

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ülker ARSLAN KURU

SCHİFF BAZI VE METAL KOMPLEKSLERİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2018

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

SCHIFF BAZI VE METAL KOMPLEKSLERİ

Ülker ARSLAN KURU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 25/12/2018 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

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

.....
Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
ÜYE

.....
Doç. Dr. Mustafa Kemal SANGÜN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

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

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SCHİFF BAZI VE METAL KOMPLEKSLERİ

Ülker ARSLAN KURU

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Selahattin SERİN
Yıl : 2018, Sayfa 51
Jüri : Prof. Dr. Selahattin SERİN
: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Doç. Dr. Mustafa Kemal SANGÜN

Bu çalışmada 4-amino-2-hidroksi benzoik asit ve salisilaldehitin tepkimesi sonucunda (E)-2-hidroksi-4-((2-hidroksi benzilidin) amino) benzoik asit sentezlenmiş ve bu schiff bazının Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-Vis, TGA, Elementel Analiz, ICP, Manyetik Duyarlılık, ¹³C-¹H-NMR ve X-Ray gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Teorik ve deneysel veriler birbiri ile uyum içerisindedir.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, Geçiş metal kompleksleri.

ABSTRACT

MSc THESIS

SCHIFF BASE AND METAL COMPLEXES

Ülker ARSLAN KURU

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Selahattin SERİN
Year: 2018, Pages: 51
Jüri : Prof. Dr. Selahattin SERİN
: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Assoc. Prof. Dr. Mustafa Kemal SANGÜN

In this study, (E) -2-hydroxy-4 - ((2-hydroxybenzylidene) amino) benzoic acid was synthesized from the reaction of 4-amino-2-hydroxybenzoic acid and salicylaldehyde and Co (II), Cu (II), of this schiff base. Ni (II) and Zn (II) metal complexes were synthesized. The structures of the synthesized compounds are illuminated by spectroscopic methods such as FT-IR, UV-Vis, TGA, Elemental Analysis, ICP, Magnetic Susceptibility, ¹³C-¹H-NMR and X-Ray. Theoretical and experimental data are in harmony with each other.

Keyword: Schiff bases,transmission metal complexes

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Koordinasyon kimyasında sık karşılaşılan ligandlardan biri Schiff bazlarıdır. Bu ligandlar özellikle aldehit ve ketonların bir prime aminle verdiği kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşurlar. Kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan karbon-azot çift bağına (C=N) azometin veya imin adı verilir. Dört dişli schiff bazı ligandlarının geçiş metal kompleksleri metal-enzim, kataliz ve materyal kimyasında büyük ölçüde önem taşımaktadır

Bu çalışmada 4-amino-2-hidroksi benzoik asit ve salisilaldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucunda (E)-2-hidroksi-4-((2-hidroksibenzilidin) amino) benzoik asit ve bu schiff bazının Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Yapıların M:L oranı 1:1'dir. Sentezlenmiş olan bütün bileşikler katı halde bulunmakta olup organik çözücülerde çözünmektedir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-Vis, TGA, Elementel Analiz, ICP, Manyetik Duyarlılık, ^{13}C - ^1H -NMR ve X-Ray gibi spektroskopik ve analitik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Ligandın turuncu renkli kristal formu elde edilmiştir. NMR ve X-Ray sonuçları yapılan analizleri doğrulamaktadır. Metal komplekslerindeki metal oranları ICP ile belirlenmiştir. TGA analiz sonuçlarına göre, yanan organik ve kalan inorganik yapıların miktarları sentezlenen komplekslerde beklenen değerlerdedir. Sentezlenen yapıların metanol içerisinde çözeltilerinin UV-Vis spektrumları alınmıştır. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin %C,H,N değerleri elementel analizi cihazı ile belirlenmiştir. Sentezlenmiş olan metal komplekslerinin geometrik yapıları Manyetik Duyarlılık ile belirlenmiştir. Ligand ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumları incelenmiş olup ligand ve metal komplekslerinin erime noktaları erime noktası tayin cihazı ile belirlenmiştir. Sonuçlar yapıları doğrular niteliktedir.



TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen yapıcı ve yönlendirici fikirleri ile bana yol gösteren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Selahattin SERİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda yardımcı olan Ar. Gör. Şefika TÜRKER, Ar. Gör. Burak AY, Özge GÜNGÖR ve N.Rasiha MUTLU'ya teşekkür ederim.

Sentezler ve yapı analizlerinin gerçekleştirilmesinde kullandığım tüm alt yapı olanakları için Kimya Bölüm Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Babam Mahir ARSLAN, Annem Aysun ARSLAN, Kardeşim Mert ARSLAN ve Eşim Hasan KURU 'ya tez aşamamın her bir anında yanımda olduğu için teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XII
1.GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazları	1
1.2. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri	2
1.3. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri.....	3
1.3.1. Tuz Oluşumu:.....	3
1.3.2. Hidroliz	3
1.3.3. Aminlerin Katılması.....	4
1.3.4. Schiff Bazlarının Alkolizasyonu	4
1.3.5 Hidrojen Siyanür (HCN) Katılması	5
1.3.6 Aktif Hidrojen Bileşiklerinin Katılması.....	5
1.3.7. Alkilizasyon ve Açilizasyon	6
1.3.8. Schiff Bazlarının İndirgenmesi	6
1.3.9. Yükseltgenme	7
1.3.10. Halojenleştirilmesi	7
1.4. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları	8
1.5. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması	9
1.6. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	10
1.7. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Stereokimyası.....	12
1.8. Schiff Bazlarının IR Spektrumları	12

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
3.1 Materyal	19
3.1.1. Kullanılacak Kimyasallar.....	19
3.1.1.2. Ligand Sentezi.....	19
3.1.1.3. Metal Komplekslerinin Sentezi.....	19
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	19
3.2. Metod	20
3.2.1. Ligand Sentezi	20
3.2.2. Metal Kompleks Sentezi	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1. Renk. Verim ve Erime Noktası Bulgularının Değerlendirilmesi	25
4.2. Elementel Analiz Sonuçları	26
4.3. X-Ray Bulgularının Değerlendirilmesi.....	27
4.3.1. Fiziksel Ölçümler.....	27
4.3.2. X-ışın Yapısının Saflaştırılması ve Çözülmesi	27
4.3.3. Ligandın X-ray Yapısı	28
4.4. TG Eğrilerinin Değerlendirilmesi	29
4.5. ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	31
4.6. FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	32
4.7. Manyetik Duyarlılık Bulgularının Değerlendirilmesi.....	33
4.8. UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	34
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	37
5.1. Öneriler	37
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ	43
EKLER.....	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 4.1. Ligand ve metal komplekslerinin fiziksel özellikleri.....	25
Çizelge 4.2. Ligand ve metal komplekslerinin çözünürlük testleri (Oda Sıcaklığında).....	26
Çizelge 4.3. Ligand ve metal komplekslerinin çözünürlük testleri (60 °C Sıcaklıkta).....	26
Çizelge 4.4. Ligand ve Metal Komplekslerinin ElemetelAnaliz ve ICP Sonuçları.....	27
Çizelge 4.5. Ligand ve metal komplekslerinin FT-IR spektrum verileri	33
Çizelge 4.6. Sentezlenen Metal Komplekslerinin Manyetik Duyarlılık Sonuçları.....	34



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Schiff Bazlarının Genel Yapısı.....	2
Şekil 1.2.	Benzaldiminin Potasyum Amid İle Reaksiyonu.....	3
Şekil 1.3.	Schiff Bazlarının Hidrolizi	4
Şekil 1.4.	PrimerAminlerinSchiff Bazları İle Reaksiyonu	4
Şekil 1.5.	Schiff Bazlarının Alkolizasyonu	5
Şekil 1.6.	Schiff Bazlarına Hidrojen Siyanür Katılması.....	5
Şekil 1.7.	Schiff Bazlarına Aktif Hidrojen Bileşiklerinin Katılması	6
Şekil 1.8.	Schiff Bazlarının Alkilleme Reaksiyonu.....	6
Şekil 1.9.	Schiff Bazlarının İndirgenme Reaksiyonu	7
Şekil 1.10.	Ketiminlerin Yükseltgenme Reaksiyonu.....	7
Şekil 1.11.	Schiff Bazlarının Halojenleştirilmesi	7
Şekil 1.12.	Schiff Bazlarının Sınıflandırılması.....	10
Şekil 1.13.	Salisilaldehit ve Cu metal kompleksi	11
Şekil 1.14.	Schiff Bazlarının Konformasyonu.....	12
Şekil 2.1.	Para amino salisilik asitin Schiff bazı, azetidinon ve 4- tiyazolidinon Sentezi	16
Şekil 2.2.	Schiff Bazı ve Metal Kompleksleri	17
Şekil 3.1.	Ligand.....	20
Şekil 3.2.	Ligand Fotoğrafı.....	21
Şekil 3.3.	Metal Kompleks Sentezleri	23
Şekil 3.4.	Metal Kompleks Fotoğrafları	24
Şekil 4.1.	L Ligandı X-Ray Özellikleri	28
Şekil 4.2.	L Ligandı X-Ray Yapısı	29
Şekil 4.3.	Ligand ¹ H-NMR Verileri.....	31
Şekil 4.4.	Ligand ¹³ C-NMR Verileri.....	32
Şekil 4.5.	Sentezlenen bileşiklere ait UV – Vis Spektrumları	35



SİMGELER VE KISALTMALAR

Atm	: Atmosfer
⁰ C	: Santigrat Derece
OH	: Hidroksil İyonu
nm	: nanometre
mmol	: milimol
mL	: Mililitre
T	: Sıcaklık
DMSO	: Dimetilsülfoksit
FT-IR	: FourierTransformInfrared Spektroskopisi
TGA	: TermalGravimetrik Analiz
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
X-Ray	: X-ışınları Difraktometresi
¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR	: Proton ve Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
L	: (E)-2-hidroksi-4-((2-hidroksibenzilidin)amino)benzoik asit



1. GİRİŞ

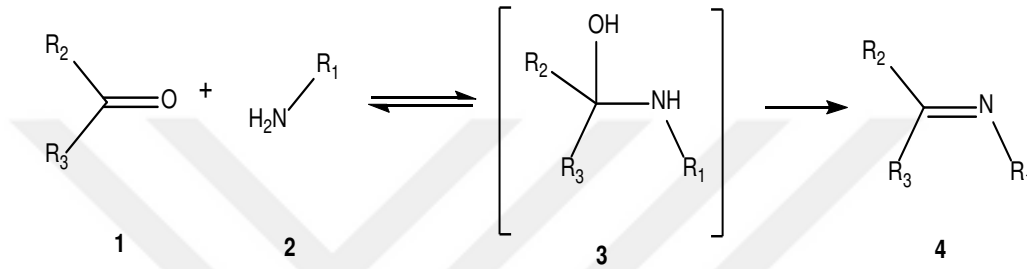
Anorganik Kimyanın en hızlı ve en önemli gelişen dallarından birisi Koordinasyon Kimyasıdır. Koordinasyon bileşikleri metal iyonlarının, ligand denilen elektron çifti verici moleküllerle oluşturduğu komplekslerin özelliklerini inceleyen bilim dalına Koordinasyon Kimyası denir. Koordinasyon bileşikleri, renkleri, yapıları, sayılarının fazlalığı, kimyasal tepkimeleri ve manyetik özellikleri nedeniyle anorganik kimyada önemli rol oynamaktadır ve geniş bir araştırma alanına sahiptirler. Günümüzde koordinasyon bileşiklerinden boyarmadde ve polimer teknolojisinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, ilaç sanayinde, suların sertliğinin giderilmesinde, dezenfektan ve antioksidan maddelerin sentezinde, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanması gibi çeşitli kimyasal işlemlerde, biyolojik sistemlerde ve endüstride büyük ölçüde yararlanılmaktadır.(H.İsmet UÇAN,2010)

Merkezdeki metal iyonuna bağlanan yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir. Ligandlar merkezdeki metal atomuna yapısındaki donör (elektron verici) atomlar vasıtasıyla bağlanmaktadır. Metal atomları ile reaksiyona giren maddede iki veya daha fazla sayıda donör özelliğe sahip grup varsa, meydana gelen kompleks bileşiğe şelat bileşiği denilmektedir. Kompleks metalin iki veya daha fazla donör atoma sahip ligandlar ile reaksiyonu sonucunda oluşan bir veya birden çok halkalı yapıya sahip bileşiklere "Metal Şelat" denir. Günümüzde bilinen ligand sayısı fazla olmasına rağmen metal ile bağ oluşturan donör atomların sayısı azdır. Geniş ölçüde incelenmiş ve en çok bilinenler azot, oksijen ve kükürttür. Elektron veren ligandla elektron alan metalin arasındaki elektron çiftinin oluşturduğu bağ koordine kovalent bağ olup polar kovalent özellik gösterir.

1.1. Schiff Bazları

Koordinasyon kimyasında sık karşılaşılan ligandlardan biri Schiff bazlarıdır. Bu ligandlar özellikle aldehit ve ketonların bir primer aminle verdiği

kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşurlar. (Tüzün,1996). Kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan karbon-azot çift bağına (C=N) azometin veya imin adı verilir. Dört dişli schiff bazı ligandlarının geçiş metal kompleksleri metal-enzim, kataliz ve materyal kimyasında büyük ölçüde önem taşımaktadır. Schiff bazlarının genel yapısı aşağıda gösterildiği gibidir.



Şekil 1.1. Schiff Bazlarının Genel Yapısı

Bu bileşikler Alman kimyager Hugo Schiff tarafından ilk kez 1860 yılında sentezlenmiştir. Pfeiffer tarafından ise 1930'larda ligand olarak kullanılmıştır. Schiff bazları literatürde iminler, azometinler, aldiminler, ketiminler, aniler gibi isimlerle de adlandırılabilir.

Ayrıca, iyi azot donör ligandı olarak bilinirler. Koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında bu ligandlar metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Bu ligandlar oldukça kararlı 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmeleri için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip (hidroksil grubu gibi) ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir.

