

**PİRİDİN TÜREVLİ SCHIFF BAZLARINDAN
BAKIR KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

Öznur YÜKSEK AYKANAT
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Kasım 2007

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Öznur YÜKSEK AYKANAT'ın "**Piridin Türevli Schiff Bazlarından Bakır Komplekslerinin Sentezi Ve Yapılarının Aydınlatılması**" başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 17.10.2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı):	Yard. Doç. Dr. HAKAN DAL
Üye	: Doç. Dr. AYSEL YURT
Üye	: Yard. Doç. Dr. HALİL BERBER

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PİRİDİN TÜREVLİ SCHIFF BAZLARINDAN BAKIR KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Öznur YÜKSEK AYKANAT

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Hakan DAL

2007, 88 sayfa

Çalışmanın ilk aşamasında 3-amino metil piridin bileşiği ile salisilaldehit, 5-kloro salisilaldehit ve 5-bromo salisilaldehit bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu üç adet Schiff bazı sentezlendi. İkinci aşamada ise sentezlenen bu bileşikler, bakır (II) klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tuzu ile reaksiyona sokularak metal kompleksleri elde edildi.

Sentezlenen Schiff bazları ve metal komplekslerinin UV-VIS spektroskopik yöntemi ile tautomerik özellikleri incelendi. Schiff bazlarının yapıları elementel analiz, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi, Termal analiz yöntemleri ile komplekslerin yapıları ise elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, Manyetik duyarlılık ve Termal analiz yöntemleri ile aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Schiff Bazı, Azometin, Metal Kompleksi, UV-Vis,
Tautomerizm

ABSTRACT**Master of Science Thesis****SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPPER COMPLEXES OF
SOME SUBSTITUE PYRIDINE SCHIFF BASES****Öznur YÜKSEK AYKANAT****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program****Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hakan DAL****2007, 88 pages**

In the first step of the study schiff bases were synthesized by the condensation reactions of 3-amino methyl pyridine with salicylaldehyde, 5-chlorosalicylaldehyde and 5-bromosalicylaldehyde.

In the second step of the study, Copper complexes of these schiff bases were obtained by the reactions with copper(II) chloride dihydrate ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

The tautomeric character of the schiff bases and their complexes were studied with UV-Vis Spectroscopic method. The structure of the schiff bases were elucidated on the basis of Elemental Analysis, FT-IR, ^1H -, ^{13}C -NMR, Thermogravimetric Analysis methods. The structure of the complexes were characterized by Elemental Analysis, FT-IR, Thermogravimetric Analysis and Magnetic Susceptibility methods.

Keywords: Schiff Base, Azomethine, Complexes of Metal, UV-Vis, Tautomerizm

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında beni yönlendiren ve her konuda yardımcı olan danışman hocam Sayın Yard.Doç.Dr. Hakan DAL'a ,

Deneysel çalışmalarım sırasında bölümün her türlü imkanlarını sunarak tez çalışmamın gerçekleşmesini sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Lale ZOR'a ,

Fakültemiz olanaklarından yararlanmamı sağlayan Fen Fakültesi Dekanlığı'na, NMR spektrumlarının alınması konusunda gösterdikleri kolaylık ve anlayıştan dolayı BİBAM Müdürlüğü'ne,

Deneysel çalışmalarım sırasında benden desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her aşamasında bilgisiyle yol gösterip tezimin tamamlanmasında büyük katkısı olan Araş. Gör. Yasemin SÜZEN'e, Yard.Doç.Dr. Filiz YILMAZ ŞİŞMAN'a ve Kimya Bölümündeki tüm arkadaşlarıma,

Ayrıca bu tez çalışmasına başlamam konusunda ısrarcı olarak hayatımda yeni bir sayfanın açılmasına ve her aşamasında bana benden çok güvenerek manevi desteğini esirgemeyen sevgili eşim Mustafa AYKANAT'a,

Her zaman bana karşı anlayışlı davranarak yanımda olduklarını hissettiren sevgili aileme,

İyi bir örnek olabilmek adına girdiğim bu süreçte gözlerine her baktığımda hayata daha fazla tutunma ve başarıma isteğiyle dolduğum biricik kızım BEGÜM'üme ...

Yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Öznur YÜKSEK AYKANAT

Kasım 2007

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazının Oluşum Mekanizması.....	3
1.2. Schiff Bazlarının Reaksiyonları.....	5
1.3. Koordinasyon Kimyasında Schiff Bazlarının Önemi.....	9
1.4. Schiff Bazlarında Gözlenen Bazı Özellikler.....	13
1.4.1. Tautomerleşme.....	13
1.4.2. Proton tautomerizmi.....	15
1.4.3. Heteroaromatik bileşiklerde tautomerizm.....	18
1.4.4. Altı üyeli halkaların tautomerizmi.....	19
1.4.5. Tautomerik denge üzerinde çözücünün dielektrik sabitinin etkisi.....	19
1.4.6. Schiff bazlarında tautomerizm.....	20
1.5. Schiff Bazlarında Molekül İçi Hidrojen Bağı.....	23
1.6. Schiff Bazları Ve Metal Komplekslerinin Uygulama Alanları.....	26
1.6.1. Schiff bazlarının biyolojik uygulamaları.....	28
2. MATERYAL VE YÖNTEM	32
2.1. Materyal.....	32
2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve reaktifler.....	32
2.1.2. Kullanılan cihazlar.....	32
2.2. Yöntem.....	33

2.2.1.	(3-aminometilpiridin)-salisiliden (L) (1).....	33
2.2.2.	(3-aminometilpiridin)-5-klorosalisiliden (L ¹) (2).....	33
2.2.3.	(3-aminometilpiridin)-5-bromosalisiliden (L ²) (3).....	33
2.2.4.	[Diakuabis(3-aminometilpiridin-salisiliden)bakır(II)] klorür hidrat ([CuL ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O) (4).....	34
2.2.5.	[Diakuabis(3-aminometilpiridin-5-klorosalisiliden) bakır(II)] klorür hidrat ([CuL ¹ ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O) (5).....	34
2.2.6.	[Diakuabis(3-aminometilpiridin-5-bromosalisiliden) bakır(II)] klorür hidrat ([CuL ² ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O) (6).....	35
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	36
3.1.	Karakterizasyon.....	36
3.2.	Elementel Analiz.....	37
3.3.	IR Spektroskopisi.....	38
3.4.	¹ H-NMR Spektroskopisi.....	40
3.5.	¹³ C-NMR Spektroskopisi.....	44
3.6.	Schiff Bazlarının ve Komplekslerinin Tautomerizm Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi.....	46
3.7.	Sentezlenen Bileşiklerin Tautomer Özelliklerinin İncelenmesi....	47
3.7.1.	Bileşik 1'in tautomerik çalışması.....	47
3.7.2.	Bileşik 2'nin tautomerik çalışması.....	49
3.7.3.	Bileşik 3'ün tautomerik çalışması.....	51
3.7.4.	Bileşik 4'ün tautomerik çalışması.....	53
3.7.5.	Bileşik 5'in tautomerik çalışması.....	55
3.7.6.	Bileşik 6'nın tautomerik çalışması.....	57
3.8.	Manyetik Duyarlılık.....	59
3.8.1.	Manyetik duyarlılık hesaplaması.....	60
3.9.	Termik Analiz.....	62
4.	SONUÇLAR.....	67
	KAYNAKLAR.....	69

EKLER.....76

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Schiff bazının oluşum reaksiyonu ve imin bağı.....	1
1.2. Schiff bazının oluşum mekanizması.....	4
1.3. Schiff bazı oluşum reaksiyonu.....	6
1.4. pH'a bağımlı reaksiyon mekanizması.....	6
1.5. 2,4-dinitroanilin bileşiğinin rezonans yapıları.....	7
1.6. 2- hidroksianilin türevi Schiff bazları.....	9
1.7. Dicompartmental ligand örnekleri.....	12
1.8. Tautomerizm ve diğer izomerizm türleri.....	14
1.9. Çeşitli tautomer ve izomer çiftleri.....	15
1.10. Prototropik tautomerizm türleri.....	16
1.11. Karbonil grubu içeren bileşiklerde keto-enol tautomerizmi.....	17
1.12. Prototropik tautomerizm dışındaki bazı tautomerizm türleri.....	18
1.13. Annular ve yan zincir tautomerizmi.....	18
1.14. Altı üyeli halkalarda tautomerizm.....	19
1.15. 6-kloro-4-metil-2-hidroksipiridin,6-kloro-4-metil-2-piridinon tautomerizmi.....	20
1.16. Keto-form ile zwitter iyonik-form arasındaki rezonans yapısı.....	21
1.17. Schiff bazı keto-enol tautomerizmi.....	22
1.18. Anilinlerin fotokromizm ve termokromizm de üç özel moleküler yapıları..	23
1.19. Orto hidroksi grubu içeren schiff bazlarında enol-imin \leftrightarrow keto-amin dengesi.....	23
1.20. Hidrojen bağı yapmış enol-imin ve keto-amin tautomer yapıları.....	24
1.21. İki-OH grubu içeren Schiff bazlarında 6- ve pseudo 6- üyeli halka oluşturan molekül içi H bağı.....	25
1.22. İki konjuge çift bağ içeren hidrojen bağlı halka.....	25
1.23. Sentezlenen 5-hidroksisalisiliden-p-aminoasetofenonoksim ligantı.....	27
1.24. Schiff bazı ligantı ve kompleksin sentez reaksiyonu.....	28
1.25. 5-kloro salisilaldehitten sentezlenen Schiff bazları.....	31
2.1. Bileşik (1-3)'ün Sentezi.....	33
2.2. Bileşik (4-6)'nın Sentezi.....	35

3.1. Bileşik (1)'in olası hidrojen bağı.....	40
3.2. Bileşik (1-3) için proton ve karbon atomlarının numaralandırılması.....	41
3.3. Bileşik 1 üzerinde farklı çözücülerin etkisi.....	47
3.4. Bileşik 2 üzerinde farklı çözücülerin etkisi.....	49
3.5. Bileşik 3 üzerinde farklı çözücülerin etkisi.....	51
3.6. Bileşik 4 üzerinde farklı çözücülerin etkisi.....	53
3.7. Bileşik 5 üzerinde farklı çözücülerin etkisi.....	55
3.8. Bileşik 6 üzerinde farklı çözücülerin etkisi.....	57
3.9. Manyetik duyarlılık türlerinde spinlerin yönlendirilmesi.....	60
3.10. (3-aminometilpiridin)-salisiliden Schiff bazının termik analiz eğrileri.....	63
3.11. (3-aminometilpiridin)-5-kloro salisiliden Schiff bazının termik analiz eğrileri.....	63
3.12. (3-aminometilpiridin)-5-bromosalisiliden Schiff bazının termik analiz eğrileri.....	64
3.13. $[CuL_2(H_2O)_2]Cl_2 \cdot H_2O$ kompleksinin termik analiz eğrileri.....	65
3.14. $[CuL_{12}(H_2O)_2]Cl_2 \cdot H_2O$ kompleksinin termik analiz eğrileri.....	66
3.15. $[CuL_{22}(H_2O)_2]Cl_2 \cdot H_2O$ kompleksinin termik analiz eğrileri.....	66
4.1. N-(2-piridil)-salisiliden bileşiğinin tautomer dengesi.....	68
4.2. N-(2-piridil)-2-oxo-1-naftalidenmetilamin bileşiğinin tautomer dengesi.....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

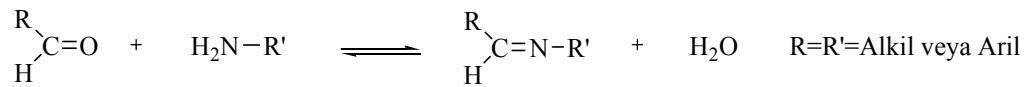
3.1. Schiff bazları ve komplekslerinin adlandırılması.....	36
3.2. Sentezlenen bileşiklerin Elementel Analiz sonuçları.....	38
3.3. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum verileri (KBr disk, ν cm^{-1}).....	40
3.4. Bileşik (1-3)' ün ^1H -NMR spektrum verileri.....	43
3.5. Bileşik (1-3)' ün ^{13}C -NMR spektrum verileri.....	45
3.6. Bileşik 1'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{max} , absorbans ve ϵ_{max} değerleri.....	48
3.7. Bileşik 2'nin değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{max} , absorbans ve ϵ_{max} değerleri.....	50
3.8. Bileşik 3'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{max} , absorbans ve ϵ_{max} değerleri.....	52
3.9. Bileşik 4'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{max} , absorbans ve ϵ_{max} değerleri.....	54
3.10. Bileşik 5'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{max} , absorbans ve ϵ_{max} değerleri.....	56
3.11. Bileşik 6'nın değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{max} , absorbans ve ϵ_{max} değerleri.....	58
3.12. (4-6) nolu komplekslerin manyetik momentleri.....	61

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: Angström
IR	: Infra-Red
FT-IR	: FourierTransform Infrared
NMR	: Nükleer Mağnetik Rezonans
UV	: Ultra-Viyole
TG	: Termo Gravimetri
Mmol	: Milimol
e.n.	: Erime noktası
°C	: Santigrad
Hz	: Hertz
J	: Eşleşme sabiti

1. GİRİŞ

Schiff bazları, aldehit ve ketonların primer aminlerle verdiği kondensasyon ürünleridir. Bu reaksiyonlar sonucu oluşan karbon-azot çift bağına (-CH=N-) azometin veya imin bağı adı verilir(Şekil 1.1). Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağ azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir [Brown 1995; Beyer 1980; Atakol 1986].



Şekil 1.1 Schiff bazının oluşum reaksiyonu ve imin bağı

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

Son yıllarda, sıvı kristal teknolojisinde kullanım alanlarının yaygınlaşması, bu konuda yapılan çalışmaların artmasına sebep olmuştur. Sentezlenen Schiff bazlarının yapı aydınlatması ile ilgili çalışmalar 1940'lı yıllarda başlamış, 1970'li yıllarda da asitlik sabitlerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar başlamıştır. 1971 yılında anilin, o-, m- ve p- toluidinlerin salisilaldehid ile oluşturdukları Schiff bazlarının dissosiyasyon sabitleri potansiyometrik olarak tayin edilmiştir [Shori ve ark. 1971]. 1979 yılında yapılan bir çalışmada da 2-aminopiridin, anilin, antranilik asit, o- aminofenol ve m- aminofenol'ün salisilaldehid ile oluşturdukları Schiff bazlarının protonasyon

sabitleri %50 (v/v) alkol–su ortamında ve 30°C de ölçülmüştür. Söz konusu Schiff bazlarının oluşum eğrilerinden yararlanılarak imin protonunun ve fenolik protonun basamaklı olarak dissosiyeye oldukları bulunmuştur [Bera 1979]. 1984 yılında yapılan bir çalışmaylada çeşitli aminlerin salisilaldehid ve naftaldehid ile oluşturdukları Schiff bazlarının dissosiyasyon sabitleri değişik etanol-su ortamlarında potansiyometrik yöntemle tayin edilmiştir. Denge sabitlerinin hepsi, konsantrasyonun bir fonksiyonu olan stokiyometrik denge sabiti olarak hesaplanmış ve pK_a değerlerine süstitüentlerin ve ortamın etkisi incelenmiştir [Masoud ve ark. 1984].

Asitlik sabiti ile maddenin yapısı, özellikleri, tautomerik durumu, elde edilmesi ve oluşabilecek reaksiyonlar arasında yakın bir ilgi vardır. Asidik veya bazik özelliğe sahip bir molekülün stereokimyasal yapısının belirlenmesinde ve konformasyonel analizlerde asitlik sabitleri kullanılmaktadır. Ayrıca organik reaksiyonlarda elektrofilik ve nükleofilik atağın yönü, kuvveti, ara ürünlerinin kararlılığı ve gerekli aktivasyon enerjisinin büyüklüğü hakkında bilgiler verirler [Brown ve ark. 1985; Chilton ve ark. 1962].

Asitlik sabitleri, bileşiklerin asitlikleri ve bazlıkları üzerine çözücü ve süstitüent etkisinin olup olmadığı hakkında da önemli kuramsal temel sağlar. Biyokimyada, enzimlerin aktif merkezlerinin saptanmasında kullanılan maddelerin proton alma ve verme sabitlerinin bilinmesi önemlidir [Frey ve ark. 1971]. İlaç olarak kullanılan maddelerin çoğu zayıf asit veya baz özelliği gösterir. İlaç molekülünün zarlardan geçişi, dağılımı, taşınımı ve reseptörlere bağlanması olaylarında iyonlaşma sabitlerinin büyük etkisi vardır. Zayıf asit ve bazların sulu ortamda iyonize olma oranları, asitlik sabitleri ve ortamın pH sı ile ilgilidir. Bu ilişki $pH=pK_a+\log C_T/C_A$ şeklinde ifade edilen Handerson–Hasselbach denklemi ile gösterilir [Öğretir ve ark. 1985; Öğretir 1979].

Schiff bazları hidrojen bağı ve tautomerizim özellikleri açısından da çok ilgi çeken bileşiklerdir. İmin grubuna orto pozisyonunda –OH grubuna sahip Schiff bazlarında tautomerizim, çözelti ve katı halde spektroskopi ve X–ray teknikleri kullanılarak araştırılmıştır [Hökelek ve ark. 2000; Salman ve ark. 1991]. Bu tür Schiff bazlarında, O–H···N ve O···H–N molekül içi hidrojen bağlarının bulunması, enol-imin ve keto-amin formları arasındaki tautomerizim

ile biyolojik aktif özellik göstermelerine ve biyolojik sistemlerde önemli rol oynamalarına sebep olur [Baumgrass ve ark. 2001; Quintana ve ark. 2000; Razakantoanina ve ark. 2000; Royer ve ark. 1995; Flack ve ark.1993]. Hidrojen bağının karakteri kullanılan aldehitin türüne, molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı fakat sübstitue gruba bağlı değildir. Rodopsin, bakteriyorodopsin ve halorodopsinde retinal molekül, lisinin NH₂ ucuna peptid vasıtasıyla bağlanırken ara ürün olarak Schiff bazını oluşturması örnek olarak verilebilir. Aynı zamanda Schiff bazları triptofan, transaminaz, transketolaz gibi birçok enzimde de gözlenmiştir [Wojciechowski ve ark. 2003].

Schiff bazları biyolojik aktivitelerinden dolayı birçok kimyasal olayda önemli rol oynamaktadır [Walsh ve ark. 1987]. Biyolojik aktivitelerinden başka, fotokromik özelliği, görüntü sistemleri ve optikal bilgisayarlarda radyasyon yoğunluğunun ölçülmesi ve kontrolü [Elmalı ve ark. 2000], elektronik, optoelektronik ve fotonikler [Iwan ve ark. 2007] gibi çeşitli alanlarda uygulanması bu maddelere duyulan ilgiyi her geçen gün arttırmaktadır.

Koordinasyon kimyası ve diğer madde bilimleri tarafından Schiff bazı bileşikleri farklı bir çok özellikleri ile dikkat çekmektedir [Ziessel 2001]. UV-vis spektrumuna bağlı çözücülere sahip olan Schiff bazları uygun NLO (optikçe aktif) maddeler olabilirler [Alemi 2000].

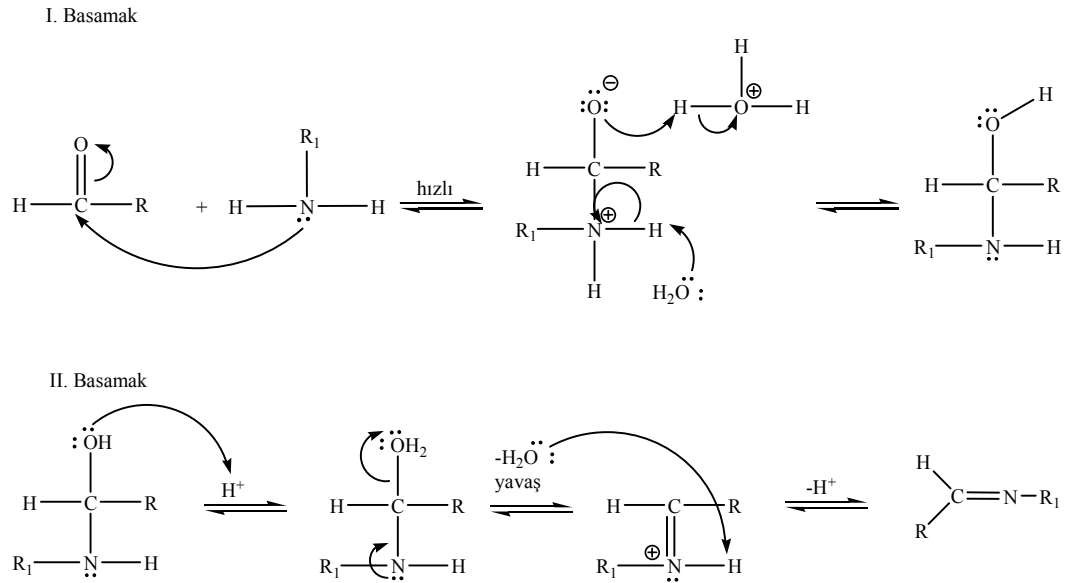
Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve kullanım alanları ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan yola çıkılarak bizim bu çalışmamızda ki amacımız, kimya alanında ve birçok biyolojik aktivitelerde önemli rol üstlenen yeni Schiff bazları ve bunların metal komplekslerini sentezleyerek, yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlatmaktır.

1.1. Schiff Bazının Oluşum Mekanizması

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

Aldehitler çok kolay bir şekilde primer aminlerle reaksiyon verip, Schiff bazılarını oluştururken bu işlem ketonlarda o kadar kolay değildir ve çok sayıda faktöre bağlıdır. Ketonlardan Schiff bazı elde etmek için; katalizör seçimi, uygun pH aralığı, reaksiyonlarda oluşacak su ile azeotrop karışım oluşturabilecek bir çözücünün seçilmesi ve uygun reaksiyon sıcaklığı gibi birçok faktörün göz önüne alınması gerekmektedir.

Schiff bazı oluşum reaksiyonları iki basamaklı bir mekanizma üzerinden meydana gelir. Birinci basamak, aldehitteki karbonil grubuna protonlanmamış amino grubunun katılmasıyla bir tetra hedral karbonilamin ara ürünü oluşmasıdır. İkinci basamak ise azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanması şeklindedir. İmin oluşum reaksiyonları, iki veya daha fazla sayıda organik bileşiklerin birleşmeleri sırasında suyun ya da başka küçük moleküllerin ayrılması ile sonuçlanan kondenzasyon reaksiyonlarının örneklerinden biridir [Wade 1999]. Yapıda bulunan R grupları ne kadar elektron çekici ve rezonansa uygun gruplar ise imin bileşiği o kadar kararlıdır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2 Schiff bazının oluşum mekanizması

İmin oluşumu pH'a bağımlı bir tepkimedir. İlk basamak protonlanmış serbest aminin karbonil grubuna bağlanmasıdır. Çözelti çok asidik olursa, amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğu durumlarda, normalde hızlı

olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir. Tepkimedeki ikinci basamak, protonlanmış -OH grubunun su olarak ayrılmasıdır. Amin katılmasının aksine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını arttırır (Şekil 1.2).

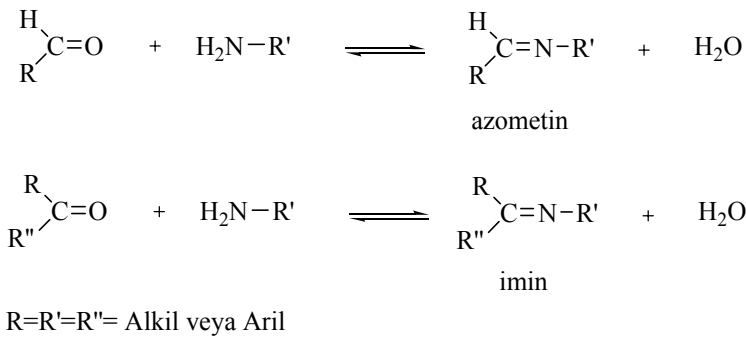
Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak daha yavaş yürür. En uygun pH=3-4 civarındır. Uygun pH'ta aminin bir kısmı protonlanmıştır, ancak nükleofilik katılma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

Sekonder aminlerle aldehitler arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda da imin elde edilebilmektedir. İminler primer aminlerle oluşan Schiff bazlarından daha az kararlıdır. Bunlar dördüncül (kuaternar) azot atomu içerdiğinden immonyum tuzları olarak da isimlendirilirler.

1.2. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

Küçük molekülü aldehitlerin Schiff bazları doymamış karakterli olduklarından polimerizasyona uğrar ve siklik trimer bileşiklerini meydana getirirler. Schiff bazları yani azometin bileşikleri kararlı iminlerdir. Bunlar $LiAlH_4$ ile etanol ortamında katalitik hidrojenlenme sonucu indirgendiklerinde sekonder aminler meydana getirirler.

Schiff bazları alkalilere karşı kararlı oldukları halde, asitlerin etkisi ile hemen hidroliz olurlar. Aromatik aminler ile aldehitlerden oluşan Schiff bazları alifatik bileşiklerden oluşan ürünlerden daha kararlı ve hidrolize karşı dirençlidir. Keto-amin halindeki *o*- ve *p*- sübtitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Orto ve para metoksi sübtitüentli diaril ketiminlerde oldukça yavaş hidrolizlenir. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi mümkün değildir. Rezonans yapabildikleri için hidrolize karşı dayanıklıdır.

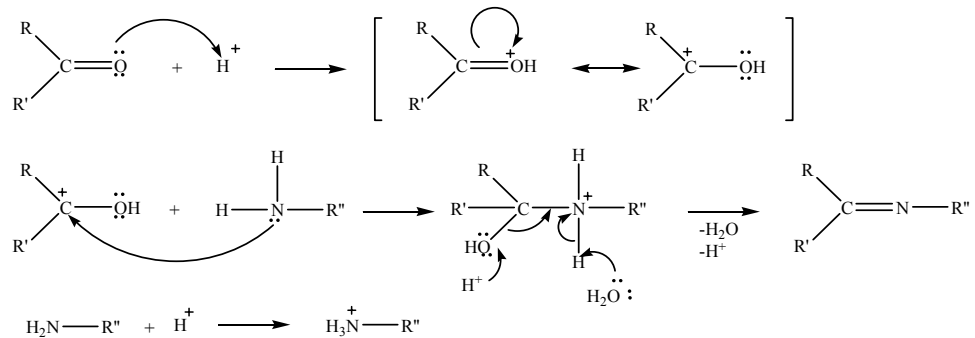


Şekil 1.3 Schiff bazı oluşum reaksiyonu

R, R' ve R'' ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak edebilen gruplar ise azometin bileşiği o kadar karardır (Şekil 1.3). Kondensasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma–ayırılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'sı ile yakından ilgilidir.

