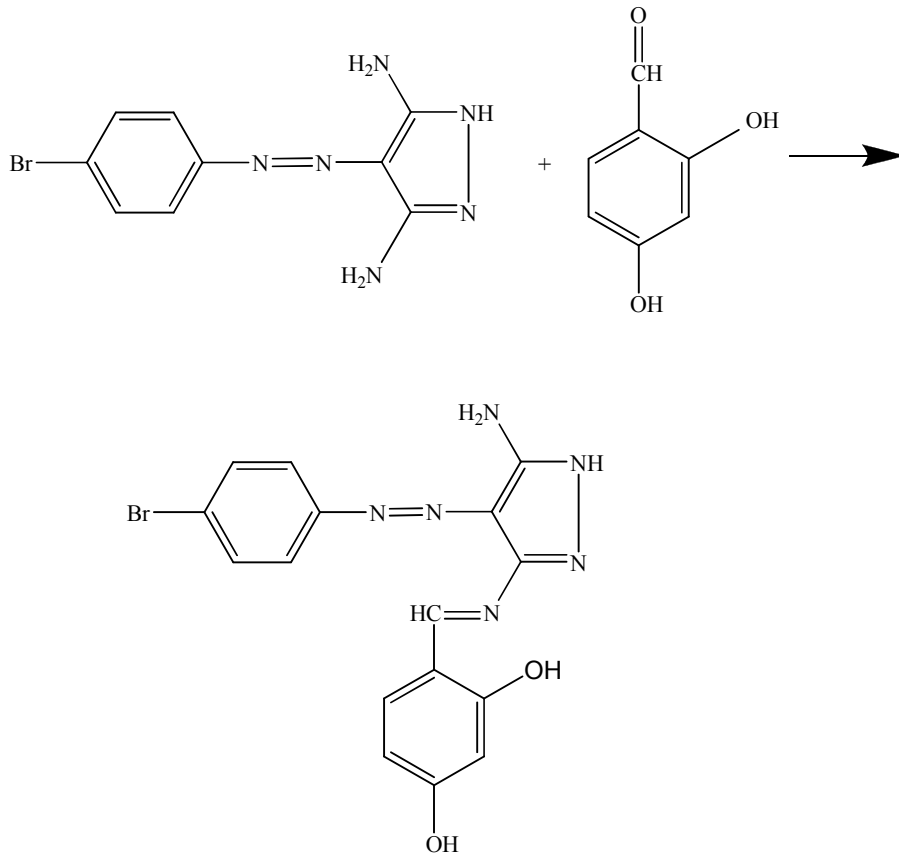
Çözücü olarak; metil alkol, etil alkol, kloroform, DMF ve DMSO.

3.2. Uygulanan Metot

3.2.1. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol (L¹) Ligandının Sentezi

0.56 gr (2 mmol) 3,5-diamin-4-(4-bromo-fenilazo)-1H-pirazol 100 ml'lik balonda 30 mL DMF de çözüldü. Kahverengi çözelti elde edildi. Üzerine 0.27 gr (2 mmol) 2,4-

dihidroksi benzaldehitin 4 mL metil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Geri soğutucu eşliğinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak reflaks edildi. Yarım saat sonra 4 mL asetik asit damlatılarak pH'ın 4 olması sağlandı. Reaksiyon 4 saat kadar devam ettirildi. Bu süre sonunda çözeltinin rengi turuncu oldu. Reaksiyon sonunda çökme olmadı ve döner buharlaştırıcıda çözücüsü uçuruldu. Suda çöktürülüp metanolla yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Elementel analiz sonuçları; Teorik (Deneysel) ; C: 47.80 (46.52), H: 3.24 (4.20), N: 20.94 (19.48), Verim: 0.50 gr (% 63), M_A : 401 gr/mol, E.N.: 225 °C.



Şekil 3.1. (L^1) Ligandının yapısı

3.2.2. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L¹) Cu(II) Kompleksinin Sentezi

0.12 gr (0.3 mmol) 5-amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol ligandı (L¹) 10 mL DMF de ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.05 gr (0.3 mmol) CuCl₂·2H₂O tuzunun 3 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzunun ilave edilmesi ile koyu turuncu olan renk koyu kahveye doğru döndü. Reaksiyon 4 saat reflaks edildikten sonra oluşan koyu renkli çözeltinin çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve suyla çöktürüldü. Vakumlu etüvde kurutuldu. Siyah renkli ürün elde edildi. Elementel analiz sonuçları; Teorik (Deneysel) ; C: 34.55 (34.75), H: 3.66 (2.53), N: 16.26 (15.20), Verim: 0.14 gr (% 89), M_A: 552.50 gr/mol, E.N.: gözlenemedi.

3.2.3. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L¹) Ni(II) Kompleksinin Sentezi

0.20 gr (0.5 mmol) 5-amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol ligandı (L¹) 10 mL DMF de ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.05 gr (0.25 mmol) NiCl₂·6H₂O tuzunun 3 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzunun ilave edilmesi ile koyu turuncu olan renk kahveye doğru döndü. Reaksiyon 4 saat reflaks edildikten sonra oluşan koyu renkli çözeltinin çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve suyla çöktürüldü. Vakumlu etüvde kurutuldu. Koyu kahve renkli ürün elde edildi. Elementel analiz sonuçları; Teorik (Deneysel) ; C: 37.07 (37.65), H: 3.724 (3.33), N: 18.45 (16.47), Verim: 0.18 gr (% 71), M_A: 1019.70 gr/mol, E.N.: 227 °C.

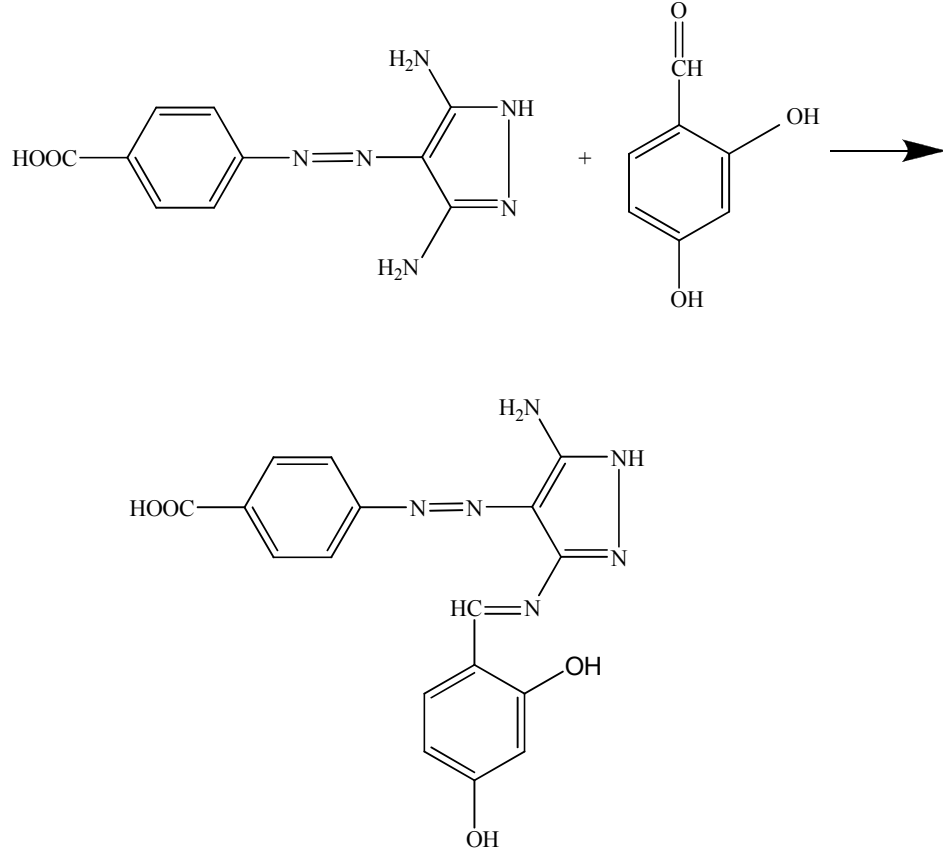
3.2.4. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L¹) Zn(II) Kompleksinin Sentezi

0.20 gr (0.5 mmol) 5-amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol ligandı (L¹) 10 mL DMF de ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.04 gr (0.25 mmol) ZnCl₂·2H₂O tuzunun 3 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzunun ilave edilmesi ile koyu turuncu olan renk koyulaştı. Reaksiyon 4 saat reflaks edildikten sonra oluşan koyu renkli çözeltinin çözücüsü döner buharlaştırıcıda

uzaklaştırıldı ve suyla çöktürüldü. Vakumlu etüvde kurutuldu. Kiremit renkli ürün elde edildi. Elementel analiz sonuçları; Teorik (Deneyisel) ; C: 37.23 (38.00), H: 3.91 (3.17), N: 17.53 (16.47), Verim: 0.15 gr (% 62), M_A : 1008.28 gr/mol, E.N.: 237 °C.

3.2.5. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) in Sentezi

0.49 gr (2 mmol) 4-[3,5-diamin-4H-pirazol-4-yl]diazetil]benzoik asit 100 mL'lik balonda 30 mL DMF de çözüldü. Açık kahve rengi çözelti elde edildi. Üzerine 0.21 gr (2 mmol) 2,4-dihidroksi benzaldehitin 4 mL metil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Geri soğutucu eşliğinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak reflaks edildi ve rengi kiremit rengine döndü. Yarım saat sonra 4 mL asetik asit damlatılarak pH'ın 4 olması sağlandı. Reaksiyon 4 saat kadar devam ettirildi. Bu süre sonunda çözeltinin rengi koyu kahverengi oldu. Reaksiyon sonunda çökme olmadı ve döner buharlaştırıcıda çözücüsü uçuruldu. Suda çöktürülüp metanolle yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Ortamdaki 1 mol DMF uzaklaştırılmadı. Elementel analiz sonuçları; Teorik (Deneyisel) C: 55.73 (54.66), H: 3.82 (4.78), N: 22.95 (22.32), Verim: 0.49 gr (% 56), M_A : 439 gr/mol, E.N.: 337 °C.



Şekil 3.2. (L^2) Ligandının yapısı

3.2.6. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Cu(II) Kompleksinin Sentezi

0.10 gr (0.3 mmol) 4-[5-amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo] benzoik asit ligandı (L^2) 10 mL DMF de ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.02 gr (0.15 mmol) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzunun 3 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzunun ilave edilmesi ile kiremit rengi olan renk koyulaştı. Reaksiyon 4 saat reflaks edildikten sonra oluşan koyu renkli çözeltinin çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve suyla çöktürüldü. Vakumlu etüvde kurutuldu. Siyah renkli ürün elde edildi. Elementel analiz sonuçları; Teorik (Deneyisel) ; C: 41.51 (41.95), H: 3.46 (4.72), N: 17.39 (17.27), Verim: 0.10 gr (% 75), M_A : 972.50 gr/mol, E.N.: gözlenemedi.

3.2.7. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L²) Ni(II) Kompleksinin Sentezi

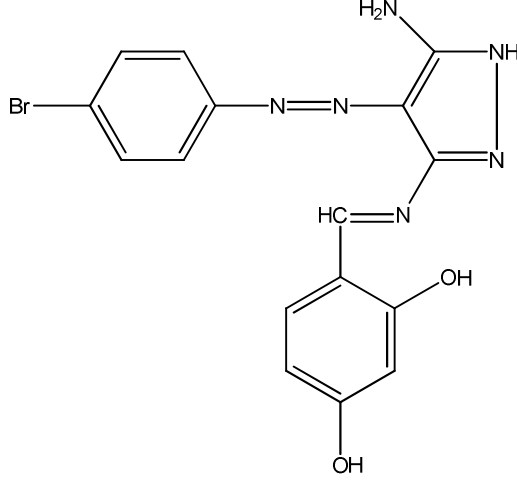
0.10 gr (0.3 mmol) 4-[5-amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo] benzoik asit ligandı (L²) 10 mL DMF de ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.07 gr (0.3 mmol) NiCl₂·6H₂O tuzunun 3 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzunun ilave edilmesi ile kiremit rengi olan renk koyulaştı ve bordo oldu. Reaksiyon 4 saat reflaks edildikten sonra oluşan bordo renkli çözeltinin çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve suyla çöktürüldü. Vakumlu etüvde kurutuldu. Kahverenkli ürün elde edildi. Yapıdaki 1 mol DMF uzaklaştırılmadı. Elementel analiz sonuçları; Teorik (DeneySEL) ; C: 39.09 (39.80), H: 4.72 (3.98), N: 17.30 (16.25), Verim: 0.04 gr (% 26), M_A: 603.70 gr/mol, E.N.: 310 °C de bozundu.

3.2.8. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L²) Zn(II) Kompleksinin Sentezi

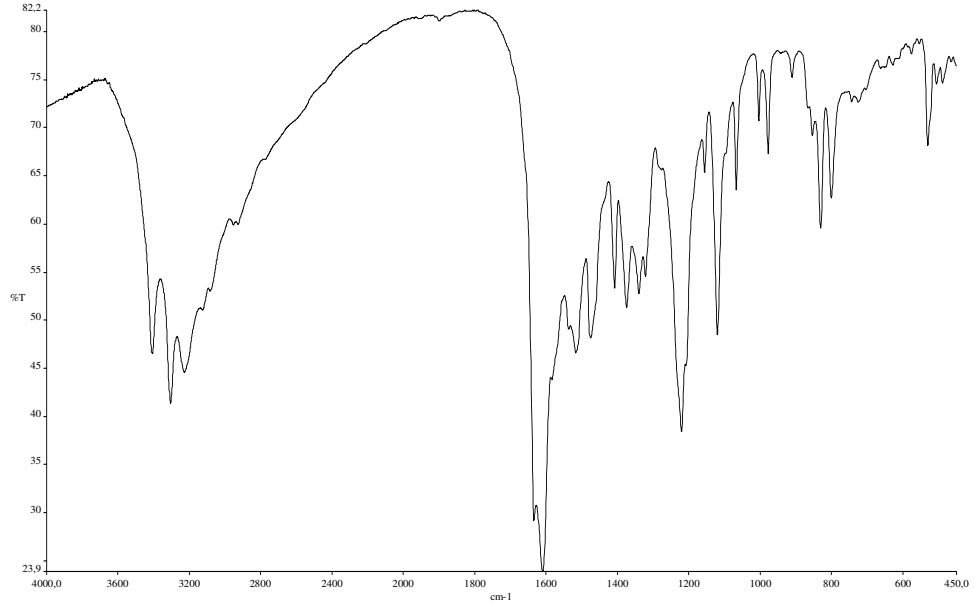
0.10 gr (0.3 mmol) 4-[5-amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo] benzoik asit ligandı (L²) 10 mL DMF de ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.05 gr (0.3 mmol) ZnCl₂·2H₂O tuzunun 3 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzunun ilave edilmesi ile kiremit rengi olan renk koyulaştı. Reaksiyon 4 saat reflaks edildikten sonra oluşan koyu renkli çözeltinin çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve suyla çöktürüldü. Vakumlu etüvde kurutuldu. Koyu sarı ürün elde edildi. Elementel analiz sonuçları; Teorik (DeneySEL) ; C: 37.38 (37.96), H: 3.22 (3.39), N: 20.17 (15.63), Verim: 0.07 gr (% 49), M_A: 537.28 gr/mol, E.N.: 340 °C de bozundu.