1.2. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

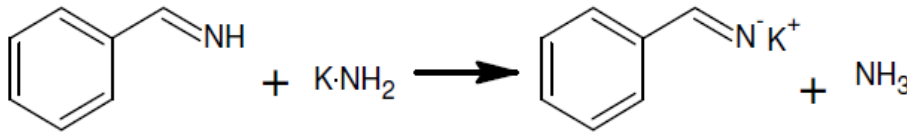
Küçük molekül ağırlıklı sübstitüenti bulunmayan alifatik iminler, azot atomunda kolaylıkla polimerleştiklerinden dolayı literatürlerde pek fazla bilgi

bulunmamaktadır. Asetaldimin($\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$) sıvı olarak elde edilmesine rağmen yüksek sıcaklıklarda katı trimer'e dönüşür ve kaynama noktası ölçülememektedir.

1.3. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

1.3.1. Tuz Oluşumu:

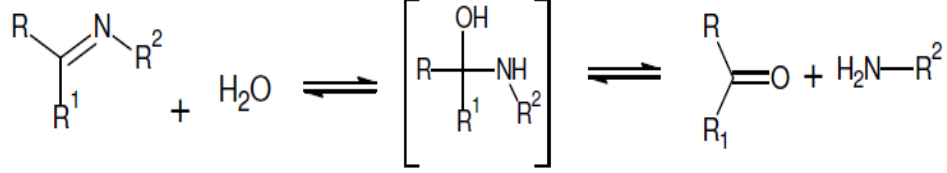
Schiff bazları mineral asitlerle birlikte tuz oluşturabilmektedir fakat bu tuzların su çözeltisi içinde tutulması ve hazırlanması zordur. İminlerin lityum ve magnezyum tuzları, organometalik reaktiflerin nitrillerle reaksiyonu sonucu oluştuğundan iyi bilinmektedir. Bir başka örnek ise benzaldimin ($\text{PhCH}=\text{NH}$) potasyum amid (KNH_2) ile reaksiyona girerse potasyum tuzu oluşmaktadır.



Şekil 1.2. Benzaldiminin Potasyum Amid İle Reaksiyonu

1.3.2. Hidroliz

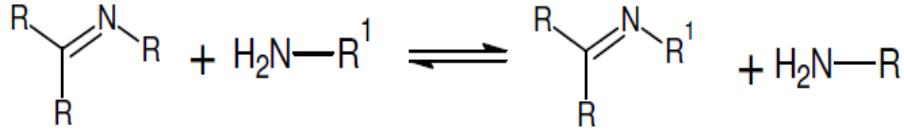
Hidroliz reaksiyonları genellikle asit katalizörlüğünde gerçekleşmektedir. Çünkü hidroliz reaksiyonlarının hızı $[\text{H}^+]$ kuvvetine bağlıdır. Schiff bazlarının hidrolizi sonucu başlangıç maddelerini elde etmek mümkündür. Bunun sebebi Schiff bazı sentezinde metotlardan karbonil bileşikleri ile aminlerin reaksiyonlarının tersinir olmasından kaynaklanmaktadır. Hidroliz işlemi gerçekleştirilirken ilk basamakta ara ürün olan karbinolamin oluşur ve ikinci basamakta ise karbinolamin parçalanarak reaksiyon ürünleri olan aldehit ve keton ile amini meydana getirmektedir.



Şekil 1.3. Schiff Bazlarının Hidrolizi

1.3.3. Aminlerin Katılması

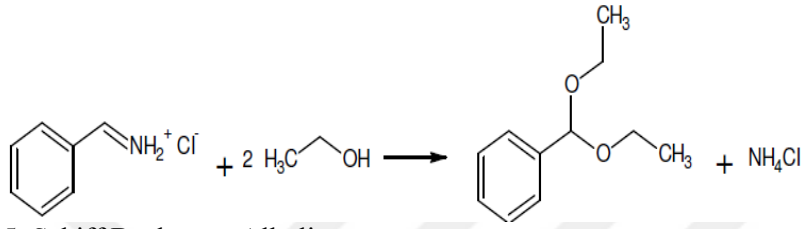
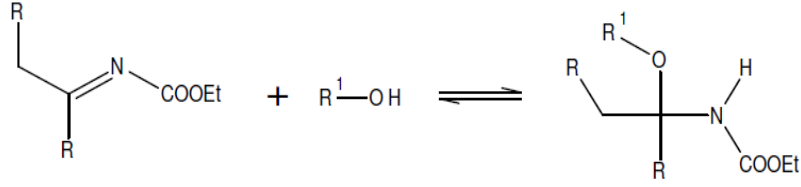
Primer aminler Schiff bazları ile reaksiyona girdiğinde asitlerin katalizörlüğüne ihtiyaçları olmamaktadır. Reaksiyon gerçekleştiren primer aminin bazikliği arttıkça, yer değiştirme reaksiyonlarının hızı lineer biçimde artar. Ayrıca, primer aminlerin Schiff bazları ile reaksiyonu genellikle yer değiştirme ile sonuçlanır ve ortamdan amin uzaklaştırılmadığı sürece denge reaksiyonu şeklinde yürür. Sekonder aminler ise schiff bazları ile reaksiyon vermezler.



Şekil 1.4. Primer Aminlerin Schiff Bazları İle Reaksiyonu

1.3.4. Schiff Bazlarının Alkolizasyonu

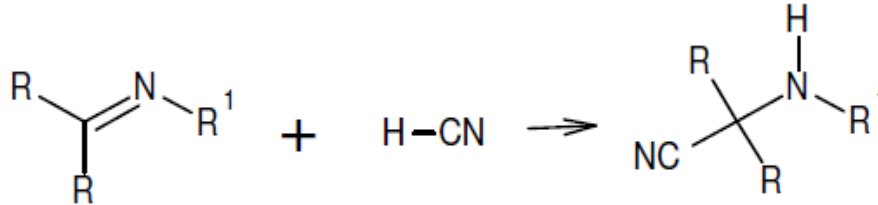
Alkolizasyon işlemi Schiff bazlarında iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamak da ürün olarak karbinolamin eter oluşmaktadır. Çünkü ilk basamak geri dönüşebilir bir reaksiyondur. Asit katalizörlüğünde alkolizasyon işlemi devam ettirilirse geri dönüşüm olmaz, ikinci basamakta ürün olarak asetal ve amin tuzu elde edilir.



Şekil 1.5. Schiff Bazlarının Alkolizasyonu

1.3.5 Hidrojen Siyanür (HCN) Katılması

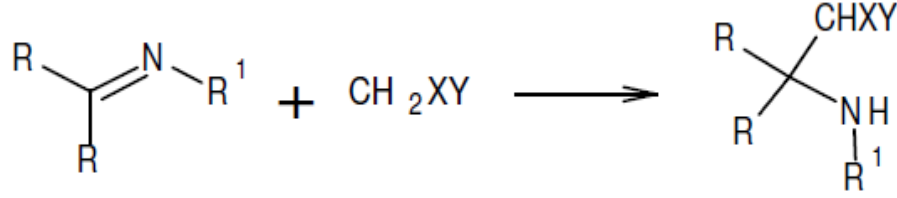
Bu reaksiyon hızlı gerçekleşen bir reaksiyondur ve a-aminonitrillerin oluşmasını sağlar. Strecker a-aminoasit sentezinin temelini oluşturmaktadır.



Şekil 1.6. Schiff Bazlarına Hidrojen Siyanür Katılması

1.3.6 Aktif Hidrojen Bileşiklerinin Katılması

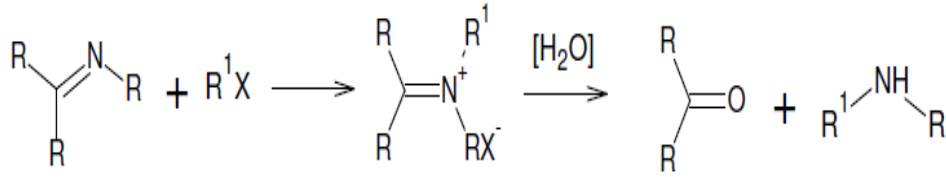
Azot atomu substitue olan schiff bazlarına aktif hidrojen bileşiklerinin katılma mekanizması karbonil bileşiklerine aktif hidrojen bileşiklerinin katılma reaksiyonu ile benzerlik göstermektedir. Reaksiyon sonunda ürün olarak amin elde edilmektedir.



Şekil 1.7. Schiff Bazlarına Aktif Hidrojen Bileşiklerinin Katılması

1.3.7. Alkilizasyon ve Açilizasyon

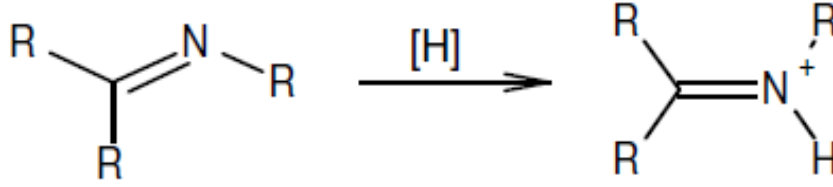
Schiff bazları bu reaksiyonu imin tuzları oluşturmak üzere verirler. Fakat bu reaksiyonlar yavaş gerçekleşmektedir. Bunun sebebi iminlerin bazikliğinin zayıf olmasından kaynaklanmaktadır. Basit açilizasyon işlemi ise azot atomunun substitue olmayan Schiff bazlarında gerçekleşmektedir. N-alkil iminlerden N-açil imin tuzlarının oluşumu bu duruma istisnadır.



Şekil 1.8. Schiff Bazlarının Alkilleme Reaksiyonu

1.3.8. Schiff Bazlarının İndirgenmesi

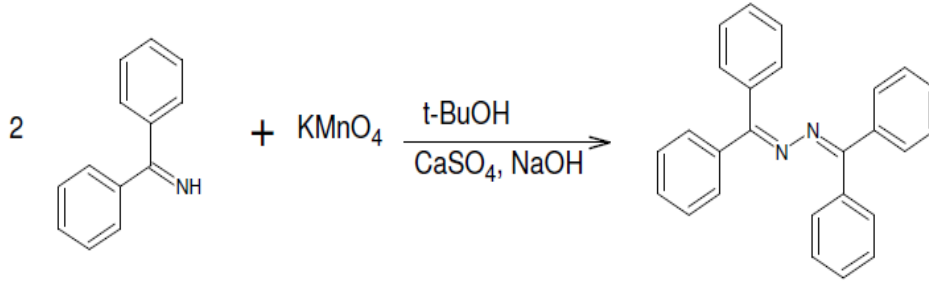
Bu reaksiyon organik kimyada önemli bir hazırlayıcı reaksiyon olarak kullanılmaktadır. Reaksiyon sonucunda sekonderaminlerin oluşumu gerçekleşir. Ayrıca, elektroliz, alüminyum amalgam, sodyum ve alkol, katalitik hidrojenasyon, merkaptanlar, sodyum borohidrit, lityum alüminyum hidrit, formik asit gibi reaktifler ve yöntemler kullanılarak gerçekleştirilebilir.



Şekil 1.9. Schiff Bazlarının İndirgenme Reaksiyonu

1.3.9. Yükseltgenme

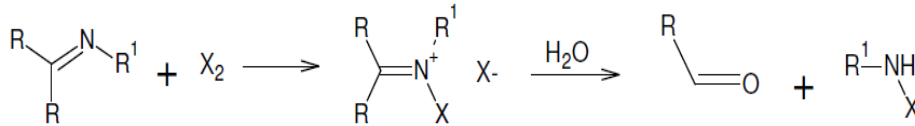
Yükseltgenme reaksiyonlarında aldiminler kolaylıkla yükseltgenebilirler fakat bu bileşikler hidrolize yatkın bileşikler olduklarından dolayı yükseltgenme işlemlerini susuz ortamda gerçekleştirmek gerekir. Aldiminler genel olarak oksijen ile reaksiyon serbest zincirleme radikal reaksiyon ile nitrillere yükseltgenirler. Ketiminlerin yükseltgenmesi ile peroksitler oluşur. Azot atomu substitue olmamış ketiminler KMnO_4 varlığında azot atomundaki dimerizasyon ile azinlere dönüşür.



Şekil 1.10. Ketiminlerin Yükseltgenme Reaksiyonu

1.3.10. Halojenleştirilmesi

Hipoklorik asit, serbest halojenler ve alkil hipokloritler ile Schiff bazlarının halojenleştirilmesi gerçekleştirilebilir fakat oluşan ürünün yapısı Schiff bazlarının yapısına bağlı olduğu kadar reaktiflerin yapısına da bağlıdır.



Şekil 1.11. Schiff Bazlarının Halojenleştirilmesi

1.4. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Sentetik patlayıcı olan siklonik (RDX)'in hazırlanmasında, ilaçlarda, antioksidan olarak ve lastiklerin vulkanizasyonunda hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır.

Genelde saydam katı şeklinde renksiz olmasına rağmen bazı Schiff bazları renklidir. Bu özelliklerinden dolayı boya endüstrisinde de kullanılabilirler. (naftol mavisi ve fenilin mavisi gibi...)

Bunların yanı sıra özellikle analitik kimya ve biyokimya açısından da gittikçe önem kazanmaktadır. Analitik kimyada bazı metal iyonlarına karşı spesifik ve seçici reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu ve sentetik oksijen taşıyıcı olarak kullanım alanları mevcuttur.

Schiff bazları keskin erime noktalarına sahiptirler. Bu sebeple karbonil bileşiklerinin tanınmasında kullanılmakta olup metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olduklarından dolayı da metal miktarı tayininde kullanılmaktadır.

Ayrıca Schiff bazları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunmaktadır. Bu maddelerin metal kompleksleri moleküler oksijen taşınmasında kullanılmaktadır.