Schiff bazları hidrolize yatkın olmaları sebebiyle, sentezleri sırasında susuz ortamda çalışılmalıdır. Reaksiyonda meydana gelen su ise azeotrop bir karışım oluşturabileceği bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır. Çünkü sulu ortamda kondensasyon geri döner.

pH'a bağımlı reaksiyon mekanizması şu şekilde gösterilebilir (Şekil 1.4).

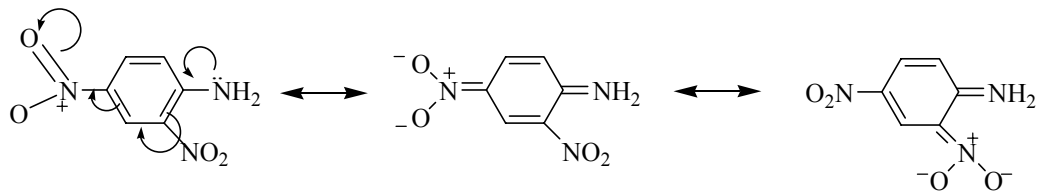


Şekil 1.4 pH'a bağımlı reaksiyon mekanizması

Mekanizmalardan da anlaşıldığı gibi reaksiyonlarda H⁺ önemli bir rol oynamaktadır. Ancak aşırısından da çekilmek gerektiği son reaksiyonda görülmektedir (Katalizör ve İnhibitör). Ayrıca asitler ve bazlar amfiprotik

ortamlarda azometin bağlarını hidroliz ederek tekrar amin ve karbonil bileşenlerine dönüşmesini de sağlarlar. Bunun için asidin veya bazın derişiminin yüksek olması gerekir ve reaksiyonun kinetiği oluşum reaksiyonuna göre daha yavaştır.

Azometin bileşiklerin meydana gelmesinde rezonansında önemi büyüktür. Bunu şekil 1.5'te verilen örnek üzerinde açıklarsak;



Şekil 1.5 2,4-dinitroanilin bileşiminin rezonans yapıları

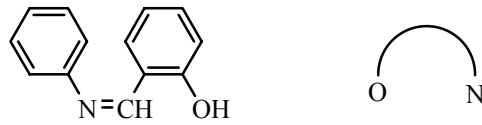
Asidik ortamda 2,4-dinitroanilin bileşimi büyük ölçüde amino formundadır ve bu bileşimin kondensasyon ürünleri daha kolay meydana gelmektedir. 2,4-dinitroanilin asidik karakterli bir amindir. Kuvvetli asidik ortamda (çok derişik 2-3 M sulu HCl ortamı gibi) yukarıdaki reaksiyon gereği amino formu daha fazladır ve ortamda daha çok bulunur. Aynı ortamda daha az asidik olan anilin gibi bir primer amin tamamen amonyum formundadır. Burdan yola çıkarak bir genelleme yaparsak, her Schiff bazının kendini meydana getiren amin ve karbonil bileşeninin karakterine bağlı olarak oluştuğu bir optimum pH veya asidite vardır. Bu optimum pH'tan uzaklaştıkça Schiff bazının hidroliz olup tekrar kendini meydana getiren bileşenlerine ayrışması olasılığı artar.

365 nm UV ışığında Schiff bazlarının ilk hidrolizi rapor edilmiştir. Reaksiyon çözücü kullanıldığında önemli derecede değişmektedir [Huang ve ark. 2001]. Schiff bazlarının hidrolizi Jencks tarafından dikkatli bir şekilde incelenmiştir [Jencks 1960]. En iyi durumlar, reaksiyon yarılması bazik yada asidik şartlarda gerçekleşmektedir. Bazı durumlarda, Schiff bazları katalitik hidrojenasyon tarafından ayrılabilir [Lucas ve ark. 1960]. Buna rağmen bu metotlar, çoklu fonksiyonellik göstermekte substrat molekülden başka yerde

hazırlandığında önemli yan reaksiyonlara dönüşebilmektedir. Bu nedenle Schiff bazlarının ayırımı için yeni metotların geliştirilmesi anlamlıdır.

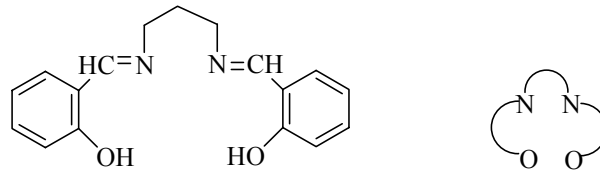
Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılırlar ve merkez atomuna yapısında bulunan donör atomları ile bağlanırlar. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Pfeiffer'den bugüne kadar dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır. Bu artışın nedeni 2-hidroksi substitue Schiff bazlarının geometrik olarak istenen geometrik yapıya uygun şekilde hazırlanabilmesidir. Örneğin 2- hidroksi anilinden ON, ONNO, ONNNNO ve birbirinden bağımsız iki ON donörü olacak şekilde farklı şekillerde Schiff bazları sentezlenebilir (Şekil 1.6) [Kale 2004].

ON tipi



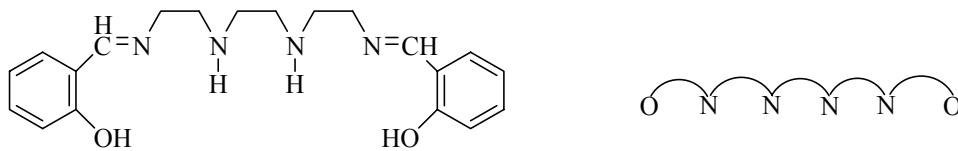
N-fenil salisilaldimin

ONNO tipi



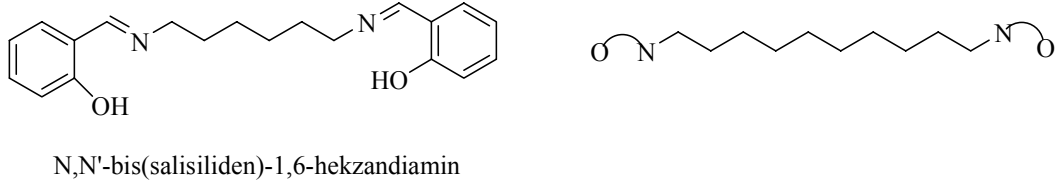
N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin

ONNNNO [O₂N₄] tipi



N,N'-bis(salisiliden)-triethylentetraamin

Birbirinden bağımsız iki ON donörü olarak



Şekil 1.6 2- hidroksianilin türevi Schiff bazları

1.3. Koordinasyon Kimyasında Schiff Bazlarının Önemi

Koordinasyon bileşiklerini inceleyen bilim dalına koordinasyon kimyası denir. Bir metal katyonunun inorganik, organik iyon veya moleküllerle verdiği katılma ürünlerine koordinasyon bileşikleri denir. Aynı zamanda bu tür bileşikler kompleks veya metal kompleks şeklinde adlandırılır [Gündüz 1998]. Koordinasyon bileşiklerindeki katyona merkez atomu adı verilir. Koordinasyon bileşiklerinde katyon veya merkez atomuna bağlı olan yüklü ve yüksüz gruplara ise ligand denir. Yüklü ligandlara CN^- , Cl^- , $C_2O_4^{2-}$ gibi iyonlar, yüksüz ligandlara da H_2O , NH_3 , $H_2NCH_2CH_2NH_2$ gibi moleküller örnek verilebilir [Gündüz 1998]. Organik ve inorganik bileşiklerin kaynaşması ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri, bu iki bilim dalı arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır. Bir metal iyonun, elektron verici özelliği olan ligant ile bağ yapmasıyla oluşan maddelerin konfigürasyonları, yapılarının aydınlatılması, koordinasyon kimyasının araştırma sahasına girer. Koordinasyon bileşikleri, sayılarının fazlalığı, yapıları, renkleri, magnetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle anorganik kimyada çok önemlidir ve geniş bir araştırma sahasına sahiptir [Sarıkahya ve ark. 1987].

Schiff bazları azometin grubunu ($RC=N-$) içeren bileşiklerdir ve genellikle birincil aminin aktif bir karbonil bileşiği ile kondenzasyonu sonucu oluşurlar [Vaghasiya ve ark. 2004; Sönmez ve ark. 2003]. Koordinasyon kimyasında çoğunlukla ligant olarak kullanılan Schiff bazlarının O ve N atomları arasındaki intramoleküler hidrojen bağları, metal komplekslerinin oluşmasında önemli bir role sahiptir [Eleman ve ark. 2002]. Bir çok sayıdaki Schiff bazları ve bunların kompleksleri sahip oldukları ilginç ve önemli

özellikleri sebebiyle incelenmiştir. Bu özellikler arasında oksijeni ters yönde bağlama yetenekleri, olefinlerin hidrojenlenmelerindeki katalitik aktivitesi, hidroksilden (O) imin (N) atomlarına proton transferi ile katı halde fotokromizm ve termokromizm özelliği göstermesi, bazı toksik metallere karşı kompleksleşme yetenekleri sayılabilir. Ayrıca, Schiff bazlarından elde edilen komplekslerin biyolojik aktivitelere katılma yatkınlıkları biyolojik modeling uygulamaları açısından umut vericidir [Khalil ve ark. 2005; Chantarasiri ve ark. 2004; Soliman ve ark. 2004; Taş ve ark. 2004; Soliman 2001].

Schiff bazlarının sterik ve elektronik özelliklerinin çok yönlülüğü, bu bileşiklerin metal kompleks oluşumlarında uygun birer ligant olarak davranmalarını sağlamaktadır. Bu sistemlerin stereokimyasal özellikleri ve kimyasal stereoseçiciliği bir ya da daha fazla kiral merkezin koordinasyon küresine çok yakın bir şekilde dahil edilmesi ile daha da geliştirilebilir. Bu etkileri “Circular Dicroism” (CD) spektrumu ile çalışılarak incelenebilir. Elde edilen sonuçlar koordinasyon geometrisinin önerilmesinde ve şelat halkalarının konformasyonel kiralite’si için kullanılabilir. Bu bahsedilen faktörler asimetrik katalizlenmelerde ve metalloprotein modellerinde önemlidir [Szlyk ve ark. 2005].

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

Şelat reçineleri üzerine çok sayıda çalışma olmasına rağmen, bunların multidentat türevleri üzerine çok az sayıda çalışma rapor edilmiştir. Şelat halkalarının sayısının artması metal komplekslerinin kararlılığını artırır. Bu sebeple multidentat ligandların polimer matrisine immobilize edilmesi ilgi çekmektedir. Ftalosiyanın, porfirin, dipiridildiiminler, ditiyokarbamat, tetratiyol, tetraazomakro halkalı bileşikler ve taç eterler gibi sadece birkaç multidentat ligand polimer matrisine bağlanabilmiştir.

Whorle ve arkadaşları 4- vinilpiridin ve 2- hidroksi-5- vinilbenzaldehit’i copolimerize eder ve sonrasında etilendiamin ile reaksiyona

sokarak polimer bağı “N,N'-ethylenebis(salicylideneimine)” (salen) sentezlemişlerdir. Bu polimerde salen, polimer zincirleri arasında çapraz bağlanmış ve Schiff bazının metal tuzu ile reaksiyona girmesi sonucunda oluşmuştur. IR spektrumu incelendiğinde, azometin grubunun (C=N) düşük, karboksil (C=O) grubunun yüksek enerjiye kayması şelat reçinesinin O-N-N-O donör davranışını göstermektedir. Metal bağı polimerlerdeki metal iyonları, sıcak seyreltik formik asit, asetik asit yada hidroklorik asit tarafından yapıdan uzaklaştırılabilir. Koordine olmuş dimetil formamid türevli kompleksler açık havada ısıtıldığında metal iyonları yapıdan tamamen uzaklaşmaktadır [Syamal ve ark. 1999].

Hidrazid'ler ve Hidrazon'ların birkaç tane koordinasyon bölümlerine sahip olmaları ilginç ligant özellikleri göstermelerini sağlamaktadır. Şelat geçiş metallere karşı sahip oldukları kuvvetli eğilim, kimyasal ve farmakolojik özellikleri; antineoplastik, antiviral, antienflamatuar ve antitümör ajanları olarak potansiyel uygulamaları yüzünden büyük ilgi çekmiş ve geniş çapta araştırılmıştır [Singh ve Kumar. 2006].

Yüksek bağlanma kapasitesine sahip olmaları nedeni ile arilhidrazon'lar potansiyel ligandlardır. Bunlar, süstitüentlere ve reaksiyon şartlarına bağı olarak nötr yada monoanyonik bidentat yada tridentat ligand gibi davranabilir. Ayrıca, hem keto hemde enol tautomeric formda metalleri koordine edebilme yetenekleri arilhidrazonları ligand olarak çekici hale getirmektedir. 1,10-fenantrolin (phen), koordinasyon kimyasında karışık ligand kompleksleri hazırlamak için klasik N,N' -bidentat ligand olarak geniş çapta kullanılmaktadır. Birçok ligandın ortamdaki varlığı bağlanmada, spektral özelliklerde ve koordinasyon bileşiklerinin geometrisinde farklılıklara yol açmaktadır [Gup ve Kırkan 2006].

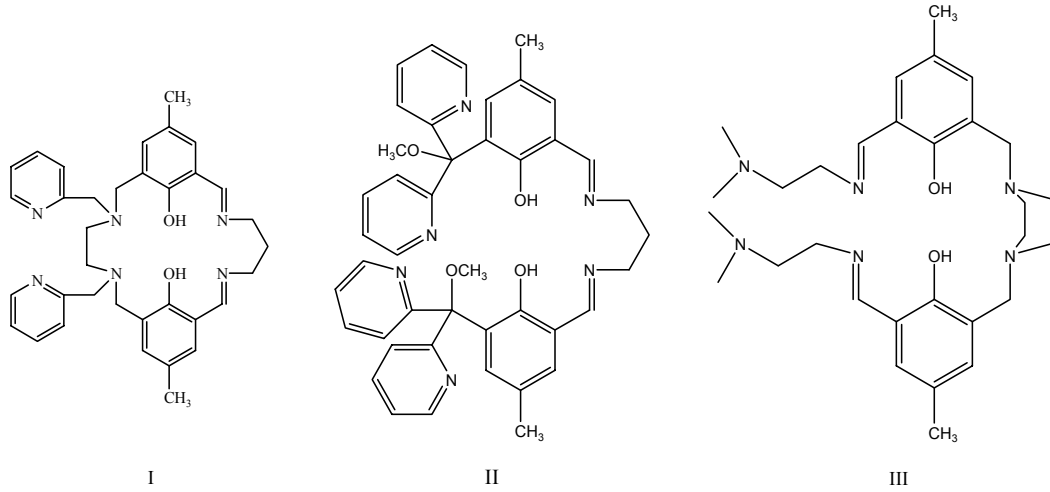
Arilhidrazonlar güçlü farmakolojik özelliklere sahiptirler. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile katalizlenen birçok enzimatik reaksiyonu engelledikleri bilinmektedir. Örneğin salisilaldehit benzoilhidrazonların bakır(II) kompleksinin DNA sentezinde ve hücre büyümesinde etkili bir inhibitör olduğu bulunmuştur.

Şelat oluşturabilen ligandları içeren dinükleer metal komplekslerin koordinasyon kimyası üzerine bir çok araştırma yapılmaktadır. «Dinucleating

ligandlar» terimi 1970 yılında ilk olarak Rabson tarafından polidentat şelat oluşturabilen ligandlar sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır. Bu ligandlar eş zamanlı olarak iki metal iyonuna birden bağlanabilmektedir. O tarihten beri, bu çeşit ligandlardan çok sayıda dizayn edilmiş ve bunların koordinasyon bileşikleri araştırılmıştır.

Bir çok farklı çeşit dinucleating ligand arasından en çok fenol-tabanlı compartmental ligandlar bilim adamlarının ilgisini çekmektedir. “Compartmental” terimi iki komşu fakat benzer olmayan koordinasyon bölümleri içeren bir ligandı belirtmek için kullanılmıştır. Bu çeşit ligandlara duyulan ilginin temel nedeni son zamanlarda bunların dimetalik biyolojik kısımlarının asimetrik doğalarının fark edilmesinden kaynaklanmaktadır. Herbir metal iyonunun, metaloenzimlerin dinükleer bölümlerinde farklı fonksiyon gösterebilme yetenekleri, büyük miktarlarda asimetrik ligandların dizayn edilmesine yol açmıştır [Krishnapriya ve Kandaswamy 2005].

Literatürde yayınlanmış üç çeşit dicompartmental ligant örneği şekil 1.7 de gösterilmiştir .



Şekil 1.7 Dicompartmental ligand örnekleri

Bu çeşit ligandlar farklı stokiyometriye, yapıya, manyetik ve spektral özelliklere sahip çeşitli kompleksler oluşturabilmektedir. Bu kompleksler katalizör olarak kullanılabilirler, manyetik davranışları ve biyolojik aktiviteleri nedeni ile birçok bilim adamının ilgisini çekmiştir. Salisilaldehit

yada o-fenilendiamin'le birlikteki asetil asetondan elde edilen Schiff bazlarının farklı metal kompleksleri çalışılmıştır. Bunun nedeni heterosiklik sentezlerdeki yararları ve çeşitli spektral ve manyetik özelliklere sahip metal kompleksler oluşturmalarıdır [Shauib ve ark. 2006].

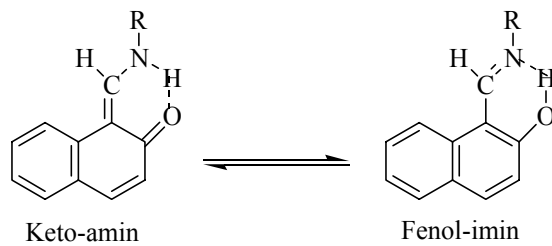
1.4. Schiff Bazlarında Gözlenen Bazı Özellikler

Schiff bazlarının yapılarını tautomerik transformasyonlar ve farklı tiplerde oluşan hidrojen bağları belirlemektedir.

1.4.1. Tautomerleşme

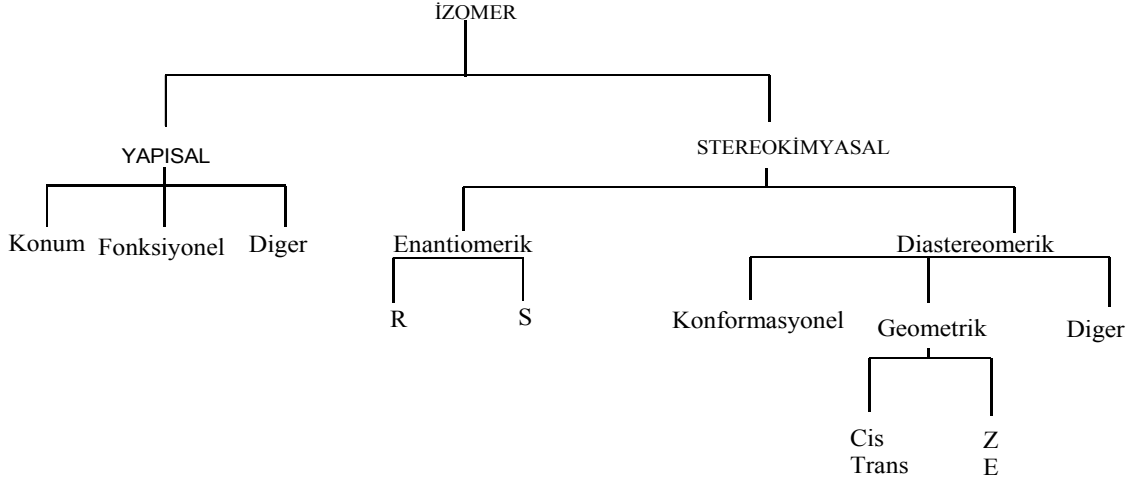
Tautomerik dönüşüm, kimyasal bağların oluşumu ve/veya ayrılmasını içeren ve biçimsel olarak tek moleküler sistemde dinamik bir yöntemdir. Schiff bazlarının tautomerizm özellikleri termokromik ve fotokromik karakteristiklerini ayırt etmekte önemli bir rol oynar (Hökelek ve ark. 2004).

Orto hidroksi grup içeren aldehitlerden oluşan Schiff bazlarında fenol-imin, keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik form mevcuttur [Salman ve ark. 1990]. Bu tip tautomerik formun varlığı ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, UV spektroskopik yöntemleri ve X-ışınları kristallografisi metodu ile belirlenmiştir [Hökelek ve ark. 2004; Ünver 2001; Yıldız ve ark. 1998].



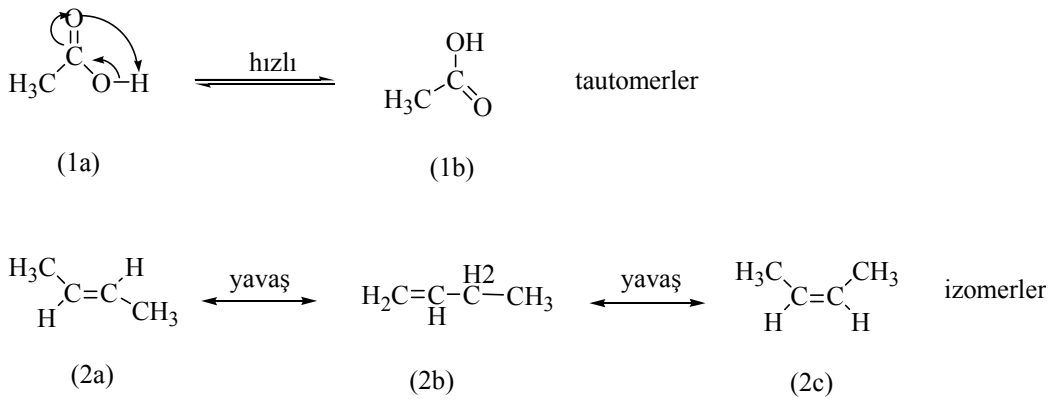
Tautomerizm kelime anlamı olarak Latince tauto (aynı) ve meros (parça) kelimelerinin birleşmesiyle oluşmuş bir tür konum izomeridir. Tautomerler, atomların farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına rağmen, birbirlerine hızlı bir şekilde dönüşebilen izomerlerdir. Bu tür izomerlerin özelliği, yapıdaki bir atom

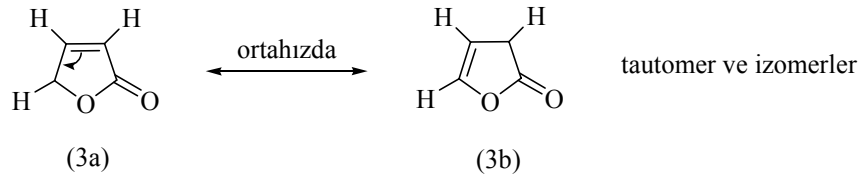
veya grubun farklı konumlarda olmasıdır [Mc Murry 1988]. Şekil 1.8’de tautomerizm ve diğer izomerizm türleri tablo halinde verilmiştir.



Şekil 1.8 Tautomerizm ve diğer izomerizm türleri

Bir molekül için dengede olan yapısal izomerler olarak da tanımlanan tautomerizm ile izomerizm arasında kesin bir sınırlama yoktur. Ancak, izomerlerin birbirine dönüşümü, tautomerlerin birbirine dönüşümünden çok daha zor ve yavaştır [Katritzky ve ark. 1989]. Örneğin, bir karboksilik asitin (1) iki formuda tautomerik dengede iken, 1- bütlen (2c) ve 2- bütlen (2a ve 2b) kolay ayrılabilirler için izomer oluştururlar. Bazı bileşiklerde ise izomer ayırımına gidilememektedir. Örneğin, Butirolakton’un (3) birbirine kolayca dönüşebilen iki ayrı formu izole edilebilmiştir. Bu yüzden bu çift tautomer ve izomer olabilir (Şekil1.9).

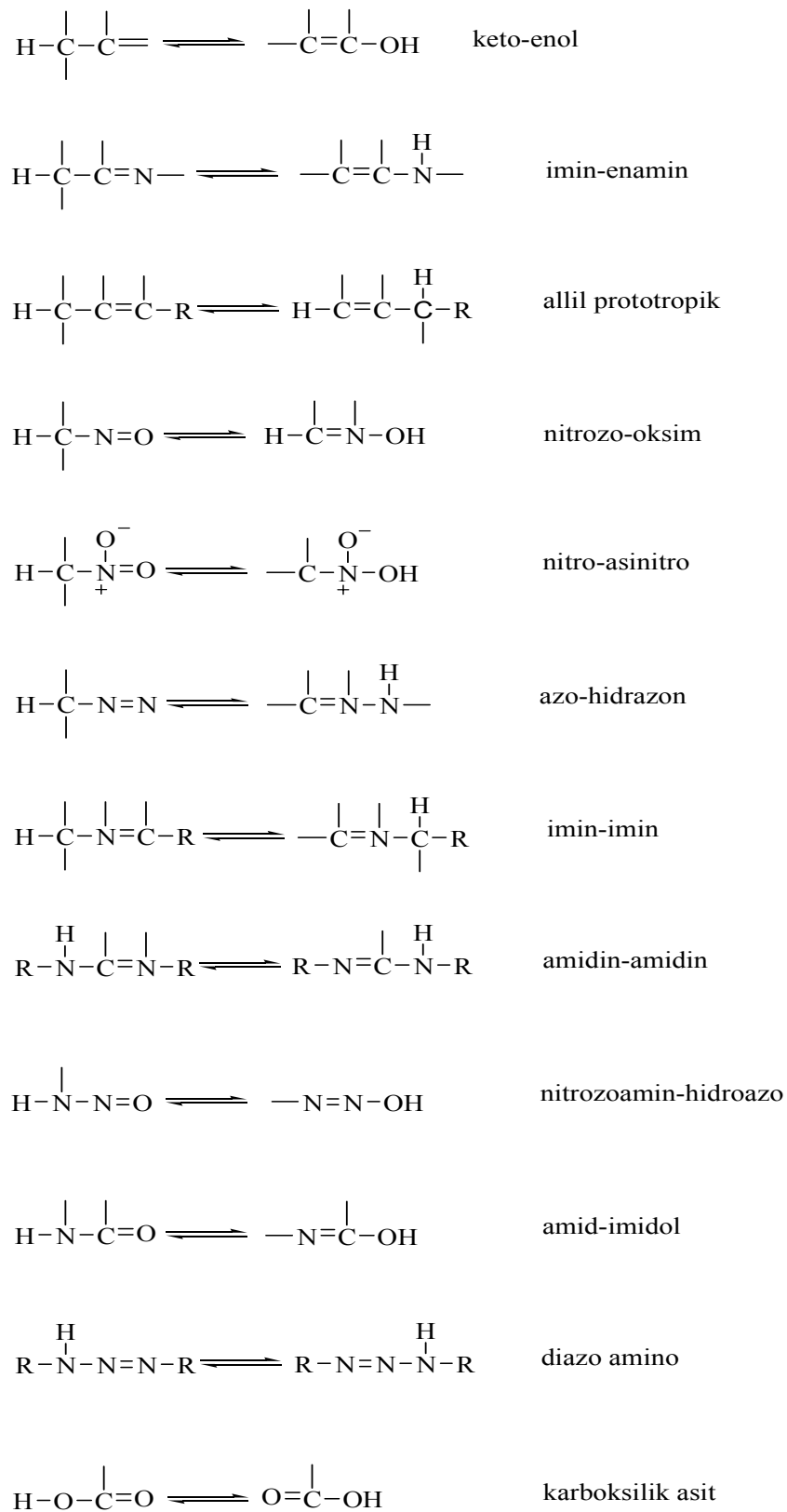




Şekil 1.9 Çeşitli tautomer ve izomer çiftleri

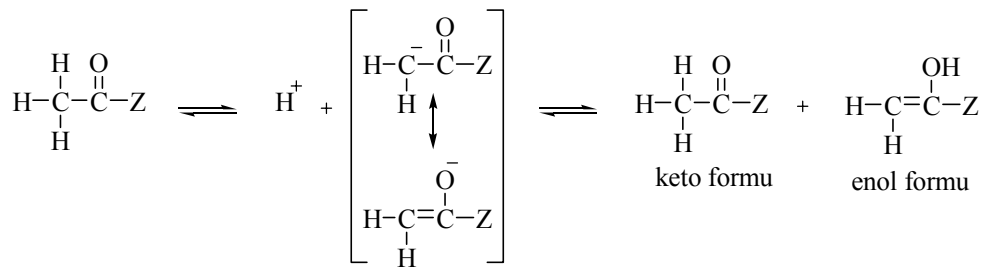
1.4.2. Proton tautomerizmi

Proton tautomerizmi, oynak hidrojenin birden fazla farklı merkezde yer alabilmesiyle oluşur. Prototropik tautomerizm olarak da bilinen bu olgunun doğal bir sonucu olarak, farklı veya özdeş yapıda tautomerler ortaya çıkar Şekil 1.10'da farklı yapılarda meydana gelen prototropik tautomerizm türleri verilmiştir.