4. SONUÇLAR

4.1. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L¹) Karakterizasyonu



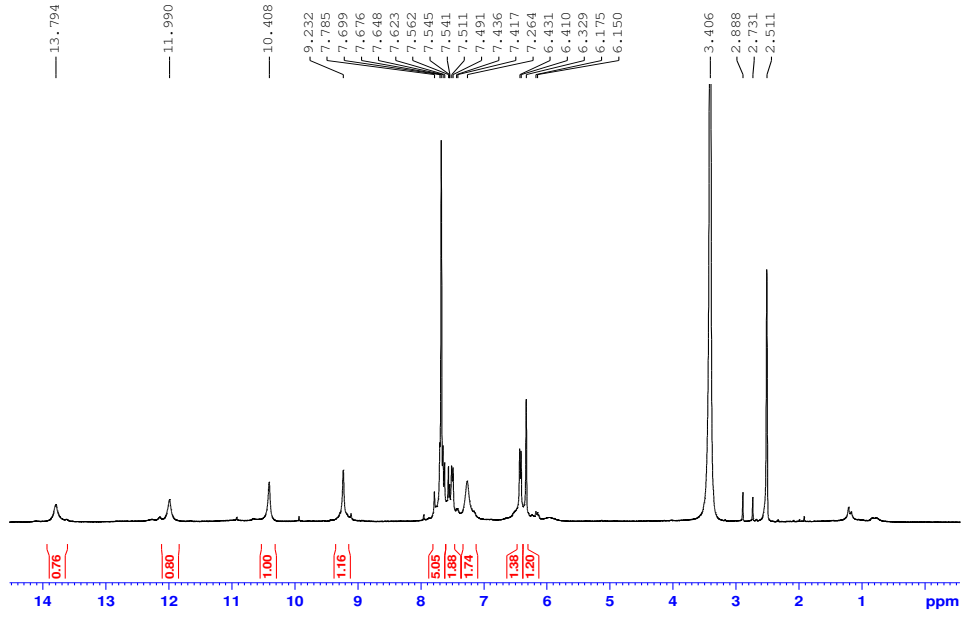
Şekil 4.1. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandı (L¹)



Şekil 4.2. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L¹) IR Spektrumu

Tablo 4.1. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) IR Spektrum Sonuçları

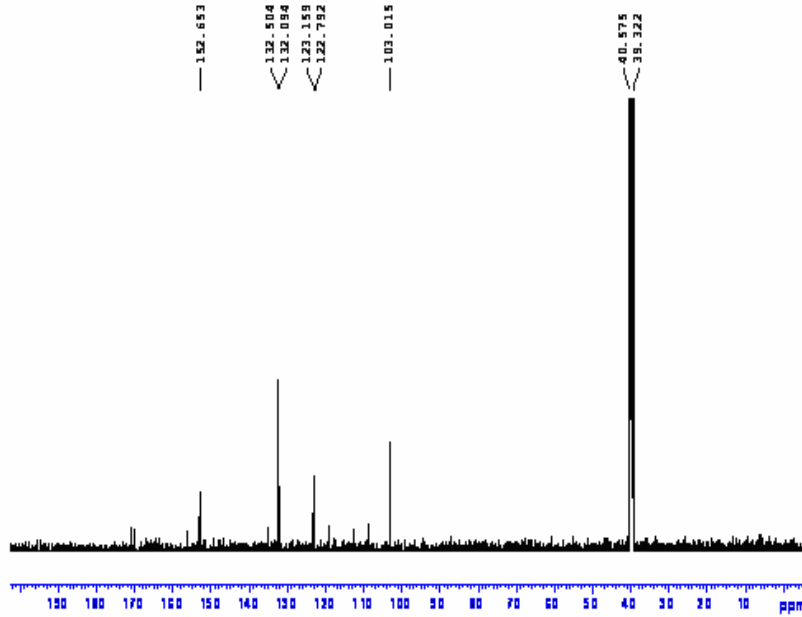
IR (cm^{-1}) (KBr Disk)	
(O-H...N) (Molekül içi hidrojen bağları)	3200-3400
N=N	1475
C=N (pirazol)	1610
C=N (Schiff)	1633
N-H (NH ve NH_2 'ye ait)	3226, 3304, 3407



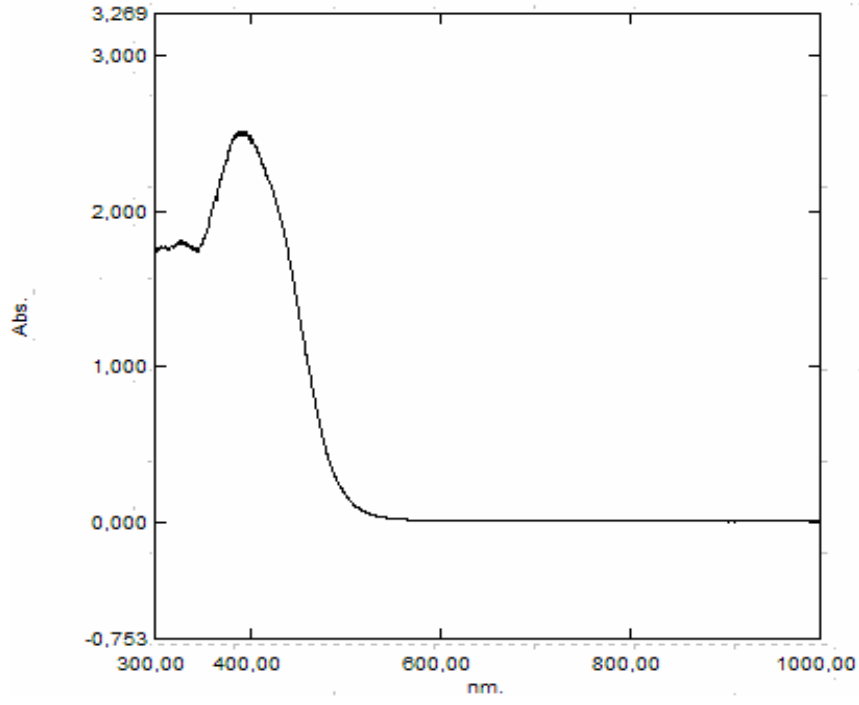
Şekil 4.3. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Tablo 4.2. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) $^1\text{H-NMR}$ (ppm) Spektrum Sonuçları

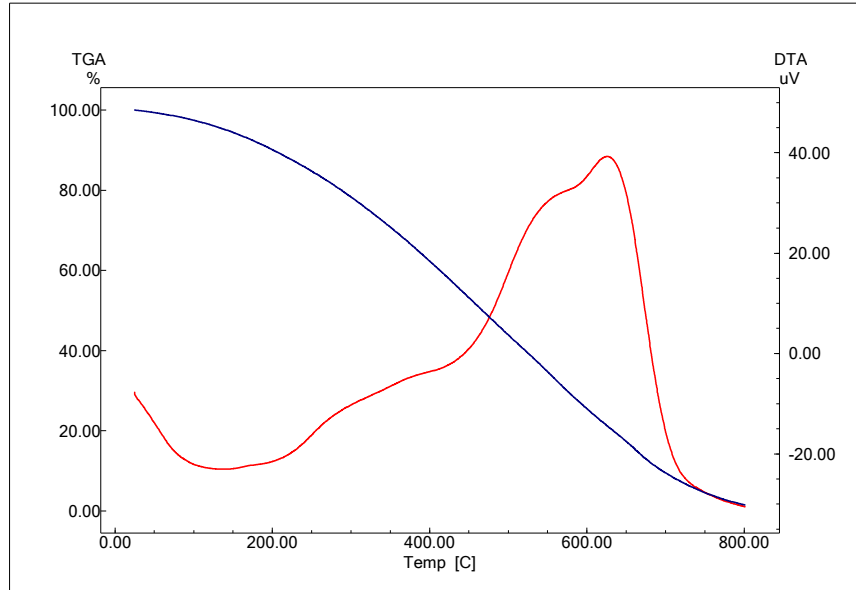
$^1\text{H-NMR}$ (ppm) (DMSO+DMF)	
Aromatik -CH protonları	6.15-6.43 ve 7.41-7.78
CH=N	9.23
Ar-OH (İmin grubuna göre o-OH ve p-OH)	11.99, 13.79
NH ₂	7.51
NH	10.40



Şekil 4.4. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

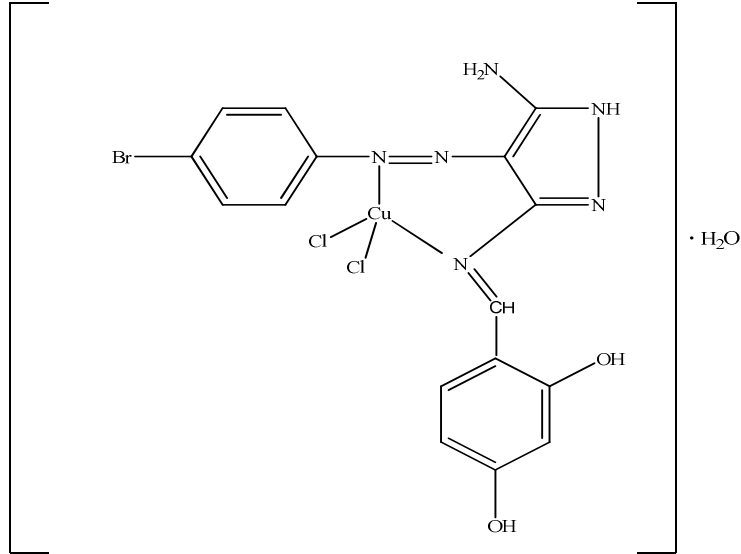


Şekil 4.5. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L¹) UV-VIS Spektrumu

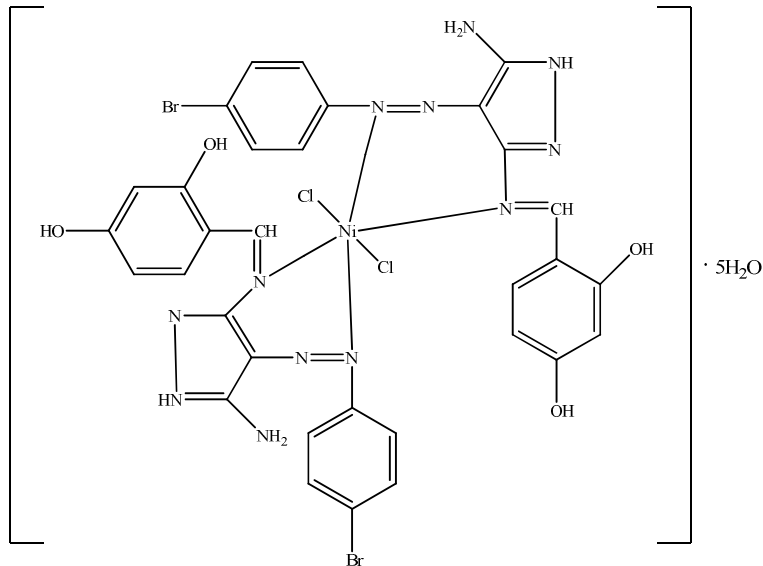


Şekil 4.6. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L¹) TGA-DTA Eğrisi

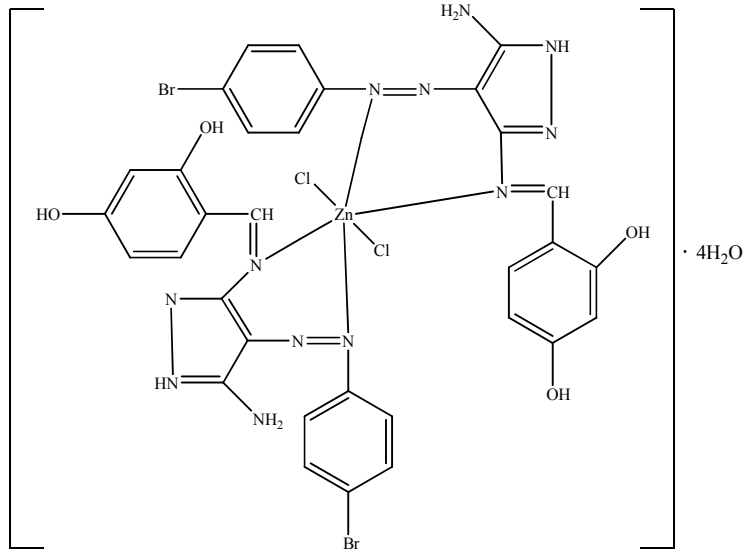
4.2. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu



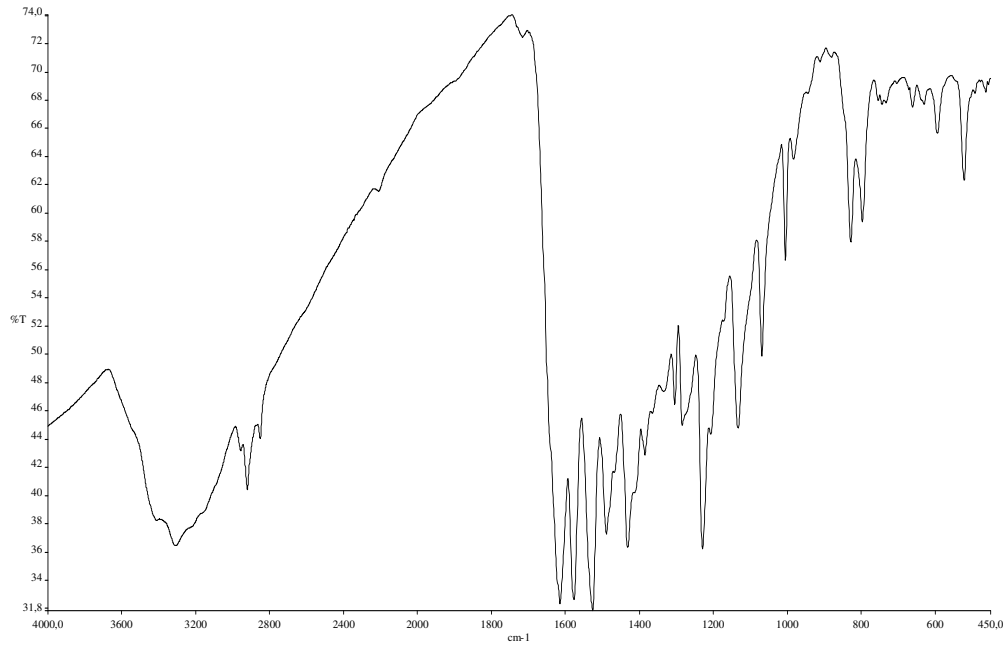
Şekil 4.7. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) Cu(II) Kompleksinin Yapısı



