

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ TİP SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE AĞARTMA
KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğba UĞUR

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Murat TUNA

Aralık 2018

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ TİP SCHİFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE AĞARTMA
KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

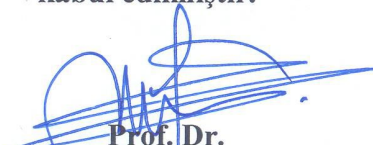
YÜKSEK LİSANS TEZİ

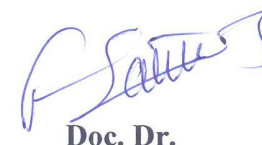
Tuğba UĞUR

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 28.12.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Salih Zeki YILDIZ
Jüri Başkanı


Doç. Dr.
Fatih SÖNMEZ
Üye


Dr. Öğr. Üyesi
Murat TUNA
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Tuğba UĞUR

16.12.2018

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, sabırla desteğini, ilgisini ve anlayışını üzerimde her zaman hissettiğim saygıdeğer tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Murat TUNA'ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca değerli fikirlerini bizimle paylaşan ve bu yolda bize ışık tutup yönlendiren sayın Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ ve Prof Dr. Mustafa ARSLAN'a teşekkürlerimi borç bilir hürmetlerimi sunarım.

Çalışmalarımız için gereken olanakları sağlayan ve bilgilerini tereddüt etmeden bizlere aktaran saygıdeğer bölüm başkanımız Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR olmak üzere tüm kimya bölümü öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın tüm dönemlerinde maddi ve manevi desteklerini üzerimde her zaman hissettiğim annem Emine UĞUR, babam Fahrettin UĞUR ve kardeşim Emre UĞUR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca arkadaşım Gökhan GENÇ'e bana her zaman göstermiş olduğu manevi destekten dolayı çok teşekkür ederim. Tez çalışmamda yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım, Merve TOPÇAKAN, Zeynep Seda KUZDAN, Ertuğ YILDIRIM ve Büşra GENÇOĞLU'na teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Schiff Bazı Ligandı.....	5
2.1.1. Schiff bazının bulunuşu	5
2.1.2. Schiff bazlarının özellikleri.....	5
2.1.3. Schiff bazlarının sentezi.....	7
2.2. Schiff Bazı Metal Kompleksleri	9
2.2.1. Schiff baz komplekslerinin sınıflandırılması	10
2.2.2. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi	12
2.2.3. Schiff bazlarının yapısal özellikleri	12
2.2.3.1. Schiff bazlarının FT-IR spektrumu.....	12
2.2.3.2. Schiff bazlarının NMR spektroskopisi	14
2.2.3.3. Schiff bazlarının Uv-Vis spektroskopisi	15
2.2.3.4. Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağı	16
2.2.3.5. Schiff bazlarında tautomeri	17

2.3. Schiff Bazlarının Katalitik Özellikleri.....	18
2.4. Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Uygulama Alanları	19
2.4.1. Schiff bazı metal komplekslerinin katalitik uygulamaları	19
2.4.2. Schiff bazı metal komplekslerinin tıptaki uygulamaları.....	19
2.4.3. Schiff bazı metal komplekslerinin polimer teknolojisindeki uygulamaları.....	20
2.4.4. Schiff bazı metal komplekslerinin boyar madde olarak kullanılması	21
2.4.5. Schiff bazların metal komplekslerinin diğer uygulamaları.....	21
 BÖLÜM 3.	
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	22
 BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE YÖNTEM	35
4.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	35
4.1.1. Kullanılan kimyasal malzemeler.....	35
4.1.2. Kullanılan cihazlar	35
4.2. Ligand ve Schiff Baz Komplekslerinin Sentezi	36
4.2.1. [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalen-2-il) metilen) amino) benzoat] ligandının sentezi	36
4.2.2. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalen-2-il) metilen) amino) benzoat] Cu(II) kompleksi sentezi.....	36
4.2.3. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalen-2-il) metilen) amino) benzoat] Ni(II) kompleksi sentezi.....	37
4.2.4. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalen-2-il) metilen) amino) benzoat] Mn(II) kompleksi sentezi	38
4.2.5. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalen-2-il) metilen) amino) benzoat] Co(II) kompleksi sentezi	39
4.3. Katalitik Ağartma Yöntemi	40

BÖLÜM 5.

ARAŞTIRMA BULGULARI	41
5.1. Ligand ve Komplekslerin Spektroskopik Karakterizasyonu	41
5.2. Katalitik Ölçümler	51

BÖLÜM 6.

TARTIŞMA VE SONUÇ	64
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	72



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

°C	: Santigrat derece (Celsius)
¹³ C-NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopi
(Co(OAc) ₂ .4H ₂ O)	: Kobalt(II) asetat tetrahidrat
(Cu(OAc) ₂ .H ₂ O)	: Bakır(II) asetat monohidrat
DMF	: Dimetilformamid
Fe ₂ O ₄	: Demir oksit
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopi
H ₂ O	: Dihidrojen monoksit
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
IR	: İnfrared (Kızılötesi) Spektroskopisi
KOH	: Potasyum hidroksit
MeOH	: Metanol
(Mn(OAc) ₂ .4H ₂ O)	: Mangan (II) asetat tetrahidrat
mL	: Mililitre
MS	: Kütle spektrometresi
Na ₂ CO ₃	: Sodyum karbonat
NaHCO ₃	: Sodyum bikarbonat
NaOH	: Sodyum hidroksit
(Ni(OAc) ₂ .4H ₂ O)	: Nikel(II) asetat tetrahidrat
nm	: Nanometre
pH	: Hidrojenin Gücü
ppm	: Milyonda bir birim
spek	: Spektrofotometre
SO ₂	: Kükürt dioksit

SO ₃	: Kükürt trioksit
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
TiO ₂	: Titanyum dioksit
Uv-Vis	: Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi
V ₂ O ₅	: Vanadyum pentaoksit



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Metal-salen kompleksi	2
Şekil 2.1. Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazı	5
Şekil 2.2. Aldehitten imin eldesi	6
Şekil 2.3. Schiff bazlarının diğer organik gruplarla olan ilişkisi	7
Şekil 2.4. Schiff Bazlarının elde ediliş mekanizması	8
Şekil 2.5. Diimin eldesi	8
Şekil 2.6. Hidrazon ve azin eldesi	9
Şekil 2.7. Semikarbazon eldesi.....	9
Şekil 2.8. Salen bileşiği metal kompleksi.....	10
Şekil 2.9. Orto hidroksi grubu ihtiva eden Schiff bazlarında enol-imin $\leftrightarrow$ keto-amin dengesi.....	16
Şekil 2.10. Hidrojen bağı içeren enol-imin ve keto-aminin tautomer yapıları	16
Şekil 2.11. OH grubu ihtiva eden Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağı	17
Şekil 2.12. Schiff bazlarında keto-enol dengesi	18
Şekil 2.13. Naftalin türevi Schiff bazlarında tautomeri dengeleri.....	18
Şekil 2.14. ROMP reaksiyonlarında katalitik aktivite çeşitleri için mekanizma.....	21
Şekil 3.1. Metil antranilat eldesi.....	22
Şekil 3.2. 2- karbometoksifenil izosiyanat sentezi	22
Şekil 3.3. Metil antranilat ve etilbenzoilasetat'tan Schiff baz eldesi	23
Şekil 3.4. Metil antranilatın Ni (II) Schiff baz kompleksi.....	23
Şekil 3.5. Metil antranilatın Schiff baz Cu (I) kompleksi	24
Şekil 3.6. N-benziliden-N'-hidrazinlerin Sentezi.....	24
Şekil 3.7. Sentezlenen nanobiokatalistlerin şematik gösterimi	25
Şekil 3.8. Metil antranilattan 2,3-disübitüe-3H-kinazolin-4-on eldesi	26
Şekil 3.9. Metil N-salisilidenantranilat Schiff bazının yapısı.....	27
Şekil 3.10. Dinitro Asetilen ile 1,4 Dipolar Siklonun Katılma Reaksiyonu.....	28

Şekil 3.11. DMAD ile 1,4 Dipolar Siklonun Katılma Reaksiyonu	28
Şekil 3.12. Sitronelal ve metil antranilatın moleküler yapısı	29
Şekil 3.13. Metil antranilat ve etil vanilinden Schiff baz eldesi.....	30
Şekil 3.14. $[Mn(H_2L)_2]$ 'nin molekül yapısı, bağ uzunlukları ve Mn(II) kompleksinin koordinasyonu	31
Şekil 3.15. $[CuCl(H_2L)]_2.(DMF)$ 'nin molekül yapısı ve DMF çözücü molekülü.....	31
Şekil 3.16. $[Ni(H_2L)_2].DMF.0.4H_2O$ 'nun molekül yapısı ve kompleks bağ uzunlukları.....	31
Şekil 3.17. $[Zn(H_2L)_2]$ 'nin molekül yapısı	32
Şekil 3.18. Metil antranilattan 2-metil-4H-benzo [d] [1,3] oksazin-4-on sentezi	32
Şekil 3.19. 2-metil-4H-benzo [d] [1,3] oksazin'den 3-amino -2-metilkinazolin-4(3H)-on sentezi.....	33
Şekil 3.20. HNMAMQ Schiff baz ligandının elde edilmesi	33
Şekil 4.1. [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalen-2-il) metilen) amino) benzoat] ligandı sentezi.....	36
Şekil 4.2. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalen-2-il) metilen) amino) benzoat] Cu(II) kompleksi sentezi	37
Şekil 4.3. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Ni(II) kompleksi sentezi.....	38
Şekil 4.4. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Mn(II) kompleksi sentezi	39
Şekil 4.5. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Co(II) kompleksi sentezi	39
Şekil 5.1. [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat]'ın FT-IR spektrumu	42
Şekil 5.2. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu	43
Şekil 5.3. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Mn(II) kompleksinin FT-IR spektrumu	44
Şekil 5.4. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Co(II) kompleksinin FT-IR spektrumu	45

Şekil 5.5. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Ni(II) kompleksinin FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 5.6. [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat]'ın H-NMR spektrumu.....	47
Şekil 5.7. [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat]'ın C-NMR spektrumu.....	48
Şekil 5.8. [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat]'ın Ms spektrumu.....	49
Şekil 5.9. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Mn(II) kompleksinin Ms spektrumu	49
Şekil 5.10. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Cu(II) kompleksinin Ms spektrumu	50
Şekil 5.11. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Co(II) kompleksinin Ms spektrumu	50
Şekil 5.12. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Cu(II) kompleksi ve morinin hidrojen peroksitli ağartması.....	52
Şekil 5.13. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Co(II) kompleksi ve morinin hidrojen peroksitli ağartması.....	53
Şekil 5.14. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Mn(II) kompleksi ve morinin hidrojen peroksitli ağartması.....	53
Şekil 5.15. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Ni(II) kompleksi ve morinin hidrojen peroksitli ağartması	54
Şekil 5.16. Tüm komplekslerin morin ile hidrojen peroksitli ağartma grafiği.....	54
Şekil 5.17. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Co(II) kompleksi ve morinin hidrojen peroksitsiz ağartması.....	55
Şekil 5.18. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Cu(II) kompleksi ve morinin hidrojen peroksitsiz ağartması.....	55
Şekil 5.19. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Mn(II) kompleksi ve morinin hidrojen peroksitsiz ağartması.....	56
Şekil 5.20. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Ni(II) kompleksi ve morinin hidrojen peroksitsiz ağartması	56
Şekil 5.21. Tüm komplekslerin morin ile hidrojen peroksitsiz ağartma grafiği.....	57

Şekil 5.22. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Co(II) kompleksi ve kurkumin hidrojen peroksitli ağartması.....	57
Şekil 5.23. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Cu(II) kompleksi ve kurkumin hidrojen peroksitli ağartması.....	58
Şekil 5.24. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Mn(II) kompleksi ve kurkumin hidrojen peroksitli ağartması.....	58
Şekil 5.25. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Ni(II) kompleksi ve kurkumin hidrojen peroksitli ağartması	59
Şekil 5.26. Tüm komplekslerin kurkumin ile hidrojen peroksitli ağartma grafiği....	59
Şekil 5.27. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Co(II) kompleksi ve kurkumin hidrojen peroksitsiz ağartması.....	60
Şekil 5.28. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Cu(II) kompleksi ve kurkumin hidrojen peroksitsiz ağartması.....	60
Şekil 5.29. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Mn(II) kompleksi ve kurkumin hidrojen peroksitsiz ağartması.....	61
Şekil 5.30. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Ni(II) kompleksi ve kurkumin hidrojen peroksitsiz ağartması	61
Şekil 5.31. Tüm komplekslerin kurkumin ile hidrojen peroksitsiz ağartma grafiği..	62
Şekil 5.32. Hidrojen peroksit ve morin ağartması.....	62
Şekil 5.33. Mangan asetat ve morin ağartması.....	63
Şekil 5.34. Bakır asetat ve morin ağartması.....	63

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Schiff baz komplekslerinin sınıflandırılması	11
Tablo 2.2. Schiff bazlarının UV-Vis Spektrumları.....	15
Tablo 5.1. [(E)-metil2 (((3hidroksinaftalin-2-il)metilen) amino) benzoat]'ın FT-IR spektrumu değerleri.....	41
Tablo 5.2. Komplekslerin FT-IR spektrumu değerleri	41
Tablo 5.3. Komplekslerin % Ağartma değerleri.....	52

ÖZET

Anahtar kelimeler: Schiff bazı, antranilik asit metil esteri, metal kompleksleri

Bu çalışmada, 2-hidroksi-1-naftaldehit ve antranik asitin metil esterinden Schiff baz ligandının sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, metal asetat tuzlarını (Cu, Ni, Zn, Mn, Cd, Co) kullanarak yeni Schiff bazlı metal kompleksleri elde edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapısını belirlemek için FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV, MS gibi spektroskopik yöntemler ve erime noktası tayini kullanıldı. Sentez komplekslerinin morin ve kurkumin ile katalitik ağartma özellikleri araştırıldı.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION BLEACHING CATALYTIC PROPERTIES OF NEW TYPE SCHIFF BASE METAL COMPLEXES

SUMMARY

Keywords: Schiff base, methyl ester of anthranilic acid, metal complexes

In this work, synthesis of Schiff base ligand from 2-hydroxy-1-napthaldehyde and methyl ester of anthranilic acid was carried out. Then, new Schiff base metal complexes were obtained by using metal acetate salts(Cu, Ni, Zn, Mn, Cd, Co).

For determining the structure of the synthesized compounds as FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV, MS spectroscopic methods and melting point determination was used. The catalytic bleaching properties the morin and curcumin stain of the synthesis complexes were investigated.

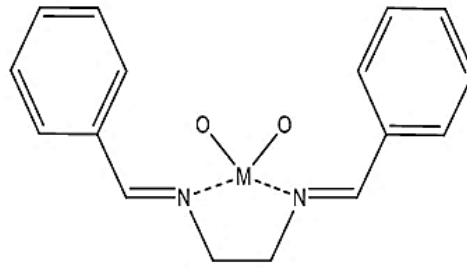
BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde koordinasyon bileşiklerinin endüstri ve biyolojik sistemlerdeki önemi giderek artmaktadır [1]. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezlenmesinin kolay, kimyasal ve termal kararlılığının fazla olmasından dolayı koordinasyon kimyası için çok önemlidir [2]. Schiff bazları, aldehitlerin (ya da keton) primer aminle tepkimesinden oluşan kondenzasyon ürünleridir. Kondenzasyon sonucu oluşan bağa imin bağı denir [3].

İlk defa 1860 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından Schiff bazları sentezlenmiştir. Schiff bazları, 1930 yılında ligand olarak Pfeiffer tarafından kullanılmıştır. Koordinasyon bileşikleri kimyacılarının en çok çalıştıkları konulardan birisi de Schiff bazlarıdır. Aldehit ve aminlerin bir çok çeşidi olduğu için bunlardan çok sayıda Schiff baz elde edilebileceği de açıktır [4]. Schiff bazlarının yapılarının açıklanması ise 1940'lı yıllarda başlayıp, günümüze kadar devam etmiştir [5].

Bilindiği üzere Schiff bazları koordinasyon bileşikleri için ligand olarak kullanılırlar. Dolayısıyla bu konu bilim adamlarının ilgilendiği bir konu olup çeşitli kompleksler yapmaya başlamalarına ortam hazırlamıştır. Eğer Schiff bazlarının yapısında oksokrom gruplar bulunursa, bunlardan sentezlenecek olan metal kompleksler renkli maddeler olur. Sentezlenen bu renkli maddeler boya endüstrisinde ve genel olarak tekstil boyacılığında pigment boyar madde olarak kullanılmıştır. Başka bir özellik olarak anti kanser aktivesi göstermesinden dolayı Schiff bazlarının tıp dünyasında önemli bir yeri oluşmuştur [6].

Aromatik aminlerden oluşan Schiff bazı kompleksleri ise tercihen kemoterapi alanında ve gerçekleşen kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.1.) [7].



Şekil 1.1. Metal-salen kompleksi

Bakır içeren Schiff baz kompleksleri antibakteriyel aktivite gösterir ve hidroksi grubu içeren Schiff bazı kompleksleri yüksek bir aktivite içerdiği görülmüştür [5]. Schiff bazların metal kompleksleri *S. aureus*, *B. Subtilis*, *B. Pumpilis* ve *E. Coli*'ye karşı antibakteriyel aktivite göstermiş olup aynı zamanda böceklere karşı toksisite özellik içerdiği kanıtlanmıştır. Ayrıca Schiff bazları ilaç, bitki köklerinde büyüme hormonu etkisinde ve antitümör özellik gösterdiği için sağlık sektöründe kullanılmaktadır [8].

Son birkaç yıldır Schiff bazlarının metal kompleksleri oksidasyon katalizörü olarak kullanılmaktadır. Bu durum ağartma uygulamaları bakımından deterjan ve tekstil endüstrisinde gün geçtikçe daha önemli bir hale gelmiştir. Ağartma veya beyazlatma sağlamak için; aktif moleküller kullanılıp kumaş yüzeyindeki ya da çözeltide oksidasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi işlemi olup bu işlemde aynı zamanda ağartma uygulaması ile çeşitli substratların rengi yok edilir. Ağartma uygulamasında temel amaç tekstilde elyafın ve benzeri materyallerin yıpranmadan lekenin çıkartılması ve çamaşırın beyazlatılmasıdır. Ağartmada dikkat edilecek hususlardan birisi de işlemlerin mümkün olan en düşük sıcaklıklarda yapılmasıdır. Gelişen teknoloji ile birlikte çamaşır makinelerinde düşük sıcaklıkta yıkama yapabilen, az su kullanıp kısa süreli yıkama programlarını içeren özellikler sayesinde ağartma yapabilen yöntemler geliştirilmektedir [9,10].

Ağartıcı kimyasallar için sıcaklığı düşürerek aktivite göstermeleri için aktivatörler kullanılır. Aktivatörler; hidrojen peroksit içeren ağartıcılar belli bir yıkama periyodunda %1-5 oranında kullanılarak etkinliği 90°C'den 40°C'nin altına düşürmeyi sağlamışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda, metal komplekslerinin

aktivatörlerin yerine kullanılabileceği gösterilmiştir. Gerek maliyet etkisi, gerek ağartıcı katalizörlerin kullanım oranı ve etki süreleri göz önüne alındığında, metal komplekslerinin bu konuda alternatif bir yol oluşturduğu görülmektedir. Ancak ortamda serbest halde bulunan ve kompleksleşmemiş metal iyonlarının bulunması hidrojen peroksitin bozunmasına sebep olabilir. Metal tuzlarının direkt kullanımında ise kumaşa zarar verebileceği gibi alkali ortamda metal tuzları kumaş üzerine çökebilir. Bu nedenle metal tuzlarının yerine metal komplekslerinin kullanılması gerektiği önerilmiştir [9,10]. 1980’li yıllarda bazı metal tuzları, “peroksit katalizörleri” olarak önerilmiş ve ticarileştirilmeye başlamıştır. Düşük miktarda kullanılmalarına rağmen (%0,01-0,1) yüksek aktivite elde edilmiş olup bu konuda son on yıldır çamaşır ve bulaşık deterjanlarına uyumlu katalizörler geliştirilmeye başlanmıştır. Bu yapılarda metal olarak daha çok Mn(III), Fe(III) ve Co(III) iyonları kullanılmıştır [11]. Ayrıca katalizörlerin, ağartma aktivatörlerinden çok daha fazla avantajı vardır. Katalizörler yeniden kullanabilmeleri, çevresel kirliliği azaltmaları ve enerji tasarrufu sağlamalarından dolayı son yıllardır odak noktası haline gelmiştir [12].

Schiff bazları katalitik özellik göstermelerinin yanısıra, floresans özellikte göstermektedirler. Schiff bazları C=N grubu içerdiğinden floresans emisyonunda azalma gözlenebilir. Fakat bu gruplara metal iyonları ilave edildiği takdirde izomerasyon durur ve floresans emisyonu yüksek yoğunlukta elde edinebilir [13]. Schiff bazlarının yüksek seçicilik, hassasiyet, çok yönlülük ve basit kullanımları olduğundan son yıllarda floresans kemosensörleri elde etmek için Schiff baz kompleksleri kullanılmaktadır. Bu sensörler çevresel izlemenin yanı sıra metal iyonlarını da tespit etmek için kullanılmaktadır [14,15].

Bu çalışmada, 2-hidroksi-1-naftaldehit ve antranik asitin metil esterinden Schiff baz ligandı sentezi gerçekleştirildi. Metal asetat tuzlarını (Cu, Ni, Mn, Co) kullanarak yeni Schiff bazlı metal kompleksleri elde edildi. Sentezlenen bileşiklerin yapı tayini için FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV ve MS gibi spektroskopik yöntemler kullanıldı.

Sentezlenen metal komplekslerinin oksidatif ağartma katalizörü olarak etkinliklerinin belirlenmesi için morin ve kurkumin boyar maddelerine karşı ağartma aktiviteleri Uv-Vis spektroskopisi kullanılarak test edildi. Testlerin sonucunda elde edilen grafikler yorumlanarak, komplekslerin katalizör etki gösterip göstermediği araştırıldı.

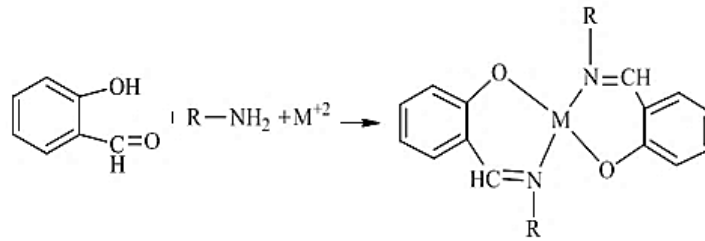


BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Schiff Bazı Ligandı

2.1.1. Schiff bazının bulunuşu

Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir. 1933 yılında ise Pfeiffer tarafından ilk defa ligand olarak kullanılmıştır. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($-C=N-$) olarak bilinmektedir. Bu ligandlar, koordinasyon bileşiğinin oluşumunda metal iyonuna bir ya da daha fazla elektron çifti verirler. Schiff bazlarının kararlı halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna olabildiğince yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomu taşıyan ikinci bir fonksiyonel grubu içermesi gerekir. Bu grup genellikle hidroksil grubu olur (Şekil 2.1.) [16].

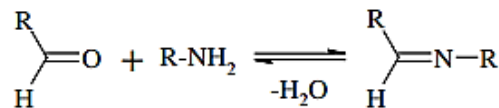


Şekil 2.1. Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazı

2.1.2. Schiff bazlarının özellikleri

Azometin grubundaki azot atomuna, elektron salıcı bir alkil veya aril grubu bağlandığında kararlılığı artmaktadır. Azot atomundaki $-OH$ içeren oksimler, $-NH$ içeren fenilhidrazonlar, semikarbazonlar, alkil ya da aril sübstitüentini içeren Schiff

bazlarına kıyasla hidroliz etkisine karşı daha kararlıdır ve düşük pH'larda karbonil ve amin bileşiklerine hidrolize olurlar (Şekil 2.2.) [17].

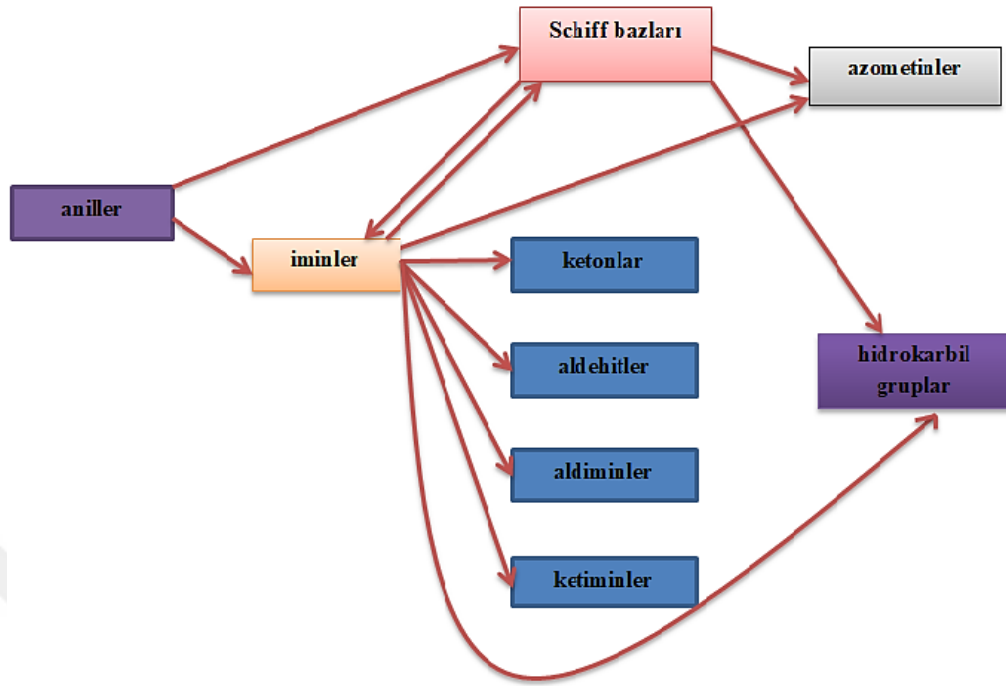


Şekil 2.2. Aldehitten imin eldesi

Reaksiyon bir denge reaksiyonu olup, eğer azot atomunda çiftleşmemiş elektron bulunduran elektronegatif aminlerle (hidroksilamin, semikarbazit, hidrazin vb.) reaksiyon yapılırsa tek yönlü olarak gerçekleşir. Tepkimede oluşan ürün kolayca hidroliz olmadığı için yüksek verim ile izole edilebilmektedir. Schiff bazlarının hidrolize olabilme özelliklerinden dolayı susuz ortamda çalışılması gereklidir. Su oluştuğu takdirde, azeotrop oluşturan bir çözücü ile ortamdan uzaklaştırılır. Fakat aldehit ve dialkil ketonlardan elde edilen Schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılmasına gerek duyulmaz. Sonuç olarak diaril ve alkilaril, aldiminler ve dialkil ketimlere göre hidrolize karşı daha az dayanıklıdır.

Aldehitlerden Schiff bazı elde edilmesi, ketonlardan elde edilmesine kıyasla daha zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon esnasında ortaya çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü seçilmesi gerekir. Ayrıca katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi faktörlerin de dikkate alınması gerekmektedir. Aromatik ketonlardan Schiff bazlarını elde edebilmek için ise yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir [18].

Schiff bazları 1950'li yıllarda koordinasyon kimyasında yerini almış olup spektrokimyasal seride kuvvetli ligandlar arasında bulunmaktadır. Bilindiği üzere Schiff bazları koordinasyon özellik gösterdiği için redoks potansiyellerine etkisi bulunmaktadır. Schiff bazlarının bazı moleküllerinin içerdiği -O-H---N-H hidrojen bağı, günümüze kadar görülen en kısa hidrojen bağıdır [19]. Schiff bazlarının sentez yolu ve bunlardan sentezlenebilecek grupların gösterimi aşağıda verilmiştir (Şekil 2.3.) [20].