Şekil 1.10 Prototropik tautomerizm türleri

Proton tautomerizminde proton asitliği söz konusudur. Bunun yanı sıra, proton ayrıldıktan sonra oluşan konjuge baz delokalize bir sistem olmaktadır. Söz konusu delokalize sistemde protonun bağlanabileceği iki farklı atom bulunmalıdır. Proton tautomerizminin en belli başlı örneği keto-enol tautomerizmidir (Şekil 1.11). Keto-enol tautomerizminde, karbonil grubuna göre α - konumundaki H atomu, hem karbon atomuna hem de oksijene bağlanabilmektedir. Çünkü konjuge baz durumundaki anyon, hem karbanyon hem de oksanyon karakterindedir [Fessenden 1990].



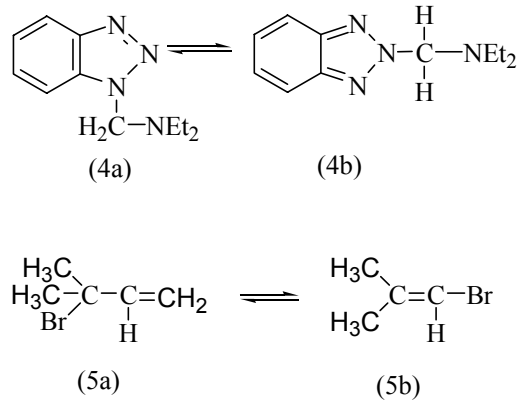
Z: H, Ar, OH, OR, OPh, NH₂, SR, SH

Şekil 1.11 Karbonil grubu içeren bileşiklerde keto-enol tautomerizmi

Proton tautomerizminde, genellikle keto ve enol formlarının dengedeki yönü tautomerizm denge sabiti ile ifade edilir.

$$K_T = [\text{enol}]/[\text{keto}]$$

Proton dışındaki grupların farklı yerlerde olmasından kaynaklanan tautomerlerde vardır. Sübstitüe olmuş benzotriazollerin (4), 1- sübstitüe (4a) ve 2- sübstitüe (4b) formları arasında tautomerik bir denge vardır [Katritzky ve ark. 1989]. Diğer taraftan alil katyonunun yer değiştirmesi yaygın olarak bilinen bir anyonotropi (5) örneğidir(Şekil 1.12).

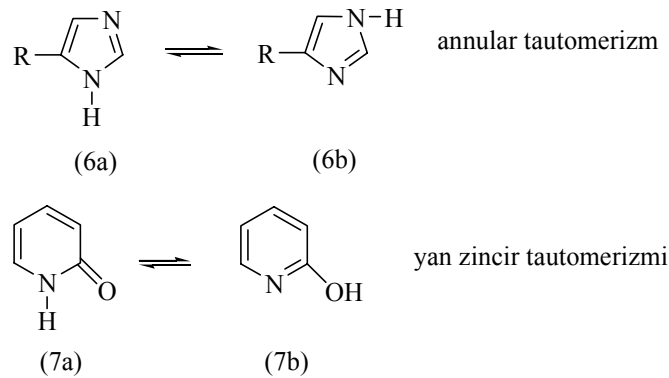


Şekil 1.12 Prototropik tautomerizm dışındaki bazı tautomerizm türleri

1.4.3. Heteroaromatik bileşiklerde tautomerizm

Tautomerik bileşiklerde tautomerizm, annular ve yan zincir tautomerizmi olarak iki şekilde incelenmektedir. Annular tautomerizmde (6), oynak hidrojen atomu halka atomları üzerinde yer değiştirir. Yan zincir tautomerizminde ise (7), yer değiştirme bir halka veya yan zincir atomları üzerinde meydana gelir (Şekil 1.13) [Katritzky ve Amber 1963].

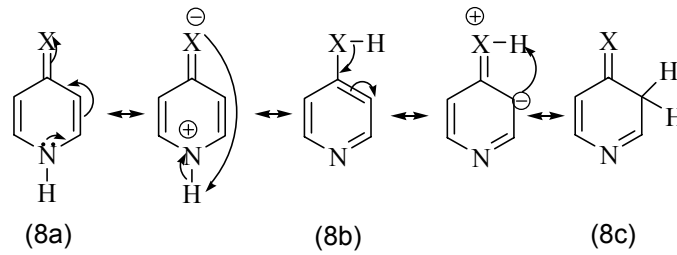
Annular tautomerizmde oynak hidrojenin sadece halka üzerinde bir merkezden diğerine göçü söz konusu olduğundan protonun halka yapısında konumlanmasıyla kısıtlı özel bir durumdur. Beş üyeli heteroaromatik sistemlerde önemli olmasına rağmen, piridin ve diğer halkalı azinler için katkısı önemsizdir.



Şekil 1.13 Annular ve yan zincir tautomerizmi

1.4.4. Altı üyeli halkaların tautomerizmi

Heteroaromatik bileşiklerde gözlenen tautomerizm çoğunlukla aromatik halkaya direkt bağlı XH süstitüenti (X=O, N veya S) içeren bileşikler kapsar. Bu bileşiklerdeki tautomerik süreçte, genel olarak XH grubu protonunun halka azotuna veya halka karbonuna transferi söz konusudur.



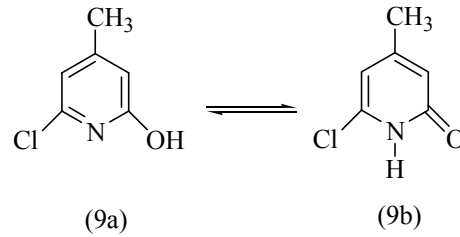
Şekil 1.14 Altı üyeli halkalarda tautomerizm

Şekil 1.14'de görülen (8a) ↔ (8b) şeklinde süstitüe piridin ve azinlerdeki, XH grubu protonunun halka azotuna transferi ile oluşan tautomerizm kararlıdır. (8c) hali ise, (8b) halinden daha kararlıdır. Bunun sebebi, aromatik halkaya ait rezonans enerjisinin kaybedilmiş olmasıdır. Piridinin aromatik halkasındaki rezonans enerji kaybı (8c)'deki C=N-C=C-C=C-X zayıf konjugasyonu ile az da olsa karşılanır. (8a) ↔ (8b) dengesinde ise (8b)'deki piridin rezonans enerji kaybı (8a)'da oklarla gösterilen delokalizasyon enerjisini ifade eden mezomerik kararlılıkla önlenmektedir. Diğer taraftan pridonoid halka, (8a), bir aromatik halkadır ve belirli rezonans enerjisi vardır. Böylece XH protonunun neden piridin ve azinlerde halka karbonuna değil de halka azotuna göç ettiği açıklanabilir [Elguero ve ark. 1976].

1.4.5. Tautomerik denge üzerinde çözücünün dielektrik sabitinin etkisi

Bir bileşiğin tautomerik bir karışımında denge konumunu etkileyen dış etkenler, faz ve sıcaklık etkisi olarak iki ana başlık altında toplanabilir. Faz etkisinden kasıt, sistemin katı, sıvı, gaz yada çözeltili (çözeltinin türü, derişimi)

olmasının denge üzerinde meydana getirdiği etkilerdir. Farklı dielektrik sabitine sahip çözücülerde sistemin denge sabitleri çok büyük farklılıklar gösterir. Çözücünün polar dielektrik sabitinin yüksek olması denge yönünün iyonik karakterdeki tautomerik forma, aksine apolar dielektrik sabitinin düşük olması ise, yüksüz tautomerik forma kaymasına neden olacaktır. Örnek olarak 6-kloro-4-metil-2-hidroksipiridin (9a) ve 6-kloro-4-metil-2-piridinon (9b) tautomerik karışımı incelenmiştir (Şekil 1.15).



Şekil 1.15 6-kloro-4-metil-2-hidroksipiridin, 6-kloro-4-metil-2-piridinon tautomerizmi

Yüksek polariteye sahip (dielektrik sabiti yüksek) olan H₂O içinde dengenin yönünün okso-formu (9b) lehine olmasına karşın; EtOH ve CCl₄ içinde hidroksi formu (9a) lehine olduğu saptanmıştır [Sımchen 1978].

1.4.6. Schiff bazlarında tautomerizm

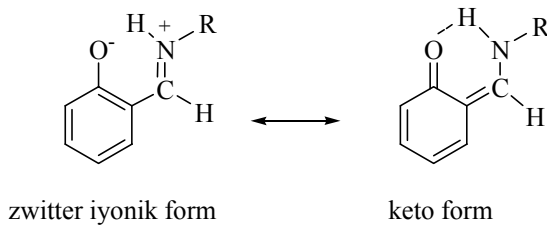
Schiff bazlarının bazıları proton transferinden kaynaklanan keto-enol tautomerizmi özelliğini göstermektedir. Genellikle *orto* hidroksi grup içeren aldehitlerden oluşan bu tür bileşiklerde fenol-imin, keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik form mevcuttur (Salman 1990).

2-Hidroksi Schiff bazlarındaki tautomerizmin varlığı bir çok yöntemle belirlenebilmektedir. Katı halde ve çözeltide IR, UV ve ¹H-, ¹³C-NMR spektroskopisi ve X- ışınları kristalografisi yöntemleri ile belirlenmiştir [Hökelek ve ark. 2000; Yıldız ve ark. 1998; Gavranic ve ark. 1996; Walsh 1995; Salman ve ark. 1991].

2-Hidroksi naftaldehit ile hazırlanan bileşiklerin polar ve apolar çözücülerde UV-görünür bölge spektrumları alınarak yapılan çalışmalarda

[Walsh 1995; Calligaris ve ark. 1972], polar çözücülerde 400 nm üzerinde yeni bir band gözlenmiştir. Fakat, apolar çözücülerde bu bandın varlığına rastlanmamıştır. Keto-amin tautomerisinin, 2-hidroksi naftaldehit ve anilinden hazırlanan Schiff bazlarında gözlenen bir tautomer olduğu, salisilaldehid ve anilinden hazırlanan Schiff bazlarında ise hem polar hem de apolar çözücülerde alınan spektrumlarda 400 nm üzerindeki dalga boylarında bu yeni bandın ortaya çıkmadığı bulunmuştur. Ancak salisilaldehid türevi Schiff bazlarında asidik çözeltilerde alınan spektrumlarında 400 nm üzerindeki bu bandın çıktığı görülmüştür [Ledbetter 1982].

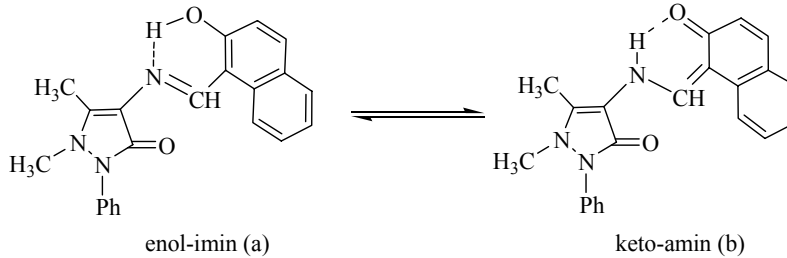
Koll çalışmasında, keto yapıda Schiff bazlarının zwitter iyonik yapıdan daha az olduğunu göstermiştir. Schiff bazlarda çözücü polaritesinin artması ile UV-Vis spektrumunda bazı değişiklikler elde edilmiştir. Proton transfer formları uzun dalga absorpsiyon bandlarını ortaya çıkartmaktadır (Koll 2003). Bu durumda güçlü asit ve baz çözeltilerinde uzun dalga absorpsiyonu görülmektedir. Bruynel ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalar sonucunda, değişen pH aralığında sulu çözeltilerde Schiff bazlarının uzun-dalga absorpsiyonu gösterdiği bulunmuştur (Bruynel ve ark. 1966). Bu durum Şekil 1.16'de gösterildiği gibi, keto valens ve zwitter iyonik yapılar arasında gerçekleşen rezonans yapı ile açıklanmaktadır (Koll 2003).



Şekil 1.16 Keto-form ile zwitter iyonik-form arasındaki rezonans yapı

Heterosiklik Schiff bazlar etkin biyolojik aktivitelere sahip olmasına rağmen bu bileşiklerin spektroskopik çalışmaları oldukça azdır. Issa ve arkadaşları naftaldehit ve benzaldehit türevleri ile 4-aminoantipiridin'den (Şekil 1.17) sentezledikleri bir seri Schiff bazlarının tautomerik özelliklerini UV-Vis., IR, ¹H-NMR ve fluresans spektroskopisi yöntemleri ile incelemiştir. UV-Vis.

absorpsiyon bandları karşılıklı elektronik geçişleri belirlerken, IR bandları ve $^1\text{H-NMR}$ ise tanısal verileri göstermektedir (Issa ve ark. 2005).



Şekil 1.17 Schiff bazı keto-enol tautomerizmi

Enol-form (a) kısa-dalga boyu absorpsiyonu, keto-form ise (b) uzun-dalga boyu absorpsiyonu, olarak belirlenmiştir (Şekil 1.17) (Bruyneel ve ark. 1966).

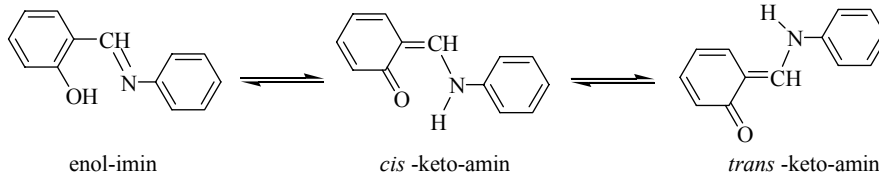
Proton tautomerizmi, Schiff bazlarının elektronik yapılarına bağlı olarak ilginç fotokromik ve termokromik özellikler göstermelerine neden olmaktadır. Bu özellikler kristal halde aromatik Schiff bazları için yaygın bir şekilde çalışılmış (Durrve Bouas-Laurent 1990; Kawato ve ark. 1999)

Fotokromik davranış, bileşiklerin farklı moleküler ya da elektronik konfigürasyonlara sahip iki farklı durumda bulunabilme yeteneklerinden kaynaklanır. Fotokromik bileşikler, uygun dalga boyunda elektromanyetik ışımaya maruz kaldıklarında renklerinde ya da genel olarak absorpsiyon spektrumlarında değişim gösterebilirler ve tersinir olarak karanlıkta bulduklarında ya da farklı dalga boyunda ışımaya maruz kaldıklarında ise orjinal renklerini yeniden kazanırlar (Pieroni 1998).

Termokromizm ise, ısı değişiminin neden olduğu maddenin renginde meydana gelen tersinir değişimdir. Sıvı kristaller ve löko boyalar termokromiklerin iki tipidir. En ünlü termokromik kullanım alanı 1970'li yıllardaki sıvı kristaller olmuştur (Brown 1971). Genel olarak termokromik moleküller düzlemsel sistemler iken, fotokromik moleküller ise düzlemsel olmayan sistemlerdir (Hoshino 1988; Gündüz 1993).

Termokromik bileşiklerde renk değişimi $-\text{CH}=\text{N}-$ bağına bağlı *cis* ya da *trans* konumda olabilen (keto-amin ve enol-imin tautomer yapıda molekül içi

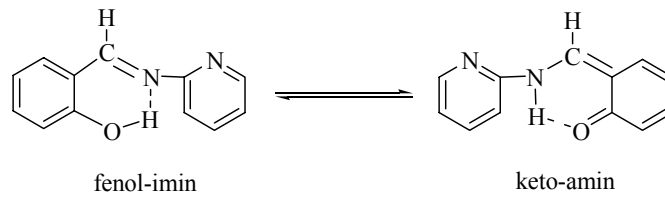
proton transferi ile oluşan –OH ve –NH formları arasındaki tautomerik dengeden kaynaklanır (Şekil 1.18). Bu tür maddeler UV ışığı ile ışınlama yaparak *cis-trans* izomerizasyonu sonucu fotokromizme sebep olabilirler (Ferringa ve ark. 1993; Rontoyianni ve ark. 1994).



Şekil 1.18 Anilinlerin fotokromizm ve termokromizm de üç özel moleküler yapıları

1.5. Schiff Bazlarında Molekül İçi Hidrojen Bağı

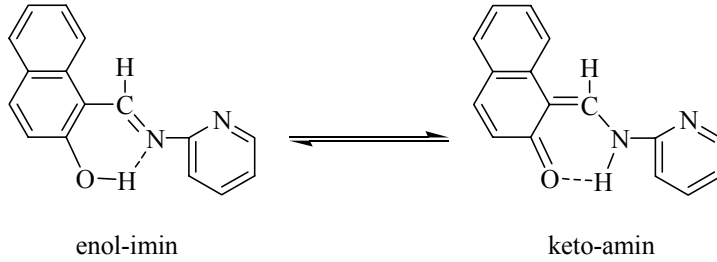
Hidrojen bağları moleküller arası olabildiği gibi molekül içinde olabilir. Orto hidroksi grubu içeren aromatik aldehytlerden hazırlanan Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağı (N-H \cdots O veya N \cdots H-O) iki tiptir. İmin grubuna göre orto pozisyonunda bulunan OH grubu ile imin azotu arasındaki kısa hidrojen bağları, molekülün stereokimyasına bağlı olarak oluşmaktadır. Hidrojen atomu OH grubuna göre bulunduğu bazı mesafelerde, tamamen azot atomuna transfer olmaktadır. Diğer bir ifadeyle, enol-imin \leftrightarrow keto-amin dengesi baskın olarak keto-amin tarafına kaymaktadır (Şekil 1.19) [Walsh 1995; Ledbetter 1982].



Şekil 1.19 Orto hidroksi grubu içeren schiff bazlarında enol-imin \leftrightarrow keto-amin dengesi

Hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı durumda bulunan süstitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca, kullanılan aldehytin

türüne bağlıdır. X- ışınları kristallografisi yöntemi ile 2-Hidroksi-1-naftaldehit'ten oluşan Schiff bazlarında yapılan çalışmalarda çok kuvvetli O···H-N şeklinde hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak bileşik keto formuna kaymaktadır (Şekil 1.20). (Ünver ve ark. 2005).

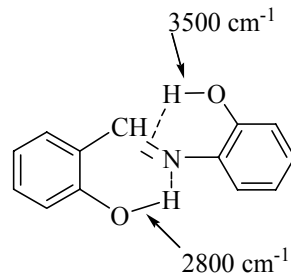


Şekil 1.20 Hidrojen bağı yapmış enol-imin ve keto-amin tautomer yapıları

Enol-imin formunda C-O bağının uzunluğu 1,262 Å iken keto-amin formunda C=O bağının uzunluğu 1,222 Å olarak bulunmuştur [Gavranic ve ark. 1996]. Ayrıca, bu etkiden dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı gözlenmiştir. Hidrojen bağının varlığı IR, ¹³C-, ¹H-NMR spektroskopi yöntemleri ile bulunmuştur. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm⁻¹ de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300 cm⁻¹ arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenmiştir [Freedman 1961].

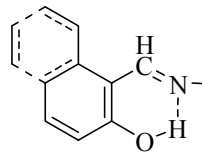
Schiff bazlarındaki O-H...N hidrojen bağının varlığı, *orto* substitüe OH grubu bulundurmeyen bir seri Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ile baziklikleri karşılaştırılarak bulunmuştur. Bu seride, *orto*-hidroksi aromatik aldehit, *orto*-hidroksi aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında hidrojen bağının iki OH grubu arasında OH...O şeklinde olduğu ve OH grubu bulundurmeyen Schiff bazları ile aynı veya yakın bazik özelliğe sahip olduğu görülmüştür. OH...N hidrojen bağı oluşturan tek OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise, yarı nötralizasyon potansiyel değerinin büyüdüğü yani iki OH grubunu bulunduran ve hiç bulundurmeyen Schiff bazlarına göre bazlık kuvvetlerinin azaldığı görülmüştür (Salman 1991).

Yapısında OH grubu bulunan Schiff bazlarında Şekil 1.21’de görüldüğü gibi, molekül içi hidrojen bağı oluşması ile beşli ya da altılı yalancı (Pseudo) halka oluşturabilecek yapılar gözlenmiştir. Altılı halkanın, beşli olana göre daha kuvvetli olduğu sonucu spektroskopik yöntemlerle bulunmuştur (Garnovskii ve ark. 1993). Bu tür bileşiklerin IR spektrumlarında iki ayrı O-H gerilme titreşimi görülür. Proton verici OH grubu 2800 cm^{-1} ’de, proton alıcı OH ise 3500 cm^{-1} ’de absorpsiyon yaptığı bildirilmiştir (Köseoğlu 1991).



Şekil 1.21 İki -OH grubu içeren Schiff bazlarında 6- ve pseudo 6- üyeli halka oluşturan molekül içi H bağı

Molekül içi hidrojen bağı beşli yada altılı yalancı (pseudo) halka oluşumuna neden olmaktadır (Şekil 1.22). Spektroskopik olarak beşli halkalara göre altılı halkaların daha kuvvetli olduğu bulunmuştur [Garnovskii ve ark. 1993]. Yapısı $\text{OH}\cdots\text{N}=\text{CH}$ tipindeki altılı veya beşli intramoleküler hidrojen bağı yapmaya elverişli Schiff bazlarının karbontetraklorür de alınan IR spektrumlarından çıkarılan sonuca göre, $\text{OH}\cdots\text{N}=\text{CH}$ hidrojen bağı, hidrojeninde köşe sayıldığı altılı konjuge bir şelat halkası oluşturuyorsa meydana gelen intramoleküler hidrojen bağı çok kuvvetli olmaktadır [Gündüz ve ark. 1991].



Şekil 1.22 İki konjuge çift bağ içeren hidrojen bağlı halka

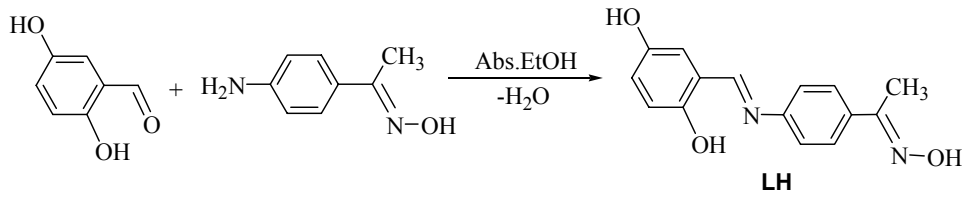
1.6. Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Uygulama Alanları

Schiff bazı ve onun metal kompleksleri, kataliz ve enzimatik reaksiyonların geliştirilmesinde önemli rol oynarlar [Kalyappan ve Kanan 2000; Archer 1993; Ziesel 1993]. Özellikle komplekslerinin bilinen bir çok uygulama alanı bulunmaktadır. Elektron çekici grup içeren ligandların oluşturduğu metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi substitue Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca bir çok Schiff bazı komplekslerinin değişik uygulama alanları bulunmaktadır. Örneğin, Cu^{+2} ve Gd^{+2} komplekslerinin pozitron-emisyon tomografisi ve görüntüleme de kullanıldığı [Reichert ve ark. 1999; Blower 1998], Pt komplekslerinin antitümör aktivite gösterdiği, Co komplekslerinin oksijen ayrılması-taşınması reaksiyonları için, oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı, Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği [Salman ve ark. 1991], yine Ru komplekslerinin, oksijen atomlarıyla alkollerin oksidasyonunu katalizlediği [Hendawy ve ark. 1993], Al komplekslerinin, etilen [Cameron ve ark. 1999], metakrilat [Cameron ve ark. 2000], kaktid [Hormnirun ve ark. 2004] ve diğer heterosiklik monomerlerin polimerizasyonunda kullanıldığı [Munoz-Hernandez ve ark. 2002], Fe komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı, kanser önleyici radyofarmosötik etkisinin bulunduğu [Blower 1998] ve biyolojik makro moleküllerde model sistemler olarak kullanıldığı bilinmektedir [Anderson ve ark. 1997; Uhlenbrock ve ark. 1996]. Schiff bazları ve kompleksleri, kalitatif ve kantitatif analizlerde, boyar madde endüstrisinde, ilaç ve plastik sanayisinde de kullanılmaktadır.

Schiff bazlar, aminler ve diaminlerin aldehit ve ketonlarla kenetlenmesi sonucu sentezlendiği bilinmektedir. Literatürde yer alan bir çok çalışmada, değişik özelliklere sahip Schiff bazlar elde edilmiş ve bu Schiff bazlarının komplekslerinin yapılarını incelemiştirlerdir. Schiff bazların kare düzlem ve oktahedral, aynı veya değişik metaller ile binükleer ve trinükleer kompleksleri elde edilmiştir. Harold ve arkadaşları, 4 ve 6 dişli polimerik schiff bazlarını

sentezleyerek bunların Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Al(III) ve Cr(III) komplekslerini elde ederek polimerik schiff bazların seçicilikleri hakkında bilgi vermiştir. Winslow ve Matreyek polimerik schiff bazların Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Al(III) ve Cr(III) komplekslerinin termal kararlılıkları hakkındaki araştırmalarında Fe(III), Al(III) ve Cr(III) yapılarının 4 ve 6 dişli Schiff bazlarla yaptığı komplekslerde daha az kararlı olduklarını ve diğer metal komplekslerin ise daha kararlı olduğunu bildirmişlerdir [Uçan 2000].