Schiff bazı kompleksleri bazı reaksiyonları katalizlemede kullanılmakta olup salisilaldehit ve propilendiamin gibi alkilerin diaminlerle kondenzasyonu sonucu meydana gelen schiff bazları ise gaz yağı içerisinde metal deaktivatör olarak kullanılmaktadır.

Schiff bazlarının ya da iminlerin en dikkat çekici biyolojik aktivitelerinden biri aminoasit 16 biyosentezinde oynadıkları roldür. Schiff bazları alfa aminoasitlerin ($RCH(NH_2)COOH$) biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir, alfa aminoasitler organizma içerisinde proteinlerin sentezinde kullanılmaktadır.

Besinlerin alınması zorunlu aminoasitleri içermemesi sonucu organizma bazı durumlarda ihtiyaç fazlası aminoasidi transaminasyon tepkimesi ile gereksinim duyduğu aminoaside dönüştürür.

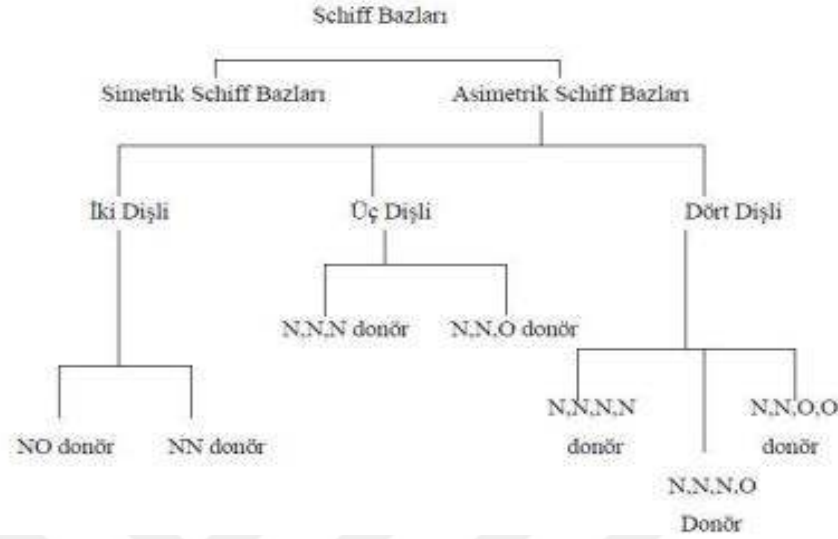
Bu işlemde ihtiyaç fazlası olan aminoasidin amino grubu, bir keto-aside taşınır. Aminoasitlerden oluşan Schiff bazları; nikel, krom, kobalt, kalay, çinko, rutenyum, kadmiyum ve demir gibi metal iyonları ile kompleks oluşturma özelliği olan maddelerdir.

Bu kompleksler ise kimya bilim dalının çoğu bölümünü ilgilendiren önemli bir sınıftır ve endüstri dallarında kullanılırlar.

Salisilaldimin ve kompleksleri katalitik aktivite, olefinlerin hidrojenasyonu, amino gruplarının transferi, reversible oksijen bağlama yetenekleri, fotokromik özellikleri ve toksik metallerle aşırı kompleksleşme ilgileri sebebiyle antidot olarak sentezlenmişlerdir. Ayrıca salisilaldehit grubu taşıyan schiff bazları sitokrom ve hemoglobin gibi oksijen taşıyan metaloenzimler gibi görev yapma yeteneği olan model bileşik olarak biyolojik amaçla araştırılmıştır.

1.5. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

Üzerlerinde bulunan N,S ve O donör atomları aracılığıyla kolay bir şekilde kompleks yapısı oluşturabilirler. Bu donör atomlarının sayısının ve türünün kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerinde etkisi büyüktür ancak oluşan yapı yalnızca donör atomlarına bağlı olarak şekillenmez. Ligandın reaksiyona girdiği metal tuzu, reaksiyona giren metal tuzunun molar oranı ve ligand gibi etkenler de kompleksin yapısı üzerinde etki gösterebilmektedir. Schiff bazları bulundurdukları donör atomlarının sayısına ve türüne bağlı olarak NO, N₂O₂, ONO tipi ligand olarak tanımlanabilir. (Şekil 1) (Kıyak 2013)



Şekil 1.12. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

1.6. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Bu bazların C=N grubunun özelliklerinden birisi de metallerle kompleks yapabilmesidir. Grubun diğer bir özelliği de metal iyonlarıyla kararlı kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu sebeple kararlı kompleksler elde edebilmek için molekülde kolayca hidrojen grubu verebilecek bir ilave grubun bulunması gerekmektedir. Metal atomu ile beşli ya da altılı şelat atomu oluşturabilmesi için bu grubun hidroksil grubu olması gerekmektedir. (Tuna,2009)

Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu durumda, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli olduklarından dolayı boya endüstrisinde öncelikli olarak tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır.

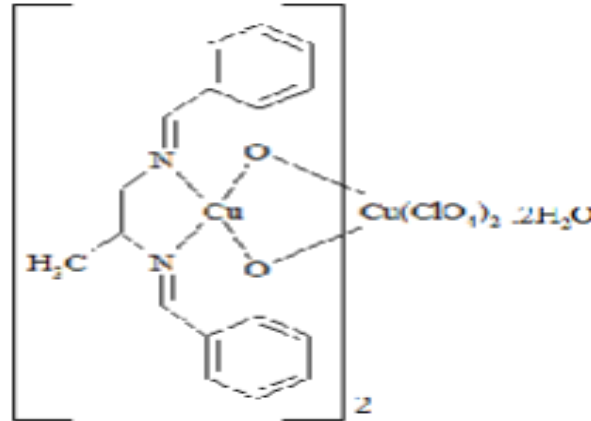
Schiff bazı komplekslerinin anti kanser aktivitesi göstermesinden dolayı oldukça büyük öneme sahiptir. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak özellikle kemoterapi alanında kullanılmaktadır.

Ayrıca Schiff bazı kompleksleri polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak, tarım sahalarında ve bazı grupların özelliklerinden dolayı boya endüstrisinde kullanılmaktadır.

Geçiş metali Schiff bazı kompleksleri literatürde oldukça büyük bir çalışma alanına sahiptir. Karbonil ve/veya amin bileşikleri beşli veya altılı şelat oluşturabilecek bir yapıya sahip olduklarında metal iyonu ile kararlı bileşik oluşturabilmektedirler. (Şekil 2)

Metal-şelat yapıları önemli biyolojik işlevlerde kullanılmaktadır. Hatalıkların teşhis ve tedavisinde, ilaç sanayiinde oldukça önem kazanmaya başlamıştır. Özellikle kükürt içeren Schiff bazı metal komplekslerinin antikanser özelliği bulunmaktadır. Bu sebeple tıp dünyasında bu komplekse olan ilgi oldukça fazladır.

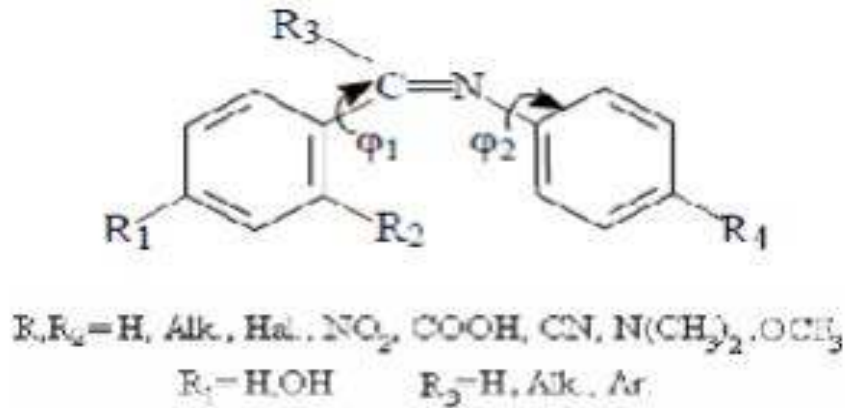
Bununla birlikte, Schiff bazları ve bazı metal komplekslerinin organizmalar için önemli rol oynayan alfa aminoasitlerinin elde edilmesindeki rolü sahip olduğu anti mikrobiyal ve anti tümör aktiviteleri sebebiyle çok geniş biyolojik öneme sahiptirler. (Duman,2007)



Şekil 1.13. Salisilaldehit ve Cu metal kompleksi

1.7. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Stereokimyası

Schiff bazlarının dörtlü koordine metal şelatları kare düzlem veya tetrahedral yapıya sahiptirler ve cis-trans olmak üzere iki geometrik izomerleri bulunmaktadır. Azota bağlı olan R grubu yapının hangi geometride olduğunu göstermektedir. Eğer R grubu geniş hacimli ise düzlemsel geometrinin kararlılığı azalır. Bu komplekslerin tetrahedral yapı oluşturma dereceleri, aynı sterik çevreye sahip ligandlarda merkez atomuna da bağlıdır. Özellikle Co⁺² ve Ni⁺² gibi bazı geçiş metal komplekslerinin çözelti içerisinde düzlemsel tetrahedral dengesi bulunmakta iken katı halde yalancı tetrahedral ve bozuk düzlemsel yapı mevcuttur. (Şekil 3)



Şekil 1.14. Schiff Bazlarının Konformasyonu

1.8. Schiff Bazlarının IR Spektrumları

Azometin ($>\text{C}=\text{N}-$) grubunun absorpsiyonu 1689-1471 cm^{-1} bölgeleri arasında gözlenmektedir. $\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimi, $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerinden daha şiddetlidir. o-HidroksiSchiff bazlarında keto formunun delokalize π bağı taşıyan karbonil $\text{C}=\text{O}$ grubundan kaynaklanan keskin bandlar 1600 cm^{-1} 'den daha büyük değerlerde gözlenmektedir. Karbonil frekansının 1680 cm^{-1} geldiği gösterilmiştir. Bu da keto karakterin artmasıyla karbonil frekansının yükseldiğini göstermektedir. IR spektrumlarında azometin grubu dışında moleküle bağlı diğer

grupların titreşimlerini de gözlemek mümkündür. Nitro grubunun bağlı olması durumunda $1550-1500\text{ cm}^{-1}$ ve $1360-1290\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde iki kuvvetli absorpsiyon gösterir. Molekül içi hidrojen bağlı sistemlerde $3200-2500\text{ cm}^{-1}$ arasında zayıf ve yayvan bir pik meydana gelirken moleküller arası hidrojen bağlı sistemlerde $3550-3450\text{ cm}^{-1}$ arasında absorpsiyon gözlenmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimleri $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ortaya çıkarken aromatik C=C gerilme titreşimleri $1600-1585\text{ cm}^{-1}$ ve $1500-1400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ve CH_2 için alifatik C-H asimetrik gerilmesi 2926 cm^{-1} ve simetrik C-H gerilmesi 2853 cm^{-1} , CH_3 için asimetrik C-H gerilmesi 2962 cm^{-1} ve simetrik C-H gerilmesi 2872 cm^{-1} gözlenir. Aromatik halkaya klor bağlanmasıyla oluşan C-Cl bağı gerilme titreşimi $1096-1089\text{ cm}^{-1}$, florun varlığında C-F gerilme titreşimi $1250-1100\text{ cm}^{-1}$, C-Br gerilme titreşimi $1090-1025\text{ cm}^{-1}$ ve C-I gerilme titreşimi de $1080-1025\text{ cm}^{-1}$ aralığında gelmektedir.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

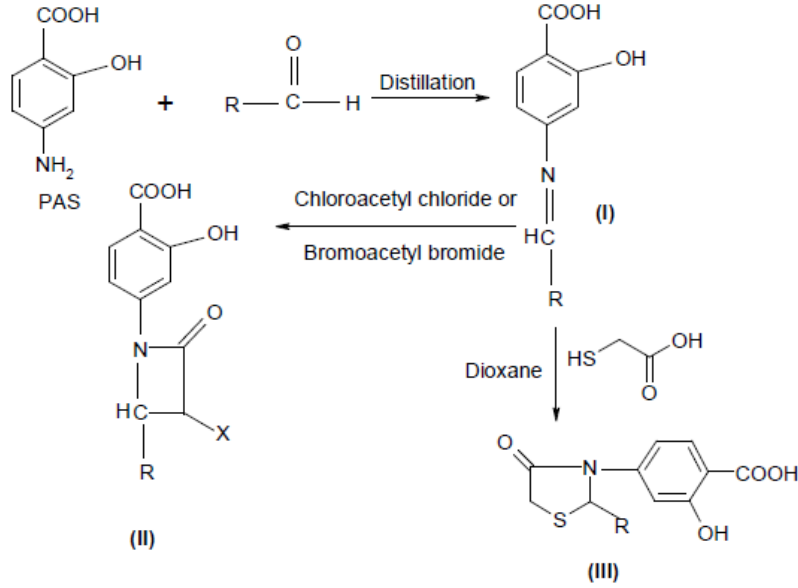
VASISHTA D. BHATT ve ark. (2008): Salisilaldehitten hazırlanan bazı Schiff bazı kompleksleri (MSSB) üzerine bir çalışmadır. Mesalamin(5-amino salisik asit) burada sunulmaktadır. Kompleksasyon için kullanılan metal iyonları Co(II), Ni(II),Cu(II),Mn(II),Zn(II) ve Cd(II)'dir. Bu kompleksler karakterizasyon, fiziksel özellikleri, elementel analiz, metal tahmini gibi çeşitli yöntemlerle incelenmiş ve yüzde verimi hesaplanmıştır. Manyetik ölçümler, kızılötesi spektroskopisi, UV, görülebilir spektroskopisi ve termogravimetrik analiz yapılarak yapı aydınlatılmıştır. Yapı oktahedral geometri olarak belirlenmiş ve bağlanma için dört koordinat atomu(3O VE 1N) kullanılmıştır. Kalan iki pozisyon aqualigandlarına aittir.