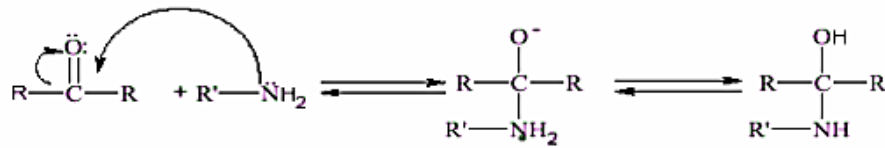
Şekil 2.3. Schiff bazlarının diğer organik gruplarla olan ilişkisi

2.1.3. Schiff bazlarının sentezi

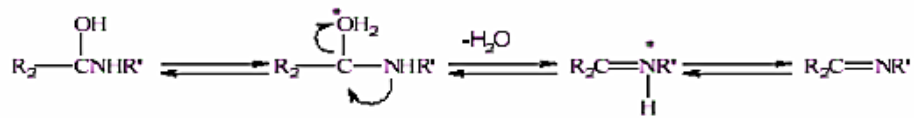
Schiff bazları primer amin ve karbonil bileşiklerinin tepkimeye girmesinden meydana gelirler. Reaksiyon iki basamakta gerçekleşmekte olup, birinci basamak katılma basamağı iken ikinci basamak ayrılma basamağıdır (Şekil 2.4.).

İlk olarak, primer amin ile karbonil grubunun kondenzasyonu gerçekleşir ve ara bileşik oluşur ve ikinci basamakta ise ara bileşiğin dehidratasyonu ile Schiff bazı meydana gelir [17].

1. Basamak : katılma



2. Basamak: ayrılma



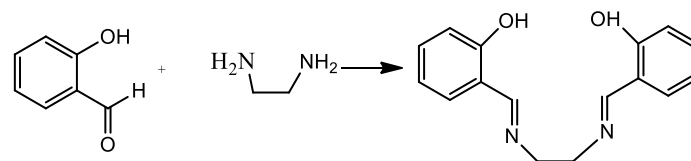
Şekil 2.4. Schiff Bazlarının elde ediliş mekanizması

Schiff bazlarının dayanıklı olması için primer aminler kullanılır. Amonyak ile reaksiyona sokulduğunda Schiff bazı polimerleşebilir ve dayanıksız hale gelir.

Amin derişimi asit değeri yüksek olan çözeltilerde çok azalır. Aromatik amin bileşiklerinde azot üzerindeki elektron çiftinin aromatik halkaya doğru dağılmasından dolayı aromatik aminler alifatik aminlere göre daha zayıf bazlardır.

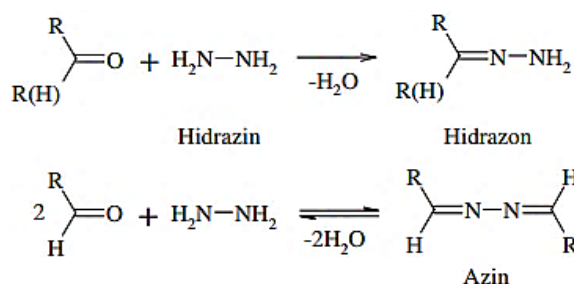
Alifatik amin bileşikleri kuvvetli bazik özellik gösterirler. Alifatik aminlerden sentezlenen Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamda hidrolitik bozunmaya maruz kalırlar. Bu sebepten genellikle Schiff bazları için ideal pH 4-5 arasındadır [17].

Schiff bazı sentezi için amin ve aldehit ya da ketonu alkolde çözüp ısıtmak yeterli gelmektedir. Aromatik aldehitler daha iyi sonuç vermektedir. Aşağıdaki reaksiyonda diamin kullanılırsa diimin sentezlendiği görülmektedir (Şekil 2.5.).



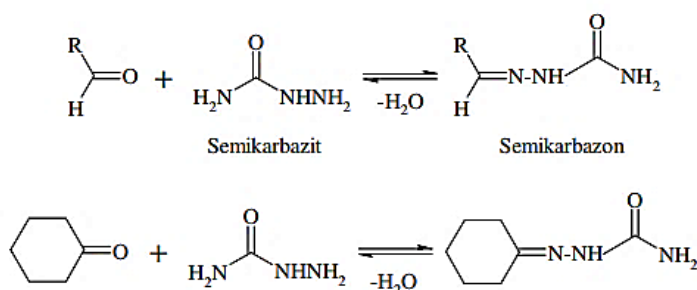
Şekil 2.5. Diimin eldesi

Bir amin türevi olan hidrazinin, aldehit ve ketonlarla vermiş olduğu reaksiyon sonucu, reaksiyona giren karbonil bileşiğinin mol sayısına bağlı olarak hidrazon ve azinler oluşur (Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. Hidrazon ve azin eldesi

Semikarbazitler ve tiyosemikarbazitler karbonil bileşikleriyle olan sentezi oldukça yaygındır. Genellikle semikarbazonlar, oksimler ya da hidrazonlara kıyasla daha kolay hidroliz olurlar. Semikarbazonların oluşumu, anilin ile katalizlendiğinden dolayı reaksiyon mekanizması semikarbazonların genel asit katalizi ile oluşan mekanizmasından farklıdır (Şekil 2.7.) [21].

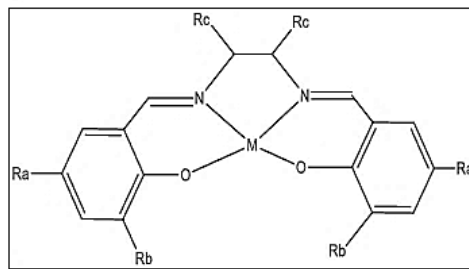


Şekil 2.7. Semikarbazon eldesi

2.2. Schiff Bazı Metal Kompleksleri

Schiff bazlarından elde edilen metal kompleksleri, 1950’li yıllardan beri bilinmekte olup, N,N-etilenbis(salisilideniminato) (Salen) buna örnek olarak verebilir (Şekil 2.8.) [22].

C=N grubu karakteristik özelliklerinden dolayı metallerle kompleks oluştururlar. Bir diğer özellik olarak C=N grubu metal iyonlarıyla oluşturdukları kompleksler kararlı değildir. Çünkü yeteri kadar bazlık özelliğine sahip değildir. Bundan yola çıkarak kararlı komplekslerin oluşması için genellikle komşu hidroksil grubu varlığı tercih edilir. Çünkü hidroksil grubu, hidrojen atomunu bünyesinden kolay verebildiği gibi beş ya da altılı şelat halkası oluşturabilmektedir. Ayrıca metal iyonları karbonil bileşiklerinin primer aminlerle olan tepkimesinden oluşan bileşiklerle etkileşerek, reaktantları kompleks oluşturabilmesi için bir araya getirir [23].



Şekil 2.8. Salen bileşiği metal kompleksi

Schiff bazı-metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar spektrofotometrik olarak yapılmıştır. Bu çalışmada Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 veya 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu gözlemlenmiştir. Amin ya da karbonil bileşikleri, beşli, altılı şelat halkası oluşturabilecek yapıda iseler, metal iyonu ile birlikte kararlı koordinasyon bileşiklerinin sentezlenebileceği kanıtlanmıştır [24]. Daha sonra Leussing ve arkadaşları da potansiyometrik incelemelerle ilgili çalışma başlatmışlardır. Leussing ve arkadaşlarının inceledikleri çalışmalar neticesinde Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 ve 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğunu kanıtlamışlardır [25].

2.2.1. Schiff baz komplekslerinin sınıflandırılması

Schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin sınıflandırılmasında en çok rastlanan metal kompleksleri: ON, ONO, ONN, ONNO, ONS, SNNS, NNNN donör atomuna sahip olan sistemlerdir. Sınıflandırmada bileşiğin sahip olduğu donör atomları dikkate alınarak hazırlanan tablo aşağıda verilmiştir (Tablo 2.1.) [26].

Tablo 2.1. Schiff baz komplekslerinin sınıflandırılması

Tipi	Özellikleri	Molekül Şekli
ON	Salisilaldehit ile anilinden oluşur. İki dişlidir ve metanollü ortamda kararlı olarak elde edilebilmektedir.	
ONO	2-amino-4klor fenol ile asetilasetondan oluşur. Üç dişlidir.	
ONN	N-(glisil)-α-pikolilamin, salisilaldehitten oluşur.	
ONNO	Substitüe salisilaldehitten oluşan Schiff bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi ‘‘salen’’ dir. Bu bileşiklerin hemen hepsi dört dişli özellik gösterir, geçişelementleri dışındaki bazı metallerle de kompleksler oluşturulabilir.	
ONS	2-hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoetantiyolden oluşan üç dişli olan Schiff bazı grubuna örnek verilebilir.	
SNNS	Glioksal ile 2-tiyol anilinden oluşur. Dört dişlidir.	
NNN	Üç dişli ligand olarak davranan 2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazol)piridin molekülü örnek olarak verilebilir.	
NNNN	N,N'-bis(2 aminobenzoil)etilendiamin ile salisilaldehitten oluşan N,N'-bis(2-salisilideniminobenzoil)etilendiamin ligandı örnek olarak verilebilir.	

2.2.2. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi

Schiff bazı ligandlarını içeren metal-şelat komplekslerinin sentezi için genellikle üç yöntem kullanılmaktadır.

1. Metal tuzu ile Schiff bazının direkt etkileşmesi,
2. Aldehit, amin ve metal tuzunun template kondensasyonu,
3. Aldehitato komplekslerinin aminlerle reaksiyonu şeklindedir.

Ayrıca, metaller susuz ortamda anodik yükseltgenme metodu yardımıyla elektrokimyasal yöntem ile de kompleksler sentezlenmektedir. Bu yöntem kullanılarak Salisilaldiminato bis-şelat komplekslerinin de sentezi gerçekleştirilmiştir [27].

Metal asetatlar, alkolde çözünürler ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturdıklarından dolayı en uygun seçilebilecek reaktantlardır. Metal nitrat ve klorürlerinin kullanımında ise öncelikli bir basamağın gerçekleşmesi gerekir. Bu basamakta ilk olarak, ligand çözeltisi NaOH ya da KOH ile muamele edildikten sonra sentezlenmesi mümkün olur. Genellikle Schiff bazlarının sentezi için çözücü olarak; mutlak alkol, aseton, asetonitril, eterler, tetrahidrofuran ve çözücü karışımları kullanılmaktadır [28].

2.2.3. Schiff bazlarının yapısal özellikleri

2.2.3.1. Schiff bazlarının FT-IR spektrumu

Schiff baz ligandlarının kimyasal yapısına bağlı olarak infrared spektrumlarında; C=N gerilme titreşimi en karakteristik pik olarak görülmektedir. Ancak bunun yanında O-H gerilme-eğilme titreşimi ve C-H titreşimi başlıca görülen diğer karakteristik piklerdir [29]. Schiff bazlarında C=N piki varlığını $1650-1615\text{ cm}^{-1}$ de orta ya da kuvvetli şiddette absorpsiyon bantları olarak görülür [30]. Karakteristik aromatik C-H halka titreşimleri $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir. 3000 ve 2800

cm^{-1} arasında ise alifatik C-H grupları gerilme titreşimleri gösterirler. Ligandlarındaki O-H foksiyonel gruplara ait pikler $3428 - 3325 \text{ cm}^{-1}$ arasında görülen kuvvetli ve orta şiddetteki bantlarda saptanan hidroksit varlığı hidrojen bağının varlığında bantlarda bozulma(yayılma) meydana geldiğinden hidrojen bağının kuvveti arttıkça, bant genişliği artar ve bu bant bazen tespit edilemez. Genellikle Schiff bazı ligandlarında hidrojen bağları çok güçlüdür [31]. Aromatik halkaların varlığı ise $1500-1400$, $1100-1050$ ve $900-700 \text{ cm}^{-1}$ bölgelerindeki pikler karakteristik halka titreşimlerine ait pikler olarak tanımlanmaktadır. FT-IR spektrumunda karbonil C=O gerilme titreşimleri $1740-1700 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir. Schiff bazlarında görülen C=C aromatik gerilme titreşimleri $1600-1565 \text{ cm}^{-1}$ ve C-C gerilme titreşimleri ise $1510-1400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülmektedir. N-H karakteristik bantların bulunmaması Schiff bazı ligandının oluşmasını göstermektedir [32].

Schiff bazı ligandlarının IR spektrumlarının bazılarında karakteristik piklerinin kaybolduğu veya yerlerinin değiştiği gözlenmiştir. Örneğin: C=N titreşim piklerinin özellikle kompleks oluşumundan sonra $10-25 \text{ cm}^{-1}$ arasında dalga sayısı kadar kayması mümkün olmuştur. Bunun sebebi azometin grubuna sahip çifte bağın elektron yoğunluğunun azalmasıdır. Aynı zamanda ligandın infrared spektrumunda görülemeyen birtakım pikler, kompleksin oluşmasının ardından gözlenmekte olup azometin grubundaki metal ile azot arasındaki bağa ait olan titreşim piki olduğu düşünülmektedir.

Diğer taraftan yapılan çalışmalar sonucunda sentezlenen ligand ve Cu(II) kompleksinin IR spektrumlarına bakıldığında ligand için C=N titreşim piki 1632 cm^{-1} 'de görülürken Cu(II) kompleksinde 1625 cm^{-1} 'e, kaydığı görülmektedir. Metal kompleksi için C=N titreşiminin pikinin başka bir yerde çıkmasının sebebi kompleksin ihtiva ettiği metal iyonunun, ligandın elektron verici N atomları ile birlikte farklı şiddette güçlü bağ yapmasıdır. Bu da kompleksleşmenin bir kanıtı olarak görülebilir [29].

2.2.3.2. Schiff bazlarının NMR spektroskopisi

Schiff bazları biyokimyasal özelliklerinden ve analitik uygulamalardaki öneminden ötürü spektroskopik özellikleri günümüzde ilgi çekici bir hal almıştır [30]. Schiff bazlarının ^1H NMR spektrumları incelendiğinde yapısında azometin grubu ihtiva eden Schiff bazlarının karakteristik piki R-CH=N şeklinde olduğu görülmektedir. Aromatik azometinlerin NMR çalışmalarında azot-hidroksi grubundaki hidrojen bağına bakılmaktadır.

Azometinlerin NMR spektrumları, aromatik aldehit halkasında para süstitüsyonunun, süstitüentlerin konjugatif etkisi ile aynı doğrultuda olan azometin protonunun kimyasal kaymasında farklılık olduğunu göstermiştir [33].

İmin ve bağlı gruplara ait kimyasal kayma değerlerini saptamak için $^1\text{H-NMR}$ 'dan yararlanılmaktadır. İmin protonunun piki singlet olarak düşük alanda gözlemlenmektedir. İmin protonunu kimyasal kayma değeri (δ , ppm) bağlı aromatik gruplara istinaden daha yüksektir [30].

Schiff bazı sentezi, farklı fonksiyonel grupların manyetik alan şiddetlerinde değişim meydana getirecektir ve farklı manyetik alan şiddetlerinde rezonans olacaklardır. Genellikle imin grubuyla bağ yapan proton 7 ile 8 ppm arasında rezonansa gelmektedir. Birincil amin bir aldehit ile kondenzasyonuna ait O=C=H protonunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki kimyasal kayma değeri, N=C=H protonunun kimyasal kayma değerinden farklıdır. Aromatik aldehit protonları 9-10 ppm arasında rezonansa gelir. Azometin protonları ise 7-8 ppm arasında rezonansa gelmektedir. Bazı durumlarda metal içeren komplekslerin koordinasyonu oksijen atomu üzerinden gerçekleşir ve hidroksil grubundaki hidrojen atomu gruptan ayrılır. Bu gibi durumlarda kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda Schiff bazına ait olan karakteristik pik görünmeyecektir. Genel olarak Schiff bazlarında bulunan $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ gibi elektron verici grupların pikleri metal kompleksi meydana geldikten sonra görünmüyorsa bu durum kompleks oluşumunun kanıtıdır denilebilir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisinde kimyasal kaymayı karbon atomunun sahip olduğu hibritleşme türü ve elektronik etki

denilen indüktif, mezomerik ve sterik etki olmak üzere iki temel faktör belirlemektedir. Hibritleşme türüne göre kimyasal kayma değerleri $\delta_{sp^2} > \delta_{sp} > \delta_{sp^3}$ olarak yazılabilir. Genellikle sp hibrit türündeki karbon atomları 70-90 ppm arasında rezonans olurken sp^2 karbon atomları -10-90 ppm arasında rezonans olmaktadır. sp^3 hibrit türü olefinik karbonlar, karbonil karbonları ve imin karbonlarının herbiri için farklı değerlerde kimyasal kayma değeri verdiği görülmektedir. Olefinik karbonlar 110–150 ppm arasında, aldehit karbonları 220 ppm de azometin karbonları ise 150-180 ppm arasında rezonansa gelmektedirler [29].

2.2.3.3. Schiff bazlarının UV-VİS spektroskopisi

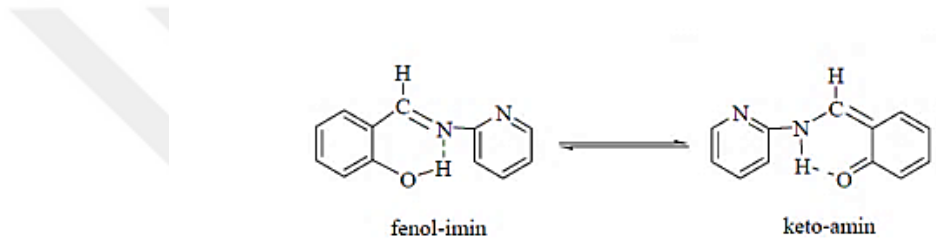
UV-Vis spektroskopisi tekniği ile Schiff bazlarının yapısı hakkında bilgiler edinilir. Bütün organik bileşikler 160-400 nm bölgesinde mor ötesini, görünür bölgeyi ise 400-780 nm bölgesinde ışımasını soğururlar [34]. Moleküler absorpsiyon spektroskopisinde 160-780 nm dalga boyları arasında çözeltinin absorbansı (A) ya da geçirgenliği (T) ölçümü yapılmaktadır. Bu absorpsiyon moleküllerinin bağ elektronlarının uyarılmasında, moleküldeki fonksiyonel grupların belirlenmesinde, fonksiyonel grupları içeren bileşiklerin nicel tayininde kullanılmaktadır. Organik moleküllerde π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler görülmektedir. Organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş vardır. Bunlar, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ ’dir. Liganda meydana gelen $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, metallerde $d \rightarrow d$ geçişleri ve ligandan metale yük transfer geçişleri bulunmaktadır [35]. Genellikle C=N sistemi ultraviyole bölgesinde absorpsiyon gösterir ve zayıf bir kromofordur. Schiff bazlarının UV-Vis spektrumlarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri 260-400 nm’de görülürken, hidrojen bağı 400 nm’de karbon çifte bağ azot geçişleri yani $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 200-280 nm’de gözlenmektedir (Tablo 2.2.) [36].

Tablo 2.2. Schiff bazlarının UV-Vis Spektrumları

$n \rightarrow \pi^*$ geçişleri	260-400 nm
hidrojen bağı	400 nm
C=N $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri	200-280

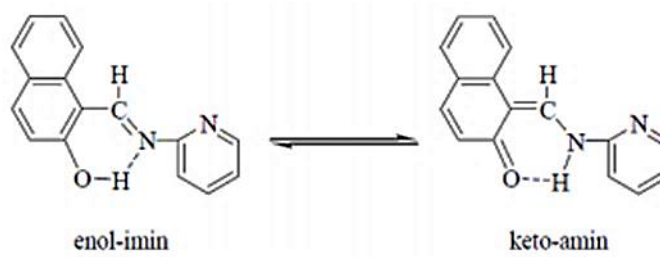
2.2.3.4. Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağı

Hidrojen bağları moleküller arasında bulunduğu gibi molekül içinde de bulunabilir. Yapısında orto hidroksi grubu bulunduran aromatik aldehitlerden sentezlenen Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı ($N-H\cdots O$ veya $N\cdots H-O$) mevcuttur. İmin grubunun konumuna göre orto konumda bulunan OH grubu ile imin azotu arasındaki kısa hidrojen bağları, molekülün stereokimyasına bağlı olarak oluşur. Hidrojen atomu OH grubuna göre bulunduğu mesafelere bağlı olarak, tamamen azot atomuna transfer olmaktadır. Başka bir deyişle, enol-imin $\leftrightarrow$ keto-amin dengesi baskın olarak keto-amin tarafına kayar (Şekil 2.9.) [37].

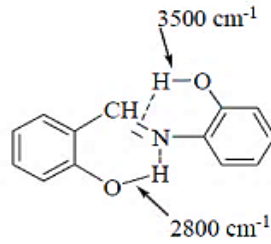


Şekil 2.9. Orto hidroksi grubu ihtiva eden Schiff bazlarında enol-imin $\leftrightarrow$ keto-amin dengesi

Hidrojen bağı oluşumu süstitüe gruba bağlı değildir. Sadece, kullanılan aldehitin türüne bağlıdır. Örnek olarak X-ışınları kristalografisi yöntemi kullanılarak 2-hidroksi-1-naftaldehit'ten sentezlenen Schiff bazları incelendiğinde aşırı kuvvetli $O\cdots H-N$ yapısında hidrojen bağının olduğu görülmüştür (Şekil 2.11.). Hidrojen bağının kuvvetli olmasından dolayı oluşan yapı keto formuna kaymıştır (Şekil 2.10.) [37].



Şekil 2.10. Hidrojen bağı içeren enol-imin ve keto-aminin tautomer yapıları



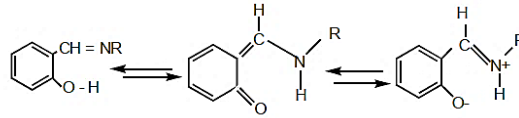
Şekil 2.11. OH grubu ihtiva eden Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağı

Enol-imin formunda C-O bağının uzunluğu 1.362 Å 'dur. Fakat keto-amin formunda C=O bağının uzunluğu 1.222 Å olarak bulunmuştur. Bu sebepten dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının kısaldığı gözlemlenmiştir. Hidrojen bağının varlığı IR, $^1\text{H-NMR}$ gibi spektroskopik yöntemleri ile bulunmuştur. IR spektrumunda hidrojen bağı yapmayan bileşiklerde OH gerilme titreşimi 3600 cm^{-1} hidrojen bağı oluşturan bileşiklerde ise gerilme $2300\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ 'de olur ve aralık genişler.

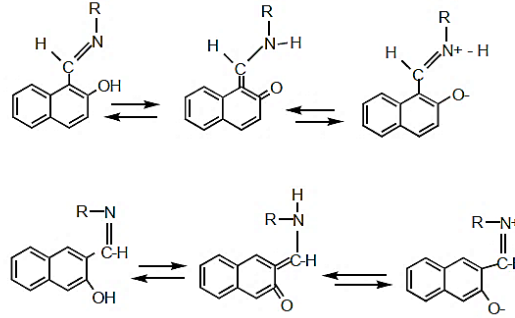
Ayrıca, orto hidroksi aromatik aldehit ve orto hidroksi aromatik aminlerden sentezlenen Schiff bazlarındaki hidrojen bağlarında iki OH grubu arasında O-H---O şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. OH grubu bulundurmeyen Schiff bazları ile yaklaşık olarak aynı bazik özellik gösterdikleri tespit edilmiştir. O-H----N hidrojen bağı oluşturanlar ise tek OH grubunu içeren Schiff bazlarında nötralizasyon potansiyel değeri artmaktadır. Özetle bünyesinde OH grubu bulunduran Schiff bazlarının bazlık kuvveti, OH bulundurmeyen Schiff bazlarına kıyasla azdır [28].

2.2.3.5. Schiff bazlarında tautomeri

Genellikle Schiff bazları çözelti içinde enol-imin tautomerisi yapar. Aynı zamanda molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yapıp tautomeri dengeleri gösterirler. Schiff bazı komplekslerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında enol-imin ve keto-enol dengelerinin var olduğu görülmüştür (Şekil 2.12.). 3-Hidroksi-2-naftaldiiiminler, enol-imin formunda tautomeri göstermesine karşın, 2- hidroksi-1-naftaldiaminler keto-amin tautomerisini baskın olarak göstermiştir (Şekil 2.13.) [38].



Şekil 2.12 .Schiff bazlarında keto-enol dengesi



Şekil 2.13. Naftalin türevi Schiff bazlarında tautomeri dengeleri

2.3. Schiff Bazlarının Katalitik Özellikleri

Kimya sanayisinin vazgeçilmezi olarak görülen katalizörler, üretimde verimlilik ve tasarruf sağlamak için hemen hemen her alanda kullanılmaktadırlar. Katalizörler; hammaddenin korunması ve safsızlıkların azaltılmasıyla yüksek seçicilik ve yüksek verimlilik sağlamakta olup kimyasal reaksiyonların hammadde ve enerji gereksinimlerini azaltmaktadırlar. Bir katalizörün kullanışlı olması aktivite, seçicilik ve kullanım süresi yönünden yeterli olabilmesine bağlıdır. Katalizörler; endüstriyel araştırmalarda, proses seçiminde, tesis tasarımı ve işletiminde önemli bir yere sahiptirler. Kimya sanayisinin başarısı önemli derecede katalizör teknolojisine dayanmaktadır. Sanayi sektöründe aktivite gösterdikleri için genellikle Schiff bazları tercih edilmektedir [27].

Aromatik Schiff bazı metal iyonu kompleksleri; oksidasyon, hidroliz, elektro-indirgenme ve parçalanma reaksiyonlarında katalitik aktiviteye sahiptirler. Katalitik oksidasyon reaksiyonları ticari açıdan önemli reaksiyonlardır. Ticari katalitik proseslerde üretilen kimyasalların yarısından fazlası, katalitik oksidasyon sürecine maruz kalır. Çevre kirliliğinin kontrolünde katalitik oksidasyon reaksiyonları gün geçtikçe önem kazanmaya başlamıştır. 3 trilyon dolarlık bütçeye sahip olan dünya kimyasal ve petrol endüstrilerinin gelişiminde oksidasyon reaksiyonları kilit rol

oyunmaktadır. Elyaf, plastik ve diğer polimer ürünlerinin üretimi için kullanılan monomerlerin birçoğu hidrokarbonların seçici oksidasyonu ile üretilmektedir. Bu yüzden çoğunlukla metal kompleksli katalizör kullanılır [39].

2.4. Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Uygulama Alanları

2.4.1. Schiff bazı metal komplekslerinin katalitik uygulamaları

Aromatik Schiff bazlarının metal kompleksleri; oksidasyon, hidroliz, elektro-redüksiyon ve bozunma reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabilir. Örneğin; Co(II) Schiff bazı şelat kompleksleri C=N grubu içeren metaloporfirinleri, fenol ve naftoller okside ederek alkenlerin oksidasyonunda katalitik aktivite göstermişlerdir. Diğer taraftan bakır iyonuna kıyasla, bakır Schiff bazı kompleksleri aminoasitlerin hidrolizini 10-50 oranında arttırmaktadırlar. Aynı zamanda Schiff bazları Heck reaksiyonları üzerinde katalitik aktivite gösterirler. Örneğin, tiyonil elektrokimyasal indirgenmesinde Cu(II), Fe(II), Ni(II) ve Co(II) metalleri içeren 3,3'-4,4'-tetrasalisildiamino-1-1-bifenil komplekslerinin etkin rolünün olduğu anlaşılmıştır. Schiff bazlarının çoğu yüksek sıcaklık ve nemli olan ortamlarda yüksek katalitik davranış sergilerler. Kiral Schiff bazı kompleksleri oksidasyon, hidroksilasyon, aldol kondenzasyonu ve epoksidasyon gibi çeşitli reaksiyonlarda seçici olarak davranır. Schiff bazı metal kompleksleri; hidrojen peroksidin bozunmasında, sülfidlerin tiyoanisollerin, aldehytlerin, fenollerin ve stirenin oksidasyonunda katalitik rol oynar. Mn(II) Schiff bazı metal kompleksleri, homojen ve heterojen ortamlarda kuvvetli katalitik özellik gösterirken, Fe(II), Co (II), Ni (II), Cu (II) ve Zn(II) Schiff bazı metal kompleksleri de oksidasyon ve epoksidasyon reaksiyonlarında kuvvetli katalitik aktivite gösterirler [40].