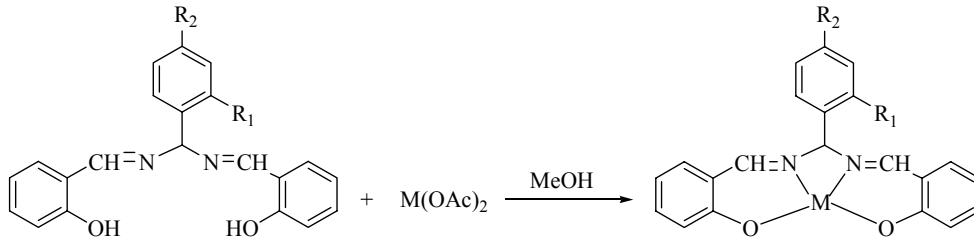
Canpolat ve Kaya çalışmalarında 5-hidroksisalisiliden-p-aminoasetofenonoksim ligandını (**LH**) sentezlemişler ve Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyonları ile mononükleer metal komplekslerini hazırlamışlardır. Sentezlenmiş Schiff bazı ligandı; fenolik oksijen, azometin azot, oksim oksijen, oksim azot olmak üzere 4 potansiyel donör alanları içermektedir (Şekil 1.23).



Şekil 1.23 Sentezlenen 5-hidroksisalisiliden-p-aminoasetofenonoksim ligandı (LH)

Sentezlenen kompleks bileşiklerde Zn^{+2} diamagnetik iken, Co^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} komplekslerinin paramagnetik özellik gösterdikleri bildirilmiştir (Canpolat ve Kaya 2005).

Naeimi ve arkadaşları, salisilaldehit ve çeşitli aromatik aminler ile bazı yeni Schiff bazı ligandları sentezlemişler ve bu ligandlar ile oda sıcaklığında reflaks yapmadan UO_2^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} gibi geçiş metal iyonlarının Schiff bazı komplekslerinin sentezlerini verimli ve kolay yöntemlerle gerçekleştirmişlerdir (Şekil 1.24) (Naeimi ve ark. 2007).



Şekil 1.24 Schiff bazı ligandı ve kompleksin sentez reaksiyonu

1.6.1. Schiff bazlarının biyolojik uygulamaları

Schiff bazları ve kompleksleri, tersinir olarak oksijen bağlamaları, olefinlerin hidrojenlenmesindeki katalitik aktiviteleri, elektrokimyasal elektron transferi, fotokromik özellikleri ve bazı toksik metallere kompleks oluşturmaları gibi önemli pek çok konuda çalışılan bir konudur. Ayrıca ligandların önemli bir sınıfıdır ve günümüze kadar koordinasyon kimyası içerisinde çok geniş bir çalışma alanına sahip olmuştur. Bu bileşikler supramoleküler bileşiklerin eldesinde son derece önemlidir. Schiff bazı türevlerinin biyolojide, klinik, farmakolojik ve analitik bakımdan çok önemli bileşikler olduğu daha önceki çalışmalarda kaydedilmiştir. 4- Aminoantipirin komplekslerinin kullanıldığı bazı ilaç aktif maddelerinin serbest organik bileşiklere nazaran bakteri ve mantarlarda daha yüksek bir aktivite gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca furfurilamin ve vanilin türevi bileşiklerin önemli biyokimyasal özellikler gösterdikleri bilinmekte ve bu amaçla bu tür bileşiklerin sentezi ve biyolojik aktiviteleri araştırılmaktadır [Hayvalı 2005].

Organizmada bulunan başlıca elementler C, H, O ve N'tur. Bu elementlerin yanı sıra birçok metal atomu da organizmada görev yapmaktadır. Bu metal atomları vücutta bulunan ve ligand özelliği gösteren çeşitli biyolojik olarak aktif metallere kompleksler oluştururlar. Örneğin fizyolojik rolleri ve yapıları ilk incelenen proteinlerden birisi olan miyoglobin, kandaki oksijen basıncının düştüğü durumlarda depoladığı oksijeni serbest bırakarak gerekli ihtiyacı karşılar. Dolayısıyla büyük hayati önem arz etmektedir. Miyoglobinin yapısı incelendiğinde, depoladığı oksijen moleküllerinin merkezdeki demir

atomuna koordine olduğu görülmektedir. Bu yüzden çoğu biyokimyasal reaksiyonun açıklanmasında ve aydınlatılmasında N, S, O donör atomu içeren ligandların geçiş elementleri ile verdiği kompleksler model olarak seçilmekte ve incelenmektedir. Biyolojik aktivitenin ligandın yapısının yanı sıra metal donör atom bağ uzunlukları, bağ açıları ve metal kompleksinin kararlılığı ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Amino asitlerden elde edilen pek çok Schiff bazının Sn kompleksinin antitümör ve antibakteriyel aktivite gösterdiği bildirilmiştir [Çelebier 2004].

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

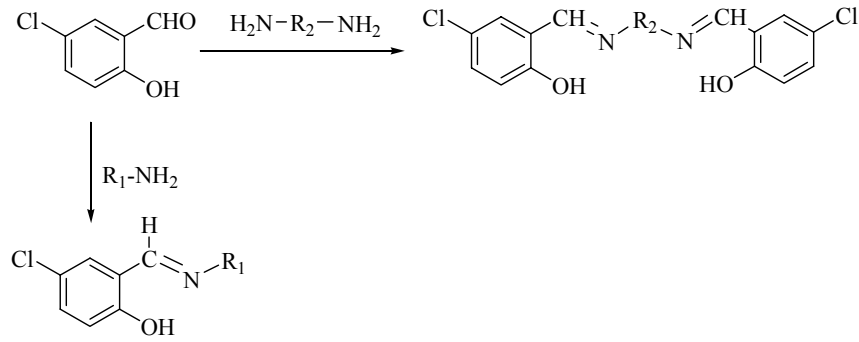
Fotosentezde fotosistem (II) enziminde mevcut olduğu bilinen manganın yeri ve koordinasyonun belirlenmesiyle ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Canlılar için hayati öneme sahip olan suyun oksijene yükseltgenmesinde bu enzimdeki mangan-cluster çok önemli rol oynamaktadır. Bugüne kadar mangan-cluster'in fotosistem (II) enziminde D1 ve D2 polipeptitlerine bağlı olduğu bulunmuştur. Ancak dört Mn'dan oluşan bu mangan-cluster'in D1 ve D2 polipeptidlerinde hangi amino asitlerin fonksiyonel grubuna bağlı olduğu ve koordinasyonunda nasıl olduğuna dair kesin sonuca gidilememiştir. Diğer taraftan özellikle inorganik kimyacılar aynı fonksiyona sahip olabilecek ve mangan(III) içeren

çok değişik kompleksler sentezleyerek yapılarını aydınlatmaya çalışmakta ve aynı fonksiyonu gösterip göstermediğini araştırmaktadırlar [Şakıyan 2005].

Nikel bileşikleri insan karsinojenleridir. Hücre içi Ni(II) neoplastik transformasyondan sorumludur. Bu sebeple nikel karsinogenezinde pek çok birbirinden ayrı içerik geliştirilmiştir. Bunların içinde oksidatif içerik; Nikel(II) komplekslerinin canlıdaki DNA katalizi redoks reaksiyonlarında oluşumunu amaçlamış olup bunların ürünleri DNA'yı oksitlemektedir. Sırayla, DNA'nın oksidatif hasarında oluşan bazı ürünler neoplastik transformasyonu sağlayabilecek mutasyonları indüklemektedir. Böyle ürünler modifiye edilmiş bazları, karbon merkezli radikallerin baz addüktlerini, DNA'nın fosfo-şeker karakterindeki tekli ve çiftli parçalanmaları içermektedir. Alternatif mekanizmalarda DNA onarma enzimlerinin hibisyonunu veya kromatin kondenzasyonunun ve spesifik gen ekspresyonunun değişimini açıklamaktadır [Singh ve ark. 2007].

Tiosemi karbazonlar ve bunların bileşikleri; farmakolojik aktivitelerinden dolayı dikkat çekmektedirler. Tiosemi karbazonlar; genelde sülfür ve hidrazin nitrojen atomuna bağlanarak geçiş metali iyonlarıyla kıskaçlayıcı bağ gibi hareket ederler. Metal kompleksleri; serbest tiosemi karbazonlar ve semi karbazonlarla kıyaslandığında daha büyük bir aktivite göstermektedirler. Antikanser, fungusit, antibakteriyel, antiviral , anti fugal, anti HIV, anti tümör ve diğer biyolojik aktiviteler gibi sayısız uygulamaları vardır [Chandra ve Kumar 2007]. Örneğin aromatik halkada bir veya daha fazla halojen atomları olan salisilaldehit türevlerinin Schiff bazları antifungal ve antibakteriyel aktiflikler göstermektedirler (Shi ve ark. 2006).

Shi ve arkadaşları Şekil 1.25'de gösterildiği gibi, 5-kloro-salisilaldehitten bir seri Schiff bazları sentezlemişler ve antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir.



Şekil 1.25 5-kloro salisilaldehitten sentezlenen Schiff bazları

Bu incelemeler sonucunda 5-kloro-salisilaldehitten türevli Schiff bazlarının potansiyel antimikrobiyal özelliklere sahip olduğunu bildirmişlerdir. Genellikle Schiff bazı türevlerinin antimikrobiyal aktifliğinin artması yapıda bulunan hidrofilik ve aromatikliğe bağlı olduğu görülmüştür. Hetero atomlar bileşiklerin aktifliklerinin artmasında önemli bir role sahiptir (Shi ve ark. 2006).

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve reaktifler

Kullanılan kimyasal maddeler ve reaktiflerin firma adı ve saflık yüzdeleri: 3-amino metil piridin (Aldrich % 99), Salisilaldehit (Merck % 99), 5-klor salisilaldehit (Aldrich % 98), 5- brom salisilaldehit (Aldrich % 98), Bakır (II) klorür dihidrat (Aldrich % 99)

Çalışmalarımız sırasında kullanılan çözücülerin firma adı ve saflık yüzdeleri: Etanol (Riedel-de Haën % 99,8), Metanol (Riedel-de Haën % 99,8), Benzen (Labkim % 99,5), Tetrahidrofuran (Aldrich % 99), Kloroform (Lab-Scan. % 99,5), Dimetil sülfoksit (Aldrich % 99,5).

Çözücüler çalışmalar sırasında saflaştırılmadan kullanılmıştır.

2.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen maddelerin; Elementel analizleri Vario EL III Elementel Analiz cihazı, FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spektrometresi, ¹H ve ¹³C NMR spektrumları (sıvı numuneler) Bruker 500 MHz Ultrashield FT-NMR Spektrometresi, UV-Görünür Bölge spektrumları Shimadzu UV2101 PC UV-VIS cihazı kullanılarak Anadolu Üniversitesi laboratuvarlarında kaydedilmiştir.

Manyetik moment ölçümleri: Sherwood Scientific MXI model Gouy terazisiyle, TG ve DTG eğrileri, Perkin Elmer Diamond TG/DTA termal analiz cihazı kullanılarak, Osmangazi Üniversitesi Anorganik Kimya laboratuvarlarında alınmıştır.

2.2. Yöntem

2.2.1. (3-aminometilpiridin)-salisiliden (L) (1)

3-aminometilpiridin (0.96 mL, 9.6 mmol) ve salisilaldehitin (1 mL) metanoldeki (50 mL) çözeltileri kaynama sıcaklığına dek ısıtılıp, birbirine ilave edilerek reflaks edildi. Çözelti süzülerek safsızlıklar uzaklaştırıldı. Süzüntü kristallendirilmeye bırakıldı. Sarı renkli kristaller elde edildi. e.n. 60-62°C

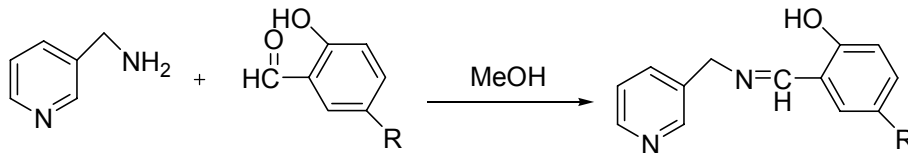
2.2.2. (3-aminometilpiridin)-5-klorosalisiliden (L¹) (2)

3-aminometilpiridin (0.65mL, 6 mmol) ve 5-kloro salisilaldehitin (1 g, 6mmol) metanoldeki (50 mL) çözeltileri kaynama sıcaklığına dek ısıtılıp, birbirine ilave edilerek reflux edildi. Çözelti süzülerek safsızlıklar uzaklaştırıldı. Süzüntü kristallendirilmeye bırakıldı. Sarı renkli kristaller elde edildi. e.n. 103-104°C

2.2.3. (3-aminometilpiridin)-5-bromosalisiliden (L²) (3)

3-aminometilpiridin (0.51mL, 5 mmol) ve 5-bromo salisilaldehitin (1 g, 5mmol) metanoldeki (50 mL) çözeltileri kaynama sıcaklığına dek ısıtılıp, birbirine ilave edilerek reflux edildi. Çözelti süzülerek safsızlıklar uzaklaştırıldı. Süzüntü kristallendirilmeye bırakıldı. Sarı renkli kristaller elde edildi. e.n. 116-117°C

Şekil 2.1’de schiff bazlarının sentez reaksiyonu verilmiştir.



R: H (1), Cl (2), Br (3)

Şekil 2.1 Bileşik (1-3)’ün Sentezi

**2.2.4. [Diakuabis(3-aminometilpiridin-salisiliden)bakır(II)]klorür
·hidrat ($[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) (4)**

Bakır(II) klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tuzu (0,081 g, 0,5 mmol) 250 mL'lik cam balona tartılarak etil alkolde çözüldü. (3-amino metil piridin)-salisiliden (L) (0,2 g, 1 mmol) etil alkolde çözülerek damlatma hunisine alındı. Balonda bulunan bakır(II) klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tuzuna yavaş yavaş ilave edildi. Başlangıçta sarı renkli olan (3-aminometilpiridin)-salisiliden ile açık mavi renkli Cu tuzu renk değiştirerek koyu kirli kahve rengine dönüştü. Schiff bazının ilave edilmesi sırasında çökelek oluşumu başladı. Karışım geri soğutucu altında 4-5 saat ısıtıldı. Çözelti sıcakken süzüldü, ürün desikatörde kurutuldu. e.n. 212-215 °C

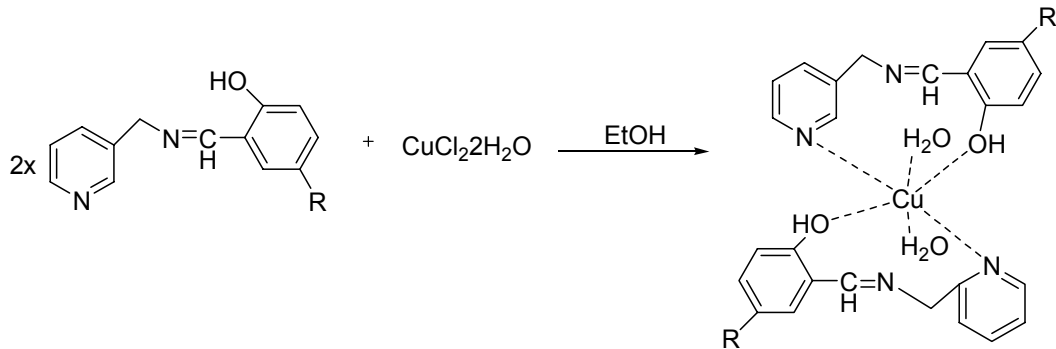
**2.2.5. [Diakuabis(3-aminometilpiridin-5-klorosalisiliden)bakır(II)]
klorür·hidrat ($[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) (5)**

Bakır(II) klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tuzu (0,069 g, 0,4 mmol) 250 mL'lik cam balona tartılarak etil alkolde çözüldü. (3-aminometilpiridin)-5-klorosalisiliden (L^2) (0,2 g, 0,8 mmol) etil alkolde çözülerek (zor çözüldüğü için ısıtıldı) damlatma hunisine alındı. Balonda bulunan bakır(II) klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tuzuna yavaş yavaş ilave edildi. Başlangıçta sarı renkli olan (3-aminometilpiridin)-5-klorosalisiliden ile açık mavi renkli Cu tuzu renk değiştirerek başlangıçta koyu kırmızı renge dönüştü. Damlatma işlemi tamamlandığında kirli yeşil-kahverengimsi renkte küçük çökelekler oluşmaya başladı. Karışım geri soğutucu ile 4-5 saat ısıtıldı. Çözelti sıcakken süzüldü, ürün desikatörde kurutuldu. e.n. 253 °C

**2.2.6. [Diakuabis(3-aminometilpiridin-5-bromosalisiliden)bakır(II)]
klorür·hidrat ([CuL²₂(H₂O)₂]Cl₂·H₂O) (6)**

Bakır(II) klorür dihidrat (CuCl₂·2H₂O) tuzu (0,059 g, 0,35 mmol) 250 mL'lik cam balona tartılarak etil alkolde çözüldü. (3-aminometilpiridin)-5-bromosalisiliden (L³) (0,2 g, 0,7 mmol) etil alkolde çözülerek (zor çözüldüğü için ısıtıldı) damlatma hunisine alındı. Balonda bulunan bakır(II) klorür dihidrat (CuCl₂·2H₂O) tuzuna yavaş yavaş ilave edildi. Başlangıçta sarı renkli olan (3-aminometil piridin)-5-bromosalisiliden ile açık mavi renkli Cu tuzu renk değiştirerek koyu yeşil renkli çökelekler oluşmaya başladı. Karışım geri soğutucu ile 4-5 saat ısıtıldı. Çözelti sıcakken süzüldü, ürün desikatörde kurutuldu. e.n. 232-234 °C

Şekil 2.2'de bakır komplekslerinin sentez reaksiyonu verilmiştir.



R: H (1), Cl (2), Br (3)

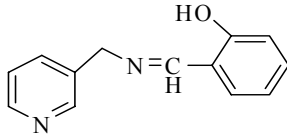
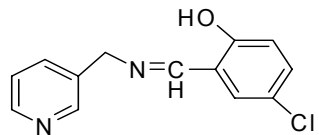
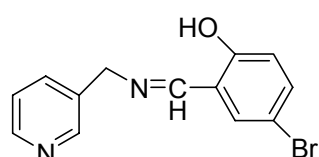
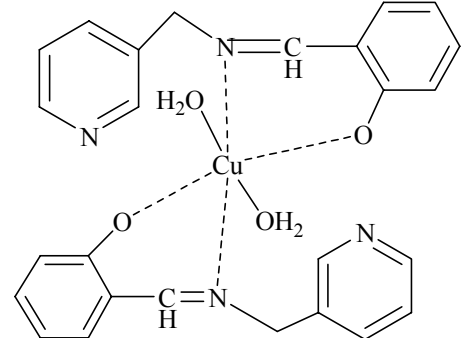
Şekil 2.2 Bileşik (4-6)'nın Sentezi

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

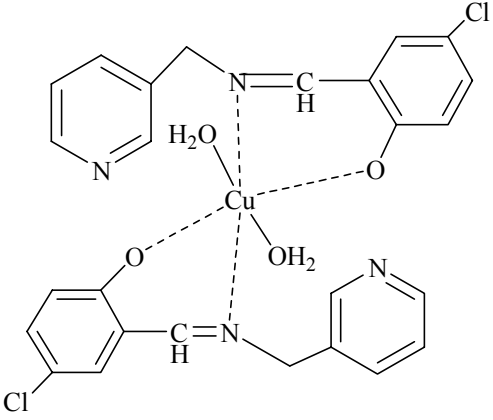
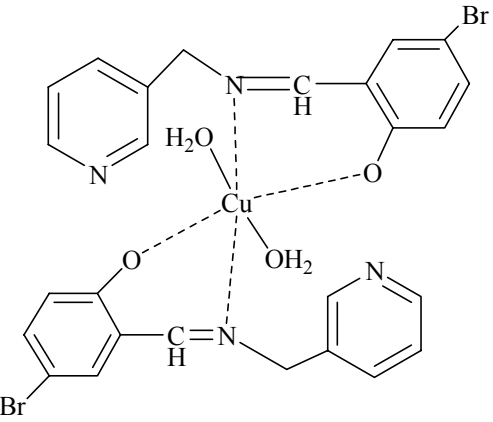
3.1. Karakterizasyon

Bu tez çalışmasında sentezlenen Schiff bazları ve komplekslerinin adlandırılması çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Schiff bazları ve komplekslerinin adlandırılması

B. NO	SENTEZLENEN BİLEŞİĞİN ADI	SENTEZLENEN BİLEŞİĞİN ŞEKLİ
1	(3-aminometilpiridin)-salisiliden (L)	
2	(3-aminometilpiridin)-5-kloro salisiliden (L ¹)	
3	(3-aminometilpiridin)-5-bromosalisiliden (L ²)	
4	Diakuabis(3-aminometilpiridin-salisiliden) bakır(II) klorür·hidrat ([CuL ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O)	

Çizelge 3.1 (Devam) Schiff bazları ve komplekslerinin adlandırılması

<p>5</p>	<p>Diakuabis(3-aminometil piridin-5-klorosalisiliden) bakır(II) klorür·hidrat ($[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$)</p>	
<p>6</p>	<p>Diakuabis(3-aminometil piridin-5-bromosalisiliden) bakır(II) klorür·hidrat ($[\text{CuL}^2_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$)</p>	

3.2. Elementel Analiz

Bileşik (1)–(6)'nın elementel analiz sonuçları çizelge 3.2.'de verilmiştir. Bu sonuçlar teorik hesaplamalarla karşılaştırıldığında, hata payı sınırları içerisinde, bileşikler için önerilen yapıları desteklemektedir.

Çizelge 3.2 Sentezlenen bileşiklerin Elementel Analiz sonuçları

Bileşik No	Kapalı Formülü	Mol Kütlesi (g/mol)	Element Analizi % Hesaplanan (Bulunan)		
			% C	% H	% N
1	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O (L)	212,25	72,32 (73,56)	4,62 (5,70)	12,92 (13,20)
2	C ₁₃ H ₁₁ N ₂ OCl (L ¹)	246,69	63,20(63,29)	4,09 (4,49)	11,34 (11,36)
3	C ₁₃ H ₁₁ N ₂ OBr (L ²)	291,14	52,75 (53,63)	3,20 (3,81)	9,59 (9,62)
4	C ₂₆ H ₃₀ Cl ₂ CuN ₄ O ₅ [CuL ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O	612,99	50,94 (50,00)	4,93 (2,54)	9,14 (9,10)
5	C ₂₆ H ₂₈ Cl ₄ CuN ₄ O ₅ [CuL ¹ ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O	681,88	45,80 (45,66)	4,14 (1,68)	8,22 (8,16)
6	C ₂₆ H ₂₈ Br ₂ Cl ₂ CuN ₄ O ₅ [CuL ² ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O	770,78	40,51 (40,21)	3,66 (1,44)	7,27 (7,38)

3.3. IR Spektroskopisi

Schiff bazı (1-3) ve metal komplekslerinin (4-6) IR spektrumları sırasıyla EK. 1, 4, 7,10, 11 ve 12 de verildi. Bu bileşiklerin IR spektrumlarında bulunan karakteristik pikler Çizelge 3.3’de gösterildi.

Substitüentli aril Schiff bazı bileşikleri için 1592-1640 cm⁻¹ arasında gözlenen -CH=N- gerilme titreşim pikleri karakteristiktir. -CH=N- absorpsiyon pikinin yeri Azometin ve elektron verici grubun birbirine olan uzaklığına bağlı olarak değişir. Bunun sebebi oluşabilecek Hidrojen bağıdır.(Freedman 1961; Gavranic 1996).Bileşiklerin O-H gerilme titreşim frekansları 3300-3800 cm⁻¹,de beklenilmektedir. *o*-Hidroksi Schiff bazı bileşiklerde IR spektrumunda görülen 2700-2840 cm⁻¹ bölgede zayıf band imin grubu azot atomu ile O-H grubu arasında güçlü bir hidrojen bağı (O-H...N=C) varlığını göstermektedir (Freedman 1961; Yıldız ve ark. 2005). Bu tür Schiff bazı bileşikleri molekül içi hidrojen bağı oluşumunu destekleyen atomların uygun molekül için uzaklığı ile göreceli olarak planar yapıdadırlar (Freedman 1961). Fenolik halkada elektron verici grupların bulunması daha güçlü O-H bağına sebep olur buda hidroksil oksijen atomu üzerinde elektron yoğunluğunu artırır. Bu nedenle genellikle IR spektrumunda O-H, yayvan band olarak düşük frekansa kaymaktadır.

Sentezlenen ligantlarda -NH_2 gerilme titreşim pikleri kaybolmuş ve -CH=N- gerilme titreşim pikleri görülmüştür. Sentezlenen (1-3) nolu bileşikler için -CH=N- gerilme titreşim pikleri $1634\text{-}1628\text{ cm}^{-1}$, (4-6) nolu bileşiklerde $1620\text{-}1621\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde keskin pik olarak görülmektedir. Buda gösteriyorki kompleks oluşumuyla birlikte -CH=N- gerilme titreşimi $10\text{-}15\text{ cm}^{-1}$ kadar düşük frekansa kaymaktadır. Bu durum azot atomu üzerinden kompleks oluşumuyla birlikte -CH=N- çift bağına ait elektron yoğunluğunun azalması; dolayısıyla bağ uzunluğunun artmasıyla açıklanabilir.

Aromatik C=C gerilme titreşim pikleri fenil grubunda bulunan substitüente bağlı olarak keskin $1576\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$, Aromatik C-H gerilme titreşim pikleri orta şiddetli $3000\text{-}3085\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gelmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşim pikleri (1-3) nolu bileşikler için orta şiddetli $2995\text{-}2836\text{ cm}^{-1}$ de (4-6) nolu bileşiklerde ise $2926\text{-}2911\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir.

$3434\text{-}3427\text{ cm}^{-1}$ de görülen yayvan band (1-3) nolu bileşikler için -OH grubunun varlığını göstermektedir. Yayvan bir band görülmesi -OH grubunun molekül içi hidrojen bağı yaptığını göstermektedir. 2736 cm^{-1} bölgesinde görülen zayıf gerilme titreşim frekansı literatürde (Freedman 1961) bildirilen değerlere uygun olarak imin azotu ile O-H...N=CH- molekül içi hidrojen bağının varlığını kanıtlamaktadır. (4-6) nolu bileşiklerde ise $3437\text{-}3427\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen yayvan band bileşiklerin yapısında bulunan H_2O gruplarından kaynaklanmaktadır.

5-Klorosalisilaldehitten türevli (2) ve (5) nolu bileşiklerde C-Cl gerilme titreşim piki karakteristiktir ve temel değerlere uyumlu sırası ile 709 ve 703 cm^{-1} de keskin band şeklindedir. 5-Bromosalisilaldehitten türevli (3) ve (6) nolu bileşiklerde ise C-Br gerilme titreşim piki karakteristiktir ve temel değerlere uygun olarak sırası ile 817 ve 818 cm^{-1} keskin band görülmüştür.