MUHAMMAD AQEEL ASHRAF ve ark. (2011): R1=2-amino-benzotriazol, 4-amino-salisilik asit ve 4-amino fenol, R2=4-kloro benzaldehit, 2-kloro benzaldehit, salisilaldehit, vanilin ve benzaldehit etanol içerisinde reakte edilir ve bileşiklerin erime noktası, elementelanalizi, NMR (^1H , ^{13}C) gibi farklı fiziko-kimyasal tekniklerle karakterize edilir. Ayrıca metal komplekslerinin özelliklerine de bakılarak Schiff bazı ligandları ile karşılaştırıldı.

S.G.YİASE ve ark. (2014): Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+3} , Fe^{+3} , Co^{+3} metal iyonlarının salisilik asit kompleksleri, etanol çözeltisi içerisinde sentezlendi. İki değerlikli iyonların üç değerlikli olanlardan daha iyi verim verdiği görülmüştür. Ligandın her bir metal iyonuna bağlanım şeklini belirlemek için çözünürlük, elektriksel iletkenlik, FT-IR ve UV-görünür spektrofotometri özellikleri incelenmiştir. Komplekslerin damıtık suda az çözünür olduğu, ancak polar organik çözücüler içinde çözünür oldukları ve moleküler bileşikler oldukları belirtilmiştir.

S.J WADHER ve ark. (2009): Para amino salisilik asitin Schiff bazı, azetidinon ve 4-tiyazolidinon türevleri sentezlenmiştir. Ligand-reseptör bağlanma çalışmalarından elde edilen verilere dayanarak yeni moleküller sentezlenmiş ve antimikrobiyal çalışmalar için değerlendirilmiştir Sentezlenen bileşiklerin yapıları

IR, H-NMR ve kütle spektral verileri ile aydınlatılmış olup sentezlenen bileşiğin saflığı TLC ile doğrulanmıştır.



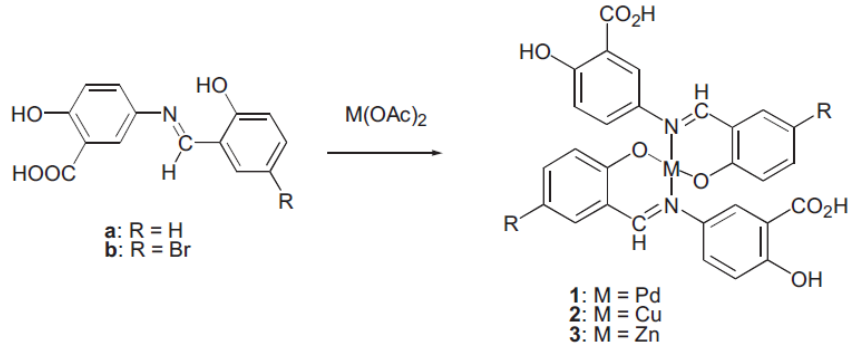
Şekil 2.1. Para amino salisilik asitin Schiff bazı, azetidinon ve 4-tiyazolidinon Sentezi

RAJENDRAN JAYALAKSHMİ ve ark. (2015): Schiff bazı ligandları, biyolojik olarak önemli türler için model bileşikler olarak hareket eden çoğu geçiş metali iyonları ile stabil kompleksler oluşturma potansiyeline sahiptir. Cu (II), Co (II), Ni (II) ve Mn (II) Schiff baz metal kompleksleri, benzil ve 2,6-diamino piridin yoğunlaştırılarak hazırlanmıştır. Schiff-baz ligandının ve metal komplekslerinin kimyasal yapıları, IR, UV-VIS, ¹H NMR, TGA / DTA, Toz XRD, Molar iletkenlik ve Fotoluminesans gibi çeşitli spektroskopik çalışmalar ile doğrulanmıştır. Serbest Schiff bazı ligand ve kompleksleri, disk difüzyon yöntemi kullanılarak antibakteriyel aktiviteleri için test edilmiştir. Biyolojik çalışmalardan, kompleksler ligandan daha fazla aktivite gösterirler.

C.DEMETGÜL ve ark. (2009): Salisildehit ve 4-aminobenzilamin kondenzasyonundan elde edilen üç farklı Schiff Bazı ligandı analitik ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiş ve sentezlenen ligandların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerini sentezledikleri ve AAS, FT-IR, UV-Vis, Manyetik Duyarlılık ve molar iletkenlik yöntemi ile yapıları tayin edilen komplekslerin bazı mantar ve bakterilere karşı biyolojik etkinlikleri incelenmiştir.

SELAHATTİN SERİN ve ark. (2003): Salisilaldehit ve o-vanilinin, 4-amino-5-hidroksinaftalen-2,7-disülfonik asitin mono sodyum tuzunun kondenzasyonu sonucu yeni Schiff Bazı ligandları sentezlenmiş olup sentezlenen bu ligandların Cu(II), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Bütün bu bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR, manyetik momentleri, kütle spektroskopisi, elektronik spektrum dataları, ¹³ C NMR ve ¹H NMR spektrumları yoluyla karakterize edilmiştir.

TARA A. BOURQUE ve ark. (2005): Salisilaldehit ve 5-amino salisilik asitin kondenzasyonu sonucu oluşan Schiff Bazı ve Pd(II), Cu(II) ve Zn(II) metal kompleksleri oluşumu incelenmiştir.



Şekil 2.2. Schiff Bazı ve Metal Kompleksleri



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1. Kullanılacak Kimyasallar

3.1.1.2. Ligand Sentezi

- 4-amino-2-hidroksi benzoik asit(MERCK)
- Salisilaldehit(MERCK)
- Metanol(SİGMA)
- Asetik Asit(MERCK)

3.1.1.3. Metal Komplekslerinin Sentezi

- $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MERCK)
- $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MERCK)
- $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MERCK)
- $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MERCK) tuzları kullanılmıştır.

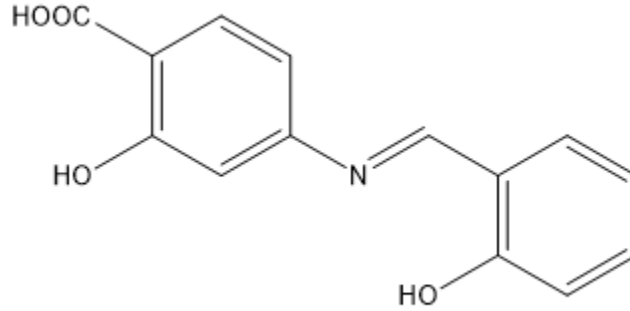
3.1.2. Kullanılan Cihazlar

- Isıtcılı MagnetikKarıştırıcı : Velp
- UV-Vis. Spectrometer : PerkinElmerLambda 25 UV-Vis
- Erime Noktası Tayin Cihazı : Gallen Kamp Marka
- Infrared (IR) Spektrofotometre :PerkinElmer RX-1FT-IR
- Terazı : And hr-120 (10-3) hassasiyet
- ICP : PerkinElmer,Optima 2100 DV
- MagnetikSusseptibilite :Sherwood MK1
- Elementel Analiz Cihazı:ThermoScientific Flash 2000, CHNS
- TermogravimetrikAnaliz : PerkinElmerPyrisDiamond TG/DTA
- X-Ray Difraction : BrukerBiospin 300 MHz
- NMR Cihazı : BrukerBiospin 300 Mhz

3.2. Metod

3.2.1. Ligand Sentezi

4-amino-2.hidroksi benzoik asit (0.504 g) 50 ml metanolde çözülür, magnetik karıştırıcı yardımıyla 1 saat geri soğutucu altında karıştırılarak 50 C' de ısıtılır. Beklenen çözünme sağlanınca üzerine salisilaldehit (0.2477 ml) ilave edilir ve renk değişimi görülür, geri soğutucu altında 3 saat 50 C'de karıştırılır. Isıtma işlemi durdurulup karışım oda sıcaklığında soğutulduktan sonra pH'ı ölçülür (pH 6.5-7.1) ve pH asetik asit yardımı ile 5.5'a ayarlanır ve oda koşullarında kristallenmeye bırakılır. Sentezlenen ligand turuncu kristal olarak elde edildi ve (E)-2-hidroksi-4-((2-hidroksi-4-((2-hidroksibenziliden)amino) benzoik asit ($C_{14}H_{11}NO_4$) olarak isimlendirildi.



(E)-2-hydroxy-4-((2-hydroxybenzylidene)amino)benzoic acid

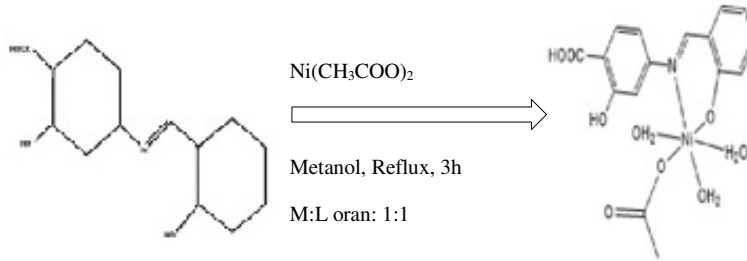
Şekil 3.1. Ligand



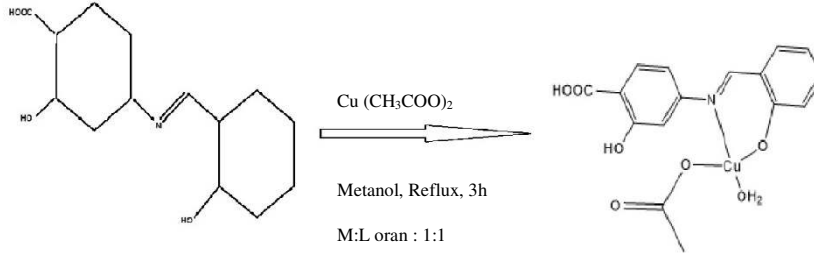
Şekil 3.2. Ligand Fotoğrafi

3.2.2. Metal Kompleks Sentezi

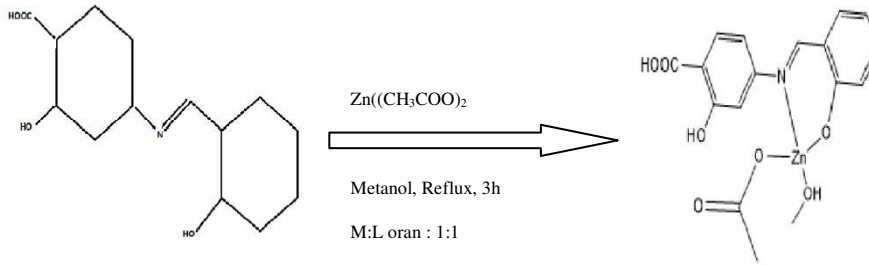
Ligand sentezimiz 100ml'lik balonjojede hazırlanır, sentezimiz tamamlandıktan sonra (0.4727 g) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (0.5890 g) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (0.5195 g) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve (0.29490 g) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ metal tuzları alınır, metanol içerisinde çözündükten sonra ultrasonik karıştırıcıda çözülüp damla damla ligandın üzerine ilave edilir ve 2 saat ısıtılarak karıştırılır. Reaksiyon sonucu oluşan çözelti süzildükten sonra oda koşullarında kristallenmeye bırakılır. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin (verim 95) koyu yeşil renkli, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksi fosforlu yeşil renkli (verim 96), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksi fosforlu sarı (verim 95) ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (verim 94) şeftali renginde katıları elde edildi. Ligand ve metal oranı 1:1'dir.



