T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ SCHIFF BAZ LİGANDLARI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

BÜŞRA YENTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Gühergül ULUÇAM

EDİRNE-2017

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Murat YURTCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Mesut KAÇAN
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımca okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Gühergül ULUÇAM
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	İmza
Doç. Dr. Özlen ALTUN	
Yrd. Doç. Dr. Aylin YILDIZ	
Yrd. Doç. Dr. Gühergül ULUÇAM	

Tarih 21/09/2017

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ANORGANİK KİMYA YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

24/08/2017

Büşra YENTÜRK

Yüksek Lisans Tezi
YENİ SCHIFF BAZ LİGANDLARI VE
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Dört farklı aromatik aldehit (2-tiyofen-karboksialdehit, 4-metiltiyofen-2-karboksialdehit, 1,10-fenantrolin-2-karboksialdehit, 2-furan-karboksialdehit) ile dört farklı diamin (1,4 diamino bütan, 1,6 diamino heksan, 1,8 diamino oktan ve 4, 4' diamino bibenzil) bileşiğinin Schiff baz kondenzasyon yoluyla, sekiz adet tiyofen türevli, üç adet fenantrolin türevli ve üç adet furan türevli toplam on dört adet ligand elde edildi. Fenantrolin türevli kompleksler dışındaki tüm kompleksler, ligandların oksovanadyum(IV) tuzu ile muamelesi sonucunda ve fenantrolin türevli kompleksler ise templat metodu kullanılarak sentezlendi.

Elde edilen ligandların ve komplekslerin yapıları, IR, UV-vis, ^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR, LC ESI/MS, SEM-EDX görüntüleri, element dağılım haritaları ve spektrumları, TG-DTA analiz yöntemlerinden faydalanılarak aydınlatıldı. Ayrıca seçilen bazı ligand ve komplekslerin antibakteriyel ve antifungal etkileri beş farklı bakteri ve bir mayada test edildi. Bazı ligandların ve komplekslerin antibakteriyel ve antifungal aktivite gösterdiği belirlendi.

Yıl : 2017
Sayfa Sayısı : 153
Anahtar Kelimeler : Schiff Baz, Templat, Makroasiklik Bileşikler, Antibakteriyel Aktivite, Antifungal Aktivite, Oksovanadyum(IV)

Master's Thesis
Synthesis of New Schiff Base Ligands and Metal Complexes
Trakya University Institute of Natural Sciences
Department of Chemistry

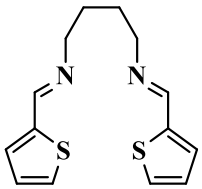
ABSTRACT

A total of fourteen ligands with eight thiophene derivatives, three phenanthroline derivatives and three furan derivatives were obtained by Schiff base condensation of four different aromatic aldehydes (2-thiophene-carboxyaldehyde, 4-methylthiophene-2-carboxyaldehyde, 1,10-phenanthroline-2-carboxyaldehyde, 2-furancarboxyaldehyde) and four different diamine (1,4 diamino butane, 1,6 diamino hexane, 1,8 diamino octane and 4,4'-diamino bibenzyl) compounds. Then, their complexes with oxovanadium(IV) salt were built except phenonthrolin containing vanadium complexes which were synthesized by template method.

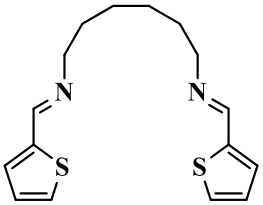
The structures of all ligands and complexes were elucidated by IR, UV-vis, ^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR and LC ESI/MS spectra, SEM-EDX images, elemental mass fractions and TG-DTA analysis. In addition, the antibacterial and antifungal effects of the all chemicals were tested on five different bacteria and a yeast. Some ligands and complexes showed antibacterial and antifungal activity.

Year : 2017
Number of Pages : 153
Keywords : Schiff Base, Template, Macroacyclic Compounds, Antibacterial Activity, Antifungal Activity, Oxo vanadium(IV)

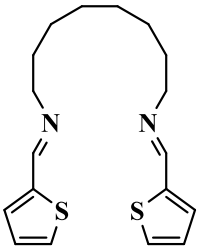
Sentezlenen Ligandlar



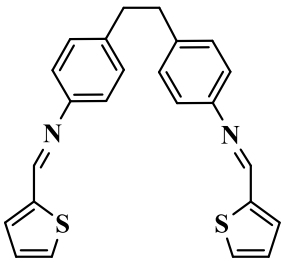
L^1



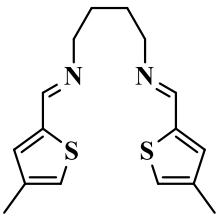
L^2



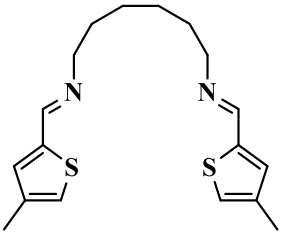
L^3



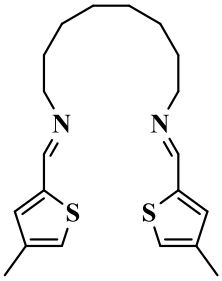
L^4



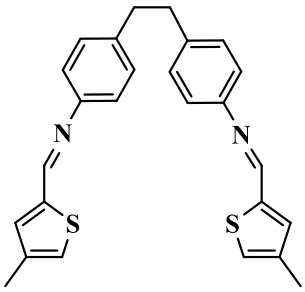
L^5



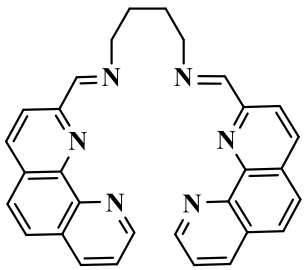
L^6



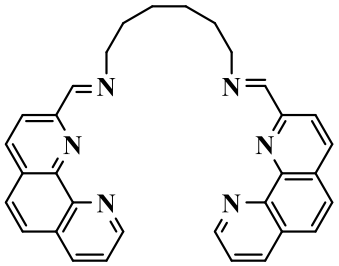
L^7



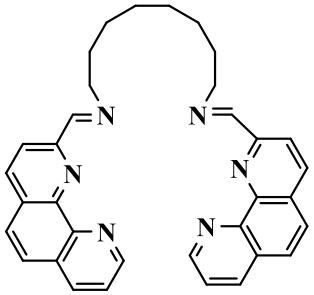
L^8



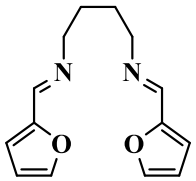
L^9



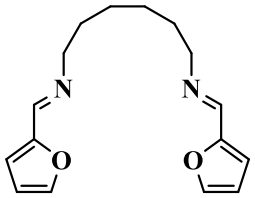
L^{10}



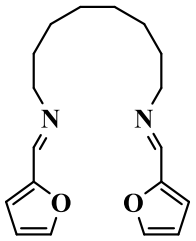
L^{11}



L^{12}



L^{13}



L^{14}

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca araştırmamın planlanmasında ve yürütülmesinde ilgisini ve desteğini esirgemeyen, mesleki bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Gühergül ULUÇAM'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında her daim yardımcı olan, ilgi ve desteklerini her zaman gördüğüm değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Şaban AKTAŞ ve Prof. Dr. Şevket Erol OKAN'a, bileşiklerin termogravimetrik analizlerinin yapılmasında desteğini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Murat TÜRKYILMAZ'a, yüksek lisans eğitimim boyunca mesleki bilgim oluşmasında katkı sağlayan Anorganik Kimya Anabilimdalı ve Kimya bölümü hocalarıma, yardımlarını esirgemeyen aynı yolu paylaştığımız Anorganik Kimya Laboratuvarındaki tüm arkadaşlarıma ve madde analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Tütagem çalışanlarına teşekkür ederim.

Benden hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteği esirgemeyen, bugünlere gelmemde büyük payı ve emeği olan aileme göstermiş oldukları sabır, anlayış ve hoşgörü için sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca TÜBAP-2016/22 nolu 'Yeni Schiff Baz Ligandları ve Metal Komplekslerinin Sentezi' adlı yüksek lisans projesi ve TÜBAP-2017/13 nolu 'Yeni Schiff Baz Ligandları ve Metal Komplekslerinin Sentezi İsimli Yüksek Lisans Projesine Analiz Desteği' adlı analiz destek projesi ile bu tezi finansal olarak destekleyen T.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM 1:	GİRİŞ	**1**
BÖLÜM 2:	GENEL BİLGİLER	**2**
	2.1. SCHIFF BAZLARI	**2**
	2.1.1. Schiff Bazlarının Genel Sentez Yöntemleri	**9**
	2.1.1.a. Aldehit veya Ketonların Primer Aminlerle Reaksiyonu	**9**
	2.1.1.b. Nitrillerle ve C=N Bağlı Bileşiklerle Organometalik Bileşiklerin Reaksiyonu	**10**
	2.1.1.c. Metal Amitler ve Aromatik Keton Bileşiğinin Reaksiyonu	**11**
	2.1.1.d. Nitril ve Fenol Bileşiklerinin Reaksiyonu	**12**
	2.1.1.e. Aromatik Nitrillerin İndirgenmesi Reaksiyonu	**12**
	2.1.1.f. Karbonil Bileşiklerinin Amonyak ile Reaksiyonu	**12**
	2.1.1.g. Aminoasitler ile Aldehitlerin Reaksiyonu	**13**
	2.1.1.h. Aminlerin Yükseltgenmesi Reaksiyonu	**14**
	2.1.2. Schiff Baz ile Metallerin Kompleksleri	**14**
	2.1.3. Metal-iyon Kontrollü (Templat) Kompleksler	**16**
	2.1.4. Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Önemi ve Kullanım Alanları	**17**
	2.1.5. Literatürde Yer Alan Bazı Schiff Bazı Ligandları ve Metal Komplekslerinin Sentezi	**18**
	2.2. VANADYUM	**31**
BÖLÜM 3:	MATERYALLER	**44**
	3.1. Kullanılan Kimyasal Bileşikler ve Çözücüler	**44**
	3.2. Kullanılan Cihazlar	**45**
BÖLÜM 4:	DENEYLER VE SONUÇLAR	**46**
	4.1. Tiyofen Türevli Schiff Baz Ligandlarının Eldesi	**46**
	4.2. Fenantrolin Türevli Schiff Baz Ligandlarının Eldesi	**50**
	4.3. Furan Türevli Schiff Baz Ligandlarının Eldesi	**53**
	4.4. Tiyofen Türevli Oksovanadyum (IV) Komplekslerinin Eldesi	**55**

	4.5. Fenantrolin Türevli Oksovanadyum(IV) Komplekslerinin Templat Eldesi	**59**
	4.6. Furan Türevli Oksovanadyum(IV) Komplekslerinin Eldesi	**61**
	4.7. Ligandların ve Komplekslerin Antibakteriyel ve Antifungal Aktiviteleri	**63**
BÖLÜM 5:	SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	**64**
	5.1. Tiyofen Türevli Schiff Baz Ligandları	**64**
	5.2. Fenantrolin Türevli Schiff Baz ligandları	**74**
	5.3. Furan Türevli Schiff Baz ligandları	**78**
	5.4. Tiyofen Türevli Oksovanadyum(IV) Komplekleri	**83**
	5.5. Fenantrolin Türevli Oksovanadyum(IV) Kompleksleri	**85**
	5.6. Furan Türevli Oksovanadyum(IV) Kompleksleri	**87**
	5.7. Ligandların ve Komplekslerin Antibakteriyel ve Antifungal Aktiviteleri	**89**
	5.8. Tartışma ve Öneri	**90**
EK 1	FTIR Spektrumları	**93**
EK 2	UV Spektrumları	**103**
EK 3	Kütle Spektrumları	**106**
EK 4	SEM Görüntüleri, EDX Element Dağılım Haritaları ve Spektrumları	**111**
EK 5	Antibakteriyel ve Antifungal Aktivite Grafikleri	**118**
KAYNAKLAR		**124**
ÖZGEÇMİŞ		**135**

SİMGELER DİZİNİ

N	Frekans (cm^{-1} ya da Hz)
G	Gram
m/z	Kütle/yük
Δ	Kimyasal kayma
Mg	Mikrogram
Ml	Mililitre
Mmol	Milimol
Mg	Miligram
µm	Mikrometre
µM	Mikromolar
nm	Nanometre
^0C	Santigrat derece
cm	Santimetre

Kısaltmalar

Ark.	Arkadaşları
Ar.	Aromatik
BEOV	Bis(etil maltolato)oxovanadyum(IV)
BMOV	Bis(maltolato)oxovanadyum(IV)
^{13}C NMR	Carbon-13 nuclear magnetic resonance (^{13}C Nükleer manyetik rezonans)
CLSI	Clinical Laboratory Standards Institute (Klinik Laboratuvar Standartları Enstitüsü)
DFT	Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi)
DMF	Dimetil formamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
$CDCl_3$	Dötorokloroform
D	Dublet

E.N.	Erime noktası
EtOH	Etil alkol (Etanol)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
Hz	Hertz
L	Ligand
$LiAlH_4$	Lityum aliminyum hidrür
LC ESI/MS	Liquid chromatography electrospray ionization mass spectrometry (Sıvı kromatografisi/ Elektrosprey iyonizasyon kütle spektrometresi)
MHz	Megahertz
M	Metal
MeOH	Metanol (Metil alkol)
M	Multiplet
^1H NMR	Proton nuclear magnetic resonance (Proton Nükleer manyetik rezonans)
SEM-EDX	Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (Taramalı Elektron Mikroskopisi-Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi)
S	Singlet
STZ	Stroptozotosin
THF	Tetra hidro furan
TG-DTA	Thermogravimetric-Differential thermal analysis (Termogravimetrik Diferansiyel termal analiz)
TLC	Thin layer chromatography (İnce tabaka kromotografisi)
T	Triplet
UV-visible	Ultraviolet–visible spectroscopy (Mor ötesi - Görünür bölge spektroskopisi)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Pfeiffer ve ark. tarafından sentezlenen Schiff bazı ligandıyla metal kompleksleri oluşturulması genel gösterimi	**2**
Şekil 2.2.	NO, N_2O_2, ONO, ONS, NS tipi Schiff baz ligand yapıları	**3**
Şekil 2.3.	Schiff bazlarının oluşumunun genel gösterilişi	**4**
Şekil 2.4.	Schiff bazlarının oluşum mekanizması	**5**
Şekil 2.5.	Diaminler ile dikarbonil bileşiklerinin ana kondenzasyon ürünleri	**6**
Şekil 2.6.	Dikarbonil bileşikleri ile 2,3-diaminomaleodinitrilin [1+2] kondenzasyonu	**7**
Şekil 2.7.	2,6-diformil-4-klorofenol ile alifatik diaminlerin [2+1] kondenzasyonu	**8**
Şekil 2.8.	2,6-diformil-4-metilfenol ile tiyokarbohidrazid'in [2+1] kondenzasyonu	**8**
Şekil 2.9.	2,6-diformil-4-klorofenol ve tris (2-aminoetil) amin'in [3+1] kondenzasyonu	**9**
Şekil 2.10.	Benzaldehit (aşırı) ve o-nitroanilinin reaksiyonuyla Schiff baz oluşumu	**10**
Şekil 2.11.	Benzaldehit ve o-nitroanilinin(aşırı) reaksiyonu	**10**
Şekil 2.12.	Grignard bileşiklerinin nitrillerle reaksiyonundan ketimin eldesi	**11**
Şekil 2.13.	Organometalik bileşikler ile C=N bağlı bileşiklerin reaksiyonuyla imin eldesi	**11**
Şekil 2.14.	Aromatik keton ile metal amit reaksiyonuyla imin eldesi	**11**
Şekil 2.15.	Fenol ve nitril bileşiklerinin reaksiyonuyla ketimin eldesi	**12**
Şekil 2.16.	Aromatik nitril bileşiklerinin indirgenmesiyle imin eldesi	**12**
Şekil 2.17.	Karbonil bileşiklerinin amonyak ile reaksiyonuyla imin eldesi	**13**
Şekil 2.18.	Formaldehitin amonyakla polimerleşme tepkimesi	**13**
Şekil 2.19.	Aminoasitlerin aldehitlerle reaksiyonuyla imin eldesi	**13**
Şekil 2.20.	Aminlerin yükseltgenmesiyle imin eldesi	**14**
Şekil 2.21.	Koordinasyon bileşiği oluşum tepkimesi	**14**
Şekil 2.22.	Schiff-baz kondenzasyonu için metal varlığında genel mekanizma	**16**
Şekil 2.23.	Biyolojik olarak aktif bazı bileşikler	**17**

Şekil 2.24. S. Mıhaı ve çalışma grubu tarafından sentezlenen Schiff baz ve kompleksleri için önerilen yapılar **19**
Şekil 2.25. H. Şahal ve çalışma grubu tarafından sentezlenen Schiff baz ve Co(II) ve Zn(II) komplekslerini ve Dimerik Cu(II) kompleksinin önerilen koordinasyon yapıları **21**
Şekil 2.26. R. Rajavel ve çalışma grubu tarafından sentezlenen Schiff baz ve kompleksler için önerilen yapılar **22**
Şekil 2.27. D. Maity ve çalışma grubu tarafından sentezlenen Schiff baz ve bakır kompleksleri için önerilen yapılar **23**
Şekil 2.28. A. Pui ve çalışma grubu tarafından sentezlenen Schiff bazı ligandı için önerilen yapı **24**
Şekil 2.29. Y. Gök ve çalışma grubu tarafından sentezlenen Heteroaril sübstitüentli imidazolidinyum (la-c), pirimidinyum (2a-c) ve diazepinyum (3a-c) tuzlarının sentezi için önerilen yapılar **25**
Şekil 2.30. D.M. Boghaei ve çalışma grubu tarafından sentezlenen Tetradentat ligandlar ve çeşitleri ile komplekslerinin sentezi için önerilen yapılar **26**
Şekil 2.31. R. Najjar ve çalışma grubu tarafından, birincil diaminler ve aromatik aldehitten türetilen dinitronların sentezi için önerilen yapılar **27**
Şekil 2.32. Z. Liu ve F.C. Anson tarafından, Schiff bazlı V(III, IV, V) komplekslerinin sentezi için önerilen yapılar **28**
Şekil 2.33. L. Casella ve J.A. Ibers tarafından, (113), (114), (115) ligandlarının sentezi için önerilen yapılar **29**
Şekil 2.34. Z.H. Chohan ve S.H. Sumrra tarafından, tiyenil türevi triazol Schiff bazlarının ve oksovanadyum(IV) komplekslerinin sentezi için önerilen yapılar **30**
Şekil 2.35. M.K. Sahani ve çalışma grubu tarafından, Schiff bazlı oksovanadyum(IV) komplekslerinin sentezi için önerilen yapılar **31**
Şekil 2.36. İnsülinomimetik vanadyum bileşikleri **33**
Şekil 2.37. Y. Cao ve çalışma grubunun sentezlediği, oksovanadyum(IV) kompleksleri için önerilen yapılar **35**

Şekil 2.38. W.A Zordok ve çalışma grubunun sentezlediği, V(V) kompleksleri için önerilen yapılar **36**

Şekil 2.39. A. Sheela ve çalışma grubu tarafından sentezlenen, yeni furan bazlı V(IV) kompleksleri için önerilen yapılar **37**

Şekil 2.40. K-İ. Yamashita ve çalışma grubu tarafından sentezlenen, Okso (porfirinato) vanadyum(IV) kompleksi için önerilen yapı **38**

Şekil 2.41. I.Correia ve çalışma grubu tarafından sentezlenen ligandlar ile Cu(II) ve V(IV) komplekslerinin sentezi için önerilen yapılar **39**

Şekil 2.42. J.C.Pessoa ve çalışma grubu tarafından basit dipeptitler ve salisilaldehitten türetilen V(IV) Schiff baz komplekslerinin sentezi için önerilen yapılar **39**

Şekil 2.43. J.R. Zamian ve E.R. Dockal tarafından Tetradentat Schiff bazlı oksovanadyum(IV) komplekslerinin sentezi için önerilen yapılar **41**

Şekil 2.44. M. F. S. Teixeira ve çalışma grubu tarafından *N,N*-ethylene*bis* (salicylideneiminato) oxovanadium(IV) 'in önerilen molekül yapısı **42**

Şekil 2.45. A.Yaul ve çalışma grubu tarafından tetradentat Schiff bazlı vanadyum komplekslerinin sentezi için önerilen yapılar **43**

Şekil 4.1. Farklı diaminlerle, 2-tiyofen-karboksialdehit veya 4-metil-tiyofen-2-karboksialdehitin reaksiyonu ile elde edilen Schiff baz ligandları (L^1-L^8) **46**

Şekil 4.2. Farklı diaminlerle, 1,10-fenantrolin-2-karboksialdehitin reaksiyonu ile elde edilen Schiff baz ligandları (L^9-L^{11}) **50**

Şekil 4.3. Farklı diaminlerle, 2-furan-karboksialdehitin reaksiyonu ile elde edilen Schiff baz ligandları (L^{12}-L^{14}) **53**

Şekil 4.4. L^1-L^8 Schiff baz ligandların oksovanadyum(IV) kompleksleri (K^1-K^8) **55**

Şekil 4.5. L^9-L^{11} Schiff baz ligandların oksovanadyum(IV) kompleksleri (K^9-K^{11}) **59**

Şekil 4.6. L^{12}-L^{14} Schiff baz ligandların oksovanadyum(IV) kompleksleri (K^{12}-K^{14}) **61**

Şekil 5.1. L^1-L^8 için elde reaksiyonu **64**

Şekil 5.2. L^1'e ait ^{1}H NMR spektrumu **66**

Şekil 5.3. L^1'e ait ^{13}C NMR spektrumu **66**
Şekil 5.4. L^2'ye ait ^1H NMR spektrumu **67**
Şekil 5.5. L^2'ye ait ^{13}C NMR spektrumu **67**
Şekil 5.6. L^3'e ait ^1H NMR spektrumu **68**
Şekil 5.7. L^3'e ait ^{13}C NMR spektrumu **68**
Şekil 5.8. L^4'e ait ^1H NMR spektrumu **69**
Şekil 5.9. L^4'e ait ^{13}C NMR spektrumu **69**
Şekil 5.10. L^5'e ait ^1H NMR spektrumu **70**
Şekil 5.11. L^5'e ait ^{13}C NMR spektrumu **70**
Şekil 5.12. L^6'ya ait ^1H NMR spektrumu **71**
Şekil 5.13. L^6'ya ait ^{13}C NMR spektrumu **71**
Şekil 5.14. L^7'ye ait ^1H NMR spektrumu **72**
Şekil 5.15. L^7'ye ait ^{13}C NMR spektrumu **72**
Şekil 5.16. L^8'e ait ^1H NMR spektrumu **73**
Şekil 5.17. L^8'e ait ^{13}C NMR spektrumu **73**
Şekil 5.18. L^9-L^{11} için elde reaksiyonu **74**
Şekil 5.19. L^9'a ait ^1H NMR spektrumu **75**
Şekil 5.20. L^9'a ait ^{13}C NMR spektrumu **76**
Şekil 5.21. L^{10}'e ait ^1H NMR spektrumu **76**
Şekil 5.22. L^{10}'e ait ^{13}C NMR spektrumu **77**
Şekil 5.23. L^{11}'e ait ^1H NMR spektrumu **77**
Şekil 5.24. L^{11}'e ait ^{13}C NMR spektrumu **78**
Şekil 5.25. L^{12}-L^{14} için elde reaksiyonu **79**
Şekil 5.26. L^{12}'ye ait ^1H NMR spektrumu **80**
Şekil 5.27. L^{12}'ye ait ^{13}C NMR spektrumu **80**
Şekil 5.28. L^{13}'e ait ^1H NMR spektrumu **81**
Şekil 5.29. L^{13}'e ait ^{13}C NMR spektrumu **81**
Şekil 5.30. L^{14}'e ait ^1H NMR spektrumu **82**
Şekil 5.31. L^{14}'e ait ^{13}C NMR spektrumu **82**
Şekil 5.32. K^1-K^8 için elde reaksiyonu **83**
Şekil 5.33. K^1-K^4 ün TG-DTA spektrumu **84**
Şekil 5.34. K^5-K^8 in TG-DTA spektrumu **85**

Şekil 5.35. K^{9}-K^{11} için elde reaksiyonu **86**
Şekil 5.36. K^{9}-K^{11} in TG-DTA spektrumu **87**
Şekil 5.37. K^{12}-K^{14} için elde reaksiyonu **88**
Şekil 5.38. K^{12}-K^{14} ün TG-DTA spektrumu **89**

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. (L^1-L^8) Schiff baz ligandlarının renkleri, % verimleri, erime noktaları, kapalı formülleri ve molekül ağırlıkları **49**

Tablo 4.2. (L^1-L^8) Schiff baz ligandlarının FTIR (cm^{-1}) spektrum değerleri **49**

Tablo 4.3. (L^1-L^8) Schiff baz ligandlarının UV spektrum değerleri **50**

Tablo 4.4. (L^9-L^{11}) Schiff baz ligandlarının renkleri, % verimleri, kapalı formülleri ve molekül ağırlıkları **52**

Tablo 4.5. (L^9-L^{11}) Schiff baz ligandlarının FTIR(cm^{-1}) spektrum değerleri **52**

Tablo 4.6. (L^9-L^{11}) Schiff baz ligandlarının UV spektrum değerleri **52**

Tablo 4.7. (L^{12}-L^{14}) Schiff baz ligandlarının renkleri, % verimleri, kapalı formülleri ve molekül ağırlıkları **54**

Tablo 4.8. (L^{12}-L^{14}) Schiff baz ligandlarının FTIR (cm^{-1}) spektrum değerleri **54**

Tablo 4.9. (L^{12}-L^{14}) Schiff baz ligandlarının UV spektrum değerleri **55**

Tablo 4.10. K^1-K^8 in FTIR (cm^{-1}) spektrum değerleri **58**

Tablo 4.11. K^1-K^8 in TG-DTA sonuçları **58**

Tablo 4.12. K^9-K^{11} in FTIR(cm^{-1}) spektrum değerleri **60**

Tablo 4.13. K^9-K^{11}in TG-DTA sonuçları **61**

Tablo 4.14. K^{12}-K^{14} in FTIR(cm^{-1}) spektrum değerleri **62**

Tablo 4.15. K^{12}-K^{14} in TG-DTA sonuçları **63**

RESİMLER LİSTESİ

Resim 4.1. K^1-K^8 in renkleri **57**

Resim 4.2. K^9-K^{11} in renkleri **60**

Resim 4.3. K^{12}-K^{14} in renkleri **62**

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Schiff bazları, primer aminlerin aldehit ve keton bileşikleri ile reaksiyon verdiği kondenzasyon ürünleridir ve ilk defa 1869 yılında H.Schiff tarafından sentezlenmiştir. Tepkime sonucunda (-CH=N-) bağı, kullanılan karbonil bileşiğine göre azometin veya imin bağı olarak adlandırılır. Koordinasyon kimyasında Schiff bazlarının imin grubu içeren iyi birer azot donörü olması yüksek kararlılık ve biyolojik aktiviteleri nedeniyle dikkat çekmiş olup tıp, elektrokimya, oksidasyon, kataliz, boyar madde gibi birçok alanda uygulama alanı bulmuştur. Bu nedenle de yeni Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri birçok yeni araştırmaların hedefi olmuştur [1, 2].

Bu çalışmada, çeşitli amin ve aldehitlerin kondenzasyonu ile oluşan N, S, O donörlü Schiff baz ligandları ile bunların oksovanadyum(IV) kompleksleri sentezlenmiş olup, yapıları fiziksel ve spektroskopik analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

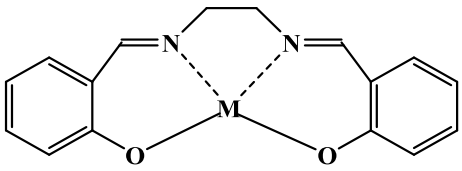
Diyabet tedavisinde insülin kullanımına alternatif olarak yapılan in vivo, in vitro ve klinik çalışmalarda; vanadyum bileşiklerinin insüline benzer antidiyabetik etki göstermesi bilim adamlarının dikkatini çekmektedir. Antidiyabetik etkisinden başka, birçok biyolojik süreçlerde, organik türevleri ile komplekslerinin çoğu çeşitli hastalıkların tedavisi için önerilmiş olup, bazı vanadyum bileşiklerinin antitümör, antibakteriyel, antiviral, antiparazit gibi etkilerinin olduğu da gösterilmiştir [3, 4, 5, 6, 7].

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. SCHIFF BAZLARI

Pfeiffer ve ark. Schiff bazlarını ligand olarak ilk kullanan kişiler olup, etilendiamin ve salisilaldehitin reaksiyonu sonucunda, N,N'-etilen bis(salisildenimin) ligandının, çeşitli metallerle oluşturduğu komplekslerin (1) özellikleri üzerinde çalışmalar yapmışlardır (Şekil 2.1) [8, 9].



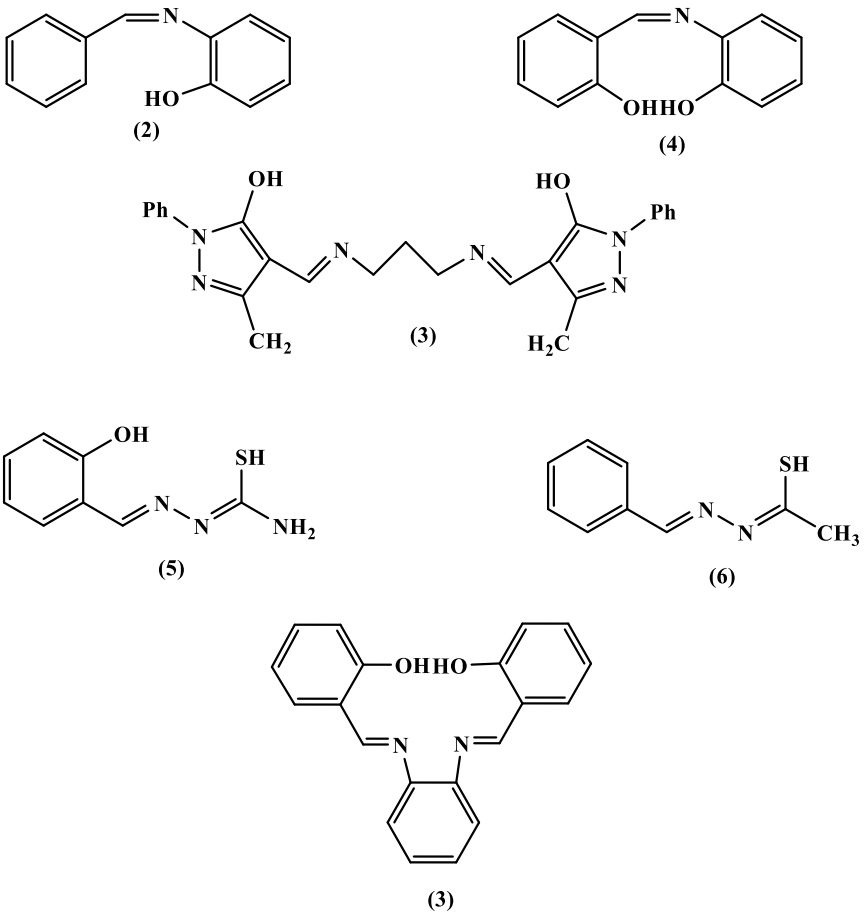
(1)

Şekil 2.1. Pfeiffer ve ark. tarafından sentezlenen Schiff bazı ligandıyla metal kompleksleri oluşturulması genel gösterimi

Bir başka çalışmada, Calvin ve ark. ise Schiff baz ligandlarının geçiş metalleri ile verdiği komplekslerin oksijen taşıyıcı özellikleri üzerinde durmuşlardır [8, 10, 11].

Schiff bazları, iyi bir azot donör ligandıdır. (-C=N-) Bu ligandlar metaller ile kompleks oluştururken, metal iyonuna elektron çiftlerini verirler. Bunlar N ve diğer sübstitüe gruplardaki eşleşmemiş elektron çiftleridir.

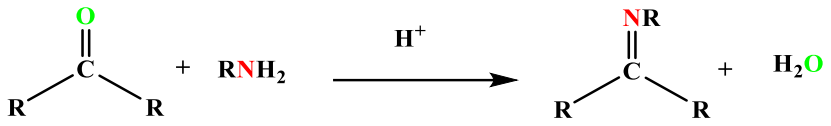
Ligandların yapısında azot, oksijen ve kükürt donor atomları bulunabilir. Bu atomlar sayesinde kompleks oluşturur ve donör atomlarının sayısı kompleksin yapısı üzerinde etkilidir. NO (2), N_2O_2 (3), ONO (4), ONS (5), NS (6) tipi yapılar, Şekil 2.2.de verilmektedir [12, 13].



Şekil 2.2. NO, N_2O_2, ONO, ONS, NS tipi Schiff baz ligand yapıları

Karbonil bileşiklerinin (aldehit veya keton) aminlerle kondenzasyonu ile oluşan tepkimelerde, H_2O ayrılması ve -C=N bağı oluşur. (Şekil 2.3) Schiff bazlarındaki, imin bağındaki (–C=N-) fonksiyonel grup, bazlık özellik kazandırır. Genel formülleri

RCH=NR' gösterilir. İmin bileşiğinin kararlı olması için, R grubunun elektron çekici olması ve rezonans özelliği göstermesi gerekir. Aldehitlerde, iminleşme reaksiyonu ketonlardan daha hızlıdır. Eğer asit katalizörü yüksek sıcaklık kullanılırsa ve uzun süre reaksiyon koşullarında, suyun uzaklaştırılması ile yüksek verimle ürün oluşturulabilir [14, 15, 16].

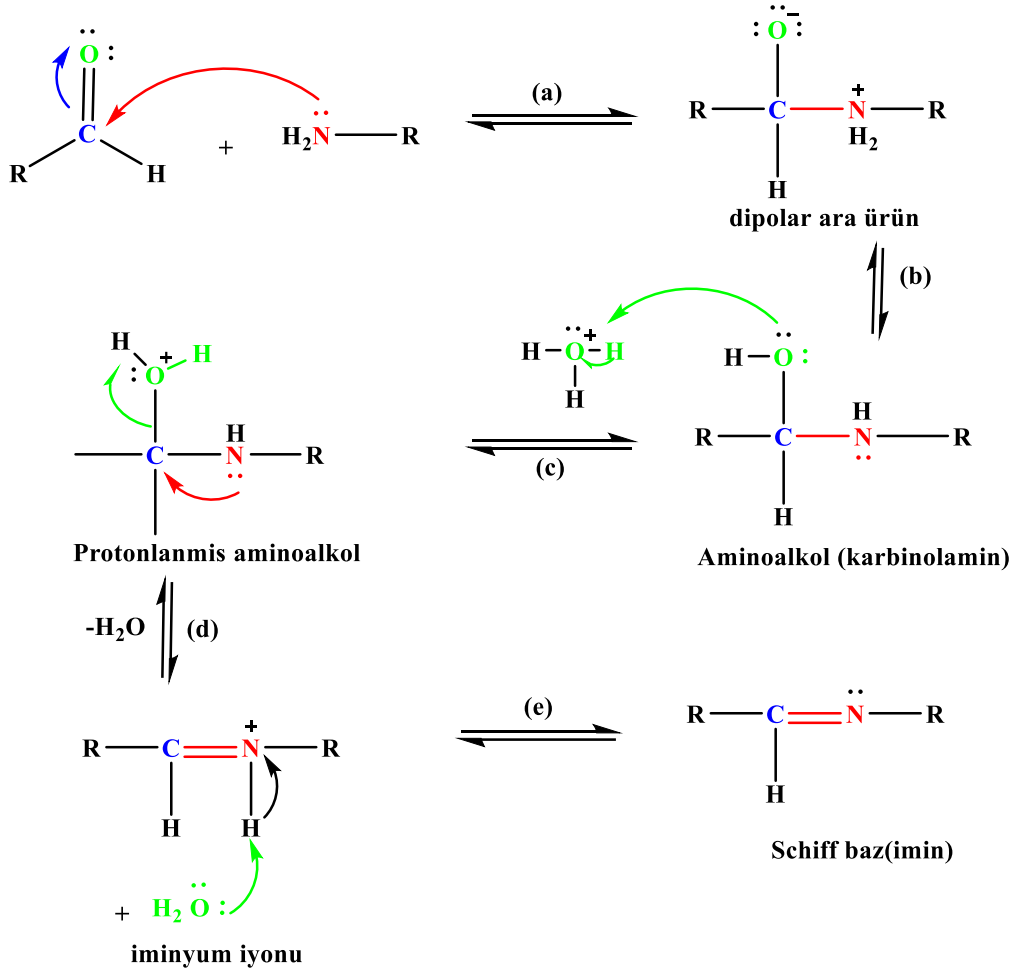


Şekil 2.3. Schiff bazlarının oluşumunun genel gösterilişi

Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamakta gerçekleşir. İlk basamak olan katılma basamağında, birincil aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan amino alkol (karbinolamin) ara ürünü oluşurken, ikinci basamakta (ayrılma basamağı) ara ürün olan karbinolaminin dehidratasyonuyla Schiff baz meydana gelir. Shiff bazların detaylandırılmış oluşum mekanizması Şekil 2.4.te gösterilen kademeler doğrultusunda açıklanır : (a) Nükleofilik amin karbonilin karbonuna katılır. Aminin azotundaki çiftleşmemiş elektron çiftleri, kısmen pozitif olan karbonilin karbonunun π^* elektronlarına etkiyerek π bağını açar. (b) Negatif yüklü oksijen proton alır ve azotta proton kaybeder. Bu basamak hızla gerçekleşir. Oluşan ara ürün karbinolamindir. (c) Karbinolamindeki –OH asit tarafından protonlanarak, iyi ayrılan grup olan $–OH_2$'ye çevirir. (d) Azot üzerindeki serbest elektron çiftleri suyun ayrılmasına yardımcı olur. (e) Azot pozitif yüklenir ve kararlı rezonans yapıda Schiff bazı oluşur.