Komplekslerin elde edilen IR spektrumlarında ligantlardan farklı olarak 650 cm^{-1} den düşük frekanslı bölgelerde (genellikle $650\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) M-C gerilme titreşimlerinden kaynaklanan piklere rastlanmaktadır. Schiff bazının *orto*-hidroksi grubuna ait oksijen atomu ile metal atomları arasındaki koordinasyon sonucu oluşan M-O bağına ait gerilme titreşimi ise yaklaşık olarak $500\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ değerinde gözlenir.

IR spektrumlarında elde edilen değerler, sentezlenen tüm bileşiklerin Çizelge 3.1’de önerilen yapılarla uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

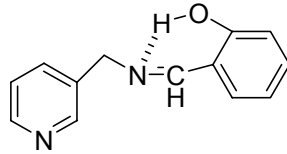
Çizelge 3.3 Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum verileri (KBr disk, ν cm^{-1})

Bileşik No	ν O-H	ν C-H (Aromatik)	ν C-H (Alifatik)	ν C=N	ν C=C
1	3434	3029-3000	2981-2836	1628	1575-1494
2	3427	3081-3056	2995-2851	1634	1576-1480
3	3430	3085-3055	2994-2912	1631	1576-1477
4	3436	3058-3027	2924-2911	1620	1541-1450
5	3437	3054	2924	1621	1532-1462
6	3436	3046	2926	1620	1528-1463

3.4. ^1H -NMR Spektroskopisi

Bileşik (1-3) ^1H -NMR spektrumları CDCl_3 ’de içinde alındı (EK 2, 5 ve 8). Bileşik (4-9) spektrumları çözünme problemlerinden dolayı alınamadı. ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri ve hesaplanan eşleşme sabitleri Çizelge 3.4 de verildi.

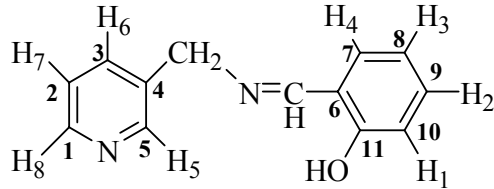
IR ve ^1H -NMR spektrumlarından bileşik (1-3)’de imin grubunun azot atomu ile Ar-OH grubun hidrojen atomu arasında molekül içi hidrojen bağı olduğu anlaşılmıştır. Şekil 3.1’de bileşik 1 için olası hidrojen bağı gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Bileşik (1)’in olası hidrojen bağı

Çözeltide Schiff bazı bileşiklerinin molekül içi hidrojen bağı O-H \cdots N varlığı ^1H -NMR spektroskopisi ile kanıtlanmıştır. Elde edilen tüm bileşikler için ^1H -NMR verileri CH=N protonu için 8,61-8,43 ppm arasında düşük alanda tekli pik ve -OH grubu protonu 13,07-13,04 ppm arasında görülen tekli pik bu

bileşiklerin CDCl_3 çözücüsü içinde fenol-imin ($\text{CH}=\text{N}\cdots\text{O}-\text{H}$) tautomerik dengesinin baskın olduğunu göstermektedir. Bu veriler literatürde benzer bileşiklerde bildirilen değerlerle uyumludur (Freedman 1961; Yıldız 1998; Salman 1993; Yıldız 2005). Bileşik (1-3) için proton ve karbon atomlarının numaralandırılması şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Bileşik (1-3) için proton ve karbon atomlarının numaralandırılması

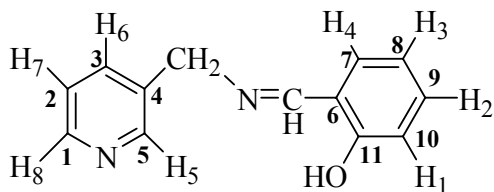
Bileşik (1) için, konjuge imin grubuna göre *orto* ve *para* konumda bulunan H_4 ve H_2 protonları aşağı alanda 7,29-7,37 ppm de çoklu pik olarak gözlenmiştir. Elektron verici – OH grubuna komşu durumda bulunan H_1 protonu beklenildiği gibi yüksek alanda 6,99 ppm de, H_2 protonunun etkisi ile $^2\text{J}_{\text{H}_1-\text{H}_2} = 8,92$ Hz ikiye yarılmıştır. H_3 protonu 6,92 ppm de yüksek alanda, komşu iki proton tarafından üç bağ öteden $^3\text{J}_{\text{H}_4-\text{H}_3,\text{H}_2} = 8,11$ Hz üçe yarılmıştır. Alifatik – CH_2 grubu protonları elektron çekici imin grubunun etkisi ile beklenilenden daha aşağı alanda 4,83 ppm de tekli pik olarak görülmüştür. Piridin halkasına bağlı durumda bulunan H_5 protonu beklenildiği gibi 8,51 ppm de tekli pik olarak rezonans olmuştur. 7,67 ppm de gözlenen H_6 protonu üç bağ öteden H_7 protonu tarafından $^3\text{J}_{\text{H}_6-\text{H}_7} = 8,11$ Hz ile ikiye yarılmıştır. 7,29–7,37 ppm de H_7 protonu, H_6 ve H_8 protonları tarafından yarılmış ve çoklu pik şeklinde görülmüştür. Piridin halkasındaki azot atomuna komşu durumda bulunan H_8 protonu beklenildiği gibi 8,57 ppm de ikili pik olarak çıkmıştır. H_8 protonu üç bağ öteden H_7 protonu tarafından $^3\text{J}_{\text{H}_8-\text{H}_7} = 4,77$ Hz olarak yarılmıştır.

Bileşik (2) şekil 3.2 de verilen yapıda H_3 protonunun yerinde Cl atomu bulunmaktadır. Aromatik H_4 protonu imin grubuna göre *orto* konumda ve elektronegatif atoma komşu durumda olduğu için iki elektron çekici grubun etkisi ile düşük alanda 7,29-7,33 ppm aralığında çoklu pik olarak yarılmıştır. H_2

protonuda imin grubuna göre *para* konumda ve Cl atomuna komşu durumda bulunduğu için çoklu pik olarak 7,29-7,33 ppm de rezonansa gelmiştir. Fenolik elektron verici – OH grubuna komşu H₁ protonu ise 6,94 ppm de yüksek alanda, H₂ protonu ile üç bağ öteden etkileşerek $^3J_{H_1-H_2} = 8,53$ Hz ikiye yarılmıştır. Alifatik – CH₂ grubu protonları elektron çekici imin grubunun etkisi ile beklenilenden daha aşağı alanda 4,84 ppm de tekli pik olarak görülmüştür. Piridin halkasına bağlı durumda bulunan H₅ protonu beklenildiği gibi 8,61 ppm de tekli pik olarak rezonans olmuştur. 7,66 ppm de gözlenen H₆ protonu üç bağ öteden H₇ protonu tarafından $^3J_{H_6-H_7} = 7,98$ Hz ile ikiye yarılmıştır. H₇ protonu ise H₆ ve H₈ protonlarının etkisi ile 7,29–7,33 ppm de çoklu pik olarak görülmüştür. Piridin halkasındaki azot atomuna komşu durumda bulunan H₈ protonu 8,59 ppm de ikili pik olarak görülmüştür. H₈ protonu üç bağ öteden H₇ protonu tarafından $^3J_{H_8-H_7} = 4,25$ Hz'e yarılmıştır.

Bileşik (3) te şekil 3.2 de verilen yapıda H₃ protonunun yerinde Br atomu bağlıdır. Elde edilen spektrumda keskin pikler çıkmıştır. Elektronegatif Br atomunun indüktif etkisinden dolayı komşu durumdaki H₄ protonu daha düşük alanda 7,41-7,43 ppm de çoklu pik olarak görülmüştür. Br atomuna komşu ve imin grubuna göre *para* konumda bulunan H₂ protonu 7,29-7,33 ppm de çoklu pik olarak rezonans'a gelmiştir. Fenolik elektron verici – OH grubuna komşu H₁ protonu ise 6,94 ppm de yüksek alanda çıkmıştır. Alifatik – CH₂ grubu protonları elektron çekici imin grubunun etkisi ile beklenilenden daha aşağı alanda 4,84 ppm de tekli pik, piridin halkasına bağlı durumda bulunan H₅ protonu ise beklenildiği gibi 8,60 ppm de tekli pik olarak rezonans olmuştur. 7,65 ppm de gözlenen H₆ protonu üç bağ öteden H₇ protonu tarafından $^3J_{H_6-H_7} = 7,94$ Hz ile ikiye yarılrken, H₇ protonu ise H₆ ve H₈ protonlarının etkisi ile 7,41–7,43 ppm de çoklu pik olarak görülmüştür. Piridin halkasındaki azot atomuna komşu durumda bulunan H₈ protonu 8,58 ppm de ikili pik olarak çıkmıştır. H₈ protonu üç bağ öteden H₇ protonu tarafından $^3J_{H_8-H_7} = 3,80$ Hz olarak yarılmıştır.

¹H-NMR spektrumları alınan bileşikler (1-3)'ün spektrum değerlendirilmeleri molekül yapısı dikkate alınarak yapılmıştır. Moleküllerin yapısındaki proton sayılarının ¹H-NMR spektrumdaki integrasyon toplamı ile uyum halindedir (Çizelge 3.4).



Çizelge 3.4 Bileşik (1-3)' ün ¹H-NMR spektrum verileri

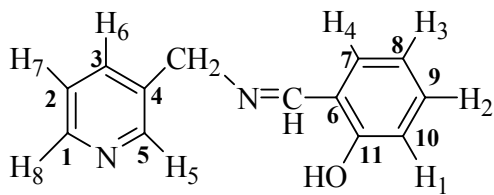
Kimyasal Kayma Değerleri (δ ppm) ve Eşleşme Sabitleri (Hz)			
Bileşik No			
Proton	1	2	3
H ₁	6.99 (d,1H) [³ J _{H1-H2} =8.92]	6.94 (d,1H) [³ J _{H1-H2} =8.53]	6.88 (d,1H) [³ J _{H1-H2} =9.36]
H ₂	7.29-7.37 (m,3H)	7.29-7.33 (m,1H)	7.32 (dd,1H) [³ J _{H1-H2} =4.94] [⁴ J _{H2-H4} =4.73]
H ₃	6.92 (t,1H) [³ J _{H4-H3, H2} =8.11]	-	-
H ₄	7.29-7.37 (m,3H)	7.29-7.33 (m,1H)	7.41-7.43 (m,1H)
H ₅	8.51(s,1H)	8.61 (s,1H)	8.60 (s,1H)
H ₆	7.67 (d,1H) [³ J _{H6-H7} =8.11]	7.66 (d,1H) [³ J _{H6-H7} =7.98]	7.65 (d,1H) [³ J _{H6-H7} =7.94]
H ₇	7.29-7.37 (m,3H)	7.29-7.33 (m,1H)	7.41-7.43 (m,1H)
H ₈	8.57 (d,1H) [³ J _{H8-H7} =4.77]	8.59 (d,1H) [³ J _{H8-H7} =4.25]	8.58 (d,1H) [³ J _{H8-H7} =3.80]
CH	8.61 (s,1H)	8.43(s,1H)	8.43(s,1H)
CH ₂	4.83 (s,2H)	4.84 (s,2H)	4.84 (s,2H)
OH	13.07(s,1H)	13.04 (s,1H)	13.06 (s,1H)

3.5. ¹³C-NMR Spektroskopisi

Bileşik (1-3) ¹³C-NMR spektrumları CDCl₃'de içinde alındı (EK 3, 6 ve 9). Bileşik (4-9) spektrumları çözünme problemlerinden dolayı alınamadı. ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 3.5 de verildi.

Yapıda bulunan tüm substitüentler aromatik karbonların kimyasal kayma değerlerini etkilemektedir. İmin grubu karbonunun konjugasyona katılmasıyla oluşan mezomerik etkiden dolayı bu grup daha aşağı alanda 166,5 ppm de rezonans'a gelmiştir. İmin grubuna bağlı olan C₆ karbonu 118,6 ppm'de üzerinde proton olmadığından dolayı şiddeti düşük olarak çıkmıştır. Fenolik grubun oksijenine bağlı olan C₁₁ karbonu 160,9 ppm'de oldukça aşağı alanda çıkmıştır. – OH grubuna göre orta konumda olan C₁₀ karbonu 117,1 ppm de, *para* konumda olan C₈ karbonunun ise 123,6 ppm de rezonans olduğu görüldü. İmin grubuna göre *orto* konumda olan C₇ karbonu 131,6 ppm'de, *para* konumda olan C₉ karbonu şiddeti C₇ karbon atomuna göre daha düşük alanda gözlemlendi. Bu durum imin grubunun mezomerik etkisi ile açıklanabilir. Piridin halkasında *orto* konumda bulunan C₁ ve C₅ karbonları beklenildiği gibi sırasıyla 148,9 ve 149,2 ppm de, *para* konumda ki C₃ ise 135,3 ppm de rezonans'a gelmiştir. – CH₂ grubuna bağlı bulunan C₄ karbonu 133,8 ppm de daha aşağı alanda, C₂ karbonu ise 118,9 ppm de daha yukarı alanda çıkmıştır. Piridin halkasının *meta* konumundaki - CH₂ karbonu ise elektron çekici imin grubunun etkisi ile 60,8 ppm de yukarı alanda gözlenmiştir.

Bileşik (2) ve (3) te 8 nolu karbon atomuna elektronegatif grup olan Cl ve Br atomları bağlıdır. 5-klorosalisilaldehitten elde edilen bileşik 2 de C₈ karbon atomunun kimyasal kayma değeri 123,5 ppm, 5-bromosalisilaldehitten elde edilen bileşik 3 te ise bu değer 110,3 ppm ile yukarı alanda çıkmıştır. Bunun sebebi Br atomunun elektronegatifliğinin Cl atomundan düşük olmasıdır. Cl ve Br elektronegatif atomlar komşu karbonların kimyasal kayma değerlerini aşağı alana kaydırırlar. Hesplanan diğer atomlara ait kimyasal kayma değerleri bileşik 1 için bulunan değerlerle uyum halindedir. Bu değerler çizelge 3.5 de belirtilmiştir.



Çizelge 3.5 Bileşik (1-3)'ün ^{13}C -NMR spektrum verileri

Kimyasal Kayma Değerleri (δ ppm)			
Bileşik No			
Karbon	1	2	3
C ₁	148,9	149,2	149,2
C ₂	118,9	118,7	119,1
C ₃	135,4	135,1	135,4
C ₄	133,8	133,4	133,3
C ₅	149,2	149,1	149,1
C ₆	118,6	123,5	123,5
C ₇	131,6	130,7	133,7
C ₈	123,6	123,7	110,3
C ₉	132,7	132,5	135,3
C ₁₀	117,1	119,3	119,1
C ₁₁	160,9	159,5	160,0
CH	166,5	165,2	165,2
CH ₂	60,8	60,7	60,7

3.6. Schiff Bazlarının ve Komplekslerinin Tautomerizm Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi

Çalışmada kullanılacak maddelerin 1×10^{-4} M olacak şekilde dimetilsülfoksit (DMSO), etanol (EtOH), kloroform (CHCl_3), benzen (C_6H_6) ve tetrahidrofuran (THF) çözücüleri içinde ayrı ayrı 50 mL'lik çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin önce saf çözücü ortamında UV spektrumları alındı. İkinci aşamada, küvete alınan her bir çözelti ve kör çözücüsü üzerine 50 damla trifloroasetikasit (CF_3COOH) ilavesi yapılarak asidik ortamdaki UV spektrumları kaydedildi. Sonra küvete alınan her bir çözelti ve kör çözücüsü üzerine 50 damla trietilamin (Et_3N) bazından ilave edilerek bazik ortamdaki spektrumları kaydedildi.

Saf çözücü, asidik ve bazik ortamda kaydedilen spektrumlardan λ_{max} değerlerine karşılık gelen absorbansları okundu.

Enol-imin formuna ait olan 270-350 nm arasındaki absorpsiyonları ile keto-amin formuna ait olan 400 nm üzerindeki absorpsiyonlardan şiddetli olanı diğerine oranlanarak keto-imin yüzdeleri hesaplandı. Hesaplamalar;

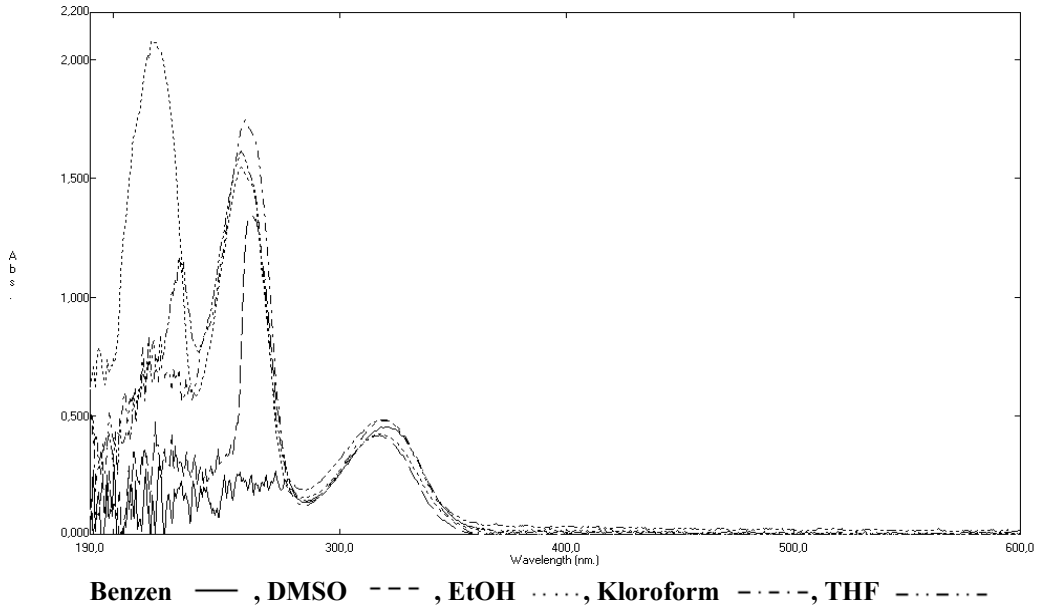
$$A_2 / A_1 = x / (100 - x)$$

formülüne göre yapıldı (Hayvalı ve ark. 2003).Eşitlikte verilen A_1 fenol-imin izomer yapısının absorbans değerini, A_2 ise keto-amin izomer yapısının absorbans değerini göstermektedir.

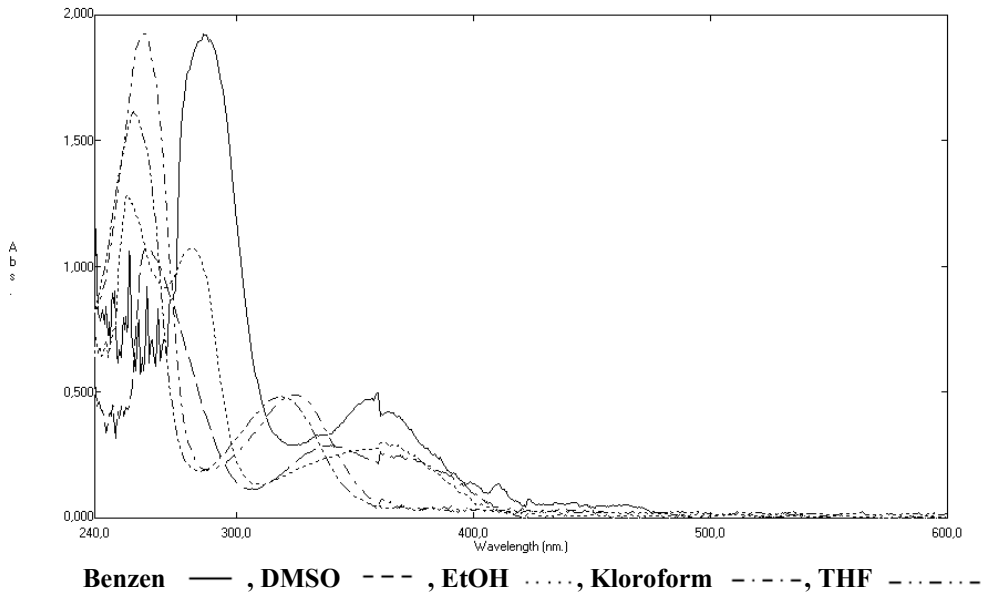
3.7. Sentezlenen Bileşiklerin Tautomer Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen tüm bileşiklerin farklı çözücülerdeki UV-Vis grafikleri şekil 3.3-3.8’de, absorbans değerleride çizelge 3.6-3.11’de verilmiştir.

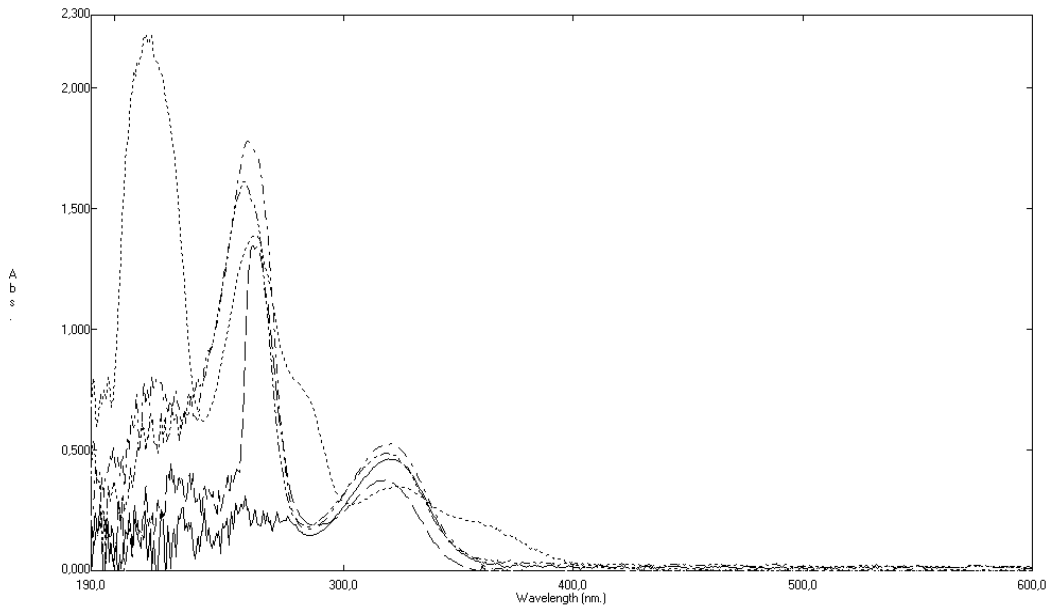
3.7.1. Bileşik 1’in tautomerik çalışması



Şekil 3.3 Bileşik 1 (nötr) üzerinde farklı çözücülerin etkisi (Konsantrasyon= 1×10^{-4} mol.dm⁻³)



Şekil 3.3.a Bileşik 1 (asit) üzerinde farklı çözücülerin etkisi (Konsantrasyon= 1×10^{-4} mol.dm⁻³)



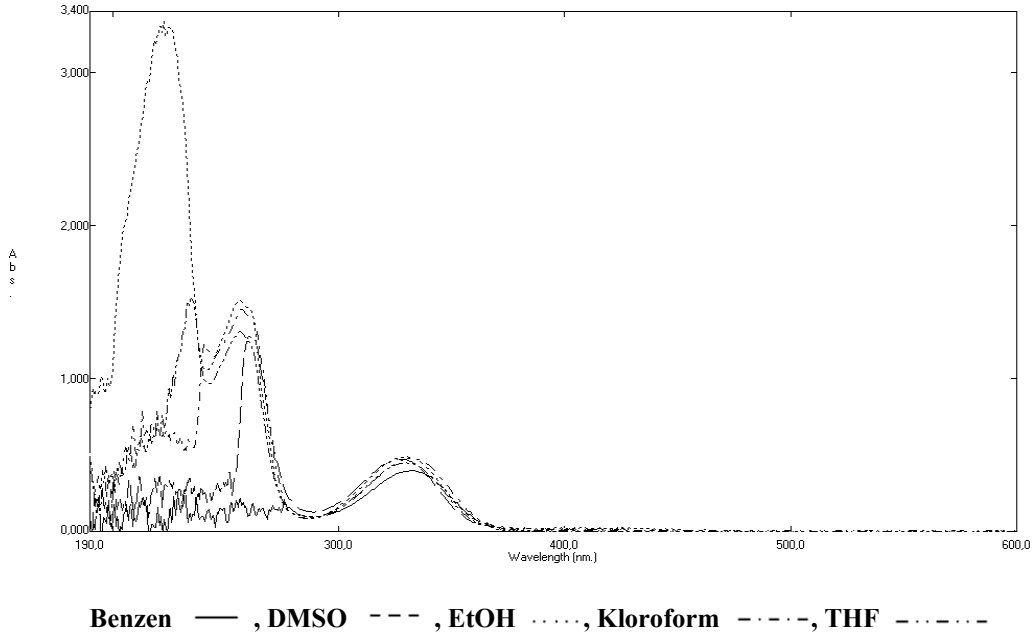
Benzen — , DMSO --- , EtOH , Kloroform - · - · - · , THF - - - - -

Şekil 3.3.b Bileşik 1 (baz) üzerinde farklı çözücülerin etkisi (Konsantrasyon= 1×10^{-4} mol.dm⁻³)

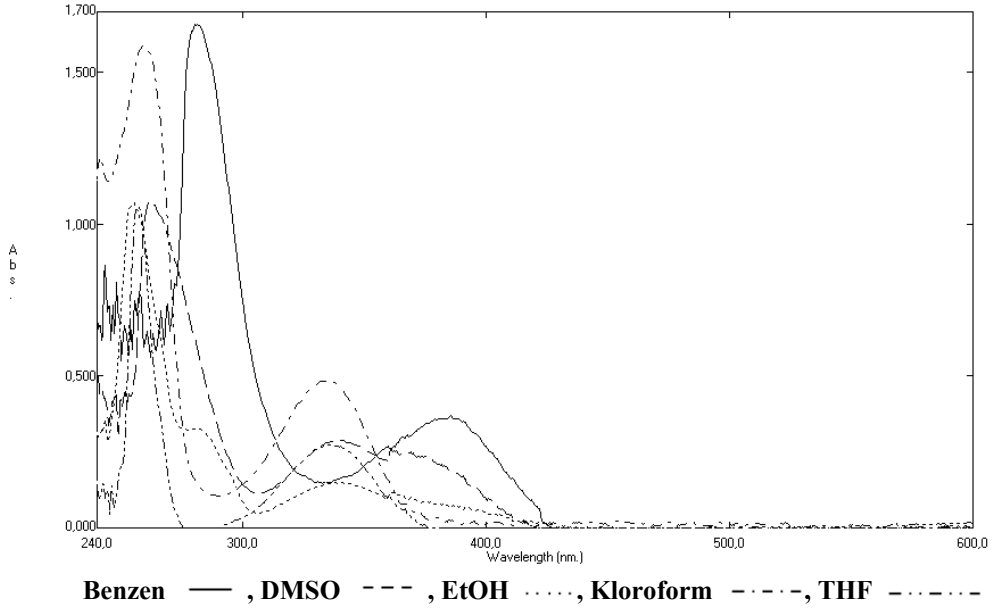
Çizelge 3.6 Bileşik 1'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorpsiyon ve ϵ_{\max} değerleri