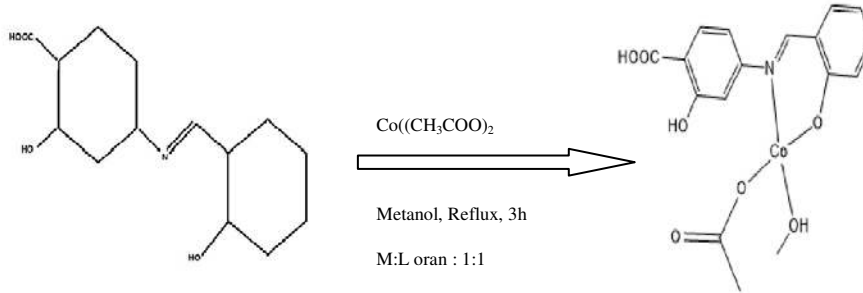
Ligand



Ligand

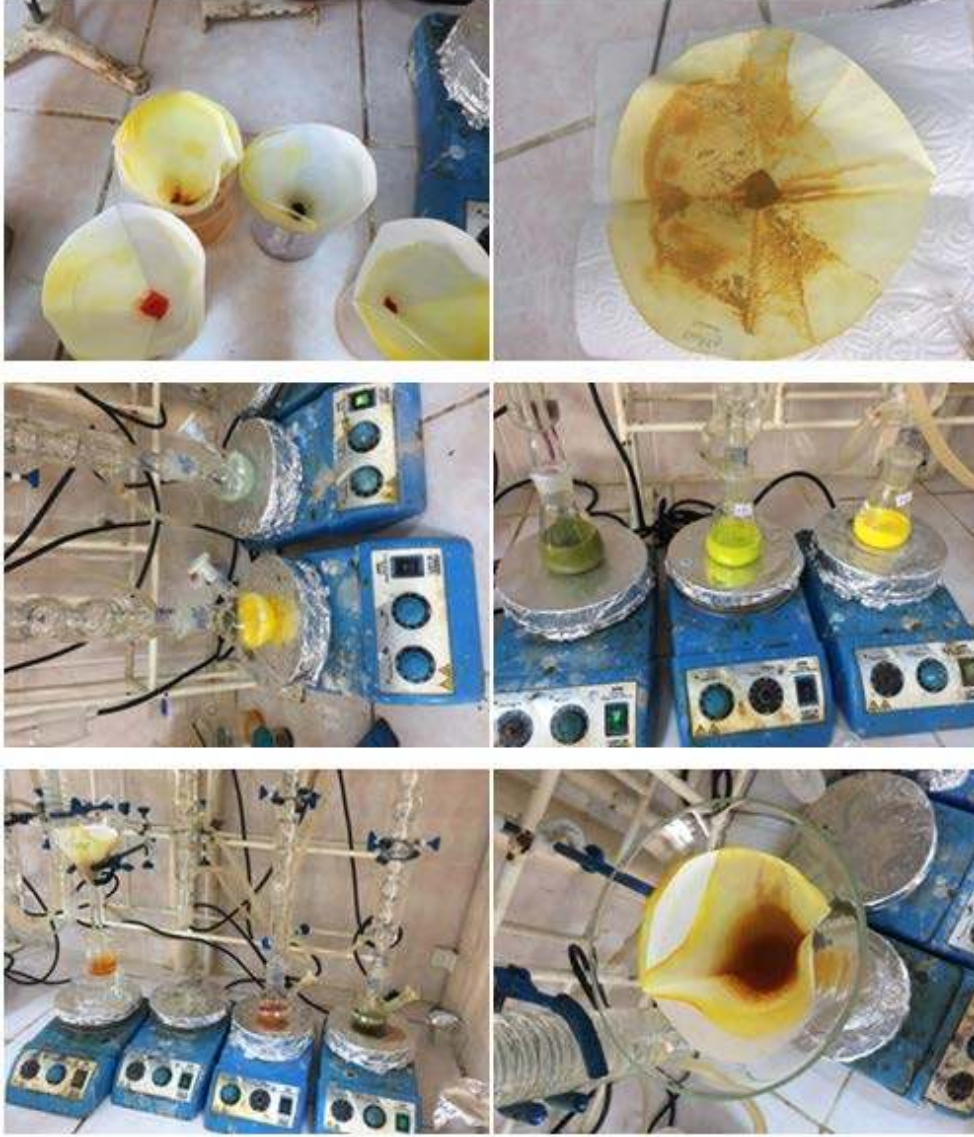


Ligand



Ligand

Şekil 3.3. Metal Kompleks Sentezleri



Şekil 3.4. Metal Kompleks Fotoğrafları

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, 4-amino-2-hidroksi benzoik asit ve salisilaldehit metanol ortamında kondenzasyonu sonucu Schiff bazı ligandı sentezlenmiştir. Sentezlenen ligand ile Cu(II) , Ni(II), Co(II) ve Zn(II) metallerinin asetat tuzları kullanılarak metal kompleksleri elde edilmiştir.

Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin yapıları FT-IR, TGA, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ICP, elementel analiz, manyetik duyarlılık ve X-Ray (Ligand için) ve UV-Vis gibi yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır.

Ligand kristal olarak elde edilmiş ve X-Ray analizleri ile ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizleri incelenmiştir.

4.1. Renk. Verim ve Erime Noktası Bulgularının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada, sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin erime noktaları, erime noktası tayin cihazı ile belirlenmiştir. Elde edilen ligand ve komplekslerinin renkleri, erime noktaları ve % verimleri Çizelge 4.1 , Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3 'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Ligand ve metal komplekslerinin fiziksel özellikleri

Kompleks	Renk	Verim (%)	Erime Noktası (⁰ C)	MA(g/mol)
Ligand (HL)	Turuncu	96	191.9 ⁰ C	257,25
Cu(L) ₂	Koyu Yeşil	95	300'ün üzerinde dekompeze olmaktadır.	396,84
Co(L) ₂	Açık Turuncu	94	300'ün üzerinde dekompeze olmaktadır.	406.26
Ni(L) ₂	Açık Yeşil	96	300'ün üzerinde dekompeze olmaktadır.	428,02
Zn(L) ₂	Fosforlu Sarı	95	300'ün üzerinde dekompeze olmaktadır.	412,70

Sentezlenen yapılarda çözünürlük testleri yapılmış ve sonuçlar aşağıdaki tablodaki gibidir.

Çizelge 4.2. Ligand ve metal komplekslerinin çözünürlük testleri (Oda Sıcaklığında)

Kompleks	Metanol	Etanol	1-Bütanol	Diklorometan	Toluen	Etilasetat	DMSO
Ligand (HL)	Kısmen	Kısmen	-	-	-	Kısmen	Kısmen
Cu(L) ₂	Kısmen	Kısmen	-	-	-	Kısmen	Kısmen
Co(L) ₂	Kısmen	Kısmen	-	-	-	Kısmen	Kısmen
Ni(L) ₂	Kısmen	Kısmen	-	-	-	Kısmen	Kısmen
Zn(L) ₂	Kısmen	Kısmen	-	-	-	Kısmen	Kısmen

Çizelge 4.3. Ligand ve metal komplekslerinin çözünürlük testleri (60 °C Sıcaklıkta)

Kompleks	Metanol	Etanol	1-Bütanol	Diklorometan	Toluen	Etilasetat	DMSO
Ligand (HL)	+	+	-	-	-	Kısmen	+
Cu(L) ₂	+	+	-	-	-	Kısmen	+
Co(L) ₂	+	+	-	-	-	Kısmen	+
Ni(L) ₂	+	+	-	-	-	Kısmen	+
Zn(L) ₂	+	+	-	-	-	Kısmen	+

4.2. Elementel Analiz Sonuçları

Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin % C ,H, N değerleri elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir. Teorik ve deneysel analiz sonuçları birbiri ile uyum içinde olup Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Ligand ve Metal Komplekslerinin ElemetelAnaliz ve ICP Sonuçları

Kompleks	% Deneysel				% Teorik			
	C	H	N	Metal(ICP)	C	H	N	Metal(ICP)
Ligand(HL)	65.64	4.22	5.47	-	65.37	4.31	5.45	-
Cu(L) ₂	48.30	3.21	3.57	12.8	48.43	3.81	3.53	16.01
Co(L) ₂	46.49	3.59	3.52	11.6	50.26	4.22	3.45	14.51
Ni(L) ₂	45.84	3.99	3.25	12.44	44.90	4.47	3.27	13.71
Zn(L) ₂	49.16	3.37	3.60	13.37	49.48	4.15	3.39	15.84

4.3. X-Ray Bulgularının Değerlendirilmesi

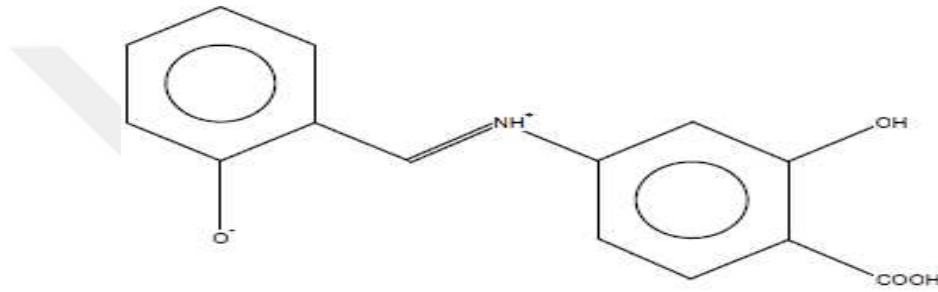
4.3.1. Fiziksel Ölçümler

Ligand kompleksinin X-ışını kristalografisi verilerinin toplanması Bruker APEX2 CCD difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapının aydınlatılmasında SHELXS97 ve SHELX2014/6 yazılım programları kullanılmıştır. (Bruker,1998)

4.3.2. X-ışın Yapısının Saflaştırılması ve Çözülmesi

Schiff bazı ligandı kompleksinin X-ışını kristalografisi verileri, oda sıcaklığında BrukerApex II CCD difraktometresi ile Mok alfa ışınımı kullanılarak toplanmıştır. Veri düzenlenmesi Bruker SAINT kullanılarak gerçekleştirilmiştir.(Sheldrick,2008) Yapılar direkt metod ve bütün yansımalar üzerinden F² kullanılarak çözülmüştür. Hidrojen dışındaki tüm atomlar anizotropik atom yer değiştirme parametreleri kullanılarak molekül yapısı aydınlatılmıştır. Karbon ve oksijen atomlarına hidrojen atomları riding modeli kullanılarak sıcaklık faktörüne bağlı olarak yerleştirilmiştir. Yapıya ait kristal verisi Şekil 4.2de gösterilmiştir.

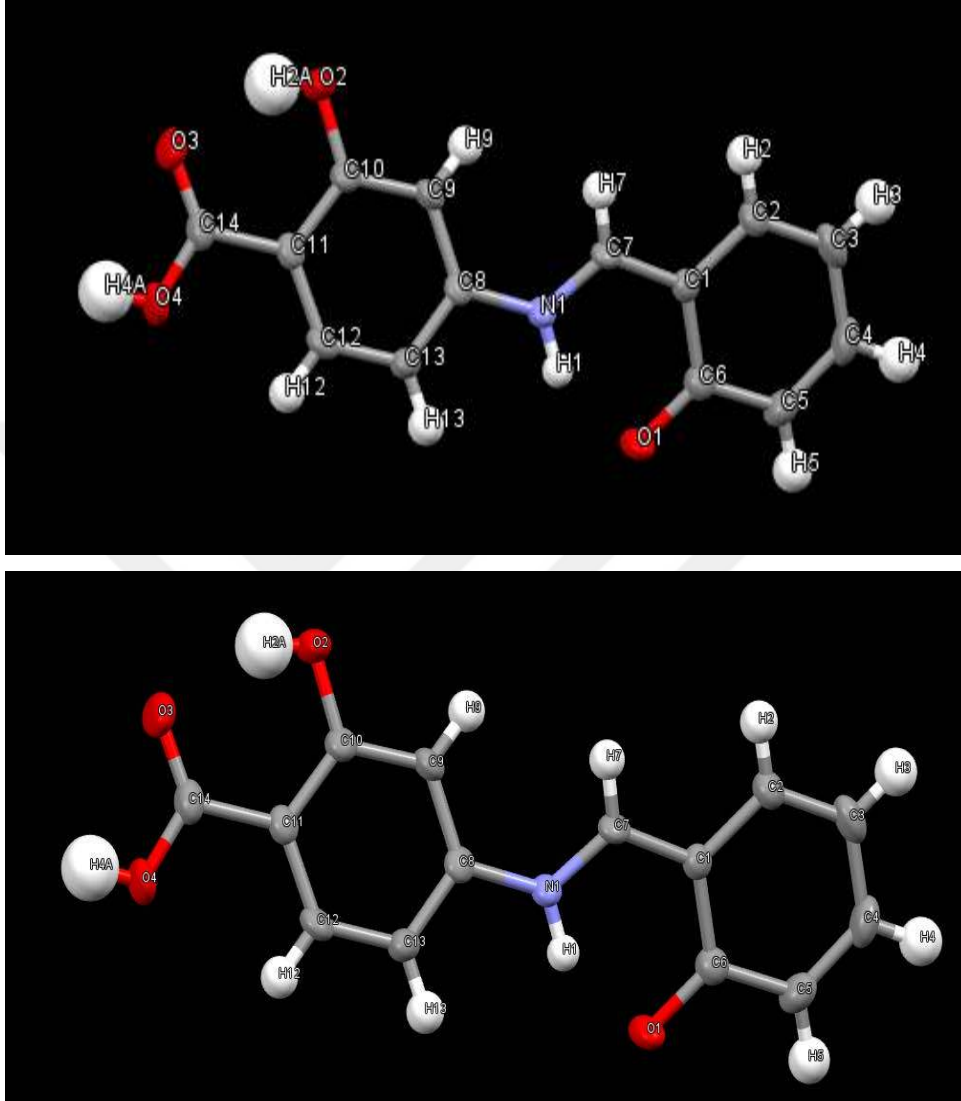
Reference:	A.A.B.C.Junior, G.S.G.De Carvalho, L.F.Marques, C.C.Correa, A.D.Da Silva, F.C.Machado (2013) <i>Acta Crystallogr., Sect.C:Cryst.Struct Commun.</i> , 69 ,934					
Formula:	C ₁₄ H ₁₁ N ₁ O ₄					
Compound Name:	2-[[[4-Carboxy-3-hydroxyphenyl]iminiumyl)methyl]phenolate					
Space Group:	P21/n	Cell:	a	b	c	
Space Group No.:	14	(Å³)	α	β	γ	
R-Factor (%):	3.70	Temperature(K):	298	Density(g/cm³):	1.482	



Şekil 4.1. L Ligandı X-Ray Özellikleri

4.3.3. Ligandın X-ray Yapısı

4-amino-2-hidroksi benzoik asit ve salisilaldehitten türetilen Schiff bazı ligandının moleküler yapısı tek kristal X-ışını kırınım çalışması ile belirlenmiştir. Bileşiğin monoklinik kristal sisteminde , P21/nuzay grubuna ait olduğu belirlenmiştir. Schiff bazı bileşiğinin moleküler yapısı Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları normal sınırlar içerisinde.



Şekil 4.2. L Ligandı X-Ray Yapısı

4.4. TG Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin termal kararlılıkları 50-900 °C sıcaklık aralığında 10 °C /dak sıcaklık programında gerçekleştirilmiştir.