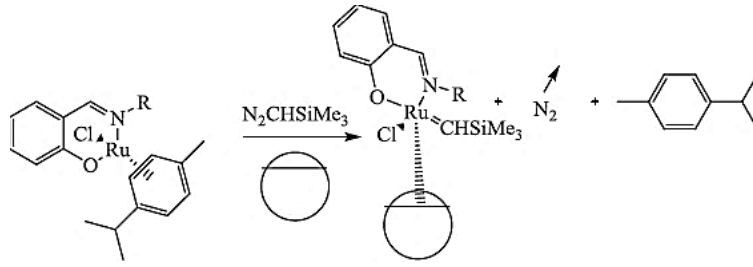
2.4.2. Schiff bazı metal komplekslerinin tıptaki uygulamaları

Schiff bazı metal kompleksleri bakterilerin, mantarların ve mayaların biyolojik aktivitelerini engellemede büyük öneme sahiptir. Schiff bazı metal komplekslerinin biyolojik etkinliği değişmektedir. Schiff bazlarının talyum, molibden, mangan, çinko,

kadmiyum ve bakır gibi metallerle yaptıkları kompleksler, metal ihtiva etmeyen Schiff baz komplekslerine kıyasla antimikrobiyal özelliklerinin daha iyi olduğu kanıtlanmıştır. O-fenilendiamin'in pirolidon ve piridon içeren Schiff bazı metal komplekslerinin anti-bakteriyel özelliklerinin çok kuvvetli olduğu gözlemlenmiştir. Antimon, arsenik ve bizmut metallerinin Schiff bazı komplekslerinin *A.niger* ve *A.alternata* küflerine karşı antifungal bir etkisinin olduğu görülmüştür. Ayrıca furan'ın aminlerle oluşturduğu Schiff bazı metal kompleksleride antifungal özelliğe sahip olduğu görülmüştür. Gümüş metali Schiff bazı komplekslerinin ise antiviral özelliğinin olduğu görülmüştür. Örneğin, gümüş kompleksleri salatalık mozaik virüsüne karşı inhibitör özellik göstermiştir. Aynı zamanda furan semikarbazon'un metal kompleksleri antihelmitik(bağırsak kurdu dökücü) ve analjezik etki göstermiştir. Ayrıca, bazı Schiff bazı metal komplekslerinin antifertilite enzimatik aktiviteye gösterebildikleri görüldüğü için hidrazin karboksamid ve hidrazin Schiff bazlarının diokso Mo(IV) ve Mn(II) komplekslerinin üremeyi engelleyici etkisi olduğu ortaya konmuştur [40].

2.4.3. Schiff bazı metal komplekslerinin polimer teknolojisindeki uygulamaları

Poli-Schiff baz kompleksleri inhibitör etkisi göstererek sıvı doğal kauçuğun yapısını korur. Aynı zamanda fotokimyasal bozunmaya karşı direncinin artırılması için etkin rol oynamaktadırlar. Dört dişli olan Schiff bazı organo-kobalt kompleksleri; emülsiyon polimerizasyonunda, dienil ve vinil monomerlerinin kopolimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmaktadırlar. Diğer yandan, bazı Ru Schiff bazı metal kompleksleri atom radikal transfer polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılmış ve polimerin kalitesini arttıracak katalitik bir aktivite gösterdiği kanıtlanmıştır (Şekil 2.14.). Altı dişli olan Ni(II) ve Zn(II) Schiff bazı metal kompleksleri bisfenol A-diglisidil eterin polimerizasyonunda çapraz bağlama ajanı olarak kullanılmıştır [41].



Şekil 2.14. ROMP reaksiyonlarında katalitik aktivite çeşitleri için mekanizma

2.4.4. Schiff bazı metal komplekslerinin boyar madde olarak kullanılması

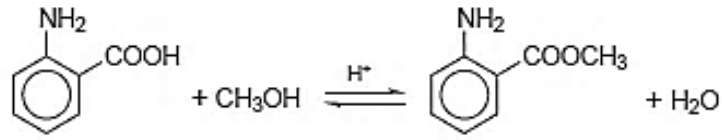
Schiff bazı ligandları kromofor özelliğe sahip oldukları boya sanayisinde kullanılmaktadır. Örneğin, 2-piridin karbaldehit ve 2-hidroksi anilinden oluşan (2-piridilmetilenamino) fenol ligandı; Ni^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarıyla kompleks oluşturup boyar madde özelliği göstermişlerdir. Schiff bazı metal kompleksleri; tekstilde, selüloz poliestерlerin ve polifiberlerin boyanmasında kullanılmıştır. Ayrıca salisilaldehit ve diaminlerden meydana gelen kobalt kompleksleri ışığa ve asidik gazlara karşı koruyucu ve direnç arttırıcı özellik göstermiştir. Bazı dört dişli olan Schiff bazları kromatografik ajan olarak doğal yiyecek numunelerindeki nikel varlığının saptanması için kullanılmıştır [41].

2.4.5. Schiff bazların metal komplekslerinin diğer uygulamaları

Schiff bazı metal komplekslerinin (Mn(II) , Ni(II) , Cu(II) ve Zn(II) vb.) amilaz sentezinde membranlar üzerinde gösterdiği çeşitli etkileri saptanmıştır. Bunun sonucunda Zn(II) ve Mn(II) Schiff bazı kompleksleri amilaz ile membrandan eş zamanlı transfer olmasına karşın, Cu(II) ve Ni(II) Schiff bazı kompleksleri ise inhibitör etkisi göstermiştir. Schiff bazları bilindiği üzere floresans özellik gösterirler. Bundan yararlanılarak bazı analitik uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. Örneğin, naftilamin ve amino-naftalensülfonik asitten sentezlenen Schiff bazlarının florimetrik karakterlerinin pH'a bağlı olarak değişme gösterdiği görülmüştür. Bu tip ligandlar florometrik analitik ajan gibi kullanılabilirler. Ayrıca 2013 yılında yapılan bir çalışmaya göre Bella, S.D. Schiff bazı ligand (M(II) ($\text{M}=\text{Co}$, Ni , Cu ve Zn vb)) komplekslerinin non-lineer optik özelliklere sahip olduğunu tespit etmiştir [41].

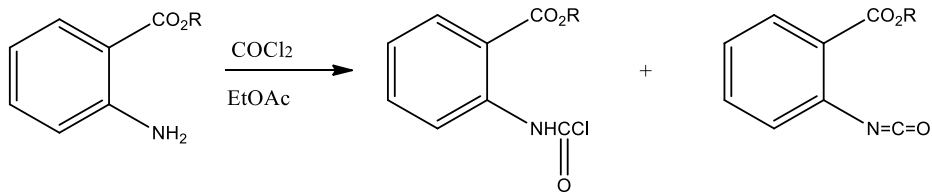
BÖLÜM 3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

G. D. Yadav ve çalışma arkadaşları 1998 yılındaki yaptıkları çalışmada, antranilik asitin metanol ile esterleştirilmesinden metil antranilat elde etmişlerdir (Şekil 3.1.). Metil antranilatın koku formülasyonunda kullanılan Schiff bazlarına öncülük ettiği bilgisinden yola çıkarak sentezlenen metil antranilatı, parfüm yapımında ester olarak kullanmışlardır [42].



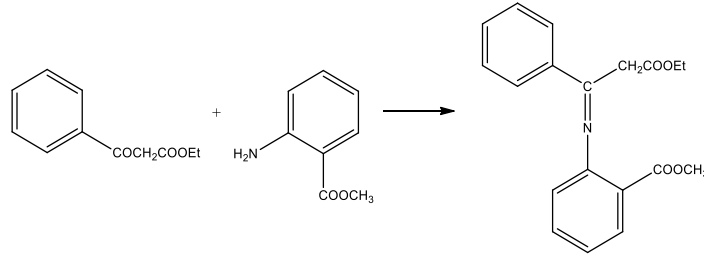
Şekil 3.1. Metil antranilat eldesi

P. Norton ve çalışma arkadaşları 1974 yılındaki yapmış oldukları çalışmalarında etil asetat içinde metil antranilat ile fosgenin reaksiyonundan 2 karbometoksifenil izosiyanat üretmişlerdir (Şekil 3.2.) [43].



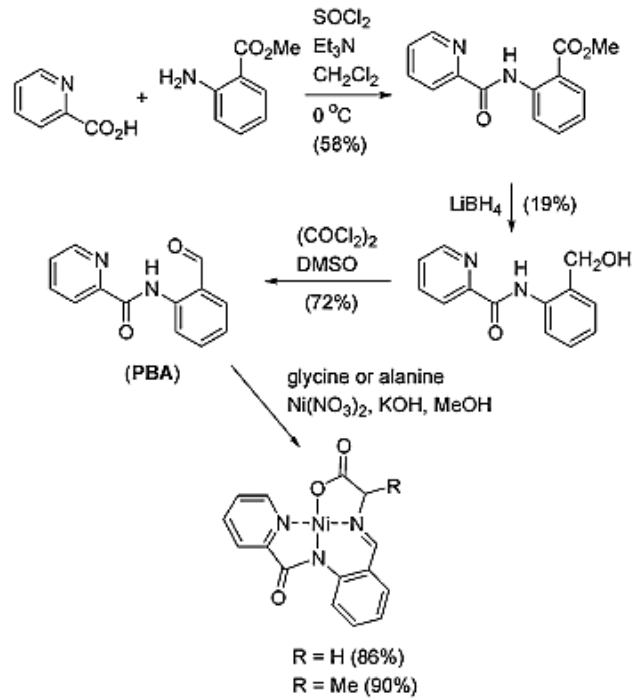
Şekil 3.2. 2- karbometoksifenil izosiyanat sentezi

J. Graham ve çalışma arkadaşlarının 1988 yılındaki alternatif olarak yaptıkları çalışmada, metil antranilat karışımı ve etilbenzoilasetatın metansülfonik asit içeren benzen çözeltisi ile reaksiyonu sonucu Schiff baz çökeltisi elde etmişlerdir (Şekil 3.3.). Sentezlenen Schiff bazının antitümör etkilerini incelemişlerdir [44].



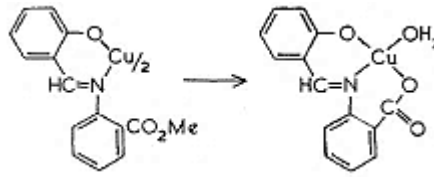
Şekil 3.3. Metil antranilat ve etilbenzoilasetat'tan Schiff baz eldesi

Y. N. Belokon ve çalışma arkadaşlarının 2003 yılındaki gerçekleştirdikleri çalışmalarında üç aşamadan oluşan Ni (II) tuzu Schiff bazı kompleksini sentezlemişlerdir (Şekil 3.4.). İlk aşamada pikolinik asit ve metil o-antranilattan kondenzasyon reaksiyonu yardımıyla amid elde edip, LiBH₄ ile indirgeme işlemi ile alkol sentezlenmiştir. İkinci aşamada sentezlenen alkol swern oksidasyonu yardımıyla ligandı ((piridin-2-karboksilik asit (2-formil-fenil) -amid (PBA)) sentezlemişlerdir. Üçüncü aşamada ligandı metanol içinde çözüp, anilin ve Ni(II) tuzu kullanarak Ni(II) Schiff baz kompleksi çökeltisini elde etmişlerdir. Asimetrik indüksiyon ve nonlinear etkilerin gözlemlenmesi için Nobin(2-hydroxy-8-amino-1,1-binaphthyl)'in kendiliğinden birleşmesini ve birleşmenin etkileri araştırılmıştır [45].



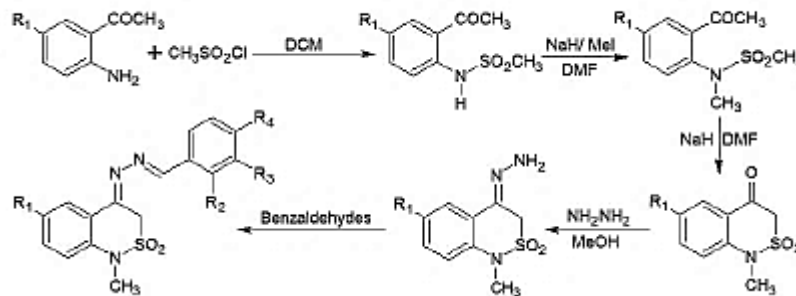
Şekil 3.4. Metil antranilatın Ni (II) Schiff baz kompleksi

R. D. Gillard ve çalışma arkadaşlarının 1970 yılındaki çalışmalarında metil antranilatın Schiff baz Cu(I) kompleksini sentezledikten sonra etanol içinde ısıtıp etil ester kompleksine dönüştürmüşlerdir (Şekil 3.5.). Yaptıkları çalışmalarda Cu (I) kompleksinin hızlı rasemizasyonunun genel bir reaksiyon olduğunu göstermişlerdir. Benzeri bir karbinolamin mekanizmasının, model sistemler ve enzimlerdeki piridoksal ile amino asit reaksiyonlarının katalizinde rol oynayabileceğini öne sürmüşlerdir [46].



Şekil 3.5. Metil antranilatın Schiff baz Cu (I) kompleksi

M. Shafiq ve çalışma arkadaşlarının 2010 yılındaki yaptıkları çalışmada; metil antranilat ve metan sülfonil klorürü reaksiyonu sonucu N alkilasyon ve baz katalizli N-benziliden-N'-hidrazinlerin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 3.6.). Siklize edilmiş ürünler farklı benzaldehitler ile ultrason aracılı kondenzasyonlar uygulanarak bileşikler elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda bileşiklerin birkaçının *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhimurium* ve *Staphylococcus aureus*'a karşı iyi bir anti-bakteriyel aktivite gösterdiklerini bulmuşlardır. Aynı zamanda ultrasonik dalgaların kullanılması ile reaksiyon sürelerinin önemli ölçüde azaldığını gözlemlemişlerdir [47].

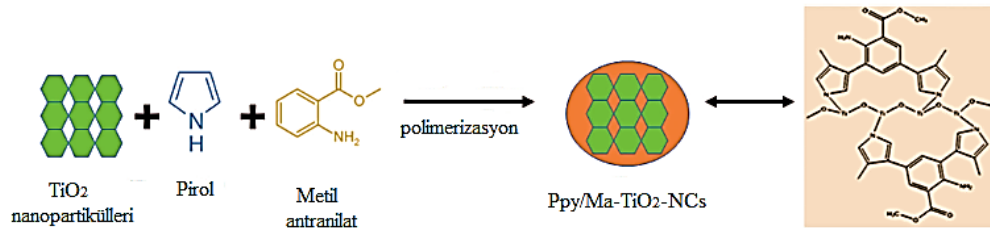


Şekil 3.6. N-benziliden-N'-hidrazinlerin Sentezi

G. M. Lanzafame ve çalışma arkadaşlarının 2017 yılındaki yaptıkları çalışmada metil antranilatın Ultraviyole C ve Ultraviyole B ışınlaması altındayken, fotodegradasyonunun H_2O_2 varlığında daha da hızlandığını gözlemlemişlerdir. Hidrojen peroksit, fotokimyasal koşullar altında bir hidroksil radikal kaynağı olarak hareket etmiştir. Klorür iyonlarının eklenmesi ile birlikte hidroksil iyonlarının temizlenmesine neden olmuş ve yüksek H_2O_2 konsantrasyon değerlerinde fotodegradasyon oranını arttırdıklarını göstermişlerdir. Yapılan çalışmadan yola çıkarak suda yaşayan organizmalar için (balık ve kabuklular) toksik madde olarak kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir [48].

T. Cabaroğlu 'un 2003 yılındaki yaptığı çalışmada metil antranilatı şarap yapımında kullanmıştır. Bundan yola çıkarak bu çalışmada, üzümde bulunan serbest aroma maddesinden biri olan metil antranilatı kullanmıştır. Çalışmada aromaların tanedeki dağılımları ve olgunlaşma sürecindeki gelişmelerini izlemiştir [49].

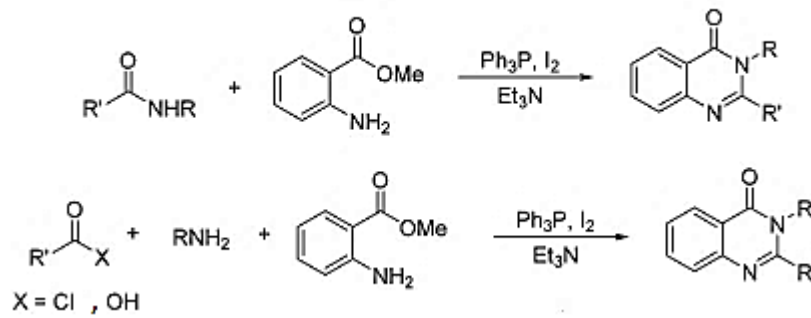
S. Asmat ve çalışma arkadaşları 2017 yılındaki yaptıkları çalışmada metil antranilat kullanılarak enzimlerin aktivitesi ve stabilitesinin, amin grupları içeren bir polipirol-metil antranilat-titanyum oksit nanokompozit üzerinde immobilizasyonun artırılabilmesiyle ilgili araştırma yapmışlardır (Şekil 3.7.). Çalışmalarının sonucunda TiO_2 üzerinde hareketsizleştirilen hidrolitik enzim, endüstriyel biyoteknoloji için organik ortamda etkili olan nanobikatalizör olarak kullanılabileceği bulunup, katalitik aktiviteyi artırabileceğini öne sürmüşlerdir [50].



Ppy/Ma-TiO₂-NCs (Polipirol/metil antranilat-titanyumdioksit-nanokatalist)

Şekil 3.7. Sentezlenen nanobikatalistlerin şematik gösterimi

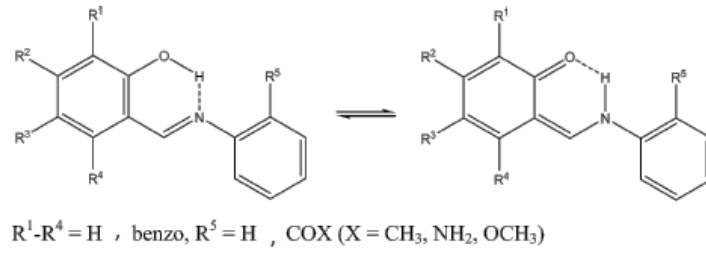
W. Phakhodee ve çalışma arkadaşlarının 2017 yılındaki çalışmalarında metil antranilat ile amidi, trifenilfosfin (Ph_3P) ve iyodin(I_2) aracılığıyla reaksiyona sokmuşlardır. Sentez sonunda 2,3-disüstitüe-3H-kinazolin-4-on'u elde etmişlerdir (Şekil 3.8.). Başlangıç maddelerinin kolay temin edilmesi, ucuz reaktif kullanılması, ürünün ılımlı koşullar altında sentezlenebilmesi ve yüksek verimli olmasından dolayı bu çalışmayı yararlı bir alternatif metod olarak öne sürmüşlerdir [51].



Şekil 3.8. Metil antranilattan 2,3-disüstitüe-3H-kinazolin-4-on eldesi

M. Lota ve çalışma arkadaşlarının 2001 yılında yaptıkları çalışmada 15 farklı çeşit mandalina üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Mandalinanın kabuğu ve yaprağı ile birlikte 58 tane mandalina numunesinin GS-GC/MS, NMR ve kimyasal bileşimlerini incelemişlerdir. Araştırma sonucunda mandalınanın kabuğunda en fazla limonen, γ -terpinen asetat bileşini olduğunu, yaprağında ise en fazla N-Metil antranilat, γ -terpinen ve linalol bileşenlerini içerdiğini bulmuşlardır [52].

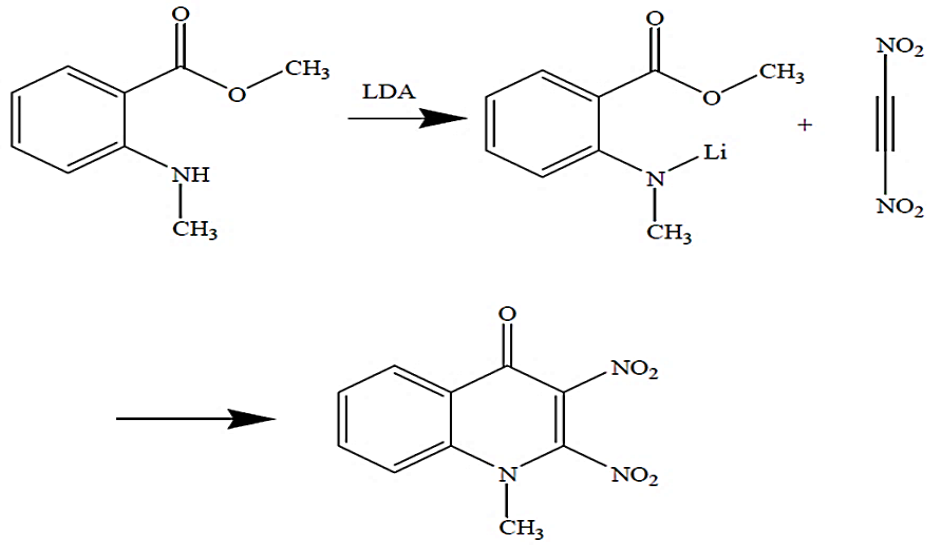
R. Gawinecki ve çalışma arkadaşlarının 2007 yılındaki yaptıkları çalışmada bir benzo- hidroksibenzaldehid ve anilinin çözeltisini, etanol içerisinde antranilamid ve metil antranilat ile oda sıcaklığında karıştırmışlardır. Reaksiyon sonucunda Schiff baz çökeltisi (Metil N-salisilidenantranilat) elde etmişlerdir (Şekil 3.9.) [53].



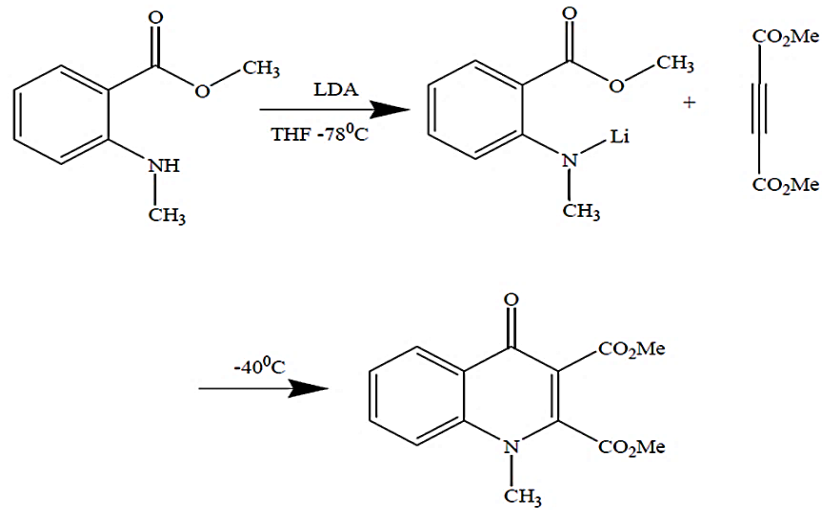
Şekil 3.9. Metil N-salisilidenantranilat Schiff bazının yapısı

N. Rodriguesa ve çalışma arkadaşlarının 2017 yılındaki yaptıkları çalışmada güneş koruyucu özelliği olan metil antranilatın uyarılmış durum dinamiğini, iyon verim spektroskopisi kullanarak vakumda ve elektronik absorpsiyon spektroskopisi kullanarak çalışmışlardır. Deney sonucunda metil antranilat'ın fotofiziğinin, alifatik yapı ya da çözücü ortamından tek başına etkilenmediğini göstermişlerdir. Aynı zamanda metil antranilatın optimum foto koruma sağladığı ve bundan dolayı güneş kreminde kullanılabilineceğini bulmuşlardır [54].

Y. S. Sar 2008 yılındaki yaptığı yüksek lisans tez çalışmasındaki ilk denemesinde, Metil N-metil antranilat'ın Lityum diizopropil amin (LDA) ile reaksiyonu sonucunda 1-Metil-2,3-dinitro-1H-kinolin-4-on elde etmiştir (Şekil 3.10.). İkinci denemesinde ise, Metil N-metil antranilat'ın dimetil asetilendikarboksilat (DMAD) ile reaksiyonu sonucu 1-metil-2,3-dimetoksikarbonil-4-kinolon elde etmiştir (Şekil 3.11.). 1,4 dipolar siklo katılmanın iki sentezindeki reaktifler, ürünler, ara ürünler ve geçiş hali yapılarının enerjilerini hesaplayıp, reaksiyonda meydana gelen enerji değişimlerini incelemiştir [55].



Şekil 3.10. Dinitro Asetilen ile 1,4 Dipolar Siklonun Katılma Reaksiyonu



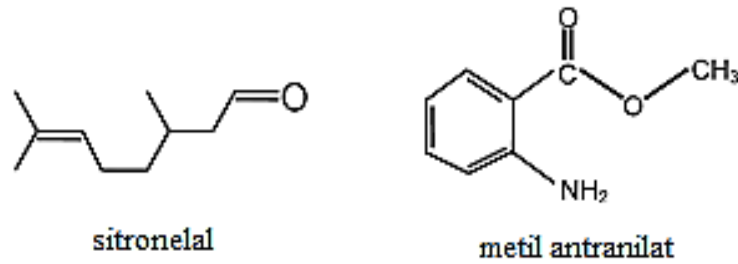
Şekil 3.11. DMAD ile 1,4 Dipolar Siklonun Katılma Reaksiyonu

J. Pansuwan ve çalışma arkadaşının 2017 yılındaki yaptıkları çalışmada polimer mikrokapsül kapsüllü metil antranilatı esansiyel bir yağ modeli olarak hazırlamışlardır. Kapsüllemiş oldukları metil antranilatın yavaş salınmasından dolayı, hazırladıkları mikro kapsülleri çeşitli uygulamalarda kullanılabileceklerini öne sürmüşlerdir [56].

T. Abe ve çalışma arkadaşının 2017 yılındaki yaptıkları çalışmada Fitanttrin E (metil 12-okso-5H-indolo [2,1-b] kinazolin-6-karboksilat)'yi, metil indol -3 -karboksilat ve

metil antranilatı kullanarak bir aktive edici ester grubu olarak sentezlemişlerdir. Ayrıca aktive edici grup olarak aldehytler kullanılarak metil antranilat ve indol-3 karbaldehit' ten Trifitantrin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri Fitantrin E türevlerini, insan kolorektal kanser hücrelerine karşı in vitro antiproliferatif aktivite için kullanılabileceklerini öne sürmüşlerdir [57].

T. Wen Chyan ve çalışma arkadaşlarının 2016 yılındaki yaptıkları çalışmada Chronil modeli kullanarak 39°C'de Supercritical Carbon Dioxide (SC-CO₂)'te çözünen maddelerin buhar basınçlarını, gözlemlenen çözünürlük farklılıklarını hesaba katarak sitronellal ve metil antranilatı karşılaştırmışlardır (Şekil 3.12.). Sitronellal ve metil antranilatın benzer molekül ağırlıkları olmasına rağmen farklı moleküler yapılarına sahip olduğunu görmüşlerdir. Sitronelal, lineer bir molekül olup ve metil antranilatın aromatik halka içerdiğini tespit etmişlerdir. Bütün faktörler incelendiğinde sitronellalın çözünürlüğünün metil antranilattan 3-4 kat daha yüksek olduğunu bulmuşlardır [58].