λ , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
Benzen	318,00 (4520) A=0,452	364,00 (4240) A=0,424 286,00 (19260)A=1,926	319,50 (4630)A=0,463
DMSO	317,50 (4170) A=0,417 261,00 (13470) A=1,347	360,50 (3960)A=0,396 274,50 (12840)A=1,284	318,00 (3750)A=0,375 260,50 (13440)A=1,344
EtOH	317,00 (4220) A=0,422 256,50 (15470) A=1,547 217,50 (20820) A=2,082	361,00 (2990)A=0,299 281,00 (10730)A=1,073 254,00 (12840)A=1,284	322,50 (3480)A=0,348 261,00 (13890)A=1,389 214,00 (22180)A=2,218
CHCl ₃	320,00 (4790) A=0,479 258,50 (17450) A=1,745	324,50 (4880)A=0,488 260,50 (19260)A=1,926	319,00 (5260)A=0,526 258,50 (17790)A=1,779
THF	319,00 (4840)A=0,484 256,50 (16180) A=1,618 229,50 (11670) A=1,167	326,50 (3320)A=0,332 258,00 (15140)A=1,514 229,50 (11670)A=1,167	318,50 (4860)A=0,486 257,00 (16120)A=1,612

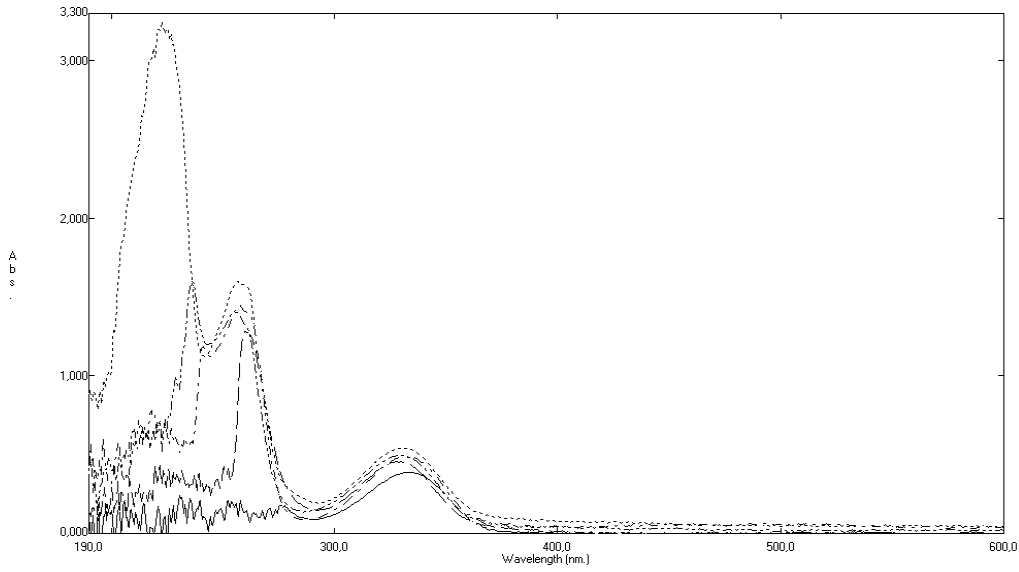
3.7.2. Bileşik 2'nin tautomerik çalışması



Şekil 3.4 Bileşik 2 (nötür) üzerinde farklı çözücülerin etkisi (Konsantrasyon= 1×10^{-4} mol.dm⁻³)



Şekil 3.4.a Bileşik 2 (asit) üzerinde farklı çözücülerin etkisi (Konsantrasyon= 1×10^{-4} mol.dm⁻³)



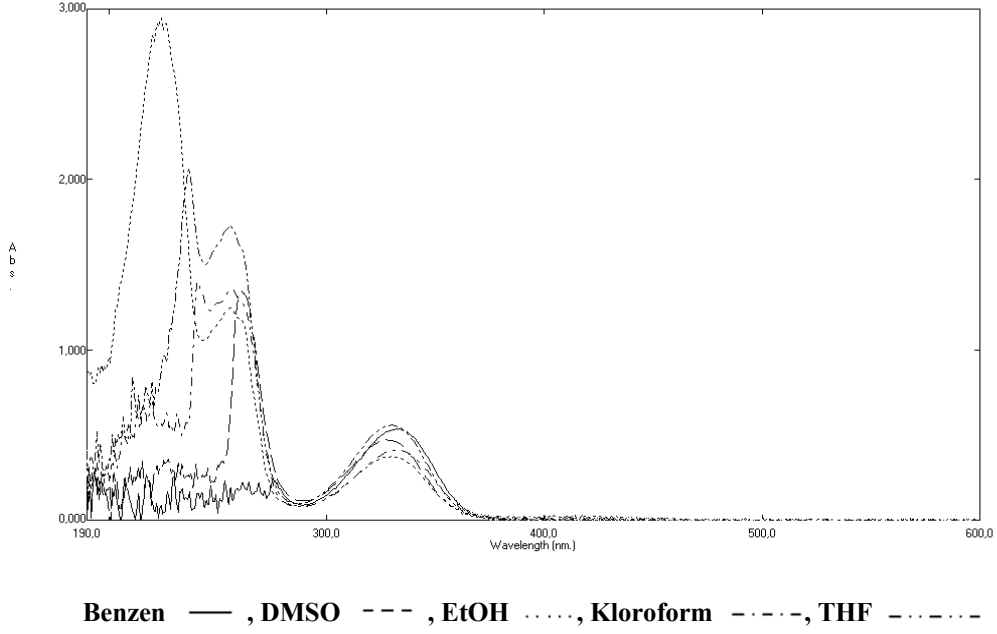
Benzen — , DMSO - - - , EtOH ·····, Kloroform - · - · - , THF - - - - -

Şekil 3.4.b Bileşik 2 (baz) üzerinde farklı çözücülerin etkisi (Konsantrasyon= 1×10^{-4} mol.dm⁻³)

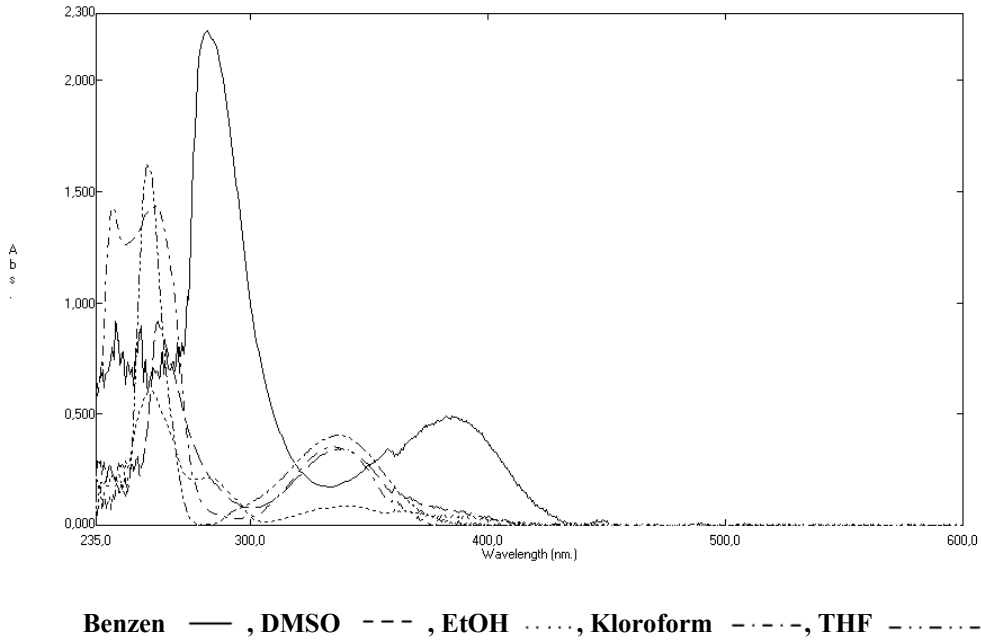
Çizelge 3.7 Bileşik 2'nin değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorpsiyon ve ϵ_{\max} değerleri

λ , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
Benzen	333,00 (3970)A=0,397	385,50 (3690)A=0,369 280,00 (16580)A=1,658	332,00 (3890)A=0,389
DMSO	326,50 (4740)A=0,474 260,50 (12780)A=1,278	341,00 (2900)A=0,290 262,50 (10720)A=1,072	328,00 (4550)A=0,455 260,00 (12820)A=1,282
EtOH	330,00 (4910)A=0,491 256,00 (15150)A=1,515 223,00 (33360)A=3,336	339,50 (1500)A=0,150 281,50 (3280)A=0,328 255,50 (10720)A=1,072	330,50 (5420)A=0,542 256,50 (16000)A=1,600 223,00 (32510)A=3,251
CHCl ₃	332,00 (4790)A=0,479 257,00 (14530)A=1,453 241,00 (12300)A=1,230	334,00 (4840)A=0,484 258,50 (15890)A=1,589 241,50 (12210)A=1,221	331,50 (4910)A=0,491 257,50 (14450)A=1,445 241,50 (11860)A=1,186
THF	256,00 (13080)A=1,308 235,00 (15230)A=1,523 207,00 (5560)A=0,556	336,00 (2750)A=0,275 257,50 (10580)A=1,058	329,50 (4960)A=0,496 255,50 (14030)A=1,403 236,00 (15960)A=1,596

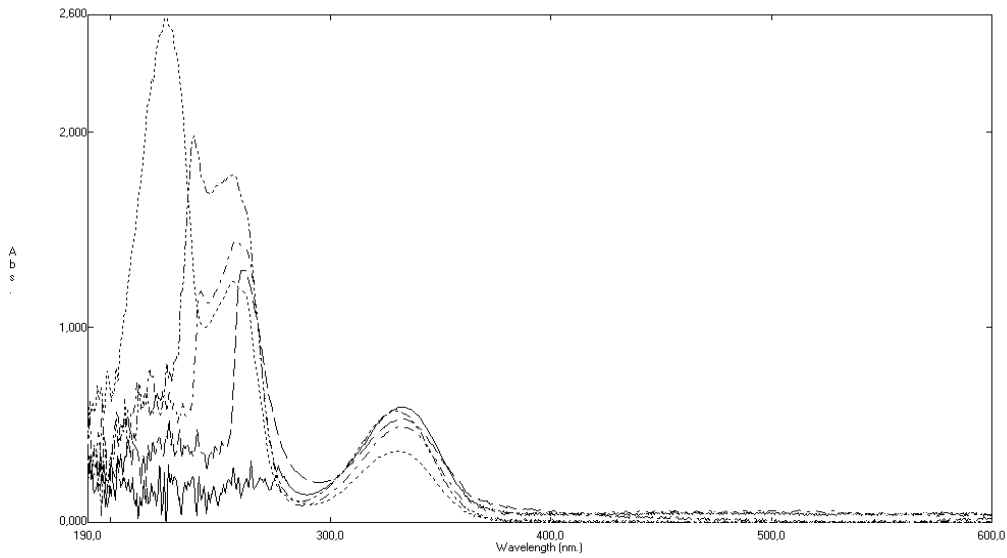
3.7.3. Bileşik 3'ün tautomerik çalışması



Şekil 3.5 Bileşik 3 (nötür) üzerinde farklı çözücülerin etkisi (Konsantrasyon= 1×10^{-4} mol.dm⁻³)



Şekil 3.5.a Bileşik 3 (asit) üzerinde farklı çözücülerin etkisi (Konsantrasyon= 1×10^{-4} mol.dm⁻³)



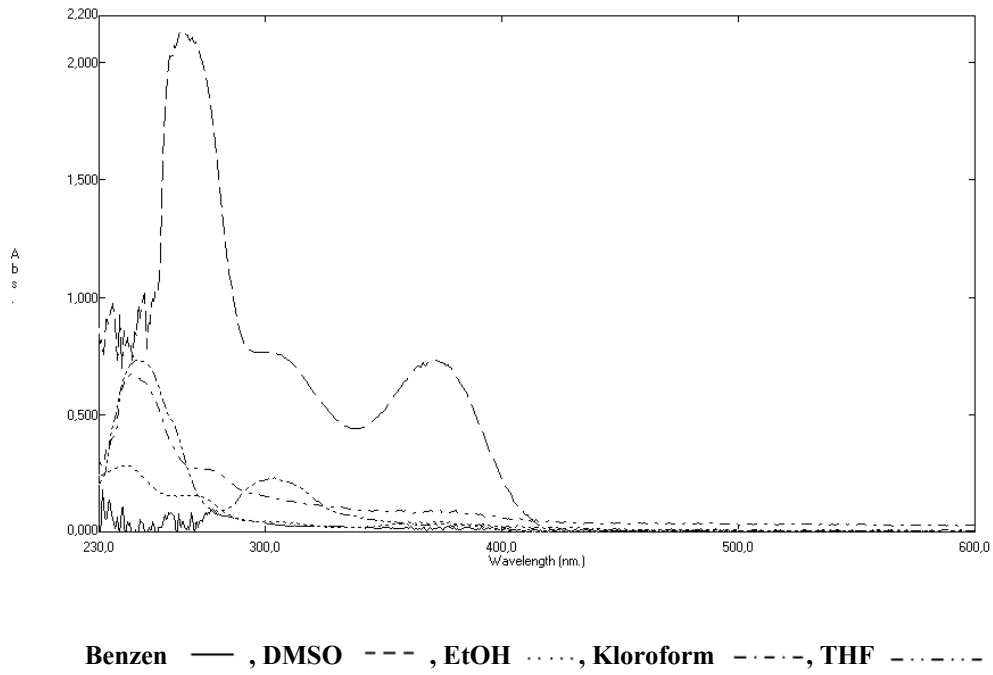
Benzen — , **DMSO** - - - , **EtOH** , **Kloroform** - . - . - , **THF** - - - - -

Şekil 3.5.b Bileşik 3 (baz) üzerinde farklı çözücülerin etkisi (Konsantrasyon= 1×10^{-4} mol.dm⁻³)

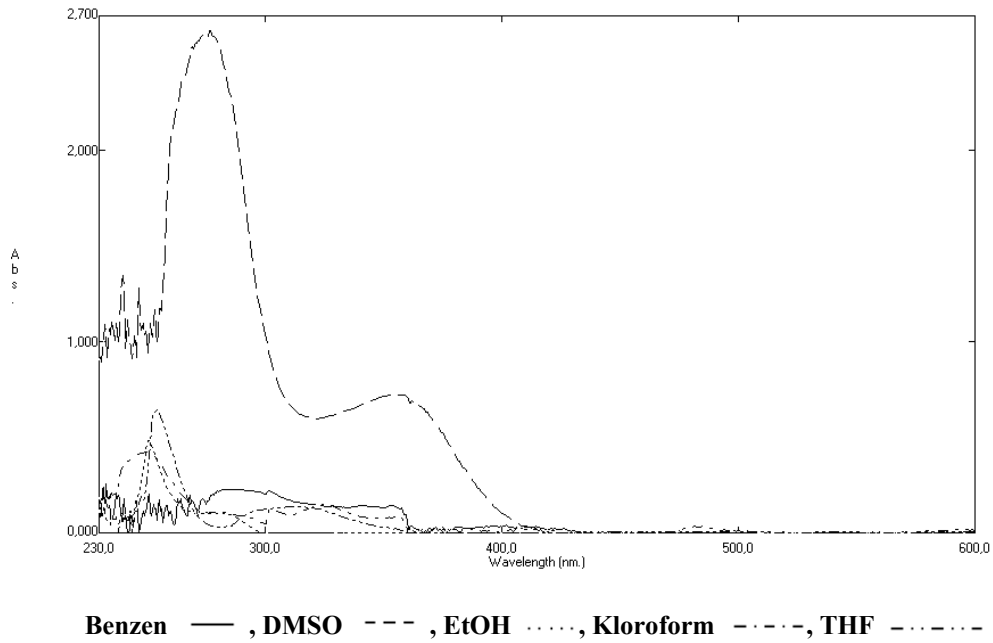
Çizelge 3.8 Bileşik 3'nün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorpsiyon ve ϵ_{\max} değerleri

$\lambda, \text{ nm } (\epsilon, \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
Benzen	332,50 (5350)A=0,535	382,50 (4900)A=0,490 282,00 (22250)A=2,225	333,00 (5920)A=0,592
DMSO	327,50 (4710)A=0,471 261,00 (13430)A=1,343	338,50 (3430)A=0,343 261,00 (9160)A=0,916	333,50 (5310)A=0,531 259,50 (12920)A=1,292
EtOH	330,00 (3730)A=0,373 255,50 (12450)A=1,245 224,00 (29490)A=2,949	338,00 (870)A=0,087 281,50 (2130)A=0,213 258,00 (6040)A=0,604	331,00 (3670)A=0,367 256,00 (12340)A=1,234 225,00 (25830)A=2,583
CHCl ₃	333,00 (4110)A=0,411 256,00 (13620)A=1,362 241,00 (14050)A=1,405	335,50 (3540)A=0,354 260,50 (14380)A=1,438 242,00 (14330)A=1,433	331,50 (4910)A=0,491 257,50 (14450)A=1,445 241,50 (11860)A=1,186
THF	330,00 (5580)A=0,558 255,50 (17310)A=1,731 236,50 (20640)A=2,064	337,50 (4040)A=0,404 256,50 (16270)A=1,627	330,50 (5700)A=0,570 255,50 (17820)A=1,782 238,00 (19820)A=1,982

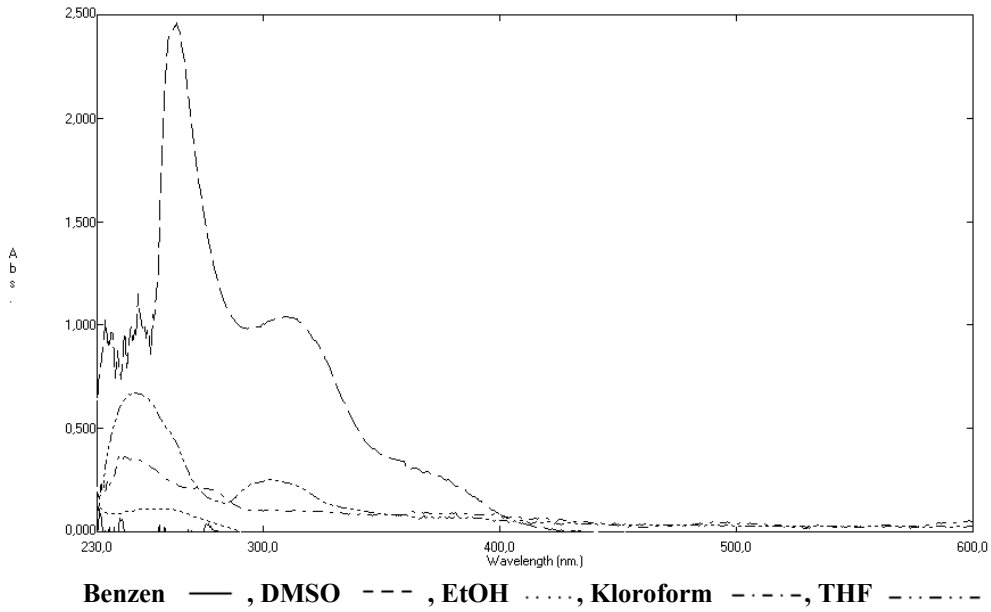
3.7.4. Bileşik 4'ün tautomerik çalışması



Şekil 3.6 Bileşik 4 (nötür) üzerinde farklı çözücülerin etkisi (Konsantrasyon= 1×10^{-4} mol.dm⁻³)



Şekil 3.6.a Bileşik 4 (asit) üzerinde farklı çözücülerin etkisi (Konsantrasyon= 1×10^{-4} mol.dm⁻³)

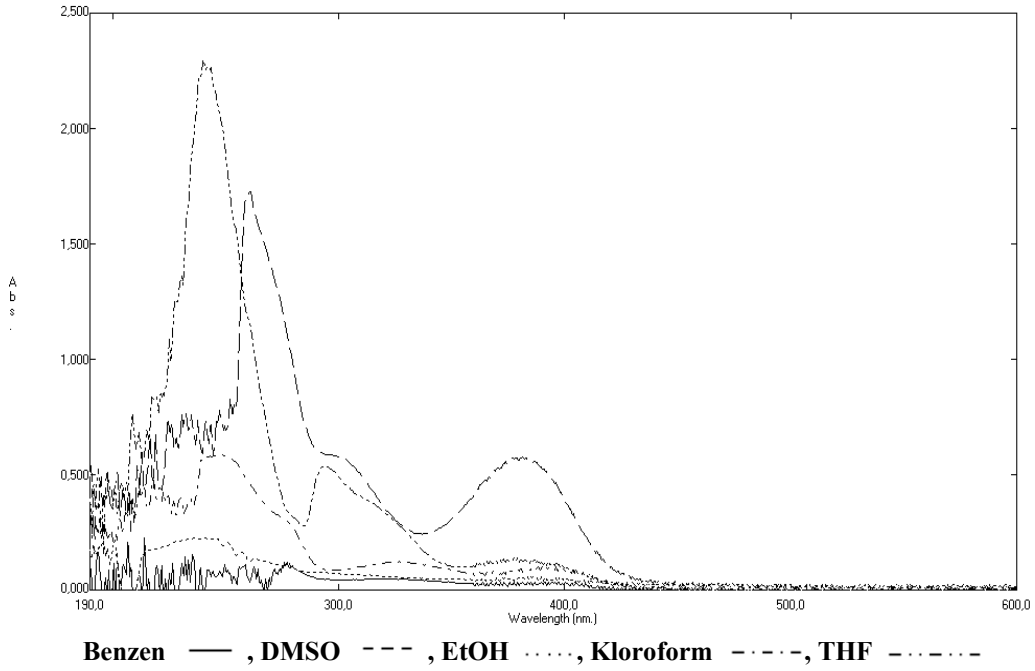


Şekil 3.6.b Bileşik 4 (baz) üzerinde farklı çözücülerin etkisi (Konsantrasyon= 1×10^{-4} mol.dm⁻³)

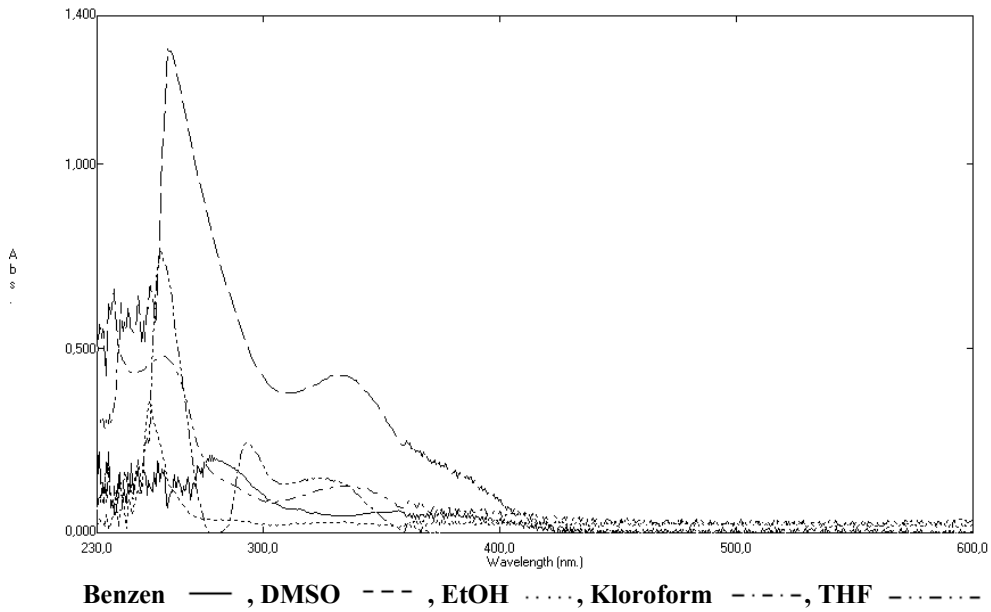
Çizelge 3.9 Bileşik 4'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorpsiyon ve ϵ_{\max} değerleri

$\lambda, \text{ nm } (\epsilon, \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
Benzen	277,50 (920)A=0,092	353,50 (1440)A=0,144 283,00 (2280)A=0,228	276,00 (410)A=0,041
DMSO	371,50 (7340)A=0,734 264,50(21340) A=2,134	355,00 (7230)A=0,723 276,50 (26220)A=2,622	310,50 (10410)A=1,041 263,50(24600) A=2,460
EtOH	268,00 (1560)A=0,156 240,50 (2830)A=0,283	282,00 (1040)A=0,104 251,00 (4840)A=0,484	255,00 (1130)A=0,113
CHCl ₃	243,50 (6740)A=0,674	325,50 (1490)A=0,149 250,00 (4230)A=0,423	367,00 (980)A=0,098 242,00 (3630)A=0,363
THF	304,00 (2300)A=0,230 246,50 (7330)A=0,733	312,50 (1400)A=0,140 254,50 (6430)A=0,643	303,00 (2540)A=0,254 245,00 (6760)A=0,676

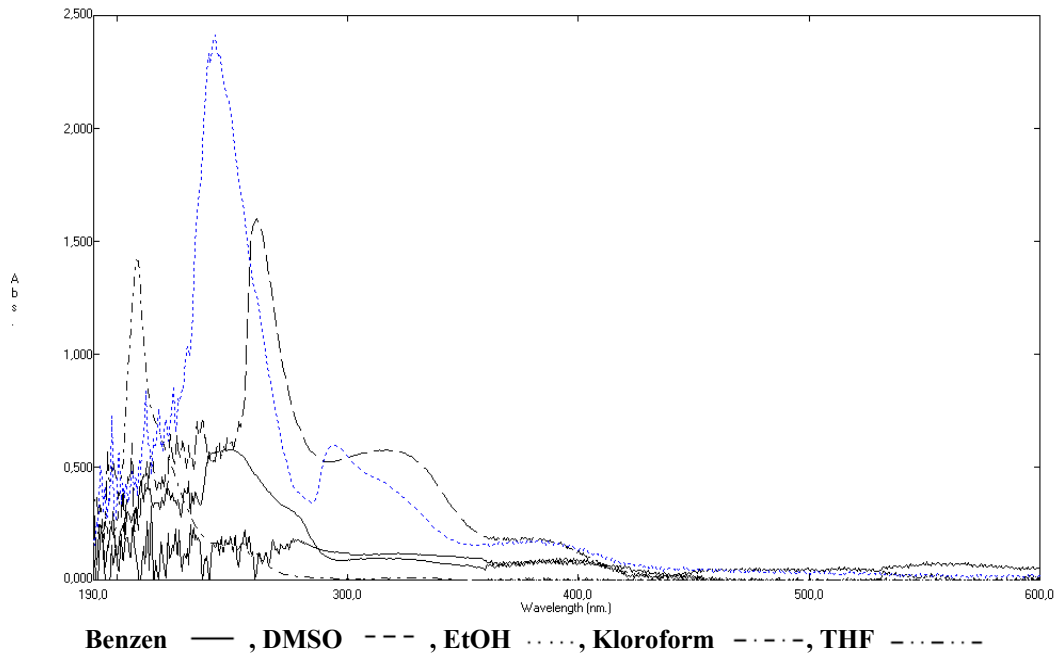
3.7.5. Bileşik 5'in tautomerik çalışması