Bu tepkimelerde, pH etkisi oldukça önemlidir, çok düşük veya yüksek olursa kararlılıkları azalır ve reaksiyon yavaş gerçekleşir. Eğer ortam çok asidikse (PH<3 gibi) aminin tuzu oluşup, reaksiyonda yer alan serbest aminin derişimi azalır, derişimin azalmasıyla, normalde hızlı gerçekleşen amin katılma basamağı (1.basamak) yavaşlar ve hız belirleyen basamak haline gelir. Diğer yandan asitlik fazla olursa, dehidratasyon basamağının hızlı yürümesine neden olur. En uygun pH değeri 3-5 aralığındadır. Bu pH

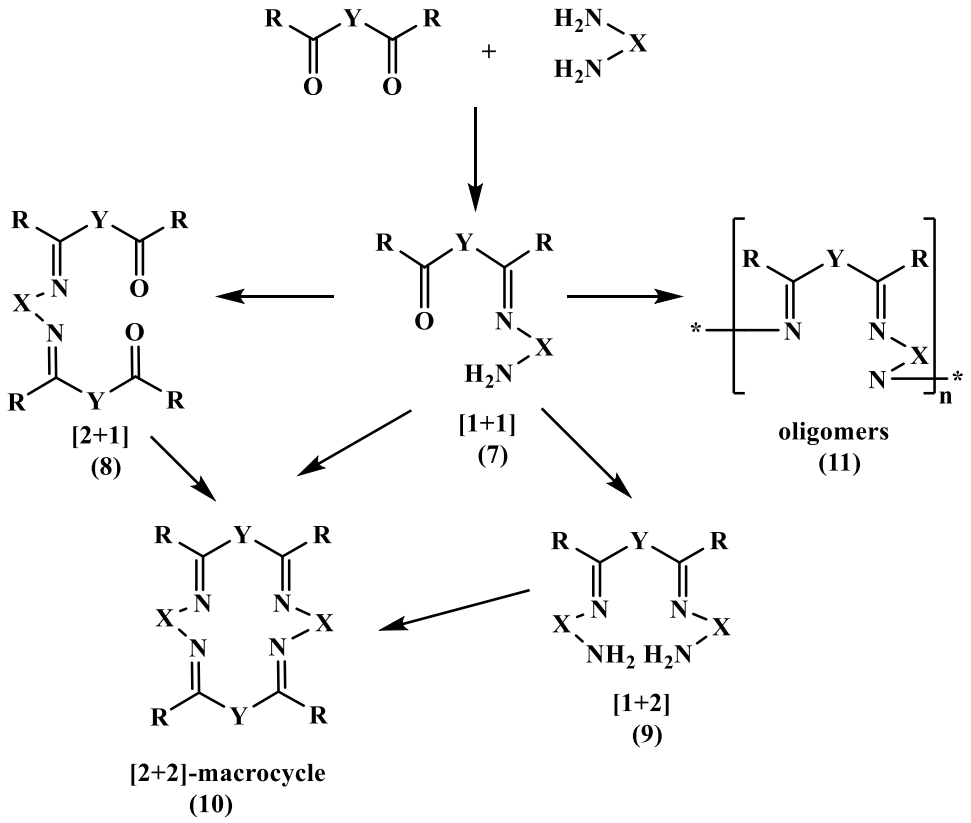
aralığında nükleofilik katılma tepkimesinin başlaması için yeterince serbest amin yer alır [8, 14].



Şekil 2.4. Schiff bazlarının oluşum mekanizması

Koordinasyon kimyasında ek donör grupları içeren Schiff bazları, geçiş metalleri ve geçiş metalleri olmayan mono-, bi- ve poli-nükleer kompleksler oluşturabilen en önemli heteropolidentat ligand sınıfını temsil eder. Standart metal-templatlarına ek olarak, çeşitli dikarbonil bileşiklerinden ve diaminlerden başlayarak metal-iyonu kullanılmayan yöntemlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır ve birçok kondenzasyon ürünleri oluşabilmektedir. Şekil 2.5. te oluşabilecek Schiff baz ligandları gösterilmektedir. Bunlar [1+1] (7), [2+1] (8), [1+2] (9) asiklik kondenzasyon ürünleri

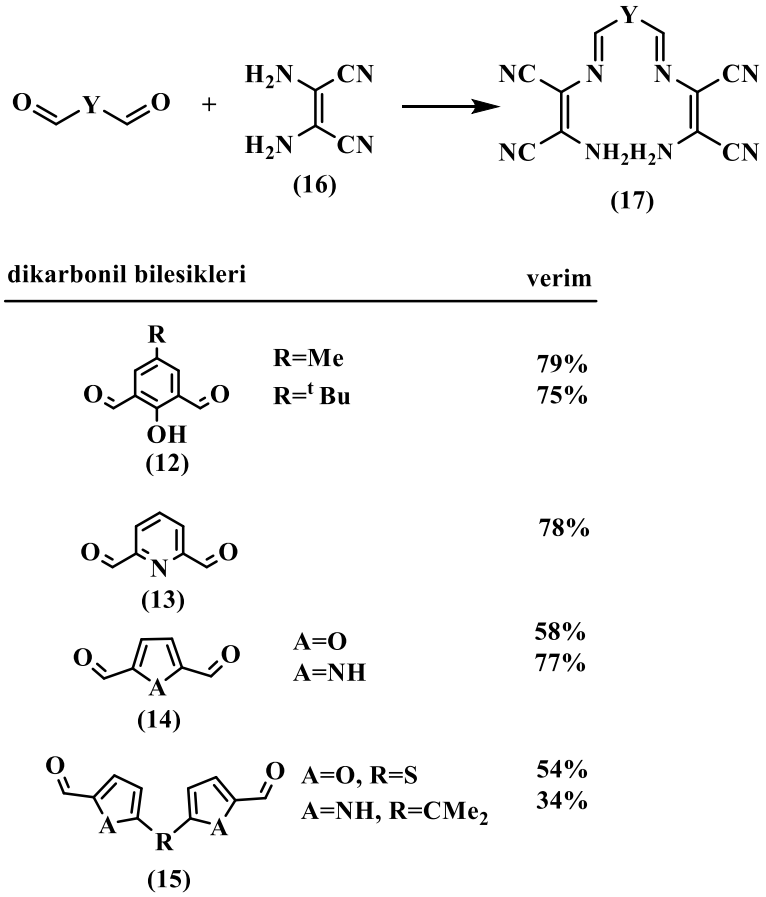
ve [2+2] (10) makrosiklik ürünleridir. Genellikle bu bileşiklerin bir karışımı polikondenzasyonunun oligomerik ürünlerini (11) içerebilir. Hedef ürün genelde, (7-10) bileşiklerinden biri olup, uygun koşullarda (başlangıç maddelerinin oranları, çözücüler, sıcaklık, asidik katalizör) sentezlenebilirler. Molekül ek verici gruplara sahip olduğunda, bu ligandlar, iki ya da daha fazla metal atomunun birbirine çok yakın yerleştirildiği bidentat ve polidentat kompleksler oluşturabilir [17].



Şekil 2.5. Diaminler ile dikarbonil bileşiklerinin ana kondenzasyon ürünleri

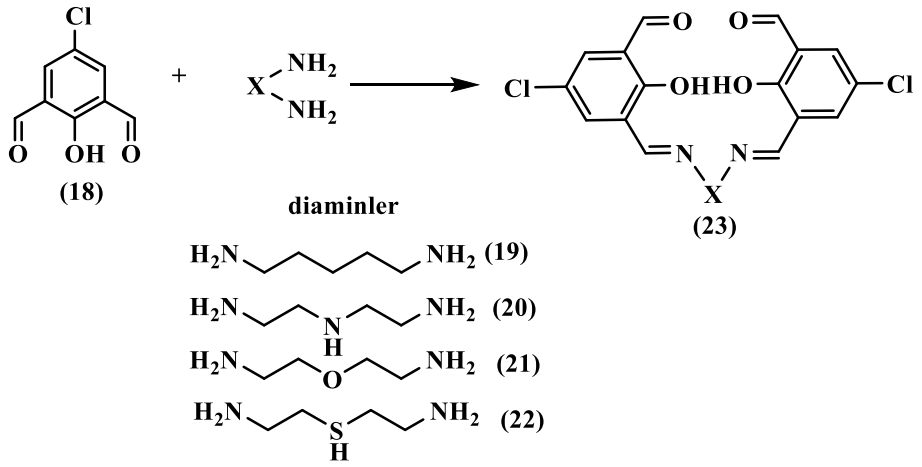
Başlangıç maddelerindeki diaminin çeşidi, ürünlerin oluşumunda oldukça etkilidir. Kullanılan daiminler üç grup altında incelenebilir. Bu gruplar en nükleofilik ve en esnek olan alifatik, nükleofilik ve sert olan sikloalifatik ve hafif nükleofilik ve sert olna aromatik daiminlerdir.

Dikarbonil bileşikleri (12)-(15) ile 2,3-diaminomaleodinitrilin (16) reaksiyon ürünleri (17) [1+2] açık yapıya sahip yeni bir polidentat Schiff baz sınıfını oluşturur (Şekil 2.6). Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (Density Functional Theory, DFT) hesaplamaları, asiklik azometinlerin (17) bir veya iki geçiş metali katyonunu iç boşluğa dahil edebildiklerini göstermiştir. Mevcut dört nitril grubu tarafından sağlanan ek koordinasyon kapasitesi kullanılarak çok çeşitli supramoleküler yapılar oluşturulabilir [17].



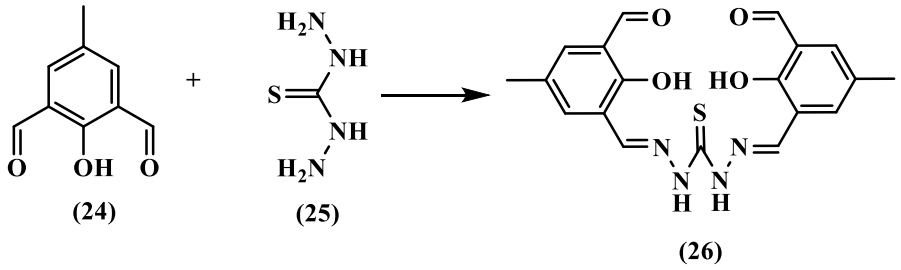
Şekil 2.6. Dikarbonil bileşikleri ile 2,3-diaminomaleodinitrilin [1+2] kondenzasyonu

Dikarbonil bileşiklerinin diaminlerle (2:1) reaksiyonunda simetrik olmayan makrosiklik Schiff bazları, [2+1] kondenzasyon ürünleri, oluşmaktadır. Alifatik diaminler (19)-(22) ile 2,6-diformil-4-klorofenolün (18) reaksiyonu Şekil 2.7. de gösterilmiştir. Başlangıç maddelerinin oranı bu reaksiyonun seçiciliğinin sağlanmasında önemli rol oynarken, seyreltme derecesi işlemi etkilemez [17].



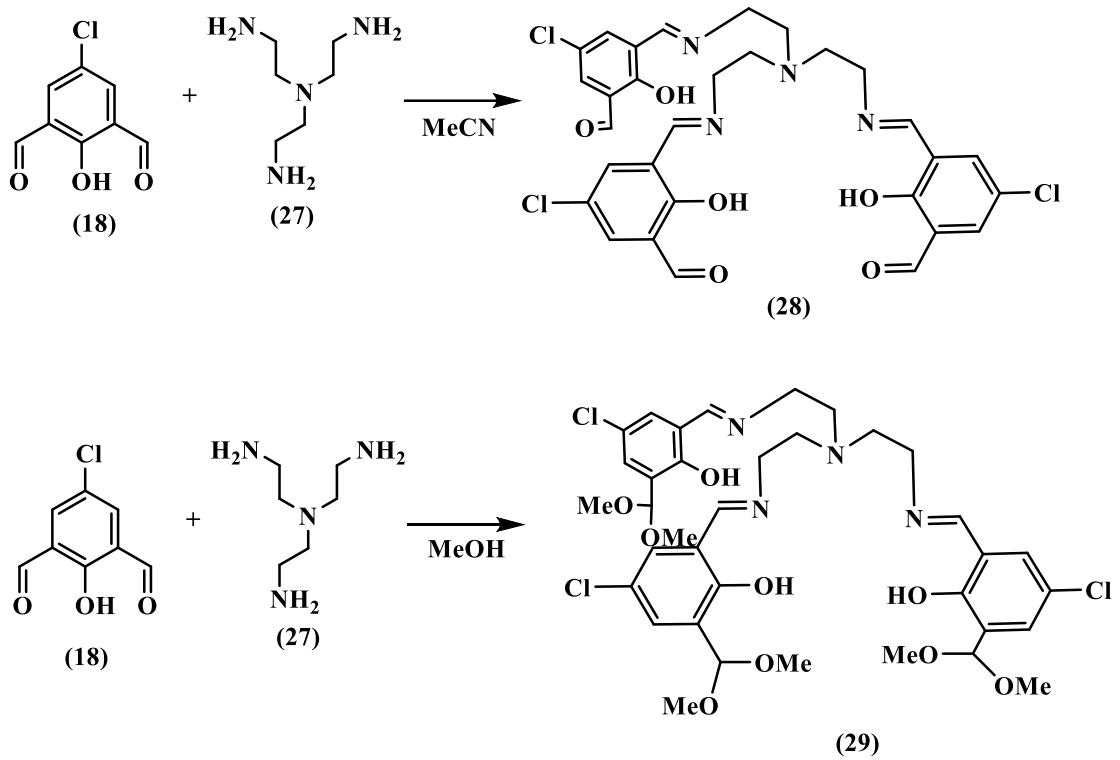
Şekil 2.7. 2,6-diformil-4-klorofenol ile alifatik diaminlerin [2+1] kondenzasyonu

2,6-diformil-4-metilfenol (24) ile tiyokarbohidrazid'in (25) (2:1) oranında, % 75 verimle [2+1] kondenzasyon ürününü (26) verir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. 2,6-diformil-4-metilfenol ile tiyokarbohidrazid'in [2+1] kondenzasyonu

2,6-diformilfenoller (18) ve tris(2-aminoetil) amin (27) (3:1), susuz asetonitrilde [3+1] kondenzasyon ürününü (28) verir ve asiklik ürün yalnızca reaktiflerin stokiyometrik bir oranı kullanılırsa oluşturulur, aksi halde kriptanlar oluşmaktadır. Eğer reaksiyon MeOH'de gerçekleşirse, triformil türevi yerine karşılık gelen asetal (29) oluşur (Şekil 2.9) [17].



Şekil 2.9. 2,6-diformil-4-klorofenol ve tris (2-aminoetil) amin'in [3+1] kondenzasyonu

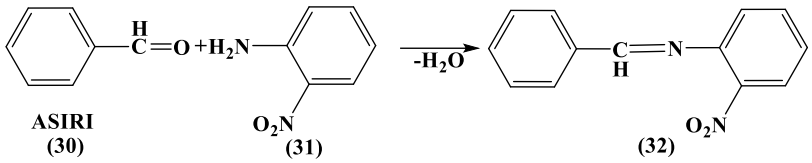
2.1.1. Schiff Bazlarının Genel Sentez Yöntemleri

2.1.1.a. Aldehit veya Ketonların Primer Aminlerle Reaksiyonu

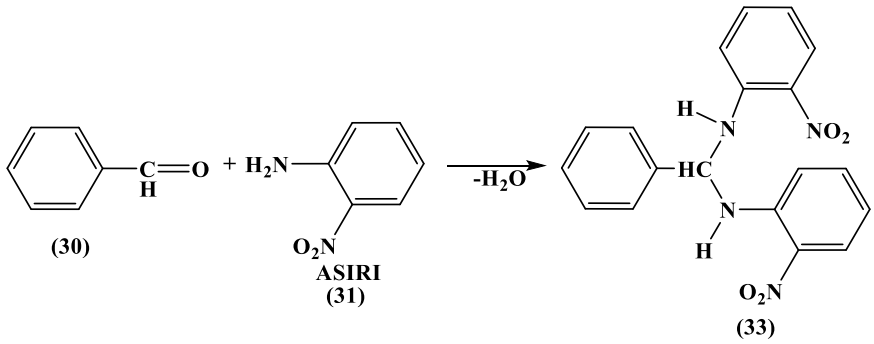
Aldehit veya ketonların primer aminlerle reaksiyonu Schiff bazlarının sentezinde en çok kullanılan ve en bilinen temel yöntemdir. Karbonil bileşikleri (aromatik ya da alifatik aldehit veya keton bileşikleri), primer aminlerle reaksiyona girdiğinde, iki basamak (ayrılma-katılma) üzerinden reaksiyon yürür. Birinci basamakta nükleofilik amin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılıp, azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıyla ara ürün hidroksil amin oluşur. İkinci basamakta protonlanmış OH, ortamdan H_2O olarak ayrılmasıyla (C=N) imin oluşmaktadır (Şekil 2.4).

Schiff bazları eldesinde; başlangıç maddelerinin kullanım miktarları etkilidir. Örneğin, o-nitroanilin(31) ile benzaldehit (30) (aşırı) reaksiyona sokulduğunda schiff

baz bileşiği (32) meydana gelir (Şekil 2.10). Fakat o-nitroanilin (31) aşırı kullanıldığında ise, nitro bileşiği (33) oluşmaktadır (Şekil 2.11). Nitro grubu, güçlü elektron çekici grup olduğundan C=N bağındaki karbon atomunu elektronca zayıflatır, başka aminin aşırısı bu bağa kolaylıkla atak yapar [18,19].



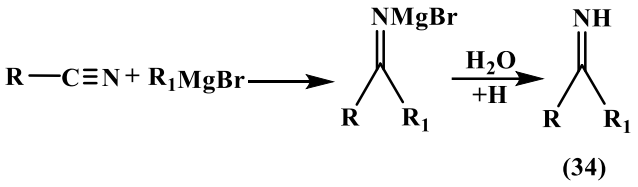
Şekil 2.10. Benzaldehit (aşırı) ve o-nitroanilinin reaksiyonuyla Schiff baz oluşumu



Şekil 2.11. Benzaldehit ve o-nitroanilinin(aşırı)reaksiyonu

2.1.1.b. Nitrillerle ve C=N Bağlı Bileşiklerle, Organometalik Bileşiklerin Reaksiyonu

Nitriller uygun şartlarda grignard bileşikleri ile muamele edilirse, ketiminler (34) elde edilir (Şekil 2.12). Reaksiyonda susuz amonyak ya da susuz hidrojenklorür kullanılır ve ketimin de susuz ortamda saklanır. Amaç oluşan ara ürünlerin ve ketiminin ketonlara hidrolizini engellemektir.



Şekil 2.12. Grignard bileşiklerinin nitrillerle reaksiyonundan ketimin eldesi

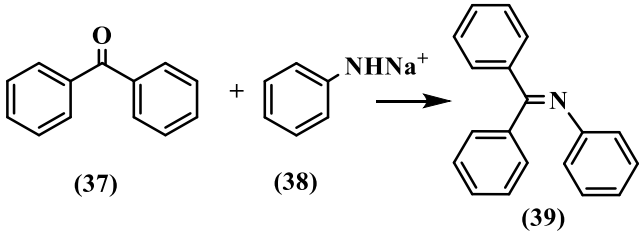
C-klor-N-benzilideanilin (35) ve grignard reaktifi reaksiyona girip, bu reaksiyonda anilindeki klor atomu ve grignard bileşiğindeki aril veya alkil grubu yer değiştirip, yüksek verimle imin bileşiği (36) elde edilir (Şekil 2.13) [20].



Şekil 2.13. Organometalik bileşikler ile C=N bağlı bileşiklerin reaksiyonuyla imin eldesi

2.1.1.c. Metal Amitler ve Aromatik Keton Bileşiğinin Reaksiyonu

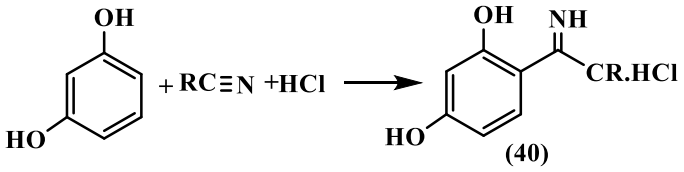
Primer aminlerin alkali tuzlarının (37) aromatik ketonlarla (38) reaksiyonu sonucunda imin meydana gelir (Şekil 2.14) [20].



Şekil 2.14. Aromatik keton ile metal amit reaksiyonuyla imin eldesi

2.1.1.d. Nitril ve Fenol Bileşiklerinin Reaksiyonu

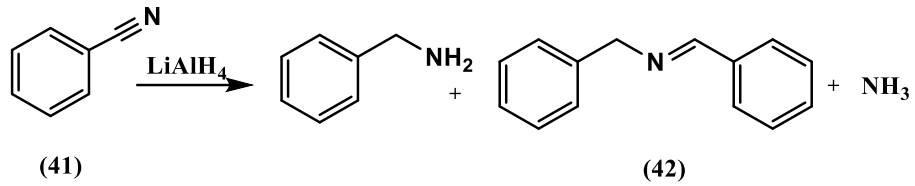
Eter varlığında, fenoller ve türevlerinin siyanürler ile (aril, alkil) reaksiyonu gerçekleşir ve hidrojenklorür, çinkoklorür katalizör olarak kullanılıp, ketimin (40) elde edilir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Fenol ve nitril bileşiklerinin reaksiyonuyla ketimin eldesi

2.1.1.e. Aromatik Nitrillerin İndirgenmesi Reaksiyonu

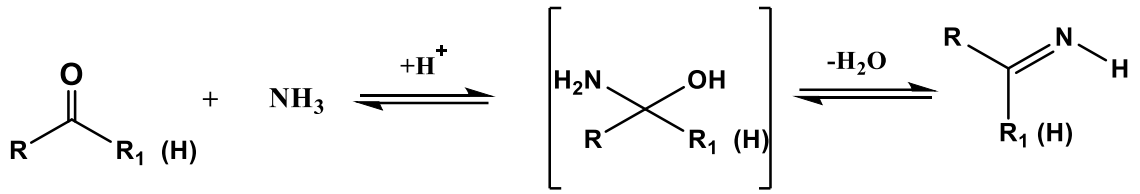
Aromatik nitrillerin (41), THF içinde $LiAlH_4$ çözeltisiyle indirgenmesiyle amin ve imin (42) oluşur. Yan ürün NH_3 oluşabilir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Aromatik nitril bileşiklerinin indirgenmesiyle imin eldesi

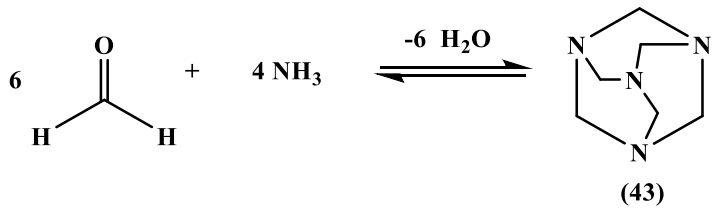
2.1.1.f. Karbonil Bileşiklerinin(aldehit veya keton) Amonyak ile Reaksiyonu

Bazı karbonil bileşikleri amonyakla pek dayanıklı imin oluşturmayıp bir zaman sonra polimerleşebilirler. Bu reaksiyon katılma-ayrılma tepkimesi oluşturarak, asit katalizörlüğünde imin verir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Karbonil bileşiklerinin amonyak ile reaksiyonuyla imin eldesi

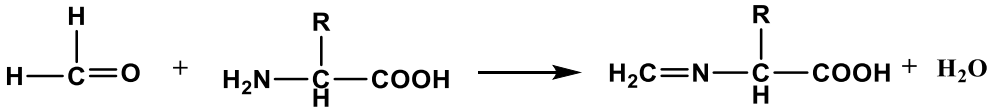
Formaldehitin amonyakla tepkimesinde polimer ürün hekzametilentetraamin (43) oluşur (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. Formaldehitin amonyakla polimerleşme tepkimesi

2.1.1.g. Aminoasitler ile Aldehitlerin Reaksiyonu

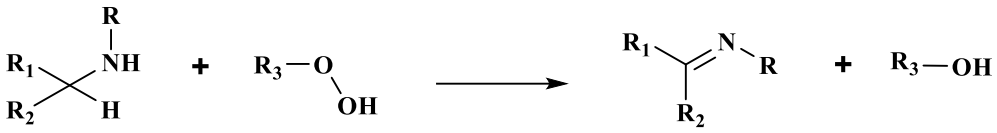
İmin oluşumu, aminoasitlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucunda meydana gelir (Şekil 2.19) [21].



Şekil 2.19. Aminoasitlerin aldehitlerle reaksiyonuyla imin eldesi

2.1.1.h. Aminlerin Yükseltgenmesi Reaksiyonu

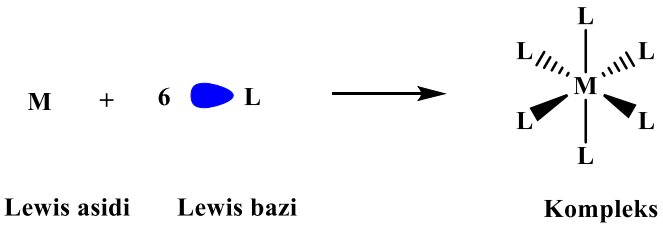
Peroksitler veya hidroperoksitler, alifatik aminleri (primer, sekonder) iminlere yükseltger (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Aminlerin yükseltgenmesiyle imin eldesi

2.1.2. Schiff Baz ile Metallerin Kompleksleri

Koordinasyon bileşiği oluşumunda, ligandlar elektron çifti verici ve ortak kullanılmak üzere merkez atom ise elektron çifti alıcıdır. Bu reaksiyon Lewis asit-baz reaksiyonuna benzetilebilir (Şekil 2.21). Metal ile ligandın elektron alışverişiyle oluşturduğu bu bağ, koordine kovalent bağdır.



Şekil 2.21. Koordinasyon bileşiği oluşum tepkimesi

Ligandda bulunan azometin grubu, hem sigma (σ) donör hem de pi (π) donör – akseptör olarak davranır. Bu sebepten dolayı Schiff baz ligandları ile oluşturulan metal kompleksleri kararlıdır. Azometin grubuna yakın, bir fonksiyonel grubun bulunması (OH gibi) kararlı kompleksler oluşturma açısından önemlidir ve ayrıca aromatik Schiff bazların yapılarında –OH, -SH ve $–NH_2$ gibi fonksiyonel grupların bulunması da, aktif bir ligand olmalarını sağlarlar [22, 23, 24].

Ligandlar birden fazla donör atoma sahipse metallerle halkalı bileşikler oluşturabilmektedir ve bunlara şelat bileşikleri denir. Şelat etkisi arttıkça kompleksin kararlılığı artar. Çünkü tek dişli ligandları uzaklaştırmak için sadece bir bağın kırılması gerekirken, çok dişli ligandları uzaklaştırmak için iki veya daha çok koordine bağın kırılması gerekir. Kompleksin kararlı olmasında ligandın etkisi; ligandın bazikliği, taşıdığı donör atom sayısına, ligand başına düşen metal şelat halka sayısına, şelat halkaların büyüklüğüne, ligandın yapısındaki sterik etkilere, rezonans etkilere bağlıdır. Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki ilk çalışmalar, Danimarkalı kimyager S.M. Jorgensen (1837-1914) ve İsviçreli Alfred Werner (1866-1919) tarafından gerçekleştirilmiştir. Werner, koordinasyon teorileri ile ilgili çalışmalarıyla 1913 yılında Nobel ödülü kazanmıştır [25].

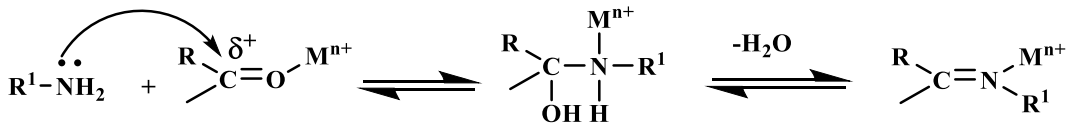
Kompleksler genellikle geçiş metalleri ile oluşturulur. Bunlar periyodik tablonun d ve f bloğunda bulunurlar. Birden fazla yükseltgenme basamağına sahiptirler. Bunun nedeni, d ve f orbitallerindeki elektronları vermelerinden kaynaklanır. d orbitallerindeki elektronik geçişlerden dolayı hidratlaşmış iyonları renklidir. Maddenin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak için, geçiş metalinin elektronlarının orbitallere dağılımını inceleyerek, manyetik özelliği belirlenir. Orbitallerde çiftleşmemiş elektron bulunuyorsa, maddeler paramanyetik, elektronların hepsi çiftleşmiş ise maddeler diamanyetik özelliktedir.

Koordinasyon bileşiklerinde kimyasal bağların aydınlatılması için çeşitli kuramlar geliştirilmiştir. İlk olarak etkin atom numarası (EAN) ve 18 elektron kuramı bileşiklerin kararlı olup olmadığını göstermiş fakat sadece bazı kararlı koordinasyon bileşikleri uymaktadır. Daha sonra üç büyük kuram önerilmiştir. Sırasıyla; değerlik bağı (DB) kuramı, kristal alan (KA) kuramı ve molekül orbitali (MO) kuramıdır. EAN ve 18 elektron kuralına göre, Sidgwick 1927 yılında Lewis'in kimyasal bağ modelini geliştirmiştir, koordinasyon bileşiklerinin de kararlı yapı kazanabilmeleri için soygaz yapısına varmaları gerektiğini düşünmüştür. DB kuramı Linus-Pauling tarafından 1930'lu yıllarda önerilmiştir. Kurama göre, ligandlar ile merkez atomu arasındaki bağlara koordine kovalent bağlar denilmiş ve ortaklaşa kullanılan elektron çiftinin ligandlardan geldiği varsayılmıştır. Daha sonra değerlik bağı kuramının yetersizliklerine karşılık KA ve MO kuramları önerilmiştir. KA kuramı 1929 yılında H. Bethe ve 1932'de J.H.Van Vleck tarafından önerilmiştir. Bu kuramda ligandlar, eksi yüklü

noktalar olarak düşünülmektedir. Ligandlar ile merkez atomu arasındaki etkileşim sadece elektrostatik etkileşimdir. Elektrostatik etkileşim yanında kovalent etkileşime de yer verilerek; ligand alan kuramı adını almıştır. Bu kuramla koordinasyon bileşiklerinin birçok fiziksel ve kimyasal özellikleri açıklanabilmektedir. MO kuramında ise, metal orbitalleri ile ligand orbitalleri arasındaki etkileşimler dikkate alınarak kristal alan kuramının yetersizlikleri giderilmektedir [26].

2.1.3. Metal-iyon Kontrollü (Templat) Kompleksler

Kompleksler, aldehit veya ketonun, amin bileşiği ve metal tuzunun kondenzasyonu (templat metodu) yoluyla da elde edilir. Eğer reaktant molekülleri içinde potansiyel donor atomlar varsa, bileşiklerin sentezi için farklı metodlar kullanmak mümkündür. Donor atomlarının yeri, metal iyonlarına proseslerini kontrol etme olanağı verebilir. Bu yöntem *metal iyon-kontrollü sentez* (templat sentez) olarak tanımlanır. Ürünlerin oluşmasını sağlayan metal iyonu, metal iyon-kontrollü (yönlendirici) olarak görülebilir. Bir metal iyonu, stereokimyasal olarak seçici reaksiyonu kolaylaştırmak için doğru bir yönelmedeki reaktif grupları tutarak, basamaklı reaksiyonun gidişini yönlendirmektedir. Bu olay *metal iyon-kontrol etkisi* yüzündendir. Metalin koordinasyon geometrisi, ara ürünün geçiş halindeki düzeni ile donor atom sırası en iyi şekilde eşleşir. Schiff baz kondenzasyonu için metal varlığında genel mekanizma Şekil 2.22.de gösterilmektedir [27, 28].



Şekil 2.22. Schiff-baz kondenzasyonu için metal varlığında genel mekanizma

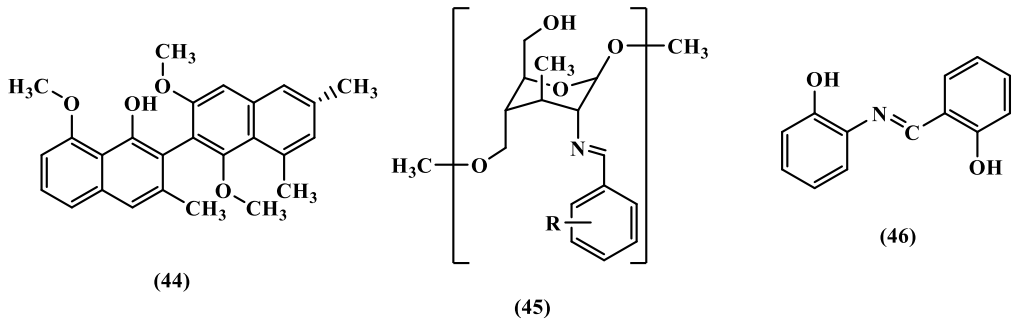
Sr(II) ya da Ca(II) tuzları varlığında dietilentriamin ve 2,6-piridin dikarboksaldehitin, [2+2] kondenzasyonuyla tek çekirdekli kompleksleri elde edilmiştir [29]. Dietilentriamin ve 2,6-piridindikarboksaldehitin, [1+1] kondenzasyonuyla metal iyon olmadığı zaman polimerik ürün elde edilmiştir.

2.1.4. Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Önemi ve Kullanım Alanları

Schiff bazları ve metal kompleksleri endüstride, klinik ve biyolojik sistemlerde oldukça yaygın kullanım alanlarına sahiptir. Hemoglobin, klorofil, miyoglobin, ftolosiyanin, vitamin B12, vitamin B6 biyolojik sistemlerde önemli yeri olan kompleks bileşikleridir [30, 31, 32, 33, 34].

Ayrıca boya, tekstil, ilaç, tarım, teknoloji, polimer teknolojisi, elektronik gibi kullanım alanlarının yanı sıra hastalıkların tedavisinde özellikle kanser hücrelerinin tedavisindeki gelişmelerden dolayı çalışmaları yapılmaktadır [35, 36, 37, 38]. Schiff bazları ile elde edilen metal kompleksleri renkli bileşikler olduğundan boya ve tekstil endüstrisinde boyar madde olarak kullanılmaktadır [39, 40, 41, 42, 43].

Schiff baz ligandları ve bunların biyolojik açıdan aktif kompleksleri, antimikrobiyal ve antikanser özellikleri nedeniyle son yıllarda kapsamlı bir şekilde çalışma alanını oluşturmuştur. Biyolojik veya terapötik uygulamalarda vaat eden ilaç ajanları veya biyolojik ve analitik araçlar olarak kullanılması, birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Ayrıca, çeşitli doğal, yarı sentetik ve sentetik bileşikler içinde bulunduğu ve biyolojik aktiviteleri açısından önemli olduğu tespit edilmiştir. Biyolojik sistemlerde aktivitelerinden dolayı farmakolojik etkileri oldukça geniştir. Antimikrobiyal, antifungal, antiviral, antiflamatuar, antioksidan, antitümör, analjezik gibi aktiviteleri bulunmaktadır. Ansikloklatidin (44), antimalaryal (sıtma) aktivitesi; kitosandan türetilen Schiff bazları (45) (R=H veya OH), antifungal aktivite ve N-(Salisiliden) -2-hidroksianilin (46) ise antibakteriyel aktivite sergilemektedir (Şekil 2.23) [44, 45, 46, 47,48, 49, 50].



Şekil 2.23. Biyolojik olarak aktif bazı bileşikler

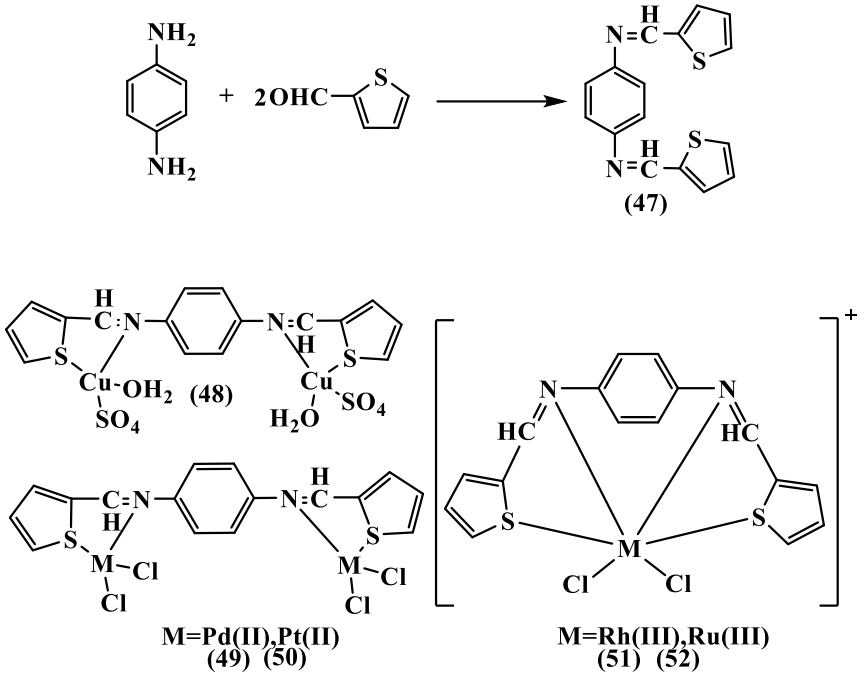
Özellikle azot ve kükürt donör atomu bulunan ligandların in vitro çalışmalarda, antitümör ve sitotoksik aktiviteleri gözlenmiştir. Yeni sentezlenen benzotiazol Schiff bazları ve türevleri ile ilgili çalışmalarda antitümör aktivite açısından incelenmiş olup servisk kanseri (hela) ve böbrek fibroblast kanseri hücrelerine karşı antitümör aktivitesi araştırılmıştır [51, 52, 53].