Ligandın (L) termal analiz verileri incelendiğinde iki termal bozunma olduğu ve bileşiğin 206.20°C sıcaklığına kadar termal kararlılığa sahip olduğu

gözlenmiş olup organik yapı tamamen bozunmuştur. Yapının içerisinde metal olmadığından dolayı termal kararlılığı metal komplekslerine göre daha düşük derecede gerçekleşmiştir.(EK 6)

Zn(L)₂ Kompleksinin termal eğrisi incelendiğinde üç basamaklı kütle kaybı olduğu gözlemlenmiştir. 50-200 °C aralığındaki %32.83'lük birinci kütle kaybı metanol molekülüne ait olabilir. 200-400 °C aralığındaki %53.53'lük ikinci kütle kaybı yapıda bulunan organik grupların bozunmasına karşılık gelmektedir. 562.61 °C'de yapı bozunması tamamlanmıştır. Geriye kalan %15'lik kısım yapıdaki metalden kaynaklandığı düşünülmektedir. Buradan çıkan sonuç ligandın Zn(II) metali ile kompleks oluşturduğunu ve metanol ile çalışıldığını doğrulamaktadır.(EK 10)

Co(L)₂ Kompleksinin termal eğrisi incelendiğinde iki basamaklı kütle kaybı olduğu gözlemlenmiştir. 50-200 °C aralığındaki %35.85'lik birinci kütle kaybı metanol molekülüne ait olabilir. 400-500 °C aralığındaki %60.22'lik ikinci kütle kaybı ise yapıda bulunan organik grupların bozunmasına karşılık gelmekte olup 619.14 °C'de yapı bozunması tamamlanmıştır. Geriye kalan %3.93'lük kısım yapıdaki metalden kaynaklanmaktadır. Yapılan analiz sonuçları yapıda Co(II) metalinin varlığını desteklemektedir.(EK 8)

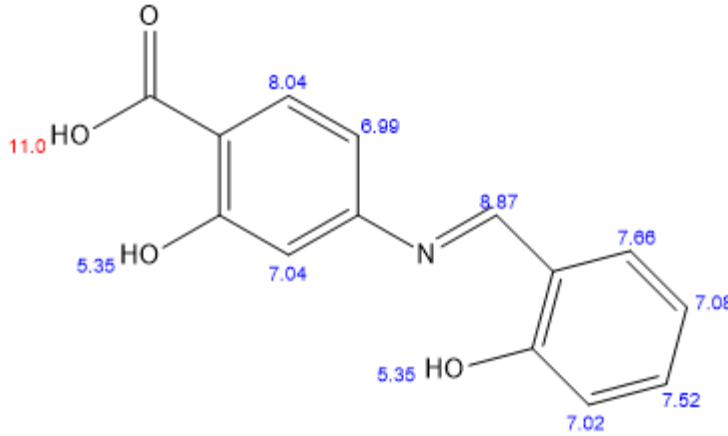
Cu(L)₂ Kompleksinin termal eğrisinde iki basamaklı kütle kaybı olduğu gözlemlenmiştir. 50-200 °C aralığındaki %29.14'lük birinci kütle kaybı metanol molekülüne ait olabilir. 200-300 °C aralığındaki %39.56'lık ikinci kütle kaybı ise yapıda bulunan organik grupların bozunmasına karşılık gelmektedir. Ayrıca yapı 342.30 °C'de bozunmasını tamamlamıştır. Geriye kalan %31.3'lük kısım yapıdaki metalden kaynaklanmaktadır. Yapılan analiz sonuçları yapıda Cu(II) metalinin varlığını desteklemektedir.(EK 7)

Ni(L)₂ Kompleksinin termal analiz verileri incelendiğinde kütle kayıplarının iki basamakta olduğu gözlemlenmiştir. 50-200 °C aralığındaki %36.65'lik birinci kütle kaybı metanol molekülüne ait olabilir. 200-400 °C aralığındaki %64.031'lik ikinci kütle kaybı ise yapıda bulunan organik grupların

bozunmasına karşılık gelmektedir. Ayrıca yapı 499.42 °C'de bozunmasını tamamlamıştır. Geriye kalan %35.94'lük kısım yapıdaki metalden kaynaklanmaktadır. Yapılan analiz sonuçları yapıda Ni(II) metalinin varlığını desteklemektedir.(EK 9)

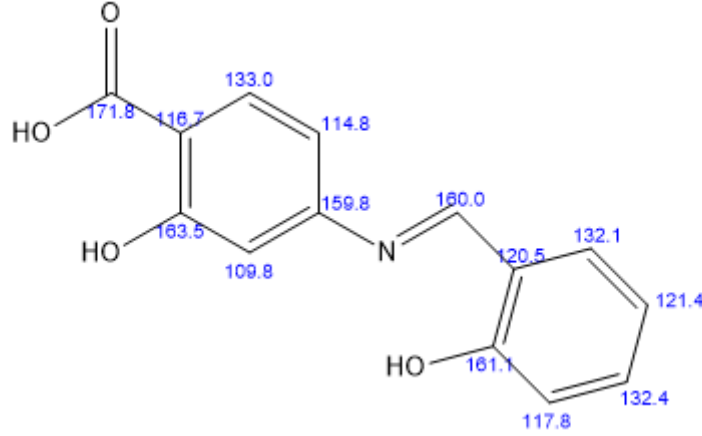
4.5. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Metanol içerisinde çözünmüş olan ligandın ¹H-NMR verileri incelendiğinde, OH Hidrojeninin 11 ppm civarında olduğu, aromatik halkaya bağlı Hidrojenlerin 6-8 ppm aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Bu aralıkta fazla pik görülmüş olmasının sebebi salisilaldehit ya da maddeyi yıkamada pH'ı düşürmek için kullanılan asetik asitten kaynaklandığı gözlemlenmiştir. Sonuçlar yapıyı doğrulamakta ve teorik verilerle uyum içerisinde dir.(Şekil 4.3)(EK 11)



Şekil 4.3. Ligand ¹H-NMR Verileri

¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde 100-140 ppm aralığındaki pikler aromatik halkadan kaynaklanmaktadır. 172 ppm civarındaki pik karboksilik asitin, 140-170 ppm arasındaki pik ise aldehit karbonilidir. Bu sonuçlar da yapıyı doğrulamaktadır. (Şekil 4.4) (EK 12)

Şekil 4.4. Ligand ¹³C-NMR Verileri

4.6. FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Ligandın FT-IR spektrumu incelendiğinde, (EK 1) –OH pikinin 3048,17 cm^{-1} 'de ve –C=N'e ait pikin 1589,39 cm^{-1} 'de olduğu gözlenmiştir. Co(L)₂kompleksinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 2) –OH pikinin 3384,69 cm^{-1} 'de –C=N'e ait pikin 1602,89 cm^{-1} 'de, Co-O ait pikin 704,20 cm^{-1} 'de ve Co-N pikinin ise 680,60 cm^{-1} 'de olduğu gözlemlenmiştir. Ni(L)₂kompleksinin FT-IR spektrumunda (EK 4) –OH pikinin 3374,25 cm^{-1} , –C=N'e ait pikin 1603,36 cm^{-1} 'de, Ni-O pikinin 761,24 cm^{-1} ve Ni-N pikinin ise 681,48 cm^{-1} 'de olduğu gözlemlenmiştir. Cu(L)₂ kompleksinin ise –OH grubuna ait pikin 3386,07 cm^{-1} 'de –C=N'e ait pikin 1603,80 cm^{-1} 'de Cu-O pikinin 585,09 cm^{-1} 'de ve Cu-N pikinin 452,80 cm^{-1} 'de olduğu gözlemlenmiştir. (EK 3) Zn(L)₂ kompleksinin FT-IR spektrumunda –C=N' ait pikin 1604,69 cm^{-1} 'de olduğu, –OH pikinin 3382,60 cm^{-1} , Zn-O pikinin 759,04 cm^{-1} 'de ve Zn-N pikinin ise 681,90 cm^{-1} 'de olduğu gözlemlenmiştir. (EK 5)

Elde edilen spektrumları incelediğimizde ligandda bulunan O-H pikinin metal komplekslerinde ligandda ki kadar keskin olmadığı gözlenmiş olup metal komplekslerinde gözlemlenen –O-H pikinin metanol molekülünden kaynaklandığı düşünülmektedir. M-O ve M-N pikleri metal komplekslerinde net bir şekilde

görülmekte ve imin bağına ait piklerin EK'lerde ki gibi gözlenmesi ligandın metallere koordine olduğunu desteklemektedir.

Çizelge 4.5. Ligand ve metal komplekslerinin FT-IR spektrum verileri

Bileşik	O-H piki	C=N piki	M-O	M-N
Ligand	3048,17	1589,39	-	-
Co(L) ₂	3384,69	1602,89	704,20	680,60
Ni(L) ₂	3374,25	1603,36	761,24	681,48
Cu(L) ₂	3386,07	1603,80	585,09	452,80
Zn(L) ₂	3382,60	1604,69	759,04	681,90

4.7. Manyetik Duyarlılık Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen metal komplekslerinin, geometrik yapıları hakkında bilgi edinebilmek için manyetik duyarlılık ölçümleri yapılmıştır.

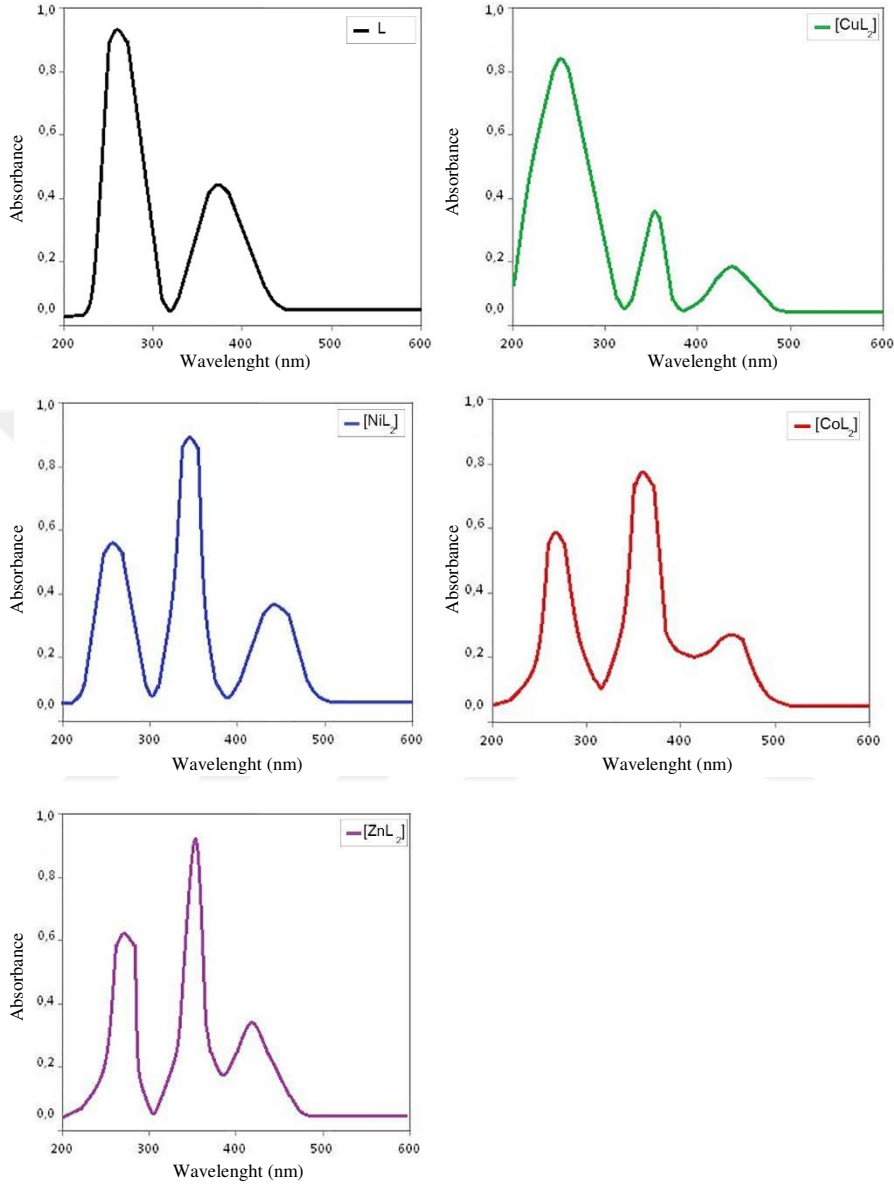
Yapılan ölçümler sonucunda Ni(L)₂ kompleksinde 2 adet eşleşmemiş elektron olduğu belirlenmiş olup hibritleşme türü sp^3d^2 ve geometrik şekli oktahedral olduğu düşünülmektedir. Co(L)₂ kompleksinin 3 adet eşleşmemiş elektron sayısı olduğu, hibritleşme türünün Ni(L)₂'deki gibi sp^3d^2 ve geometrik şeklinin oktahedral olarak tespit edilmiştir. Cu(L)₂ kompleksinde ise 1 adet eşleşmemiş elektronu olduğu ve bu sonuçtan yola çıkarak yapının hibritleşme türünün sp^3 veya sp^2d ve geometrik şeklinin de karedüzlem veya tetrahedral olduğu düşünülmektedir. Zn(L)₂ kompleksini incelediğimizde eşleşmemiş elektron bulunmamaktadır. Bu sonuçlara göre; Co(L)₂, Cu(L)₂ ve Ni(L)₂ komplekslerinin paramanyetik olduğu, Zn(L)₂ kompleksinin ise diamanyetik olduğu tespit edilmiştir. Komplekslerin manyetik duyarlılık ölçümleri Çizelge 4.6'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Sentezlenen Metal Komplekslerinin Manyetik Duyarlılık Sonuçları

Kompleks	Meff (B.M.)	Hibritleşme Türü	Geometri
Ni(L) ₂	3,031	sp ³ d ²	Oktahedral
Zn(L) ₂	-	-	-
Cu(L) ₂	1,73	sp ³ ,dsp ²	Kare düzlem,tetrahedral
Co(L) ₂	4,79	sp ³ d ²	Oktahedral

4.8. UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin, spektral özellikleri UV-Vis spektrumu kullanılarak belirlenmiştir. Bileşiklerin, metanol içerisindeki çözeltileri hazırlanarak UV spektrumları alınmıştır ve elde edilen sonuçlar şekil 4.5’de gösterilmiştir. Liganda ait, UV-Vis spektrumunda, iki ana bant gözlenmiştir. 264 nm dalga boyundaki birinci şiddetli pik aromatik halkalardaki π - π^* geçişinden kaynaklanmaktadır. 345 nm civarında bulunan diğer şiddetli pik ise aromatik halkaya ait azot atomu üzerindeki elektron çiftlerinden kaynaklı n - π^* geçişinden kaynaklanmaktadır. Metal komplekslerinin spektrumunda şiddetli üç pik gözlenmektedir. Bunlar Co(II) için 284-445 nm, Ni(II) için 274-442 nm, Cu(II) için 275-432 nm, Zn(II) için 281-482 nm olduğu gözlenmiştir. Bu geçişler Ligandın metal atomlarıyla koordine olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.5. Sentezlenen bileşiklere ait UV – Vis Spektrumları



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada,4-amino-2-hidroksi benzoik asit ve salisilaldehitin metanol ortamında reaksiyonu sonucu (E)-2-hidroksi-4-((2-hidroksibenzilidin)amino) benzoik asit elde edilmiş ve bu Schiff bazının Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Yapıların M:L oranı 1:1'dir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-Vis, TGA, Elementel Analiz, ICP, Manyetik Duyarlılık, ¹³C-¹H-NMR ve X-Ray gibi spektroskopik ve analitik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Ligandın turuncu renkli kristal formu elde edilmiştir.