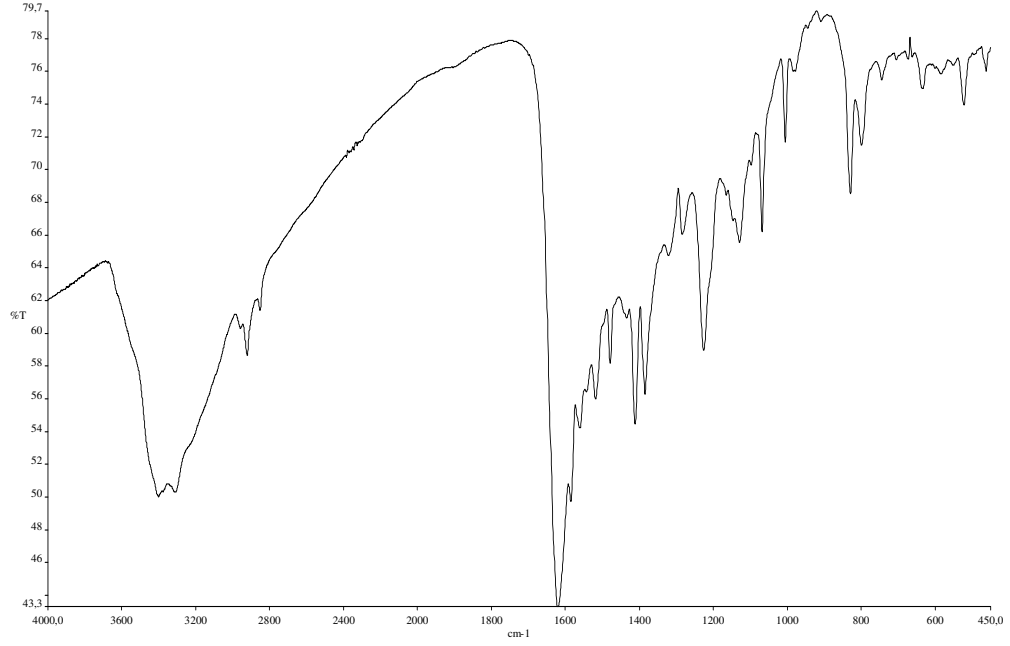
Şekil 4.8. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) Ni(II) Kompleksinin Yapısı



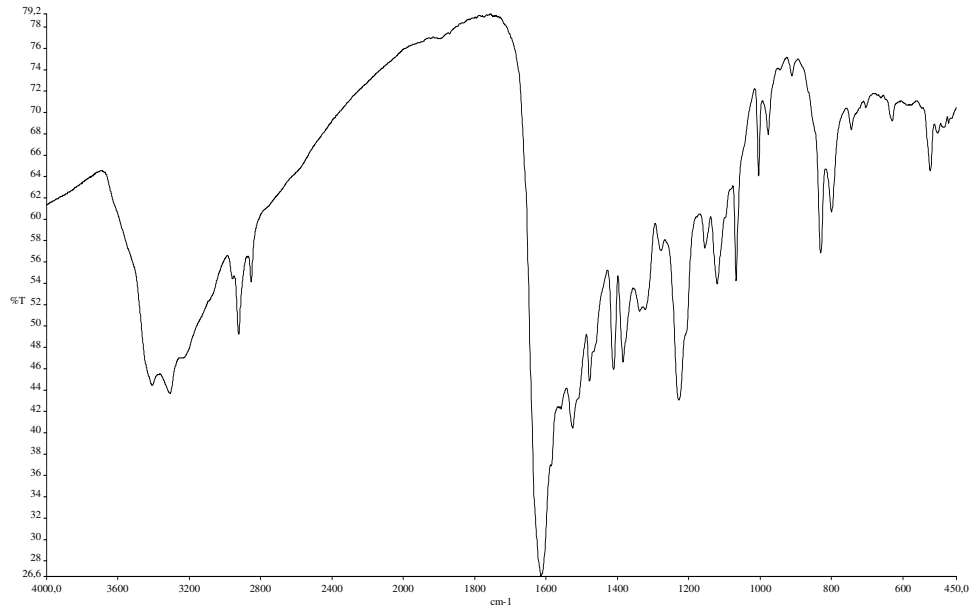
Şekil 4.9. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) Zn(II) Kompleksinin Yapısı



Şekil 4.10. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu



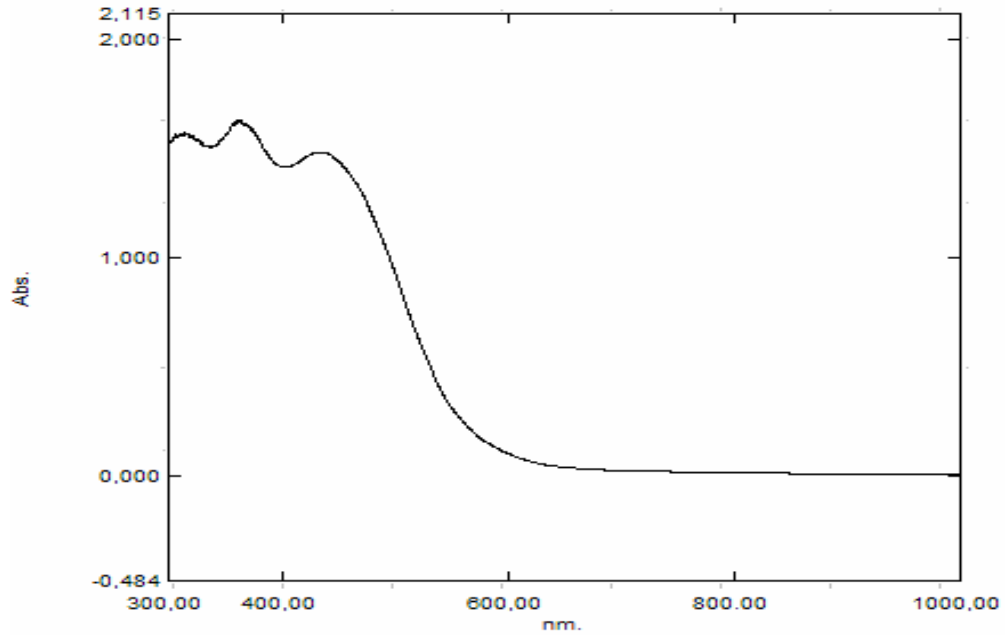
Şekil 4.11. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L¹) Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu



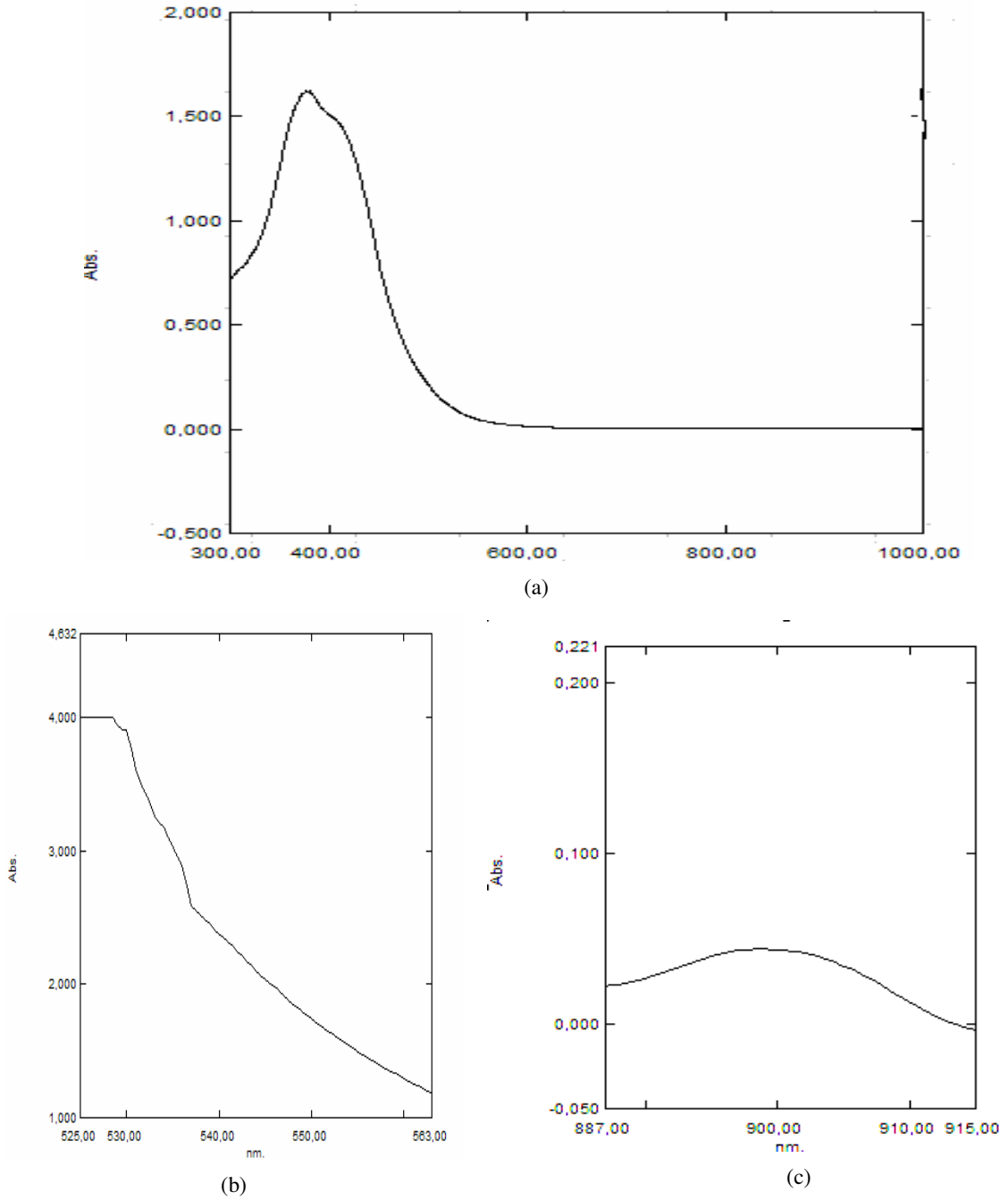
Şekil 4.12. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L¹) Zn(II) Kompleksinin IR Spektrumu

Tablo 4.3. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) Cu(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin IR Spektrumu (cm^{-1}) Sonuçları

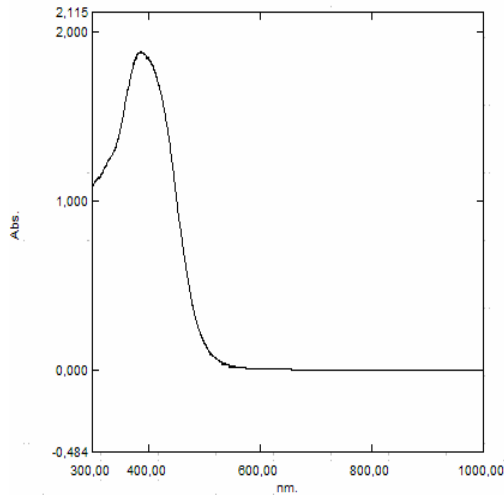
	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)
N=N	1490	1479	1479
C=N_(pirazol)	1576	1585	1585
C=N_(Schiff)	1617	1617	1617



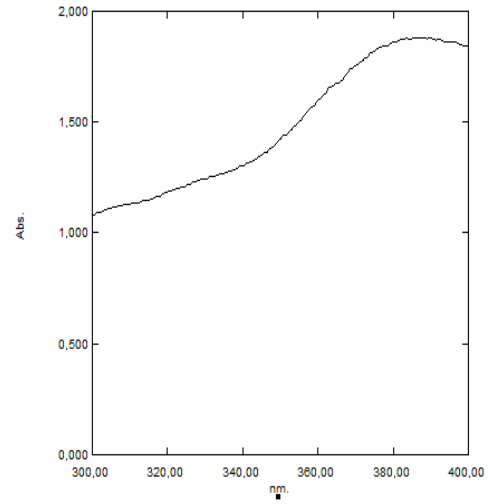
Şekil 4.13. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) Cu(II) Kompleksinin 300-1000 nm arası UV-VIS Spektrumu



Şekil 4.14. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) Ni(II) Kompleksinin (a) 300-1000 nm (b) 525-563 nm (c) 887-915 nm arası UV-VIS Spektrumu



(a)

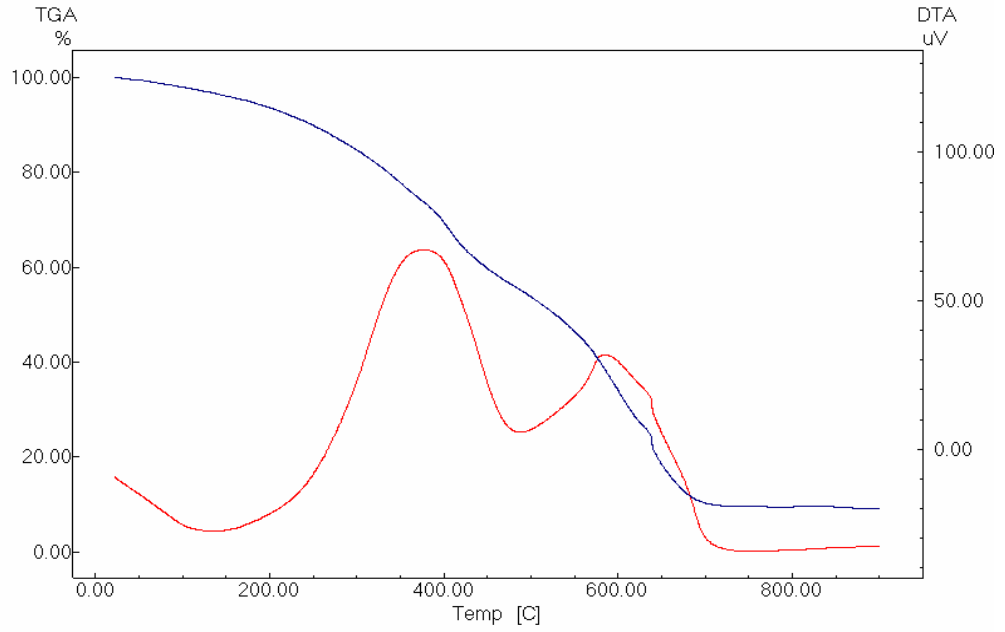


(b)