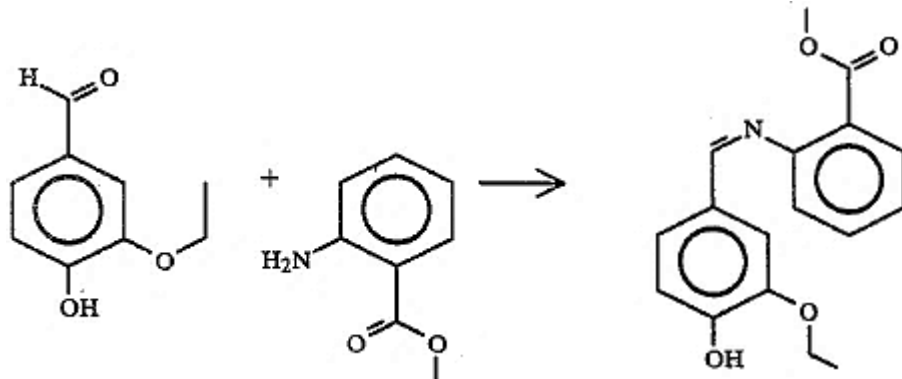


Şekil 3.12. Sitronelal ve metil antranilatın moleküler yapısı

M. L. Avery ve çalışma arkadaşlarının 1996 yılındaki yaptıkları çalışmada yaban mersini ve birtakım meyveleri, kuşların istilasından korumak için metil antranilatı kuş kovucu olarak kullanabileceklerini öne sürüp, bunun hakkında saha çalışmaları yapmışlardır. Çalışmalar sonucunda metil antranilatın kuşları caydırıcı özelliğinin olduğu ve meyvelerin yaprağında kalıntı bırakmadığını görüp bu konu ile ilgili teknolojilerin geliştirilmesi gerektiğini öne sürmüşlerdir [59].

B. D. Mookherjee ve çalışma arkadaşlarının 1988 yılındaki yaptıkları çalışmada metil antranilat ve etil vanilinin reaksiyonundan Schiff bazı elde etmişlerdir (Şekil

3.13.). Yaptıkları sentezler sonucunda parfümlü polimerler ve kolonyalar dahil olmak üzere, parfüm bileşenlerinin aromasının yoğunluğunu arttırdığı ve beklenmedik bir şekilde deodorant özelliği taşıdığını tespit etmişlerdir [60].

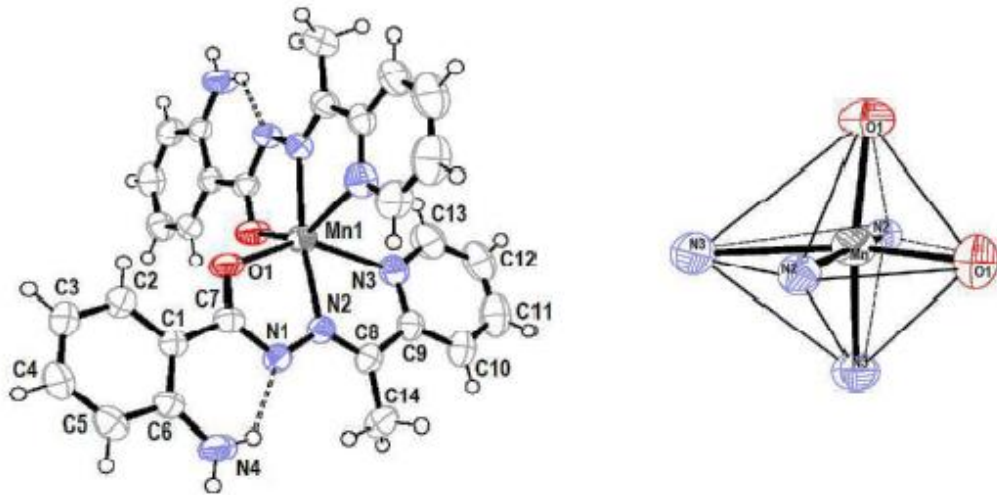


Şekil 3.13. Metil antranilat ve etil vanilinden Schiff baz eldesi

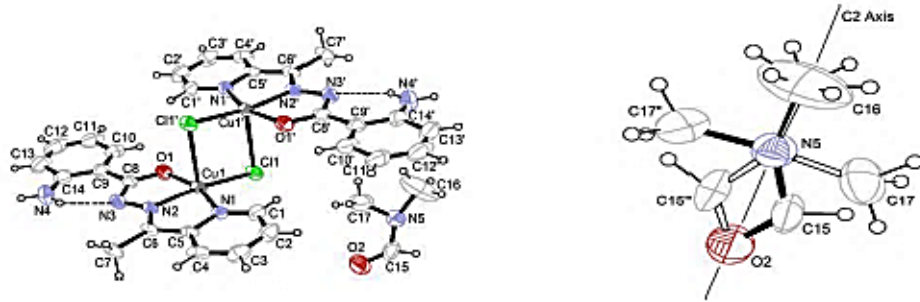
J. Pillet ve çalışma arkadaşlarının 2017 yılındaki yaptıkları çalışmada güvenli kuş ve böcek kovucusu olarak bilinen metil antranilat ve sakkarozu karşılaştırmışlardır. Araştırmaları sonucunda konsantre sükrozun sindiriminin bazı hastalıklara sebebiyet verdiğini, metil antranilatın sükroza göre daha etkili ve güvenli olduğunu, sükrozun tarlada kovucu olarak kullanılmasının elverişli olmadığını öne sürmüşlerdir [61].

I. Muhammad ve çalışma arkadaşlarının 2013 yılındaki yaptıkları çalışmada Cu (I), Ni(II) ve Zn(II) metal iyonları ile metil antranilat'tan türetilmiş hidrazid komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezlenen kompleksleri FT-IR, Uv, Ms, iletkenlik, kızılötesi, analitik ve spektroskopik yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Komplekslerde *Escherichia coli*, *Salmonella typhi*, *Enterobacter aerogenes*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, Gram pozitif ve Gram negatif gibi bakterilere karşı biyolojik aktiviteleri üzerine çalışmışlardır [62].

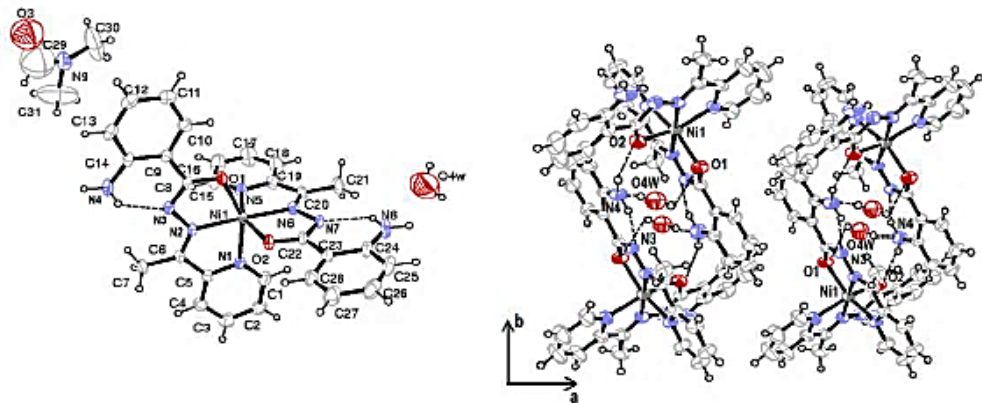
C. H. Kane ve çalışma arkadaşlarının 2015 yılındaki yaptıkları çalışmada metil antranilat kullanarak hidrazid Schiff baz ligandı sentezlemişlerdir. Daha sonra Schiff bazından yola çıkarak Mn (II), Ni (II), Cu (II) ve Zn (II) komplekslerini elde etmişlerdir (Şekil 3.14-17.). Ligandın metal şelatlarıyla bağlanma davranışları araştırılıp, komplekslerin X-ışını kristal yapısını rapor etmişlerdir [63].



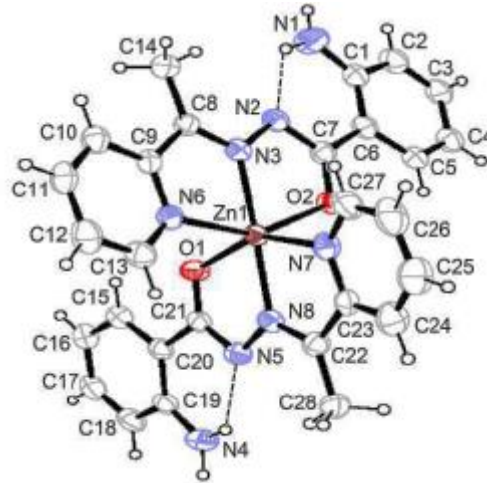
Şekil 3.14. $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L})_2]$ 'nin molekül yapısı , bağ uzunlukları ve Mn(II) kompleksinin koordinasyonu



Şekil 3.15. $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L})_2] \cdot (\text{DMF})$ 'nin molekül yapısı ve DMF çözücü molekülü

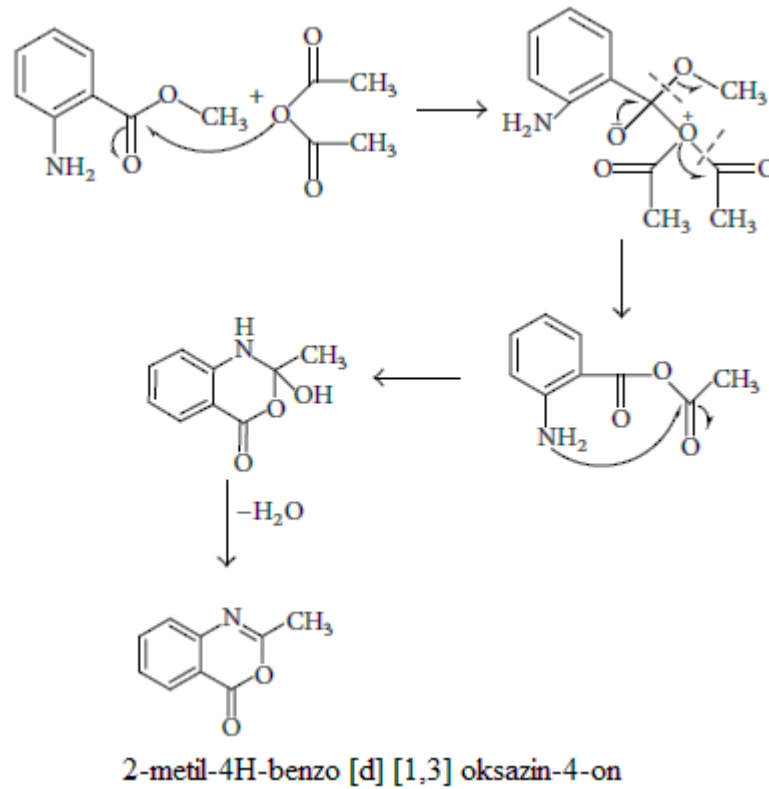


Şekil 3.16. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2] \cdot \text{DMF} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ 'nun molekül yapısı ve kompleks bağ uzunlukları

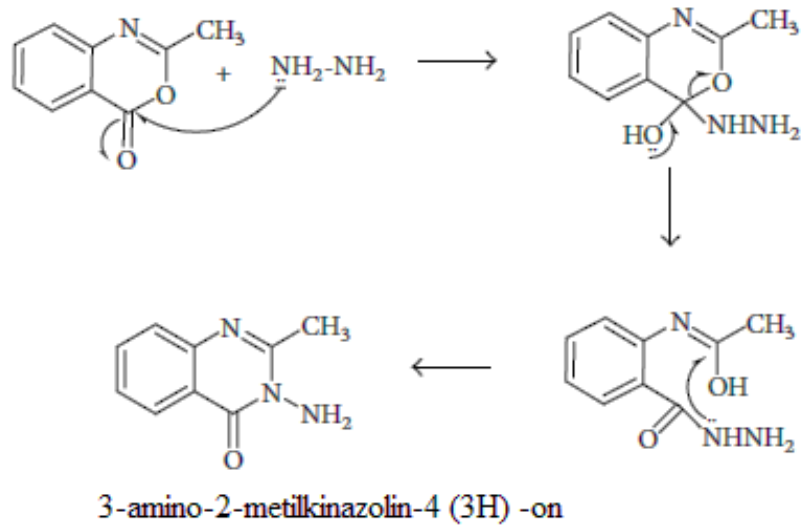


Şekil 3.17. $[Zn(H_2L)_2]$ 'nin molekül yapısı

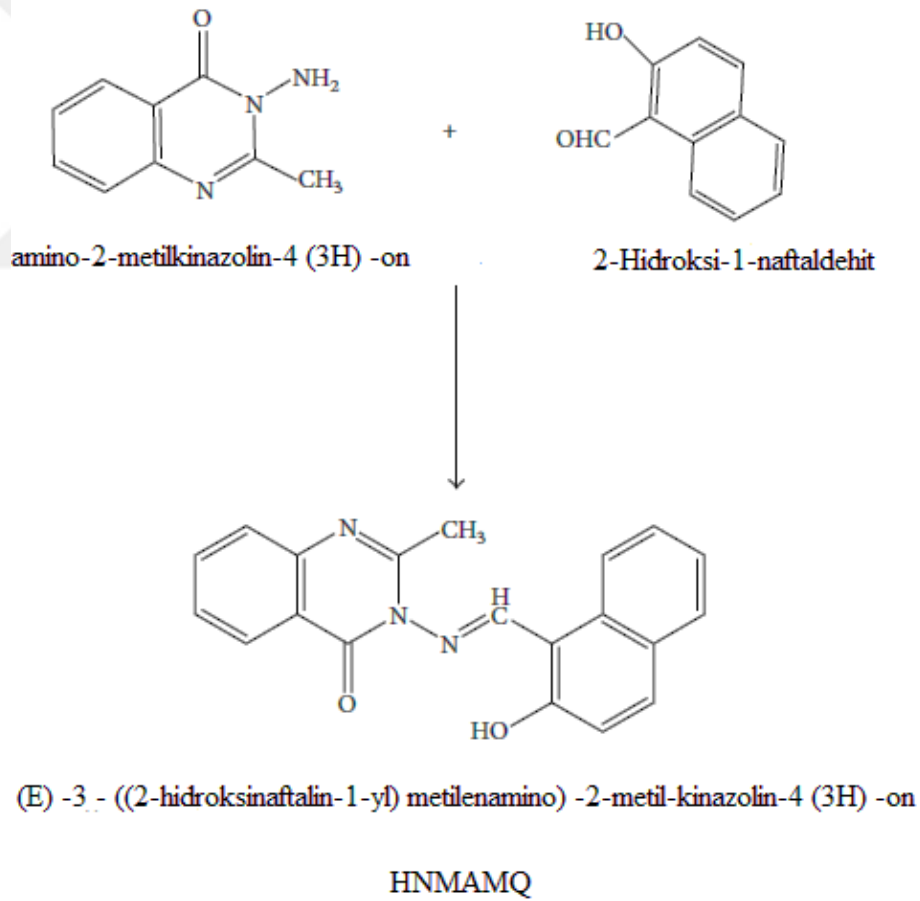
K. Siddappa ve çalışma arkadaşlarının 2013 yılındaki yaptıkları çalışmada metil antranilat'tan yola çıkarak Schiff baz ligandı sentezleyip, ligandın Cu (II), Ni (II), Co (II), Mn (II), Zn (II) ve Cd (II) komplekslerini elde etmişlerdir. UV, IR, NMR, Ms ve manyetik verilerini karakterize ettikten sonra komplekslerin antimikrobiyal aktivite açısından etkili olduklarını öne sürmüşlerdir (Şekil 3.18-20.) [64].



Şekil 3.18. Metil antranilattan 2-metil-4H-benzo [d] [1,3] oksazin-4-on sentezi



Şekil 3.19. 2-metil-4H-benzo [d] [1,3] oksazin'den 3-amino -2-metilkinazolin-4(3H)-on sentezi



Şekil 3.20. HNMAMQ Schiff baz ligandının elde edilmesi

P. K. Kaushik ve çalışma arkadaşlarının 2016 yılındaki yaptıkları çalışmada metil antranilat kullanılarak Schiff bazı elde etmişlerdir. FT-IR, ¹H-NMR analizinden yola

ıkarak çeşitli koku bileşimlerinde sentezlenen Schiff bazının kullanılabileceği ve *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli*'ye karşı antimikrobiyal aktivite gösterdiğini görmüşlerdir [65].



BÖLÜM 4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

4.1.1. Kullanılan kimyasal malzemeler

Yapılan çalışmada kullanılan antranilik asit metil esteri bölümümüz öğretim üyelerinden sayın Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'ın sentez çalışmaları sonucunda elde edilen numunelerden elde edilmiş olup diğer kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich firmaları tarafından temin edilmiştir. Sentezlerin yapım aşamasında; antranilik asit metil esteri ($C_8H_9NO_2$), 2-hidroksi-1-naftaldehit, hegzan, THF, toluen, sülfürik asit (H_2SO_4), distile metanol (MeOH), Bakır(II) asetat monohidrat ($Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$), Nikel(II) asetat tetrahidrat ($Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$), Mangan (II) asetat tetrahidrat ($Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$), Kobalt(II) asetat tetrahidrat ($Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$), Sodyum karbonat (Na_2CO_3), Sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), DMF (dimetilformamid), Hidrojen peroksit (H_2O_2), Morin ve Kurkumin gibi kimyasallar kullanılmıştır. Kullanılan malzemeler reaktif saflığında olduğundan herhangi bir ek saflaştırma v.b. işleme tabi tutulmamış olup sadece kuru kullanılmak istenen çözücüler moleküler kurutulucular kullanılarak kurutulmuştur.

4.1.2. Kullanılan cihazlar

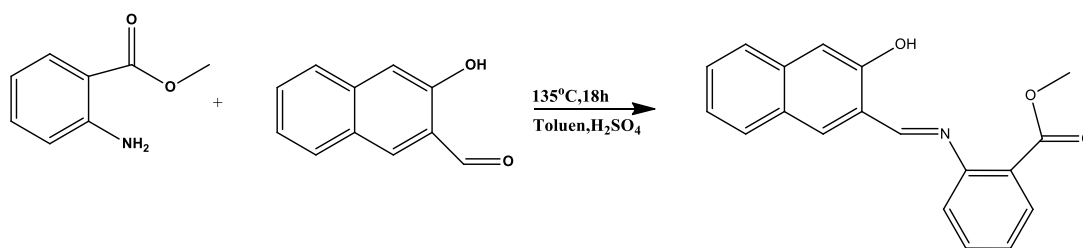
Infrared spektroskopisi	: Perkin-Elmer Spektrum-Two
1H -NMR ve ^{13}C NMR Spektrometresi	: Varian Mercury Plus 300 MHz spek.
Uv-Vis spektrofotometresi	: Shimadzu UV-2401 Pc-spek. : Shimadzu UV-2600 spek.
MALDI-TOF Spektrometresi	: Bruker microflex kütle spek.
Manyetik karıştırıcı	: Heidolph MR Hei-Standard

4.2. Ligand ve Schiff Baz Komplekslerinin Sentezi

4.2.1. [(E) -metil - 2 - (((3-hidroksinaftalen-2-il) metilen) amino) benzoat](1) ligandının sentezi

100mL'lik balonda antranilik asitin metil ester (0,5g, 3,35mmol) ile 2-hidroksi-1-naftaldehit (0,577g, 3,35mmol) 100 ml toluen içerisinde çözöldü. Karışımın üzerine 2-3 damla derişik sülfürik asit (H₂SO₄) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 135°C'de 1 gece boyunca dean stark aparatı ile geri soğutucu altında ısıtıldı. Ligand oluşumu TLC ile kontrol edildi. Elüent faz olarak Hegzan / THF (3:4) kullanıldı. Reaksiyon sonucunda oluşan ham ürün toluenin evapore edilmesiyle elde edildi (Şekil 4.1.). Verim: 0,79 g, %77. Kapalı Formöl: C₁₉H₁₅NO₃. Erime Noktası: 105°C

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) v_{max}, cm⁻¹: 3476 (O-H), 3020 (Ar, C-H), 2948 (Alif, C-H), 1703 (C=O), 1620 (C=N), 1541 (C=C), 1247 (C-N). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, Me₄Si): δ, ppm 4.03 (3H, O-CH₃), 9.07 (1H, HC=N), 6.95-8.35 (10H, Ar, C-H), 13.18 (1H, N-H), 10.83 (1H, O-H). ¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃, Me₄Si): δ, ppm 166.69, 166.59, 149.42, 144.02, 139.59, 109.47, 78.77.67.52. MALDI-TOF: (m/z): [M⁺] 305,14 [M⁺+Na] 328,13.



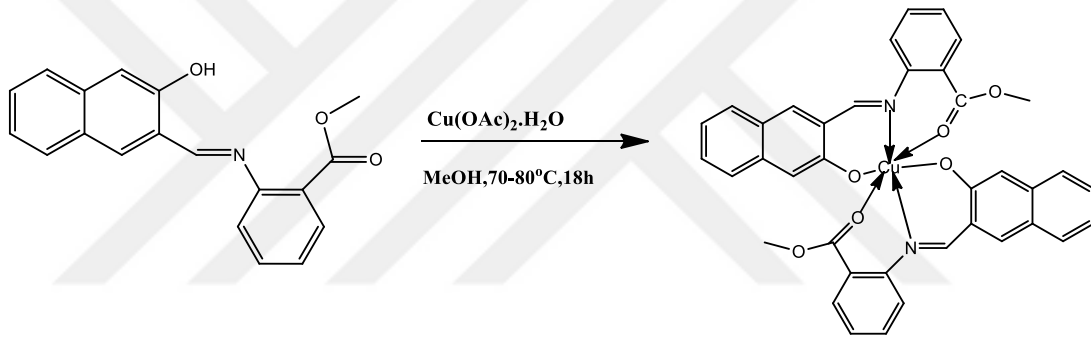
Şekil 4.1. [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalen-2-il) metilen) amino) benzoat] ligandı sentezi

4.2.2. Bis [(E) -metil - 2 - (((3-hidroksinaftalen-2-il) metilen) amino) benzoat] Cu(II) (2) kompleksi sentezi

Ligand olarak kullanılan [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalen-2-il) metilen) amino) benzoat]'tan (0,04g, 0,13mmol) tartıldı ve 10 mL kuru MeOH içerisinde çözöldü.

Bir erlende 10 mL MeOH içine yaklaşık olarak (0,013g, 0,065 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tartılıp çözelti hazırlandı. Erlendeki çözelti balondaki çözelti içine aktarıldı. Reaksiyon geri soğutucu altında $70-80^\circ\text{C}$ 'de 5 saat ısıtıldı (250 devir). Oluşan çökelti süzülerek ham ürün olarak ayrıldı. MeOH ile yıkanarak başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı. Elde edilen Bis[(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalen-2-il) metilen) amino) benzoat] Cu(II) kompleksi vakum etüvünde bir gece P_2O_5 yanında kurutuldu (Şekil 4.2.). Verim: 0,035g, %79. Kapalı Formül: $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cu}$.

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max} , cm^{-1} : 3064 (Ar, C-H), 2918 (Alif, C-H), 1738 (C=O), 1620 (C=N), 1543 (C=C), 1396(C-N). MALDI-TOF: (m/z): $[\text{M}^+]$ 671 $[\text{M}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}]$ 747,33.



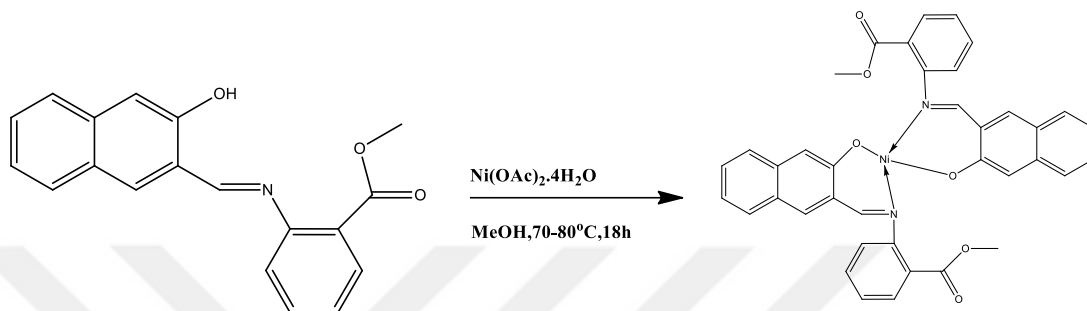
Şekil 4.2. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalen-2-il) metilen) amino) benzoat] Cu(II) kompleksi sentezi

4.2.3. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Ni(II) (3)kompleksi sentezi

Ligand olarak kullanılan [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat]'tan (0,1g, 0,32mmol) tartıldı ve 10 mL kuru MeOH içerisinde çözüldü. Bir erlende 10 mL MeOH içine yaklaşık olarak (0,04g, 0,16mmol) $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tartılıp çözeltisi hazırlandı. Erlendeki çözelti balondaki çözelti içine aktarıldı. Reaksiyon geri soğutucu altında $70-80^\circ\text{C}$ 'de 5 saat ısıtıldı. Oluşan çökelti süzülerek ham ürün olarak ayrıldı. MeOH ile yıkanarak başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı. Elde edilen Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Ni(II)

kompleksi vakum etüvünde bir gece P_2O_5 yanında kurutuldu (Şekil 4.3.). Verim: 0,083g, %75. Kapalı Formül: $C_{38}H_{28}N_2O_6Ni$.

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max} , cm^{-1} : 3033 (Ar, C-H), 2967 (Alip, C-H), 1738 (C=O), 1634 (C=N), 1539 (C=C), 1459 (C-N).

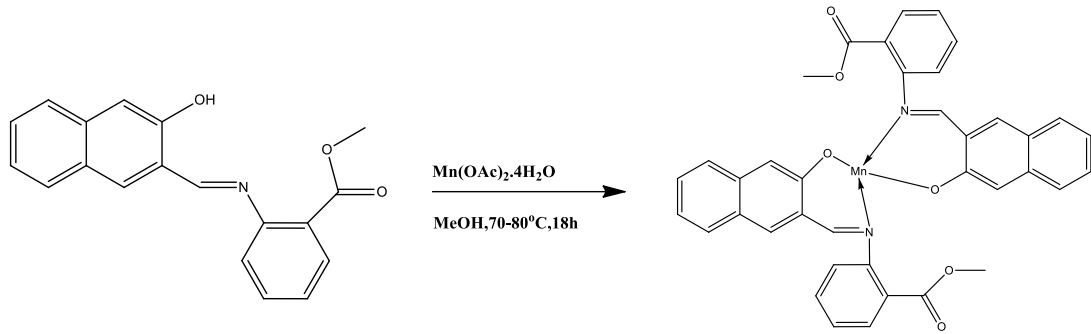


Şekil 4.3. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Ni(II) kompleksi sentezi

4.2.4. Bis [(E) -metil - 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Mn(II) (4) kompleksi sentezi

Ligand olarak kullanılan [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat]'tan (0,025g, 0,08mmol) tartıldı ve 10 mL kuru MeOH içerisinde çözüldü. Bir erleninde 10 mL MeOH içine yaklaşık (0,01g, 0,04mmol) $Mn(OAc)_2.4H_2O$ tartılıp çözeltisi hazırlandı. Erlenindeki çözelti balondaki çözelti içine aktarıldı. Reaksiyon geri soğutucu altında $70-80^{\circ}C$ 'de 5 saat ısıtıldı. Oluşan çökelti süzülerek ham ürün olarak ayrıldı. MeOH ile yıkanarak başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı. Elde edilen Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Mn(II) kompleksi vakum etüvünde bir gece P_2O_5 yanında kurutuldu (Şekil 4.4.). Verim: 0,018g, %66. Kapalı Formül: $C_{38}H_{28}N_2O_6Mn$.

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max} , cm^{-1} : 3056 (Ar, C-H), 2948 (Alip, C-H), 1706 (C=O), 1620 (C=N), 1537 (C=C), 1484 (C-N). MALDI-TOF: (m/z): $[M^+]$ 663,24 $[M^+ + CH_3OH]$ 691,58.