Muthuselvan ve grubunun yaptığı çalışmada, tiyofen-2-karboksaldehit ve L-histidin bileşiklerini kullanarak Schiff baz ligandı (tiophenol-his) sentezlemişler ve Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) klorid metal tuzları ile Schiff baz komplekslerini elde etmişlerdir. Tiophenol-his, metal iyonuna tiofen-S, imino-N ve karboksil-O atomları ile koordine olup, komplekslerin içerdiği donör atomları bakımından yapısal kararlılık ve biyolojik aktiviteleri yüksektir. Tiophenol-his ve komplekslerinin in vitro antibakteriyel ve antifungal aktivitesi bazı bakteri türlerine karşı gerçekleştirilmiştir [54]. Bir başka araştırmalarda Schiff bazı oxo-vanadium(IV) ve oxo-vanadium(V) kompleks bileşiklerinin bitki patojenleri *Agrobacterium tumefaciens* ve *Helminthosporium oryzae* üzerinde etkisi incelenmiştir [55]. Schiff bazlarının termokromik (ısıyla renk değiştirme) ve fotokromik (ışımayla renk değiştirme) özellikleri, aldehit kısmında o-konumunda OH grubunun proton transferi meydana getirmesinden kaynaklanır. Ayrıca bu iki özellik yapılarının da farklılaşmasında etkilidir. Termokromizm özellikteki Schiff bazları düzlemsel olup sıkı istiflenme gösterirken; fotokromizm özelliği gösteren bileşikler ise düzlemsel olmayıp gevşek yapılıdır [56, 57]. N-salisilideneanilin türevleri ile yapılan çalışmalarda fotokromizm ve termokromizm özellikleri üzerinde araştırmalar yapılmıştır [58, 59, 60].

2.1.5. Literatürde Yer Alan Bazı Schiff Bazı Ligandları ve Metal Komplekslerinin Sentezi

S. Mıhaı ve çalışma grubu, p-fenildiamin ve 2-tiyofen-karboksaldehitten türetilen Schiff bazı ligandı (47) sentezlemişlerdir ve etanol varlığında metal tuzları ile tepkimeye sokulmuştur. Cu(II) (48) , Pd(II) (49), Pt(II) (50) (M:L 2:1) oranında; Rh(III) (51), Ru(III) (52) (M:L 1:1) oranında tepkimeye girmişlerdir. Ürünlerin yapıları ise; elementel analiz, IR, UV, atomik absorpsiyon spektroskopisi, molar iletkenlik, NMR

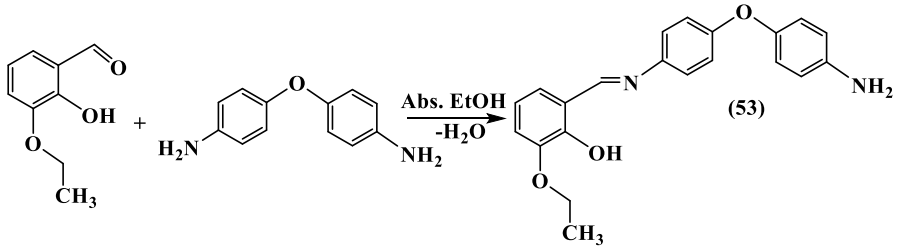
teknikleri ile karakterize edilmiştir. Bu bileşiklerin insan kök hücre hatlarının proliferasyonunu inhibe etme kabiliyeti test edilmiş ve sonuçların sitotoksik etkiler gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca IR spektrumunda ligand ve komplekslerin 1585-1658 cm^{-1} arasında (C= N) grubuna ait gerilme titreşimi, tiyofen halkasına ait ν (C-S) pikleri 714-756 cm^{-1}, ν (M-S) ait 355-390 cm^{-1} ve ν (M-N) 400-413 cm^{-1} görülmektedir. Düşük molar iletkenlik değerleri bu komplekslerin non-elektrolitik niteliğini göstermektedir. Deneysel veri analizlerinden Şekil 2.24.te verilen yapılar önerilmiştir [61].



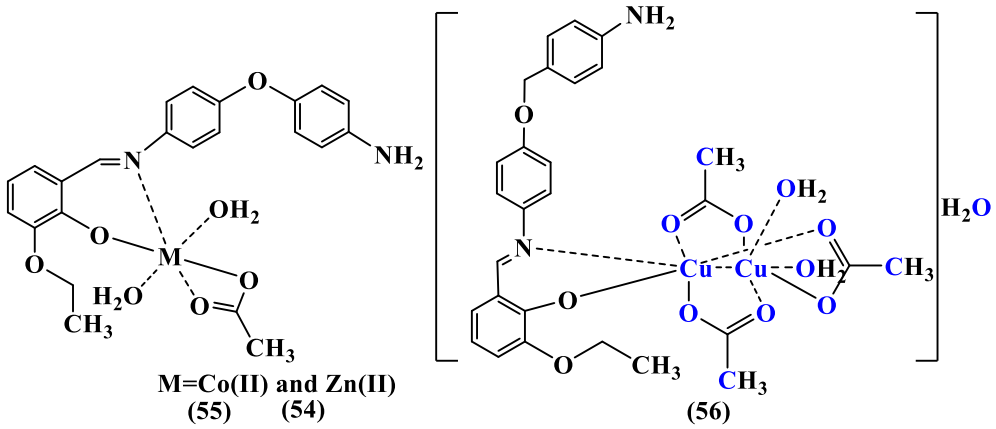
Şekil 2.24. S. Mıhaı ve çalışma grubu tarafından sentezlenen Schiff baz ve kompleksleri için önerilen yapılar

H. Şahal ve çalışma grubu, 2- [(E) -{ [4- (4- aminophenoxy) phenyl] imino} methyl]-6-ethoxyphenol (LH) (53) Schiff bazını sentezlemişler ve [Zn (L) (AcO) $(H_2O)_2$] (54), [Co (L) (AcO) $(H_2O)_2$] (55) ve [Cu_2 (L) $(AcO)_3$ $(H_2O)_2$] H_2O (56) komplekslerini elde etmişlerdir (Şekil 2.25). Ligandın sentezi için, 3-metoksisalisilaldehid ve 4, 4-diaminodifenileter etanol varlığında tepkimeye girmiştir. Co (II) ve Zn (II) metal tuzları ile (M:L, 1:1) olarak mononükleer; Cu(II) kompleksi (M:L, 2:1) ve dinükleer kompleksler hazırlanmıştır. Ürünlerin yapılarını bazı spektroskopik yöntemler ile karakterize etmişlerdir. Sonuçlara göre, ligandın fenolik

oksijen ve azometin azot atomları ile her bir metal atomuna koordine olduğu öne sürülmüştür. IR spektrumunda, ligandda ν (C=N) grubuna ait 1614 cm^{-1} pik, Co(II), Cu(II) ve Zn (II) kompleksleri için sırasıyla 1604 cm^{-1}, 1606 cm^{-1}, 1607 cm^{-1} gerilme titreşimleri görülmüştür. Ayrıca ligandda 3340-3560 cm^{-1} karakteristik (-OH) piki gözlenmiş ve komplekslerin spektrumlarında ise bu pikin kaybolması fenolik oksijeninin deprotonasyon sonrası metal iyonuna koordine olduğunu göstermektedir. Elektronik spektrum incelendiğinde 335 nm'de azometin grubunun azotu üzerinde bulunan bağlanmamış elektronların $n \rightarrow \pi^*$ geçişi, Co(II) ve Cu(II) komplekslerinde metal iyonlarının d-d geçişlerine ait 537-663 nm'de az yoğun bant görülmüştür. Ayrıca LMCT (ligand metal yük transfer) geçişlerine bağlı olabilecek 403-412 nm'de absorpsiyon bandı göstermektedir. Kompleks yapıları hakkında bilgi sağlamak için manyetik duyarlılık ölçümlerinden yararlanılmıştır. Co kompleksi için ölçülen 4.13 BM'luk manyetik moment değeri mononükleer oktahedral geometriyle eşlenmemiş $3e^-$ içeren bir d^7 sistemi için beklenen aralıkta görülmüştür. Zn(II) d^{10} konfigürasyonunda olduğu için diamanyetik olduğu öngörülmüştür. Sentezlenen bileşikler, in vitro antibakteriyel (*Bacillus subtilis, Staphylococcus aureus, Escherichia coli and Salmonella typhimurium)* ve antifungal aktivitelere karşı *((Candida globrata* ve *Candida tropicalis*)) en düşük inhibitör konsantrasyon yöntemiyle (MIC) test edilmiş olup bileşiklerin tümünün test edilen mikroorganizmalara karşı zayıf antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirlenmiştir [62].

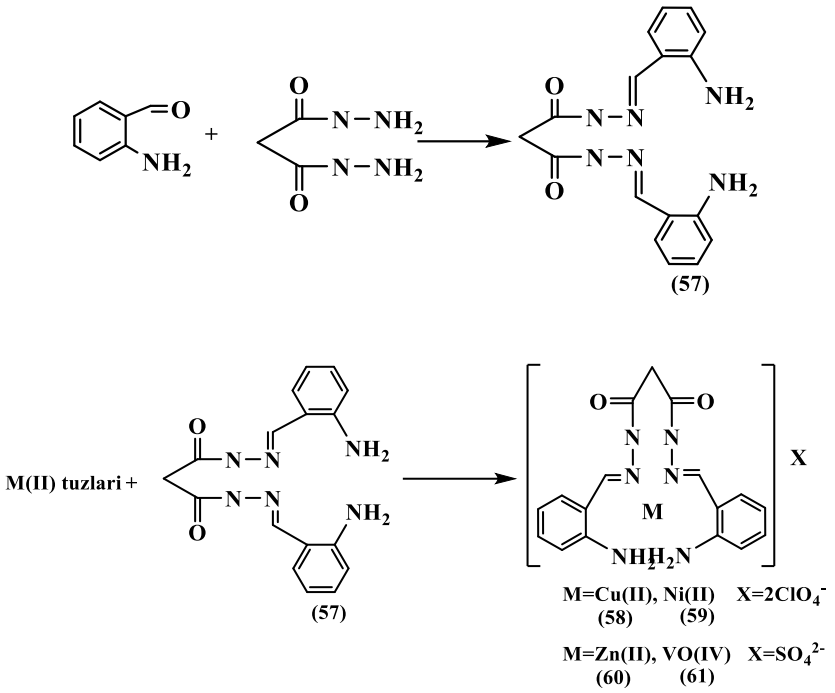


(53)



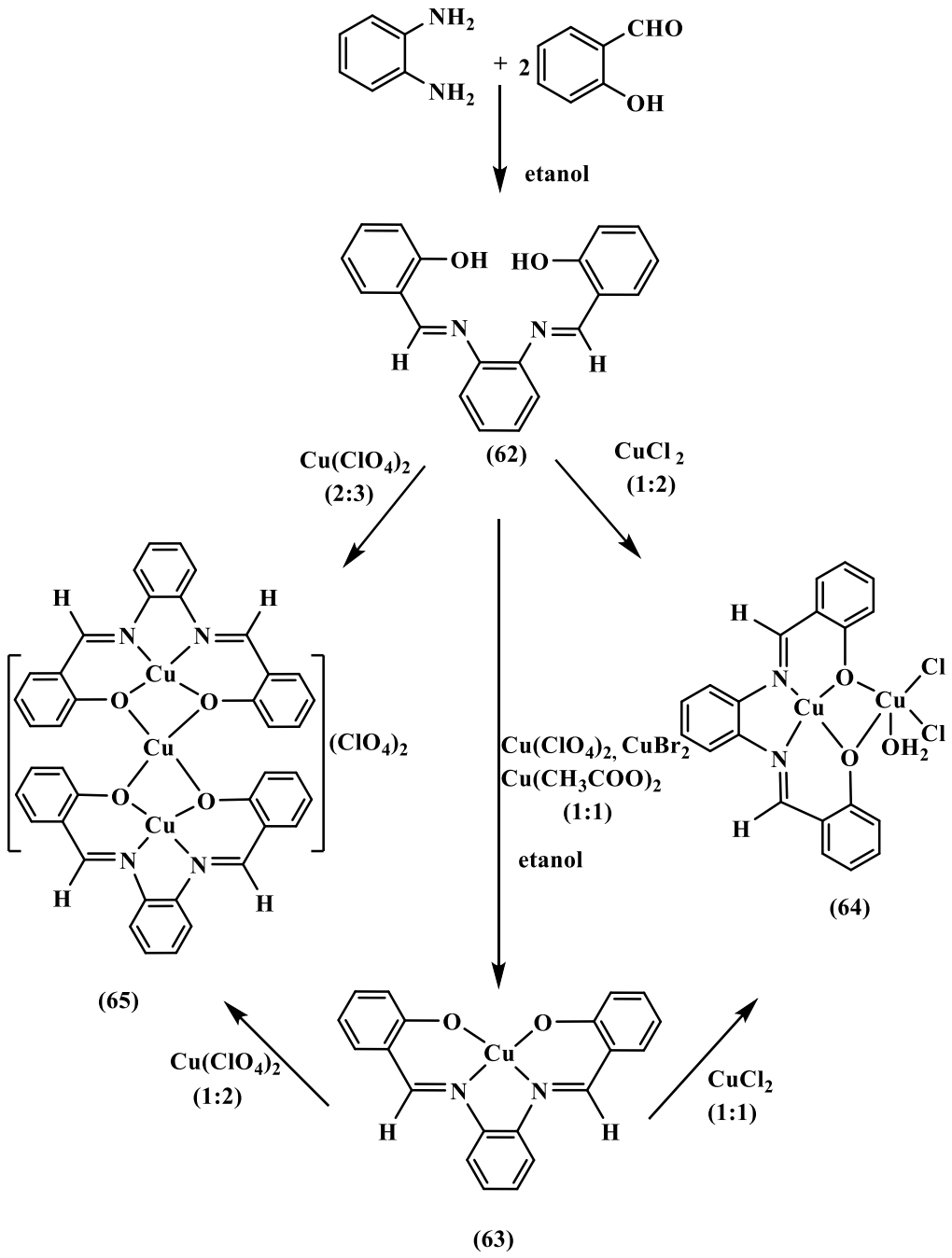
Şekil 2.25. H. Şahal ve çalışma grubu tarafından sentezlenen Schiff baz ve Co(II) ve Zn(II) komplekslerini ve Dimerik Cu(II) kompleksinin önerilen koordinasyon yapıları

R. Rajavel ve çalışma grubu, Schiff baz ligandı [*bis*-(2-aminobenzaldehyde)] malonoyl dihydrazone] (57) ve onun Cu(II) (58), Ni(II) (59), Zn(II)(60) ve oxovanadyum(IV) (61) metal komplekslerinin antimikrobiyal aktivitesini bildirmişlerdir. Spektral verilerde, Schiff bazının azometin azotu ve fenolik azotu yoluyla metal iyonuna bağlanarak tetradentat ligand olarak davrandığı gösterilmiştir. Elektronik spektral verilere göre, VO(IV) kompleksi için kare piramidal yapı, Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri için kare düzlem geometri ve Zn(II) kompleksi için tetrahedral geometrik yapıları önerilmiştir. IR spektrumunda vanadil kompleksine ait ν (V=O) 950 cm^{-1}, ν (M-N) 480-540 cm^{-1}, ν (SO_4^{2-}) 1100 cm^{-1}'de görülmektedir. UV-Vis. spektrumunda bileşikler DMSO'da 200-800 nm aralığında incelenmiş, ligand 260 nm'de benzen/ imino π→π* geçişi, azometine ait n→π* geçişi 370 nm'de absorpsiyon bandı göstermektedir. $[VO(L)]SO_4$ kompleksinde d-d geçişleri 550 nm ve π→π* (benzen) 240 nm, n→π*(azometin) 310, 410 nm'de max. absorpsiyonu görülmektedir. Ligand ve komplekslerinin, standart bir antibakteriyel madde olarak, *E.Coli*, *P.aeruginosa*, *S.aureus* and *Bacillus subtilis* bakteri türlerine karşı test edilip iyi bir potansiyel antimikrobiyal ajanlar olduğu bildirilmiştir (Şekil 2.26) [63].



Şekil 2.26. R. Rajavel ve çalışma grubu tarafından sentezlenen Schiff bazı ve kompleksler için önerilen yapılar

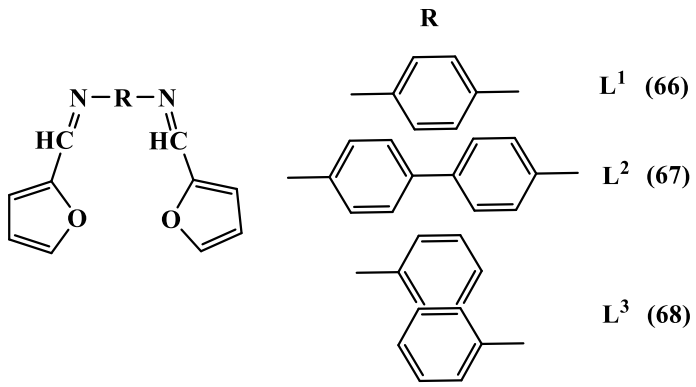
D. Maity ve çalışma grubu, simetrik Schiff baz ligandları ve Cu(II) komplekslerinin sentezi, yapısal özellikleri ve spektroskopik karakterizasyonları üzerinde durmuş ve karşı anyonları değiştirerek, tek çekirdekli, çift ve üç çekirdekli bileşikler sentezlemişlerdir. Salisilaldehit ve o-fenilendiaminden Schiff baz ligandı (62) sentezlenmiş olup ligandın farklı metal tuzları varlığında da farklı kompleks yapıları elde edilmiştir. Ligand ve $Cu(ClO_4)_2$, $CuBr_2$, $Cu(CH_3COO)_2$'ın 1:1 molar oranı tek çekirdekli kompleks (63) vermiştir. Ligand, $Cu(ClO_4)_2$ (2:3) ise üç çekirdekli kompleks (65)'i vermiştir. Reaksiyonun ligand ve metalin farklı stokiyometriyle ve çözücü maddesinin değiştirilmesi durumunda bile çift veya üç çekirdekli türler izole edilememiştir. (63)'ün $CuCl_2$ ile reaksiyonundan (1:1) çift çekirdekli kompleks (64) ve $Cu(ClO_4)_2$ ile reaksiyonundan (1:2) ise kompleks (65) sentezlenmiştir. IR spektrumunda; 1, 2, 3 nolu kompleksler için ($-NH_2$) bandı gözlenmemiş olup bütün bileşiklerde bulunan (-C=N-) grubunun frekansı farklıdır ve 1639-1603 cm^{-1} arasında oluştuğu görülmüştür. Bu grubun frekansının tüm bileşiklerde olması, azometin azotu ile Cu(II) merkezlerinin koordine olduğunu desteklemektedir (Şekil 2.27) [64].



Şekil 2.27. D. Maity ve çalışma grubu tarafından sentezlenen Schiff bazı ve bakır kompleksleri için önerilen yapılar

A. Pui ve çalışma grubu, 2-furaldehid ve fenilendiaminden türetilen Schiff bazları (L^{1-3}) (66-68) ve onların La(III), Sm(III), Gd(III) ve Er(III) kompleksleri sentezlemiştir (Şekil 2.28). Genel formülleri; [Ln (L^{1-3})$_2$ (NO_3)$_2$] NO_3.nH_2O (Ln=La,

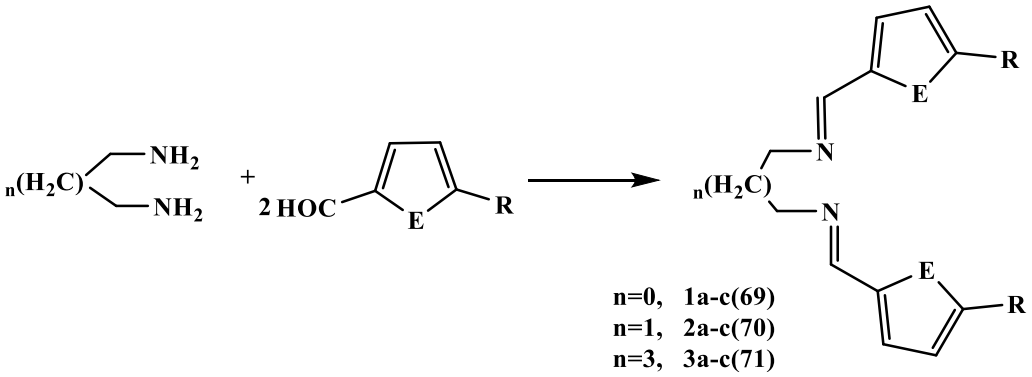
Sm, Gd, Er) şeklindedir. Elementel analiz, UV-Vis, FT-IR, molar iletkenlik ve termal analiz yöntemleri ile yapıları karakterize edilmiştir. Lantanitlerin en yaygın koordinasyon sayısı altı ile on iki arasında değişmekle birlikte, sekiz ve dokuz koordinasyon en çok karşılaşılandır. Bu çalışmada metalik iyonlar sekiz koordineli olarak bulunmuştur. Ayrıca zayıf lewis asitleridir ve tercihen oksijen gibi sert lewis bazlarına koordine olmaktadır. Bu komplekslerin emisyon spektrumu, tipik parlaklık özellikte olduğunu göstermiştir. Lantanitlerin koordinasyon kimyası, manyetik alan, optik, elektronik ve katalizör, biyomedikal alandaki sensörler gibi çeşitli alanlarda potansiyel uygulamaları mevcuttur. Komplekslerin termal davranışları benzerdir ve iki adımda bozunma gerçekleşmiştir. İlk, koordine edilmemiş su molekülü ve nitrat grubu ayrılmış olup, sonra koordine nitrat grupları ve Schiff bazının eliminasyonu gerçekleşmiştir. 600-750 ^{o}C'den sonra muhtemelen Ln_2O_3'e ayrışan kompleksler nedeniyle, TG-DTA eğrileri değişiklik göstermemektedir [65].



Şekil 2.28. A. Pui ve çalışma grubu tarafından sentezlenen Schiff bazı ligandı için önerilen yapı

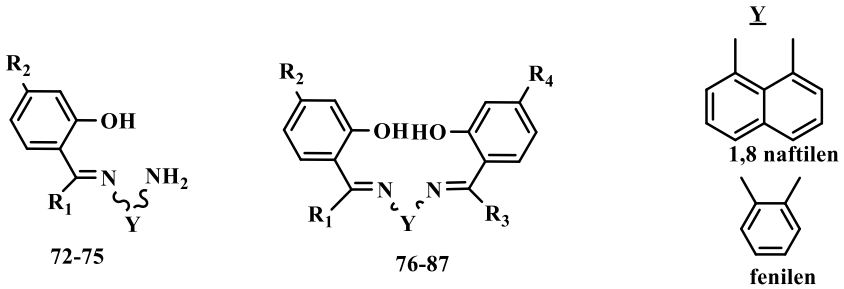
Y. Gök ve çalışma grubu, N-heterosiklik karben (NHC) öncülleri olarak, verimli Pd katalizörleri bulmak için, furan, tiyofen ve pirol parçaları içeren, yeni heterosiklik tuz serisini (1-3), imidazolidinyum(1a-c) (69), pirimidinyum(2a-c) (70) ve diazepinyum (3a-c) (71) sentezlemiştir (Şekil 2.29). Heterosiklik tuzlardan (1-3), $Pd(OAc)_2$ ve baz olarak $KOBu^t$ 'nun varlığında oluşan kompleksler, sulu bir ortamda, Mizoroki-Heck eşleşme reaksiyonu için katalizörler olarak test edilip, iyi bir verim elde edilmiştir.

Heteroaril sübstitüentli, imidazolidin-2-iliden, pirimidin-2-iliden, diazepin-2-iliden, Pd(II) sistemleri oldukça yüksek katalitik aktivite sergilemiştir [66].

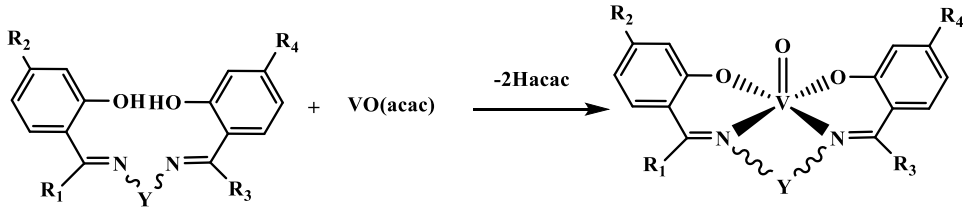


Şekil 2.29. Y. Gök ve çalışma grubu tarafından sentezlenen Heteroaril sübstitüentli imidazolidinyum (la-c), pirimidinyum (2a-c) ve diazepinyum (3a-c) tuzlarının sentezi için önerilen yapılar

D.M. Boghaei ve çalışma grubu, fenilen diamin ve 1,3-naftalindiaminden türetilen simetrik olmayan diimino dörtdişli Schiff bazlar (76)-(87) ve onların vanadil komplekslerini (88)-(99) sentezlemiştir (Şekil 2.30). Sikloheksenin seçici oksidasyonu için katalizör olarak elde edilen kompleksler kullanılmıştır. Elektron verici grupların sayısı düştükçe katalitik aktivite artmakta ve katalitik seçicilik ligandlardaki sübstitüentleri değiştirerek değişmektedir. Naftilen köprülü ligandları içeren kompleksler benzer redoks potansiyellerine sahipken, katalitik aktiviteleri oldukça çeşitlidir. Aktivitelerindeki bu farklılık, ΔE_p ve yapısal verilere bağlı olmaktadır. Fenilen köprülü ligandlar içeren komplekslerde, GC, redoks potansiyeli ve ΔE_p ölçümleri karşılaştırıldığında, katalitik aktivite ile redoks potansiyeli arasında iyi bir korelasyon oluştuğu gözlenmiştir [67].



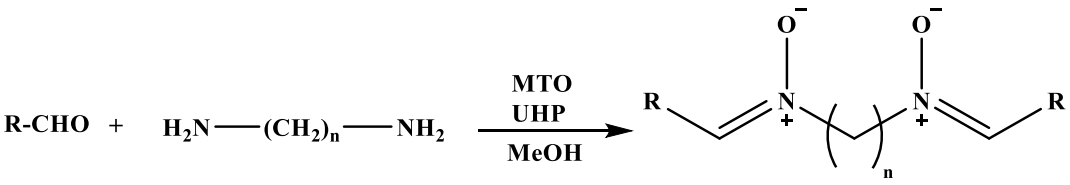
Bilesik	Y	R_1	R_2	R_3	R_4
72	fen	H	H		
73	fen	CH_3	H		
74	naf	H	H		
75	naf	CH_3	H		
76	fen	H	H	CH_3	H
77	fen	H	H	CH_3	OH
78	fen	CH_3	H	CH_3	OH
79	fen	H	H	H	H
80	fen	CH_3	H	CH_3	H
81	fen	CH_3	OH	CH_3	OH
82	naf	H	H	CH_3	H
83	naf	H	H	CH_3	OH
84	naf	CH_3	H	CH_3	OH
85	naf	H	H	H	H
86	naf	CH_3	H	CH_3	H
87	naf	CH_3	OH	CH_3	OH



Bilesik	Y	R_1	R_2	R_3	R_4
88	fen	H	H	CH_3	H
89	fen	H	H	CH_3	OH
90	fen	CH_3	H	CH_3	OH
91	fen	H	H	H	H
92	fen	CH_3	H	CH_3	H
93	fen	CH_3	OH	CH_3	OH
94	naf	H	H	CH_3	H
95	naf	H	H	CH_3	OH
96	naf	CH_3	H	CH_3	OH
97	naf	H	H	H	H
98	naf	CH_3	H	CH_3	H
99	naf	CH_3	OH	CH_3	OH

Şekil 2.30. D.M. Boghaei ve çalışma grubu tarafından sentezlenen tetradentat ligandlar ve çeşitleri ile komplekslerinin sentezi için önerilen yapılar

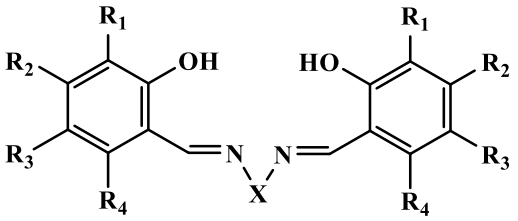
R. Najjar ve D. Safa, dinitronları (100-104), birincil diaminlerden ve uygun bir aromatik aldehitten, oksitleyici madde olarak üre hidrojen peroksit ilave maddesi (UHP) ve katalizör olarak metiltrioksirenyum (MTO) kullanılarak kondenzasyon-oksidasyon yoluyla, tek kaplı bir yöntemle sentezlemiştir (Şekil 2.31). Tek kap sürecin avantajı, reaksiyonlar bir adımda gerçekleştirildiğinde büyük miktarda çözücü ve kimyasal madde tüketimi ve büyük miktarda atık oluşumunu azaltmasıyla, yeşil bir yöntem olarak kabul edilmiştir. 4-kloro, 4-nitro, 4-metoksibenzaldehid ve ayrıca furfural gibi çeşitli sübstitüentleri taşıyan benzaldehitler ile 1,6-diaminoheksan ve 1,12-diaminododekan gibi diaminler reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen N, N'-bis (benziliden) -1,6-heksandiamin N, N'-dioksitler veya N, N'-bis (benziliden) -1,12-dodekandiamin N, N'- dioksitler (veya benziliden sübstitüentli) % 45-60 verimle ayrılmıştır. Her diamin molekülü üzerindeki her iki amin grubunun aldehit ile reaksiyona girmesini sağlamak için reaksiyon ortamına az miktarda aldehit ilave edilip ve dolayısıyla diamin molekülünün her iki ucunda nitrürün oluşması sağlanmıştır. Ayrıca nitronların, doğal ve biyolojik açıdan aktif bileşiklerin sentezinde yapı taşları ve radikal polimerizasyonda moleküler ağırlık düzenleyicileri ve serbest radikal proseslerini izlemek için sensörler ve problar veya bazıları modifiye edici olarak kullanılan çeşitli uygulamaları mevcuttur [68].



R= $C_6H_5^-$ (100), *p*-NO_2-C_6H_4- (101), *p*-Cl-$C_6H_4^-$ (102) , *p*-MeO-$C_6H_4^-$ (103), 2-fural(104)
n=6 veya 12

Şekil 2.31. R. Najjar ve çalışma grubu tarafından, birincil diaminler ve aromatik aldehitten türetilen dinitronların sentezi için önerilen yapılar

Z. Liu ve F.C. Anson tarafından, Schiff baz ligandları ve bunların vanadyum (III, IV, V) ile kompleksleri hazırlanmış, spektral ve elektrokimyasal özellikleri değerlendirilip ve O_2'nin indirgenmesi için potansiyel katalizörler olarak incelenmiştir. Asetonitril içindeki asitli çözeltilerde vanadyum(IV) kompleksleri, V(III) ve V(V) komplekslerini oluşturmak için tersinir disproporsiyonuna uğramıştır ve komplekslerin önerilen yapıları Şekil 2.32.de gösterilmektedir [69].

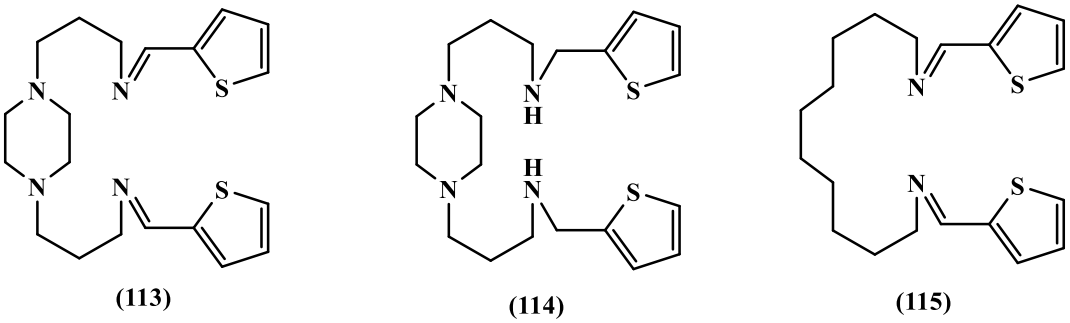


Bilesik	R_1	R_2	R_3	R_4	X
105	H	H	H	H	CH_2CH_2
106	t-Bu	H	t-Bu	H	CH_2CH_2
107	H	H	H	H	$CH_2CH_2CH_2$
108	H	H	NO_2	H	CH_2CH_2
109	H	H	H	H	$CH_2C(CH_3)_2CH_2$
110	H	H	NO_2	H	$CH_2C(CH_3)_2CH_2$
111	H	H	MeO	H	CH_2CH_2
112	H	MeO	H	MeO	CH_2CH_2

Şekil 2.32. Z. Liu ve F.C. Anson tarafından, Schiff bazlı V(III, IV, V) komplekslerinin sentezi için önerilen yapılar

L. Casella ve J.A. Ibers, N,N'-Bis (3- (2- theny1idenimino) propyl) piperazine (113) ve N,N'-Bis (3-(2-theny1amino) propyl) piperazine (114) ligandlarının bakır(I) ve bakır(II) komplekslerini sentezlemiştir ve (113) ve (114) ile karşılaştırma amacıyla da N,N'-bis(2-thenylidenimino)-1,10-decane (115) sentezlemişlerdir (Şekil 2.33). [Cu (ligand)] $[ClO_4]_2$ kompleksleri çözeltideki ve katı haldeki CuN_4 koordinasyonunu, nitrat kompleksleri CuN_4O koordinasyonu ile hem çözelti hem de katı halde [Cu (ligand) (ONO_2)] $[NO_3]$ olarak düzgün şekilde tanımlanmıştır. $Cu^{II}OSO_2CF_3$ tuzları çözeltide CuN_4 koordinasyonu ve katı halde CuN_4O koordinasyonu göstermektedir. Cu(I) kompleksleri için $Cu(114)^+$ iyonu çözeltide hızla oksitlenirken $Cu(113)^+$ iyonu daha

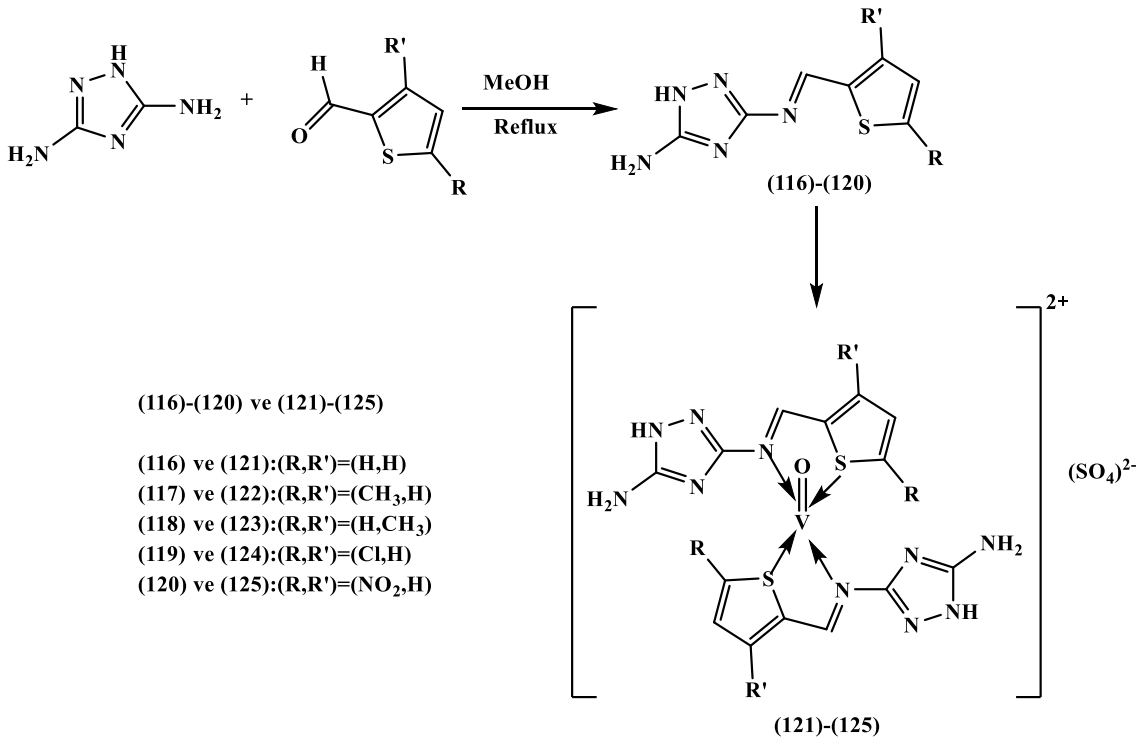
kararlı olduğu ve muhtemelen CuN_2S_2 veya CuN_4S_2 koordinasyonunu gösterdiği önerilmektedir [70].