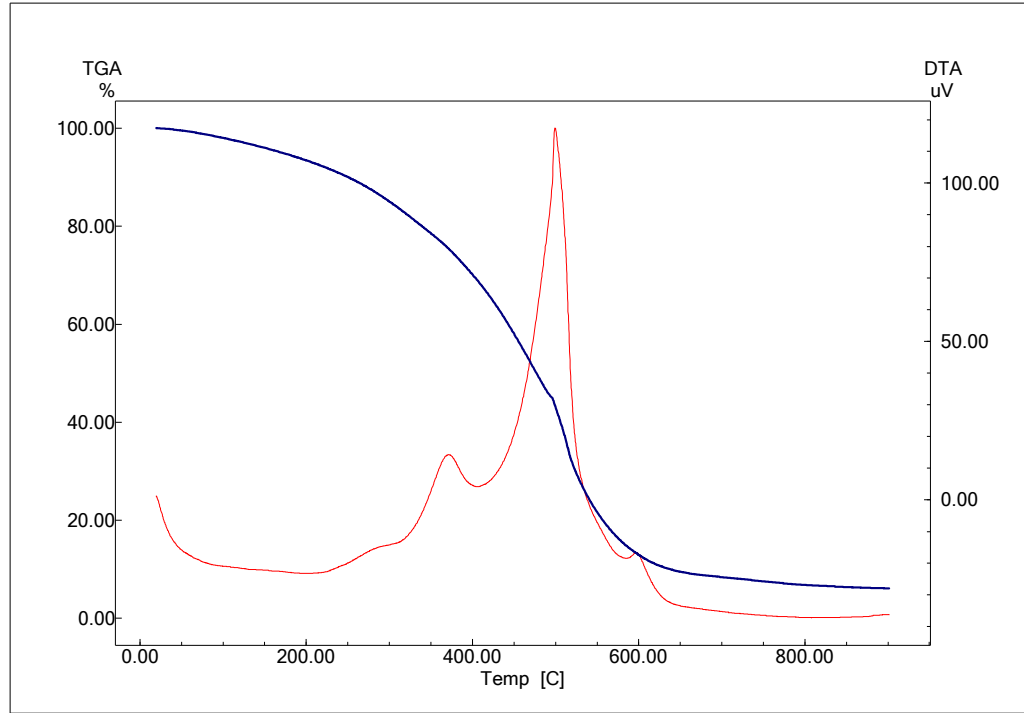
Şekil 4.15. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) Zn(II) Kompleksinin (a) 300-1000 nm (b) 300-400 nm UV-VIS Spektrumu

Tablo 4.4. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) Cu(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin UV-VIS Spektrumu (nm) Sonuçları (DMF)

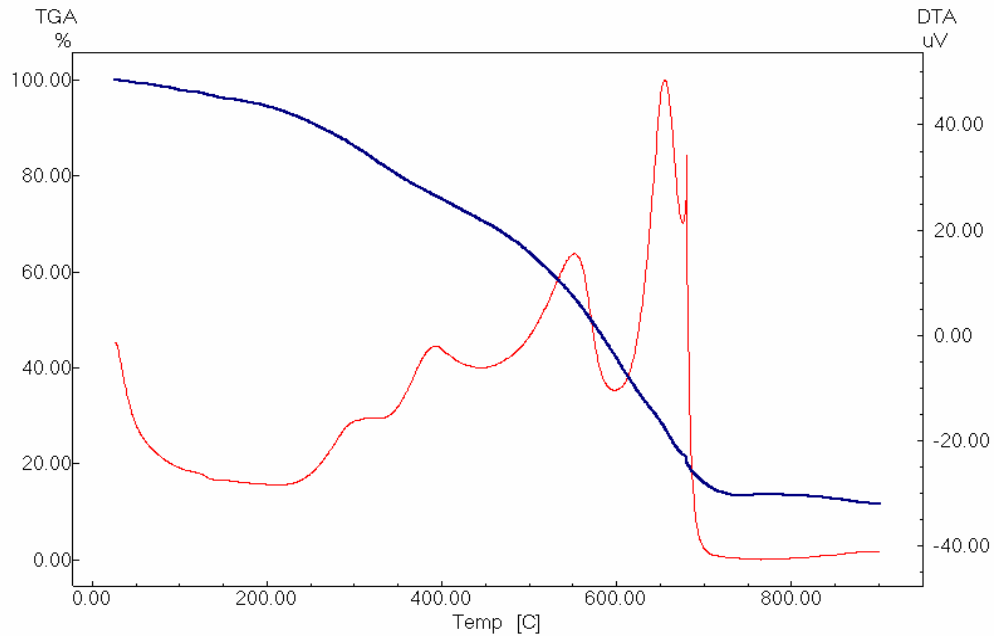
Bileşikler	Elektronik Geçişler
L^1	329, 383 nm; $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$
$[Cu(L^1)(Cl)_2] \cdot H_2O$	363 nm; $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ 540 nm; $B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$
$[Ni(L^1)_2(Cl)_2] \cdot 5H_2O$	380 nm; $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ 525-563 nm; $A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ 887-915 nm; ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$
$[Zn(L^1)_2(Cl)_2] \cdot 4H_2O$	386 nm; $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ 405 nm; M-L Yük aktarım geçişleri



Şekil 4.16. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L¹) Cu(II) Kompleksinin TGA-DTA Eğrisi



Şekil 4.17. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L¹) Ni(II) Kompleksinin TGA-DTA Eğrisi



Şekil 4.18. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) Zn(II) Kompleksinin TGA-DTA Eğrisi

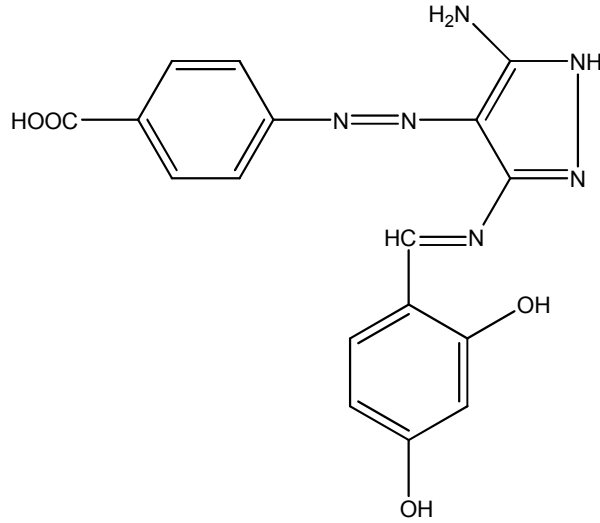
Tablo 4.5. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) Cu(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin Erime Noktaları

Bileşikler	Erime Noktaları (°C)
L^1	225.0 °C
$[Cu(L^1)(Cl)_2] \cdot H_2O$	Gözlenemedi
$[Ni(L^1)_2(Cl)_2] \cdot 5H_2O$	227.0°C
$[Zn(L^1)_2(Cl)_2] \cdot 4H_2O$	237.0 °C

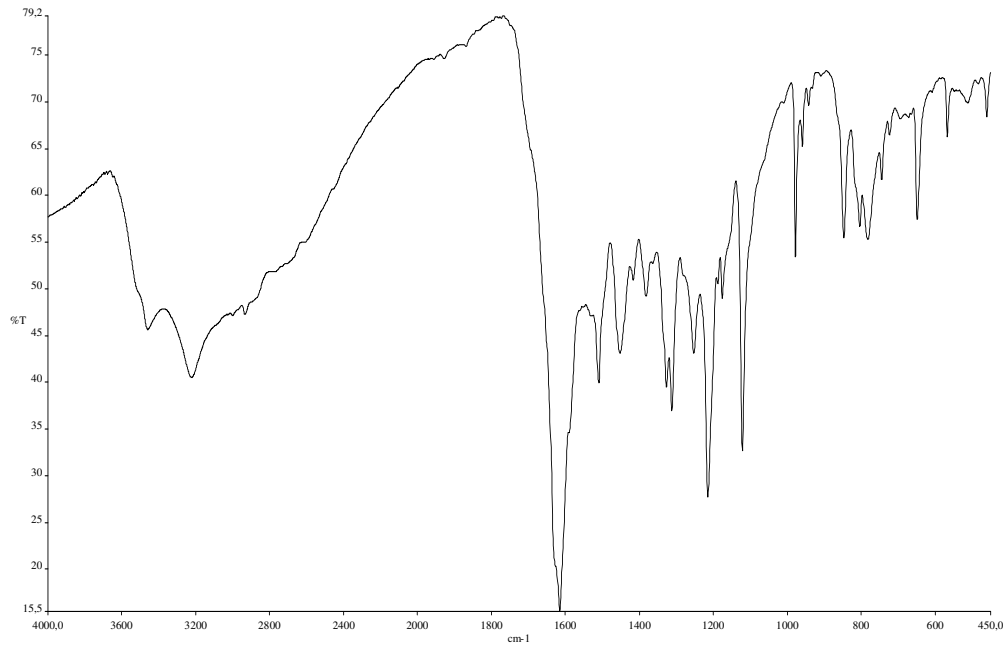
Tablo 4.6. 5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol Ligandının (L^1) Cu(II), Ni(II), Zn(II) Komplekslerinin Manyetik Momentleri (B.M.)

Kompleksler	d Orbitalindeki Elektron Sayısı	Komplekslerin Geometrisi	d Orbitalindeki Eşlenmemiş Elektron Sayısı	Deneysel μ (B.M.)
$[Cu(L^1)(Cl)_2] \cdot H_2O$	9	Kare düzlem	1	1.70
$[Ni(L^1)_2(Cl)_2] \cdot 5H_2O$	8	Oktahedral	2	3.01
$[Zn(L^1)_2(Cl)_2] \cdot 4H_2O$	10	Oktahedral	—	Diamanyetik

4.3. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Karakterizasyonu



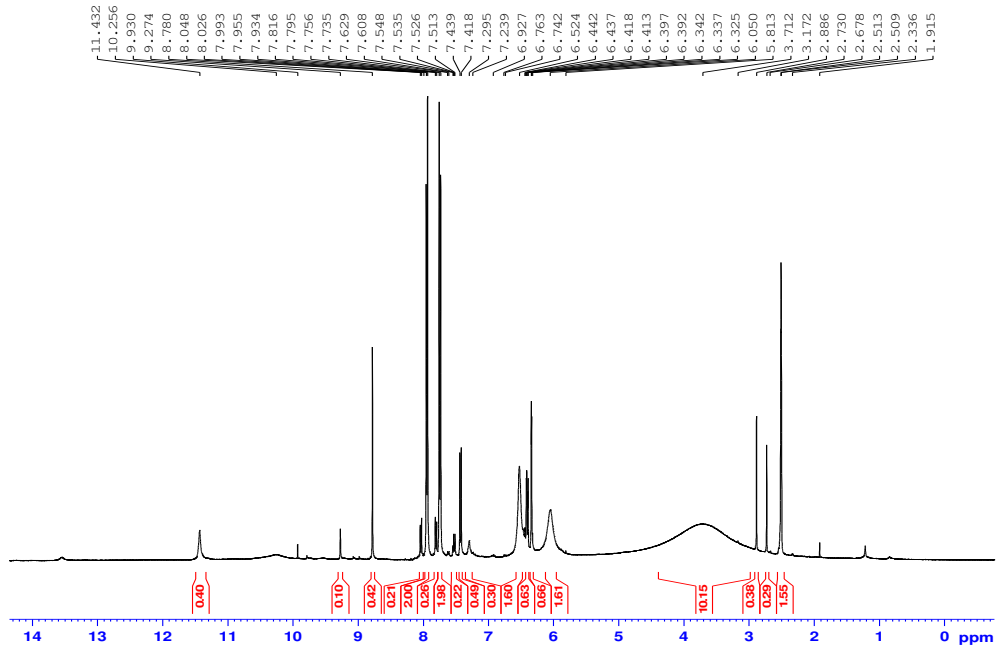
Şekil 4.19. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandı (L^2)



Şekil 4.20. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandına (L^2) ait IR Spektrumu

Tablo 4.7. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit (L^2) ait IR (cm^{-1}) Spektrum Sonuçları

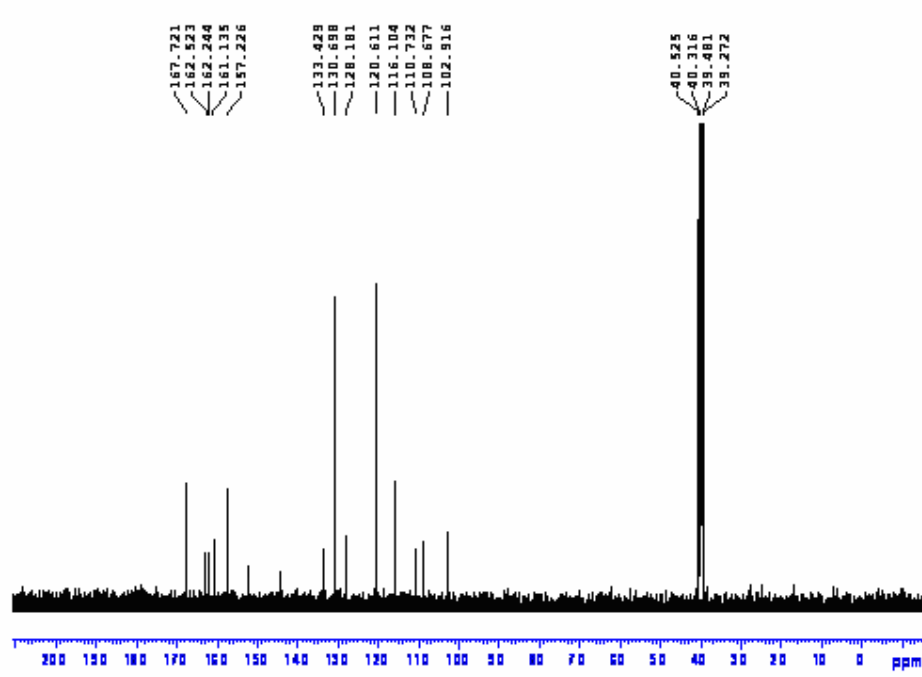
IR (cm^{-1}) (KBr Disk)	
(O-H...N) (Molekül içi hidrojen bağları)	2500-3500
N=N	1509
C=N _(pirazol)	1615
C=N _(Schiff)	1629
N-H (NH ve NH ₂ 'ye ait)	3458, 3221



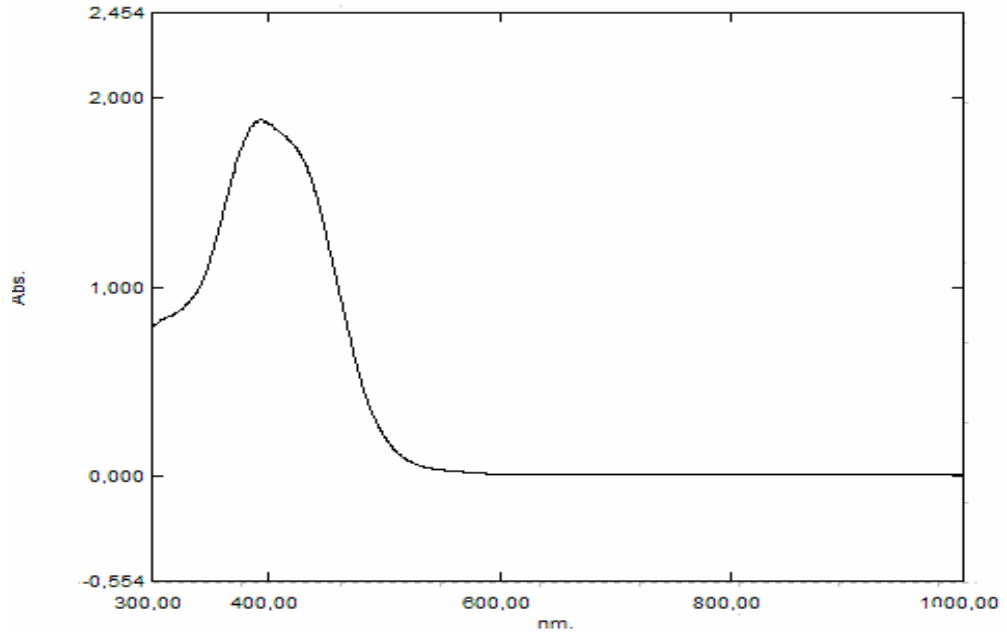
Şekil 4.21. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandına (L^2) ait 1H -NMR Spektrumu