Şekil 3.7 Bileşik 5 (nötr) üzerinde farklı çözücülerin etkisi (Konsantrasyon= 1×10^{-4} mol.dm⁻³)



Şekil 3.7.a Bileşik 5 (asit) üzerinde farklı çözücülerin etkisi (Konsantrasyon= 1×10^{-4} mol.dm⁻³)

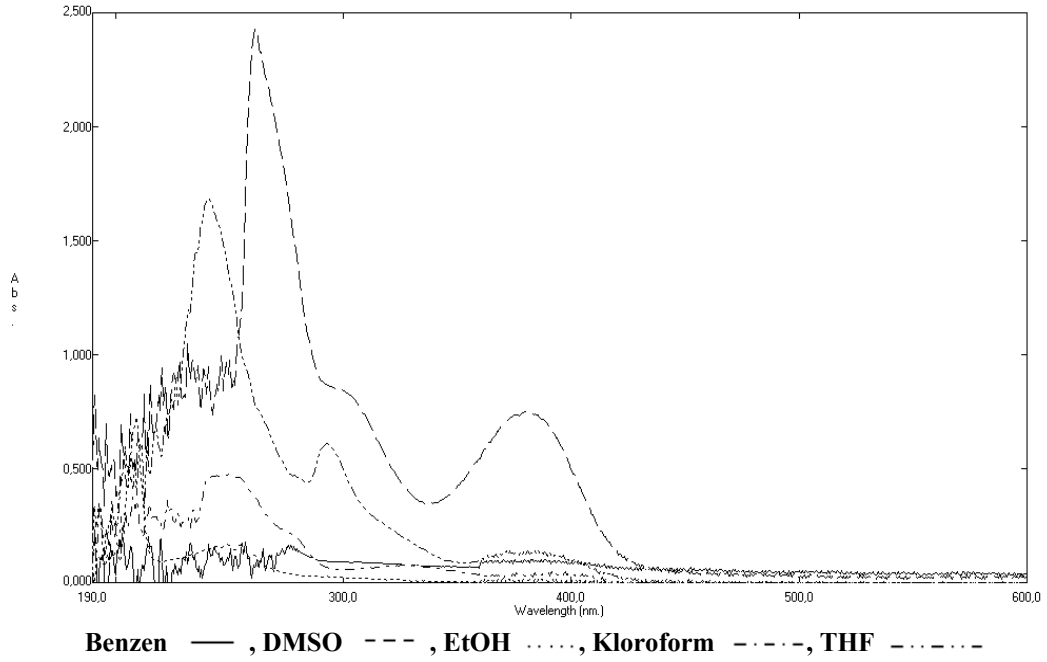


Şekil 3.7.b Bileşik 5(baz) üzerinde farklı çözücülerin etkisi (Konsantrasyon= 1×10^{-4} mol.dm⁻³)

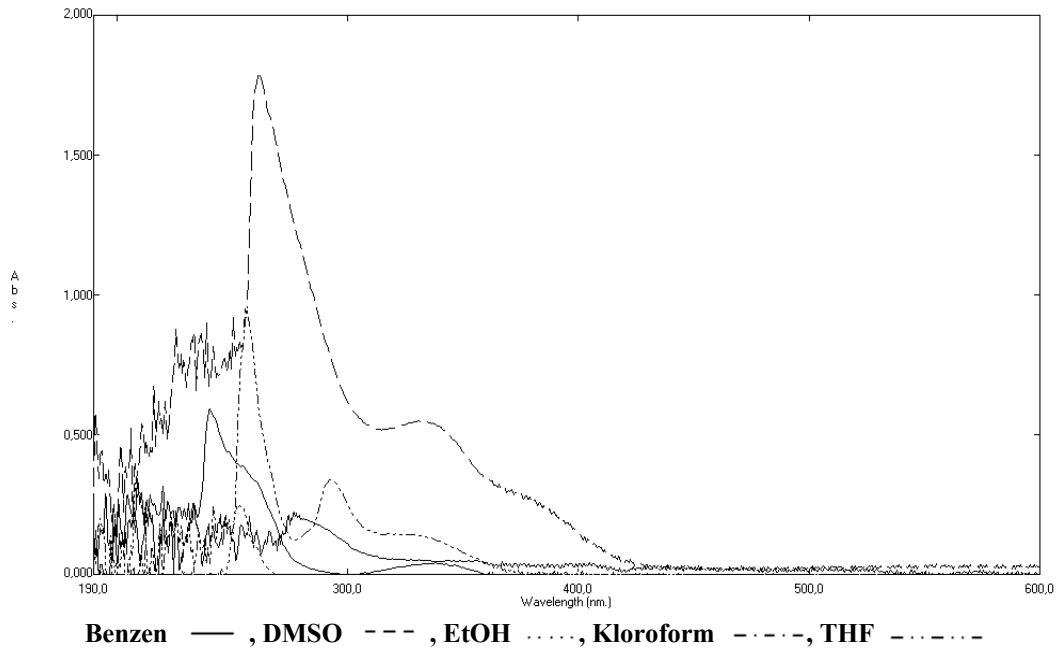
Çizelge 3.10 Bileşik 5'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{\max} , absorbands ve ϵ_{\max} değerleri

λ , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
Benzen	235,50 (1540)A=0,154 193,50 (1810)A=0,181	278,50 (2090)A=0,209 231,00 (2200)A=0,220	255,50 (2200)A=0,220 215,00 (3290)A=0,329
DMSO	381,50 (5760)A=0,576 261,00 (17280)A=1,728 230,50 (7710)A=0,771 212,50 (5990)A=0,599	331,50 (4270)A=0,427 260,00 (13110)A=1,311 237,00 (6600)A=0,660	317,50 (5760)A=0,576 260,50 (16020)A=1,602 237,00 (7070)A=0,707 196,00 (5750)A=0,575
EtOH	256,50 (1670)A=0,167 246,00 (2230)A=0,223	252,00 (3580)A=0,358 209,00 (5240)A=0,524	208,50 (14200)A=1,420
CHCl ₃	248,50 (5850)A=0,585	258,50 (4780)A=0,478 239,00 (5080)A=0,508	247,00 (5790)A=0,579
THF	294,00 (5370)A=0,537 240,50 (22980)A=2,298 209,00 (7650)A=0,765	257,00 (7640)A=0,764	294,50 (5980)A=0,598 242,50 (24150)A=2,415 212,50 (8380)A=0,838

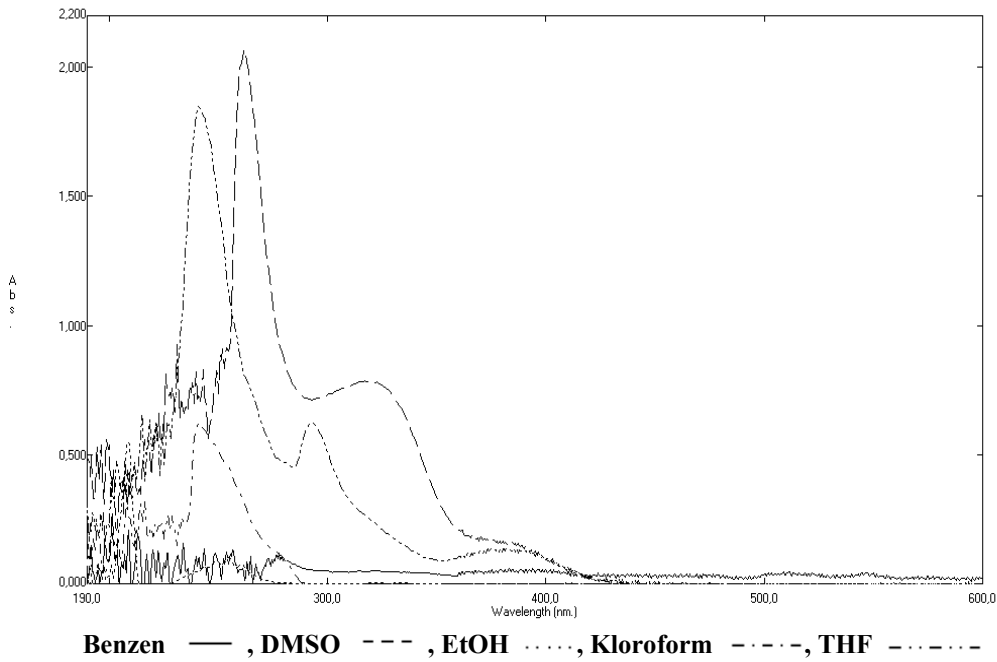
3.7.6. Bileşik 6'nın tautomerik çalışması



Şekil 3.8 Bileşik 6 (nötür) üzerinde farklı çözücülerin etkisi (Konsantrasyon= 1×10^{-4} mol.dm⁻³)



Şekil 3.8.a Bileşik 6 (asit) üzerinde farklı çözücülerin etkisi (Konsantrasyon= 1×10^{-4} mol.dm⁻³)



Şekil 3.8.b Bileşik 6 (baz) üzerinde farklı çözücülerin etkisi (Konsantrasyon= 1×10^{-4} mol.dm⁻³)

Çizelge 3.11 Bileşik 6'nın değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamdaki λ_{max} , absorbans ve ϵ_{max} değerleri

$\lambda, \text{nm} (\epsilon, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Çözücü	Bazik Çözücü
Benzen	214,50 (2040)A=0,204 203,00 (2190)A=0,219	257,50 (2100)A=0,210	278,00 (1130)A=0,113 256,50 (1310)A=0,131 213,00 (1900)A=0,190
DMSO	379,50 (7510)A=0,751 261,00 (24260)A=2,426	330,50 (5490)A=0,549 262,00 (17850)A=1,785	320,00 (7870)A=0,787 262,00 (20690)A=2,069 231,00 (9270)A=0,927
EtOH	209,50 (7280)A=0,728	253,50 (2460)A=0,246	209,00 (5520)A=0,552
CHCl ₃	249,50 (4740)A=0,474 207,50 (3750)A=0,375	240,40 (5930)A=0,593	241,50 (6270)A=0,627
THF	293,00 (6090)A=0,609 240,50 (16830)A=1,683 218,00 (6740)A=0,674	256,50 (9480)A=0,948	293,00 (6240)A=0,624 241,00 (18490)A=1,849

Sentezlenen Schiff bazları ve metal komplekslerinin farklı çözücülerde nötr, asidik ve bazik ortamlarda UV-vis. eğrileri alındı. Elde edilen eğrilerde 400 nm'nin üzerinde absorbans görülmemesi tüm bileşiklerin fenol-imin yapısında bulunarak tautomerizm özelliği göstermediğini kanıtlamaktadır.

3.8. Manyetik Duyarlılık

Hund kuralına göre, eş enerjili orbitallerde eşleşmemiş elektron sayısı en büyük olmalıdır. Bütün elektronları eşleşmiş olan diyamanyetik bileşikler, alanda hafifce itilirler. Eşleşmemiş elektronları olan bileşikler paramanyetik tir ve bir alan içine çekilirler. Bu manyetizma ölçüsüne manyetik duyarlılık (magnetic susceptibility) adı verilir [Drago 1977].

Manyetizma, maddenin atom ve kristal yapılarına bağlıdır. Manyetik özelliklerin büyüklükleri ve sıcaklığa bağımlılıkları farklıdır. Manyetizmanın bazı türleri şunlardır:

Diyamanyetizma, Paramanyetizma, Ferromanyetizma, Ferrimanyetizma, Antiferromanyetizma, Zorlanmış ferromanyetizma (Şekil 3.9)

Diyamanyetik maddeler, manyetik momente sahip değildirler, dış manyetik alan tarafından zayıfça itilirler; tüm elektronları eşleşmiştir; örnek olarak H_2O , $Cu_{(k)}$, N_2 , $BaSO_4$ verilebilir.

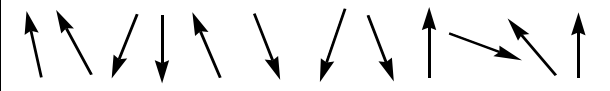

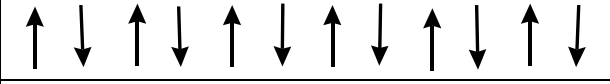
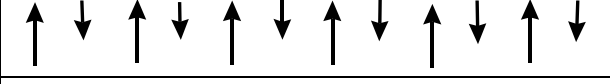
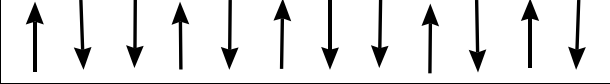
Paramanyetik maddeler, manyetik alan tarafından zayıfça çekilirler, eşleşmemiş elektronlara sahiptirler. Elektronların spin ve orbital hareketleri manyetizmayı doğurur. Dış manyetik alan kalktığında manyetizmaları yok olur. Eşleşmemiş elektron sayısı arttıkça paramanyetik özellik artar. Örnek olarak O_2 , Fe, Gd, Mg verilebilir.

Ferromanyetik maddeler, belirli bir sıcaklığın (curie sıcaklığı) altında kalıcı manyetik özelliğe sahiptirler; paramanyetizmanın 1000 katı daha büyüktürler; atomların manyetik momentleri aynı doğrultuda yönlenmiştir, dış manyetik alan kalktığında manyetik özelliklerini korurlar. Örnek olarak Fe, Ni, Co verilebilir.

Ferrimanyetik maddeler, kristal içindeki iyonların manyetik momentleri antiparalel yönelmiştir, birbirlerini tamamen yok etmemiştir, net manyetik moment hala mevcuttur. Örnek olarak “magnetit” verilebilir.

Antiferromanyetik maddeler, yönelmeleri sonucu atom veya iyonların manyetik momentleri birbirlerini yok eder, net manyetik moment sıfırdır.

Zorlanmış ferromanyetik maddeler, spinleri bir kuvvet uygulanarak paralel hale getirilmiş antiferromanyetik maddelerdir.

	Paramanyetizma
	Ferromanyetizma
	Antiferromanyetizma
	Ferrimanyetizma
	Zorlanmış Ferromanyetizma

Şekil 3.9 Manyetik duyarlılık türlerinde spinlerin yönlenmesi

Manyetik duyarlılık tayininde kullanılan yöntemler, Gouy terazisi, Faraday yöntemi ve NMR dır. Son iki yöntem mikro ölçek çalışmalar için uygundur [Figgis ve Lewis 1965].

Manyetik duyarlılığın ölçülmesinde kullanılan Gouy yönteminde sadece bir analitik terazi ve küçük bir mıknatıs kullanılır. Bu yöntemde katı madde küçük bir cam numune tüpüne yerleştirilir. U şeklindeki küçük bir mıknatıs alanda, dört kez tartılır, (1) tek başına, (2) kutuplar arasında asılı duran numuneyle, (3) manyetik duyarlılığı bilinen bir karşılaştırma bileşiği ile, (4) boş tüp ile. Diyamanyetik bir örnekle, tüp ve mıknatıs birbirlerini iter ve mıknatıs biraz ağırlaşır. Paramanyetik bir örnekle ise, tüp ve mıknatıs birbirlerini çeker ve mıknatıs biraz hafifleşir. Duyarlılığı bilinen karşılaştırma bileşiğinin ölçülmesi, örneğin kütle duyarlılığının hesaplanabilmesini (gram başına duyarlılık) ve buradan molar duyarlılığa geçilmesini sağlar. Safsızlıklardan gelebilecek hataları düzeltmek için farklı alan şiddetlerinde ve sıcaklık kontrollü ölçümlerin yapılması ile daha hassas veriler elde edilir [Eaton ve ark. 1979].

3.8.1. Manyetik duyarlılık hesaplaması

Manyetik ölçümler, *MX I Model Sherwood Scientific Manyetik Duyarlılık Terazisiyle*, Gouy Metodu'nun daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans Metodu'na

göre yapıldı. Ölçümler ince toz haline getirilmiş numuneler homojen bir şekilde 1,5-2 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak alındı. Aşağıda verilen eşitlikler aracılığı ile χ_g , χ_M ve μ değerleri hesaplandı.

$$\chi_g = \frac{C_{\text{ter}} \times l \times (R - R_0)}{10^9 \times m}$$

χ_g : gram duyarlık (cm^3/g)

l : numunenin uzunluğu (cm)

m : numunenin ağırlığı (g)

R_0 : boş tüp için okunan değer

R : numune doldurulduktan sonra okunan değer

C_{ter} : terazinin kalibrasyon sabiti ($C = 0,924$)

$$\chi_M = \chi_g \times MA$$

MA : numunenin mol tartısı

χ_M : molar duyarlık (cm^3/mol)

$$\mu = 2,828 \sqrt{\chi_M \times T}$$

μ : manyetik moment (Bohr Manyetonu, BM)

T : mutlak sıcaklık (K)

Aşağıda verilen formül aracılığı ile de tek elektron sayısına geçildi.

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$$

μ_s : spin manyetik moment (BM)

n : tek elektron sayısı

Çizelge 3.12'de sentezlenen bakır komplekslerinin teorik ve deneysel olarak hesaplanan manyetik momentleri tablo halinde verilmiştir. Yapılan hesaplamalarda teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel olarak yapılan ölçüm sonuçlarıyla uyum içinde olduğu görülmüştür. Bu sebeple sentezlenen bakır komplekslerinin hepsinin eşleşmemiş elektron sayısının bir olduğu ve paramanyetik özellik gösterdikleri sonucuna varılmıştır.

Çizelge 3.12 (4-6) nolu komplekslerinin manyetik momentleri

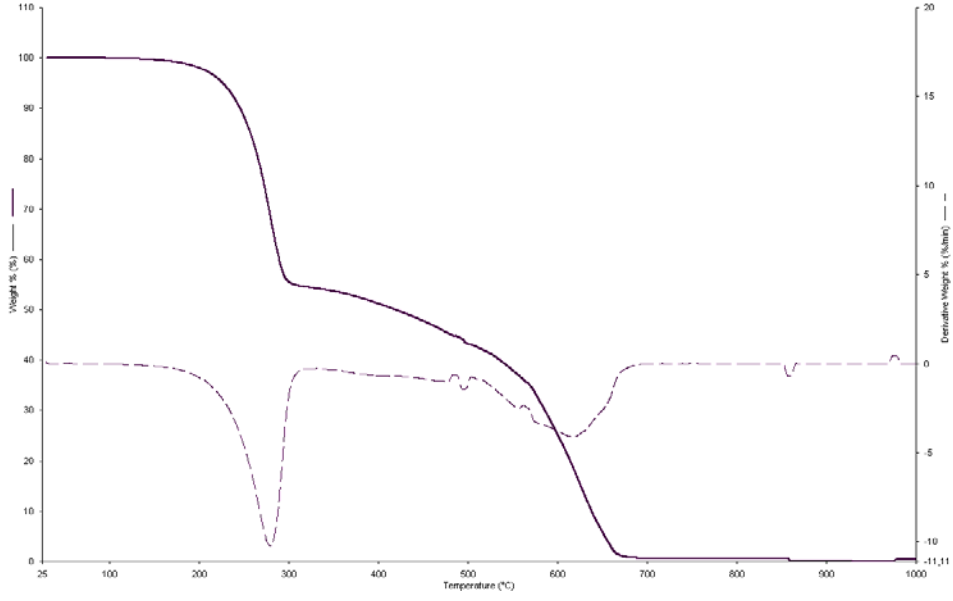
Kompleksler	d ^x	n	Teorik μ _S , (BM)	DeneySEL μ _S , (BM)
[[CuL ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O)	d ⁹	1	1,73	1,57
[[CuL ¹ ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O)	d ⁹	1	1,73	1,59
[[CuL ² ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O)	d ⁹	1	1,73	1,58

3.9. Termik Analiz

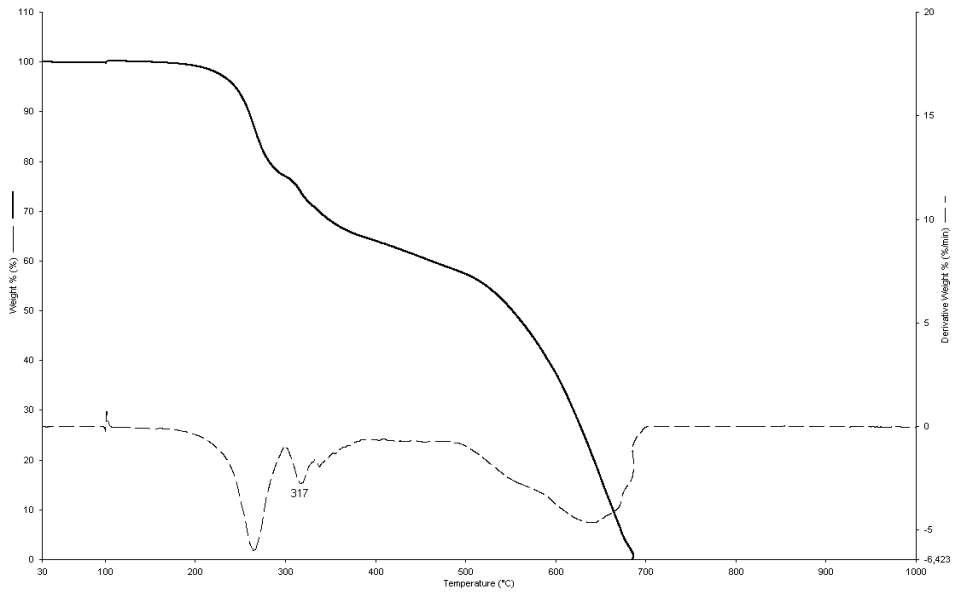
Sentezlenen Schiff bazlarının ve komplekslerinin termik analiz eğrileri (TG ve DTG), statik havada, ısıtma hızı 10 Kmin⁻¹ ve 20–1000 °C sıcaklık aralığında, platin krozeler kullanılarak alındı. Elde edilen eğriler (Şekil 3.9-3.14), zamanla sıcaklıkta meydana gelen artışın kütle miktarında nasıl bir değişikliğe sebep olduğunu göstermektedir.

(3-aminometilpiridin)-salisiliden Schiff bazının termik analiz eğrileri incelendiğinde iki basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta liganın salisilaldehit kökenli kısmı, ikinci basamakta ise azometin grubunda içinde bulundurarak piridin kısmının uzaklaştığı düşünülmektedir. Termik analiz eğrisinde ilk basamakta % 45,29'luk, ikinci basamakta % 54,71'lik azalma gözlenmektedir. Elde edilen bu değerlerin teorik olarak hesaplanan % 43,81, % 56,19'luk değerlerle uyum içinde olması bozunma basamaklarının belirtilen şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 3.10).

(3-aminometilpiridin)-5-klorosalisiliden Schiff bazının termik analiz eğrileri incelendiğinde iki basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta liganın piridin kökenli kısmı, ikinci basamakta ise azometin grubunda içinde bulundurarak salisilaldehit kısmının uzaklaştığı düşünülmektedir. Termik analiz eğrisinde ilk basamakta % 37'lik, ikinci basamakta % 63'lik azalma gözlenmektedir. Elde edilen bu değerlerin teorik olarak hesaplanan % 37,29, % 62,71'lik değerlerle uyum içinde olması bozunma basamaklarının belirtilen şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 3.11).



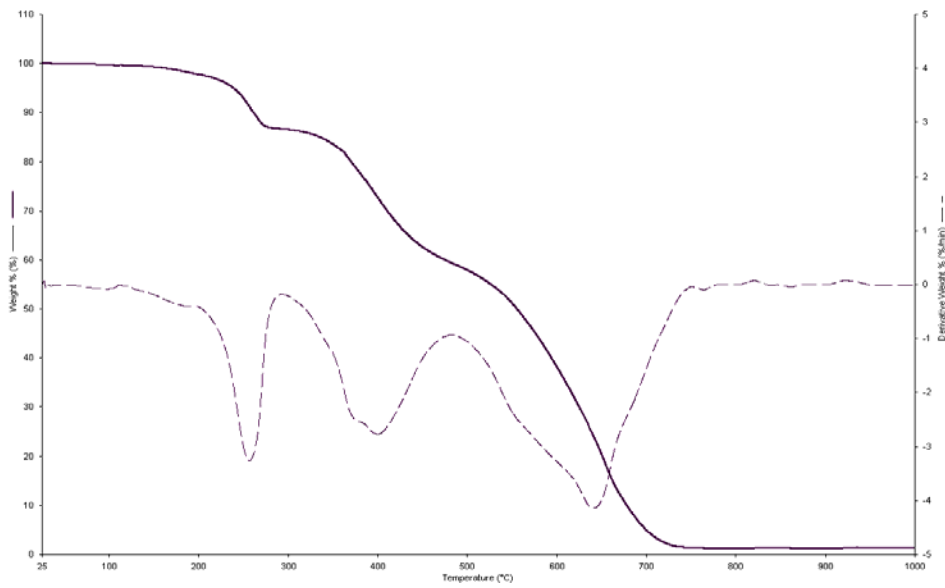
Şekil 3.10 (3-aminometilpiridin)-salisiliden Schiff bazının termik analiz eğrileri



Şekil 3.11 (3-aminometilpiridin)-5-kloro salisiliden Schiff bazının termik analiz eğrileri

(3-aminometilpiridin)-5-bromosalisiliden Schiff bazının termik analiz eğrileri incelendiğinde iki basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta

ligantın yapısında yer alan azometin kısmında bulunduran piridin kökenli kısmı iki adımda bozunarak ikinci basamakta ise salisilaldehit kısmının tek adımda ortamdaki uzaklaştığı düşünülmektedir. Termik analiz eğrisinde ilk basamakta % 38,85, ikinci basamakta da % 59,76 lık azalma gözlenmektedir. Elde edilen bu değerlerin teorik olarak hesaplanan % 40,88 ve % 59,11'lik değerlerle uyum içinde olması bozunma basamaklarının belirtilen şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 3.12).