NMR ve X-Ray sonuçları yapılan analizleri doğrulamaktadır. Metal komplekslerindeki metal oranları ICP ile belirlenmiştir. Ligand ve metal komplekslerinin oda sıcaklığında ve 60 °C Sıcaklıkta çözünürlük testleri yapılmıştır. TGA analiz sonuçlarına göre, yanan organik ve kalan inorganik yapıların miktarları sentezlenen komplekslerde beklenen değerlerdedir. Sentezlenen yapıların metanol içerisinde çözeltilerinin UV-Vis spektrumları alınmıştır. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin %C,H,N değerleri elementel analizi cihazı ile belirlenmiştir. Sentezlenmiş olan metal komplekslerinin geometrik yapıları Manyetik Duyarlılık ile belirlenmiştir .Ligand ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumları incelenmiş olup ligand ve metal komplekslerinin erime noktaları erime noktası tayin cihazı ile belirlenmiştir. Sonuçlar yapıları doğrular niteliktedir.

Sonuç olarak, bu çalışma ile ortaya konan madde ve bilginin araştırmacılar tarafından değerlendirilip, geliştirileceği ve yeni çalışmalara vesile olacağı düşünülmektedir.

5.1. Öneriler

Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin anti kanser, anti oksidan, boyar madde, enzim ve katalizör gibi konularda kullanılabilirliği incelenebilir.



KAYNAKLAR

- B.A. Mamedov, Y.A.Vidadi,D.N.Alieva,A.V.Ragimov,Polym.,Int. (1997)
- B.A.Balto, J.Macromol,Sci.Chem.(1980)
- Bekaroğlu, Ö. 1972, Koordinasyon Kimyası, İ.Ü. Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul
- Çelik, C., 1999, 2-Amino Piridin Esaslı Schiff Bazları İle Onların Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- Elaine M.(2017) Schiff Base Complexes Of Copper And Zinc As Potential Anticolic Compounds
- F.Barabarin, J.P.Blance, M.Dugay, C.Fabre, C.Maleysson, Synth.Met.(1985)
- Gülcan M., 2010. Pirimidintiyonamin Ve Pirimidintiyonaminden Türeyen Bazı Schiff Bazı Ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Spektroskopik Çalışmaları (Doktora Tezi). Yüzüncüyıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Van.
- Gündüz T., 1998, Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- H.Sakai, T.Matsuyama, Y.Maeda, H.Yamoaka,J.Chem.Phys.(1981)
- İ.Kaya,Int. J.Polym. Anal. Character (2004)
- İsmail K.(Nisan 2006) Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gap of oligo-4-[(2-hydroxybenzylidene)amino]benzoic acid
- Jayendra Patole (2005) Schiff Base Conjugates Of *P*-Amino salicylic Acid As Anti mycobacterial Agents ,1515
- Jennifer A.(2017) Synthesis, Characterization, And Antimicrobial Activities Of Palladium Schiff Base Complexes Derived From AminosalicylicAcids
- K.Colladet, M.Nicolas, L.Goris, L.Lutsen, D. Vanderzande,Thin Solid Films (2004) 451-452

- Koc Z. E., Ucan H. I., Journal of Macromolecular Science, Part A, Pure and Applied Chemistry , 45, 1072–1077, 2008.
- Kopel P., Sindelar Z., Klicka R., Transition Met. Chem., 23, 139-142, 1998.
- Mirkhani V., Tangestaninejad S, Moghadamb M., Mohammadpoor-Baltork I., Kargar H., Journal of Molecular Catalysis A, Chemical, 242, 251–255, 2005.
- Muhammad Aqeel Ashraf (2011) Synthesis, Characterization And Biological Activity Of Schiff Bases
S.C.Suh.S.C.Shim,Synt.Met.(2000)
- S.G.YIASE (2014) Synthesis, Characterization And Antimicrobial Studies Of Salicylic Acid Complexes Of Some Transition Metals, 5
- S.J.WADHER (2009) Synthesis And Biological Evaluation Of Schiff Base And 4-Thiazolidinones Of Amino Salicylic Acid And Their Derivatives As An Antimicrobial Agent, 102
- Sentezi H. İsmet UÇAN(2010), 4-(Piren-1-ilmetilamino)benzoik asit ve Metal-Salen Komplekslerinin
- Serin S. Ve Gök Y. 1988, Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi , 329-331
- Şener K., Ocak 1999. Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Anti Mikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi,
- Tara A. (2005) Late Metal Salicylaldimine Complexes Derived From 5-Aminosalicylic Acid – Molecular Structure Of A Zwitter ionic Mono Schiff Base Zinc Complex, 1063-1070
- V.And Verpoort, F.2005 Ruthenium Complexes Bearing Bidentate Schiff base ligands as efficient catalysts for organic and polymer syntheses,Coordination Chemistry Reviews,249;3055-3074

VASISHTA D. BHATT (2008) Synthesis And Characterization Of Some
Tetradentat Schiff Base Complexes, 1993-1998
Yeap,G.Y.VD.2003. JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE 658,87-99.





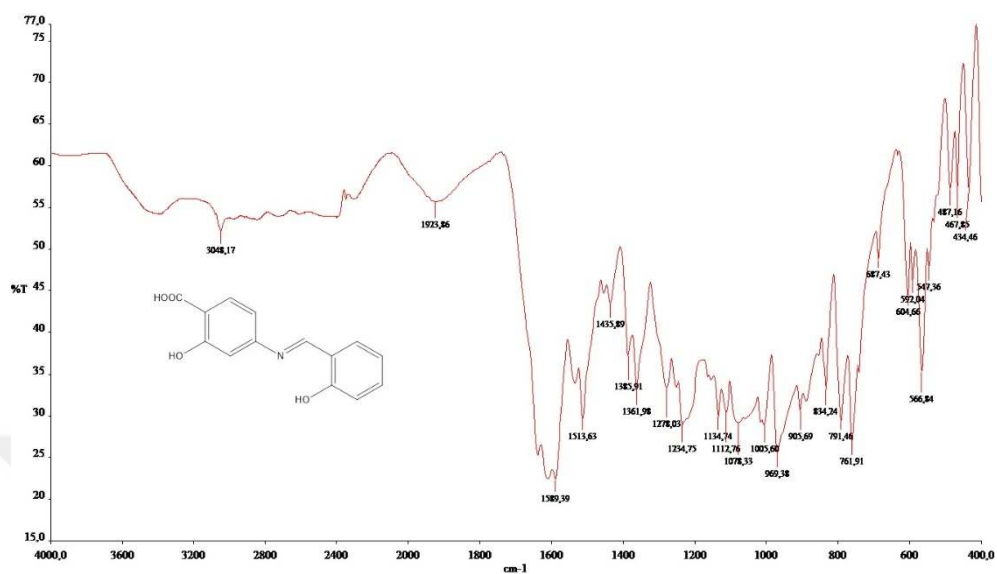
ÖZGEÇMİŞ

15/08/1989 yılında Adana'nın Seyhan İlçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Özel Başkent Okulunda, lise öğrenimini ise Adana Koleji Fen Lisesi'nde tamamlamıştır. 2007 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden 2011 yılında mezun oldu. 2012 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya Bölümünde yüksek lisansa başlamış olup 2012 yılından beri Adana Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma ve Kontrol Daire Başkanlığı'nda memur Kimyager olarak çalışmaktadır.

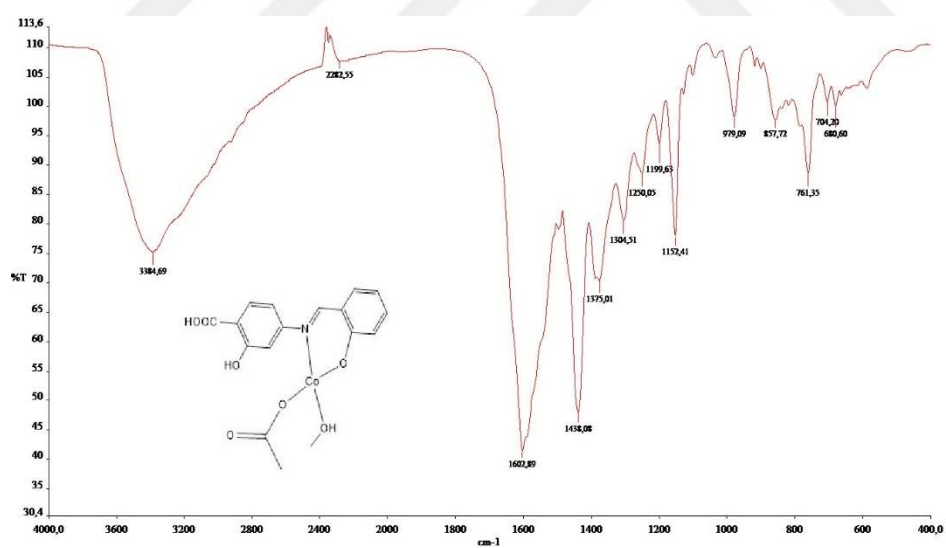


EKLER

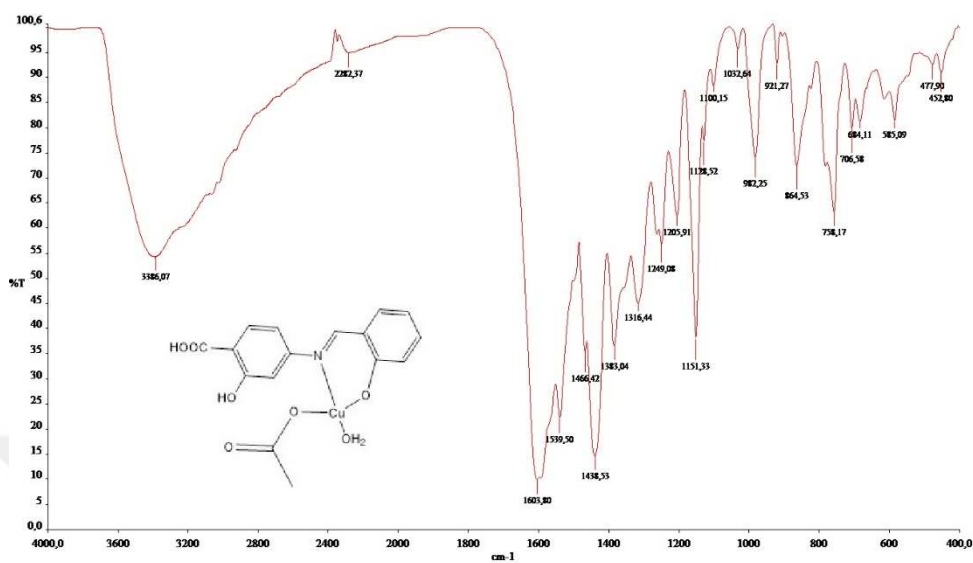




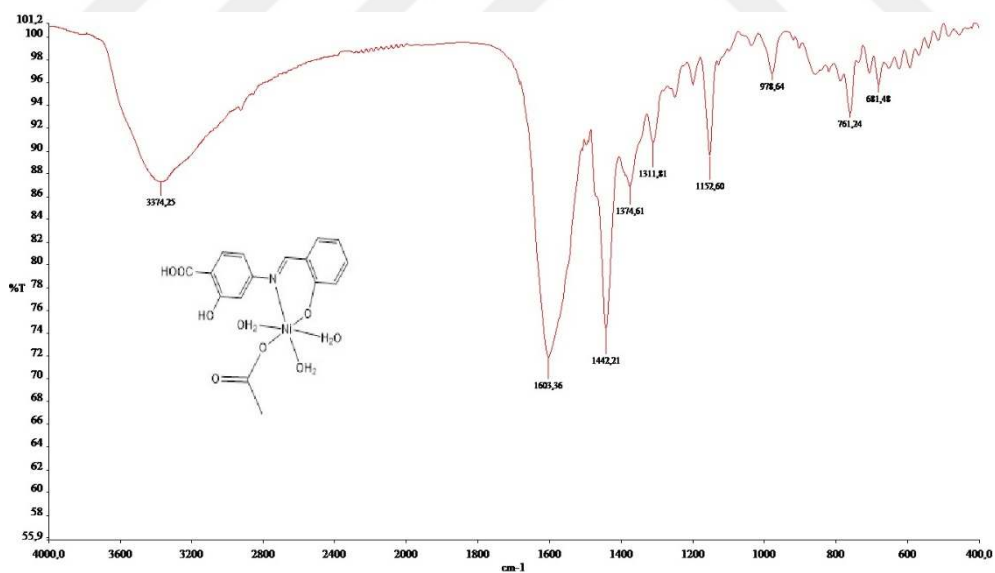
EK-1: IR Spectrum of L Ligand



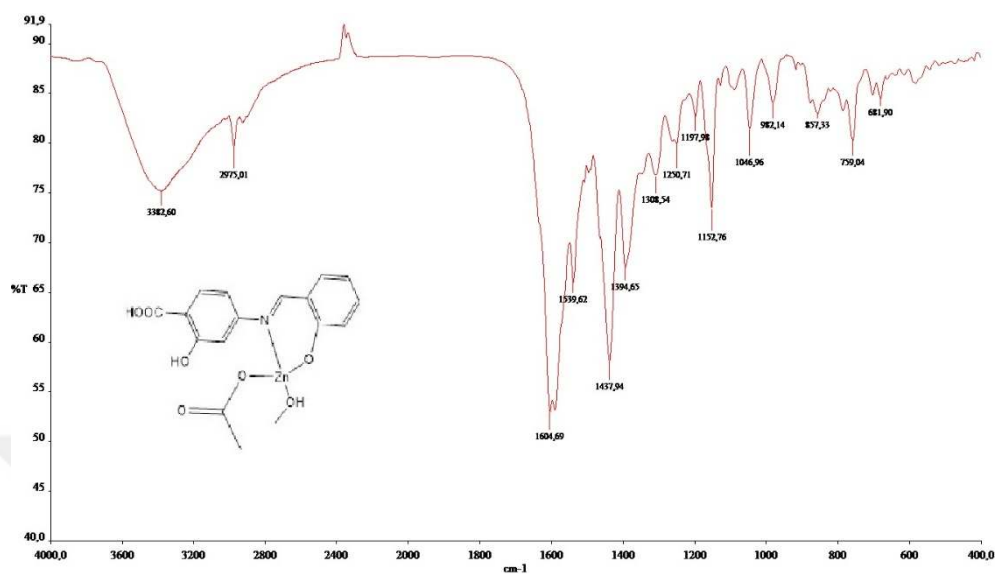
EK 2: IR Spectrum of the $\text{Co}(\text{L})_2$ complex.