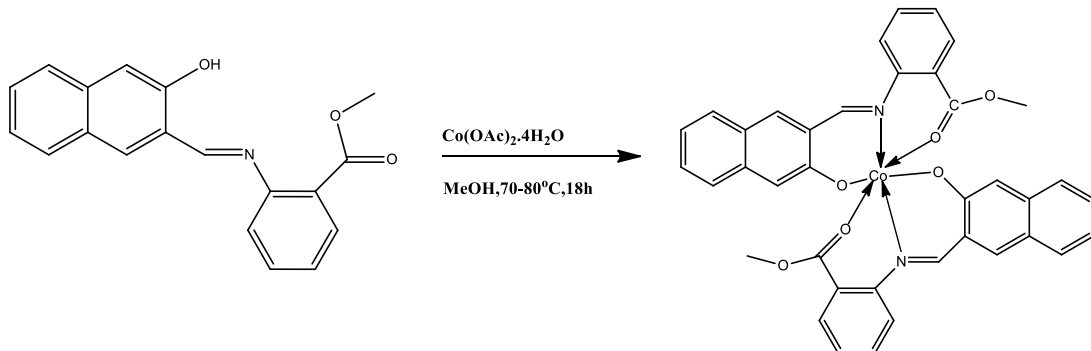


Şekil 4.4. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Mn(II) kompleksi sentezi

4.2.5. Bis [(E) -metil - 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Co(II) (5) kompleksi sentezi

Ligand olarak kullanılan [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat]'tan (0,025g, 0,08mmol) tartıldı ve 10 mL kuru MeOH içerisinde çözüldü. Bir erlende 10 mL MeOH içine yaklaşık (0,01g, 0,04mmol) Co(OAc)₂·4H₂O tartılıp çözeltisi hazırlandı. Erlendeki çözelti balondaki çözelti içine aktarıldı. Reaksiyon geri soğutucu altında 70-80°C'de 5 saat ısıtıldı. Oluşan çökelti süzülerek ham ürün olarak ayrıldı. MeOH ile yıkanarak başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı. Elde edilen Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Co(II) kompleksi vakum etüvünde bir gece P₂O₅ yanında kurutuldu (Şekil 4.5.). Verim: 0,0183g, %67. Kapalı Formül: C₃₈H₂₈N₂O₆Co.

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\max}$, cm⁻¹: 3059 (Ar, C-H), 2980 (Alip, C-H), 1681 (C=O), 1580 (C=N), 1537 (C=C), 1423 (C-N). MALDI-TOF: (m/z): [M⁺] 667,78 [M⁺ + CH₃COO⁻] 725,06.



Şekil 4.5. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Co(II) kompleksi sentezi

4.3. Katalitik Ağartma Yöntemi

Sentezlenen Schiff baz metal komplekslerinin oksidatif ağartma katalizörü olarak etkinliklerinin belirlenmesi için morin ve kurkumin boyar maddelerine karşı ağartma aktiviteleri Uv-Vis Spektroskopisi kullanılarak test edildi. Morin ve kurkumin, oksidatif katalizör etkisi incelenecek maddelerin, ağartma etkilerinin kolay görülebildiği iki boyar maddedir. Yapılan kinetik analizde ağartıcı olarak Hidrojen Peroksit(H_2O_2) kullanıldı. Testlerin sonucunda elde edilen ağartma oranı ve zamana karşı absorbanans değişiklikleri grafik haline dönüştürülerek komplekslerin katalizör etki gösterip göstermediği araştırıldı. Buradaki amaç spektral değişiklikleri izleme ve yüzde olarak boyanın ağartma oranının belirlenmesini sağlamaktır.

Analizi gerçekleştirmek için sentezlenen komplekslerden 10 mg alınıp 10 ml'ye DMF ile tamamlandı. $NaHCO_3/Na_2CO_3$ (pH:10.3) kullanılarak tampon çözeltisi hazırlanarak kuvartz küvete konuldu. Isıtıcının üzerinde bulunan reaksiyon kabına saf su ilave edilip sıcaklığı 25 °C' de tutuldu. Reaksiyon kabında sürekli olarak karıştırma işlemini sağlamak için manyetik karıştırıcı yerleştirildi. Cihazın baseline'ı alındıktan sonra tampon çözeltisindeki morinin başlangıç absorbanansı katalizör ve hidrojen peroksit ilave edilmeden önce ölçüldü. Ardından morin 900 µl(iki bölük halinde), her kompleks için hesaplanan miktarda katalizör ve 480 µl H_2O_2 sırasıyla ilave edildi. UV-Vis spektrofotometresindeki kuvartz küvete reaksiyon çözeltisini aktarmak için peristaltik pompa kullanıldı. Morinin ağartması daha sonra 411 nm absorbansta azalmalar olarak takip edildi. Spektrofotometrede kinetik-tarama programı ile 5 dakika aralıklarla 11 spektral değer kaydedildi. Alınan değerler kinetik yorum yapabilmek için excele aktarılarak grafik haline dönüştürüldü.

BÖLÜM 5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Ligand ve Komplekslerin Spektroskopik Karakterizasyonu

Sentezlenen [(E)-metil-2-(((3hidroksinaftalin-2-il)metilen)amino) benzoat] ligandı ve komplekslerin (Ni(II) , Mn(II) , Co(II), Cu(II)) karakterizasyonu için FT-IR spektroskopisinden yararlanılarak elde edilen sonuçlar değerleri Tablo 5.1. ve Tablo 5.2.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. [(E)-metil2 (((3hidroksinaftalin-2-il)metilen) amino) benzoat]'ın FT-IR spektrumu değerleri (cm⁻¹)

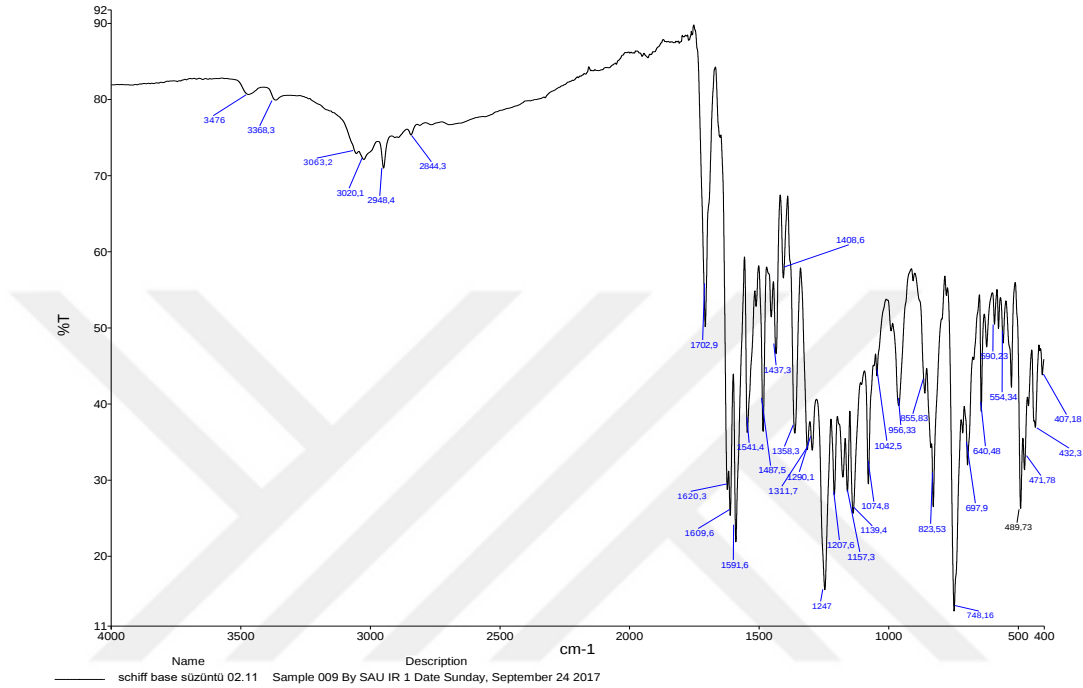
Ligand	v(O-H)	v(arom.C-H)	v(alif.C-H)	v(C=O)	v(C=C)	v(C=N)	v(C-N)
Ligand (1)	3476	3020	2948	1703	1541	1620	1247

Tablo 5.2. Komplekslerin FT-IR spektrumu değerleri (cm⁻¹)

Kompleksler	v(arom.C-H)	v(alif.C-H)	v(C=O)	v(C=C)	v(C=N)	v(C-N)
Cu(L2) (2)	3064	2918	1738	1543	1620	1396
Ni(L2) (3)	3033	2967	1738	1539	1634	1459
Mn(L2) (4)	3056	2948	1706	1537	1620	1484
Co(L2) (5)	3059	2980	1681	1537	1580	1423

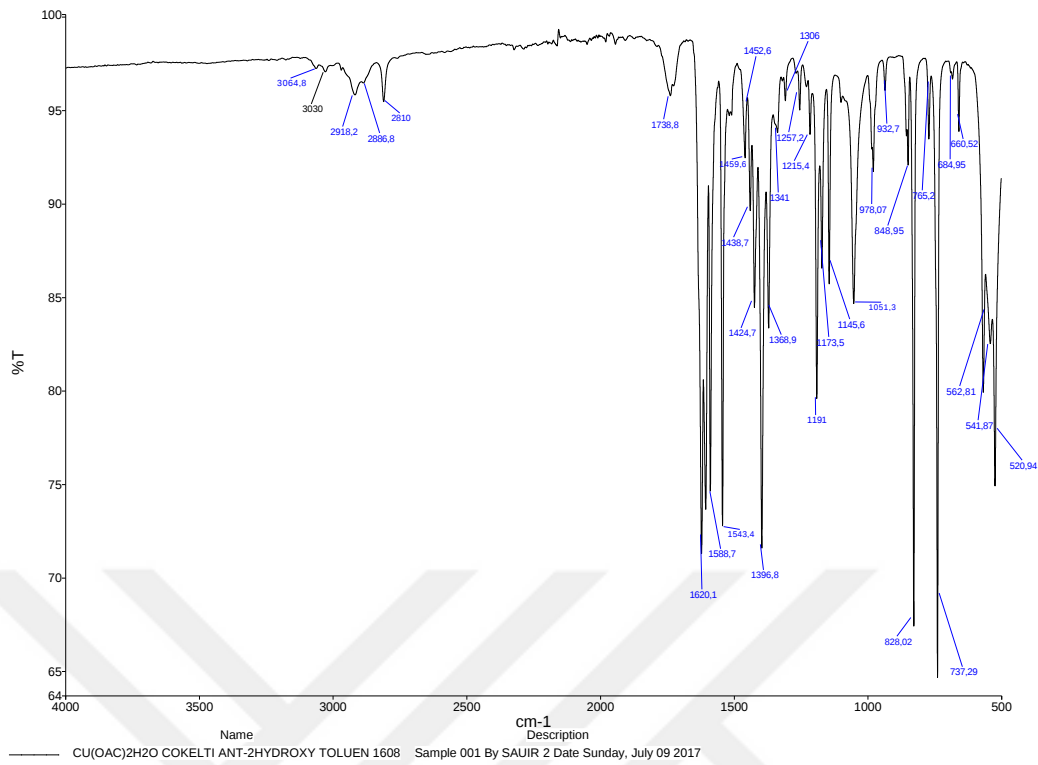
FT-IR spektrumundaki fonksiyonel gruplara ait pikler incelenmiştir. Schiff bazında 3476 cm⁻¹'de O-H gerilme titreşimi piki görülmüştür. Schiff bazda bulunan aromatik ve alifatik C-H gerilimleri 3020-2948 cm⁻¹'de görülmüş olup keskin pik şeklinde görülen C=N (azometin) gruplarına ait gerilim piklerinin varlığı 1620 cm⁻¹'de

görülmüştür. C-N gerilim pikleri 1247 cm^{-1} 'de görülmekte olup aromatik benzen halkasının içerdiği C=C gerilim pikleri 1541 cm^{-1} 'de görülmektedir. Aynı zamanda karbonil grubu olan C=O 1703 cm^{-1} 'de absorbands pikleri vermiştir (Şekil 5.1.).



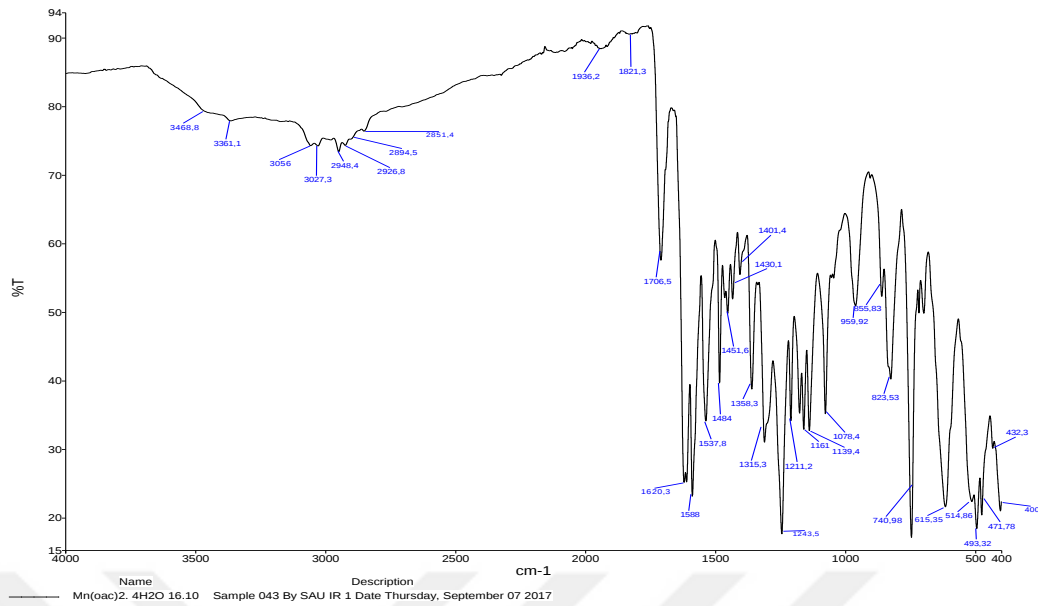
Şekil 5.1. [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat]'ın FT-IR spektrumu

Sentezlenen Cu(L2) kompleksinin FT-IR spektrumu incelendiğinde beklendiği gibi 3064 ve 3030 cm^{-1} 'de aromatik ve 2918 - 2810 cm^{-1} aralığında alifatik C-H gerilmeleri görülmüştür. Molekülde beklenen diğer fonksiyonel gruplara ait pikler ise 1600 cm^{-1} 'de C=N gerilme piki, 1588 ile 1543 cm^{-1} arasındaki pikler C=C gerilme piki, 1424 - 1368 cm^{-1} aralığındaki pikler ise C-C gerilmelerine ve 1136 ve 1191 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla C-N ve C-O bağına ait gerilme pikleri olarak yorumlanmıştır. İlgili kompleksin FT-IR spektrumunda 1700 cm^{-1} 'lerde görülmesi beklenen (-CO-O-CH₃) grubuna ait C=O gerilmesinin 1620 cm^{-1} 'lere düşmesi bağlı metil gruplarının indüktif etkisiyle C=O grubundaki oksijenin serbest hareketine yol açarak oksijendeki bağ yapmamış elektronlar üzerinden Cu atomuyla etkileşiminden kaynaklandığı şeklinde düşünülmüştür (Şekil 5.2.).



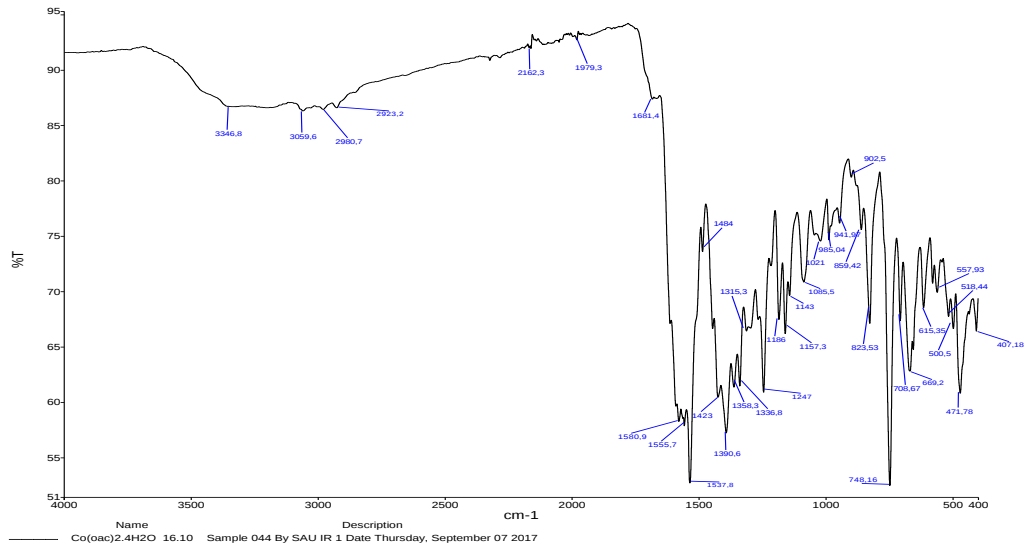
Şekil 5.2. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

Sentezlenen Mn(L2) kompleksinin FT-IR spektrumunun ligandın FT-IR spektrumu ile karşılaştırılmasında ise komplekslere ait spektrumda, ligandın spektrumunda 1703 cm^{-1} 'de görülen C=O gerilmesinin 1710 cm^{-1} 'e, 1621 cm^{-1} 'deki C=N gerilme pikinin 1622 cm^{-1} 'e kayması ayrıca 1589 ile 1484 cm^{-1} aralığındaki C=C gerilmelerine ait pikler, 1311 ile 1243 cm^{-1} 'de görülen C-C pikleri ve ligand spektrumunda 1136 cm^{-1} 'de görülen C-O bağına ait gerilme piklerinde meydana gelen kaymaların kompleks oluşumundan kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Ayrıca Perkin-Elmer spektrum programı ile yapılan ligand ve komplekse ait spektrumların karşılaştırması sonucunda %10'luk farklılaşma bu yorumun desteklendiği şeklinde düşünülmüştür (Şekil 5.3.).



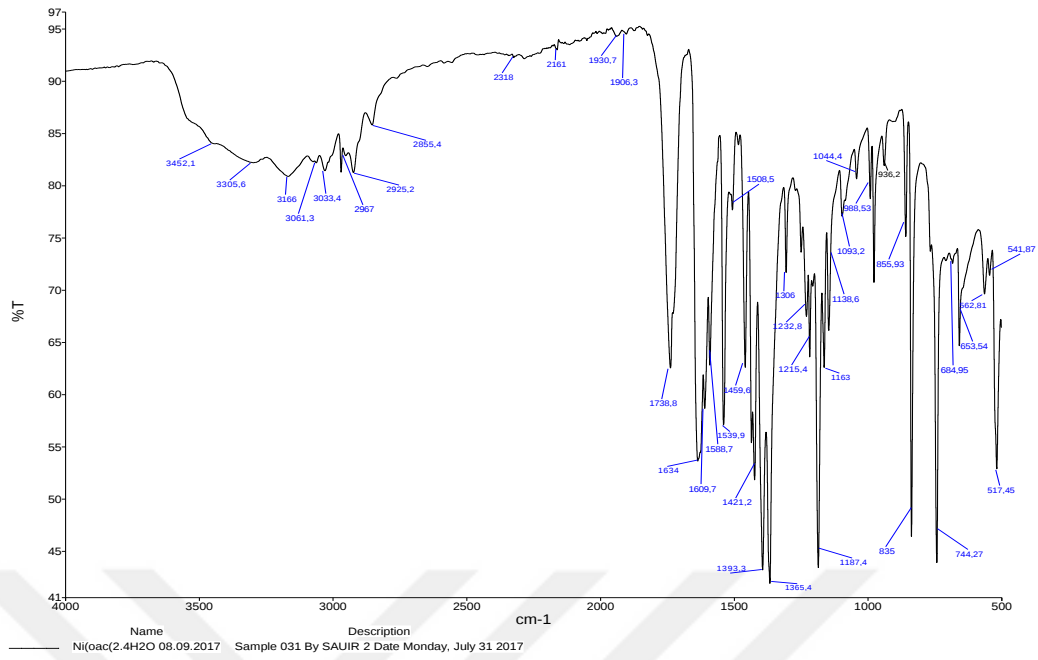
Şekil 5.3. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Mn(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

Sentezlenen Co(L2) kompleksinin FT-IR spektrumu incelendiğinde beklendiği gibi aromatik C-H gerilimleri 3059 cm^{-1} 'de ve alifatik C-H gerilmeleri $2980\text{--}2923\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmüştür. Molekülde beklenen diğer fonksiyonel gruplara ait pikler ise 1580 cm^{-1} 'de C=N gerilme piki, 1555 ile 1537 cm^{-1} arasındaki pikler C=C gerilme piki, $1423\text{--}1336\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler ise C-C gerilmelerine ve 1189 ve 1157 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla C-N ve C-O bağına ait gerilme pikleri olarak yorumlanmıştır. İlgili kompleksin FT-IR spektrumunda 1700 cm^{-1} 'lerde görülmesi beklenen ($-\text{CO-O-CH}_3$) grubuna ait C=O gerilmesinin 1681 cm^{-1} 'lere düşmesi bağlı metil gruplarının indüktif etkisiyle C=O grubundaki oksijenin serbest hareketine yol açarak oksijendeki bağ yapmamış elektronlar üzerinden Co atomuyla etkileşiminden kaynaklandığı şeklinde düşünülmüştür (Şekil 5.4.).



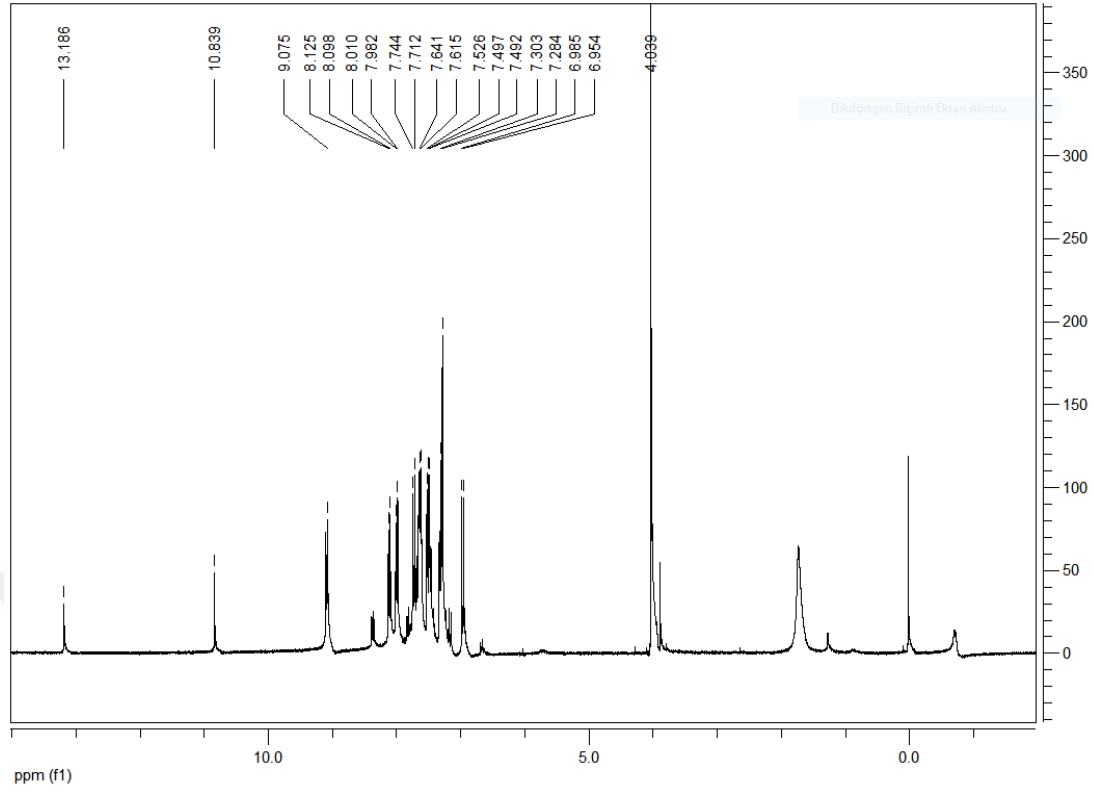
Şekil 5.4. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Co(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

Sentezlenen Ni(L2) kompleksinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel gruplara ait pikler incelenmiştir. Komplekste bulunan aromatik C-H gerilimler 3051 ile 3033 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilimleri 2967 ile 2855 cm^{-1} 'de görülmüş olup keskin pik şeklinde görülen C=N (azometin) gruplarına ait gerilim piklerinin varlığı 1634 cm^{-1} 'de görülmüştür. C-N gerilim pikleri 1459 cm^{-1} 'de görülmekte olup aromatik benzen halkasının içerdiği C=C gerilim pikleri 1588 ile 1539 cm^{-1} aralığında görülmektedir. Ayrıca C=O grubu 1738 cm^{-1} 'de, C-O bağı ise 1187 cm^{-1} 'de görülmüştür (Şekil 5.5.).



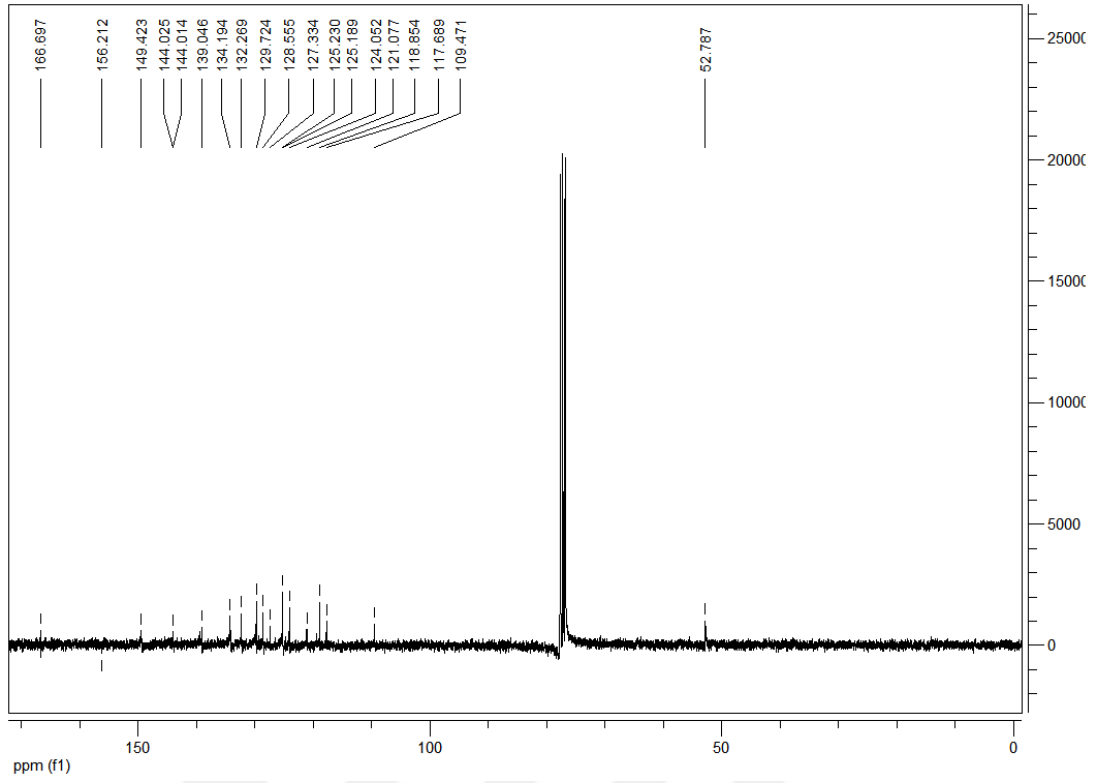
Şekil 5.5. Bis [(E)-metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Ni(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

Sentezlenen Schiff baz ligandına ait ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 5.6.) HC=N oluşumun piki 9,07'te görülmektedir. O-CH₃ yapısında bulunan metil grubundaki hidrojenin piki 4,03'te gelmiştir. 1,23-1,74 arasında görülen pikler toluenden gelen kirlilik pikleridir. ¹H-NMR'nda naftalen halkasına bağlı C-OH piki 6,95'da görülmüştür. Yapıda enol-keto tautomerisinden dolayı N-H piki 13,18'te ve O-H piki 10,83'te görülmektedir. Naftalen halkasına ait aromatik halkadaki C-H grubundaki hidrojen pikleri ve metil antranilatın yapısındaki halkada bulunan C-H grubundaki hidrojen pikleri 6,98-8,12 aralığında görülmesi hedeflenen molekülün oluştuğunu düşündürmektedir.