Tablo 4.8. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandına (L²) ait ¹H-NMR Spektrum Sonuçları

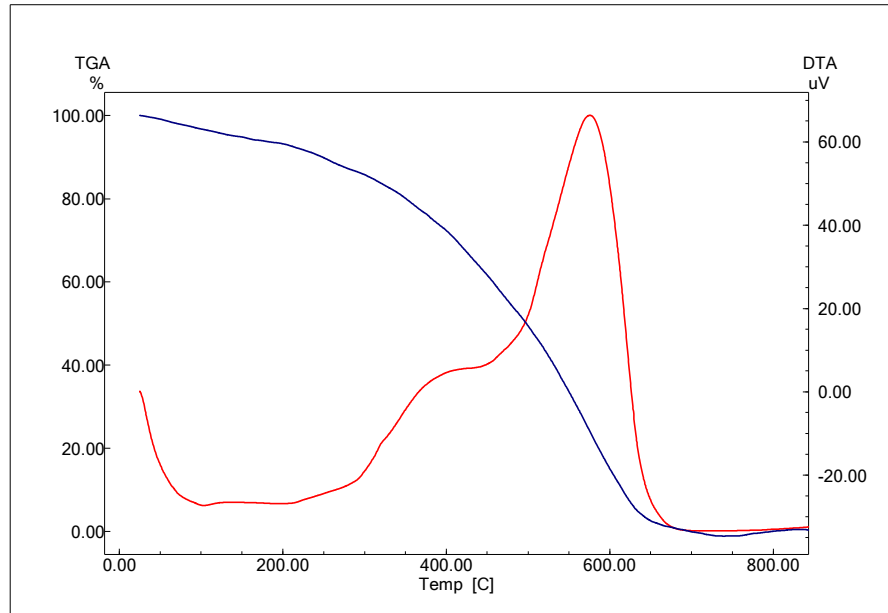
¹ H-NMR (ppm) (DMSO+DMF)	
Aromatik -CH protonları	6.32-7.52 ve 7.79-8.04
CH=N	8.78
Ar-OH (İmin grubuna göre o-OH ve p-OH)	10.25, 11.43
COOH	13.58
NH ₂	6.05
NH	6.92



Şekil 4.22. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandına (L²) ait ¹³C-NMR Spektrumu

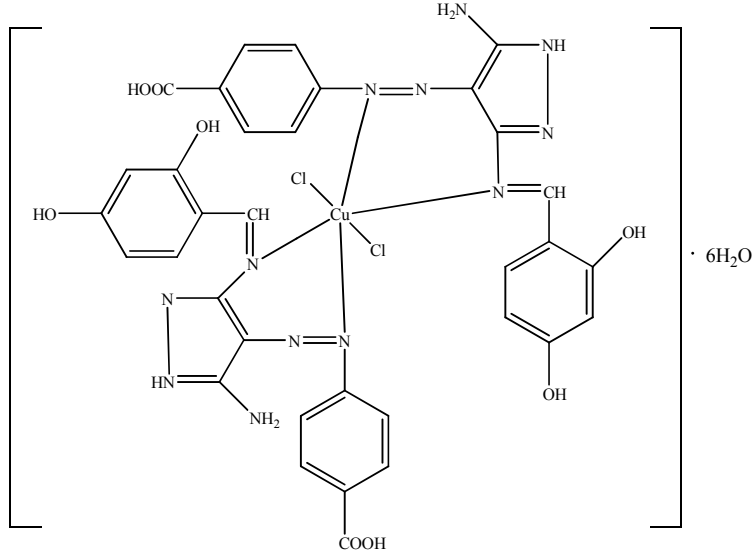


Şekil 4.23. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandına (L²) ait UV-VIS Spektrumu

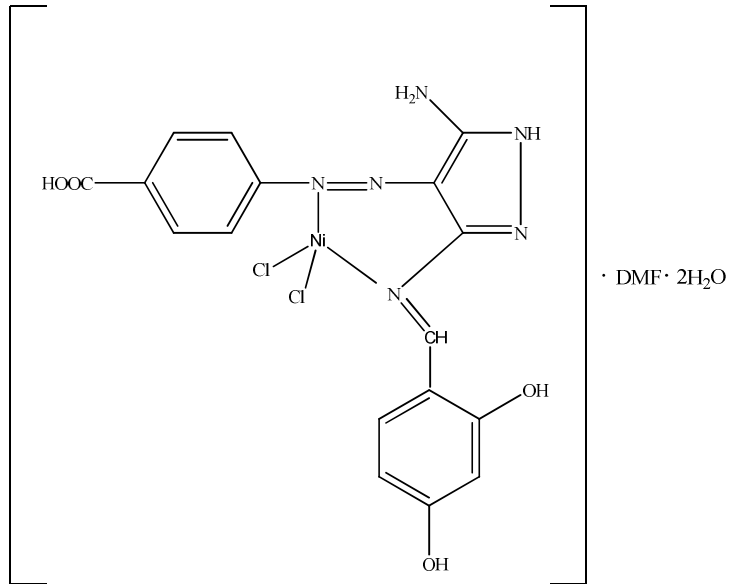


Şekil 4.24. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandına (L²) ait TGA-DTA Eğrisi

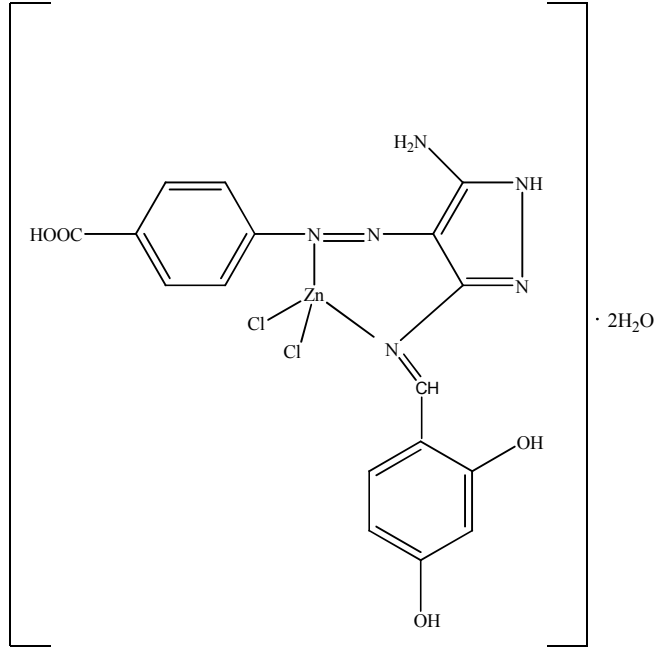
4.4. 4-[5-amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L²) Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu



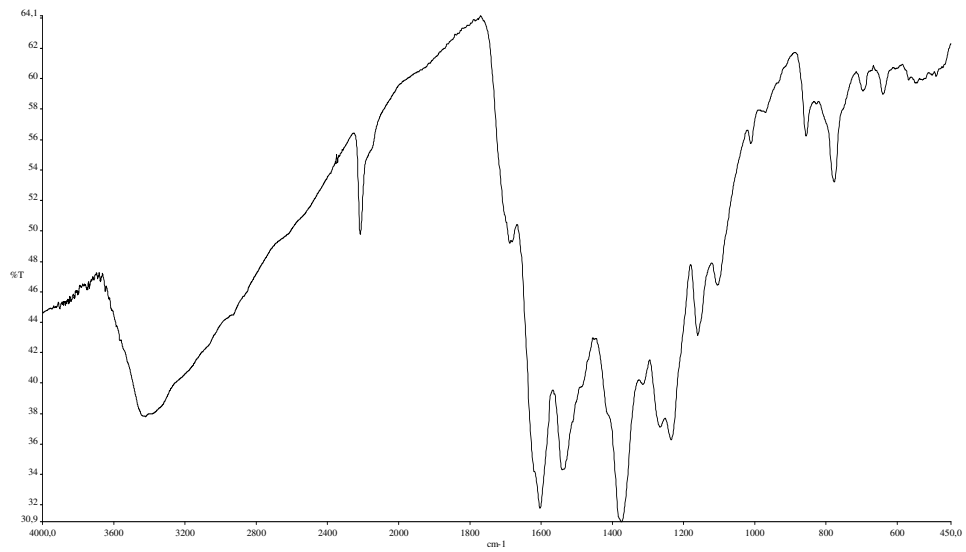
Şekil 4.25. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L²) Cu(II) Kompleksinin Yapısı



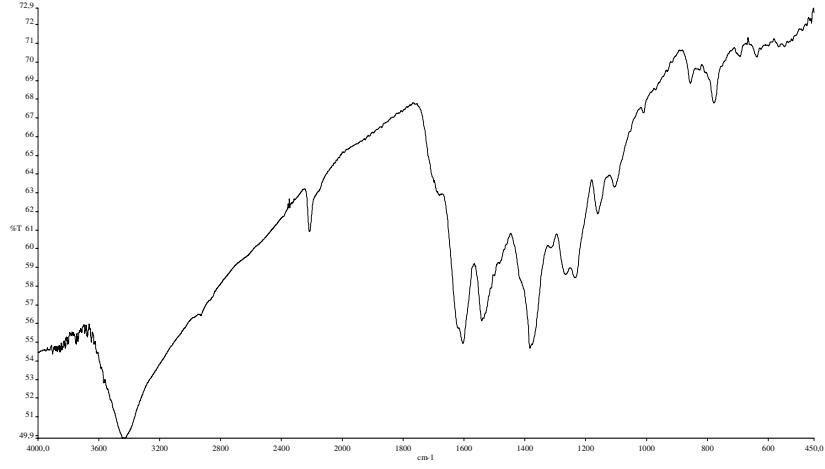
Şekil 4.26. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L²) Ni(II) Kompleksinin Yapısı



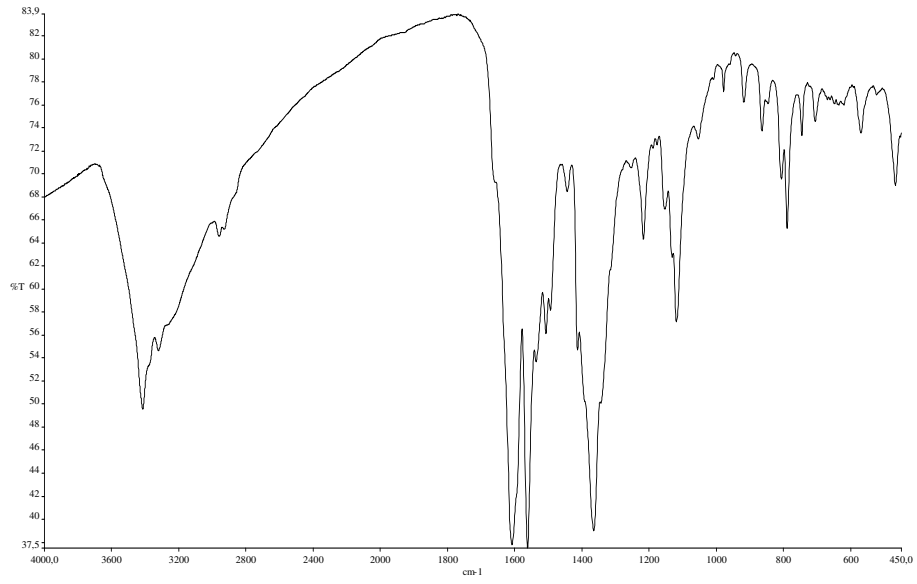
Şekil 4.27. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L²) Zn(II) Kompleksinin Yapısı



Şekil 4.28. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L²) Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu



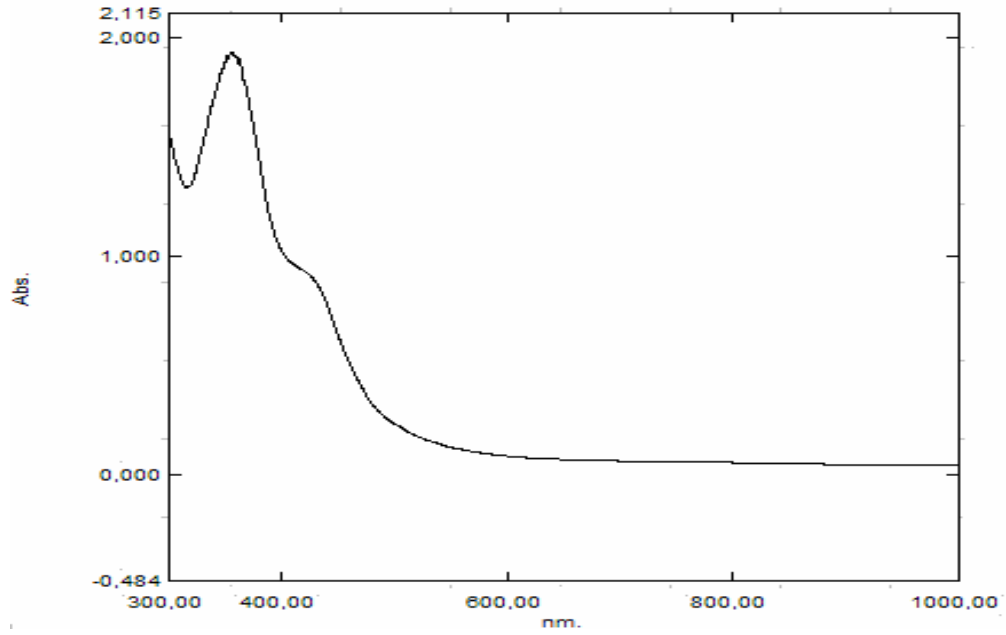
Şekil 4.29. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L²) Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu



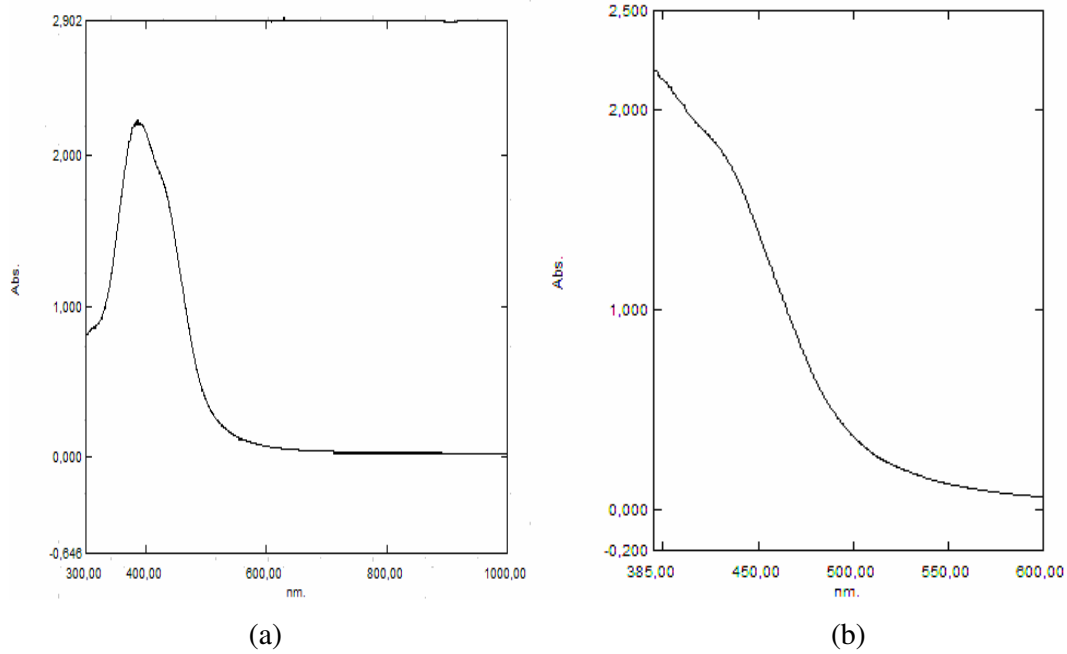
Şekil 4.30. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L²) Zn(II) Kompleksinin IR Spektrumu