(113) (114) (115)

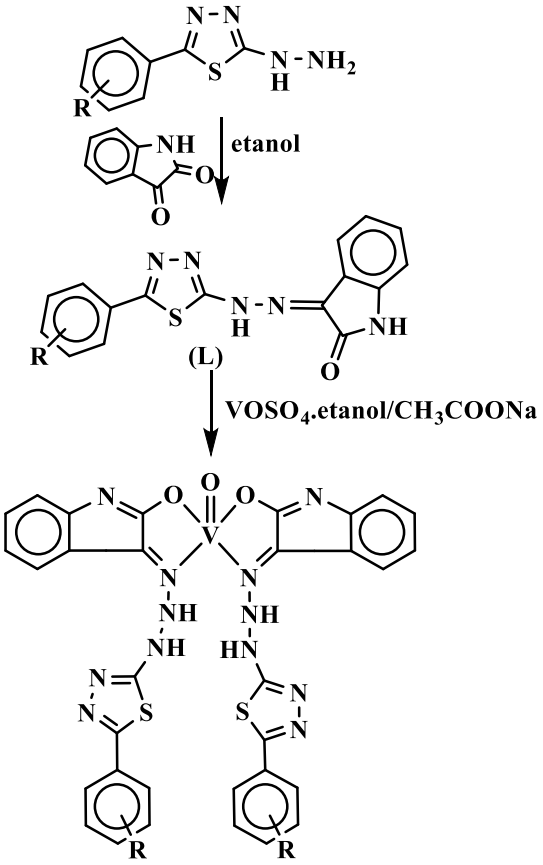
Şekil 2.33. L. Casella ve J.A. Ibers tarafından, (113), (114), (115) ligandlarının sentezi için önerilen yapılar

Z.H. Chohan ve S.H. Sumrra tarafından, yeni bir dizi biyolojik olarak aktif tiyenil türevi triazol Schiff baz ligandları (116-120) ve bunların oksovanadyum (IV) kompleksleri (121-125) sentezlenmiş (Şekil 2.34) ve fiziksel (E.N. manyetik duyarlılık, iletkenlik), spektral (IR, ^1H ve ^{13}C-NMR, elektronik ve kütle spektrometresi) ve mikroanalitik verilerle yapıları karakterize edilmiştir. Tüm Schiff baz ligandları ve oksovanadyum(IV) komplekslerinin, bazı bakteri türlerine karşı in vitro antibakteriyel, antifungal ve sitotoksik özellikleri test edilmiştir. Tüm oksovanadyum(IV) kompleksleri, $VOSO_4$ ile triazol türevi Schiff bazlarının (M:L, 1:2) stokiyometrik reaksiyonuyla hazırlanmış ve $[M(L_2)]SO_4$ genel formülünde (L=(116-120) ve $M=V^{IV}O$ kare piramidal geometriye sahip olduğu önerilmiştir. IR spektrumunda gerilme frekansları ν (C=N) 1629-1637 cm^1, tiyofen halkası ν (C-S) 882-889 cm^{-1}, ligandların spektrumlarında gözlenmeyen komplekslerde görülen yeni frekanslar ise ν (V-N) 487-497 cm^{-1}, ν (V-S) 371-388 cm^{-1}, kompleksin koordinasyon küresi dışında ν $(SO_4)^{2-}$ 1082-1088 cm^{-1}, ν (V=O) 976-987 cm^{-1} gözlenmiştir. İletkenlik ve manyetik duyarlılık ölçümlerinde V(IV) komplekslerinin 82-90 ohm^{-1} cm^2 mol^{-1}, elektrolit oldukları ve 1.72-1.73 B.M. değerleri ise kare piramidal geometri için bildirilen değerler ile uyuştuğu görülmüştür. Bileşikler higroskopik olmayan ve yeşil renkli katı maddeler olarak sentezlenmiş, DMF ve DMSO'da iyi çözünmektedirler [71].



Şekil 2.34. Z.H. Chohan ve S.H. Sumrra tarafından, tiyenil türevi triazol Schiff bazlarının ve oksovanadyum (IV) komplekslerinin sentezi için önerilen yapılar

M.K. Sahani ve çalışma grubu, 5- (fenil/fenil sübstitüentli) -2-hidrazino-1, 3, 4-tiadiazollerin ve indolin-2,3-dion'un kondenzasyonuyla elde edilen N_2O_2 Schiff bazlı oksovanadyum (IV) kompleksleri (126-129), sodyum asetat varlığında etanolde hazırlanmış (Şekil 2.35) ve yapıyı teyit etmek için mikro-analitik veriler, manyetik duyarlılık, UV-Vis, IR, EPR ve XRD gibi spektral teknikler kullanılmıştır. Komplekslerin IR spektrumunda ν (V-S) 415-380 cm^{-1}, ν (V-N) 475-430 cm^{-1}, ν (V=O) 975-950 cm^{-1} gerilme frekansları gözlenmiştir. 1.70-1.76 B.M. manyetik moment değerleri ile eşlenmemiş elektronlu V(IV) kompleksleri için uygun olduğu saptanmıştır. Kompleksler monoklinik kristal sisteminde ve parçacık boyutlarının 18.0 nm ila 24.0 nm (nano-boyut) aralığında olduğu bulunmuştur. Bileşiklerin in vitro antibakteriyel ve antifungal özellikleri de incelenmiştir [72].



R= H (L_1H) (126); 2-Cl (L_2H) (127); 4-Cl (L_3H) (128); 4-NO_2 (L_4H) (129)

Şekil 2.35. M.K. Sahani ve çalışma grubu tarafından, Schiff bazlı oksovanadyum (IV) komplekslerinin sentezi için önerilen yapılar

2.2. VANADYUM

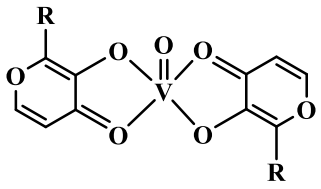
Vanadyum periyodik tablonun V-B grubunda bulunan kolay yükseltgenmeyen, korozyona dayanıklı, grimsi renkte bir geçiş elementidir ve en yaygın yükseltgenme basamakları +2, +3, +4 ve +5'tir. Vanadyum bileşiklerinin toksisitesi düşük olup kansorejen değildir. Ayrıca eser element olmasına rağmen, henüz V eksikliğinden dolayı bir hastalık tanımlanmamıştır. Diyabet tedavisinde yapılan çalışmalarda insüline alternatif olarak, ona benzer şekilde etki gösteren vanadyum bileşikleri kullanılmaktadır. Deney hayvanlarında yapılan çalışmalarda ve bazı diyabetik hastalarda da olumlu etkiler gözlenmesi bu bileşiklerin gelecekte önemli olacağı anlaşılmaktadır [3, 4, 5, 6, 7].

Vanadatlar ile diğer vanadyum bileşiklerinin, glukoz taşıma aktivitesinde ve glukoz metabolizmasında birçok etkisi araştırılmıştır [73, 74, 75]. Vanadyum bileşiklerinin emilimi, çözünürlüğüne ve vücuda nasıl alındığına bağlıdır. Kandaki vanadyumun yaklaşık %90'ı albümin ve transferine bağlı olarak plazmada bulunur. Vanadyum atılımı nispeten hızlıdır ve hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde böbreklerin 1–3 gün içerisinde emilen vanadyumun % 40–60'ını vücuttan attığı gözlenmiştir. İdrardaki vanadyumun biyolojik yarı ömrü 20-40 saat civarındadır [76]. $[VO(O_4)]$, $[VO(S_4)]$, $[VO(N_2S_2)]$, $[VO(N_2O_2)]$ gibi koordinasyon modlarında kapsamlı çalışmalar, hem in vitro hem in vivo olarak da yapılmıştır [77].

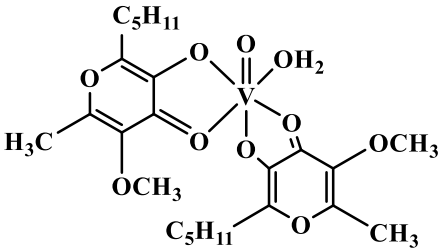
STZ (2-Deoksi-2-(3-Metil-3-Nitrozoüreido)-D-Glukopiranoz) denilen kimyasal madde ile deneysel diyabet oluşturulmuş sıçanlarda, vanadyumun verilmesi hiperglisemiyi normal düzeye getirmekte, pankreasın β hücrelerini iyileştirdiği bilinmektedir [78, 79].

Ramanadham ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, STZ ile diyabet oluşturdukları sıçanların içme sularına $VOSO_4$ eklediklerinde plazma glukoz, lipid, kreatinin ve tiroid hormon düzeylerinin normale dönmesiyle beraber adipoz dokudan gliserol serbestlenmesi ve kalp fonksiyonlarında da düzelme gözlemişlerdir [80].

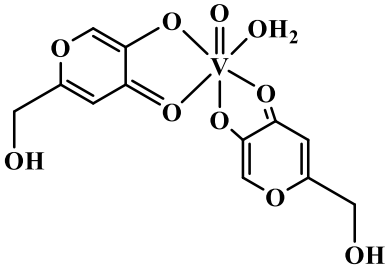
İnsüline benzer etki gösteren çalışmalar için sentezlenen bazı vanadyum bileşikleri, bis(maltolato)oxovanadium(IV)(BMOV) (130), bis(ethylmaltolato) oxovanadium(IV)(BEOV) (131), $V^{IV}O(allixinato)_2(H_2O)$ (132), $V^{IV}O(kojato)_2(H_2O)$ (133), $V^{IV}O(hdp)_2$ (134), $V^{IV}O(pic)_2$ (135), $V^{IV}O(acac)_2$ (136), $V^{V}O_2(dipic)$ (137) ve $V^{IV}O(dipic)(H_2O)_2$ (138) Şekil 2.36. da verilmektedir.



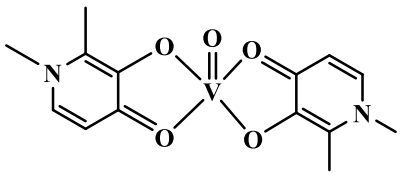
R=CH_3 (130)
R=C_2H_5 (131)



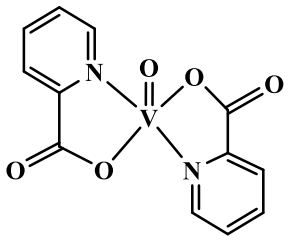
(132)



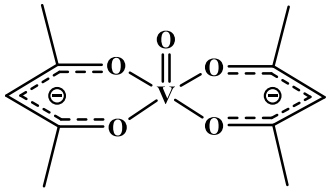
(133)



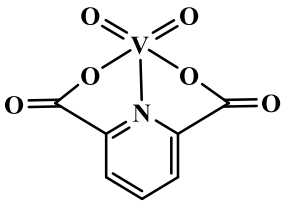
(134)



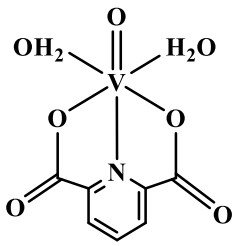
(135)



(136)



(137)



(138)

Şekil 2.36. İnsülinomimetik vanadyum bileşikleri

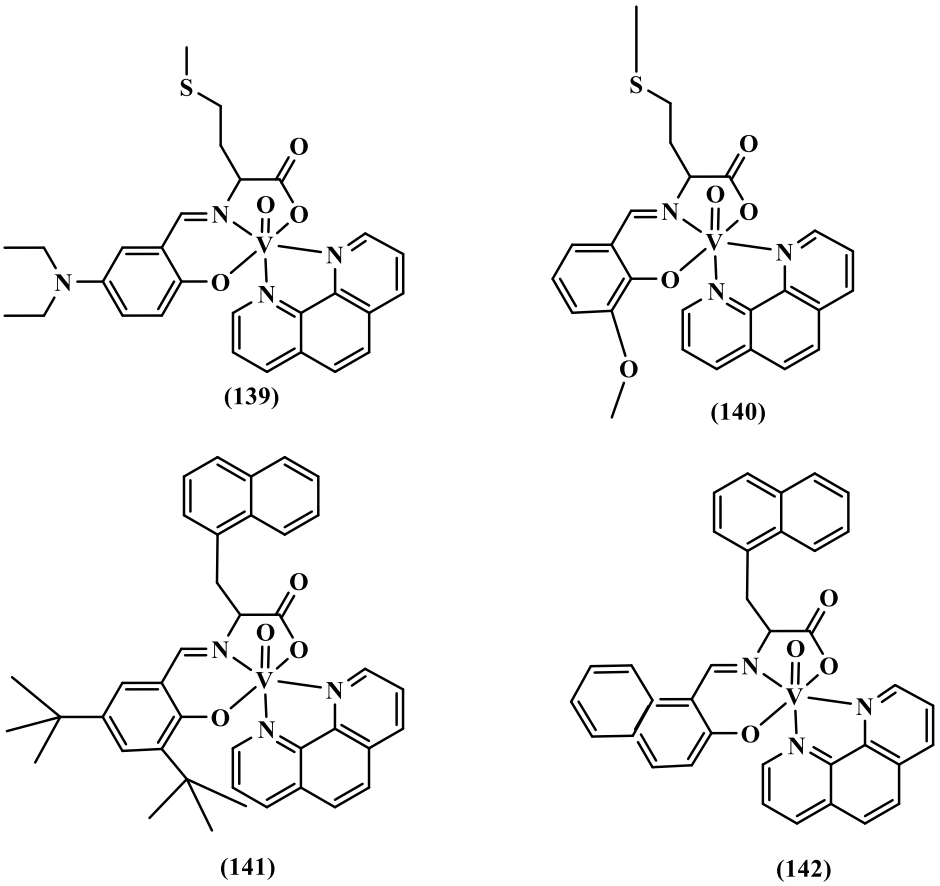
(130) ve (131) bileşikleri STZ diyabetli sıçanlara oral uygulanmış olup hiperglisemik durumda kan glukoz düzeyini düşürmede serbest vanadyumdan çok daha etkili olduğu ve (130)'un, en etkili hipoglisemik vanadyum bileşiklerinden biri olduğu belirtilmiştir [4, 81].

İnorganik vanadyum tuzları bazı durumlarda yüksek toksisiteye ve kötü biyolojik etkinliğe sahiptir. Yeni oksovanadyum komplekslerinin sentezlemesi ve tıbbi uygulamalarının araştırılmasındaki amaç bu olumsuz etkilerin en aza indirgemesidir [82]. Örneğin (132) bileşiğininin (Şekil 2.36) farmakolojik fonksiyonları, hipertansiyon, hiperkolestrolemi, hiperinsülineminin tedavisini ve hiperglisemik etkilerini içermektedir [5].

Vanadyumun biyolojik etkileri üzerine kapsamlı çalışmalar olmasına rağmen, insülin-mimetik aktivitesini açıklayan mekanizma halen tam olarak kanıtlanamamıştır. Bununla birlikte, insülin reseptör kinazı ve insülin sinyal enzimlerini içeren bazı enzimatik reaksiyonların aktivasyonu ile ilgili olarak çeşitli mekanizmalar önerilmiştir [77]. Vanadyum bileşiklerinin antidiyabetik etkisinden başka, birçok biyolojik süreçlerde, organik türevleri ile komplekslerinin çoğu, çeşitli hastalıkların tedavisi için önerilmiştir. Bu bileşikler hayvan deneylerinde, kanseri türleri üzerinde in vitro etkiler göstermiştir ve karsinogenezin tüm evrelerine karşı koruma sağlamıştır.

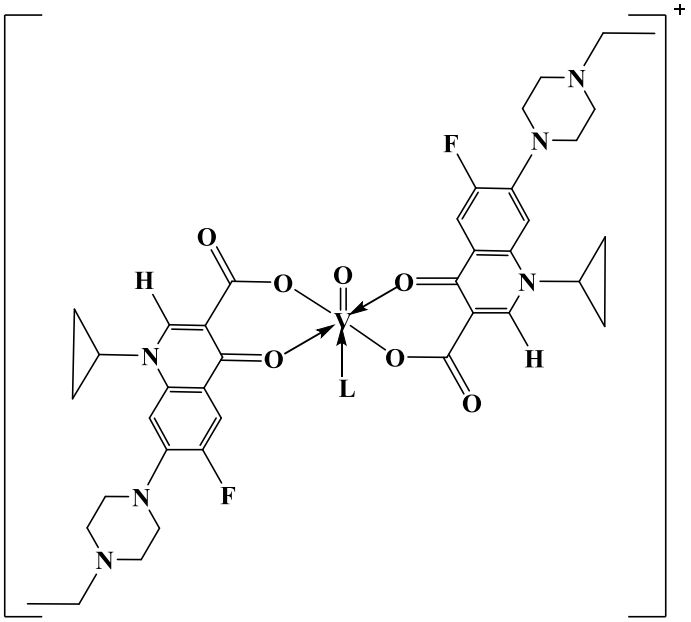
Antitümör, antibakteriyel, antiviral, antiparazit gibi ve birçok enzim üzerinde etkileri olduğu da gösterilmekte ve gelecekteki çalışmalarda bu bileşiklerin tıpta kullanımları daha da önemli yer tutacaktır [83].

Y. Cao ve çalışma grubu, çeşitli Schiff bazlı aminoasit ve 1,10-fenantrolin ligandlarının, dört yeni oksovanadyum(IV) komplekslerini (139)-(142) sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Şekil 2.37. deki kompleks yapılarını önermişlerdir. A-549 (insan akciğer karsinom hücre çizgisi) ve HepG2'ye (insan hepatoma hücre hattı) karşı in vitro antikanser aktiviteleri MTT ile test edilmiştir. Vanadyum komplekslerinin güçlü antikanser ajanları olarak rol oynayabileceği belirlenmiştir. Bu komplekslerin, X-ışını yapısal analizinde, dört komplekste, V(IV) atomlarının bozulmuş oktahedral yapıda ve altı koordine olduğu gösterilmiştir. IR spektrumunda dört ayrı komplekse ait, ν (C=N) 1657-1636 cm^{-1}'de çok keskin pikler, ν (V=O) 953-963 cm^{-1} 'de , ν (V-O)- ν (V-N) ait gerilme titreşimleri 400-650 cm^{-1} 'de ve fenantrolin halkasına ait ν (C=C) , ν (C=N) 848-728 cm^{-1} gözlenmiştir [82].



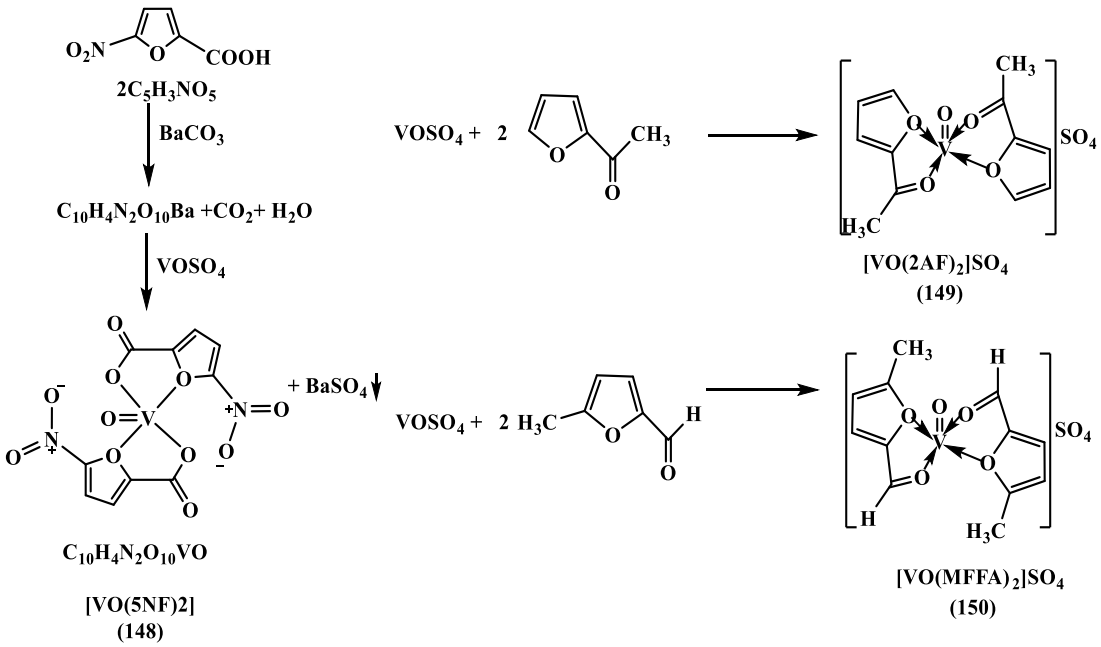
Şekil 2.37. Y. Cao ve çalışma grubunun sentezlediği, oksovanadyum(IV) kompleksleri için önerilen yapılar

W.A. Zordok ve S.A. Sadeek, yeni enrofloksasinV(V) komplekslerinin (143)-(147), [VO(Enr)$_2$ (L)], (L=anilin, dimetil formamid, piridin, o-Tolidin ve trietilamin) sentezini (Şekil 2.38), termal analizleri, karakterizasyonu ve biyolojik değerlendirmesini yapmışlardır. Enrofloksasin (Enr) bazı bakterilere karşı antimikrobiyal etki göstermektedir. Metal iyonları ile Enr gibi florokinolon ilaçlarının koordinasyon kimyası farmasötik sistemlerde büyük önem taşıdığı vurgulanmış ve bu çalışmada da metal kompleksleri ile serbest Enr karşılaştırıldığında test edilen mikroorganizmalara karşı daha yüksek inhibisyon sergilediği görülmüştür. DMF, anilin, piridin, ortotolidin ve trietilamin gibi oksijen ve azot verici moleküllerin varlığında Enr ile mononükleer vanadyum(V) kompleksleri hazırlanmış ve Enr'nin karboksilat ve piridon oksijeni ile V(V) bağlandığı ve bozulmuş oktahedral geometride olduğu gösterilmiştir [84].



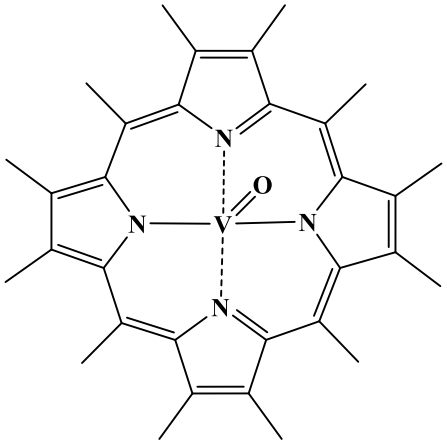
Şekil 2.38. W.A Zordok ve çalışma grubunun sentezlediği, V(V) kompleksleri için önerilen yapılar

A. Sheela ve çalışma grubu, yeni furan bazlı V(IV) komplekslerinin sentezi, spektral karakterizasyonu ve bu komplekslerin potansiyel antidiyabetik ilaçlar olarak kullanımı çalışmaları üzerinde durmuşlardır. Üç yeni kompleks; [$VO(O_4)$] koordinasyon modunda bis(5-nitrofuran-2-carboxylato)oxovanadium(IV) (148), bis(1-furan-2-yl-ethanonato) oxovanadium(IV)sulfate (149) ve bis(5-methyl-2-furalato)oxovanadium(IV)sulfate (150) sentezlenmiş olup önerilen geometrik yapıları bozulmuş kare piramittir (Şekil 2.39). Bu komplekslerin paramanyetik ve mononükleer olduğu anlaşılmıştır. Bileşiklerin glukoz düşürme kabiliyeti in vivo çalışmaya dayanılarak değerlendirilmiştir [77].



Şekil 2.39. A. Sheela ve çalışma grubu tarafından sentezlenen, yeni furan bazlı V(IV) kompleksleri için önerilen yapılar

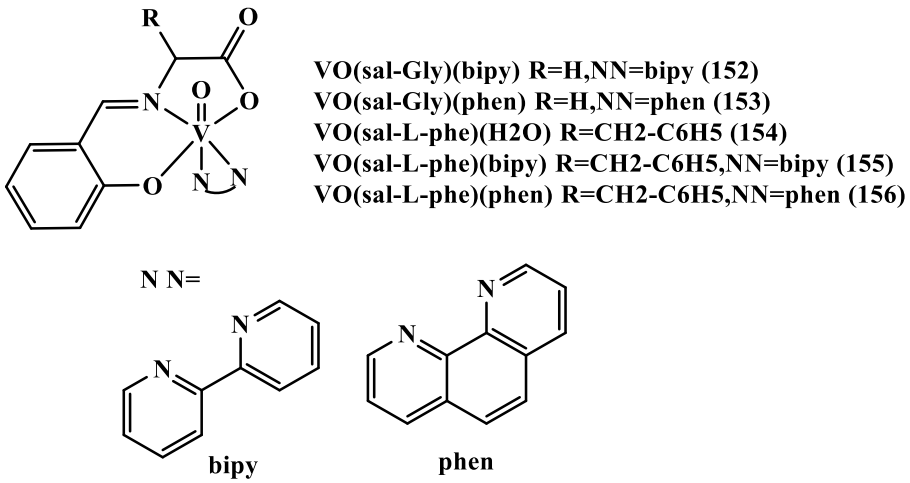
K-İ. Yamashita ve çalışma grubu, geoporfirinler için bir standart elde etmeyi amaçlayarak, porfirinin oksovanadyum $[V^{IV}O]^{2+}$ kompleksini, Okso(porfirinato) vanadyum(IV) (VOPor) (151), sentezlemişler (Şekil 2.40) ve molekülün yapısal karakterizasyonunu araştırmışlardır. Bu kompleks sınıfındaki bileşikler yer kabuğunda ve ham petrolde bulunduğu için geoporfirinler olarak adlandırılmıştır. Tek kristal difraksiyon çalışması, kompleksin V merkezinde beş koordinatlı bozulmuş kare piramidal geometri sergilediğini göstermiştir. IR spektrumunda, serbest porfirinin, 3312 cm^{-1} (N-H) gerilme frekansı gözlenmiş, kompleksin oluşumuyla kaybolmuştur. Komplekste 994 cm^{-1}'de güçlü bir sinyal ise ν (V=O) aittir [85].



(151)

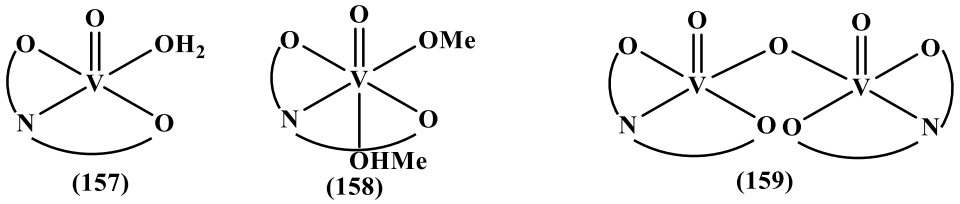
Şekil 2.40. K-İ. Yamashita ve çalışma grubu tarafından sentezlenen, Okso (porfirinato) vanadyum(IV) kompleksi için önerilen yapı

I. Correia ve çalışma grubu; salisilaldimin (amino asitlerden ve aldehitlerden türetilmiş) ve aromatik heterosikliklerin (bipy=2,2′-bipyridine, phen=1,10-phenanthroline) ligandları ile oksidovanadyum(IV/V) ve Cu(II) kompleksleri sentezlemiştir (Şekil 2.41). Genel gösterimleri, [M(sal-AA)(NN)] şeklindedir. Sitotoksisiteleri ve DNA ile etkileşimleri incelenmiş olup, farklı yöntemlerle yapıları değerlendirilmiştir. DNA bağlama deneyleri, fenantrolin içeren Cu(II) ve V(IV) bileşiklerinin karşılık gelen bipiridin analoglarına göre, daha güçlü bir DNA etkileşim yeteneği sergilediğini göstermiştir. Kompleksler insan yumurtalık (A2780) ve göğüs (MCF7) karsinom hücrelerine karşı sitotoksik aktivite gösterir [83].



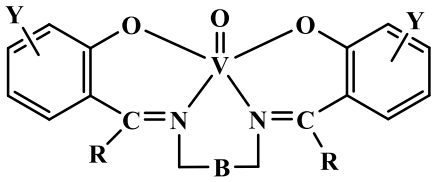
Şekil 2.41. I. Correia ve çalışma grubu tarafından sentezlenen ligandlar ile Cu(II) ve V(IV) komplekslerinin sentezi için önerilen yapılar

J.C. Pessoa ve çalışma grubu tarafından, basit dipeptidler (glisilglisin, glisilsarosin, L-alanilglisin, L-alanil-L-alanin, D, L-alanil-D, L-alanin ve L serilglisin) ve salisilikaldehitten türetilen oxovanadyum(IV) Schiff baz kompleksleri hazırlanmış (Şekil 2.42) ve karakterize edilmiştir. Serilglisin ve treonin glisin, sırasıyla formaldehit ve asetaldehitle VO (salGlyGly) 'un reaksiyonuyla oluşturulmuştur. N-Salisilidenamino asit vanadyum(IV) ve (V) kompleksleri genellikle (157) veya (158)'deki gibi koordinasyon geometrilerine sahiptir. Birkaç durumda, dimerik okso köprülü V^{IV}-O-V^{V} veya V^{V}-OV^{V} bileşikleri (159) elde edilmiştir [86].



Şekil 2.42. J.C. Pessoa ve çalışma grubu tarafından basit dipeptitler ve salisilaldehitten türetilen V(IV) Schiff baz komplekslerinin sentezi için önerilen yapılar

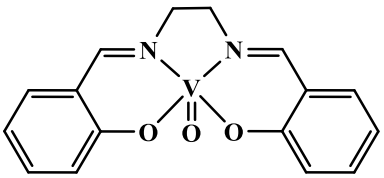
J.R. Zamian ve E.R. Dockal; *o*-hidroksikarbonil ve farklı diamin bileşiklerinin (2:1) kondenzasyonuyla elde edilen tetradentat Schiff bazlarının oksovanadyum(IV) komplekslerini (160)-(170) sentezlemişlerdir (Şekil 2.43). Ligandlarda fenolik halkadaki elektron veren gruplar hidroksilin oksijeni üzerindeki elektron yoğunluğunu arttırarak H -O bağını güçlendirir; absorpsiyon genellikle IR spektrumunda geniş bir bant olarak görülür. OH gerilimi, 3-EtOsalofen ligandının spektrumunda iki bant olarak gözükmekte olup, 3484 cm $^{-1}$'deki keskin zayıf bant, serbest OH gerilme frekansına ve 3280 cm^{-1}'de daha geniş yoğun band ise moleküllerarası hidrojen bağlı OH gerilme frekansıdır. DMsalen ligandı için, metil grupları, azometin karbonundaki sübstitüentlerdir ve böylece azota doğrudan doğruya elektronik yoğunluk kazandırır. (C=N)'deki elektronik yoğunluk ne kadar büyük olursa, bu bağ da zayıflar ve gerilme frekansı daha düşük dalga sayılarında oluşur. Çalışmadaki oksovanadyum(IV) kompleksleri için gerilme frekansları, ν (V=O) 973-990 cm^{-1},ν (V-N) 454-602 cm^{-1} ve ν (V-O) 350-418 cm^{-1} aralığındadır. 3-EtOsalen, 3-EtOsalpn-l, 2 ve 3-EtO-t-salcn ligandları ve komplekslerinin IR spektrumunda görülen 3520 ve 3575 cm^{-1}'de iki keskin piki, XRD çalışmasına dayanarak, bu bantların kristalizasyon suyu, yani koordine edilmiş ligandın dört oksijenine kuvvetli hidrojen bağlarıyla bağlantılı O-H gerilme frekansı olarak yorumlanmıştır. UV spektrumunda 385-420 nm'deki bandın n→π* geçiş tipinde serbest elektron çifti içerdiğini göstermekle birlikte ligandlarda oluşan intramoleküler H bağı bu bantların kaymasına sebep olabilmektedir. Tüm ligandlarda gözlenen bantların geri kalan kısmı fenolik kromofor üzerinde bulunan, moleküler orbitallerini içeren π→π* tipi geçişlerdir. Komplekslerde 600 nm'deki düşük yoğunluklu bant vanadil iyonlarının d-d geçişi olarak tanımlanmıştır [88].



R	Y	B	Bilesik
H	H	CH_2CH_2	[VO(salen)] (160)
H	3-EtO	CH_2CH_2	[VO(3-EtOsalen)](161)
H	4-(Et)2N	CH_2CH_2	[VO(DEAsalen)](162)
H	H	$CH(Me)CH_2$	[VO(salpn-1,2)](163)
H	3-EtO	$CH(Me)CH_2$	[VO(3-EtOsalpn-1,2)](164)
Me	H	CH_2CH_2	[VO(DMsalen)](165)
H	H	t-1,2-C_6H_{10}	[VO(t-salcn)](166)
H	3-EtO	t-1,2-C_6H_{10}	[VO(3-EtO-t-salcn)](167)
H	H	1,2-C_6H_4	[VO(salophen)](168)
H	3-EtO	1,2-C_6H_4	[VO(3-EtOsalophen)](169)
H	H	1,3-C_6H_4	[VO(salmphen)](170)

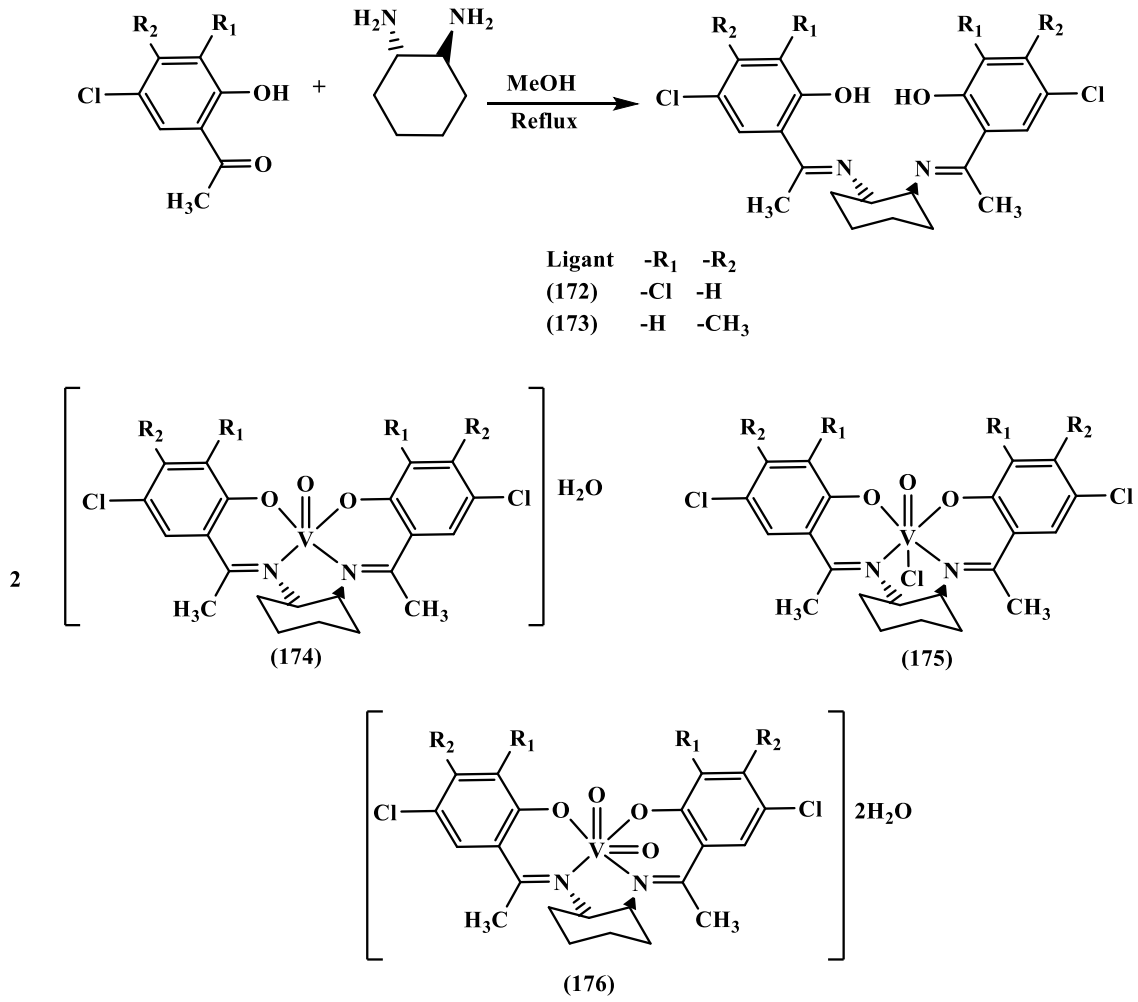
Şekil 2.43. J.R. Zamian ve E.R. Dockal tarafından tetradentat Schiff bazlı oksovanadyum(IV) komplekslerinin sentezi için önerilen yapılar

M.F.S. Teixeira ve çalışma grubu, farmasötik formülasyonlardaki dipironun voltametrik tayini için N, N-etilenbis (salisilideneiminato) oksovanadyum(IV) kompleksi [VO(Salen)] (171) (Şekil 2.44) ile modifiye edilmiş bir karbon pastası elektrodunun hazırlanması, özellikleri ve uygulamasını araştırmışlardır. Modifiye elektrodun elektrokimyasal davranışı ve dipironun elektrooksidasyonu siklik voltametri kullanılarak incelenmiştir. N, N'-etilenbis (salisilidaminaminato) ile geçiş metali iyonu kompleksleri, dioksijen bağlama, olefinlerin oksidasyonu ve aromatik bileşiklerde metaloproteinlerin işlevine benzer şekilde etkinliği görülmektedir. Geliştirilen modifiye edilmiş elektrot, farklı bileşimlerle altı ticari farmasötik numunede dipironun voltametrik tayinine uygulanmıştır ve ilaç üretiminde dipironun kalite kontrolü ve rutin analizi için yararlı olabilmektedir [89].



Şekil 2.44. M.F.S. Teixeira ve çalışma grubu tarafından *N,N*-ethylene*bis* (salicylideneiminato) oxovanadium(IV) 'in önerilen molekül yapısı

A. Yaul ve çalışma grubu, N,N'- (±)-trans-bis (3,5-dichloro-2-hydroxyacetophenone) -1,2-cyclohexanediamine (172) ve N,N'-(±)-trans-bis (5-chloro-4-methyl-2- hydroxyacetophenone)-1,2 cyclohexanediamine (173) Schiff baz ligandlarını, sırasıyla 3,5-dikloro-2 hidroksiasetofenon veya 5-kloro-4-metil-2-hidroksiasetofenon ile trans-1,2- diaminosikloheksanın kondensasyonundan sentezlemişlerdir ve bu iki ligandın, uygun deney koşulları altında vanadyum(IV) ve (V) ile oluşturduğu kompleksler (174)-(176) Şekil 2.45.te gösterilmektedir. V(IV) kompleksinin manyetik momenti d^1 sisteminin tek bir e^-'nuna karşılık gelen 1.70-1.85 B.M aralığında bulunmuş olup bu veriler ve elektronik spektrum çalışmaları, bir eşlenmemiş e- içermesi gereken, VO(IV) sistemi için kare piramidal geometriyi desteklemiştir. V(V) kompleksleri, $3d^0$ konfigürasyonu nedeniyle herhangi bir d-d bandı sağlamamıştır. (174) kompleksinin X-ışını difraksiyonu çalışması monoklinik kristal sistemini belirtmiştir. Kompleksler oksidan olarak hidrojen peroksit varlığında stirenin epoksidasyonu için katalizörler olarak incelenmiştir. Spektrum verilerinden, her iki ligandın da, ONNO donör atom dizisi ile metal iyonuna tetradentat olarak bağlandığı önerilmektedir [90].