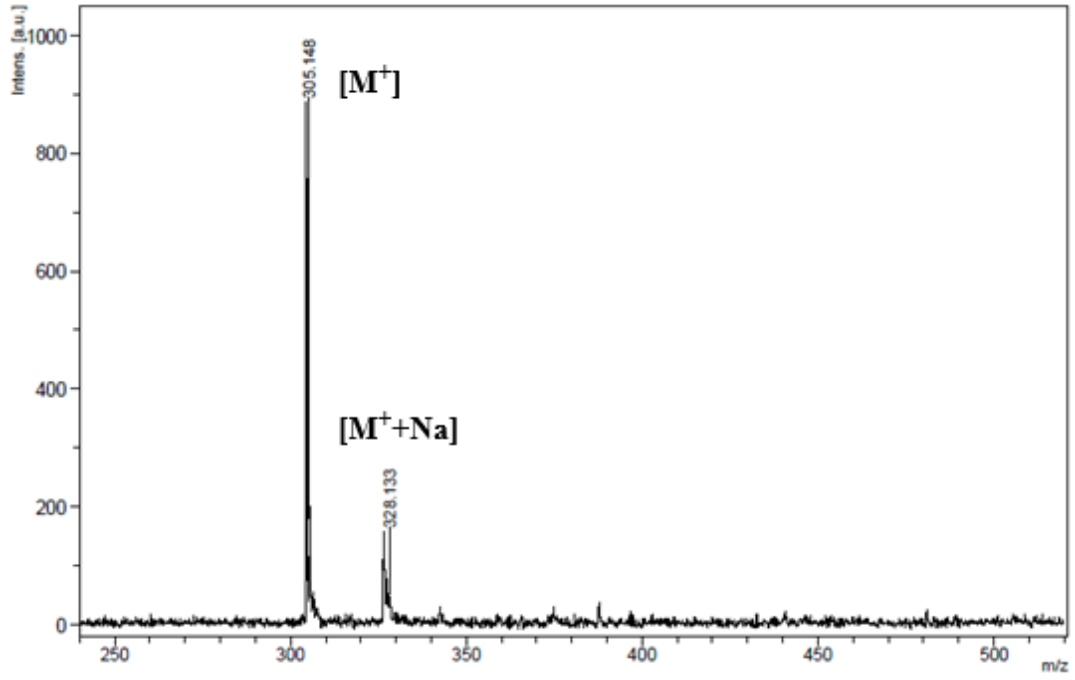
Şekil 5.6. [(E)-metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat]'ın ^1H -NMR spektrumu

Sentezlenen Schiff baz ligandına ait ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 5.7.) $\text{O}-\text{CH}_3$ yapısında bulunan karbondan kaynaklı pik 52,78 ppm'de görülmüştür. Naftalen halkasına ait aromatik halkadaki karbon atomlarının pikleri ve metil antranilatın yapısındaki halkada bulunan karbon atomlarının pikleri 109,47-139,59 aralığında görülmüştür. Antranilat halkasına bağlı $\text{C}=\text{O}$ grubuna ait karbon piki 166,69 ppm'de gelmiştir. Ligand oluşumu gösteren ve halkaya bağlı olan $\text{C}=\text{N}$ yapısında bulunan karbon piki 149,42 ppm'de gelmiştir. Naftalen halkasına bağlı olan $\text{C}-\text{OH}$ grubunun piki 156,21 ppm'de gelmiştir.

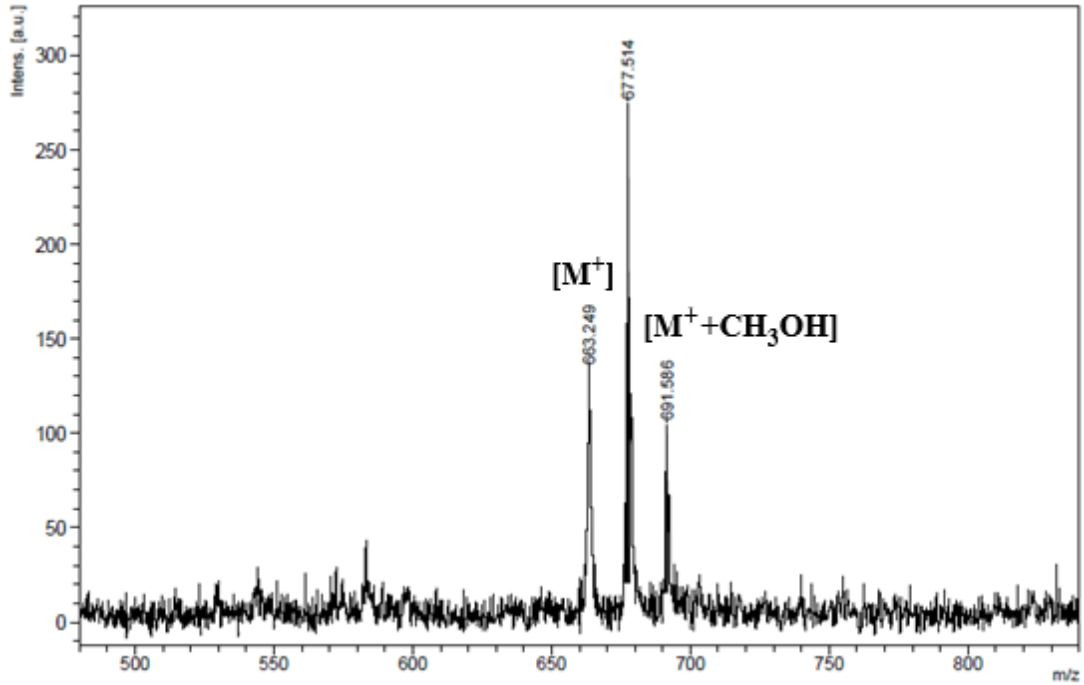


Şekil 5.7. [(E)-metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat]'ın C-NMR spektrumu

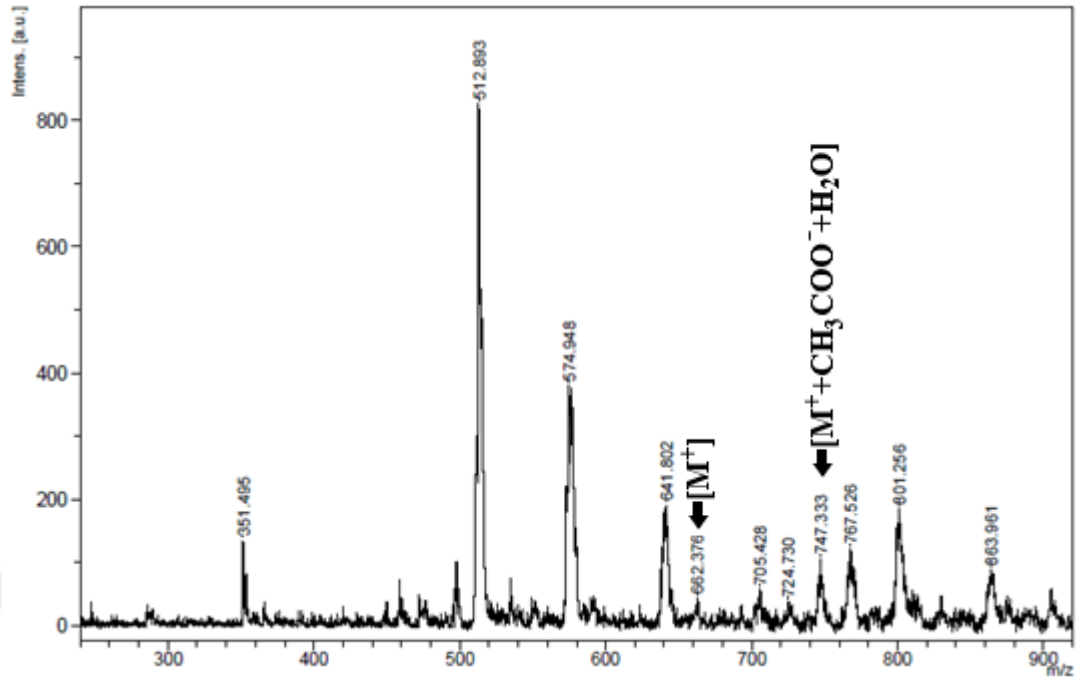
Sentezlenen bileşiklerin MS spektrumları (Şekil 5.8-11.)’de verilmiştir.



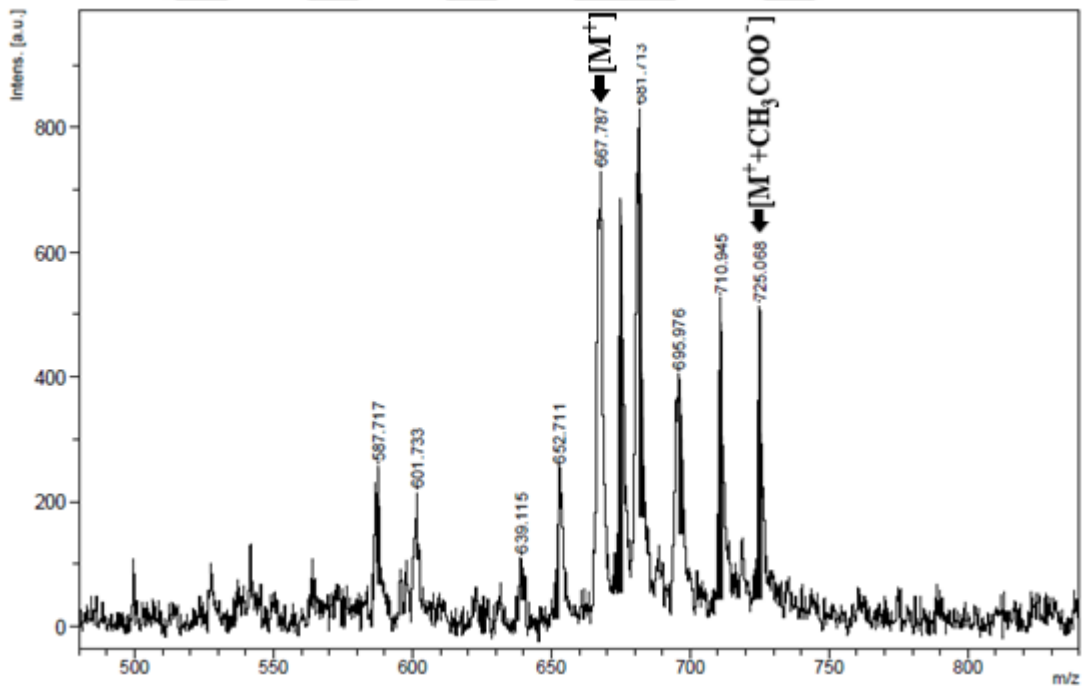
Şekil 5.8. [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat]’ın Ms spektrumu



Şekil 5.9. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Mn(II) kompleksinin Ms spektrumu



Şekil 5.10. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Cu(II) kompleksinin Ms spektrumu



Şekil 5.11. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Co(II) kompleksinin Ms spektrumu

5.2. Katalitik Ölçümler

Morin ve kurkumin boyalarının oksidasyonu spektrofotometre yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bu yöntem ile boya ağartma yüzdesi belirlenmiş olup grafiksel olarak dokümanite edilmiştir. Yapılan çalışmada her bir deney için gereken miktarda sodyum karbonat ve sodyum bikarbonatın tampon çözeltisi (pH=10,5) hazırlanarak erlene aktarıldıktan sonra solüsyon sıcaklığı 25°C’de tutulmuştur.

Solüsyona hesaplanan miktarda morin, katalizör ve hidrojen peroksit ilave edilmiş olup aynı proses kurkumin içinde uygulanmıştır. Peristaltik pompa yardımıyla ilk absorbans ölçülüp morin için 411 nm’de, kurkumin için 452 nm’de absorbansındaki azalmayla boya ağartması tayin edilmiştir. Karşılaştırmalı inceleme yapabilmek için hidrojen peroksitsiz tayinde yapılmıştır. Spektral değişiklikler 5 dakika aralıklarla zamana karşı izlendi. Ağartma yüzdesi ve absorbans değişimi zamana bağlı olarak grafik halinde dokümanite edilip boya ağartma yüzdesi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır (Şekil 5.12-34.).

$$\% \text{ Ağartma} = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100$$

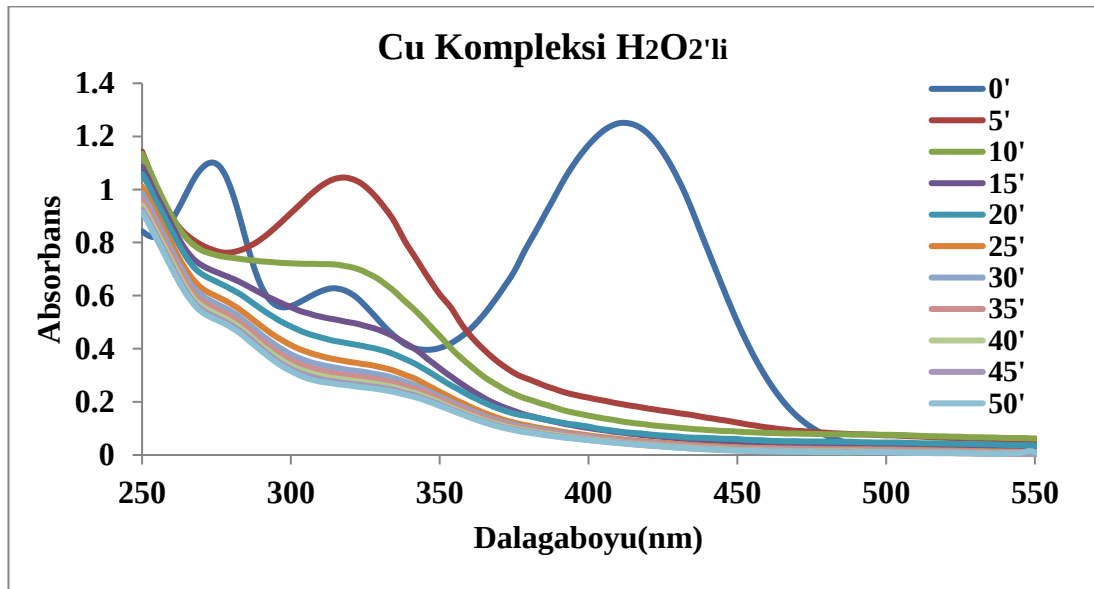
A_0 : sıfırıncı dakikadaki morinin absorbansı

A_t : t zamanındaki ağartmadır.

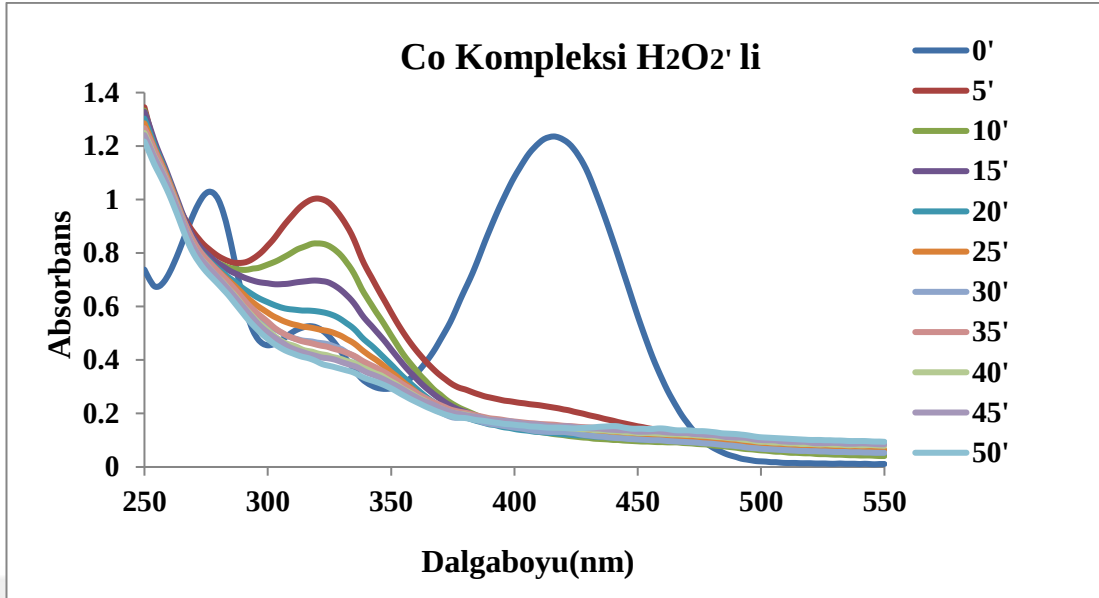
Sentezlenen komplekslerin morin ve kurkumin boyar maddelerine karşı 10’-50’ aralığındaki % Ağartma değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 5.3. Komplekslerin % Ağartma değerleri

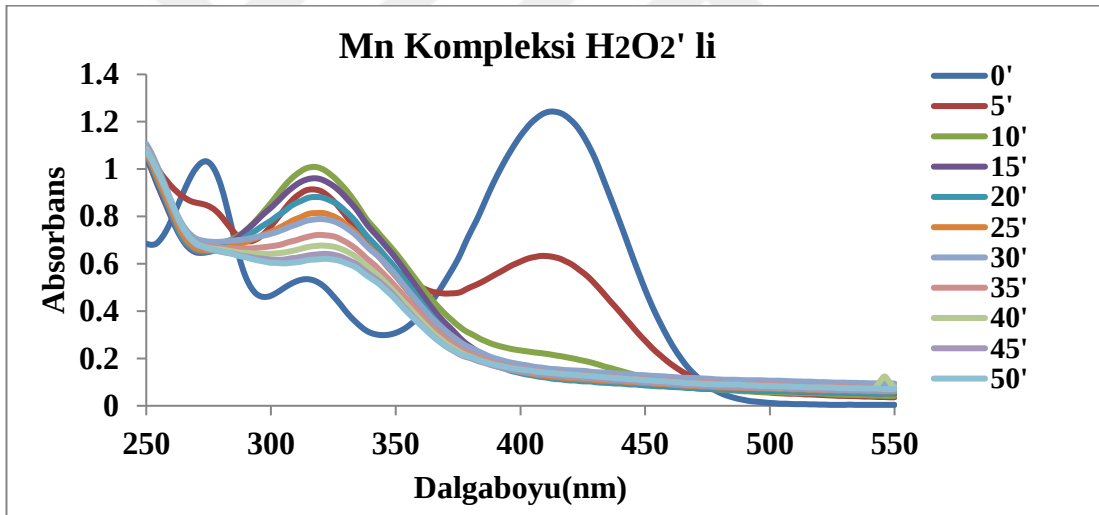
%Ağartma	Cu(II)	Co(II)	Mn(II)	Ni(II)
Morin H ₂ O ₂ 'li	10'=90	10'=90	10'=82	10'=17
	20'=93	20'=93	20'=90	20'=28
	30'=95	30'=90	30'=87	30'=38
	40'=96	40'=90	40'=89	40'=47
	50'=96	50'=85	50'=84	50'=55
Morin H ₂ O ₂ 'siz	10'=20	10'=31	10'=64	10'=11
	20'=52	20'=68	20'=76	20'=28
	30'=73	30'=82	30'=78	30'=42
	40'=83	40'=83	40'=78	40'=55
	50'=85	50'=83	50'=78	50'=65
Kurkumin H ₂ O ₂ 'li	10'=78	10'=85	10'=70	10'=40
	20'=88	20'=88	20'=76	20'=63
	30'=89	30'=88	30'=78	30'=75
	40'=94	40'=88	40'=78	40'=80
	50'=95	50'=89	50'=79	50'=80
Kurkumin H ₂ O ₂ 'siz	10'=47	10'=67	10'=79	10'=12
	20'=67	20'=74	20'=81	20'=29
	30'=76	30'=82	30'=82	30'=42
	40'=83	40'=80	40'=83	40'=51
	50'=80	50'=80	50'=83	50'=58



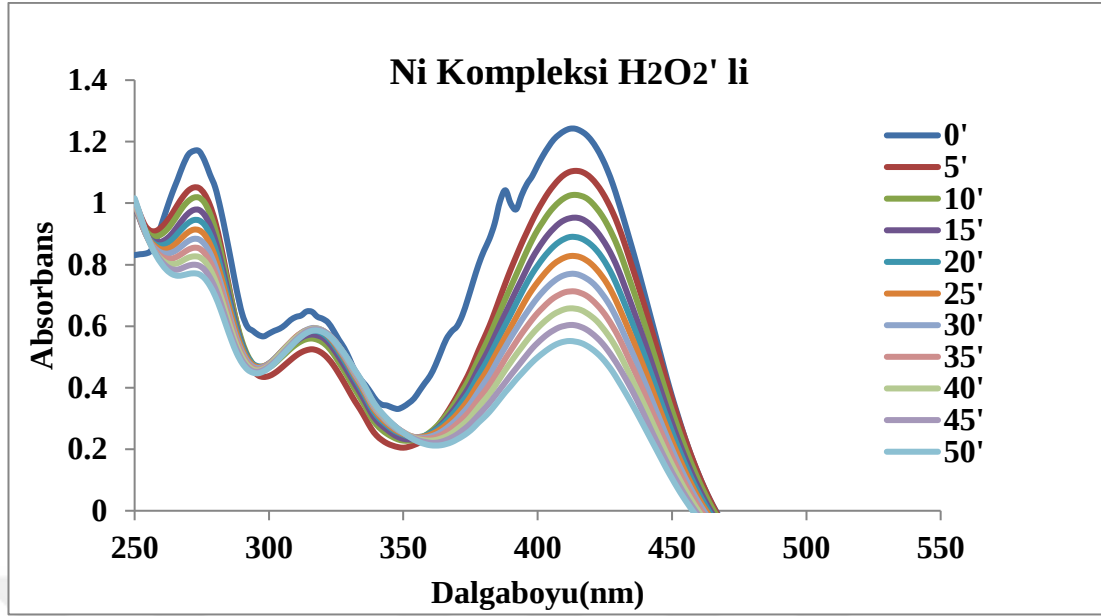
Şekil 5.12. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Cu(II) kompleksi ve morinin hidrojen peroksitli ağartması



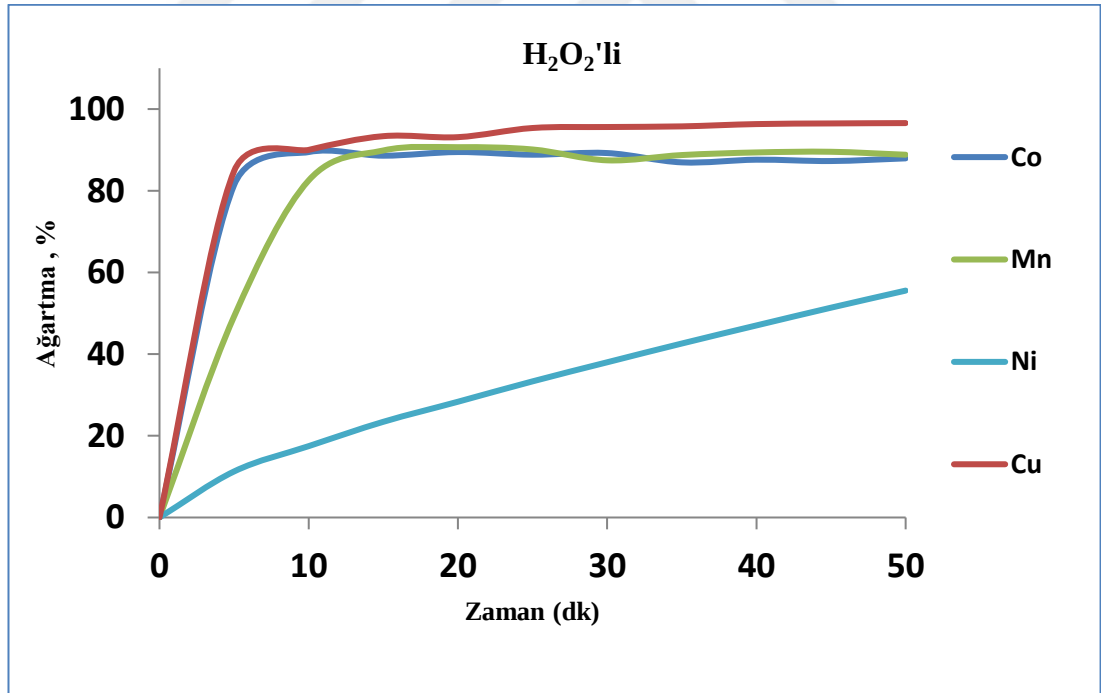
Şekil 5.13. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Co(II) kompleksi ve morinin hidrojen peroksitli ağartması



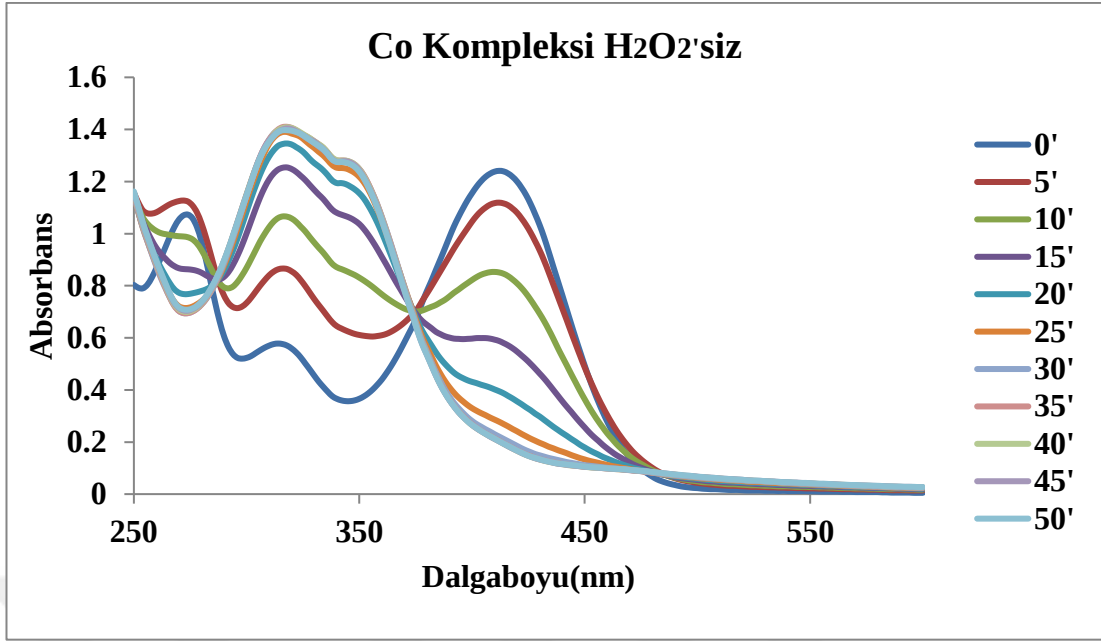
Şekil 5.14. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Mn(II) kompleksi ve morinin hidrojen peroksitli ağartması