Tablo 4.9. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) Komplekslerinin IR (cm^{-1}) Spektrum Sonuçları

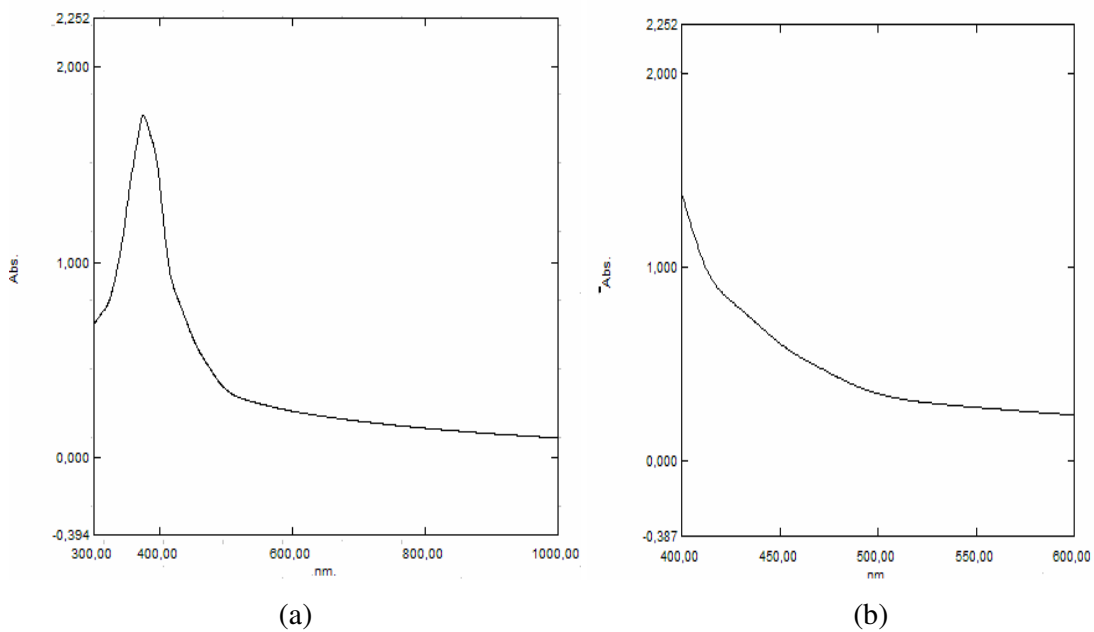
	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)
N=N	1538	1538	1560
C=N_(pirazol)	1605	1605	1594
C=N_(Schiff)	1622	1622	1608



Şekil 4.31. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Cu(II) Kompleksinin 300-1000 nm arası UV-VIS Spektrumu



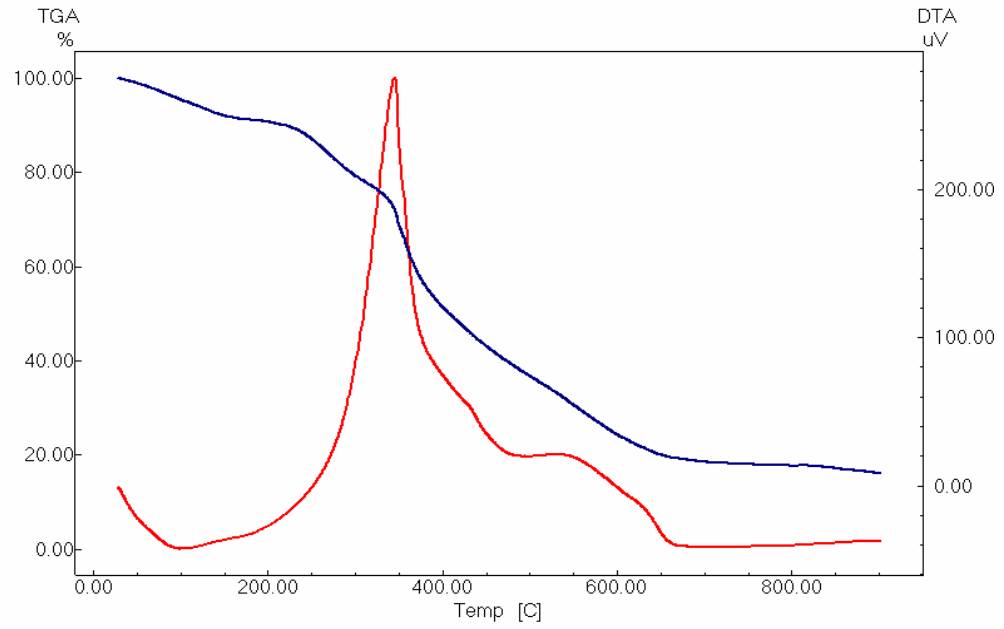
Şekil 4.32. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Ni(II) Kompleksinin (a) 300-1000 nm (b) 385-600 nm arası UV-VIS Spektrumu



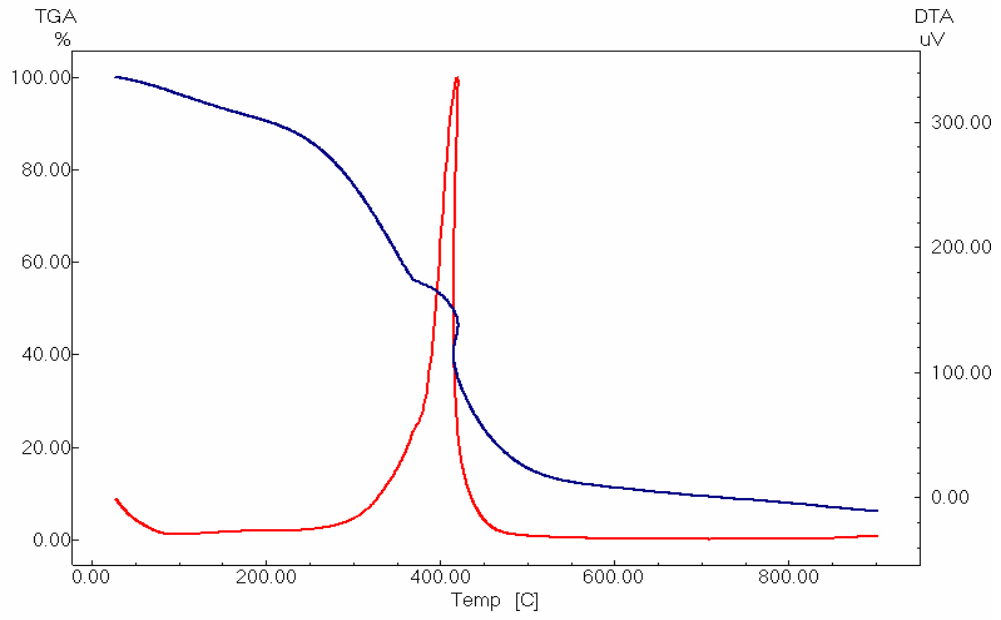
Şekil 4.33. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Zn(II) Kompleksinin (a) 300-1000 nm (b) 400-600 nm UV-VIS Spektrumu

Tablo 4.10. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) Komplekslerinin UV-VIS (nm) Spektrumu Sonuçları (DMF)

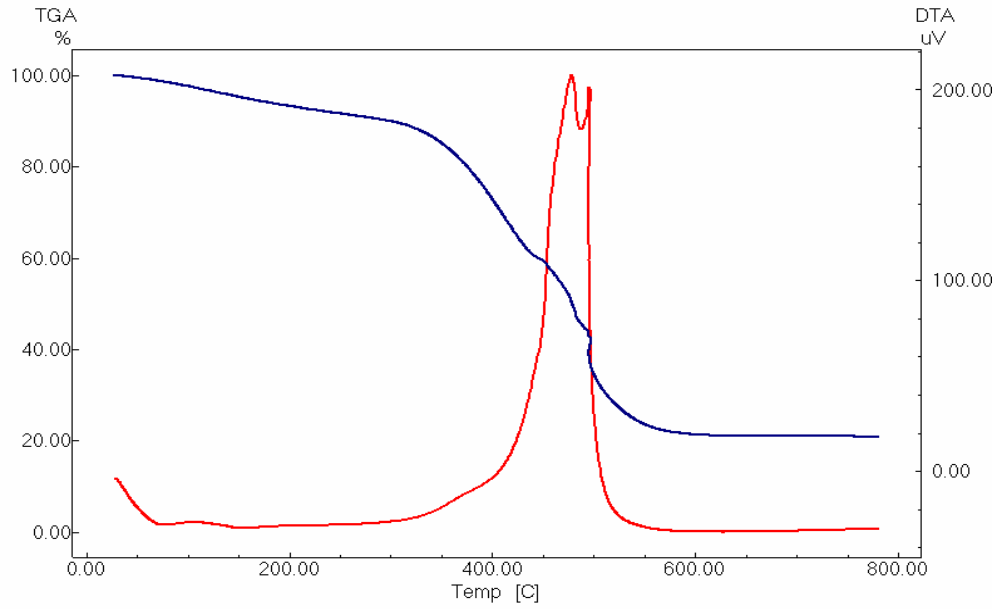
Bileşikler	Elektronik Geçişler
L^2	390 nm; $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$
$[Cu(L^2)_2(Cl)_2] \cdot 6H_2O$	355 nm; $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ 580 nm; $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$
$[Ni(L^2)(Cl)_2] \cdot DMF \cdot 2H_2O$	385 nm; $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ 430 nm; $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$
$[Zn(L^2)(Cl)_2] \cdot 2H_2O$	395 nm; $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ 400-600 nm; M-L Yük aktarım geçişleri



Şekil 4.34. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Cu(II) Kompleksinin TGA-DTA Eğrisi



Şekil 4.35. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L²) Ni(II) Kompleksinin TGA-DTA Eğrisi



Şekil 4.36. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L²) Zn(II) Kompleksinin TGA-DTA Eğrisi

Tablo 4.11. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Erime Noktaları

Bileşikler	Erime Noktaları (°C)
L^2	337.0 °C
$[Cu(L^2)_2(Cl)_2] \cdot 6H_2O$	Gözlenemedi
$[Ni(L^2)(Cl)_2] \cdot DMF \cdot 2H_2O$	310.0 °C de bozundu
$[Zn(L^2)(Cl)_2] \cdot 2H_2O$	340.0 °C de bozundu

Tablo 4.12. 4-[5-Amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit Ligandının (L^2) Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Manyetik Momentleri (B.M.)

Kompleksler	d Orbitalindeki Elektron Sayısı	Komplekslerin Geometrisi	d Orbitalindeki Eşlenmemiş Elektron Sayısı	DeneySEL μ (B.M.)
$[Cu(L^2)_2(Cl)_2] \cdot 6H_2O$	9	Bozulmuş Oktahedral	1	1.83
$[Ni(L^2)(Cl)_2] \cdot DMF \cdot 2H_2O$	8	Kare Düzlem	-	Diamanyetik
$[Zn(L^2)(Cl)_2] \cdot 2H_2O$	10	Tetrahedral	-	Diamanyetik

5. TARTIŞMA

Bu çalışmada 5-amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-4-(4-bromofenilazo)-1H-pirazol (L^1) ve 4-[5-amino-3-(2,4-dihidroksibenzilidenamino)-1H-4-pirazolilazo]benzoik asit (L^2) ligandları ile ligandların Cu(II), Ni(II), Zn(II) kompleksleri sentezlendi. Ligandların ve komplekslerin yapıları IR, Elementel Analiz, Manyetik Süsseptibilite, UV-VIS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik teknikleri kullanılarak belirlendi.

L^1 ve L^2 ligandlarının IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.2 ve 4.20'de, metal komplekslerinin IR spektrumları Şekil 4.10, 4.11, 4.12 ve Şekil 4.28, 4.29, 4.30'da verildi. Bu bileşiklerin IR spektrumlarında bulunan karakteristik pikler Tablo 4.1, 4.3 ve Tablo 4.7, 4.9'da gösterildi.

Ligand ve komplekslerin yapısındaki fonksiyonel grupların tesbiti için İnfrared spektroskopisinden yararlanılmıştır. Bu metod ile ligand ve kompleks moleküllerine ait karakteristik titreşim bantları tesbit edilmiştir. Elde edilen spektrum sonuçlarından faydalanılarak bu yapıların literatürle uygunluğu tartışılmıştır.

Sübstitüentli aril Schiff bazı bileşikleri için $1592-1640\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen $-\text{CH}=\text{N}-$ 'e ait gerilme titreşim pikleri karakteristiktir. $-\text{CH}=\text{N}-$ absorpsiyon pikinin yeri azometin ve elektron verici grubun birbirine olan uzaklığına bağlı olarak değişir. Bunun sebebi oluşabilecek hidrojen bağlarıdır (Aykanat Y.Ö., 2007).

L^1 ligandının IR spektrumu incelendiğinde 1633 cm^{-1} 'de ortaya çıkan yeni pik Schiff bazının oluşumuna önemli bir kanıt olan imine ($-\text{CH}=\text{N}-$) ait piktir (Raman v.d., 2007). $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen ve $-\text{OH}$ grubuna ait olan bandın genişliği, moleküldeki hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır (Roso v.d., 2006). $3226, 3304, 3407\text{ cm}^{-1}$ 'deki $-\text{NH}$ gerilme pikleri olup NH ve NH_2 grubuna aittir (Erdik, 2008). $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ aralığında N-H ve O-H soğurma bölgeleri üst üste çakışmıştır. Ligandın IR spektrumunda 1610 cm^{-1} 'deki pik pirazol halkasındaki $-\text{C}=\text{N}'$ e ait piktir. Diazo grubuna ait olan $\text{N}=\text{N}$ piki ise 1475 cm^{-1} 'de görülmektedir (Turan v.d., 2008). Ligandın komplekslerinde imin grubunun varlığını gösteren 1633 cm^{-1} 'deki pik kompleks bileşiklerinde düşük enerjili bölgeye kaymıştır. Bu kayma azometin grubunda ki ($-\text{CH}=\text{N}$) azot atomunun M-N bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Komplekslerde gözlenmesi gereken M-Cl titreşimi 400 cm^{-1} 'in altında olmasından dolayı gözlenememiştir. Diğer taraftan O-H ve N-H ait piklerin yayvanlaştığı ve diğer piklerde ise kaymalar

olduğu gözlenmiştir. 400-600 cm^{-1} 'de ortaya çıkan yeni pikler M-N bağlarına aittir (Youssef v.d., 2005). Ligandın Cu(II) kompleksinde liganda ait olan -CH=N- piki 1617 cm^{-1} 'de (Raman v.d., 2007), pirazol halkasına ait -C=N- piki 1576 cm^{-1} 'de ve diazo grubuna ait olan -N=N- piki ise 1490 cm^{-1} 'de gözlenmiştir, 589 cm^{-1} 'deki yeni pik ise M-N bağlarından kaynaklanan piktir. Ni(II) kompleksinde liganda ait olan -CH=N- piki 1617 cm^{-1} 'e, pirazol halkasına ait -C=N- piki 1585 cm^{-1} 'e ve diazo grubuna ait olan -N=N- piki ise 1479 cm^{-1} 'e kaymıştır, 581 cm^{-1} 'deki pik M-N bağlarından kaynaklanan yeni piktir. Ligandın Zn(II) kompleksinde ise Schiff bazına ait olan -CH=N- piki 1617 cm^{-1} 'de, pirazol halkasına ait -C=N- piki 1585 cm^{-1} 'de ve diazo grubuna ait olan -N=N- piki ise 1479 cm^{-1} 'de gözlenmiştir, 584 cm^{-1} 'deki pik M-N bağlarından kaynaklanan piktir.