Şekil 2.45. A.Yaul ve çalışma grubu tarafından tetradentat Schiff bazlı vanadyum komplekslerinin sentezi için önerilen yapılar

BÖLÜM 3

MATERYALLER

3.1. Kullanılan Kimyasal Bileşikler ve Çözücüler

2-tiyofen-karboksialdehit	Aldrich
4-metil-tiyofen-2-karboksialdehit	Aldrich
1,4-diaminbütan	Aldrich
1,6-diaminheksan	Merck
1,8-diaminoktan	Acros
4,4’diaminobibenzil	Aldrich
1,10-fenantrolin-2-karboksialdehit	Aldrich
2-furan-karboksialdehit	Aldrich
Vanadyum(IV)oksitsülfathidrat	Aldrich
Metanol	Merck
Glasiyal asetik asit	Merck
Etilasetat	Merck
Heksan	Aldrich
Kloroform	Tekkim
$CDCl_3$	Merck
DMSO	Merck

3.2. Kullanılan Cihazlar

Etüv: Pol-Eko Aparature

Isıtıcılı manyetik karıştırıcı: Chiltern hotplate magnetic stirrer HS31

Vakum etüvü: DAIHAN Scientific

Rotavapor: Buchi Vacuum Controller V-850, Vacuum Pump V-700 Rotavapor RII

Terazi: Gec Avery (virgülden sonra 4 haneli)

Erime noktası tayin cihazı: Gallen Kamp

UV-Spektrofotometresi: SHIMADZU UV-Vis Spectrophotometer UV-1700

NMR Cihazı: Varian ^{1}H NMR 300 MHz ve ^{13}C NMR 75.5 MHz Nükleer Manyetik Rezonans Spektrofotometresi

IR Spektrofotometresi: FAR-FT-IR Perkin Elmer

İletkenlik Ölçüm Cihazı: JENCO 3173 COND.

Kütle Analiz Cihazı: Agilent Technologies 6460 Triple Quad LC/MS

TG Cihazı: Seiko SII TG-DTA 6300-TG/DTA Termogravimetrik Analiz Cihazı

SEM-EDX Cihazı: EVO LS 10 model Elektron Mikroskobu (SEM-TEM-EDX)

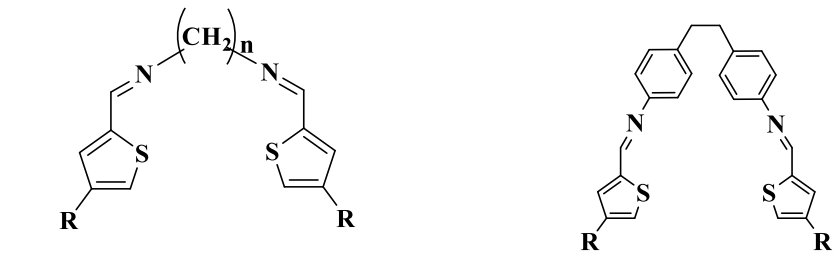
UV Lambası: Vılber Lourmat marka uv lambası

BÖLÜM 4

DENEYLER VE SONUÇLAR

4.1. Tiyofen Türevli Schiff Baz Ligandlarının Eldesi

Şekil 4.1. de dört farklı diamin ile reaksiyona sokulan 2-tiyofen-karboksialdehit veya 4-metil-tiyofen-2 karboksialdehitinin verdiği sekiz adet Schiff baz ligandı gösterilmektedir.



R=H **n=4 L^1** **n=6 L^2** **n=8 L^3** **R=H** **L^4**

$R=CH_3$ **n=4 L^5** **n=6 L^6** **n=8 L^7** **$R=CH_3$** **L^8**

Şekil 4.1. Farklı diaminlerle, 2-tiyofen-karboksialdehit veya 4-metil-tiyofen-2-karboksialdehitin reaksiyonu ile elde edilen Schiff baz ligandları (L^1-L^8)

4 adet iki boyunlu balona, ayrı ayrı 1,4-diaminbütan (0,44 g, 5 mmol), 1,6-diaminheksan (0,58 g, 5 mmol), 1,8-diaminoktan (0,72 g, 5 mmol), 4,4'diaminobibenzil (1,06 g, 5 mmol) eklenerek, 25 ml MeOH'de çözüldü. Farklı 4 adet balonda ise 2-tiyofen-karboksialdehit (1,12 g, 10 mmol) üzerine 25 ml MeOH ilave edilerek çözüldü. Amin çözeltileri oda sıcaklığında karıştırılarak yarım saat içinde aldehit çözeltileri yavaşça eklendi. 1-2 damla glasiyal asetik asit damlatıldı. Sıcaklık kontrol edilerek tepkime iki gün boyunca geri soğutucu altında refluks edildi. Tepkime, TLC [etilasetat: heksan (1:1), (1:2)] ile kontrol edilerek sonlandırıldı. MeOH rotevaporatörde

uzaklaştırıldı. Maddeler heksan: kloroformda (20:10 ml) bekletildi ve bir süre sonra vakum etüvünde kurutuldu.

Stokiyometrik oranları aynı aminler ile aldehit olarak 4-metil-tiyofen-2-karboksialdehit (1,2 g, 10 mmol) kullanılarak deney prosedürü tekrar uygulandı.

Ligandlar, (N1E, N4E) -N1, N4-bis (tiyofen-2-ilmetilen) bütan-l, 4-diamin için L^1, (N1E, N6E) -N1, N6-bis (tiyofen-2-ilmetilen) heksan-1,6-diamin için L^2, (N1E, N8E) -N1, N8-bis (tiyofen-2-ilmetilen) oktan-l, 8-diamin için L^3, N, N '- (etan-1,2-diyilbis) (4,1-fenilen) bis (1- (tiyofen-2-il) metanimin) için L^4, (N1E, N4E) -N1, N4-bis ((4-metiltiyofen-2-il) metilen) butan- 1,4- diamin için L^5, (N1E, N6E) -N1, N6-bis ((4-metiltiyofen-2-il) metilen) heksan-1,6-diamin için L^6, (N1E, N8E) -N1, N8-bis ((4-metil tiyofen-2-il) metilen) oktan-1,8-diamin için L^7, (NE, N'E) -4,4 '- (etan-1,2-diil) bis (N -((4-metiltiofen-2-il) metilen) anilin) için L^8 olarak isimlendirildi (Şekil 4.1).

L^1: δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 1.74-1.77 (2H, m, CH_2), 2.61 (2H, t, CH_2), 7.04-7.069 (1H, m, CH), 7.28 (1H, d, CH), 7.37 (1H, d, CH), 8.36 (1H, s, CHN). **δ_C (75.5 MHz; $CDCl_3$):** 28.81 (CH_2), 61.44 (CH_2), 127.57, 128.89, 130.50 (CH), 142.71 (C), 154.56 (CHN). **ESI/MS (m/z)** $[M+H]^+$, (277.1000)[a], (276.4000)[h].

L^2: δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 1.53-1.38 (2H, m, CH_2), 1.64-1.68 (2H, m, CH_2), 3.52 (2H, t, CH_2), 6.99-7.01 (1H, m, CH), 7.25 (1H, d, CH), 7.31 (1H, d, CH), 8.29 (1H, s, CHN). **δ_C (75.5 MHz; $CDCl_3$):** 27.31 (CH_2), 30.99 (CH_2), 61.50 (CH_2), 127.59, 128.80, 130.45(CH), 142.78 (C), 154.28 (CHN). **ESI/MS (m/z)** $[M+H]^+$, (305.1000)[a], (304.5000)[h].

L^3: δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 1.23-1.25 (4H, m, CH_2), 1.58-1.62 (2H, m, CH_2), 3.44 (2H, t, CH_2), 6.91-6.94 (1H, m, CH), 7.16 (1H, d, CH), 7.23 (1H, d, CH), 8.21 (1H, s, CHN**). δ_C (75.5 MHz; $CDCl_3$):** 27.49 (CH_2), 29.57 (CH_2), 31.06 (CH_2), 61.53 (CH_2), 127.54, 128.75, 130.38(CH), 142.79 (C), 154.12 (CHN). **ESI/MS (m/z)** $[M+H]^+$, (333.1000)[a], (332.5000)[h].

L^4: δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 2.95 (2H, t, CH_2), 7.11-7.26 (5H, m, CH), 7.50 (2H, d, CH), 8.58 (1H, s, CHN). **δ_C (75.5 MHz; $CDCl_3$):** 37.74 (CH_2), 121.23, 127.97, 129.51, 130.51, 132.26 (CH), 139.87 (C), 143.19 (C), 149.35 (C), 154.32 (CHN). **ESI/MS** (m/z) $[M+H]^+$, (401.0000)[a], (400.6000)[h].

L^5: δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 1.71-1.76 (2H, m, CH_2), 2.51-2.63 (2H, m, CH_2), 3.59 (3H, s, CH_3), 6.96 (1H, d, CH), 7.09 (1H, d, CH), 8.29 (1H, s, CHN). **δ_C (75.5 MHz; $CDCl_3$):** 15.79 (CH_3), 29.16 (CH_2), 61.49 (CH_2), 124.36, 132.54(CH), 138.16 (C), 142.30 (C), 154.59 (CHN). **ESI/MS (m/z)** $[M+H]^+$, $(305.1000)^a$, $(304.5000)^h$.

L^6: δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 1.36-1.38 (2H, m, CH_2), 1.66-1.68 (2H, m, CH_2), 2.23-2.25 (2H, m, CH_2), 3.53 (3H, s, CH_3), 6.94 (1H, d, CH), 7.07 (1H, d, CH), 8.26 (1H, s, CHN). **δ_C (75.5 MHz; $CDCl_3$):** 15.89 (CH_3), 27.30 (CH_2), 30.99 (CH_2), 61.53 (CH_2), 124.36, 132.56(CH), 138.33 (C), 142.32 (C), 154.34 (CHN). **ESI/MS (m/z)** $[M+H]^+$, $(333.1000)^a$, $(332.5000)^h$.

L^7: δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 1.28-1.31 (3H, m, CH_2), 1.45-1.67 (2H, m, CH_2), 2.23-2.30 (3H, m, CH_2), 3.52 (3H, s, CH_3), 6.93 (1H, d, CH), 7.08 (1H, d, CH), 8.25 (1H, s, CHN). **δ_C (75.5 MHz; $CDCl_3$):** 15.88 (CH_3), 27.50 (CH_2), 29.59 (CH_2), 31.05 (CH_2), 61.62 (CH_2), 124.31, 132.58(CH), 138.12 (C), 142.35 (C), 154.32 (CHN). **ESI/MS (m/z)** $[M+H]^+$, $(361.1000)^a$, $(360.6000)^h$.

L^8: δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 2.25-2.31 (2H, m, CH_2), 2.93 (3H, s, CH_3), 7.33-7.10 (6H, m, CH), 8.50 (1H, s, CHN). **δ_C (75.5 MHz; $CDCl_3$):** 15.9 (CH_3), 37.74 (CH_2), 121.16, 121.36, 126.15, 129.35 (CH), 134.34, 138.34, 142.72, 149.50 (C), 152.70 (CHN). **ESI/MS (m/z)** $[M+H]^+$, $(429.0000)^a$, $(428.6000)^h$. (h: hesaplanan, a: analiz edilen).

Elde edilen ligandların renkleri, verimleri, erime noktaları, kapalı formülleri ve molekül ağırlıkları Tablo 4.1.de, FTIR (4000-450 cm^{-1}) spektrumları EK 1 de ve verileri Tablo 4.2.de, UV spektrumları EK 2 de ve değerleri Tablo 4.3.te, kütle spektrumları EK 3 de verilmiştir.

Tablo 4.1. (L^1-L^8) Schiff baz ligandlarının renkleri, % verimleri, erime noktaları, kapalı formülleri ve molekül ağırlıkları (k:katı, s:sıvı)

Ligand	Renk	Verim	E.N.(°C)	Kapalı formül	M.A(g/mol)
L^1	Koyu sarı (k)	(0,88 g), % 64	71-71.5	$C_{14}H_{16}N_2S_2$	276,4
L^2	Koyu sarı (s)	(1,13 g), % 73	-	$C_{16}H_{20}N_2S_2$	304,5
L^3	Koyu sarı (s)	(1,18 g), % 71	-	$C_{18}H_{24}N_2S_2$	332,5
L^4	Koyu sarı (k)	(1,22 g), % 61	184-186	$C_{24}H_{20}N_2S_2$	400,6
L^5	Turuncu (k)	(1,17 g), % 80	83-84	$C_{16}H_{20}N_2S_2$	304,5
L^6	Turuncu (s)	(1,05 g), % 71	-	$C_{18}H_{24}N_2S_2$	332,5
L^7	Turuncu (s)	(1,24 g), % 73	-	$C_{20}H_{28}N_2S_2$	360,6
L^8	Koyu sarı (k)	(1,66 g), % 81	163-164	$C_{26}H_{24}N_2S_2$	428,6

Tablo 4.2. (L^1-L^8) Schiff baz ligandlarının FTIR(cm^{-1}) spektrum değerleri

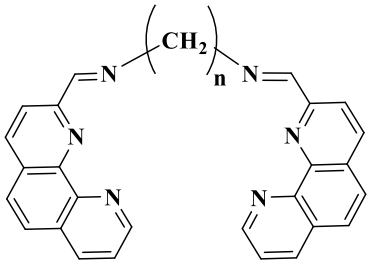
Ligand	ν (C-H)	ν (C=N)	ν $(C=C)_{aromatik}$	ν $(C-S-C)_{tiyofen}$	ν $(C-S)_{tiyofen}$
L^1	3080-2832	1628	1554	1359	757
L^2	3070-2853	1632	1535	1345	756
L^3	3071-2925	1633	1524	1346	756
L^4	3074-2875	1631	1515	1332	745
L^5	3056-2880	1624	1552	1354	758
L^6	2927-2852	1631	1516	1391	748
L^7	2925-2851	1631	1552	1350	747
L^8	3021-2854	1614	1548	1353	750

Tablo 4.3. (L^1-L^8) Schiff baz ligandlarının UV spektrum değerleri

Ligand	λ_{max} (nm) $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	Absorbans
L^1	251.00 , 316.50	4.000 , 0.309
L^2	244.50 , 330.50	4.000 , 0.538
L^3	236.50 , 322.50	4.000 , 0.779
L^4	244.50 , 420.50	4.000 , 0.830
L^5	244.50 , 335.50	4.000 , 0.645
L^6	236.50 , 326.50	4.000 , 0.675
L^7	236.50 , 319.00	4.000 , 0.713
L^8	244.50 , 420.50	4.000 , 0.846

4.2. Fenantrolin Türevli Schiff Baz Ligandlarının Eldesi

Şekil 4.2.de üç farklı diamin ile reaksiyona sokulan 1,10-fenantrolin-2-karboksialdehitin verdiği üç adet Schiff baz ligandı gösterilmektedir.



n= 4 **L^9**
n= 6 **L^{10}**
n= 8 **L^{11}**

Şekil 4.2. Farklı diaminlerle, 1,10-fenantrolin-2-karboksialdehitin reaksiyonu ile elde edilen Schiff baz ligandları (L^9-L^{11})

Üç adet metanol (20 ml) bulunan iki boyunlu balona; ayrı ayrı 1,4-diaminbütan (0,13 g, 1,5 mmol), 1,6-diaminheksan (0,23 g, 2 mmol), 1,8-diaminoktan (0,15 g, 1 mmol) eklenerek, sırasıyla üzerlerine 20 ml MeOH'de seyreltilmiş 1,10-fenantrolin-2-karboksialdehit (0,62 g, 3 mmol), (0,83 g, 4 mmol), (0,41 g, 2 mmol) yavaşça yarım

saat içinde ilave edildi. 1-2 damla glasiyal asetik asit damlatıldı. Sıcaklık kontrol edilerek tepkime iki gün boyunca geri soğutucu altında refluks edildi. Tepkime, TLC [etilasetat:heksan (1:1), (2:1), (4:1)] ile kontrol edilerek sonlandırıldı. MeOH rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Maddeler heksan: kloroform (10: 5 ml) bekletildi ve bir süre sonra vakum etüvünde kurutuldu.

Ligandlar, (N1E, N4E) -N1, N4-bis ((1,10-fenantrolin-2-il) metilen) bütan-1,4-diamin için L^9, (N1E, N6E) -N1, N6-bis ((1,10-fenantrolin-2-il) metilen) heksan-1,6-diamin için L^{10}, (N1E, N8E) -N1, N8-bis ((1,10-fenantrolin-2-il) metilen) oktan-1,8-diamin için L^{11} olarak isimlendirildi (Şekil 4.2).

L^9: δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 1.91-2.08 (2H, m, CH_2), 3.84 (2H, t, CH_2), 7.48 (1H, dd, CH), 7.70-7.82 (2H, m, CH), 8.25-8.30 (2H, m, CH), 8.41 (1H, d, CH), 8.93 (1H, s, CHN), 9.22 (1H, dd, CH). **δ_C (75.5 MHz; $CDCl_3$):** 28.76 (CH_2), 61.49 (CH_2), 120.77, 123.56, 126.75, 127.75(CH), 129.15, 129.55(C), 136.53, 136.93(CH), 137.13(C), 146.3(CH), 150.50(CHN), 155.09, 163.67(CN).). **ESI/MS (m/z)** $[M+H]^+$, $(469.0000)^a$, $(468.6000)^h$.

L^{10}: δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 1.40-1.50 (2H, m, CH_2), 1.80-1.75 (2H, m, CH_2), 3.77 (2H, t, CH_2), 7.65 (1H, dd, CH), 7.80-7.83 (2H, m, CH), 8.24-8.29 (2H, m, CH), 8.39 (1H, d, CH), 8.90 (1H, s, CHN), 9.22 (1H, dd, CH). **δ_C (75.5 MHz; $CDCl_3$):** 27.54 (CH_2), 30.96 (CH_2), 61.70 (CH_2), 120.57, 123.33, 126.75, 127.51 (CH), 129.15, 129.56 (C), 136.33, 136.73 (CH), 136.93 (C), 146.11 (CH), 150.70 (CHN), 155.09, 163.28 (CN).). **ESI/MS (m/z)** $[M+H]^+$, $(497.0000)^a$, $(496.6000)^h$.

L^{11}: δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 1.80-1.85 (2H, m, CH_2), 1.74-1.78 (2H, m, CH_2), 2.60-2.64 (2H, m, CH_2), 3.76 (2H, t, CH_2), 7.65 (1H, dd, CH), 7.80-7.83 (2H, m, CH), 8.25-8.29 (2H, m, CH), 8.39 (1H, d, CH), 8.88 (1H, s, CHN), 9.22 (1H, d, CH). **δ_C (75.5 MHz; $CDCl_3$):** 27.56 (CH_2), 29.56 (CH_2), 30.98 (CH_2), 61.69 (CH_2), 120.57, 123.36, 126.75, 127.55 (CH), 129.15, 129.55 (C), 136.53, 136.93 (CH), 137.73 (C), 146.31 (CH), 150.70 (CHN), 155.09, 163.28 (CN).). ESI/MS (m/z) $[M+H]^+$, $(525.0000)^a$, $(524.7000)^h$. (h: hesaplanan, a: analiz edilen).

Elde edilen ligandların renkleri, verimleri, kapalı formülleri ve molekül ağırlıkları Tablo 4.4.te, FTIR (4000-450 cm^{-1}) spektrumları EK 1 de ve verileri Tablo 4.5.te, UV spektrumları EK 2 de ve değerleri Tablo 4.6.da; kütle spektrumları EK 3 de verilmiştir.

Tablo 4.4. (L^9-L^{11}) Schiff baz ligandlarının renkleri, % verimleri, kapalı formülleri ve molekül ağırlıkları (v: viskoz)

Ligand	Renk	Verim	Kapalı formül	M.A(g/mol)
L^9	Kahve (v)	(0.53 g, % 76)	$C_{30}H_{24}N_6$	468,6
L^{10}	Kahve (v)	(0.72 g, % 73)	$C_{32}H_{28}N_6$	496,6
L^{11}	K.turuncu (v)	(0.42 g, % 81)	$C_{34}H_{32}N_6$	524,7

Tablo 4.5. (L^9-L^{11}) Schiff baz ligandlarının FTIR(cm^{-1}) spektrum değerleri

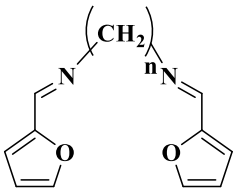
Ligand	ν (C-H)	ν (C=N)	ν (C=C), ν $(C=N)_{fenantrolin}$
L^9	3033-2866	1648	853,715
L^{10}	3091-2854	1645	855,716
L^{11}	3130-2853	1645	854,726

Tablo 4.6. (L^9-L^{11}) Schiff baz ligandlarının UV spektrum değerleri

Ligand	λ_{max} (nm) $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	Absorbans
L^9	244.50 , 348.00	4.000 , 0.602
L^{10}	244.50 , 383.50	4.000 , 0.757
L^{11}	244.50 , 382.50	4.000 , 0.992

4.3. Furan Türevli Schiff Baz Ligandlarının Eldesi

Şekil 4.3.te üç farklı diamin ile reaksiyona sokulan 2-furan-karboksialdehitin verdiği üç adet Schiff baz ligandı gösterilmektedir.



n=4 L^{12}

n=6 L^{13}

n=8 L^{14}

Şekil 4.3. Farklı diaminlerle, 2-furan-karboksialdehitin reaksiyonu ile elde edilen Schiff baz ligandları (L^{12}-L^{14})

Üç adet iki boyunlu balona; ayrı ayrı 1,4-diaminbütan (0,44 g, 5 mmol), 1,6-diaminheksan (0,58 g, 5 mmol), 1,8-diaminoktan (0,72 g, 5 mmol) eklenerek, 20 ml metanolde çözüldü. Başka üç adet balonda 2-furan-karboksialdehit (0,96 g, 10 mmol) üzerine 25 ml MeOH ilave edilerek çözüldü. Amin çözeltileri oda sıcaklığında karıştırılarak yarım saat içinde aldehit çözeltileri yavaşça eklendi. 1-2 damla glasiyal asetik asit damlatıldı. Sıcaklık kontrol edilerek tepkime iki gün boyunca geri soğutucu altında refluks edildi. Tepkime, TLC [etilasetat:heksan (1:1), (2:1)] ile kontrol edilerek sonlandırıldı. MeOH rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Maddeler heksan: kloroform (10:20 ml) bekletildi ve bir süre sonra vakum etüvünde kurutuldu.

Ligandlar, (N1E, N4E) -N1, N4-bis (furan-2-ilmetilen) bütan-1,4-diamin için L^{12}, (N1E, N6E) -N1, N6-bis (furan-2-ilmetilen) heksan-1,6-diamin için L^{13}, (N1E, N8E) -N1, N8-bis (furan-2-ilmetilen) oktan-1,8-diamin için L^{14} olarak isimlendirildi (Şekil 4.3).

L^{12}: δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 1.65-1.71 (2H, m, CH_2), 3.52 (2H, t, CH_2), 6.37 (1H, t, CH), 6.63 (1H, d, CH), 7.41 (1H, d, CH), 7.98 (1H, s, CHN). **δ_C (75.5 MHz; $CDCl_3$):**

28.62 (CH_2), 61.68 (CH_2), 111.74, 114.08, 144.80 (CH), 149.88 (C), 151.62 (CHN). **ESI/MS (m/z)** $[M+H]^+$, (244.1000)[a], (244.3000)[h].

L^{13}: δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 1.35-1.38 (2H, m, CH_2), 1.69-1.70 (2H, m, CH_2), 3.56 (2H, t, CH_2), 6.43 (1H, t, CH), 6.67 (1H, d, CH), 7.47 (1H, d, CH), 8.04 (1H, s, CHN). **δ_C (75.5 MHz; $CDCl_3$):** 27.34 (CH_2), 30.99 (CH_2), 62.04 (CH_2), 111.75, 113.94, 144.80 (CH), 149.65 (C), 151.76 (CHN). **ESI/MS (m/z)** $[M+H]^+$, (273.2000)[a], (272.3000)[h.]

L^{14}: δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 1.170-1.173 (4H, m, CH_2), 1.53-1.56 (2H, m, CH_2), 3.92 (2H, t, CH_2), 6.28 (1H, t, CH), 6.55 (1H, d, CH), 7.32 (1H, d, CH), 7.89 (1H, s, CHN). **δ_C (75.5 MHz; $CDCl_3$):** 27.32 (CH_2), 29.40 (CH_2), 30.87 (CH_2), 61.88 (CH_2), 111.64, 113.79, 144.59 (CH), 149.49 (C), 151.59 (CHN). **ESI/MS (m/z)** $[M+H]^+$, (301.2000)[a], (300.4000)[h]. (h: hesaplanan, a: analiz edilen).

Elde edilen ligandların renkleri, verimleri, kapalı formülleri ve molekül ağırlıkları Tablo 4.7.de; FTIR (4000-450 cm^{-1}) spektrumları EK 1 de ve verileri Tablo 4.8.de; UV spektrumları EK 2 de ve verileri Tablo 4.9.da; kütle spektrumları EK 3 de verilmiştir.

Tablo 4.7. (L^{12}-L^{14}) Schiff baz ligandlarının renkleri, % verimleri, kapalı formülleri ve molekül ağırlıkları (v: viskoz)

Ligand	Renk	Verim	Kapalı formül	M.A(g/mol)
L^{12}	K.Kahve (v)	(0.97 g, % 80)	$C_{14}H_{16}N_2O_2$	244,3
L^{13}	Kahve (v)	(1.03 g, % 78)	$C_{16}H_{20}N_2O_2$	272,34
L^{14}	Kahve (v)	(0.99 g, % 83)	$C_{18}H_{24}N_2O_2$	300,4

Tablo 4.8. (L^{12}-L^{14}) Schiff baz ligandlarının FTIR (cm^{-1}) spektrum değerleri

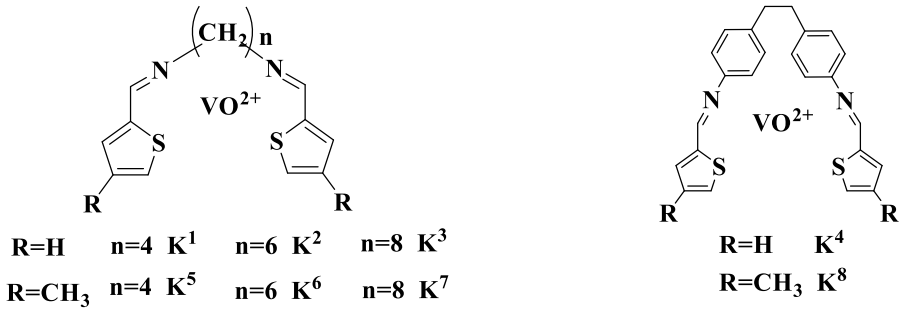
Ligand	ν (C-H)	ν (C=N)	ν $(C-O)_{furan}$
L^{12}	2966-2923	1660	1250
L^{13}	2929-2854	1643	1238
L^{14}	3043-2924	1624	1260

Tablo 4.9. (L^{12}-L^{14}) Schiff baz ligandlarının UV spektrum değerleri

Ligand	λ_{max} (nm) $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	Absorbans
L^{12}	240.50 , 322.50	4.000 , 0.602
L^{13}	244.50 , 330.50	4.000 , 0.757
L^{14}	244.50 , 315.50	4.000 , 0.992

4.4. Tiyofen Türevli Oksovanadyum(IV) Komplekslerinin Eldesi

Şekil 4.4.te tiyofen türevli Schiff baz ligandları ile oksovanadyum(IV) tuzunun reaksiyonu sonucunda elde edilen kompleksler gösterilmektedir.



Şekil 4.4. L^1-L^8 Schiff baz ligandların oksovanadyum(IV) kompleksleri (K^1-K^8)

Sekiz adet balonda ayrı ayrı; L^1 (0,276 g, 1 mmol), L^2 (0,304 g, 1 mmol), L^3 (0,332 g, 1 mmol), L^4 (0,400 g, 1 mmol), L^5 (0,304 g, 1 mmol), L^6 (0,332 g, 1 mmol), L^7 (0,360 g, 1 mmol), L^8 (0,428 g, 1 mmol), MeOH'de (10 ml) ısıtılarak çözüldü. Sekiz adet hazırlanan $VOSO_4.H_2O$ (0,163 g, 1 mmol) 10 ml MeOH'de çözülerek, oda sıcaklığında yarım saat içinde geri soğutucudaki çözeltilere damlatıldı. İki gün boyunca refluks yapıldı. Süzülen kristaller temiz metanol ile yıkanıp, vakum etüvünde kurutuldu. Komplekslerin (K^1- K^8) % verimleri sırasıyla; (0.20 g) % 60; (0.25 g) % 67; (0.23 g), % 58; (0.27 g) % 58; (0.20 g) % 54; (0.22 g) % 45; (0.29 g) % 56; (0.39 g) % 67 bulunmuştur.

Kompleksler, $[L^1(VO)]SO_4.2H_2O$ için K^1, $[L^2(VO)]SO_4.4H_2O$ için K^2, $[L^3(VO)]SO_4.4H_2O$ için K^3, $[L^4(VO)]SO_4.2H_2O$ için K^4, $[L^5(VO)]SO_4.2H_2O$ için K^5, $[L^6(VO)]SO_4.4H_2O$ için K^6, $[L^7(VO)]SO_4.4H_2O$ için K^7, $[L^8(VO)]SO_4.2H_2O$ için K^8 olarak kısaltılmıştır (Şekil 4.4).

EDX spektra (% ağırlıkça): K^1: *deneysel*, % C 28.93 (4.13), % N 14.15 (2.85), % O 36.81 (5.10), % S 17.13 (0.53), % V 8.87 (0.18). *hesaplanan*, % C 36.93, % N 6.15, % O 24.60, % S 21.13, % V 11.19.

EDX spektra (% ağırlıkça): K^2: *deneysel*, % C 31.47 (4.10), % N 6.35 (2.29), % O 35.65 (5.10), % S 16.10 (0.43), % V 9.02 (0.31). *hesaplanan*, % C 37.59, % N 5.48, % O 28.16, % S 18.81, % V 9.96.

EDX spektra (% ağırlıkça): K^3: *deneysel*, % C 39.11 (6.50), % N 6.59 (2.94), % O 30.13 (5.68), % S 15.68 (0.45), % V 7.56 (0.20). *hesaplanan*, % C 40.39, % N 5.23, % O 26.90, % S 17.97, % V 9.52.

EDX spektra (% ağırlıkça): K^4: *deneysel*, % C 53.93 (6.41), % N 5.54 (1.87), % O 20.63 (3.38), % S 13.14 (0.32), % V 6.68 (0.20). *hesaplanan*, % C 50.10, % N 4.87, % O 19.46, % S 16.72, % V 8.85.

EDX spektra (% ağırlıkça): K^5: *deneysel*, % C 38.08 (4.50), % N 4.40 (2.88), % O 29.30 (5.57), % S 20.75 (0.55), % V 7.40 (0.20). *hesaplanan*, % C 40.09, % N 5.84, % O 23.27, % S 20.07, % V 10.63.

EDX spektra (% ağırlıkça): K^6: *deneysel*, % C 36.74 (4.22), % N 6.14 (1.94), % O 26.73 (4.45), % S 17.42 (0.40), % V 12.90 (0.39). *hesaplanan*, % C 40.39 % N 5.23, % O 26.90, % S 17.97, % V 9.52.

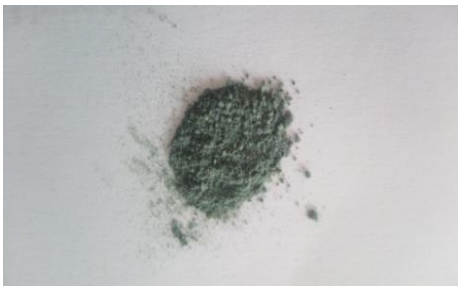
EDX spektra (% ağırlıkça): K^7: *deneysel*, % C 37.75 (5.10), % N 5.13 (2.05), % O 31.50 (4.39), % S 15.50 (0.39), % V 10.07 (0.32). *hesaplanan*, % C 42.95 % N 5.01, % O 25.74, % S 17.20, % V 9.11.

EDX spektra (% ağırlıkça): K^8: *deneysel*, % C 56.25 (7.87), % N 5.01 (2.05), % O 17.14 (3.33), % S 12.03 (0.21), % V 9.34 (0.07). *hesaplanan*, % C 52.10 % N 4.67, % O 18.68, % S 16.05, % V 8.50.

Elde edilen komplekslerin renkleri Resim 4.1.de, FTIR (4000-450 cm^{-1}) spektrumları EK 1 ve değerleri Tablo 4.10.da, SEM-EDX görüntüleri, element dağılım haritaları ve spektrumları EK 4 te, TG-DTA değerleri Tablo 4.11.de verilmiştir.



K^1



K^2



K^3



K^4



K^5



K^6



K^7



K^8

Resim 4.1. K^1-K^8 in renkleri

Tablo 4.10. K^1-K^8 in FTIR (cm^{-1}) spektrum değerleri

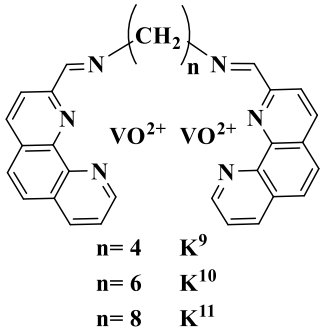
Kompleks	**ν (C=N)**	**ν (V=O)**	**ν (V-N)**
K^1	1633	965	624
K^2	1625	955	612
K^3	1621	976	615
K^4	1616	990	636
K^5	1633	965	624
K^6	1622	967	605
K^7	1622	960	615
K^8	1616	968	636

Tablo 4.11. K^1-K^8 in TG-DTA sonuçları

Kompleks	Basamak	Sıcaklık bölgesi (°C)	% Kütle kaybı (deneysel)	% Kütle kaybı (teorik)
K^1	1	25-150	4	7.5
	2	150-450	81	78.41
	Kalıntı (VO)	450-900	15	14.09
K^2	1	25-120	12	12.41
	2	120-490	75	75.18
	Kalıntı (VO)	490-900	13	12.4
K^3	1	25-120	10	12.5
	2	120-450	77	75.2
	Kalıntı (VO)	450-900	13	11.8
K^4	1	25-150	6	6
	2	150-450	79	82.83
	Kalıntı (VO)	450-900	15	11.17
K^5	1	25-200	3	7.2
	2	200-450	85	79.55
	Kalıntı (VO)	450-900	12	13.3
K^6	1	25-150	10	12.6
	2	150-550	77	75.6
	Kalıntı (VO)	550-900	13	11.8
K^7	1	25-150	10	12.08
	2	150-600	78	76.72
	Kalıntı (VO)	600-900	12	11.2
K^8	1	25-200	4	5.73
	2	200-400	85	83.6
	Kalıntı (VO)	400-900	11	10.67

4.5. Fenantrolin Türevli Oksovanadyum(IV) Komplekslerinin Templat Eldesi

Şekil 4.5.te oksovanadyum(IV) tuzu varlığında 1,10-fenantrolin-2-karboksialdehit ile farklı diaminlerin reaksiyonu sonucunda templat olarak elde edilen kompleksler gösterilmektedir.



Şekil 4.5. L^9-L^{11} Schiff baz ligandların oksovanadyum(IV) kompleksleri (K^9-K^{11})

Balonda 1,10-fenantrolin-2-karboksialdehit (0,42 g, 2 mmol) 10 ml MeOH'de çözülerek, üzerine 10 ml MeOH'de çözülmüş $VOSO_4.H_2O$ (0,33 g, 2 mmol) oda sıcaklığında yavaşça eklendi ve karışması sağlandı. Biraz ısıtıldıktan sonra yarım saat içinde 1, 4-diamin bütanın (0,08 g, 1 mmol) 10 ml MeOH'deki çözeltisi geri soğutucudaki çözeltiye damlatıldı ve renk değişimleri gözlendi. 1 gün boyunca refluks yapıldı. Süzülen kristaller temiz metanol ile yıkandıktan sonra, vakum etüvünde kurutuldu.

Aynı stokiyometrik oranda aldehit ve vanadyum tuzu ile amin olarak 1,6-diamin heksan (0,12 g, 1 mmol) ve 1,8-diamin oktan (0,14 g, 1 mmol) kullanılarak deney prosedürü tekrar uygulandı. Komplekslerin (K^9- K^{11}) % verimleri sırasıyla; (0.62 g) % 71; (0.73 g) % 77; (0.81 g), % 86 bulunmuştur. Kompleksler, $[L^9(VO)_2(H_2O)_2](SO_4)_2.$ $2H_2O$ için K^9, $[L^{10}(VO)_2(H_2O)_2](SO_4)_2.$ $4H_2O$ için K^{10}, $[L^{11}(VO)_2(H_2O)_2](SO_4)_2.$ $2H_2O$ için K^{11} olarak kısaltılmıştır (Şekil 4.5).

EDX spektra (% ağırlıkça): K^9: *deneysel*, % C 46.89 (6.13), % N 12.73 (2.33), % O 21.95 (3.76), % S 5.90 (0.26), % V 11.65 (0.26). *hesaplanan*, % C 43.19, % N 10.07, % O 26.85, % S 7.68, % V 12.21.

EDX spektra (% ağırlıkça): K^{10}: *deneysel*, % C 48.91 (6.34), % N 8.53 (2.31), % O 24.59 (3.59), % S 5.37 (0.24), % V 11.88 (0.26). *hesaplanan*, % C 43.17, % N 9.44, % O 28.75, % S 7.20, % V 11.44.
EDX spektra (% ağırlıkça): K^{11}: *deneysel*, % C 44.52 (6.56), % N 11.79 (2.22), % O 25.36 (3.71), % S 7.96 (0.22), % V 9.73 (0.23). *hesaplanan*, % C 46.28, % N 9.52, % O 25.38, % S 7.27, % V 11.55.

Elde edilen komplekslerin renkleri Resim 4.2.de, FTIR (4000-450 cm^{-1}) spektrumları EK 1 ve verileri Tablo 4.12.de, SEM-EDX görüntüleri, element dağılım haritaları ve spektrumları EK 4 te, TG-DTA değerleri Tablo 4.13.te verilmiştir.