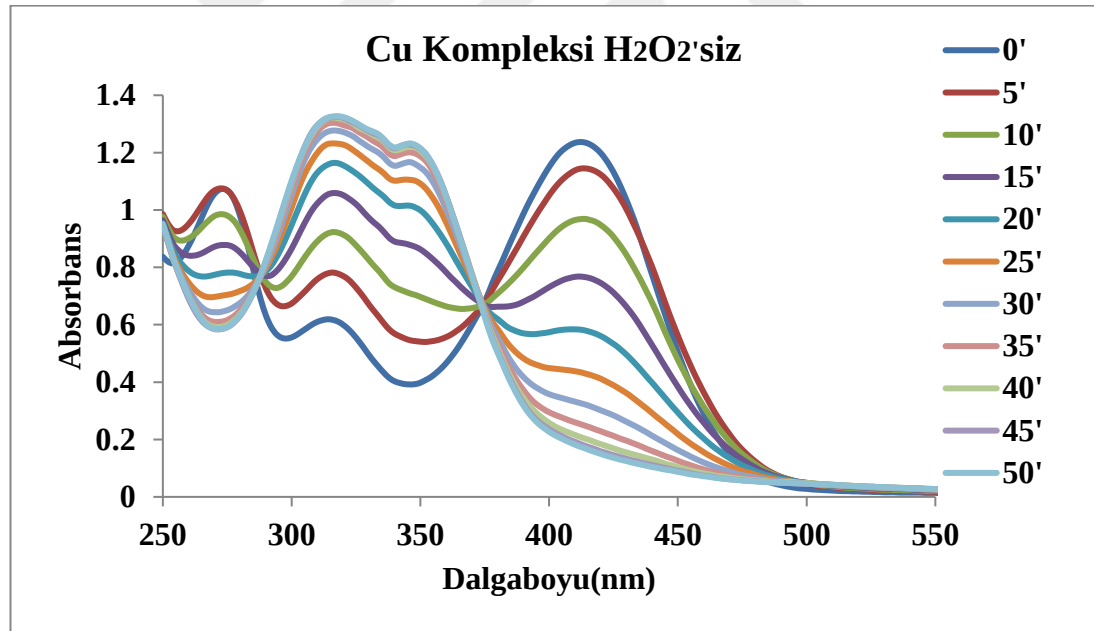
Şekil 5.15. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Ni(II) kompleksi ve morinin hidrojen peroksitli ağartması



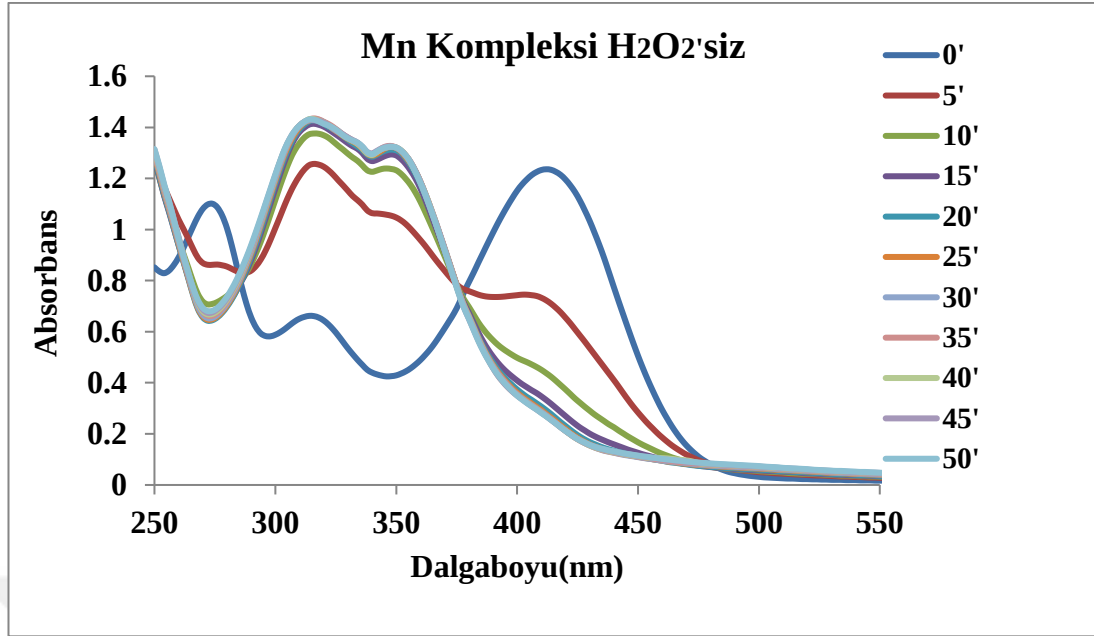
Şekil 5.16. Tüm komplekslerin morin ile hidrojen peroksitli ağartma grafiği



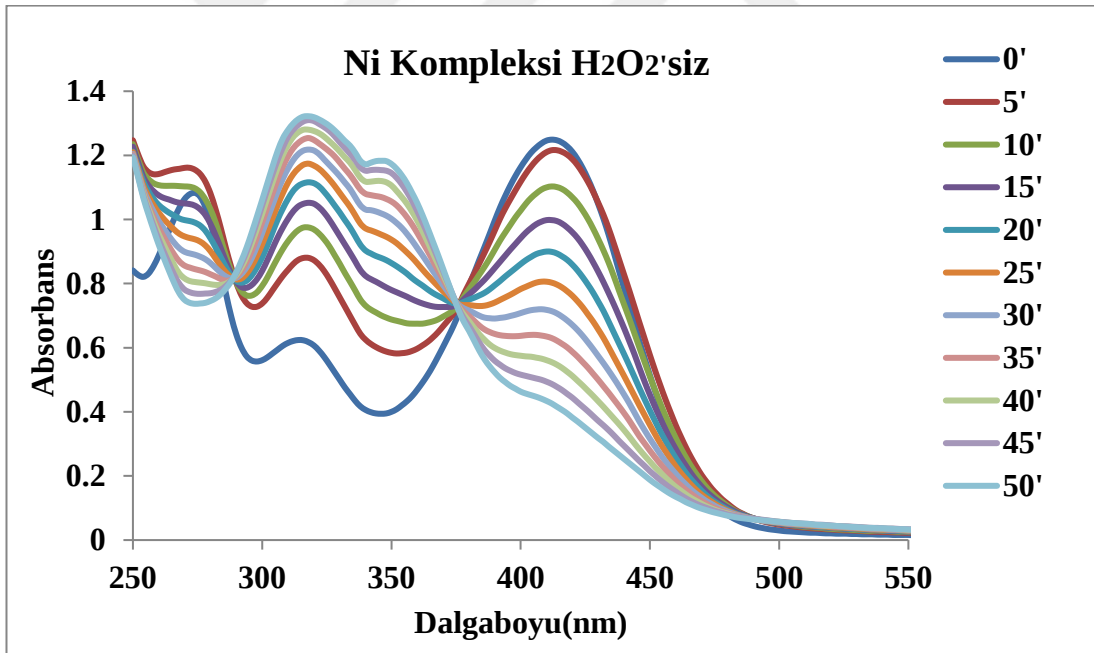
Şekil 5.17. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Co(II) kompleksi ve morinin hidrojen peroksitsiz ağartması



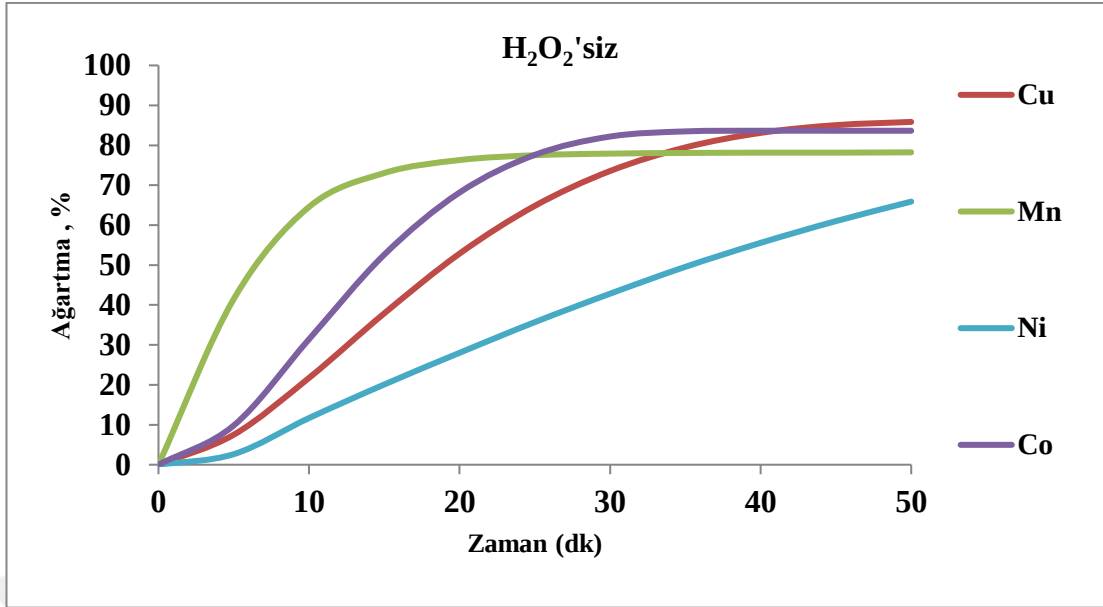
Şekil 5.18. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Cu(II) kompleksi ve morinin hidrojen peroksitsiz ağartması



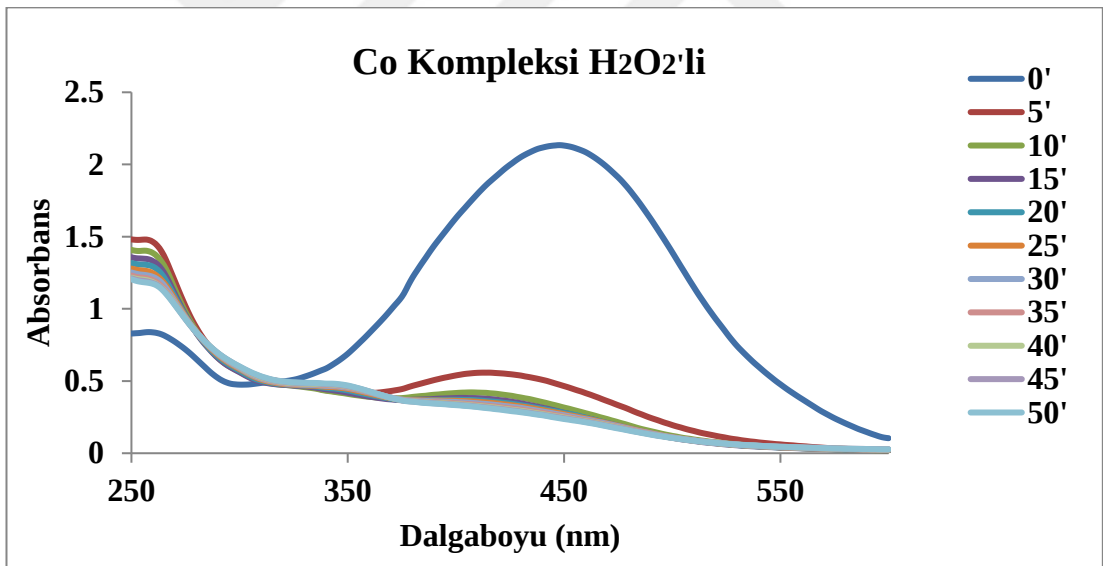
Şekil 5.19. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Mn(II) kompleksi ve morinin hidrojen peroksitsiz ağartması



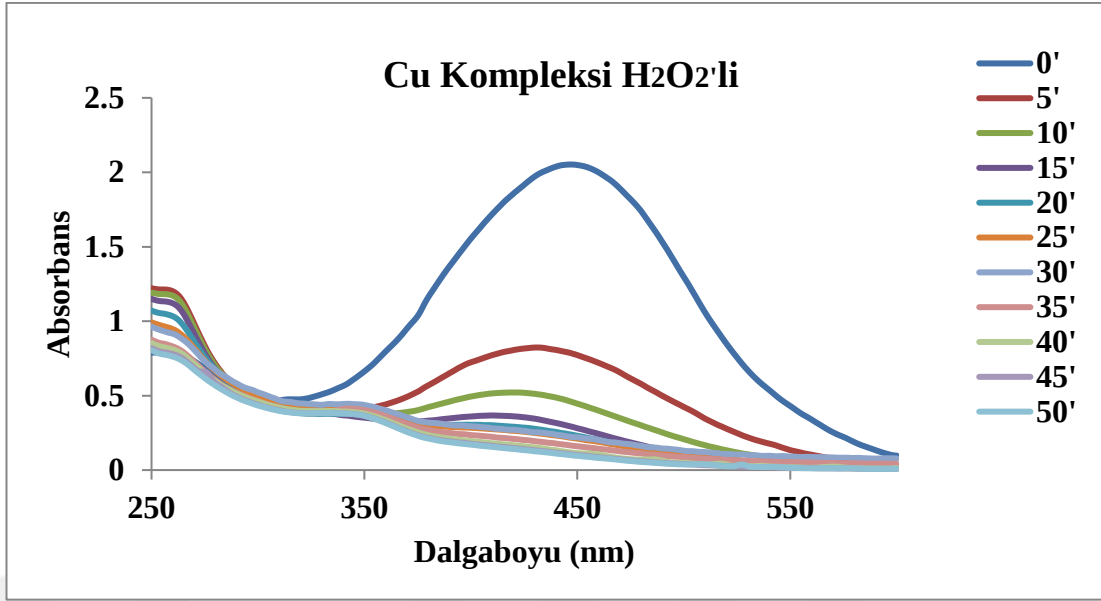
Şekil 5.20. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Ni(II) kompleksi ve morinin hidrojen peroksitsiz ağartması



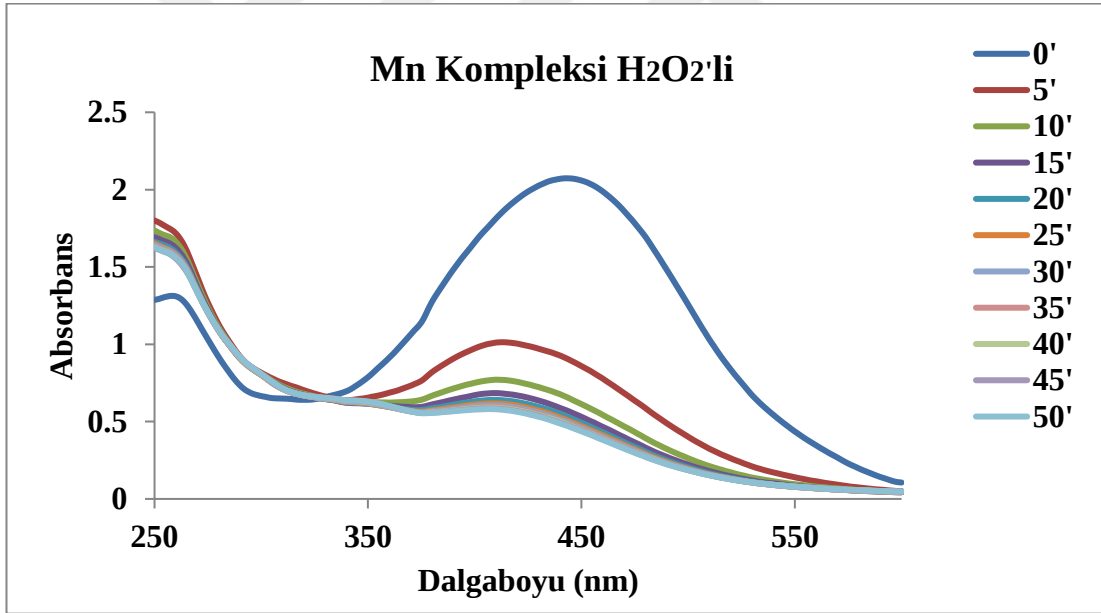
Şekil 5.21. Tüm komplekslerin morin ile hidrojen peroksitsiz ağartma grafiği



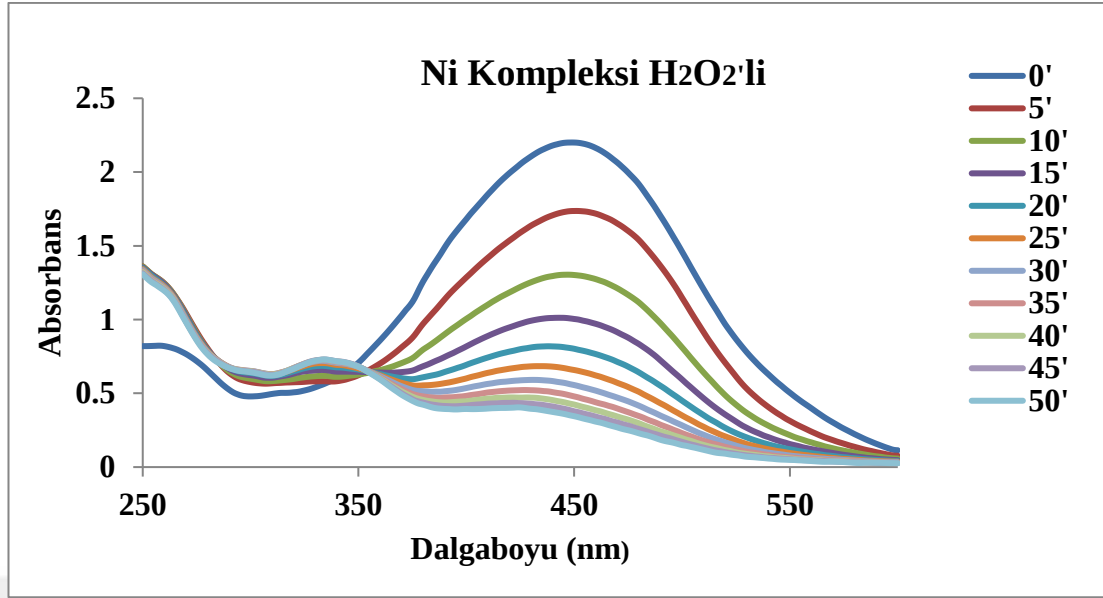
Şekil 5.22. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Co(II) kompleksi ve kurkumin hidrojen peroksitli ağartması



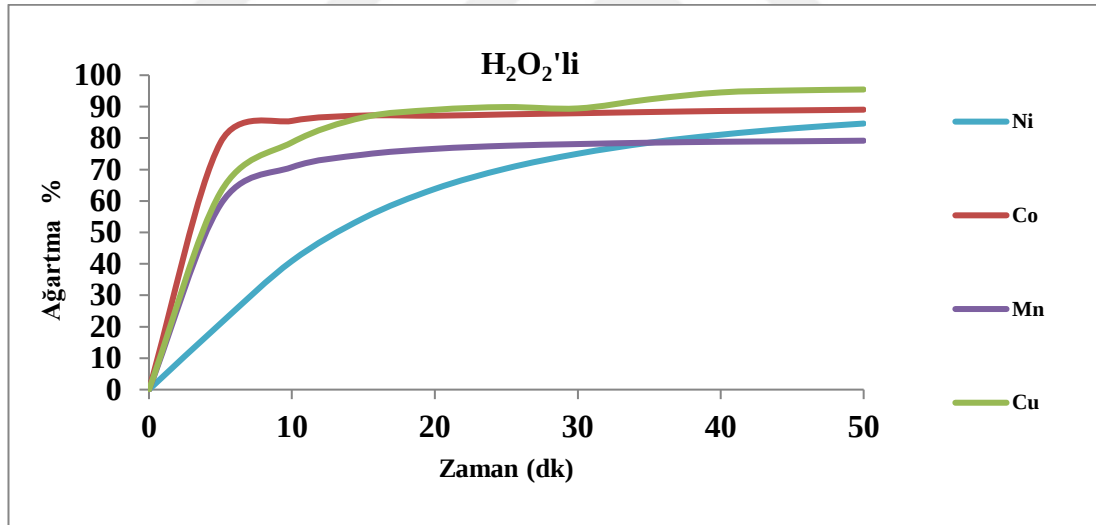
Şekil 5.23. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Cu(II) kompleksi ve kurkumin hidrojen peroksitli ağartması



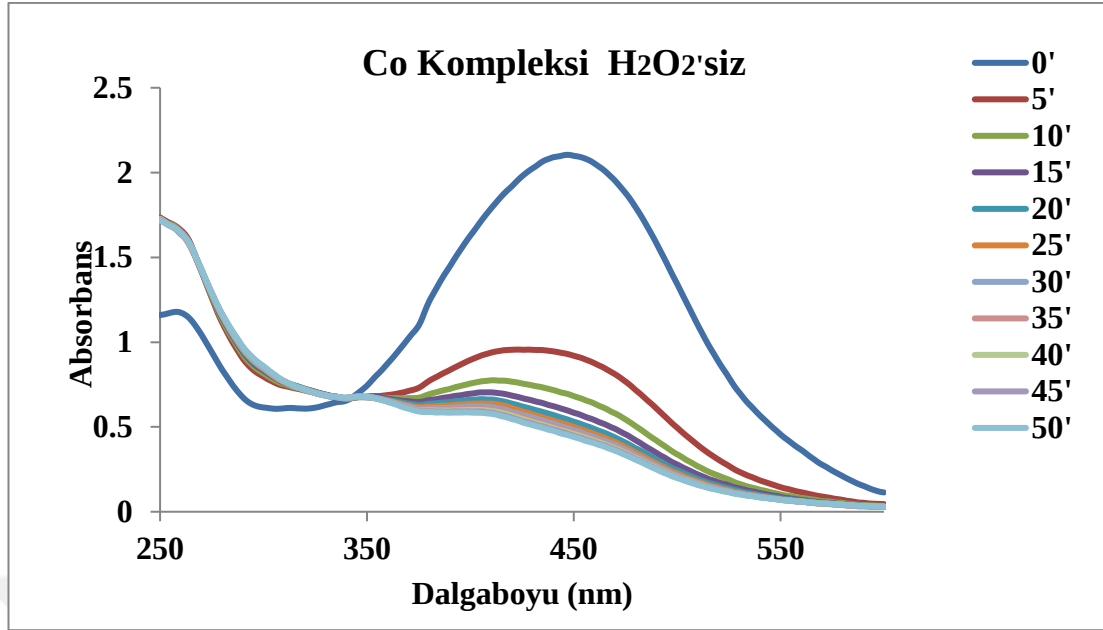
Şekil 5.24. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Mn(II) kompleksi ve kurkumin hidrojen peroksitli ağartması



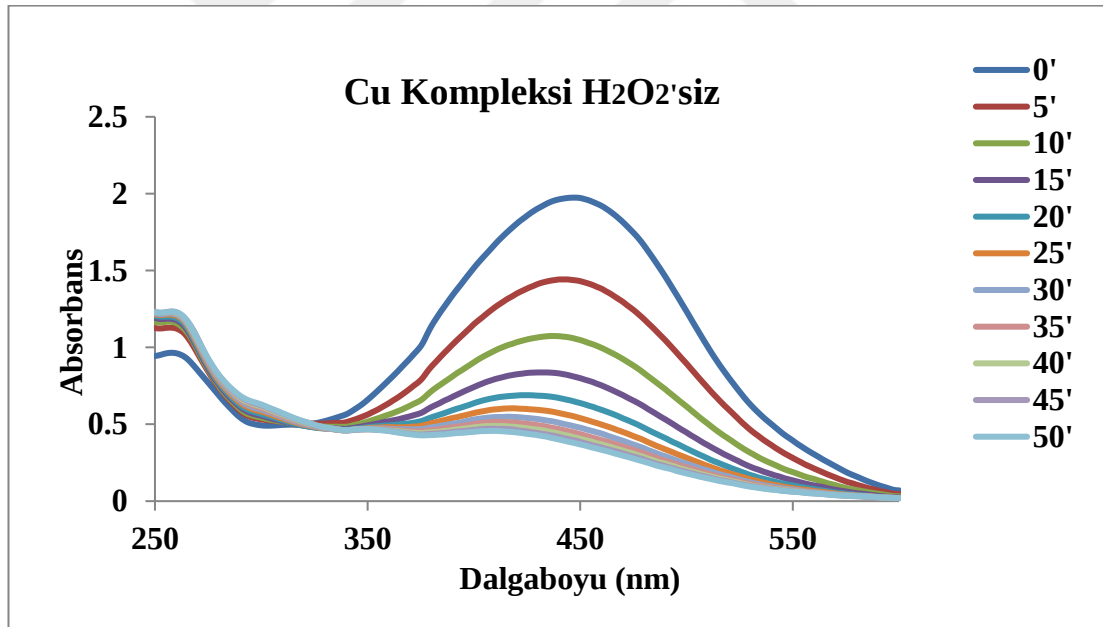
Şekil 5.25. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Ni(II) kompleksi ve kurkumin hidrojen peroksitli ağartması



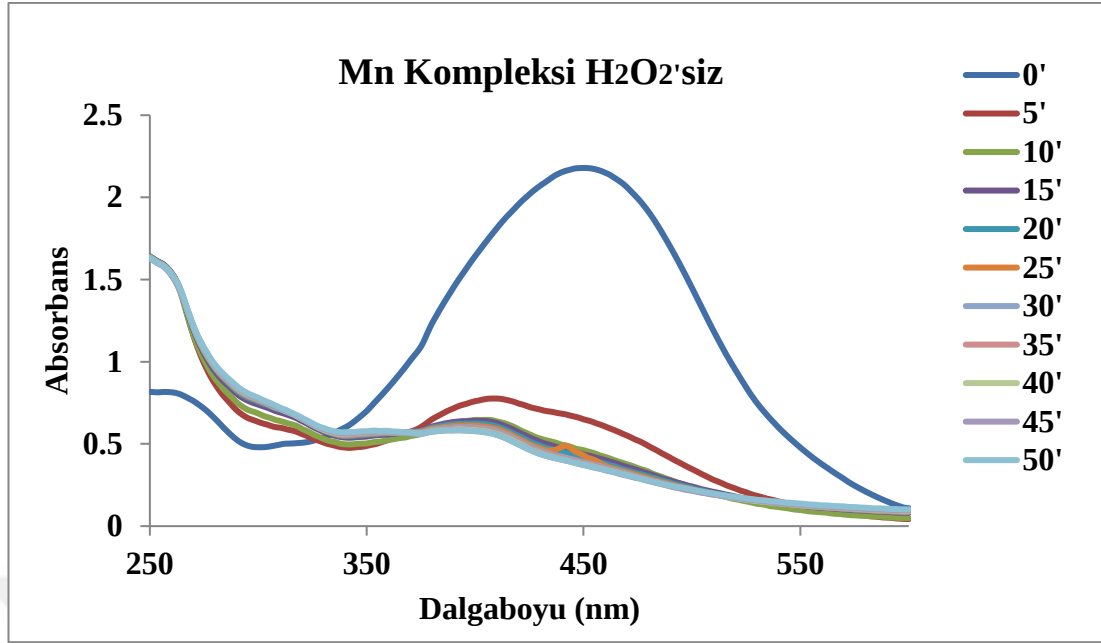
Şekil 5.26. Tüm komplekslerin kurkumin ile hidrojen peroksitli ağartma grafiği