L^2 ligandının IR spektrumu incelendiğinde 1629 cm^{-1} de ortaya çıkan yeni pik Schiff bazının oluşumuna önemli bir kanıt olan imine (-CH=N-) ait piktir (Raman v.d., 2007). 2500-3500 cm^{-1} aralığındaki geniş bant -OH grubuna (Erdik, 2008). 3458, 3221 cm^{-1} 'deki pikler -NH (NH ve NH₂) grubuna ait piklerdir (Erdik, 2008). 3200-3400 cm^{-1} aralığında N-H ve O-H soğurma bölgeleri üst üste çakışmıştır. Ligandın IR spektrumunda 1615 cm^{-1} 'deki pik pirazol halkasındaki -C=N e ait piktir (Raman, 2007). Diazo grubuna ait olan -N=N- piki ise 1509 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ligandın komplekslerinde imin grubunun varlığını gösteren 1633 cm^{-1} 'deki pik kompleks bileşiklerinde düşük enerjili bölgeye kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun (CH=N) azot atomunun M-N bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Komplekslerde gözlenmesi gereken M-Cl titreşimi 400 cm^{-1} 'in altında olmasından dolayı gözlenememiştir. Diğer taraftan ligandın komplekslerine baktığımızda O-H ve N-H' a ait piklerin yayvanlaştığı ve diğer piklerde de kaymalar olduğu görülmektedir. Ligandın Cu(II) kompleksinde Schiff bazına ait olan -CH=N- piki 1622 cm^{-1} 'de (Raman, 2008), pirazol halkasına ait -C=N- piki 1605 cm^{-1} 'de ve diazo grubuna ait olan -N=N- piki ise 1538 cm^{-1} de gözlenmiştir. 548 cm^{-1} 'de M-N bağlarından kaynaklanan yeni bir pik mevcuttur. Ni(II) kompleksinde ise liganda ait olan -CH=N- piki 1622 cm^{-1} 'de (Raman, 2008), pirazol halkasına ait -C=N- piki 1605 cm^{-1} 'de ve diazo grubuna ait olan -N=N- piki ise 1538 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 538 cm^{-1} 'deki pik ise M-N bağlarından kaynaklanan piktir. Ligandın Zn(II) kompleksinde ise liganda ait olan -CH=N- piki 1608 cm^{-1} 'de (Raman, 2007), pirazol halkasına ait -C=N- piki 1594 cm^{-1} 'de ve diazo grubuna ait olan -N=N- piki ise 1560 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 521 cm^{-1} 'deki pik ise M-N bağlarından kaynaklanan yeni bir piktir.

L^1 ve L^2 Ligandlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (Şekil 4.3 ve 4.21'de) DMSO-d_6 'da alındı. $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kaymaları ise Tablo 4.2 ve 4.8'de verildi. L^1 'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde Schiff bazı azometin grubuna ait olan $-\text{CH}=\text{N}-$ pikinin 9.23 ppm'de (Raman, 2008), NH_2 'ye ait olan pikin 7.51 ppm'de ve NH 'a ait olan pikin ise 10.40 ppm 'de (Youssef v.d., 2005) çıktığı görülmektedir. Aromatik protonlar 6.15-6.43 ve 7.41-7.78 ppm aralıklarında pik vermiştir. İmine bağlı aromatik halkada ki p-OH protonları 11.99, o-OH protonları 13.79 ppm'de çıkmıştır (Sönmez v.d., 2003). Ayrıca spektrumda DMSO ve DMF çözücülerinden kaynaklanan 2.51, 3.40 ve 2.73, 2.88 ppm'deki pikler mevcuttur. L^2 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise Schiff bazı azometin grubuna ait olan $-\text{CH}=\text{N}-$ tekli pikinin 8.78 ppm'de (Abu Sarrah v.d., 2010), NH_2 'ye ait olan pikin 6.05 ppm'de ve (Youssef v.d., 2005; Turan v.d., 2008), NH 'a ait olan pikin ise 6.92 ppm'de çıktığı görülmektedir. Aromatik protonlar 6.32-7.52 ve 7.79-8.04 ppm aralıklarında pik vermiştir. İmine bağlı aromatik halkada ki p-OH protonları 10.25 ppm, o-OH protonları 11.43 ppm'de ve asidik OH protonları 13.58 ppm'de çıkmıştır (Sönmez v.d., 2003). Ayrıca spektrumda DMSO ve DMF çözücülerinden kaynaklanan 2.51, 3.17-3.71 ve 2.73, 2.88 ppm'deki pikler de mevcuttur.

L^1 ve L^2 Ligandlarının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 4.4 ve 4.22'de verildi. Yapıda bulunan tüm süstitüentler aromatik karbonların kimyasal kayma değerlerindeki etkilemektedir. L^1 ligandında imin grubu karbonu 157.24 ppm'de (Rosu v.d.,2010), OH gruplarının bağlı olduğu karbon atomları (o-OH) 165.21 ve (p-OH) 162.81 ppm de gözlemlenmiştir (Aykanat, 2007). İmine bağlı halkadaki diğer aromatik karbonlar 137.36, 120.03, 113.08, 108.89 ppm'de çıkmıştır. L^2 ligandında imin grubu karbonu 161,13 ppm de (Rosu v.d., 2010), karboksil grubu karbon atomu 167.72 ppm de, OH gruplarının bağlı olduğu karbon atomları (o-OH) 162,52 ve (p-OH) 162,24 ppm de (Sönmez v.d., 2003) gözlemlenmiştir. İmine bağlı diğer aromatik karbon atomları 144.81, 116.10, 110.73 ve 108.67 ppm'de çıkmıştır.

$[\text{Cu}(L^1)(\text{Cl})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA-DTA diyagramı (Şekil 4.16) incelendiğinde 65.0-180.0 °C arasında gözlemlenen % 3.80'lik ağırlık azalması kompleksin yapısında bulunan 1 mol kristal suyuna karşılık gelmektedir. Bu değer teorik olarak hesaplanan % 3.25 değeriyle uyumludur. Kompleks yaklaşık 720.0 °C'de kararlı hale gelmiştir.

$[\text{Ni}(L^1)_2(\text{Cl})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA-DTA diyagramı Şekil 4.17'de verilmiş olup kompleksin 55.0 °C'ye kadar kararlı olduğu tesbit edilmiştir. Bu sıcaklıkta bozunmaya başlayan Ni(II) kompleksinin 55.0-210.0 °C aralığında % 8.57'lik bir ağırlık

kaybı gözlemlenmiştir. Bu ağırlık kaybı 5 mol kristal suyuna karşılık gelmektedir. Teorik olarak hesaplanan % 8.57 değeriyle uyumludur. Kompleks yaklaşık 675.0°C de kararlı hale gelmiştir.

$[Zn(L^1)_2(Cl)_2] \cdot 4H_2O$ kompleksinin TGTA-DTA diyagramı Şekil 4.18'de verilmiştir. Kompleks 45.0 °C'ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklıkta bozunmaya başlayan Zn(II) kompleksinin 45.0-205.0 °C aralığında % 7.61'lik bir ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. Bu ağırlık kaybı 4 mol kristal suyuna karşılık gelmektedir. Teorik olarak hesaplanan % 7.17 değeriyle uyumludur. Kompleks yaklaşık 725.0 °C'de kararlı hale gelmiştir.

L^1 ligandıyla oluşturulan komplekslerin termal kararlılık sıralaması incelendiğinde; $L^1-Cu > L^1-Ni > L^1-Zn$ şeklinde olduğu belirlenmiştir.

$[Cu(L^2)_2(Cl)_2] \cdot 6H_2O$ kompleksinin TGA-DTA diyagramı Şekil 4.34'de verilmiştir. Kompleks 40.0 °C'ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklıkta bozunmaya başlayan Cu(II) kompleksinin 40.0-178.0 °C aralığında % 11.42'lik bir ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. Bu ağırlık kaybı 6 mol kristal suyuna karşılık gelmektedir. Teorik olarak hesaplanan % 11.10 değeriyle uyumludur. Kompleks yaklaşık 620.0 °C de kararlı hale gelmiştir.

$[Ni(L^2)(Cl)_2] \cdot DMF \cdot 2H_2O$ kompleksinin TGA-DTA diyagramı incelendiğinde ise 45.0 °C ye kadar kararlı olduğu görülmüştür. Bu sıcaklıkta bozunmaya başlayan Ni(II) kompleksinin 45.0-170.0 °C aralığında % 5.7'lik bir ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. Bu ağırlık kaybı 2 mol kristal suyuna karşılık gelmektedir. Teorik olarak hesaplanan % 5.97 değeriyle uyumludur. Kompleks yaklaşık 780.0 °C de kararlı hale gelmiştir.

$[Zn(L^2)(Cl)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksinin TGA-DTA diyagramı kompleksin 45.0 °C'ye kadar kararlı olduğunu göstermiştir. Bu sıcaklıkta bozunmaya başlayan Zn(II) kompleksinin 45.0-170.0 °C aralığında % 6.06'lık bir ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. Bu ağırlık kaybı 2 mol kristal suyuna karşılık gelmektedir. Teorik olarak hesaplanan % 6.70 değeriyle uyumludur. Kompleks yaklaşık 580.0 °C de kararlı hale gelmiştir.

L^2 ligandıyla oluşturulan komplekslerinin termal kararlılıkları incelendiğinde; L^2-Zn ve L^2-Ni komplekslerinin kararlılıklarının birbirine eşit ve L^2-Cu kompleksinden daha kararlı oldukları tesbit edilmiştir.

Elementel analiz ve manyetik süsseptibilite beraber değerlendirildiğinde; L^1 ligandının Cu(II) kompleksinin kare düzlem, Ni(II) kompleksinin oktahedral, Zn(II) kompleksinin ise oktahedral yapılarına sahip olduğu belirlenmiştir. Buna göre Cu(II) komplekslerinde metal/ligand oranı 1:1, Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinde metal/ligand oranı 1:2 ve 2 mol Cl iyonunun ligand olarak bağlandığı tesbit edilmiştir.

L^2 ligandında ise Cu(II) kompleksinin bozulmuş oktahedral, Ni(II) kompleksinin karedüzlem, Zn(II) kompleksinin tetrahedral yapılarına sahip olduğu belirlenmiştir. Buna göre Cu(II) kompleksinde metal/ligand oranı 1:2, Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinde metal/ligand oranı 1:1 ve 2 mol Cl iyonunun ligand olarak bağlandığı tesbit edilmiştir.

Ligandlar ve komplekslerinin UV-VIS spektrumları L^1 için Şekil 4.5, Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15’de, L^2 için Şekil 4.23, Şekil 4.31, Şekil 4.32, Şekil 4.33’de verilmiştir.

L^1 ligandına ait spektrumda 329,383 nm deki pikler içiçe geçerek tek bir pik olarak görülmektedir. Bu pik $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri olup yapıdaki pirazol, azo ve imin gruplarına aittir.

L^1 -Cu(II) kompleksinin ölçülen manyetik momenti 1.70 B.M. olup kare düzlem yapıyı işaret etmektedir. UV-VIS spektrumunda 540 nm de gözlenen ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ geçişine ait pik ile manyetik momenti birbirini desteklemekte olup yapının kare düzlem olduğunu göstermektedir (Youssef v. d., 2005; Vanco vd., 2008; Aazam vd., 2010). Ligandın UV-VIS Spektrumunda gözlenen ve kompleksin spektrumundada bulunan $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri 363 nm’ye kaymıştır.

L^1 -Ni(II) kompleksinin ölçülen manyetik momenti 3.01 B.M. olup oktahedral yapıyı işaret etmektedir. UV-VIS spektrumunda 525-563 nm’de gözlenen ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F) geçişine ait (Lever, 1984; Sönmez,2003) ve 887-915 nm’de ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P) geçişine ait (Fostiak vd., 2002) pikler manyetik moment sonucuyla birbirini desteklemekte olup yapının oktahedral olduğunu işaret etmektedir. Ligandın UV-VIS Spektrumunda gözlenen ve kompleksin spektrumundada bulunan $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri 380 nm’ye kaymıştır.

L^1 -Zn(II) kompleksi diamanyetik olup d-d geçişleri gözlenmemiştir. 405 nm deki pik metal-ligand bağlarına aittir ve yapının oktahedral olduğu düşünülmektedir (Karaoğlu vd., 2009). Ligandın UV-VIS Spektrumunda gözlenen ve kompleksin spektrumundada bulunan $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri 386 nm’ye kaymıştır.

L^2 ligandına ait UV-VIS spektrumunda ise 390 nm’deki pik $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri olup yapıdaki pirazol, azo ve imin gruplarına aittir.

L^2 -Cu(II) kompleksinin ölçülen manyetik momenti 1.83 B.M. olup 1.80-2.18 B.M. değerine uygundur ve yüksek spinli oktahedral yapıyı işaret etmektedir (Raja, 2009). Kompleksin UV-VIS spektrumunda 580 nm de gözlenen ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ geçişine ait pik ise bozunmuş oktahedral yapıyı desteklemektedir (Ali vd., 2001; Youssef, 2005). Ligandın

UV-VIS Spektrumunda gözlenen ve kompleksin spektrumundada bulunan $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri 355 nm'ye kaymıştır.

L^2 -Ni(II) kompleksi diamanyetik olup 430 nm deki pik $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ geçişine aittir ve kare düzlem yapıyı önermektedir (Kasumov, 2001; Leovac, 2007). Ligandın UV-VIS Spektrumunda gözlenen ve kompleksin spektrumundada bulunan $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri 385 nm'ye kaymıştır.

L^2 -Zn(II) kompleksi diamanyetik olup 395 nm deki pik ligand-metal bağına aittir ve tetrahedral yapıyı önermektedir (Nair, 2010; Youssef, 2005; Wu vd., 1999).

Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin renklerinin ligandlardan farklı olması, bağlanmanın olduğunu gösteren ilk kanıttır. Bunun yanında IR spektrumunda metallere özgü yeni M-N pikinin oluşması ve $-CH=N-$, $-N=N-$ piklerindeki kaymalar komplekslerin oluştuğunu göstermektedir. Komplekslerde gözlenmesi gereken M-Cl titreşiminin 400 nm'nin altında olmasından dolayı gözlenememiştir.