K^9 K^{10} K^{11}

Resim 4.2. K^9-K^{11} in renkleri

Tablo 4.12. K^9-K^{11} in FTIR(cm^{-1}) spektrum değerleri

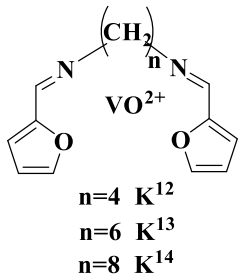
Kompleks	**ν (C=N)**	**ν (V=O)**	**ν (C=C), ν(C=N)$_{fen.}$**	**ν (V-N)**
K^9	1632	964	834, 713	618
K^{10}	1623	956	865, 714	612
K^{11}	1666	922	833, 708	617

Tablo 4.13. K^9-K^{11}in TG-DTA sonuçları

Kompleks	Basamak	Sıcaklık bölgesi (°C)	% Kütle kaybı (deneysel)	% Kütle kaybı (teorik)
K^9	1	25-150	7	8.3
	2	150-580	76	76.24
	Kalıntı (2VO)	580-900	17	15.46
K^{10}	1	25-150	10	8.04
	2	150-600	74	76.99
	Kalıntı (2VO)	600-900	16	14.97
K^{11}	1	25-150	7	4
	2	150-630	77	80.89
	Kalıntı (2VO)	630-900	16	15.11

4.6. Furan Türevli Oksovanadyum(IV) Komplekslerinin Eldesi

Şekil 4.6.da furan türevli Schiff baz ligandları ile oksovanadyum(IV) tuzunun reaksiyonu sonucunda elde edilen kompleksler gösterilmektedir.

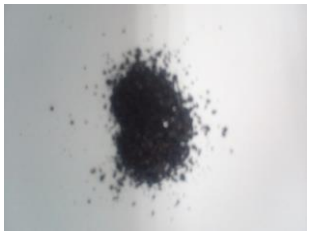


Şekil 4.6. L^{12}-L^{14} Schiff baz ligandların oksovanadyum(IV) kompleksleri (K^{12}-K^{14})

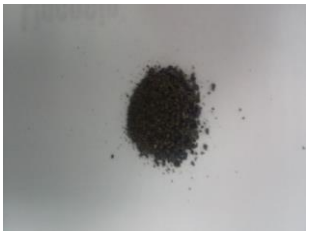
3 adet balonda ayrı ayrı; L^{12} (0,244 g, 1 mmol), L^{13} (0,272 g, 1 mmol), L^{14} (0,300 g, 1 mmol), MeOH'de (10 ml) ısıtılarak çözüldü. 3 adet hazırlanan $VOSO_4.H_2O$ (0,163 g, 1 mmol) 10 ml MeOH'de çözülerek, oda sıcaklığında yarım saat içinde geri soğutucudaki çözeltilere damlatıldı. İki gün boyunca refluks yapıldı. Süzülen kristaller temiz metanol ile yıkanıp, vakum etüvünde kurutuldu. Komplekslerin (K^{12}- K^{14}) % verimleri sırasıyla; (0.16 g) % 52; (0.17 g) % 50; (0.50 g), % 40 bulunmuştur. Kompleksler, $[L^{12}(VO)]SO_4.\ 2H_2O$ için K^{12}, $[L^{13}(VO)]SO_4.\ 2H_2O$ için K^{13}, $[L^{14}(VO)]SO_4.\ 2H_2O$ için K^{14} olarak kısaltılmıştır (Şekil 4.6).

EDX spektra (% ağırlıkça): K^{12}: *deneysel*, % C 41.81 (6.10), % N 7.69 (2.35), % O 31.67 (4.91), % S 5.58 (0.27), % V 12.06 (0.30). *hesaplanan* ,% C 39.79, % N 6.62, % O 34.03, % S 7.58, % V 12.04.
EDX spektra (% ağırlıkça): K^{13}: *deneysel*, % C 41.90 (5.90), % N 8.06 (2.33), % O 30.49 (4.56), % S 6.99 (0.32), % V 12.56 (0.30). *hesaplanan*, ,% C 42.97, % N 6.26, % O 32.20, % S 7.17, % V 11.39.
EDX spektra (% ağırlıkça): K^{14}: *deneysel*, % C 48.51 (6.30), % N 7.13 (1.74), % O 31.59 (3.67), % S 4.30 (0.19), % V 8.42 (0.27). *hesaplanan* ,% C 45.88, % N 5.95, % O 30.56, % S 6.80, % V 10.81.

Elde edilen komplekslerin renkleri Resim 4.3.te, FTIR (4000-450 cm^{-1}) spektrumları EK 1 ve verileri Tablo 4.14.te, SEM-EDX görüntüleri, element dağılım haritaları ve spektrumları EK 4 te, TG-DTA değerleri Tablo 4.15.te verilmiştir.



K^{12}



K^{13}



K^{14}

Resim 4.3. K^{12}-K^{14} in renkleri

Tablo 4.14. K^{12}-K^{14} in FTIR(cm^{-1}) spektrum değerleri

Kompleks	**ν (C=N)**	**ν $(C-O)_{furan}$**	**ν (V=O)**	**ν (V-N)**	**ν(V-O)**
K^{12}	1622	1255	962	595	485
K^{13}	1624	1251	956	611	477
K^{14}	1622	1273	968	598	480

Tablo 4.15. K^{12}-K^{14} in TG-DTA sonuçları

Kompleks	Basamak	Sıcaklık bölgesi (°C)	% Kütle kaybı (deneysel)	% Kütle kaybı (teorik)
K^{12}	1	25-150	10	8.12
	2	150-550	74	76.89
	Kalıntı (VO)	550-900	16	15.11
K^{13}	1	25-150	9	7.6
	2	150-600	76	78.19
	Kalıntı (VO)	600-900	15	14.21
K^{14}	1	25-150	7	7.2
	2	150-520	80	79.6
	Kalıntı (VO)	520-900	13	13.4

4.7. Ligandların ve Komplekslerin Antibakteriyel ve Antifungal Aktiviteleri

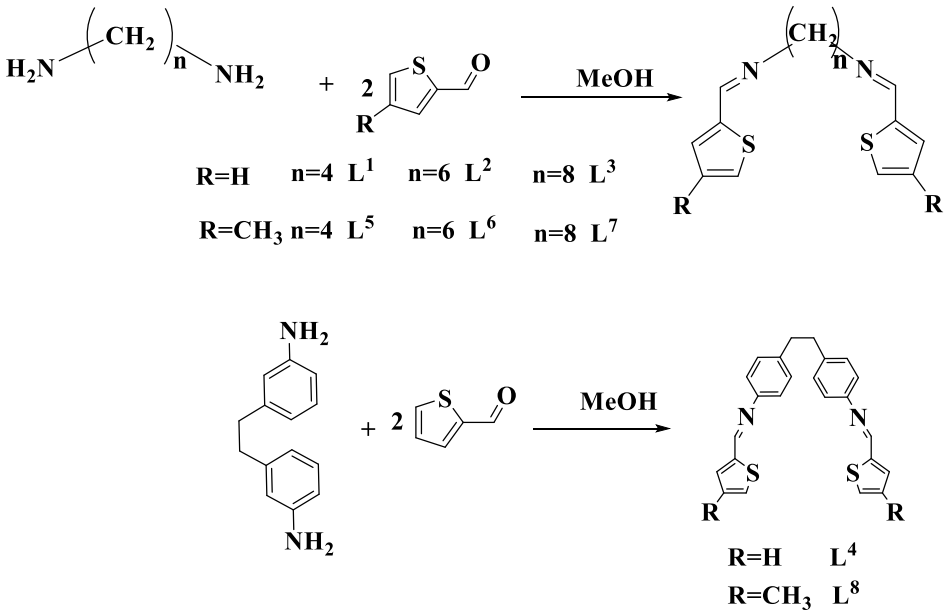
Çalışmada Klinik Laboratuar Standartlar Enstitüsü (CLSI) tarafından önerilen Mikro-Seyreltme (Broth Microdilution) yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla Gram (-) *Escherichia coli* ATCC 25922, Gram (+) *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, Gram (-) *Listeria monocytogenes* ATCC 19115, Gram (-) *Salmonella thphimurium* ATCC 14028, Gram (+) *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, Gram (+) *Bacillus cereus* ATCC 11778 ve maya türü olan *Candida albicans* ATCC 10231 mikroorganizmaları, 24 saat süre ile 37˚C'de Tryptic Soy Broth (TSB) besiyerinde inkübe edilmiş, MC Farland Skalasında 0.5'e ayarlanmıştır. Antibiyotik kontrolü olarak bakteri kültürlerinde Ampisilin kullanılmıştır. Sterilite amacıyla antibiyotikler ve çözünen madde stok solüsyonları 0.45 µm steril filtreden süzülmüştür. Madde konsantrasyonları 200 µg/ml den başlayarak yarı yarıya seyreltmek suretiyle 6.25 µg/ml ye kadar altı doz olacak şekilde ayarlanmıştır. Mikroplakaların her bir kuyusuna besiyerinden 150 µL, bakteri ve maya kültürlerinden 30 µL ve her bir maddeden 20 µL aşılanmıştır. Bütün mikroplakalar 24 saat süre ile 37˚C'de inkübe edilmiştir. 600 nm de absorbans ölçülerek, % canlılık değerleri belirlenmiştir [91, 92] ve EK 5 de gösterilmiştir.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

5.1. Tiyofen Türevli Schiff Baz Ligandları

2-tiyofen-karboksialdehit veya 4-metil-tiyofen-2-karboksialdehitin çeşitli diaminlerle reaksiyonu sonucunda ligandlar (L^1-L^8) sentezlenmiştir [61, 70]. Bu ligandların renkleri sarı turuncu tonlarında, % 81-61 arasında değişen verimlerle elde edilmiştir (Tablo 4.1). Elde reaksiyonları Şekil 5.1.de gösterilmektedir.

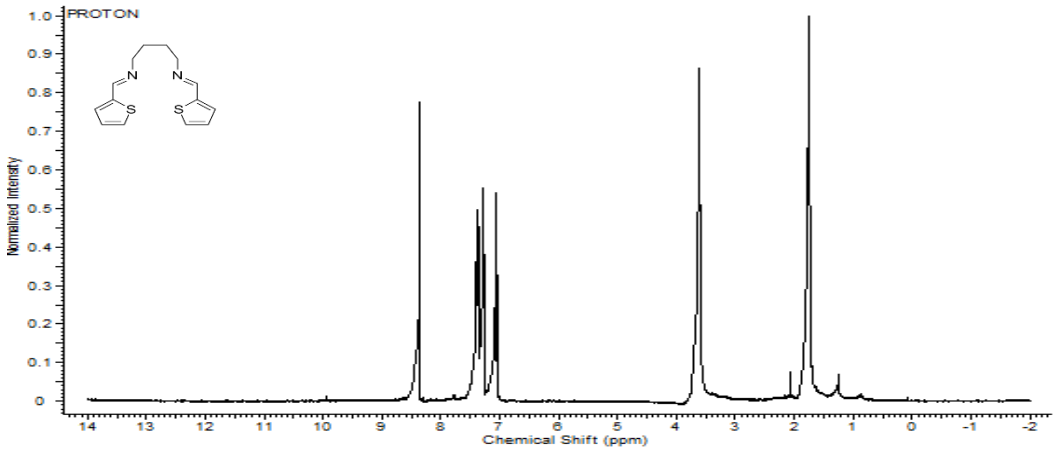


Şekil 5.1. L^1-L^8 için elde reaksiyonu

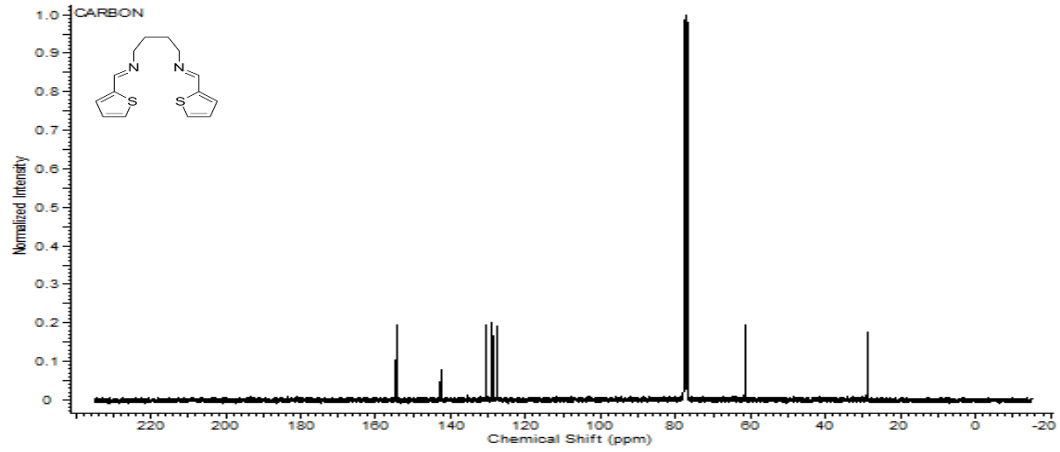
Elde edilen Schiff baz ligandlarının yapıları, IR spektroskopisi (Tablo 4.2, EK 1), ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, Kütle spektroskopisi (EK 3), UV spektroskopisi (Tablo 4.3, EK 2) ile incelenmiştir.

Alınan FTIR spektrumuna göre, L^1 için; 3080-2832 cm^{-1} aralığında tüm ν (C-H) titreşimleri, 1628 cm^{-1} de ν (C=N) titreşimi, 1554 cm^{-1} de ν $(C=C)_{aromatik}$ titreşimi, 1359 cm^{-1} ve 757 cm^{-1}de tiyofen halkasına ait ν (C-S-C) titreşimi ve ν (C-S) titreşimi, L^2 için; 3070-2853 cm^{-1} aralığında tüm ν (C-H) titreşimleri, 1632 cm^{-1} de ν (C=N) titreşimi, 1535 cm^{-1} de ν $(C=C)_{aromatik}$ titreşimi, 1345 cm^{-1} ve 756 cm^{-1}de tiyofen halkasına ait ν (C-S-C) titreşimi ve ν (C-S) titreşimi, L^3 için; 3071-2925 cm^{-1} aralığında tüm ν (C-H) titreşimleri, 1633 cm^{-1} de ν (C=N) titreşimi, 1524 cm^{-1} de ν $(C=C)_{aromatik}$ titreşimi, 1346 cm^{-1} ve 756 cm^{-1}de tiyofen halkasına ait ν (C-S-C) titreşimi ve ν (C-S) titreşimi, L^4 için; 3074-2875 cm^{-1} aralığında tüm ν (C-H) titreşimleri, 1631 cm^{-1} de ν (C=N) titreşimi, 1515 cm^{-1} de ν $(C=C)_{aromatik}$ titreşimi, 1332 cm^{-1} ve 745 cm^{-1}de tiyofen halkasına ait ν (C-S-C) titreşimi ve ν (C-S) titreşimi, L^5 için; 3056-2880 cm^{-1} aralığında tüm ν (C-H) titreşimleri, 1624 cm^{-1} de ν (C=N) titreşimi, 1552 cm^{-1} de ν $(C=C)_{aromatik}$ titreşimi, 1354 cm^{-1} ve 758 cm^{-1}de tiyofen halkasına ait ν (C-S-C) titreşimi ve ν (C-S) titreşimi, L^6 için; 2927-2852 cm^{-1} aralığında tüm ν (C-H) titreşimleri, 1631 cm^{-1} de ν (C=N) titreşimi, 1516 cm^{-1} de ν $(C=C)_{aromatik}$ titreşimi, 1391 cm^{-1} ve 748 cm^{-1}de tiyofen halkasına ait ν (C-S-C) titreşimi ve ν (C-S) titreşimi, L^7 için; 2925-2851 cm^{-1} aralığında tüm ν (C-H) titreşimleri, 1631 cm^{-1} de ν (C=N) titreşimi, 1552 cm^{-1} de ν $(C=C)_{aromatik}$ titreşimi, 1350 cm^{-1} ve 747 cm^{-1}de tiyofen halkasına ait ν (C-S-C) titreşimi ve ν (C-S) titreşimi, L^8 için; 3021-2854 cm^{-1} aralığında tüm ν (C-H) titreşimleri [61, 93], 1614 cm^{-1} de ν (C=N) titreşimi [52], 1548 cm^{-1} de ν $(C=C)_{aromatik}$ titreşimi [93], 1353 cm^{-1} ve 750 cm^{-1}de tiyofen halkasına ait ν (C-S-C) titreşimi ve ν (C-S) titreşimi [61, 70, 94] gözlenmektedir. Başlangıç maddelerine ait ~3500-3300 cm^{-1} de primer aminlerin tipik simetrik ve asimetrik ν (N-H) ve aldehite ait ~1750 cm^{-1} de ν (C=O) titreşimleri ise kaybolmuştur.

L^1 için; ^1H NMR spektrumuna göre sekiz protona karşılık gelen proton integrasyonu, yapı ile uyumlu olup (Şekil 5.2), CH_2'ye ait 1.74-1.77 ppm bir multiplet ve 2.61 ppm de bir triplet, aromatik CH'a ait 7.04-7.069 ppm, 7.28 ppm ve 7.37 ppm de bir multiplet, iki dublet, CHN'e ait 8.36 ppm de bir singlet bulunmuştur. ^{13}C NMR spektrumunda simetrik yapıda bulunan molekülün, yarı parçasındaki karbon sayısına eşit yedi farklı karbon bulunmakta olup (Şekil 5.3), sırasıyla CH_2 karbonları 28.81 ppm ve 61.44 ppm de, aromatik CH karbonları 127.57 ppm, 128.89 ppm, 130.50 ppm, aromatik C karbonu 142.71 ppm de, CHN karbonu ise 154.56 ppm de gözlenmiştir.

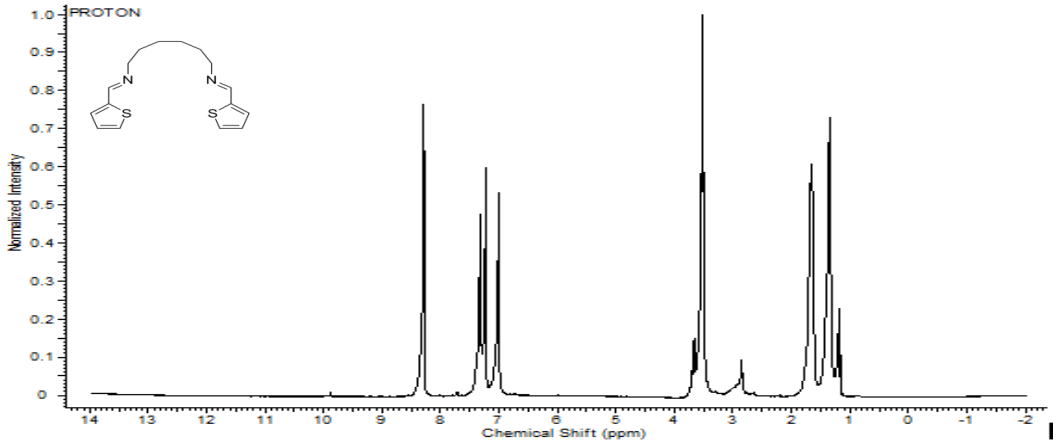


Şekil 5.2. L^1'e ait ^1H NMR spektrumu

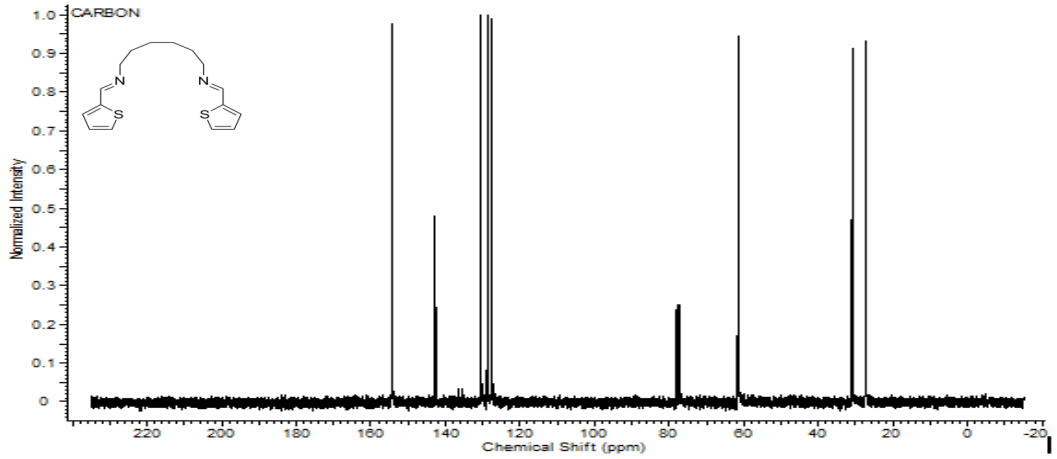


Şekil 5.3. L^1'e ait ^{13}C NMR spektrumu

L^2 için; ^1H NMR spektrumuna göre on protona karşılık gelen proton integrasyonu, yapı ile uyumlu olup (Şekil 5.4), CH_2'ye ait 1.53-1.38 ppm ve 1.64-1.68 ppm de iki multiplet ve 3.52 ppm de bir triplet, aromatik CH'a ait 6.99-7.01 ppm, 7.25 ppm ve 7.31 ppm de bir multiplet, iki dublet, CHN'e ait 8.29 ppm de bir singlet bulunmuştur. ^{13}C NMR simetrik yapıda bulunan molekülün, yarı parçasındaki karbon sayısına eşit sekiz farklı karbon bulunmakta olup (Şekil 5.5), sırasıyla CH_2 karbonları 27.31 ppm, 30.99 ppm ve 61.50 ppm de, aromatik CH karbonları 127.59 ppm, 128.80 ppm, 130.45 ppm, aromatik C karbonu 142.78 ppm de, CHN karbonu ise 154.28 ppm de gözlenmiştir.

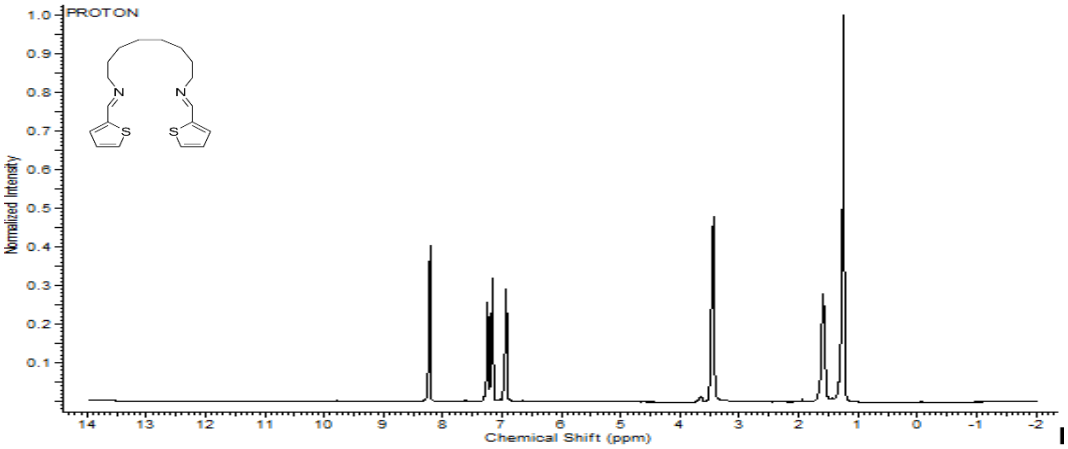


Şekil 5.4. L^2'ye ait ^1H NMR spektrumu

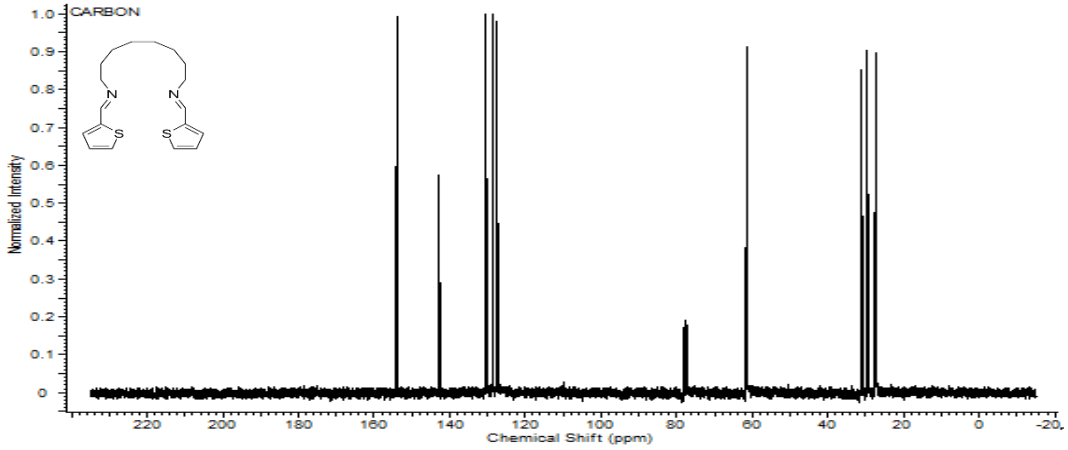


Şekil 5.5. L^2'ye ait ^{13}C NMR spektrumu

L^3 için; ^1H NMR spektrumuna göre on iki protona karşılık gelen proton integrasyonu yapı ile uyumlu olup (Şekil 5.6), CH_2'ye ait 1.23-1.25 ppm ve 1.58-1.62 ppm de iki multiplet ve 3.44 ppm de bir triplet, aromatik CH'a ait 6.91-6.94 ppm, 7.16 ppm ve 7.23 ppm de bir multiplet, iki dublet, CHN'e ait 8.21 ppm de bir singlet bulunmuştur. ^{13}C NMR simetrik yapıda bulunan molekülün yarı parçasındaki karbon sayısına eşit dokuz farklı karbon bulunmakta olup (Şekil 5.7), sırasıyla CH_2 karbonları 27.49 ppm, 29.57 ppm, 31.06 ppm ve 61.53 ppm de, aromatik CH karbonları 127.54 ppm, 128.75 ppm, 130.38 ppm, aromatik C karbonu 142.79 ppm de, CHN karbonu ise 154.12 ppm de gözlenmiştir.

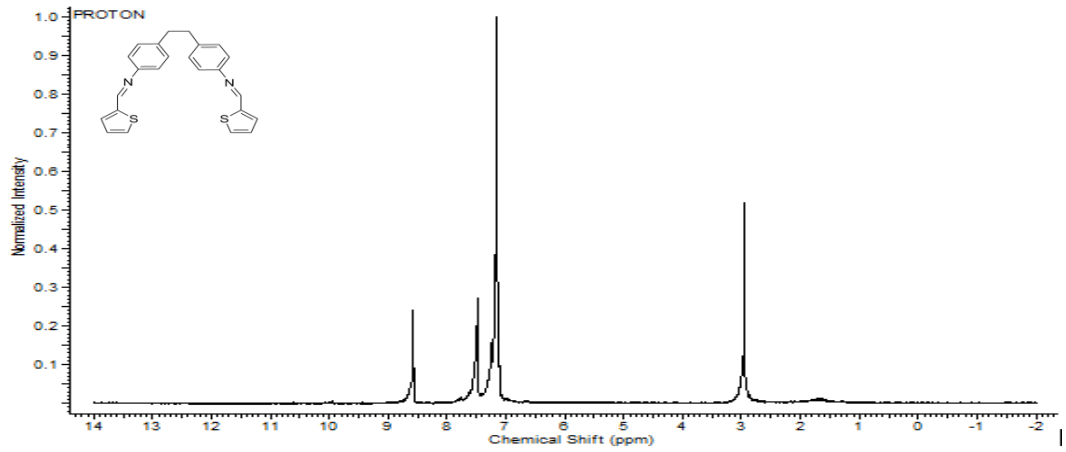


Şekil 5.6. L^3'e ait ^1H NMR spektrumu

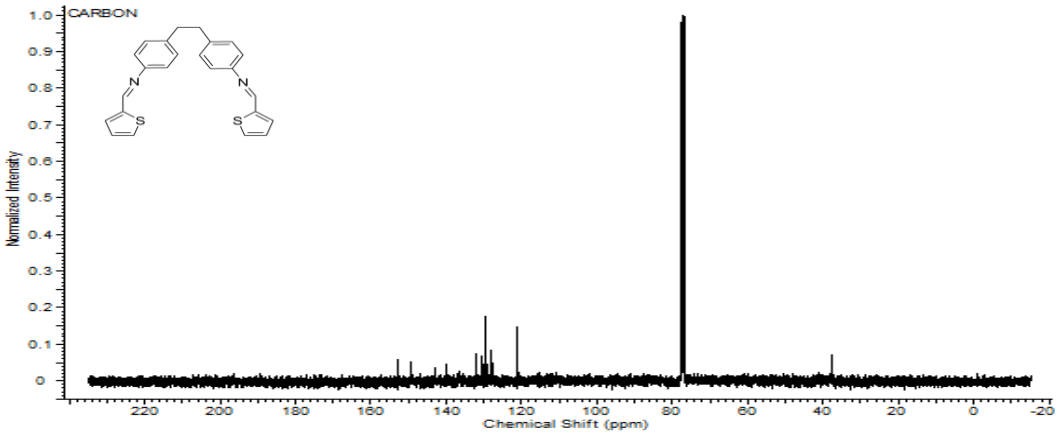


Şekil 5.7. L^3'e ait ^{13}C NMR spektrumu

L^4 için; ^1H NMR spektrumuna göre on protona karşılık gelen proton integrasyonu, yapı ile uyumlu olup (Şekil 5.8), CH_2'ye ait 2.95 ppm de bir triplet, aromatik CH'a ait 7.11-7.26 ppm de bir multiplet ve 7.50 ppm de bir dublet, CHN'e ait 8.58 ppm de bir singlet bulunmuştur. ^{13}C NMR simetrik yapıda bulunan molekülün yarı parçasındaki karbon sayısına eşit on iki farklı karbon beklenmesine rağmen (Şekil 5.9), benzen halkasındaki CH karbonlarından ikisi simetrik olduğundan on karbon bulunmuştur. Sırasıyla CH_2 karbonları 37.74 ppm de, aromatik CH karbonları 121.23 ppm, 127.97 ppm, 129.51 ppm, 130.51 ppm, 132.26 ppm de, aromatik C karbonları 139.87 ppm, 143.19 ppm, 149.35 ppm de ve CHN karbonu ise 154.32 ppm de gözlenmiştir.

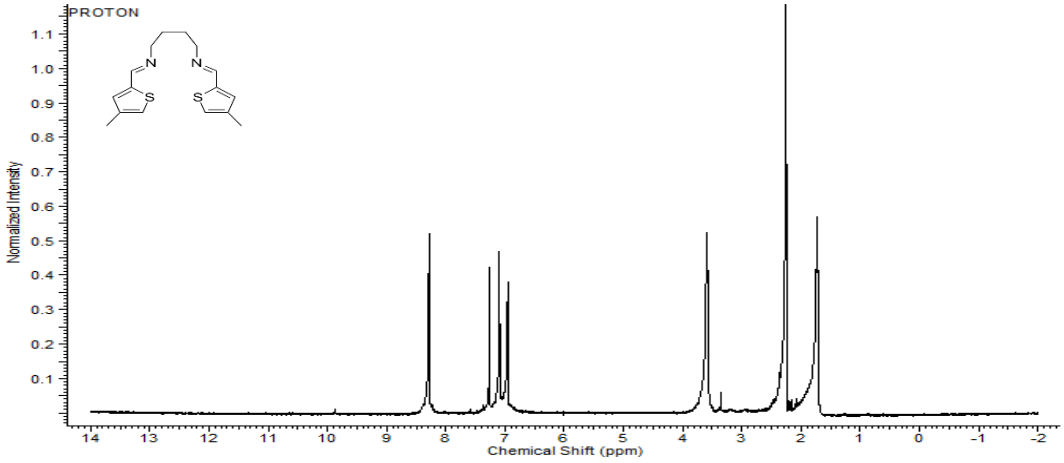


Şekil 5.8. L^4'e ait ^1H NMR spektrumu

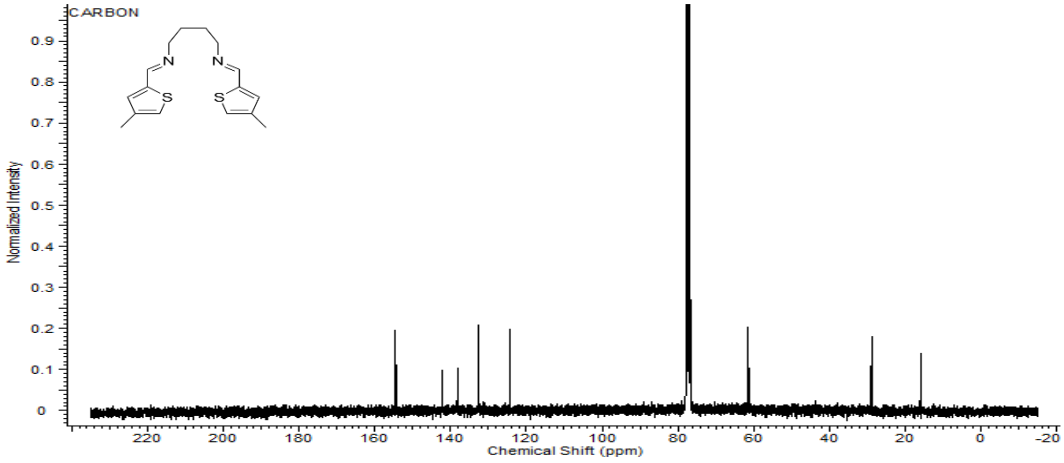


Şekil 5.9. L^4'e ait ^{13}C NMR spektrumu

L^5 için; ^1H NMR spektrumuna göre on protona karşılık gelen proton integrasyonu yapı ile uyumlu olup (Şekil 5.10), CH_2'ye ait 1.71-1.76 ppm ve 2.51-2.63 ppm de iki multiplet, CH_3'e ait 3.59 ppm de bir singlet, aromatik CH'a ait 6.96 ppm ve 7.09 ppm de iki dublet, CHN'e ait 8.29 ppm de bir singlet bulunmuştur. ^{13}C NMR simetrik yapıda bulunan molekülün yarı parçasındaki karbon sayısına eşit sekiz farklı karbon bulunmakta olup (Şekil 5.11), sırasıyla CH_3 karbonu 15.79 ppm de, CH_2 karbonları 29.16 ppm ve 61.49 ppm de, aromatik CH karbonları 124.36 ppm ve 132.54 ppm de, aromatik C karbonları 138.16 ppm ve 142.30 ppm de, CHN karbonu ise 154.59 ppm de gözlenmiştir.

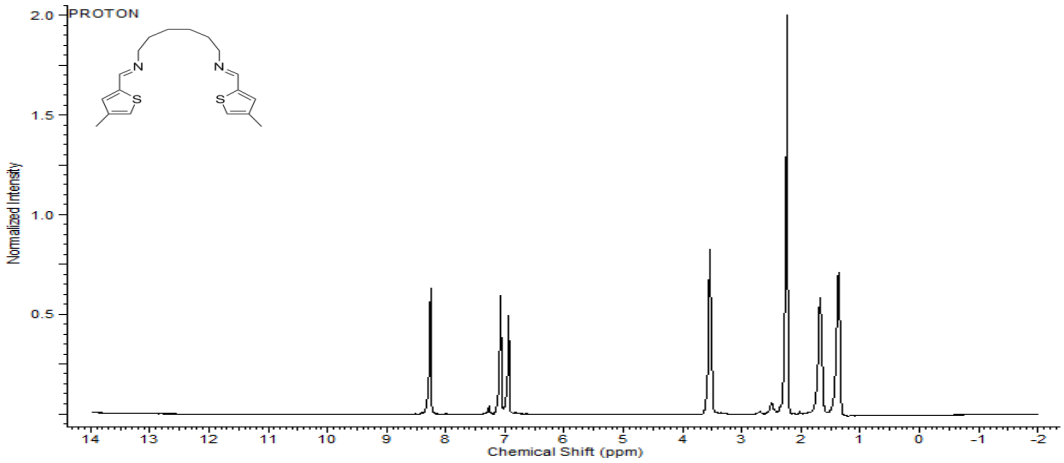


Şekil 5.10. L^5'e ait ^1H NMR spektrumu

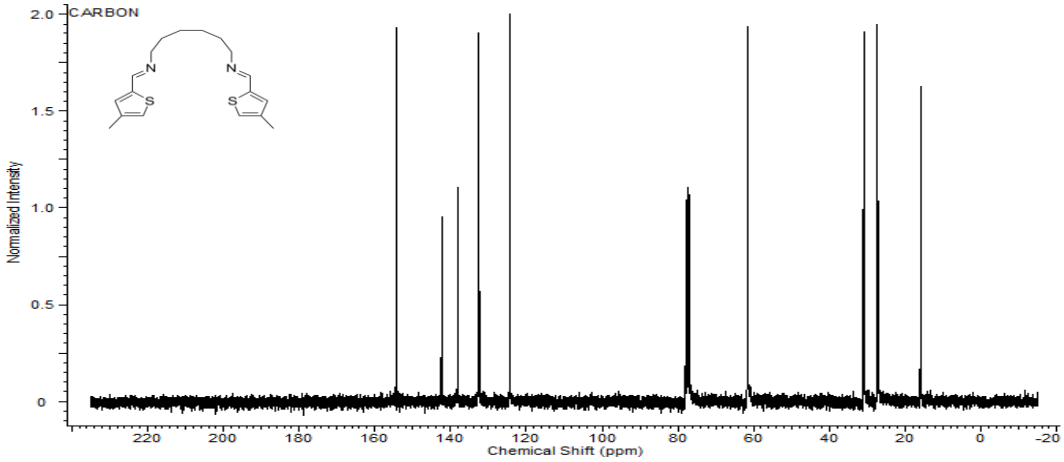


Şekil 5.11. L^5'e ait ^{13}C NMR spektrumu

L^6 için; ^1H NMR spektrumuna göre on iki protona karşılık gelen proton integrasyonu yapı ile uyumlu olup (Şekil 5.12), CH_2'ye ait 1.36-1.38 ppm, 1.66-1.68 ppm ve 2.23-2.25 ppm de üç multiplet, CH_3 ye ait 3.53 ppm de bir singlet, aromatik CH'a ait 6.94 ppm ve 7.07 ppm de iki dublet, CHN'e ait 8.26 ppm de bir singlet bulunmuştur. ^{13}C NMR simetrik yapıda bulunan molekülün yarı parçasındaki karbon sayısına eşit dokuz farklı karbon bulunmakta olup (Şekil 5.13), sırasıyla CH_3 karbonu 15.89 ppm de, CH_2 karbonları 27.30 ppm, 30.99 ppm ve 61.53 ppm de, aromatik CH karbonları 124.36 ppm, 132.56 ppm de, aromatik C karbonları 138.33 ppm, 142.32 ppm de, CHN karbonu ise 154.34 ppm de gözlenmiştir.