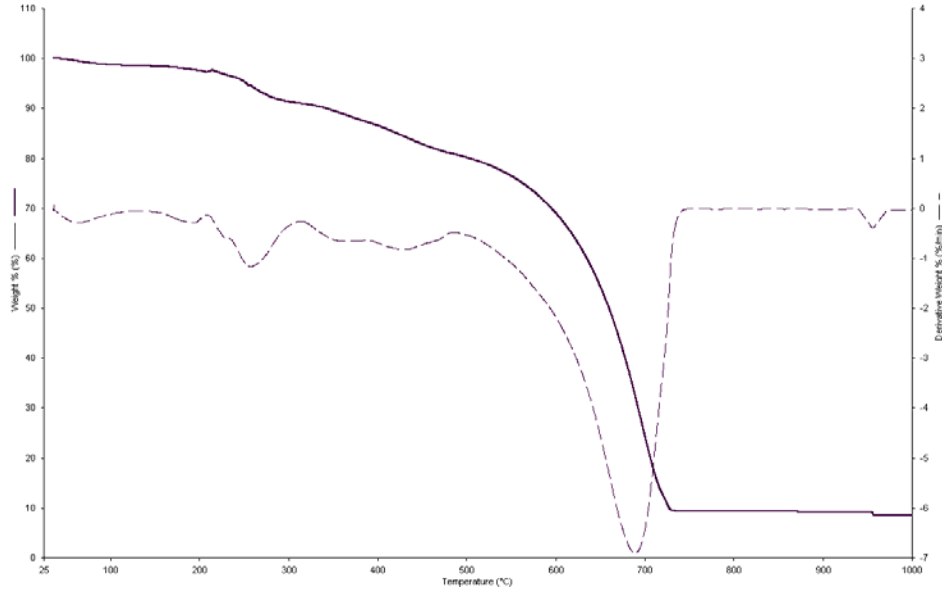
Şekil 3.12 (3-aminometilpiridin)-5-bromosalisiliden Schiff bazının termik analiz eğrileri

3.9.1. Komplekslerin Termik Analiz Eğrileri

Komplekslerin termik analiz eğrileri incelendiğinde, yapıda bulunan su moleküllerinin varlığı gözlenmektedir. Bakırdan elde edilen bütün komplekslerin yapısında 3 mol su bulunmakta ve son ürün olarak CuO kaldığı görülmektedir.

[Diakuabis(3-aminometilpiridin-salisiliden)bakır(II)]klorür-hidrat ($[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) kompleksinin termik analiz eğrileri incelendiğinde başlangıçta kütlede meydana gelen % 8,20' lik azalma miktarı teorik olarak hesaplanan % 8,81' lik yapıda bulunan su miktarı ile uyum içindedir. TG

eğrisinde kütlede ki azalma miktarı yüzde yüz olmamıştır. Buda bize göstermektedir ki hesaplamanın yapıldığı sıcaklık aralığında komplekslerin yapısında yer alan bakır, bakır oksit şeklinde son ürün olarak kalmaktadır (Şekil 3.13)

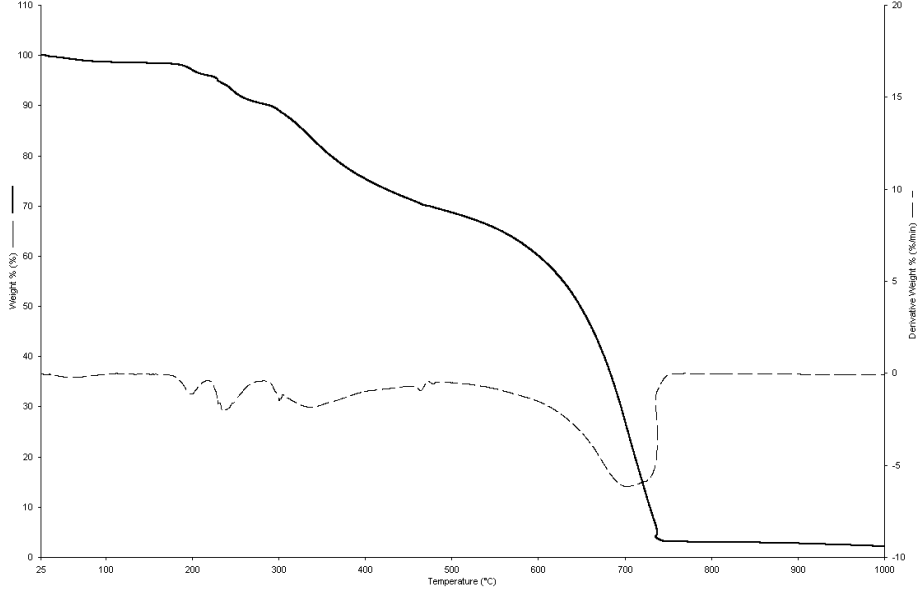


Şekil 3.13 $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrileri

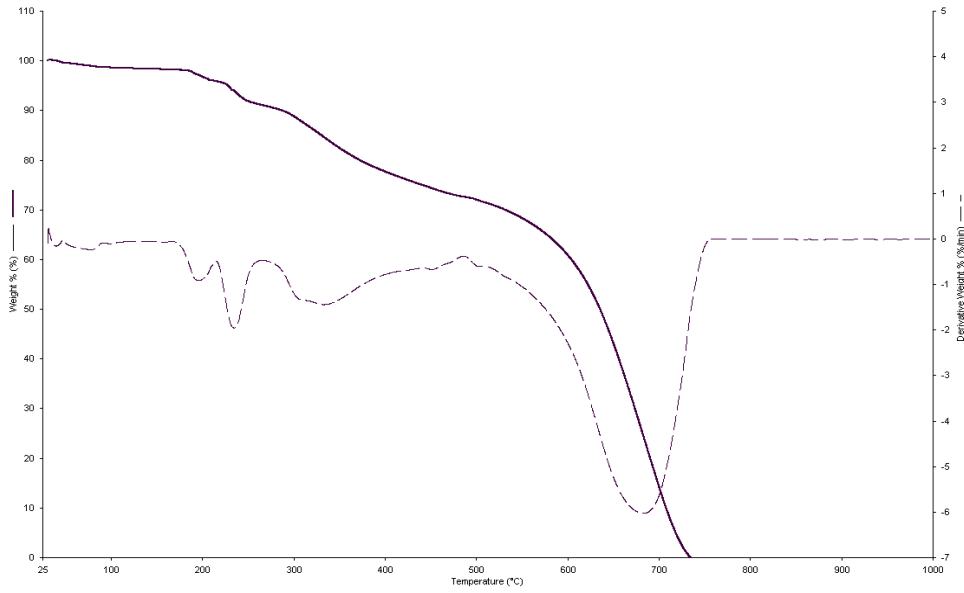
[Diakuabis(3-aminometilpiridin-5-klorosalisiliden)bakır(II)]klorür-hidrat ($[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) kompleksinin termik analiz eğrileri incelendiğinde başlangıçta kütlede meydana gelen % 9,67' lik azalma miktarı teorik olarak hesaplanan % 7,92' lik yapıda bulunan su miktarı ile uyum içindedir. TG eğrisinde kütlede ki azalma miktarı yüzde yüz olmamıştır. Buda bize göstermektedir ki hesaplamanın yapıldığı sıcaklık aralığında komplekslerin yapısında yer alan bakır, bakır oksit şeklinde son ürün olarak kalmaktadır (Şekil 3.14).

[Diakuabis(3-aminometilpiridin-5-bromosalisiliden)bakır(II)]klorür-hidrat ($[\text{CuL}^2_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) kompleksinin termik analiz eğrileri incelendiğinde başlangıçta kütlede meydana gelen % 7,91' lik azalma miktarı teorik olarak hesaplanan % 7,01' lik yapıda bulunan su miktarı ile uyum içindedir. TG eğrisinde kütlede ki azalma miktarı yüzde yüz olmamıştır. Buda bize

göstermektedir ki hesaplamaların yapıldığı sıcaklık aralığında komplekslerin yapısında yer alan bakır, bakır oksit şeklinde son ürün olarak kalmaktadır (Şekil 3.15).



Şekil 3.14 $[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrileri



Şekil 3.15 $[\text{CuL}^2_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrileri

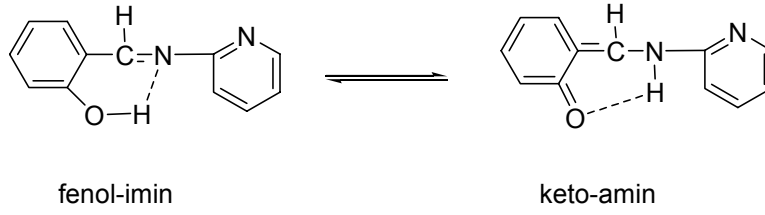
4. SONUÇLAR

Sentezlenen Schiff bazlarının yapıları, elementel analiz, FT-IR, ¹H- ve ¹³C-NMR'ı spektroskopileri, TG analizi ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin yapılarını aydınlatmak içinde, elementel analiz, TG analizi, manyetik duyarlılık ve FT-IR spektroskopik yöntemleri kullanılmıştır. Uygun çözücü bulunamadığı için komplekslerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR'ı alınamamıştır.

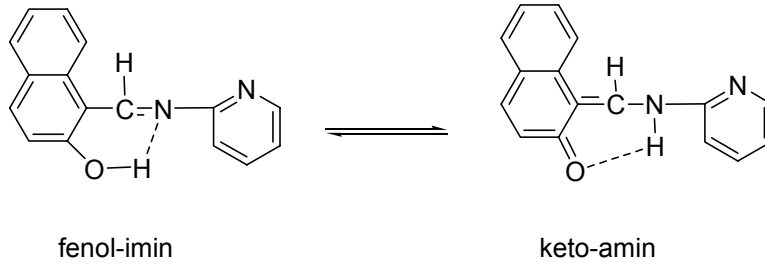
Elde edilen analiz sonuçları sentezlenen Schiff bazlarının ve bakır komplekslerinin ileri sürülen yapılarda bulunduğunu desteklemektedir. Komplekslerin yapısını aydınlatırken kullanılan manyetik duyarlılık yöntemi sentezlenen kompleks bileşiklerinin paramanyetik yapıya sahip olduğunu, TG analizi eğrilerinde yapıda yer alan suyun varlığını doğrulamaktadır.

Bu tez çalışmasında sentezlenen üç adet Schiff bazı ve elde edilen üç adet metal kompleksinin farklı çözücülerde tautomerizm özellikleri incelendi. Nötr, asidik ve bazik ortamda elde edilen UV-Vis. Spektrumları incelendiğinde 400 nm'nin üzerinde absorpsiyon vermedikleri görüldü.

Literatürlere bakıldığında salisilaldehitten elde edilen Schiff bazlarının 400 nm üzerinde absorpsiyon vermedikleri ve bu moleküllerin fenol-imin formunda buldukları belirtilmiştir. Nazır ve arkadaşları 2000 yılında, N-(2-piridil)-salisiliden (Şekil 4.1) ve N-(2-piridil)-2-okso-1-naftalidenmetilamin (Şekil 4.2) bileşikleriyle yaptıkları çalışmalar sonucunda N-(2-piridil)-salisiliden bileşiğinin 400 nm üzerinde absorpsiyon vermediği yalnızca fenol-imin formunda bulunduğu; N-(2-piridil)-2-oxo-1-naftalidenmetilamin bileşiğinin ise 400 nm üzerinde absorpsiyon verdiği için fenol-imin ve keto-amin formlarının her ikisininide içerdiğini belirtmişlerdir (Nazır ve ark. 2000).



Şekil 4.1 N-(2-piridil)-salisiliden bileşiğinin tautomer dengesi



Şekil 4.2 N-(2-piridil)-2-oxo-1-naftalidenmetilamin bileşiğinin tautomer dengesi

Şekil (4.1) ve (4.2) de görüldüğü gibi yapısında salisilaldehit bulunduran bileşikler gerçekleştirdikleri kuvvetli hidrojen bağları sebebiyle kararlı durumda bulunmaktadır. Bu sebeple sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri tautomerizm içermemektedir.

KAYNAKLAR

- Alemi, A.A. ve Shaabani, B. (2000), *Acta. Chim. Slov.*, **47**, 363-369.
- Anderson, B.M. ve Jencks, W.P. (1960), *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1773.
- Anderson, O.P., Cour, A. L., Findeisen, M., Hennig, L., Simonsen, O., Taylor, L. ve Toftlund, H. (1997), *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans. III.
- Archer, R.A. (1993), *Coord. Chem. Rev.*, **128**, 49.
- Atakol, O. (1986), Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 9-12, Ankara.
- Baumgrass, R., Weiwad, M. ve Edmann, F. (2001), *J. Biol. Chem.*, **276**, 47914.
- Bera, C.R., Chattopadhyay, S. ve Sengupta, G.P. (1979), *J. Indian Chem. Soc.*, **LVI**, 416-418.
- Beyer, H. (1980), *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, 16-17, Stuttgart.
- Blower, P.J. (1998), *Transition Met. Chem.* **23**, 109–116.
- Brown, G.H. (1971), "Photochromism," *John Wiley & Sons Inc.*
- Brown, H.C., Daniel, O.H.Mc. ve Haflinger, O. (1985), *Determination of organic structure by physical methods*, Academic Press, New York.
- Brown, W.H. (1995), *Organic Chemistry. Saunders College Publishing*, 674-675.
- Bruyneel, W., Charette, J.J. ve Hoffman, E.D. (1966), *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3808.
- Calligaris, M., Nardin, G., Randaccio, L. (1972), *Coord. Chem. Rev.* **7**, 385.
- Cameron, P.A., Gibson, V.C., Redshaw, C., Segal, J.A., Bruce, M.D., White, A.J.P. ve Williams, D.J. (1999), *Chem. Comm.*, 1883.
- Cameron, P.A., Gibson, V.C., Irvine, D.J. (2000), *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2141.
- Canpolat, E. ve Kaya, M. (2005), *Turk. J. Chem.*, **29**, 409-415.
- Chandra, S., Kumar, A. (2007), *Spectrochimica Acta Part A* **67**, 697-701.
- Chantarasiri, N., Ruangprongvisuti, V., Muangsinsin, N., Desten, H., Mananunsap, T., Batiya, C., Chaichit, N. (2004), *J. Mol. Struct.* **701**, 93.
- Chilton, X. ve Stenlake, J.B. (1962), *J. Pharm. Pharmacol.*, **14**, 367.

- Çelebier, M. (2004), “*Schiff Bazılarının Organokalay(IV) Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Olarak İncelenmeleri*” Ankara Ün., Yüksek Lisans Tezi, FY 85.
- Demirelli, H. (2001), “*Glisin ve Salisilaldehitten Oluşan Schiff Bazının Oluşum ve Protonasyon Dengelerinin Spektrofotometrik ve Potansiyometrik Metotla İncelenmesi*”, G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi Cilt 21, Sayı 2 , 103-111.
- Drago, R.S. (1977), *Physical Methods in Chemistry*, W. B. Saunders, Philadelphia, pp. 411-31.
- Durr, H. ve Bouas-Laurent, H. (1990), “Photochromism: Molecules and Systems,” ed., Elsevier, Amsterdam.
- Eaton, S. S., Eaton, G. R. (1979), *J. Chem. Educ.*, **56**, 170.
- Eleman, Y., Kabak, Y., Elmalı, A. (2002), *Naturforsch, Z.*, B **57**, 651.
- Elguero, J., Merzin, C., Katritzky, A.R. ve Linda, P. (1976), *The Tautomerism of Heterocycles*, Supp. 1. Adv. Heterocyclic Chem., Academic Press, London.
- Elmalı, A., Kabak, M., Kavlakoglu, E., Elerman, Y. (2000), “*Tautomeric Properties, Conformations and Structure of N-(2-hydroxy-5-clorophenyl) salicylaldimine.*” *J. Mol. Structure* **510**, 207.
- Feringa, B.J., Jager, W.F. ve deLange, B. (1993), *Tetrahedron*, **49**, 8267-8310.
- Fessenden Ralph J., Fessenden Joan S. (1990), *Organic Chemistry*, 610.
- Figgis, B and Lewis, J. (1965), *Techniques of Inorganic Chemistry*, Jonassen, H. and Weissberger, A., eds., Vol. IV, Interscience, New York, p. 137.
- Flack, M.R., Pyle, R.G., Mullen, N.M., Lorenzo, B., Wu, Y.W., R.A., Nusule, B.C. ve Reidenberg, M.M. (1993), *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, **76**, 1019.
- Freedman, H.H. (1961), *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2900-2905.
- Frey, P. A., Kokesh, F. O., Westheimer, F. H. (1971), *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 7266 ve 7270.
- Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L. ve Minkin, V.I. (1993), *Coord. Chem. Rew.*, **126**, 1-69.
- Gavranic, M., Kaitner, B. ve Mestrovic, E. (1996), *J. Chem. Crystallogr.*, **26**, 23.
- Gup, R., Kırkan, B. (2006), *Spectrochimica Acta Part A* **64**, 809-815.
- Gündüz, T. (1998), *Koordinasyon Kimyası*, Gazi Kitapevi, Ankara.
- Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E. ve Gürkan, P. (1987), *Analyst*, **112**, 1057.

- Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Atakol, O., Köseoğlu, F. (1991), *Analytica Chimica Acta*, **249**,427-431.
- Gündüz, T., Kılıç, E. Köseoğlu, F. ve Canel, E. (1993), *Anal. Chim. Acta*, **282**, 489.
- Havyalı, Z. (2005), "Bazı Yeni İmin Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Yöntemlerle Yapılarının Aydınlatılması" B.A.Ü. Fen Bil. Dergisi 7.2.
- Hayvalı, Z., Havyalı, M., Kılıç, Z., Hökelek, T. ve Weber, E. (2003), *J. Inclusion Phenom. Macroyclic Chem.*, **45**, 285-294.
- Hendawy, A.M.El., Alkubaisi, A.H. (1993), *Polyhedron*, **12**, 2343.
- Hormnirun, P., E.L., Marshall, V.C., Gibson, A.J.P., White ve Williams, D.J. (2004), *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2688.
- Hoshino, N., Inabe, T., Mitani, T. ve Maruyama, Y. (1988), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 4207-4214
- Hökelek, T., Akduran, N., Yıldız, M. ve Kılıç, Z. (2000), *Anal. Sci.*, **16**, 553-554.
- Hökelek, T., Bilge, S., Demiriz, Ş., Özgüç, B. ve Kılıç, Z. (2004), *Acta Cryst., C* **60**, 803.
- Huang, Z., Wan, D. ve Huang, J. (2001), "Hydrolysis of Schiff bases promoted by UV light," *Chem. Soc. Lett. Jpn.*, CL-010319.
- Isabel, M., Plaza Del Pino ve Jose M. Sanchez-Ruil (1993), *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.*, 573-579.
- Issa, R.M., Khedr, A.M. ve Rizk, H.F. (2005), "UV-vis, IR and ¹H-NMR spectroscopic studies of some Schiff bases derivatives of 4-aminoantipyrine," *Spectrochimica Acta Part A*, **62**, 621-629.
- Iwan, A., Kaczmarczyk, B., Janeczek, H., Sek, D. ve Ostrowski, S. (2007), "Similarities and differences between azomethines and ketimines: Synthesis, materials characterization and structure of novel imines compounds," *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **66**, 1030-1041.
- Jencks, W.P. (1959), *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 475.
- Kale, C. (2004), "ON Tipindeki Schiff Bazlarının Susuz Çözücülerde Bazı Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi" Yüksek lisans tezi, (FY2004-83) Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi.
- Kalyappan, T., ve Kannan, P. (2000), *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 343.

- Katritzky, A.R-. ve Amber, A.P. (1963), *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, (Katritzky, A.R., Ed.), Acedemic Press, New York.
- Katritzky, A.R., Karelson, M. Ve Harris, P.A (1989), *Heterocyclic and References cited therein*, **32**, 329.
- Kawato, T., Kanatomi, H., Aminoto, K., Koyama, H. ve Shigemitsu, H. (1999), *Chem. Lett.*, 47.
- Khalil, M. .M H., Aboaly, M. M., Ramadan, R. M. (2005), *Spectrochim.Acta A* **61**, 157.
- Koll, A. (2003), "Specific features of intramolecular proton transfer reaction in Schiff bases," *Int. J. Mol. Sci.*, **4**, 434-444.
- Köseoğlu, F., Gündüz, T., Kılıç, E. ve Atakol, O. (1991), *Anal. Chim. Acta*, **249**, 427-431.
- Köseoğlu, F., Gündüz, T., Kılıç, E. ve Atakol, O. (1991), *Anal. Chim. Acta*, **249**, 427-431.
- Krishnapriya, K. R., Kandaswamy, M. (2005), *Polyhedron* **24**, 113-120.
- Ledbetter, J.W. (1982), Resonance raman spectra of the tautomers of pyridoxal and salicylaldehyde Schiff bases, *J. Phys. Chem.* **86**, 2449-2451.
- Lucas, R.A., Dickel, D.F., Dziemian, M.J., Hensle, B.L. ve MacPhillamy, H.B. (1960), *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5688.
- Masoud, M.S. ve Eizawawy, F.M. (1984), *Indian J. of Chem.*, **23 A**, 149-151.
- Mc Murry, J. (1988), *Organic Chemistry*.
- Munoz-Hernandez, M.A., Mckee, M.L., Keizer, T.S., Yearwood, B.C., Atwood, D.A. (2002), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 410.
- Naeimi, H., Rabiei, K. Ve Salimi, F. (2007), "Rapid, efficient and facile synthesis and characterization of novel Schiff bases and their complexes with transition metal ions," *Dyes and Pigments*, **75**, 294-297.
- Nazır, H., Yıldız, M., Yılmaz, H., Tahir, M.N. ve Ülkü, D. (2000), *J. Mol. Struct.*, **524**, 241.
- Öğretir, C. (1979), "Değişik Pirolo [3,4-d] Piridazin Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin Bulunması ve Değerlendirilmesi", Doçentlik Tezi, E.D.M.M.A.
- Öğretir, C., Demirayak, S. (1985), "Bazı Benzimidazol Türevlerinin Sentezi ve Fizikokimyasal Özelliklerin İncelenmesi", TBAG-578 Nolu Proje.

- Patai, S. (1970), *Chemistry' of the carbon-nitrogen double bond*, Wiley, New York.
- Pfeiffer, et. al., (1932), "Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe," *Ann. Chem.*, **492**, 81-127.
- Pieroni, O., Fissi, A. ve Popova, G. (1998), "Photochromic polypeptides," *Prog. Polymer. Sci.*, **23**, 81-123.
- Quintana, P.J.E., Peyster, de A., Klatzke, S., ve Park, H. J. (2000) *Toxicol. Lett.* 117.
- Razakantoanina, V., Phung, N.K.P. ve Jaureguiberry, G. (2000), *Parasitol Res.*, **86**, 665.
- Reichert,D.E., Lewis, J.S., Anderson, C.J. (1999), Metal complexes as diagnostic tools. *Coordination Chem. Rev.***184**, 3-66.
- Rontoyianni, A., Hadjoudis, E. ve Mavridis, I.M. (1994), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **242**, 221-226.
- Royer, R.E., Deck, L.M., Jagt, T.J.V.. Martinez, F.J., Mills, R.G., Young, S.A. ve Jagt, D.L.V. (1995), *J. Med. Chem.* **38**, 2427.
- Salman, S.R., Forront, R.D. ve Lindon, J.C. (1991), *Spektrosc. Lett.*, **24(9)**, 1071-1078.
- Salman, S.R., Lindon, J.C., Farrant, R.D.ve Carpenter, T.A. (1993), *Mag. Res. Chem.*, **31**, 991.
- Salman, S.R., Shawkat, S.H. ve Al-Obaidi, G.M. (1990), *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.*, **35** (2), 25.
- Sarıkahya, Y.,Güler, Ç., Sarıkahya, F. (1987), Genel Kimya II, Büyük Basımevi, Bornova/İZMİR.
- Shauib, N.M., Elassar, Z.A.-A., El-Dissouky A. (2006), *Spektrochimica Acta Part A* **63**, 714-722.
- Shi, L., Ge, H.-M., Tan, S.-H., Li, H.-Q., Song, Y.-C., Zhu, H.-L. ve Tan, R.-X. (2006), *Eur. J. Med. Chem.*, 1-7.
- Shori, N., Garg, B.S., Dutty, Y. ve Singh, R/P. (1971), *Indian J. of Chem.*,**9**, 1661-1664
- Simchen, G. (1978), *Chem. Ben.*, **103**, 398.

- Singh, B. K., Mishra, P., Garg, B. S. (2007), *Spectrochimica Acta Part A* **67**, 719-729.
- Singh, P. K., Kumar, D.N. (2006), *Spectrochimica Acta Part A* **64**, 853-858.
- Soliman, A. A. (2001), *J. Therm. Anal. Calorim.* **63**, 221.
- Soliman, A. A., Mohamed, G. G. (2004), *J. Thermochim. Acta* **421**, 151.
- Sönmez, M., Levent, A., Şekerci, M. (2003), *Synth. React. Inorg. Met.: Org. Chem.* **33**, 1747.
- Syamal, A., Singh, M. M., Kumar, D. (1999), *Reactive & Functional Polymers* **39**, 27-35.
- Szlyk, E. Barwiolek, M., Kruszynski, R., Bartczak, T. J. (2005), *Inorganica Chimica Acta* **358**, 3642-3652
- Şakıyan, İ. (2005), “*Bazı amino asit ve aldehitlerin schiff bazlarının ve mangan(III) komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması* “ projesi kesin raporudur. A. Ü: Bilimsel Araştırma Projesi, No: 2001 070 50 47, Ankara.
- Taş, E., Aslanoğlu, M., Ulusoy, M., Güler, M. (2004), *Polish J. Chem.* **78**, 903.
- Uçan, H.İ. (2000), “The synthesis of fourdentate Schiff bases and their complexes with Cu(II) and Ni(II),” *S.Ü. Fen-Edeb. Fak. Fen Dergisi*, **17**, 23-28.
- Uhlenbrock, S., Wegner, R., ve Krebs, B (1996), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3731.
- Ünver, H. (2001), “Synthesis and spectroscopic studies in some new Schiff bases,” *Spectrosc. Lett.*, **36** (6), 783-791.
- Ünver, H., Yıldız, M., Dülger, B., Özgen, Ö., Kendi, E.ve Durlu, T.N. (2005), *J. Mol. Struct.*, **737**, 159-164.
- Vaghasiya, Y. K., Nair, R., Soni, M., Baluja, S., Chanda, S., Serb, J. (2004), *Chem. Soc.* **69**, 991.
- Wade, L. G. (1999.), *Organik Chemistry*, 4th edi., p. 818-819.
- Walsh, C.T. (1995), Orme-Johnson, *Biochemistry*, **26**, 4901 1987 substituted 2-hydroxy-1-naphthylideneanilines in dioxan-water mixtures, *Talanta*, **42**, 1875-1882.
- Walsh, C.T. ve Orme-Johnson, W.H. (1987), *Biochemistry*, **26**, 4901.

- Wojciechowski, G., Przybylski, P., Schilf, W. Kamien'ski, B. ve Brzezinski, B. (2003), *J. Molecular Structure* **649**, 197-205.
- Yıldız, M., Kılıç, Z. ve Hökelek, T. (1998), *J. Mol. Struct.*, **441**, 1.
- Yıldız, M., Ünver, H., Dülger, B., Erdener, D., Ocak, N., Erdönmez, A. ve Durlu, T.N. (2005), *J. Mol. Struct.*, **738**, 253-260.
- Ziessel, R. (1993), *Coord. Chem. Rev.* **195**, 216-217.
- Ziessel, R. (2001), *Coord Chem Rev*; 216-217:195.

EKLER