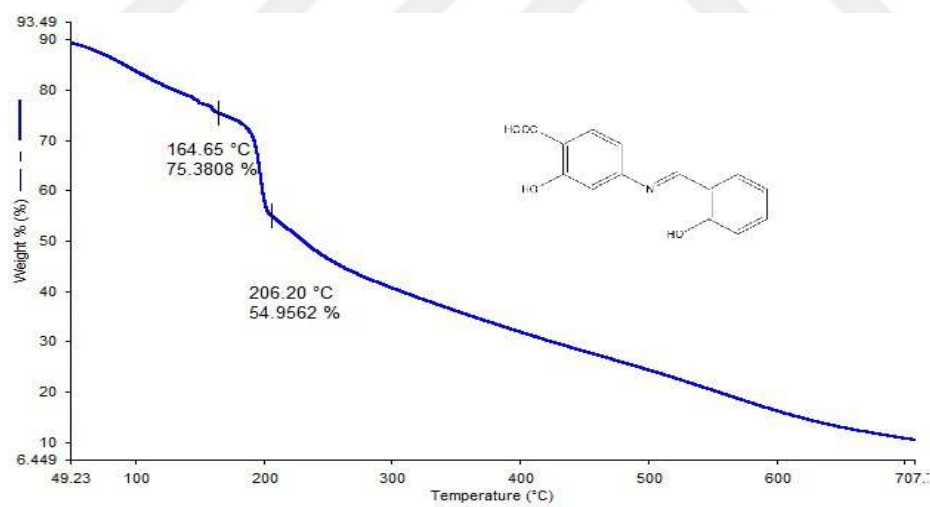
EK 3: IR Spectrum of the Cu(L)₂ complex.



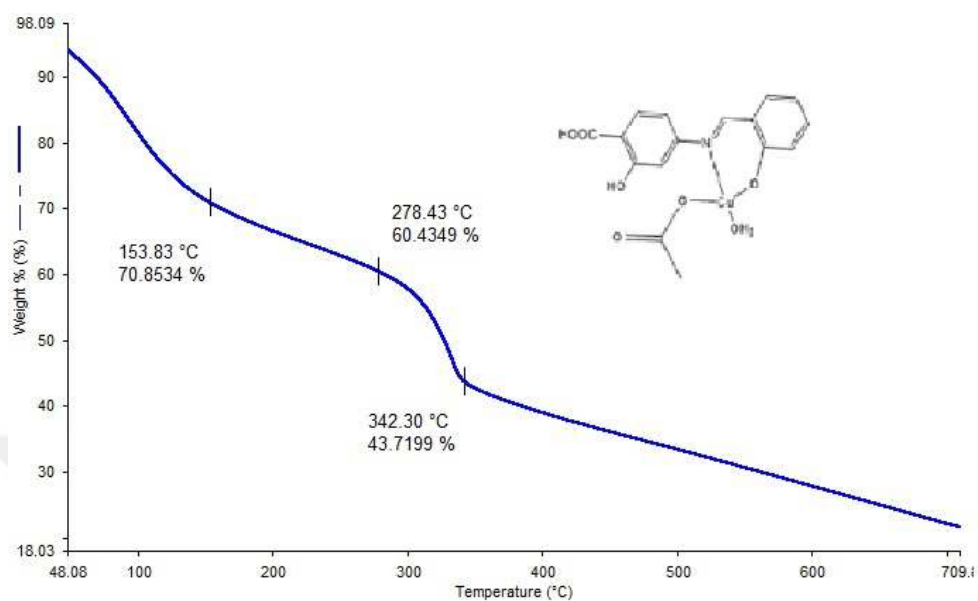
EK 4: IR Spectrum of the Ni(L)₂ complex



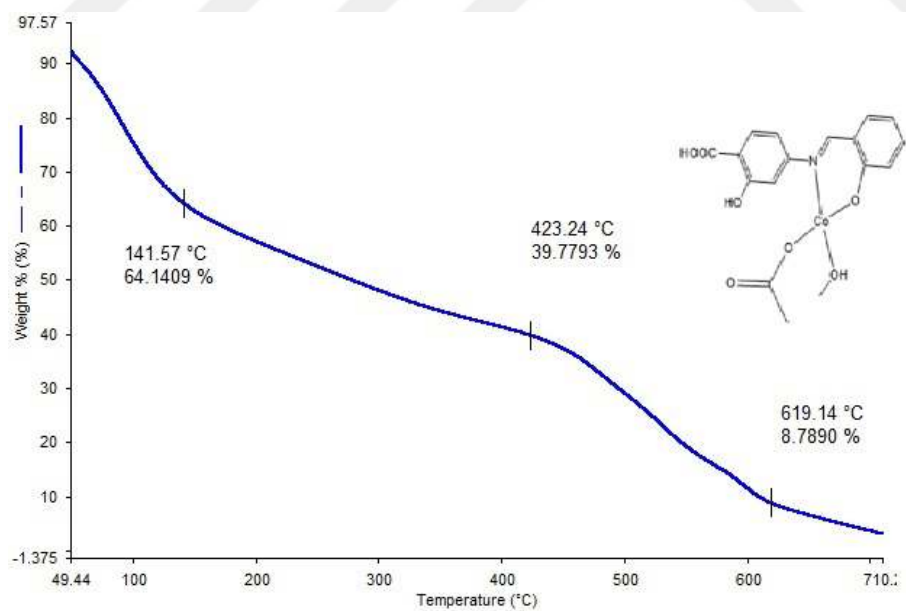
EK 5: IR Spectrum of the $\text{Zn}(\text{L})_2$ complex.



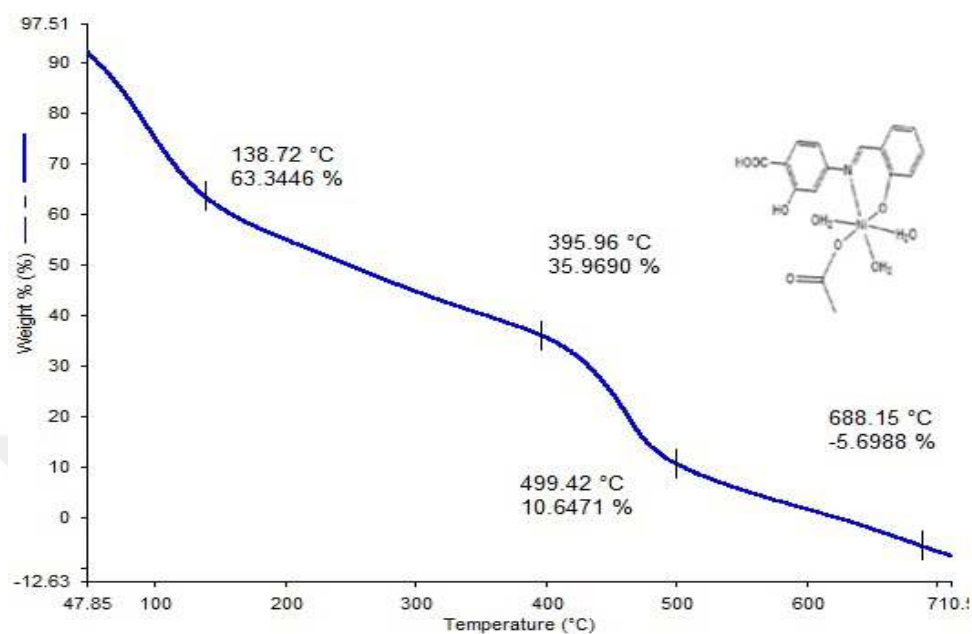
EK 6: TGA Curve of the L ligand.



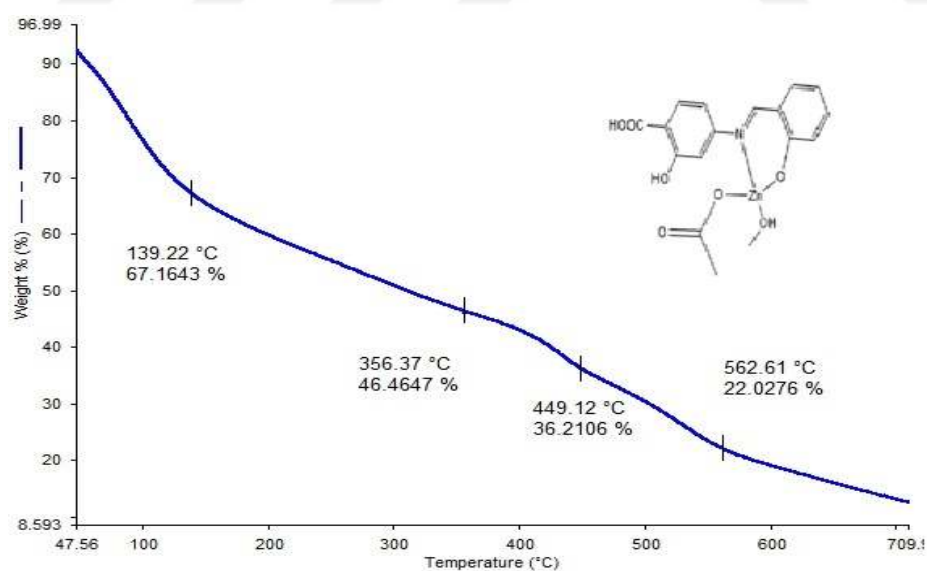
EK 7: TGA Curve of the Cu(L)₂ complex.



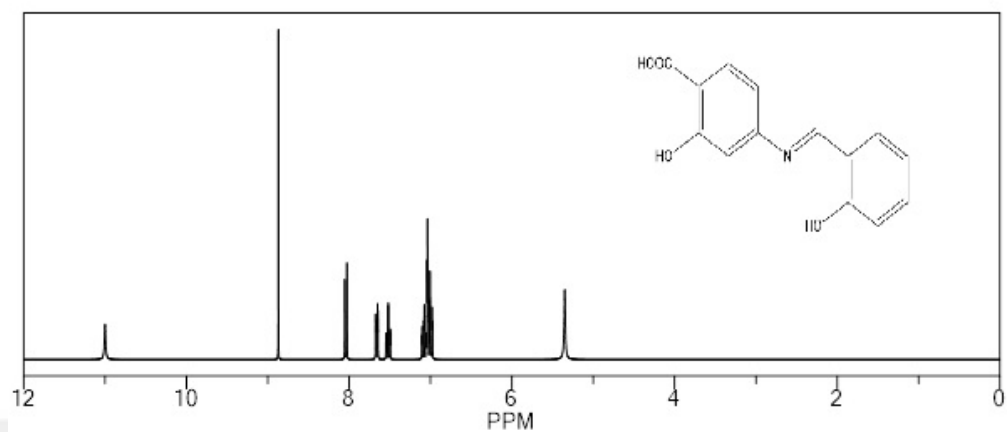
EK 8: TGA Curve of the Co(L)₂ complex.



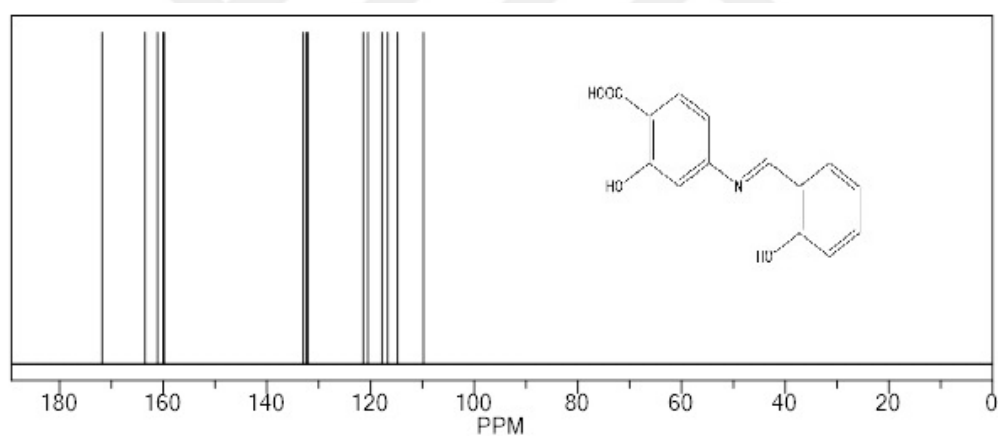
EK 9: TGA Curve of the Ni(L)₂ complex.



EK 10: TGA Curve of the Zn(L)₂ complex.



Ek 11: ^1H -NMR spectrum of the L ligand.



Ek 12: ^{13}C -NMR spectrum of the L ligand.