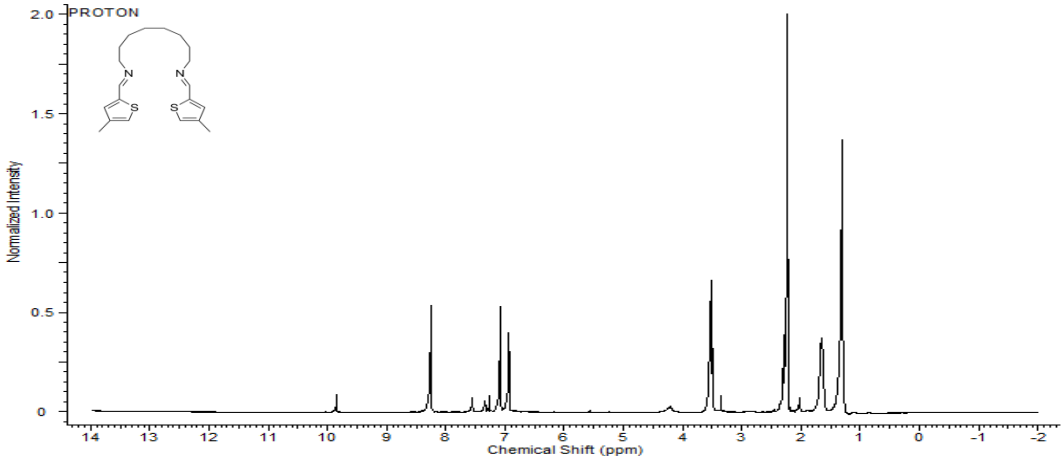
Şekil 5.12. L^6'ya ait ^1H NMR spektrumu



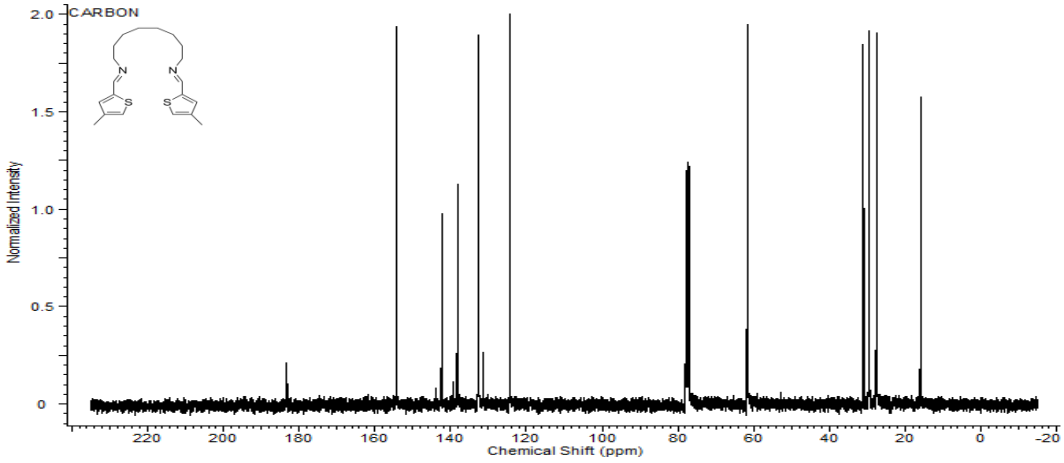
Şekil 5.13. L^6'ya ait ^{13}C NMR spektrumu

L^7 için; ^1H NMR spektrumuna göre on dört protona karşılık gelen proton integrasyonu yapı ile uyumlu olup (Şekil 5.14), CH_2'ye ait 1.28-1.31 ppm, 1.45-1.67 ppm ve 2.23-2.30 ppm de üç multiplet, CH_3 ye ait 3.52 ppm de bir singlet, aromatik CH'a ait 6.93 ppm ve 7.08 ppm de iki dublet, CHN'e ait 8.25 ppm de bir singlet bulunmuştur. ^{13}C NMR simetrik yapıda bulunan molekülün yarı parçasındaki karbon sayısına eşit on farklı karbon bulunmakta olup (Şekil 5.15), sırasıyla CH_3 karbonu 15.88 ppm de, CH_2 karbonları 27.50 ppm, 29.59 ppm, 31.05 ppm ve 61.62 ppm de,

aromatik CH karbonları 124.31 ppm, 132.58 ppm de, aromatik C karbonları 138.112 ppm, 142.35 ppm de, CHN karbonu ise 154.32 ppm de gözlenmiştir.



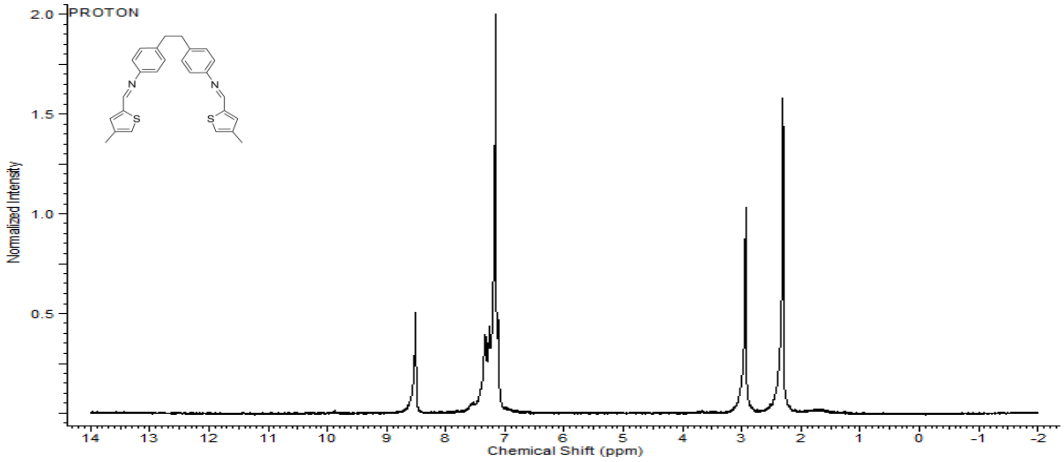
Şekil 5.14. L^7'ye ait ^1H NMR spektrumu



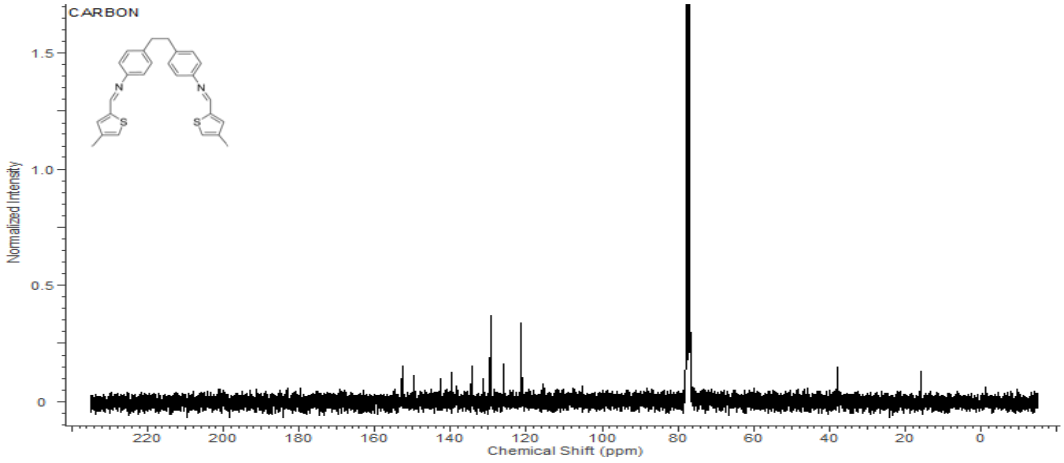
Şekil 5.15. L^7'ye ait ^{13}C NMR spektrumu

L^8 için; ^1H NMR spektrumuna göre on iki protona karşılık gelen proton integrasyonu yapı ile uyumlu olup (Şekil 5.16), CH_2'ye ait 2.25-2.31 ppm bir multiplet, CH_3 ye ait 2.93 ppm de bir singlet, aromatik CH'a ait 7.33-7.10 ppm bir multiplet, CHN'e ait 8.50 ppm de bir singlet bulunmuştur. ^{13}C NMR simetrik yapıda bulunan molekülün yarı parçasındaki karbon sayısına eşit on üç farklı karbon beklenmesine rağmen (Şekil 5.17), benzen halkasındaki CH karbonlarından ikisi simetrik olduğundan on bir karbon bulunmuştur. Sırasıyla CH_3 karbonu 15.9 ppm de,

CH_2 karbonu 37.74 ppm de, aromatik CH karbonları 121.16 ppm, 121.36 ppm, 126.15 ppm, 129.35 ppm de, aromatik C karbonları 134.34 ppm, 138.34 ppm, 142.72 ppm, 149.50 ppm de, CHN karbonu ise 152.70 ppm de gözlenmiştir.



Şekil 5.16. L^8'e ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 5.17. L^8'e ait ^{13}C NMR spektrumu

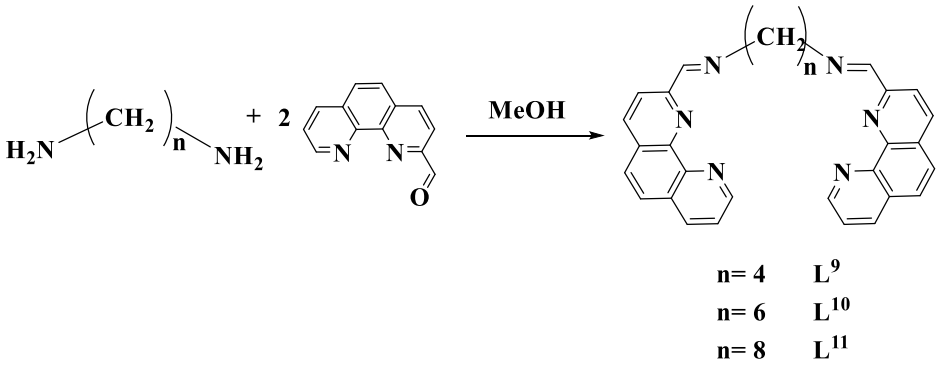
Tüm ligandlar (L^1-L^8) için kütle spektrumunda (EK 3) sırasıyla, temel pik olan $[M+H]^+$ iyon pikleri; (m/z) 277.1000 de, (m/z) 305.1000 de, (m/z) 333.1000 de, (m/z) 401.0000 de, (m/z) 305.1000 de, (m/z) 333.1000 de, (m/z) 361.1000 de, (m/z) 429.0000 de görülmekte olup, hesaplanan (m/z) 276.4000, (m/z) 304.5000, (m/z) 332.5000, (m/z) 400.6000, (m/z) 304.5000, (m/z) 332.5000, (m/z) 360.6000, (m/z)

428.6000 değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca tüm ligandlar için parçalanma ürünleri de yer almaktadır.

Tüm ligandların (L^1-L^8) 10^{-3} M'lık DMSO çözeltisinde 200-800 nm dalga boyu aralıklarında UV-visible bölgede vermiş oldukları absorbsiyon bantları Tablo 4.3.te ve EK 2 de verilmiş olup, 251.00-236.50 nm ve 420.50-316.50 nm arasında değişen değerlerde gözlenen absorbsiyon bantları içerdikleri çift bağlar ve serbest elektron çiftlerinden dolayı ligand içi geçişlerden kaynaklanan n→π*, π→π* geçişlerine karşı gelmektedir [63, 88].

5.2. Fenantrolin Türevli Schiff Baz ligandları

1,10-fenantrolin-2-karboksialdehitin çeşitli diaminlerle reaksiyonu sonucunda ligandlar (L^9-L^{11}) sentezlenmiştir [66, 70, 82]. Bu ligandların renkleri koyu turuncu kahverengi tonlarında, % 81-73 arasında değişen verimlerle elde edilmiştir (Tablo 4.4). Elde reaksiyonları Şekil 5.18.de gösterilmektedir.



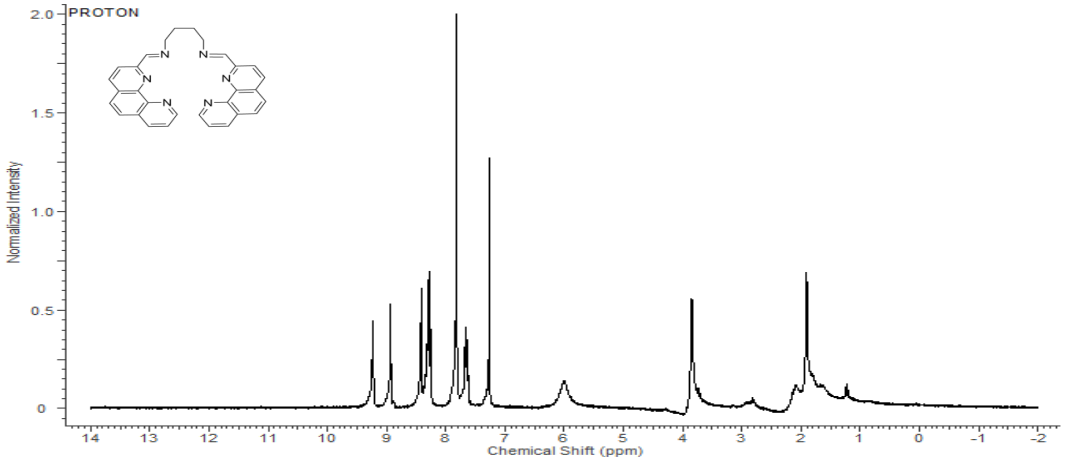
Şekil 5.18. L^9-L^{11} için elde reaksiyonu

Elde edilen Schiff baz ligandlarının yapıları IR spektroskopisi (Tablo 4.5, EK 1), ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, Kütle spektroskopisi (EK 3), UV spektroskopisi (Tablo 4.6, EK 2) ile incelenmiştir.

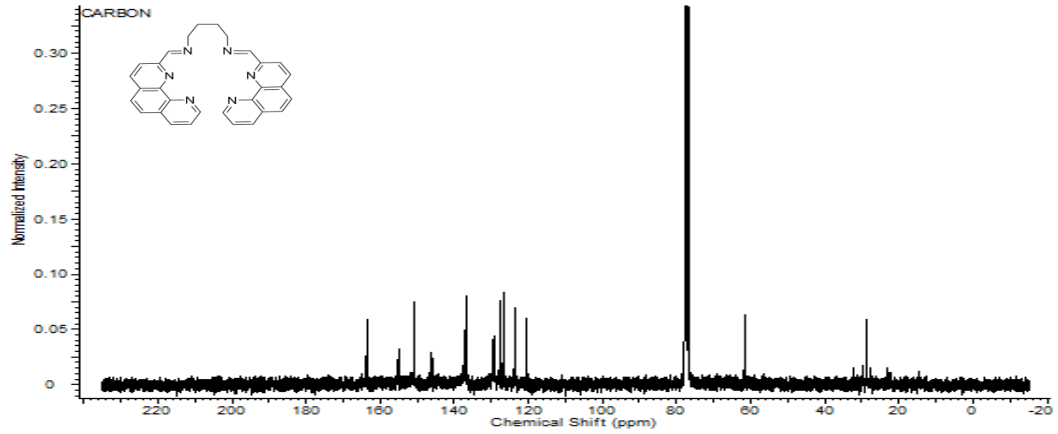
Alınan FTIR spektrumuna göre, L^9 için; 3033-2866 cm^{-1} Aralığında tüm ν (C-H) titreşimleri, 1648 cm^{-1} de ν (C=N) titreşimi, 853 cm^{-1} ve 715 cm^{-1} de fenantrolin halkasına ait ν (C=C) ve ν (C=N) titreşimleri, L^{10} için; 3091-2854 cm^{-1} aralığında tüm ν (C-H) titreşimleri, 1645 cm^{-1} de ν (C=N) titreşimi, 855 cm^{-1} ve 716 cm^{-1} de fenantrolin halkasına ait ν (C=C) ve ν (C=N) titreşimleri, L^{11} için; 3130-2853 cm^{-1} aralığında tüm ν

(C-H) titreşimleri, 1645 cm^{-1} de ν (C=N) titreşimi, 854 cm^{-1} ve 726 cm^{-1}de fenantrolin halkasına ait ν (C=C) ve ν (C=N) titreşimleri [82] gözlenmiştir. Başlangıç maddelerine ait ~3500-3300 cm^{-1} de primer aminlerin tipik simetrik ve asimetrik ν (N-H) ve aldehite ait ~1750 cm^{-1} de ν (C=O) titreşimleri ise kaybolmuştur.

L^9 için; ^1H NMR spektrumuna göre on iki protona karşılık gelen proton integrasyonu yapı ile uyumlu olup (Şekil 5.19), CH_2'ye ait 1.91-2.08 ppm ve 3.84 ppm de bir multiplet ve bir triplet, aromatik CH'a ait 7.48 ppm, 7.70-7.82 ppm, 8.25-8.30 ppm ve 8.41 ppm de bir dubletin dubleti, iki multiplet ve bir dublet, CHN'e ait 8.93 ppm de bir singlet, aromatik CH'a ait 9.22 ppm de bir dubletin dubleti bulunmuştur. ^{13}C NMR spektrumunda simetrik yapıda bulunan molekülün yarı parçasındaki karbon sayısına eşit on beş farklı karbon bulunmakta olup (Şekil 5.20), sırasıyla CH_2 karbonları 28.76 ppm ve 61.49 ppm de, aromatik CH ve C karbonları ve CHN karbonu ise 120.77 ppm, 123.56 ppm, 126.75 ppm, 127.75 ppm, 129.155 ppm, 129.55 ppm, 136.53 ppm, 136.93 ppm, 137.13 ppm, 146.30 ppm, 150.50 ppm, 155.09 ppm, 163.67 ppm de gözlenmiştir.

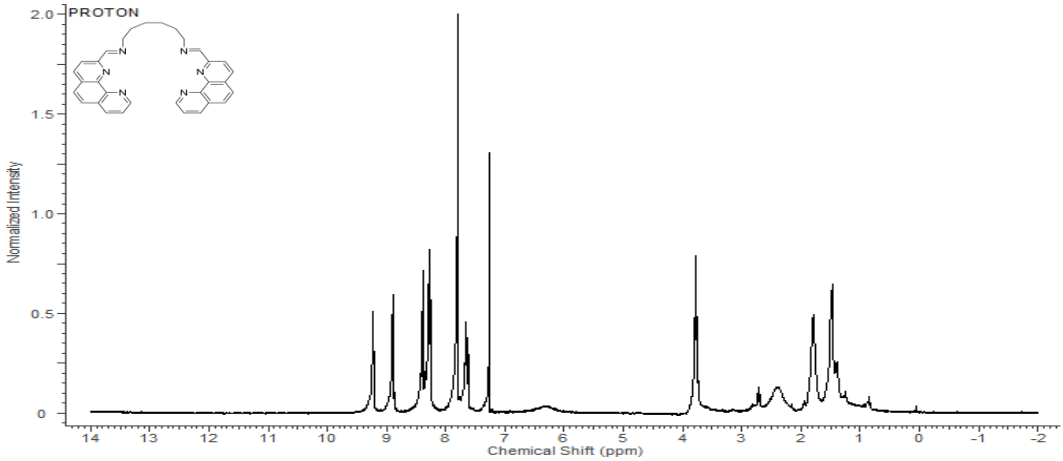


Şekil 5.19. L^9'a ait ^1H NMR spektrumu

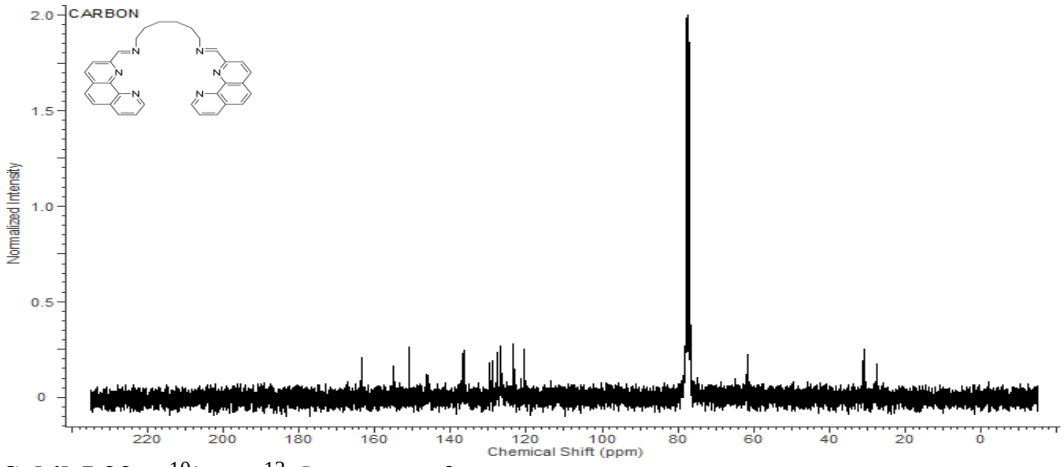


Şekil 5.20. L^{9}'a ait ^{13} C NMR spektrumu

L^{10} için; ^{1}H NMR spektrumuna göre on dört protona karşılık gelen proton integrasyonu yapı ile uyumlu olup (Şekil 5.21), CH_2'ye ait 1.40-1.50 ppm, 1.80-1.75 ppm ve 3.77 ppm de iki multiplet ve bir triplet, aromatik CH'a ait 7.65 ppm, 7.80-7.83 ppm, 8.24-8.29 ppm ve 8.39 ppm de bir dubletin dubleti, iki multiplet ve bir dublet, CHN'e ait 8.90 ppm de bir singlet ve aromatik CH'a ait 9.22 ppm de bir dubletin dubleti bulunmuştur. ^{13}C NMR spektrumunda simetrik yapıda bulunan molekülün yarı parçasındaki karbon sayısına eşit on altı farklı karbon bulunmakta olup (Şekil 5.22), sırasıyla CH_2 karbonları 27.54 ppm, 30.96 ppm ve 61.70 ppm de, aromatik CH ve C karbonları ve CHN karbonu ise 120.57 ppm, 123.33 ppm, 126.75 ppm, 127.51 ppm, 129.15 ppm, 129.56 ppm, 136.33 ppm, 136.73 ppm, 136.93 ppm, 146.11 ppm, 150.70 ppm, 155.09 ppm, 163.28 ppm de gözlenmiştir.

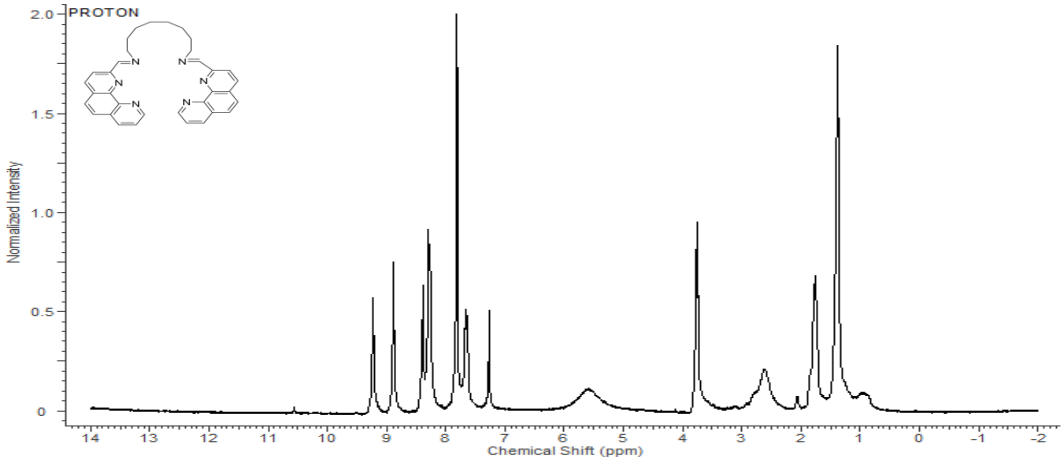


Şekil 5.21. L^{10}'e ait ^{1}H NMR spektrumu

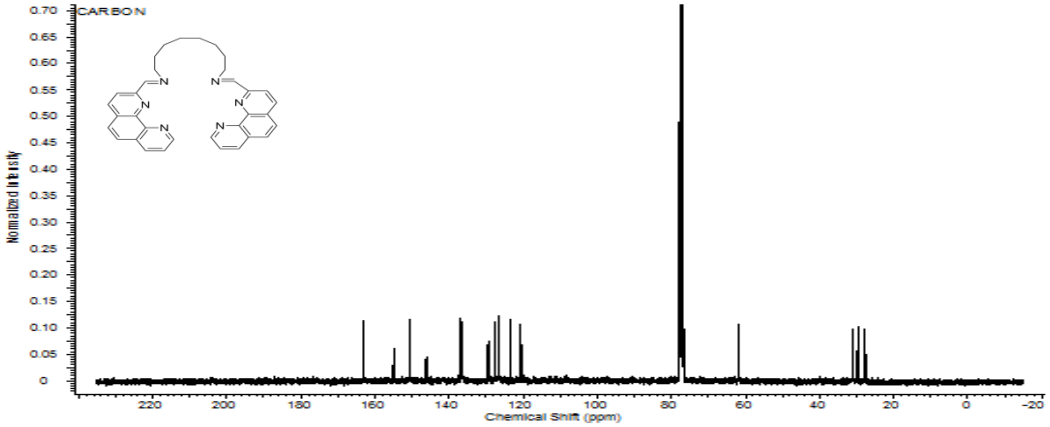


Şekil 5.22. L^{10}'e ait ^{13}C NMR spektrumu

L^{11} için; ^{1}H NMR spektrumuna göre on altı protona karşılık gelen proton integrasyonu yapı ile uyumlu olup (Şekil 5.23), CH_2'ye ait 1.80-1.85 ppm, 1.74-1.78 ppm, 2.60-2.64 ppm ve 3.76 ppm de üç multiplet ve bir triplet, aromatik CH'a ait 7.65 ppm, 7.80-7.83 ppm, 8.25-8.29 ppm ve 8.39 ppm de bir dubletin dubleti, iki multiplet ve bir dublet, CHN'e ait 8.88 ppm de bir singlet, aromatik CH'a ait 9.22 ppm de bir dublet bulunmuştur. ^{13}C NMR spektrumunda simetrik yapıda bulunan molekülün yarı parçasındaki karbon sayısına eşit on yedi farklı karbon bulunmakta olup (Şekil 5.24), sırasıyla CH_2 karbonları 27.56 ppm, 29.56 ppm, 30.98 ppm ve 61.69 ppm de, aromatik CH ve C karbonları ve CHN karbonu ise 120.57 ppm, 123.36 ppm, 126.75 ppm, 127.55 ppm, 129.15 ppm, 129.55ppm, 136.53 ppm, 136.93 ppm, 137.73 ppm, 146.31 ppm, 150.70 ppm, 155.09 ppm, 163.28 ppm de gözlenmiştir.



Şekil 5.23. L^{11}'e ait ^{1}H NMR spektrumu



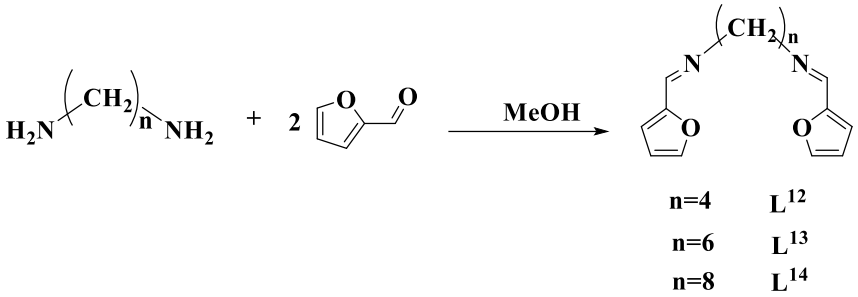
Şekil 5.24. L^{11}'e ait ^{13} C NMR spektrumu

Tüm ligandlar (L^9-L^{11}) için kütle spektrumunda (EK 3) sırasıyla, temel pik olan $[M+H]^+$ iyon pikleri; (m/z) 469.0000 de, (m/z) 497.0000 de, (m/z) 525.0000 de görülmekte olup, hesaplanan (m/z) 468.6000, (m/z) 496.6000, (m/z) 524.7000 değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca tüm ligandlar için parçalanma ürünleri de yer almaktadır.

Tüm ligandların (L^9-L^{11}) 10^{-3} M'lık DMSO çözeltisinde 200-800 nm dalga boyu aralıklarında UV-visible bölgede vermiş oldukları absorbsiyon bantları Tablo 4.6.'da ve EK 2 de verilmiş olup, 244.50 nm ve 383.50-348.00 nm arasında değişen değerlerde gözlenen absorbsiyon bantları içerdikleri çift bağlar ve serbest elektron çiftlerinden dolayı ligand içi geçişlerden kaynaklanan $n\rightarrow\pi^*$, $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine karşı gelmektedir [82].

5.3. Furan Türevli Schiff Baz ligandları

2-furan-karboksialdehitin çeşitli diaminlerle reaksiyonu sonucunda ligandlar (L^{12}-L^{14}) sentezlenmiştir [65, 66, 95]. Bu ligandların renkleri kahverengi tonlarında, % 78-83 arasında değişen verimlerle elde edilmiştir (Tablo 4.7). Elde reaksiyonları Şekil 5.25.te gösterilmektedir.

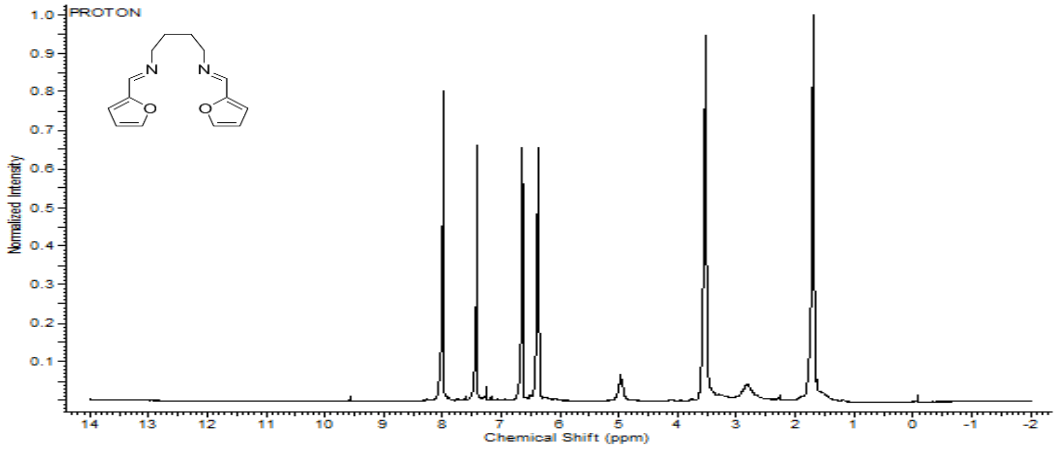


Şekil 5.25. L^{12}-L^{14} için elde reaksiyonu

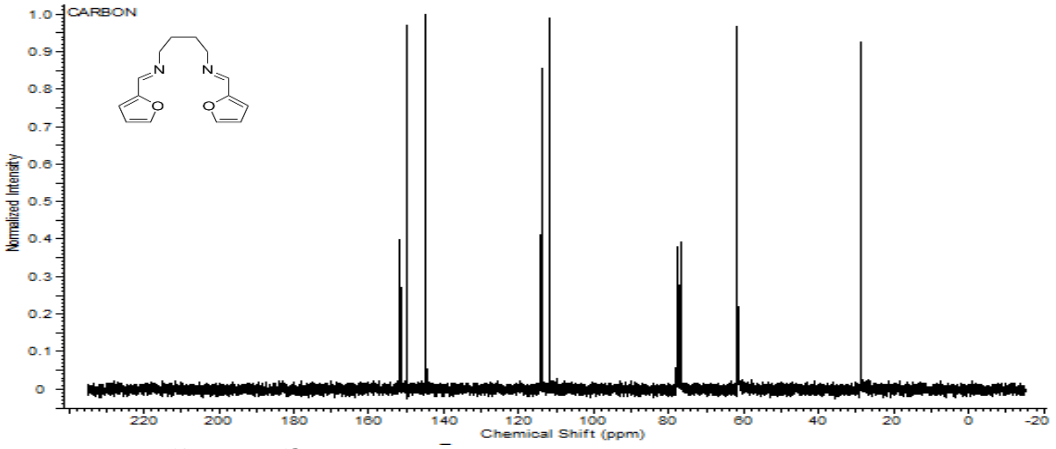
Elde edilen Schiff baz ligandlarının yapıları IR spektroskopisi (Tablo 4.8, EK 1), ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, Kütle spektroskopisi (EK 3), UV spektroskopisi (Tablo 4.9, EK 2) ile incelenmiştir.

Alınan FTIR spektrumuna göre, L^{12} için; 2966-2923 cm^{-1} aralığında tüm ν (C-H) titreşimleri, 1660 cm^{-1} de ν (C=N) titreşimi, 1250 cm^{-1} de furan halkasına ait ν (C-O) titreşimi, L^{13} için; 2929-2854 cm^{-1} aralığında tüm ν (C-H) titreşimleri, 1643 cm^{-1} de ν (C=N) titreşimi, 1238 cm^{-1} de furan halkasına ait ν (C-O) titreşimi, L^{14} için; 3043-2924 cm^{-1} aralığında tüm ν (C-H) titreşimleri, 1616 cm^{-1} de ν (C=N) titreşimi, 1260 cm^{-1} de furan halkasına ait ν (C-O) titreşimi [95] gözlenmiştir. Başlangıç maddelerine ait ~3500-3300 cm^{-1} de primer aminlerin tipik simetrik ve asimetrik ν (N-H) ve aldehite ait ~1750 cm^{-1} de ν (C=O) titreşimleri ise kaybolmuştur.

L^{12} için; ^{1}H NMR spektrumuna göre sekiz protona karşılık gelen proton integrasyonu yapı ile uyumlu olup (Şekil 5.26), CH_2'ye ait 1.65-1.71 ppm bir multiplet ve 3.52 ppm de bir triplet, aromatik CH'a ait sırasıyla 6.37 ppm, 6.63 ppm ve 7.41 ppm de bir triplet, iki dublet, CHN'e ait 7.98 ppm de bir singlet bulunmuştur. ^{13}C NMR spektrumunda simetrik yapıda bulunan molekülün yarı parçasındaki karbon sayısına eşit yedi farklı karbon bulunmakta olup (Şekil 5.27), sırasıyla CH_2 karbonları 28.62 ppm ve 61.68 ppm de, aromatik CH karbonları 111.74 ppm, 114.08 ppm, 144.80 ppm, aromatik C karbonu 149.88 ppm de, CHN karbonu ise 151.62 ppm de gözlenmiştir.

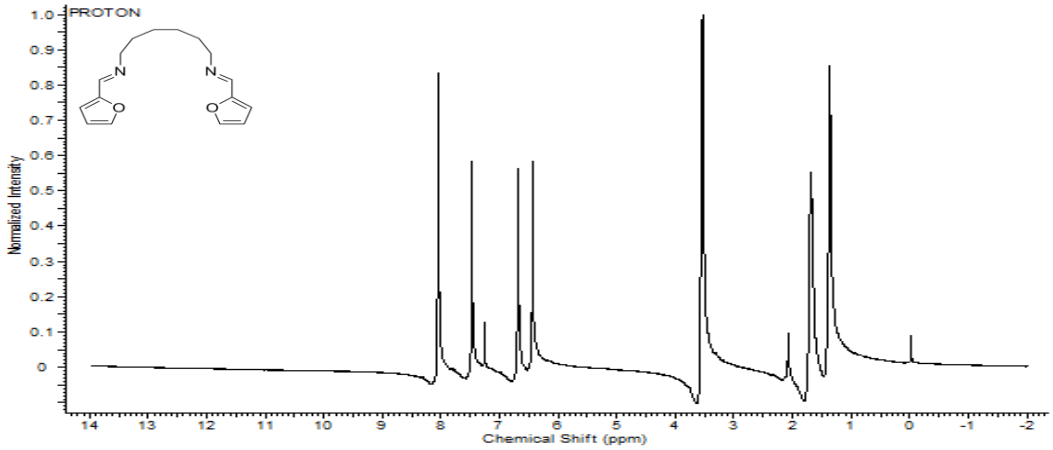


Şekil 5.26. L^{12}'ye ait ^{1}H NMR spektrumu

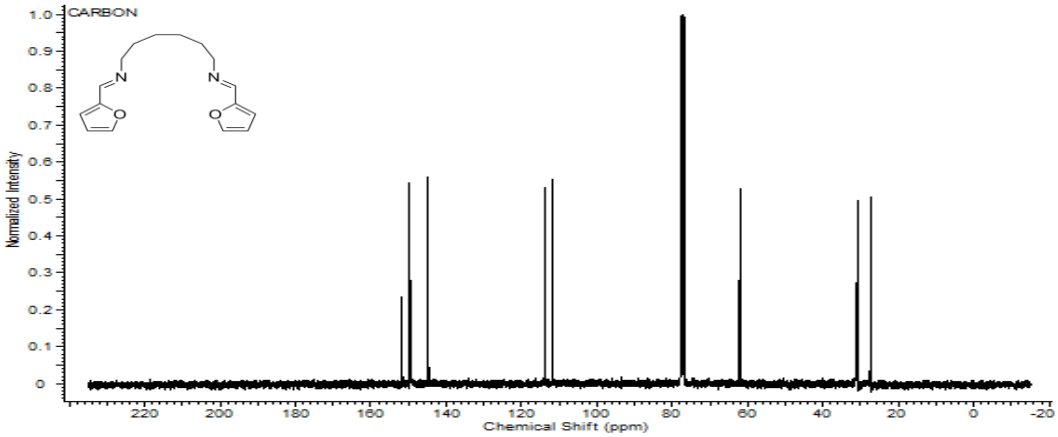


Şekil 5.27. L^{12}'ye ait ^{13} C NMR spektrumu

L^{13} için; ^{1}H NMR spektrumuna göre on protona karşılık gelen proton integrasyonu yapı ile uyumlu olup (Şekil 5.28), CH_2'ye ait 1.35-1.38 ppm ve 1.69-1.70 ppm de iki multiplet ve 3.56 ppm de bir triplet, aromatik CH'a ait sırasıyla 6.43 ppm, 6.67 ppm ve 7.47 ppm de bir triplet, iki dublet, CHN'e ait 8.04 ppm de bir singlet bulunmuştur. ^{13}C NMR simetrik yapıda bulunan molekülün yarı parçasındaki karbon sayısına eşit sekiz farklı karbon bulunmakta olup (Şekil 5.29), sırasıyla CH_2 karbonları 27.34 ppm, 30.99 ppm ve 62.04 ppm de, aromatik CH karbonları 111.75 ppm, 113.94 ppm, 144.80 ppm, aromatik C karbonu 149.65 ppm de, CHN karbonu ise 151.76 ppm de gözlenmiştir.