Sentezlenen bileşikler sahip oldukları özellikler bakımından birçok alanda kullanılabilir bileşiklerdir. Diazo grubu içermeleri ve suda hatta birkaçının polaritesi yüksek çözücülerde dahi çözünmemeleri nedeniyle pigment boyar madde özelliği gösterebilecek moleküllerdir. Ama bu çalışmada boyar madde özellikleri incelenmemiştir.

Schiff bazlarının biyoorganik kimyada önemli yer tutuyor olması sentezlenen bileşikler için bir uygulama alanı olarak düşünülebilir. Schiff bazı metal kompleksleri birçok biyolojik reaksiyonda yer alan bileşiklerdir. Sentezlenen bileşiklerin biyolojik aktiviteside araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Aazam, E.S., Husseiny, A.F., Al-Amri, H.M.,** 2010. Synthesis and photoluminescent properties of a Schiff-base ligand and its mononuclear Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pd(II) metal complexes, *Arabian Journal of Chemistry*. (in pres)
- Abu-Surrah, S., Abu Safieh, K., Ahmad, I. M., et all.** 2010. New palladium (II) complexes bearing pyrazole-based Schiff base ligands: Synthesis, characterization and cytotoxicity, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **45**, 471-475.
- Açılı, A., Z.,** 2006. Saç boyası örneklerindeki aromatik aminlerin iyon çifti ekstraksiyonu ve GC-FID / GC-MS metoduyla belirlenmesi, *Bilim Uzmanlığı Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- Aktepe, N.,** 2006. Bazı N-Fenil pirazol türevlerinin protonlanmasının kuantum kimyasal incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
- Ali, M., Miraza, A. H., Hossain, A. M. S., Nazimuddin,** 2001. Synthesis, characterization antifungal properties and X-ray crystal structures of five and six coordinate Cu(II) complexes of the 6-methyl-2-formylpyridine 4N-Dimethylthiosemicarbazone, *Polyhedron*, **20**, 1045-1052.
- Aslantas, M., Kendi, E., Demir, N., Sabik, A. E., Tumer, M., Kertmen, M.,** 2009. Synthesis, spectroscopic, structural characterization, electrochemical and antimicrobial activity studies of the Schiff base ligand and its transition metal complexes, *Spectrochimica Acta Part A*, **74**, 617-624.
- Aykanat, Y. Ö.,** 2007. Piridin türevli Schiff bazlarından bakır komplekslerinin sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Ün., Eskişehir.

- Balkan, S., Tezcab, Aydoğan, C.,** 1986. H-kelatları kütle spektrometresi ile Schiff bazlarında inceleme, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, İstanbul, **3**,68-89.
- Beyer, H.,**1980. Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, Stuttgart.
- Bello, K. A.,** 1995. Long wavelength absorbing azo dyes derived from 2-amino-4- chloro-5-formylthiazole as diazo component, Dyes and Pigments, **27(1)**, 45-54.
- Blower, P. J.,** 1998. Small coordination complexes as radiopharmaceuticals for cancer targeting Transition Met. Chem. **23**, 109–112.
- Cameron, P. A, Gibson, V.C., Redshaw, C., Segal, J. A., et all,** 1999. Pendant arm Schiff base complexes of aluminium as ethylene polymerisation catalysts, Chem. Comm., **18**, 1883-1884
- Cameron, P.A. Gibson, V.C., Irvine, D. J.,** 2000. Nickel-catalyzed generation of Schiff base aluminum enolate initiators for controlled methacrylate polymerization, Angew. Chem. Int. Ed. **39**,2141.
- Çelebier, M.,** 2004. Schiff bazlarının organokalay (IV) komplekslerinin sentezi ve spektroskopik olarak incelenmeleri, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Ün., Fen Bilimleri Fakültesi, Ankara.
- Demirelli, H.,** 2001. Glisin ve salisilaldehitten oluşan Schiff bazının oluşum ve protonasyon dengelerinin spektrofotometrik ve potansiyometrik metotla incelenmesi, G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi, **21(2)**, 103-111.
- Erdik, E.,** 2008. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Ertan, N.,** 2000. Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra, Dyes and Pigments, **44**, 41-48.

- Esen, A., A.**, 2006. Bazı Schiff bazlarının antimikrobiyel aktivitelerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Fostiak, L. M., Garcia, I., Sweeringen, J. K., Bermejo, E., Castineiras, A., West, D. X.**, 2002. Structure and spectral characterization of transition metal complexes of 2-pyridineformamide N(4)-dimethylthiosemicarbazone, *Polyhedron*, **22**, 83-92.
- Gündüz, T.**, 1998. Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Hadjoudis, E., Moustakali, M. I., and Xexakis, J.**, 1979. Effect of crystal and molecular structure on the thermochromism and photochromism of some salicylidene-2-aminopyridines', *Srael J. of Chem.*, **21**, 202-207.
- Havyalı, Z.**, 2005. Bazı yeni imin bileşiklerinin sentezi ve spektroskopik yöntemlerle yapılarının aydınlatılması" B.A.Ü. Fen Bil. Dergisi **7(2)**, 14-17.
- Hehre, W.J., Random, L., Schleyer, P.R., Pople, J.A.**, 1986. *Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York.
- Hendawy, A. M. Alkubaisi, A.H.**, 1993. Ruthenium(II) complexes of O,N-donor Schiff base ligands and Their use as catalytic organic oxidants, *Polyhedron*, **12**, 2343-2350
- Ho, Y.W. and Wang, I. J.**, 1995. Heterocyclic monoazo dyes derived from 3-cyano-2(1H)-pyridinethiones. Part 1: 3-(aryl or hetaryl)azo-thieno[2,3-b] pyridine derivatives, *Dyes and Pigments*, **29(2)**, 117-129.
- İkizler, A., İkizler, A., Yüksek, H., Serdar, M.**, 1997. Syn. And antitumor activities of some 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, *Acta Pol Pharm.*, **54**, 363-70.

- Karaoğlu, K., Baran, T., Serbest, K., Er, M., Değirmencioglu, İ.**, 2009. Two novel macroacyclic Schiff bases containing bis-N₂O₂ donor set and their binuclear complexes: synthesis, spectroscopic and magnetic properties, *Journal of Molecular Structure*, **922**, 39-45.
- Kasunov, T.**, 2002. Synthesis, spectroscopic and redox properties of nickel(II) salicylaldimine complexes containing sterically hindered phenols, *Transition Metal Chemistry*, **27**, 228-233.
- Laha, S., Luthy, R. G.**, 1990. Oxidation of aniline and other primary aromatic amines by manganese dioxide, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 363-373.
- Leovac, M., Jovanovic, L., Jevtovic, V., Pelosi, G., Bisceglie, F.**, 2007. Transition metal complexes with thiosemicarbazide-based ligand-Part LV: Synthesis and X-ray structural study of novel Ni(II) complexes with pyridoxal semicarbazone and pyridoxal thiosemicarbazone, *Polyhedron*, **26**, 13.
- Lever, A. B. P.**, 1984. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam. 2 nd.
- Maurya, R. C., Singh, H., Pandey, A.**, 2002. Oxovanadium(IV) complexes of bioinorganic and industrial relevance: synthesis and characterization of some oxovanadium(IV) complexes involving Schiff bases derived from biologically active 4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one and certain aromatic amines, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **32**, 231-246.
- McMurry, J.**, 1992. *Organic Chemistry*, Chap 26, 3rd Edition, Brooks, Cole, New York.
- Miessler, G. L. and Terr, D. A.**, 2002. *İnorganik Kimya*, Palme Yayıncılık, Adana.
- Munoz, M. A., Mckee, M. L., Keizer, T. S., Yearwood, B. C., Atwood, D. A.**, 2002. Six-coordinate aluminium cations: characterization, catalysis, and theory *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **3**, 410-414.

- Naik, D. N. and Desai, K. R.,** 1990. Heterocyclic monoazo dyes derived from 4-oxoquinazoline, *Dyes and Pigments*, **14**,1-7.
- Nair, M. S. Arish, D., Joseyphus, R. S.,** 2010. Synthesis, characterization, antifungal, antibacterial and DNA cleavage studies of some heterocyclic Schiff base metal complexes, *Journal of Saudi Chemical Society*, (in press).
- Oskay, E.,** 1990. *Organik Kimya, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, A-42*, 243.
- Patai, S.,** 1970. *Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond.*, Wiley Newyork, 238-247.
- Raja, K. K. Easwaramoorthy, D., Rani, S. Kutti., Rajesh, J., et all,** 2009. Synthesis, spectral, electrochemical and catalytic properties of Cu(II), Ni(II) and Co(II) complexes containing N, O donors, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, **303**, 52-59.
- Raman, N., Muthuraj, V., Ravichandran, S. and Kulandaisamy, A.,** 2003. Synthesis, characterisation and electrochemical behaviour of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes derived from acetylacetone and p-anisidine and their antimicrobial activity. *Proc. Indian Acad. Sci (Chem. Sci.)*, **115(3)**, 161-167
- Raman, N., Sakthivel, A., and Rajasekaran K.,** 2007. Synthesis and spectral characterization of antifungal sensitive Schiff base transition metal complexes, *Mycobiology*, **35(3)**, 150-153.
- Raman, N., Thalamuthu, S., Raja, D. J., et all.,** 2008. Dna cleavage and antimicrobial activity studies on transition metal(II) complexes of 4-aminoantipyryne derivative, *J. Chil. Chem. Soc.*, **53**, N° 1

- Reichert, D. E., Lewis, J. S., Anderson, C. J.,** 1999. Metal complexes as diagnostic tools. *Coordination Chem. Rev.***184**, 3-66.
- Rosu, T., Pasculescu S., Lazar, V., Chifiriuc C. and Cernat R.,** 2006. Copper(II) complexes with ligands derived from 4-amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-one: Synthesis and Biological Activity, **11**, 904-914.
- Rosu, T., Negoiu M., Pasculescu, S., et all.,** 2010. Metal-based biologically active agents: Synthesis, characterization, antibacterial and antileukemia activity evaluation of Cu(II), V(IV) and Ni(II) complexes with antipyrine-derived compounds, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **45**, 774–781
- Sabnis, R. W. and Rangnekar, D. W.,** 1990. Synthesis of 2-azo-3-cyano-5-carbethoxy thiophene derivatives and their application on polyester fibres, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **47(1)**, 39-46.
- Salman, S. R., Forront, R. D. and Lindon, J. C.,** 1991. Studies of tautomerism in 2-hydroxynaphthaldehyde Schiff-bases by multinuclear magnetic-resonance, *Spektrosc. Lett.*, **24(9)**, 1071-1078.
- Sarıkahya, Y., Güler, Ç., Sarıkahya, F.,** 1987. Genel Kimya II, Büyük Basımevi, İzmir.
- Saurina, J., Hernández-Cassou, S.,** 1999. Flow-injection and stopped-flowm completely continuous flow spectrophotometric determinations of aniline and cyclohexylamine, *Analytica Chimica Acta*, **396**, 151–159.
- Schwander, H. R.,** 1982. Heterocyclic azo coupling components, *Dyes and Pigments*, **3(2,3)**, 133-160.
- Shi, L. Ge, H. M., Tan, S. H., Li, H. Q., et all,** 2007. Synthesis and antimicrobial activities of Schiff bases derived from 5-chloro salicylaldehyde, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **42**, 558-564.

- Singh, B. K., Mishra, P., Garg, B. S.,** 2007. Nickel(II) complexes of biologically active glutathione: spectroscopic, kinetics of thermal decomposition and XRPD studies, *Spectrochimica Acta Part A*, **67**, 719-729.
- Sönmez, M.,** 2003. Synthesis and spectroscopic studies of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) Schiff base complexes from 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-one with 2-hydroxynaphthaldehyde, *Polish J. Chem.*, **77**, 397-402.
- Sonmez, M.,** 2004. Template synthesis of Fe(III) and Cr(III) acyclic complexes derived from diacetyl or benzil and 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-one, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **34**, 733-741.
- Sonmez, M. Sekerci, M.,** 2004. The Template synthesis, characterization, and thermal investigation of new heterocyclic binucleating Schiff base complexes, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **34**, 1551-1561.
- Şener, N.,** 2008. Yeni heterosiklik azo boyarmaddelerin sentezi ve absorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale.
- Toribio, F., Moyano, E., Puignou, L., Galceran, M.T.,** 2000. Comparison of different commercial solid-phase extraction cartridges used to extract heterocyclic amines from a lyophilised meat extract, *J. Chromatogr. A*, **880**, 101–112.
- Tunalı, N. K. ve Özkar, S.,** 1999. *Anorganik Kimya*, Gazi Kitapevi Yayınları, Ankara.
- Turan, N., Çolak, N., Şekerci, M.,** 2008. Synthesis and characterization of Cu(II), Ni(II) and Cd(II) complexes with 3,5-diamino-4-(4-bromo-phenylazo)-1H-pyrazole, *International Journal of Natural and Engineering Sciences*, **2(3)**, 27-32.
- Tüzün. C.,** 1996. *Organik Reaksiyonlar*, A.Ü. Fen Fakültesi Organik Kimya Araştırma Enstitüsü Yayınları, Ankara.

- Uçan, H. İ.**, 2000. The synthesis of fourdentate Schiff bases and their complexes with Cu(II) and Ni(II), Samsun Üniversitesi Fen-Edeb. Fak. Fen Dergisi, **17**, 23-28.
- Vanco, J. S. O., Racanska, E., Muselik, J., Valentova, J.**, 2004. Antiradical activity of different copper(II) Schiff base complexes and their effect on alloxan-induced diabetes, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, **18**, 155-161
- Youssef, N. and Hegab. K. H.**, 2005. Synthesis and characterization of some transition complexes of thiosemicarbazones derived from 2-acetylpyrrole and 2-acetylfuran, Synthesis and Reactivity In Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry, **35**, 391-399.
- Wade, L. G.**, 1999. Organik Chemistry, . 818-819.
- Wu, H. P., Janiak, C., Rheinwald, G., Lang, H.**, 1999. 5,5'-Dicyano-2,2'-bipyridine silver complexes, Discrete units or coordination Polymers through a chelating and/or bridging metal-ligand interaction. J. Chem. Soc. Dalton Trans, 183-190.
- Yazıcı, A., Karabağ, E. T.**, 1998. Amino asitlerden türeyen Schiff bazlarının metal komplekslerinin araştırılması, Bitirme Projesi, İ.Ü. Müh. Fak., İstanbul.
- Zencir, S.**, 2005. Diazolu ve Schiff bazlı kaliks[4]aren bileşikleri ve metal kompleksleri, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale.
- Zengin, B.**, 2008. Bazı aktif karbonil bileşiklerinin pirazol-3-karboksilik asit türevleri ile kenetleme reaksiyonlarının araştırılması ve yapılarının aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Elazığ'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 1999 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandım ve 2003 yılında mezun oldum. 2004 yılında aynı üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsüne bağlı Fen Ve Matematik Alanlar Eğitimi'nde Tezsiz Yüksek Lisansa başladım. 2005 yılında Tezsiz Yüksek Lisansımı tamamladım. 2009 yılında Fırat üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı Anorganik Kimya programında yüksek lisansa başladım ve devam etmekteyim.