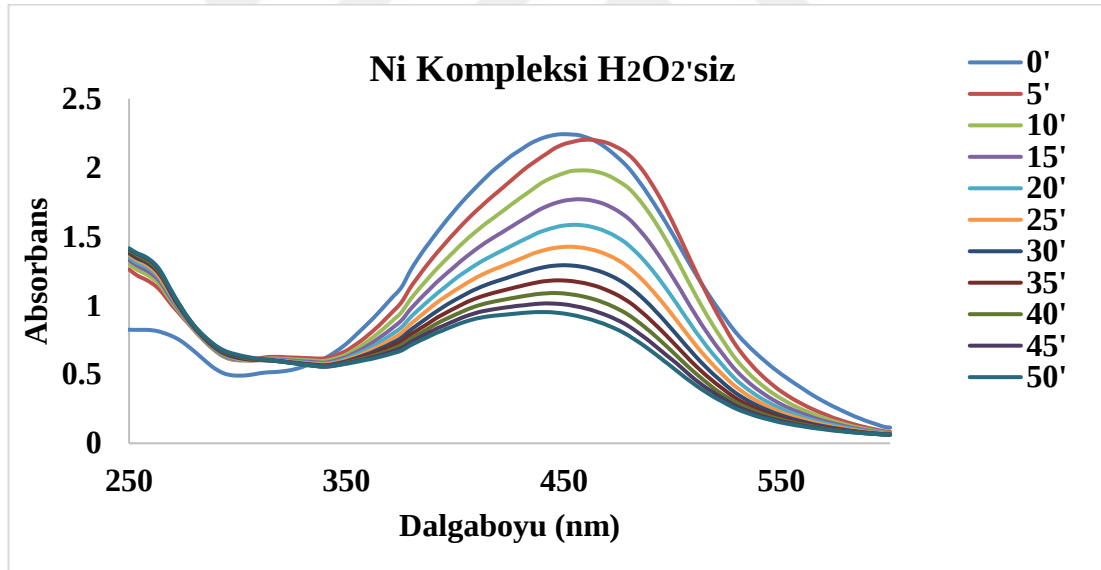
Şekil 5.27. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Co(II) kompleksi ve kurkumin hidrojen peroksitsiz ağartması



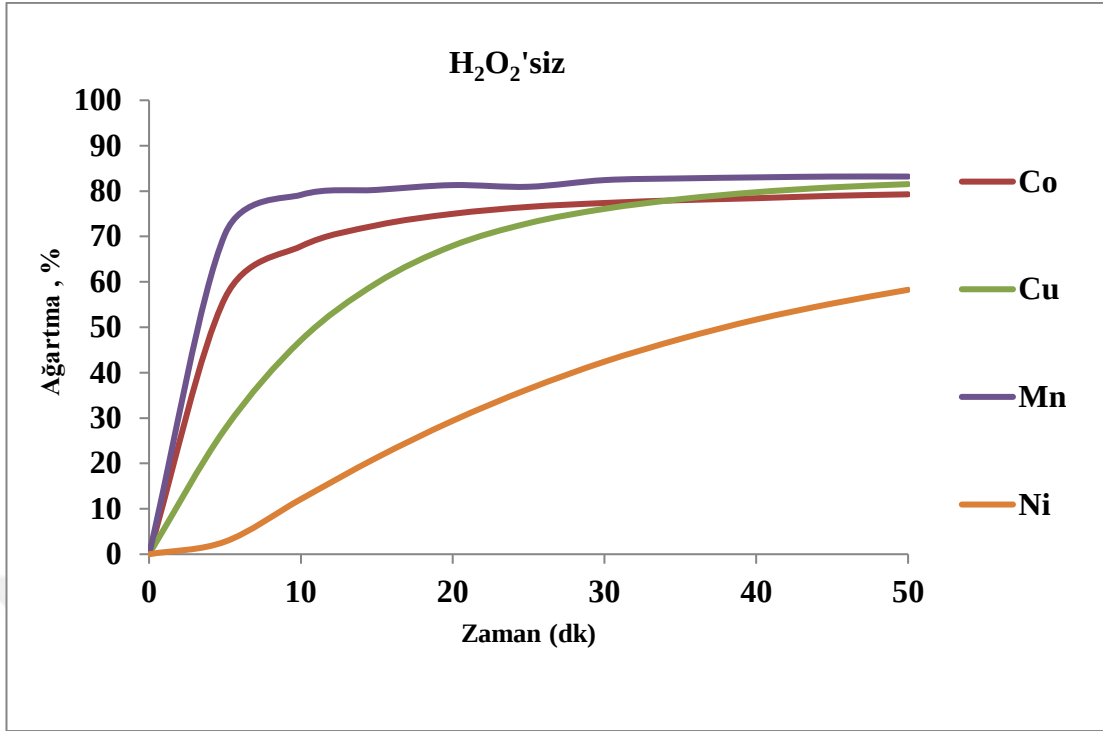
Şekil 5.28. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Cu(II) kompleksi ve kurkumin hidrojen peroksitsiz ağartması



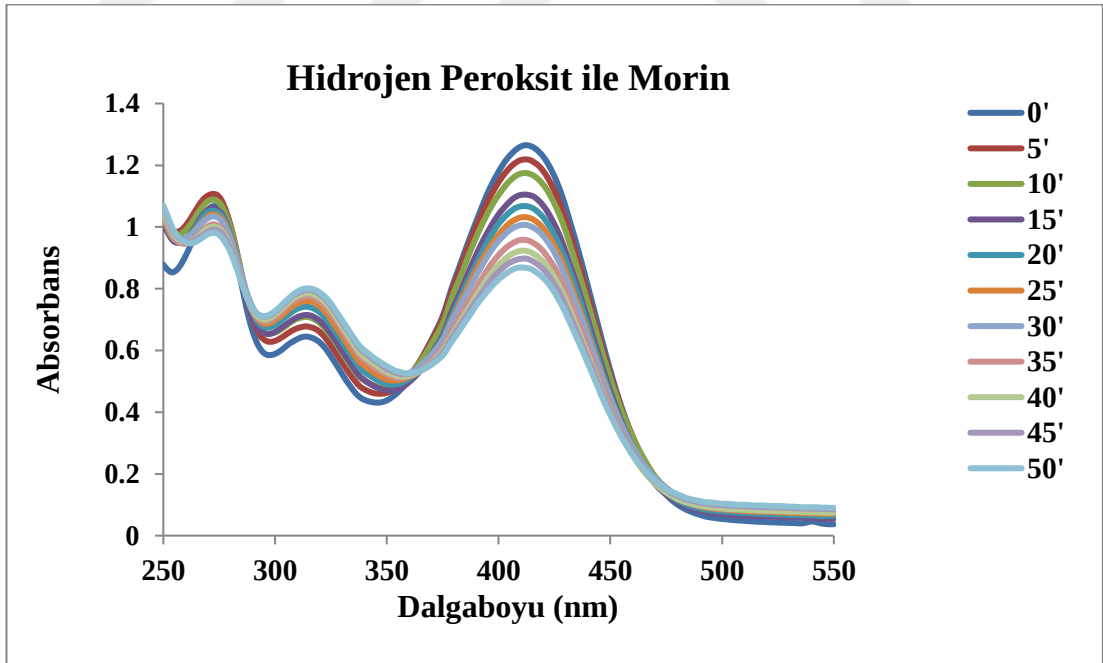
Şekil 5.29. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Mn(II) kompleksi ve kurkumin hidrojen peroksitsiz ağartması



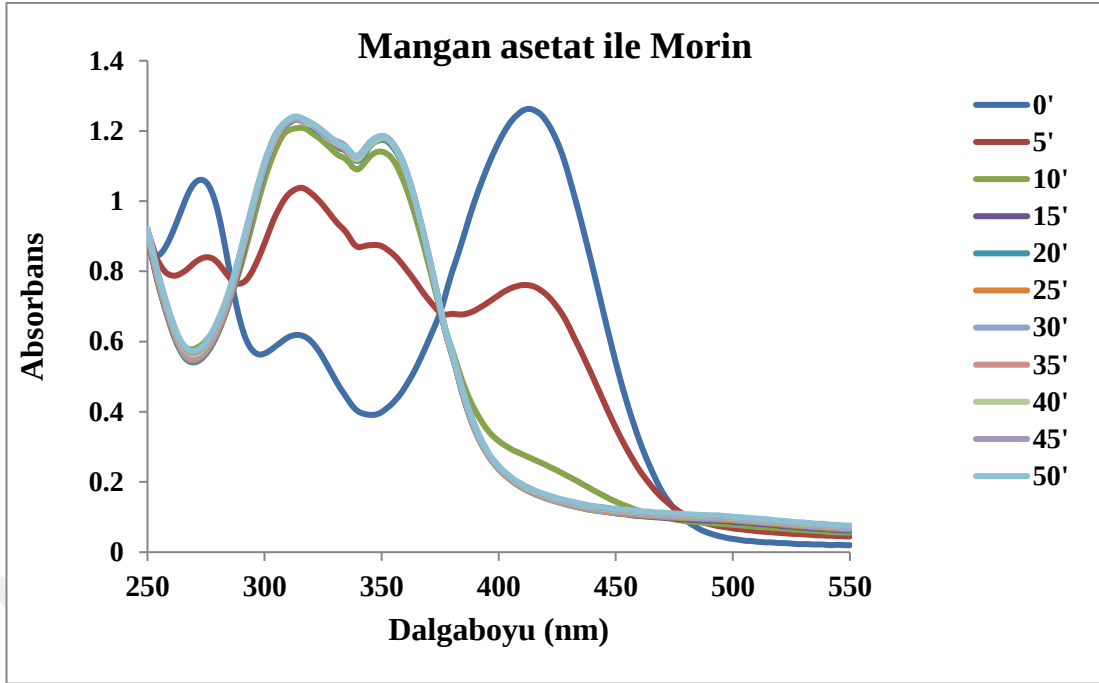
Şekil 5.30. Bis [(E) -metil 2 - (((3-hidroksinaftalin-2-il) metilen) amino) benzoat] Ni(II) kompleksi ve kurkumin hidrojen peroksitsiz ağartması



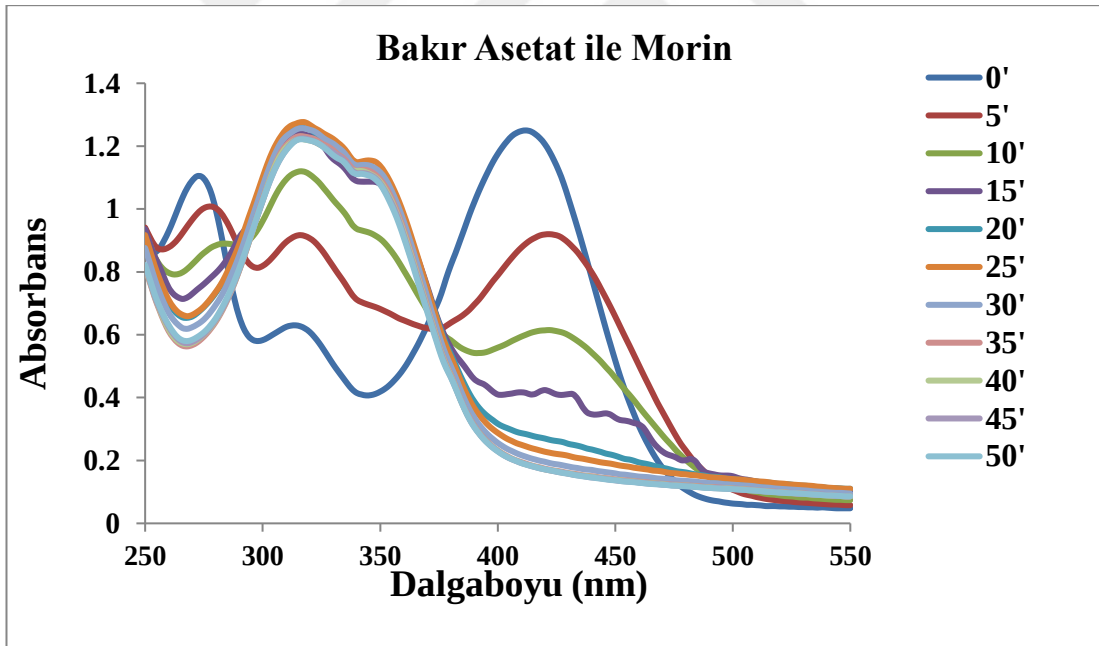
Şekil 5.31. Tüm komplekslerin kurkumin ile hidrojen peroksitsiz ağartma grafiği



Şekil 5.32. Hidrojen peroksit ve morin ağartması



Şekil 5.33. Mangan asetat ve morin ağartması



Şekil 5.34. Bakır asetat ve morin ağartması

BÖLÜM 6. TARTIŞMA ve SONUÇ

Yapılan tez çalışmasında 2-hidroksi-1-naftaldehitten başlayarak Schiff bazı ligandı sentezlenmiştir. Hazırlanan ligand multi fonksiyonel yapıda olmasından dolayı metal merkezli komplekslerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Ligandın spektroskopik sonuçları da kompleks oluşumunu desteklemiştir. Komplekste tetrahedral yapıyı tamamlamak için moleküldeki ester bünyesindeki amin köprüsünün ortasındaki N atomunun koordinasyona dahil olduğu görülmüştür. Aldehitin yapısında yer alan OH grubunun bünyesinden proton atarak koordinasyona dahil olması kompleksleşmenin oluştuğunu göstermektedir.

Yapılan kinetik analizi sonucunda Mn(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri iyi bir aktivite göstererek, hidrojen peroksitli sistemde ilk 10 dakikadaki morinin ağartma yüzdesi %80'nin üzerinde olduğu tespit edilmiş olup 50. dakika sonunda Co(II), Cu(II), Cd(I) ve Mn(II) komplekslerinin ağartma yüzdesinin %80'nin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Mn(II) kompleksinin hidrojen peroksitsiz sistemde ilk 10 dakikadaki morinin ağartma yüzdesi %70 civarında olup 50. dakika sonunda Cd(I), Mn(II), Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin ağartma yüzdesinin %70'in üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

Mn(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri iyi bir aktivite göstererek, hidrojen peroksitli sistemde ilk 10 dakikadaki kurkuminin ağartma yüzdesi %70 ve üzerinde olduğu tespit edilmiş olup 50. dakika sonunda Cd(I), Mn(II), Ni(II), Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin ağartma yüzdesinin %70'in üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Mn(II) ve Co(II) kompleksleri iyi bir aktivite göstererek, hidrojen peroksitsiz sistemde ilk 10 dakikadaki kurkuminin ağartma yüzdesi %70'in üzerinde olduğu tespit edilmiş olup 50. dakika sonunda Cd(I), Mn(II), Zn(I), Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin ağartma yüzdesinin %70'in üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, Cu(II), Mn(II) ve Co(II) katalizörlerinin H_2O_2 'li ve H_2O_2 'siz ortamda aktivite kaybetmeden çalıştığı elde edilen grafiksel verilerden yararlanılarak görülmüştür. Bu kompleksler, ağartıcı ajan katalizörlerine ihtiyaç duyulan yerlerde kullanılan aktivatörlere alternatif bir yeni nesil ağartıcı katalizör olarak kullanılabilineceği düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Esen Aydın, A., Bazı Schiff bazlarının antimikrobiyal aktiviteleri, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Biyoloji Anabilimdalı, 2006.
- [2] Karahan, A., Yordan, A., Yahsi, Y., Kara, H., Kurtaran, R., N₂O₂ tipi Schiff bazı ligandı ile sentezlenen Cu(II) kompleksinin x-ışını yapısı ve termal özelliği, Balıkesir Üniversitesi, SDU Journal of Science (E-Journal), 8 (2): 163-174, 2013.
- [3] Şahin, M., Kitosanin Schiff baz türevlerinin sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2007.
- [4] Koç Erdem, Z., Tripodal Schiff bazlı ligandların sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2006.
- [5] Şahin, D., Yeni makrosiklik Schiff baz metal komplekslerinin sentezi, yapı ve özelliklerinin incelenmesi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [6] Karakurt, Ö., İlaç Öncüsü bazı piridin Schiff bazlarının sentezi ve indirgenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 1-18, 2008.
- [7] Anderson, S., Anderson H.L., Sanders, J.K.M., J.Chem. Soc, Perkin Trans 1, 2247-2254, 1995.
- [8] Yüksel Pişkin N., Yeni aminoasit – schiff bazlarının ve ni(II) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve biyolojik aktivitelerinin değerlendirilmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [9] Woods, W., Bleaching compositions and methods, U.S. Patent., 3532634, 1970.
- [10] Finch, T.D., Wilde, R. J., Oxygen bleaching systems in domestic laundry, European Patent ., 141470, 1984.

- [11] Korpi, H., Lahtinen, P., Sippola V., Krause, O., Leskela, M., Rep T., An efficient method to investigate metal-ligand combinations for oxygen bleaching, *Applied Catalysis A. General* 268., 199-206, 2004.
- [12] Sen, P., Kara Simsek, D., Yildiz, Z, S., *Appl. Organometal. Chem.*, 29, 509–516, 2015.
- [13] Wang, L., D, H. Li., Cao, Sens, *Actuators.*, B, 181, 749–755, 2013.
- [14] Li, Y. P., Yang, H. R., Zhao, Q., Song, W. C., Han, J., Bu, X. H., *Inorg. Chem.*, 51, 9642–9648, 2012.
- [15] Gupta, K. V., Jain, K. A., Agarwal, S., Maheshwari, G., *Talanta.*, 71, 1964–1968, 2007,
- [16] Taşkın, O. K., Öztürk, Ö.F., Canpolat, E., Yeni bir Schiff bazı ve geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu. *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi.*, 1(1): 34-39, 2012.
- [17] Mederos, A., Dominiquez, S., Hernandez, M. R., Sancız, J.and Brito., *Coordination chemistry reviews*, 193-195,1999.
- [18] Dede, B., Çok dişli dioksimler ve bunların bazı komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Doktora Tezi, 2007.
- [19] Özsen, İ., Diaminlerle bazı yeni Schiff bazlarının ve bunların metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve antibakteriyel aktiviteler. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [20] <https://goldbook.iupac.org/maps/A00357.2.map.html>, Erişim Tarihi: 25.11.2017.
- [21] Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B., *Organik Kimya, Literatür Yayıncılık Dağıtım, İstanbul*, 1350, 2002.
- [22] Malkoç, M., Schiff bazı substitue yeni asimetric ftalosiyeninler, Gebze Yüksek Teknoloji, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [23] Uçan, S. Y., İmino oksimli Schiff bazlarının sentezi ve geçiş metal komplekslerinin sentezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2002.
- [24] Metzler, C.M., Cahil, A., Metzler, D.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 102(19), 6075-6082, 1980.
- [25] Helmut, S., *Metal ions in biological systems*, Marcel Dekker Inc.5, 2-50, 1976.

- [26] Karaoğlu, K., Bis-N₂O₂ Donör düzenlenmesi içeren iki yeni makroasiklik Schiff bazı ligandı ve komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Rize Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [27] Karakurt, Ö., İlaç Öncüsü bazı piridin Schiff bazlarının sentezi ve indirgenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 1-18, 2008.
- [28] Paşa, S., Tiyo Schiff bazları ve komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katalitik etkilerinin incelenmesi ve diyet uygulamaları, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [29] Kogan, V.A., Lukov, V.V., Popov, L.D., Tupolova, Yu.P., Kaıııkan, E.B., Knyazeva, T.V., Maevskıı, O.V., Transition Metal Complexes Based on 2,4-Dihydroxyisophthalic Anhydride and Its Functionalized Derivative. Russian Journal of General Chemistry. 2008-2009; 78(10), 1934.
- [30] Jeong B.G., Rim C.-P., Chae H.-N., Chio K.-H., Nam K.-C., Cho Y.-K., "Synthesis and Characterization of schiff Base-Cu(II) Complexes Derived from 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde and Aliphatic Diamines", Bull. Korean. Chem. Soc, 17: 688-689 (1996).
- [31] Çınarlı, A., Gürbüz, D., Tavman, A., Birteksöz, A. S., Synthesis spectral characterizations and antimicrobial activity of some Schiff bases of 4-chloro-2-aminophenol. Bull. Chem. Soc. Ethiop., 25(3), 407-417, 2011.
- [32] Aranha E. P., Santos, P. M., Romera, S., Dockal, R. E., Synthesis characterization and spectroscopic studies of tetradentate Schiff base chromium(III) complexes. Elsevier, doi:10.1016/j.poly.2006.11.005, Erişim Tarihi: 15.10.2018.
- [33] Kurşunlu, A. N., 2008, Bazı klorlu Schiff bazlarının sentezi ve immobilizasyon uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 4, 17.
- [34] Bal, M., Yeniazı Schiff bazı türü ligand ve metal komplekslerinin sentezi spektroskopik ve genotoksik özelliklerinin incelenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [35] Erdik, E., Organik kimyada spektroskopik yöntemler. Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Gazi Kitapevi, Ankara, 2008.
- [36] Smith, P. A. S., The chemistry of open chain organic nitrogen compounds. Benjamin, Vol III, 29-68, Newyork, 1966.
- [37] Kılıçarslan, H., Değişik uçlu Schiff bazlarının sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2013.

- [38] Boğa, G., Flor içeren salen tipi ligand ve metal kompleks sentezleri, katalizör olarak kullanımının araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [39] Kogan, V.A., Lukov, V.V., Popov, L.D., Tupolova, Yu.P., Kaimakan, E.B., Knyazeva, T.V., Maevskiy, O.V., Transition Metal Complexes Based on 2,4-Dihydroxyisophthalic Anhydride and Its Functionalized Derivative. Russian Journal of General Chemistry. 2008-2009; 78(10), 1934.
- [40] Kara Şimşek, D., Poli fonksiyonel metal komplekslerinin sentezi karakterizasyonu ve farklı monomerlerle polimerleşebilme özelliklerinin araştırılması, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Doktora Tezi, 2015.
- [41] Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Laboratuvar Deneyleri Föyü, 106-107, 2014.
- [42] Yadav, G. D., Krishnan, M. S., An ecofriendly catalytic route for the preparation of perfumery grade methyl anthranilate from anthranilic acid and methanol, Organic Process Research., 2, 86-95, 1998.
- [43] Peet, P. N., Sunder, Shyam., Phosgenation of methyl anthranilate, J. Org. Chem., Vol. 39, No. 13, 1974.
- [44] Atwell, j. G., Baguley, C. B., Denny, A. W., Potential antitumor agents. 57. 2-phenylquinoline-8-carboxamides as “minimal” dna-interalating antitumor agents with in vivo solid tumor activity, University of Auckland School of Medicine, 1988.
- [45] Belokon, N. Y., Bepalova, B. N., Churkina, D. T., Synthesis of α -amino acids via asymmetric phase transfer-catalyze alkylation of achiral nickel(II) complexes of glycine-derived Schiff bases, J. Am. Chem. Soc., 125, 12860-12871, 2003.
- [46] Gillard, D. R., Wootton, R., Reactions of some copper(I) complexes of the Schiff bases of amino acid esters, The University of Kent, J. Chem. Soc. (B), 1970.
- [47] Shafiq, M., Rehman, Z. M., KHAN, U. I., Synthesis of novel anti-bacterial 2,1-benzothiazine 2,2-dioxides derived from methyl anthranilate, J. Chil. Chem. Soc., 56, N° 1, 2011.
- [48] Lanzafame, M.G., Sarakha, M Fabbri, D., Vione, D., Degradation of methyl 2-aminobenzoate (methyl anthranilate) by H_2O_2/Uv , Molecules., 22, 619, 2017.
- [49] Cabaroğlu, T., Üzümlerde aroma maddeleri ve şarapçılık açısından önemi, Gıda., 28(6): 599-605, 2003.

- [50] Asmat, S., Husain, Q., Khanb, S. M., A polypyrrole–methyl anthranilate functionalized worm-like titanium dioxide nanocomposite as an innovative tool for immobilization of lipase: preparation, activity, stability and molecular docking investigations, *New J. Chem.*, 42, 91-102, 2018.
- [51] Phakhodee, W., Wangngae, S., Pattarawarapan, M., Approach to the synthesis of 2,3-disubstituted-3H-quinazolin-4-ones mediated by Ph₃P–I₂, *J. Org. Chem.*, 82, 8058–8066, 2017.
- [52] Lota ,M., Serra, D.R., Tomi, F., Casanova , J., Chemical variability of peel and leaf essential oils of 15 species of mandarins, *Biochemical Systematics and Ecology.*, 29, 77-104, 2001.
- [53] R. Gawinecki, A.Kuczek, E. Kolehmainen, B. Osmialowski, T.M. Krygowski, R. Kauppinen, *J. Org. Chem.* 72 (2007) 5598-5607.
- [54] Rodriguesa, N. D. N., Filipiaka, C., Horburya, D. M., Photophysics of the sunscreen ingredient menthyl anthranilate and its precursor methyl anthranilate: A bottom-up approach to photoprotection , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 353, 376–384, 2018.
- [55] Sar, S. Y., Bazı 1,4-dipolar siklo katılma reaksiyonlarının teorik yöntemlerle incelenmesi, *Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 2008.
- [56] Pansuwan, J., Chaiyasat, A., Innovative and high performance synthesis of microcapsules containing methyl anthranilate by microsuspension iodine transfer polymerization, *Wiley Online Library.*, doi.org/10.1002/pi.5475, 2017, Erişim Tarihi: 08.10.2018.
- [57] Abe, T., Terasaki, M., Synthesis of Phaitanthrin E and tryptanthrin through amination/cyclization cascade,Wiley Online Library.
- [58] Wen Chyan, T., Syed, S., Measurement and correlation of citronellal and methyl anthranilate solubilities in supercritical carbon dioxide, *J. Chem. Eng.*, 61, 182–187, 2016.
- [59] Avery, L. M., Primus, M. T., Defrancesco, J., Cummings, L. J., Field evaluation of methyl anthranilate for deterring birds eating blueberries, *J. Wildl. Manage.*, 60(4):929-934, 1996.
- [60] Mookherjee, D. B., Trenkle, W. R., Calderone, N., Fenn, S. R., Schiff base reaction product of ethyl vanillin and methyl anthranilate and organoleptic uses thereof, *International Flavors & Fragrances Inc.*, 201,846,1988.
- [61] Clark, L., Mason, J., Interaction between sensory and postingestional repellents in starlings: methyl anthranilate and sucrose, *Ecological Applications.*, 3(2), pp. 262-270, 1993.

- [62] Muhammad, I., Sadia, R., Kamin, K., Rehman, S., Effect on the inhibitory activity of potential microbes on the complexation of methyl anthranilate derived hydrazide with cu, ni and zn (II) metal ions, *Ecletica Quimica.*, 36 (3), 8-14, 2011.
- [63] Kane, H. C., Tinguiano, D., Tamboura, B. F., Synthesis and characterization of novel m(II) (m = mn(II), ni(II), cu(II) or zn(II)) complexes with tridentate n₂,o-donor ligand (e)-2-amino-n'-[1-(pyridin-2-yl)ethylidene]benzohydrazide, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 30(1), 101-110, 2016.
- [64] Siddappa, K., Mane, B. S., Manikprabhu, D., Spectral characterization and 3d molecular modeling studies of metal complexes involving the o, n-donor environment of quinazoline 4(3h)-one Schiff base and their biological studies, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/817365>, Erişim Tarihi: 10.09.2018.
- [65] Kaushik, K. P., Varshney, K. V., Bhatia, P., Kumar, P., Shukla, V. S., A facile and efficient synthesis of some odorant Schiff bases using microwave irradiation and their antimicrobial activity, *J. Sci. Res. Adv.*, 3, 334-339, 2016.

ÖZGEÇMİŞ

Tuğba UĞUR, 23.09.1993 yılında Sakarya'da doğdu. İlköğrenimini Yazlık Yunus Emre İlköğretim Okulu'nda, orta öğrenimini Dr. Nuri Bayar Ortaokulu'nda, lise öğrenimini Sakarya 80.Yıl Cumhuriyet Lisesi'nde tamamladı. 2011 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde eğitimine başlayıp 2015 yılında lisans derecesi ile mezun oldu.2014-2015 eğitim öğretim döneminde Sakarya Üniversitesi Hendek Eğitim Fakültesi'nde Pedagojik Formasyon Eğitimi'ni tamamladı.2015 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilimdalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. 2016-2017 eğitim öğretim döneminde, 2 eğitim-öğretim dönemi boyunca Sakarya Üniversitesi Erasmus Değişim Programından yararlanıp Macaristan'ın Szeged şehrinde bulunan University of Szeged Üniversitesi'nde okudu. 14.05.2018-05.10.2018 tarihleri arasında Neutec İlaç Sanayi Ticaret A.Ş.'de Kalite Güvence Uzman Yardımcısı olarak çalıştı. Şu anda ise Yüksek Lisans Eğitimi'ni bitirme aşamasındadır.