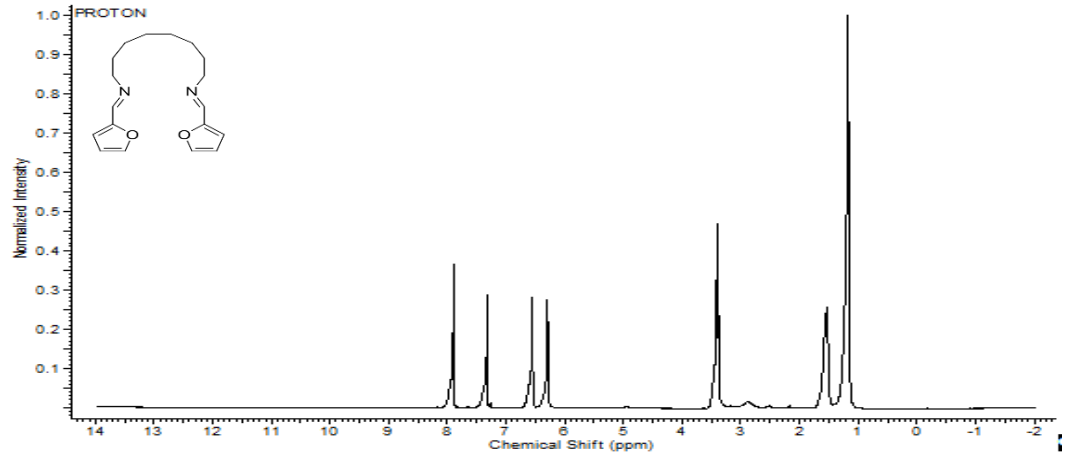


Şekil 5.28. L^{13}'e ait ^{1}H NMR spektrumu

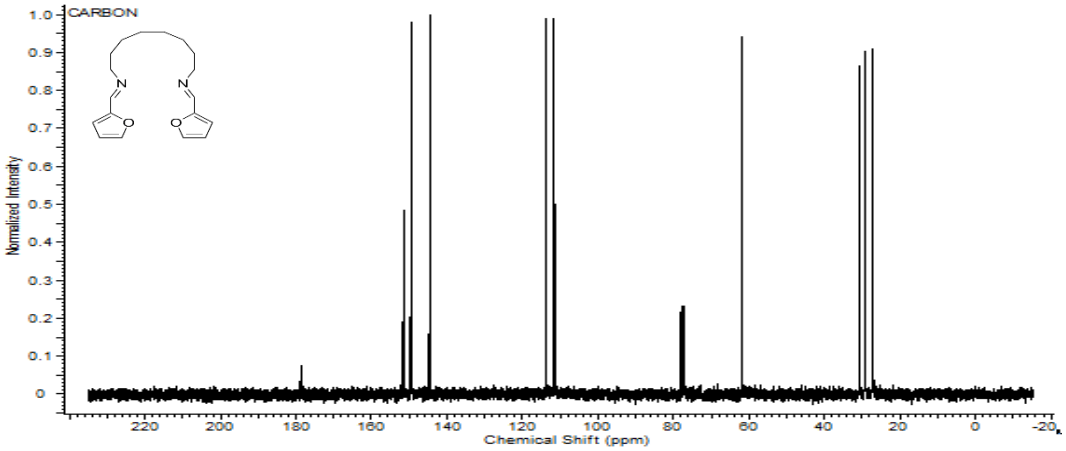


Şekil 5.29. L^{13}'e ait ^{13} C NMR spektrumu

L^{14} için; ^{1}H NMR spektrumuna göre on iki protona karşılık gelen proton integrasyonu yapı ile uyumlu olup (Şekil 5.30), CH_2'ye ait 1.170-1.173 ppm ve 1.53-1.56 ppm de iki multiplet ve 3.92 ppm de bir triplet, aromatik CH'a ait sırasıyla 6.28 ppm, 6.55 ppm ve 7.32 ppm de bir triplet, iki dublet, CHN'e ait 7.89 ppm de bir singlet bulunmuştur. ^{13}C NMR simetrik yapıda bulunan molekülün yarı parçasındaki karbon sayısına eşit dokuz farklı karbon bulunmakta olup (Şekil 5.31), sırasıyla CH_2 karbonları 27.32 ppm, 29.40 ppm, 30.87 ppm ve 61.88 ppm de, aromatik CH karbonları 111.64 ppm, 113.79 ppm, 144.59 ppm, aromatik C karbonu 149.49 ppm de, CHN karbonu ise 151.59 ppm de gözlenmiştir.



Şekil 5.30. L^{14}'e ait ^{1}H NMR spektrumu



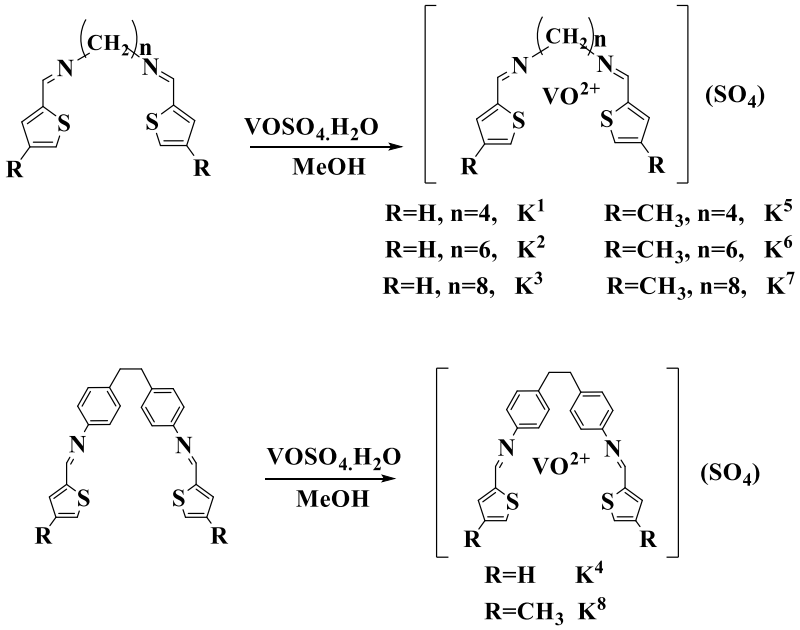
Şekil 5.31. L^{14}'e ait ^{13} C NMR spektrumu

Tüm ligandlar (L^{12}-L^{14}) için kütle spektrumunda (EK 3) sırasıyla, temel pik olan $[M+H]^+$ iyon pikleri; (m/z) 245.1000 de, (m/z) 273.2000 de, (m/z) 301.2000 de görülmekte olup, hesaplanan (m/z) 244.3000, (m/z) 272.3400, (m/z) 300.4000 değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca, tüm ligandlar için parçalanma ürünleri de yer almaktadır.

Tüm ligandların (L^{12}-L^{14}) 10^{-3} M'lık DMSO çözeltisinde 200-800 nm dalga boyu aralıklarında UV-visible bölgede vermiş oldukları absorbsiyon bantları Tablo 4.9.da ve EK 2 de verilmiş olup, 244.50-240.50 nm ve 330.50-315.00 nm arasında değişen değerlerde gözlenen absorbsiyon bantları içerdikleri çift bağlar ve serbest elektron çiftlerinden dolayı ligand içi geçişlerden kaynaklanan $n\rightarrow\pi^*$, $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine karşı gelmektedir.

5.4. Tiyofen Türevli Oksovanadyum(IV) Kompleksleri

Schiff baz ligandlarının (L^1-L^8), $VOSO_4.H_2O$ ile reaksiyonu sonucunda kompleksler (K^1-K^8) sentezlenmiştir [71]. Komplekslerin elde reaksiyonları Şekil 5.32.de gösterilmektedir.



Şekil 5.32. K^1-K^8 için elde reaksiyonu

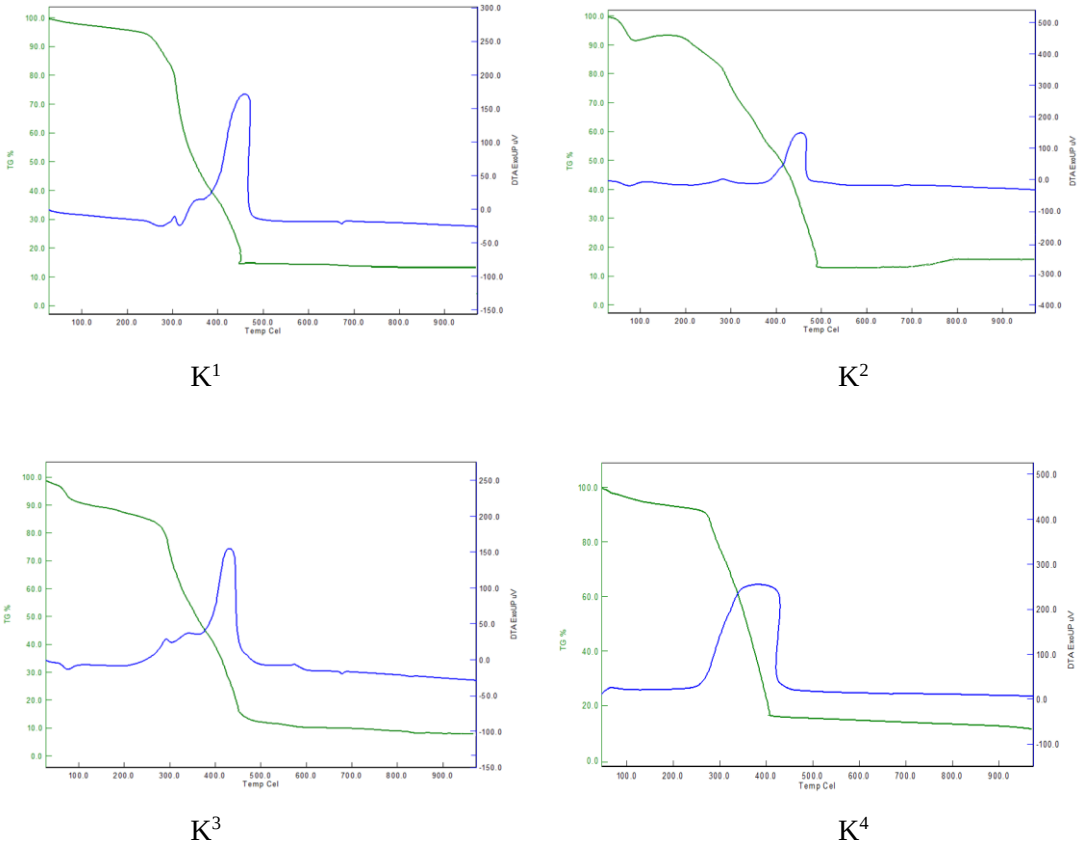
Elde edilen komplekslerin yapıları, FTIR spektrumu (Tablo 4.10, EK 1), SEM-EDX görüntüleri, element dağılım haritaları ve spektrumları (EK 4), TG-DTA spektrumu (Tablo 4.11, Şekil 5.33, Şekil 5.34) ile karakterize edilmiştir.

Tüm kompleksler (K^1-K^8) için alınan FTIR spektrumuna göre sırasıyla, 1616-1633 cm^{-1} arasında değişen değerler alan ν (C=N) titreşimleri, 955-990 cm^{-1} arasında değişen değerler alan ν (V=O) titreşimleri, 605-636 cm^{-1} arasında değişen değerler alan ν (V-N) titreşimleri kompleksimizin karakteristik pikleri olup öngörülen yapıları desteklemektedir [54, 62, 71, 72, 82, 84, 88].

Tüm kompleksler (K^1-K^8) için SEM-EDX görüntüleri, element dağılım haritaları ve spektrumları EK 4.te verilmiştir. EDX spektrumlarındaki vanadyum pikinin varlığı da komplekslerin oluştuğunu desteklemektedir.

Tüm komplekslerden (K^1-K^8) 5-10 mg arasında değişen miktarlarda krozeye konularak, bu komplekslerin azot gazı altında 25-1000 ^oC sıcaklık aralığında TG cihazıyla yanmaları sağlanmış olup, her bir kompleks bileşik için sıcaklık artışına karşı madde miktarındaki azalma verilmiştir (Şekil 5.33), (Şekil 5.34), (Tablo 4.11).

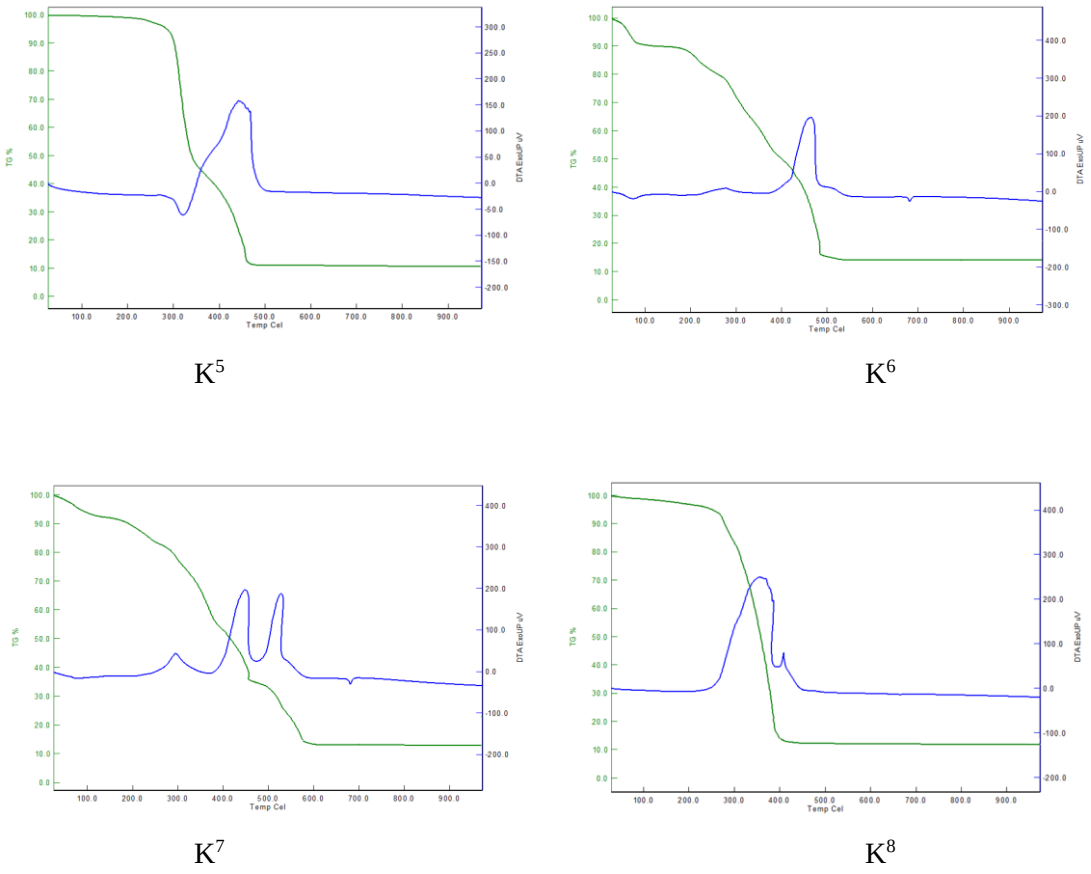
TG-DTA grafiklerine göre; sekiz adet kompleks (K^1-K^8) için, 25-200 ^oC arasında değişen sıcaklıklarda % 3-12 arasında değişen değerler alan nem kayıpları (kristal suyu içeren), 120-600 ^oC arasında değişen sıcaklıklarda % 75-86 arasında değişen değerler alan organik kısma ait parçalanma, 400-900 ^oC arasında değişen sıcaklıklarda ise % 11-15 arasında değişen değerler alan bir VO kaldığı görülmüştür. Aynı sıcaklık aralıklarında % 5.73-13.3 arasında değişen değerler alan nem kayıpları (kristal suyu içeren), % 75.18-83.6 arasında değişen değerler alan organik kısıma ait parçalanma, % 10.67-14.09 arasında değişen değerler alan bir mol VO kaldığı hesaplanmıştır. Bulunan ve hesaplanan sonuçlar uyum içerisinde olup buna göre, komplekslerde ligandların birer vanadyum iyonu ile koordine olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen bulgular önerilen yapıların formüllerini desteklemektedir [96, 97].



K^1 K^2

K^3 K^4

Şekil 5.33. K^1-K^4 ün TG-DTA spektrumu



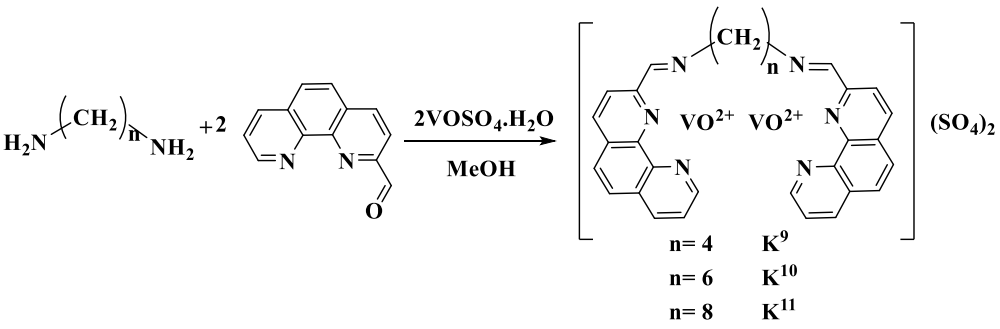
K^5 K^6

K^7 K^8

Şekil 5.34. K^5-K^8 in TG-DTA spektrumu

5.5. Fenantrolin Türevli Oksovanadyum(IV) Kompleksleri

1, 10-fenantrolin-2-karboksialdehit, çeşitli aminler (1,4-diamin bütan, 1,6-diaminheksan, 1,8-diaminoktan) ve $VOSO_4.H_2O$'ın templat olarak reaksiyonu ile kompleksler (K^9-K^{11}) sentezlenmiştir [28]. Elde reaksiyonları Şekil 5.35.te gösterilmektedir.



Şekil 5.35. K^9-K^{11} için elde reaksiyonu

Elde edilen komplekslerin yapıları, FTIR spektrumu (Tablo 4.12, EK 1), SEM-EDX görüntüleri, element dağılım haritaları ve spektrumları (EK 4), TG-DTA spektrumu (Tablo 4.13, Şekil 5.36) ile karakterize edilmiştir.

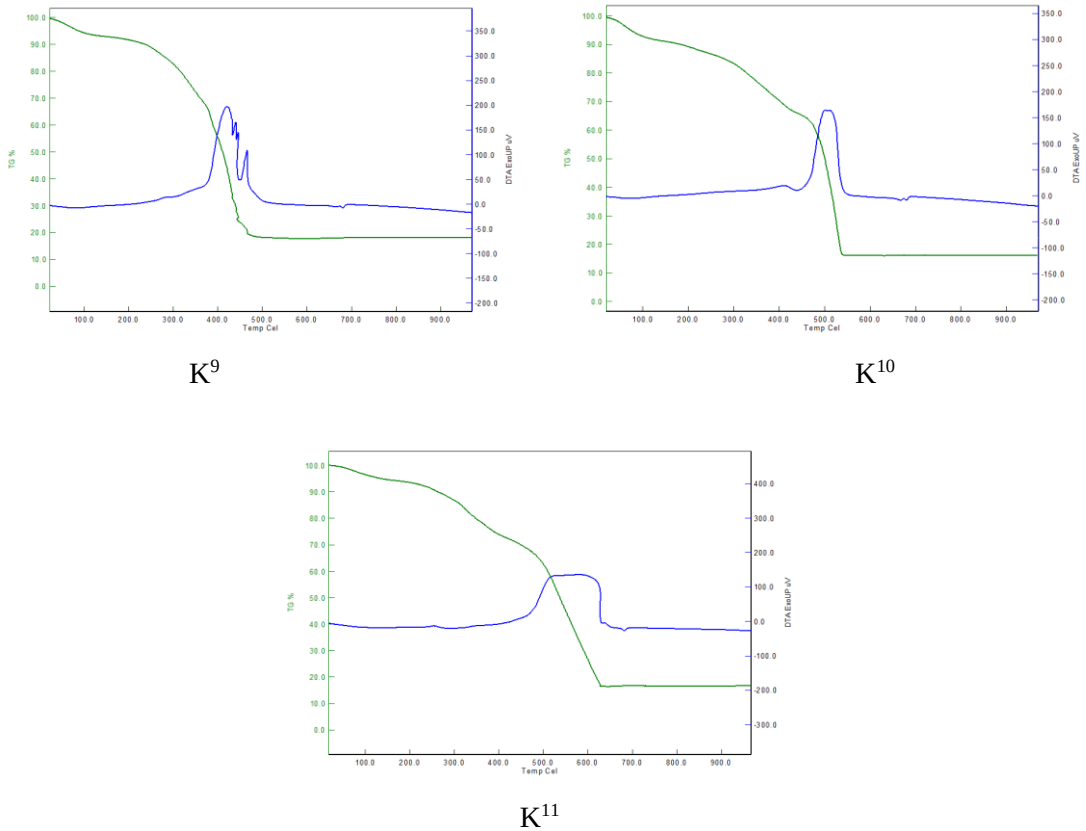
Tüm kompleksler (K^9-K^{11}) için alınan FTIR spektrumuna göre sırasıyla, 1623-1666 cm^{-1} arasında değişen değerler alan ν (C=N) titreşimleri, 922-964 cm^{-1} arasında değişen değerler alan ν (V=O) titreşimleri, 833-865 cm^{-1}, 708-714 cm^{-1} arasında değişen değerler alan fenantroline ait ν (C=C), ν (C=N) titreşimleri, 612-618 cm^{-1} arasında değişen değerler alan ν (V-N) titreşimleri kompleksimizin karakteristik pikleri olup öngörülen yapıları desteklemektedir [82].

Tüm kompleksler (K^9-K^{11}) için SEM-EDX görüntüleri, element dağılım haritaları ve spektrumları EK 4.te verilmiştir. Tüm spektrumlarda vanadyum pikinin varlığı da komplekslerin oluştuğunu desteklemektedir.

Tüm komplekslerden (K^9-K^{11}) 5-10 mg arasında değişen miktarlarda krozeye konularak, bu komplekslerin azot gazı altında 25-1000 ^oC sıcaklık aralığında TG cihazıyla yanmaları sağlanmış olup, her bir kompleks bileşik için sıcaklık artışına karşı madde miktarındaki azalma verilmiştir (Şekil 5.36),(Tablo 4.13).

TG-DTA grafiklerine göre; üç adet kompleks (K^9-K^{11}) için, 25-150 ^oC arasında değişen sıcaklıklarda % 7-10 arasında değişen değerler alan nem kayıpları (koordinasyon suyu veya kristal suyu içeren), 150-630 ^oC arasında değişen sıcaklıklarda % 74-77 arasında değişen değerler alan organik kısma ait parçalanma, 580-900 ^oC arasında değişen sıcaklıklarda % 16-17 arasında değişen değerler alan iki mol VO kaldığı görülmüştür. Aynı sıcaklık aralıklarında % 4-8.3 arasında değişen değerler alan nem kayıpları (koordinasyon suyu veya kristal suyu içeren), % 76.24-80.89 arasında değişen değerler alan organik kısıma ait parçalanma, % 14.97-15.46 arasında değişen

değerler alan iki mol VO kaldığı hesaplanmıştır. Bulunan ve hesaplanan sonuçlar uyum içerisinde olup buna göre, komplekslerde ligandların iki mol vanadyum iyonu ile koordine olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen bulgular önerilen yapıların formüllerini desteklemektedir.



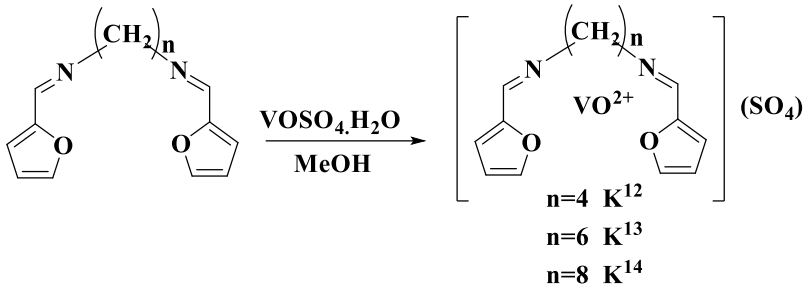
K^9 K^{10}

K^{11}

Şekil 5.36. K^9-K^{11} in TG-DTA spektrumu

5.6. Furan Türevli Oksovanadyum(IV) Kompleksleri

Schiff baz ligandlarının (L^{12}-L^{14}), $VOSO_4.H_2O$ ile reaksiyonu sonucunda kompleksler (K^{12}-K^{14}) sentezlenmiştir [65, 95]. Komplekslerin elde reaksiyonları Şekil 5.37.de gösterilmektedir.



Şekil 5.37. K^{12}-K^{14} için elde reaksiyonu

Elde edilen komplekslerin yapıları, FTIR spektrumu (Tablo 4.14, EK 1), SEM-EDX görüntüleri, element dağılım haritaları ve spektrumları (EK 4), TG-DTA spektrumu (Tablo 4.15, Şekil 5.38) ile karakterize edilmiştir.

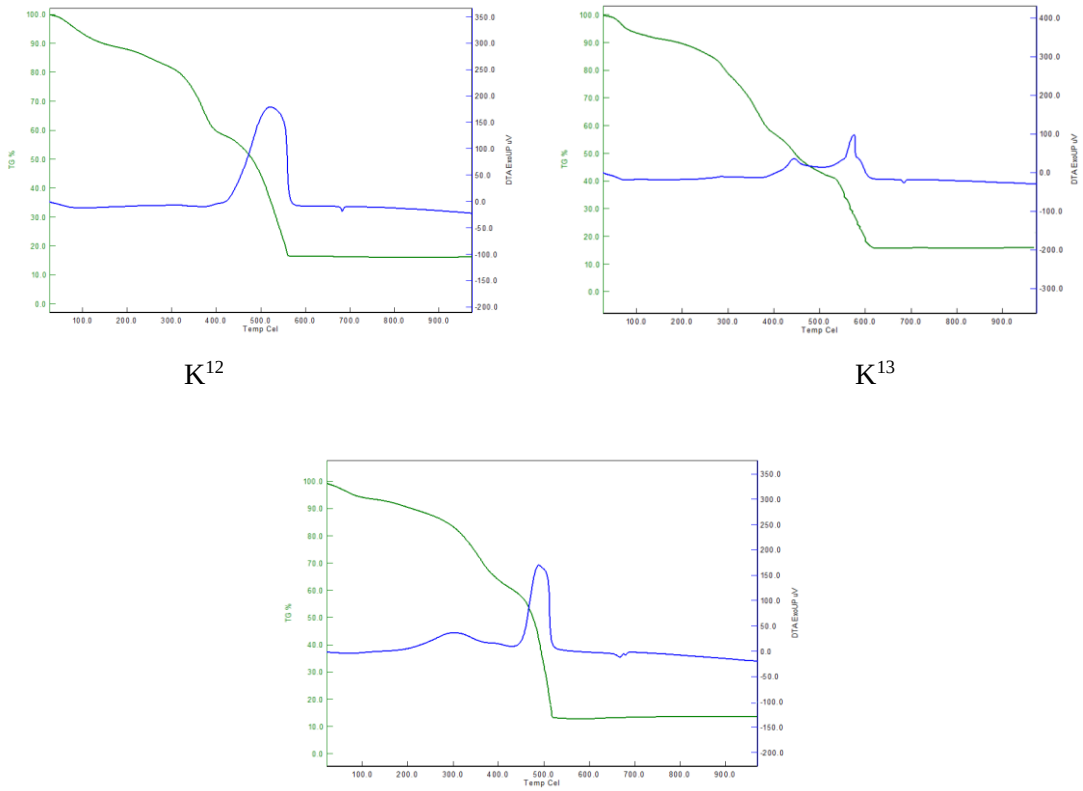
Tüm kompleksler (K^{12}-K^{14}) için alınan FTIR spektrumuna göre sırasıyla, 1622-1624 cm^{-1} arasında değişen değerler alan ν (C=N) titreşimleri, 1251-1275 cm^{-1} arasında değişen değerler alan furana ait ν (C-O) titreşimleri 956-968 cm^{-1} arasında değişen değerler alan ν (V=O) titreşimleri, 595-611 cm^{-1} arasında değişen değerler alan ν (V-N) titreşimleri, 477-485 cm^{-1} arasında değişen değerler alan ν (V-O) titreşimleri kompleksimizin karakteristik pikleri olup öngörülen yapıları desteklemektedir [88, 90].

Tüm kompleksler (K^{12}-K^{14}) için SEM-EDX görüntüleri, element dağılım haritaları ve spektrumları EK 4.te verilmiştir. Tüm spektrumlarda vanadyum pikinin varlığı da komplekslerin oluştuğunu desteklemektedir.

Tüm komplekslerden (K^{12}-K^{14}) 5-10 mg arasında değişen miktarlarda krozeye konularak, bu komplekslerin azot gazı altında 25-1000 ^oC sıcaklık aralığında TG cihazıyla yanmaları sağlanmış olup, her bir kompleks bileşik için sıcaklık artışına karşı madde miktarındaki azalma verilmiştir (Şekil 5.38), (Tablo 4.15).

TG-DTA grafiklerine göre; üç adet kompleks (K^{12}-K^{14}) için, 25-150 ^oC arasında değişen sıcaklıklarda % 7-10 arasında değişen değerler alan nem kayıpları (kristal suyu içeren), 150-600 ^oC arasında değişen sıcaklıklarda % 74-80 arasında değişen değerler alan organik kısıma ait parçalanma, 600-900 ^oC arasında değişen sıcaklıklarda % 13-16 arasında değişen değerler alan bir mol VO kaldığı görülmüştür. Aynı sıcaklık aralıklarında % 7.2-8.12 arasında değişen değerler alan nem kayıpları (kristal suyu içeren), % 76.89-79.6 arasında değişen değerler alan organik kısıma ait parçalanma, % 13.4-15.11 arasında değişen değerler alan bir mol VO kaldığı hesaplanmıştır. Bulunan

ve hesaplanan sonuçlar uyum içerisinde olup buna göre, komplekslerde ligandların birer vanadyum iyonu ile koordine olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen bulgular önerilen yapıların formüllerini desteklemektedir.



K^{12} K^{13}

K^{14}

Şekil 5.38. K^{12}-K^{14} ün TG-DTA spektrumu

5.7. Ligandların ve Komplekslerin Antibakteriyel ve Antifungal Aktiviteleri

Seçilen ligandların ve komplekslerin antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri 6.25 µg/ml, 12.5 µg/ml, 25 µg/ml, 50 µg/ml, 100 µg/ml ve 200 µg/ml'lık konsantrasyonlarda beş bakteri ve bir maya üzerinde araştırılmıştır. Bakterilerde ampisilin antibiyotiği 100 µg/ml konsantrasyon ile kontrol olarak kullanılmıştır. 96 kuyucuklu plakalara ekilen bakteri ve maya üzerine maddeler ve antibiyotik konsantrasyonları ayrı ayrı ilave edilmiş ve 37ºC de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır.

İnkübasyon sonunda elisa plaka okuyucuda 600 nm dalga boyunda okumaları yapılarak absorbans değerleri ölçülmüştür. Belirlenen absorbans değerleri, % canlılık cinsinden hesaplanarak, EK 5 de % canlılık fonksiyonunun doza bağlı grafik sonuçları gösterilmiştir.

Sentezlenen L^5, L^6, L^7, L^9, L^{10}, L^{11}, L^{13} ligandları *Staphylococcus aureus* bakterisinde 200, 100 ve 50 µg/ml konsantrasyonlarda, L^7, L^9, L^{13} ligandları *Candida albicans* mayasında 200 ve100 µg/ml konsantrasyonlarda, L^{13} ligandı, *Bacillus cereus* bakterisinde 200 µg/ml konsantrasyonda antibiyotiğe yakın bir antibakteriyel ve antifungal aktivite göstermişlerdir. L^1, L^2, L^3, L^{12} ve L^{14} ligandlarında hiçbir bakteri üzerinde aktiviteye rastlanmamıştır. K^5, K^6, K^7, K^9, K^{10}, K^{11} kompleksleri *Staphylococcus aureus* bakterisinde ve K^6, K^{10}, K^{11} kompleksleri *Candida albicans* mayasında hemen hemen tüm konsantrasyonlarda etkili olmuştur. K^9 ve K^{12} kompleksleri *Candida albicans* mayasında 200 ve 100 µg/ml konsantrasyonlarda, K^{12} kompleksi *Bacillus cereus* bakterisinde 200 ve 100 µg/ml konsantrasyonlarda etki gösterirken, K^9 ve K^{10} *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli*, *Salmonella thphimurium* bakterilerinde 200 µg/ml konsantrasyonda antibiyotiğe yakın bir antibakteriyel ve antifungal aktivite göstermiştir. K^1, K^2, K^3, K^{13}, K^{14} komplekslerinde hiçbir bakteri üzerinde aktiviteye rastlanmamıştır.

5.8. Tartışma ve Öneri

Dört farklı aromatik aldehit (2-tiyofen-karboksialdehit, 4-metiltiyofen-2-karboksialdehit, 1,10-fenantrolin-2-karboksialdehit, 2-furan-karboksialdehit) ile dört farklı diamin (1,4 diamino bütan, 1,6 diamino hekzan, 1,8 diamino oktan ve 4, 4' diamino bibenzil) bileşiğinin schiff baz kondenzasyon yoluyla on dört adet ligand (L^1-L^{14}) elde edilmiştir. Fenantrolin türevli kompleksler dışındaki tüm kompleksler, ligandların oksovanadyum(IV) tuzu ile muamelesi sonucunda ve fenantrolin türevli kompleksler ise templat metodu kullanılarak sentezlenmiştir. Elde edilen ligandların ve komplekslerin yapıları, IR spektroskopisi, Uv-vis, ^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR, LC ESI/MS, SEM-EDX görüntüleri, element dağılım haritaları ve spektrumları, TG-DTA analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca seçilen bazı ligand ve komplekslerin antibakteriyel ve antifungal aktivite çalışmaları da yapılmıştır.

FTIR spekturumuna göre, ligandlarda başlangıç maddelerinde bulunan primer amin ve aldehite ait gerilme titreşimleri kaybolmuştur. Yeni oluşması beklenen imin gerilme titreşimleri tüm ligandlarda yaklaşık 1650 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Komplekslerde ise ligandlardan farklı olarak karakteristik, 955-990 cm^{-1} arasında değişen değerler alan ν (V=O) titreşimleri, 605-636 cm^{-1} arasında değişen değerler alan ν (V-N) titreşimleri, 477-485 cm^{-1} arasında değişen değerler alan ν (V-O) titreşimleri görülmüş olup, bu veriler öngörülen kompleks yapıların oluştuğunu desteklemektedir.

^{1}H-NMR sonucuna bakıldığında, tüm ligandlarda (L^{1}-L^{14}) 1.23-3.92 ppm aralıklarında değişen değerler alan alifatik protonlar, 6.28-8.41 ppm aralıklarında değişen değerler alan aromatik halkaya ait protonlar, 7.89-8.93 ppm aralıklarında değişen değerler alan imine ait protonlar gözlenmiştir. ^{13}C-NMR da ise 15.79-62.04 ppm aralıklarında değişen değerler alan alifatik karbonlar, 111.64-149.49 ppm aralıklarında değişen değerler alan aromatik halkaya ait karbonlar, 151.59-163.67 ppm aralıklarında değişen değerler alan imin karbonları belirlenmiştir. Tüm ligandların protonları ve karbonları beklenilen değer aralıklarında gözlendiğinden istenilen ligandların yapısına uymaktadır.

LC ESI/MS spektrumlarında temel moleküler iyon pikleri ve parçalanma ürünleri gözlenmiş ve bu gözlemlerin hesaplanan molekül ağırlıkları ile uyumlu olması da istenen yapıdaki tüm ligandların elde edildiğini doğrulamaktadır.

Ligandların 10^{-3} M'lık DMSO çözeltisinde 200-800 nm dalga boyu aralıklarında UV-visible bölgede vermiş oldukları 251.00-236.50 nm ve 420.50-316.50 nm arasında değişen değerlerde gözlenen absorbsiyon bantları, içerdikleri çift bağlar ve serbest elektron çiftlerinden dolayı ligand içi geçişlerden kaynaklanan $n\rightarrow\pi^*$, $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine karşı gelmektedir.

Komplekslerin SEM-EDX sonuçlarına göre, komplekslerde bulunan ve hesaplanan C, S, N, O, V (% ağırlıkça) yüzde değerlerinin birbiri ile uyum içinde olması ve EDX spektrumlarındaki vanadyum pikinin varlığı da istenilen kompleks bileşiklerin oluştuğunu desteklemektedir.

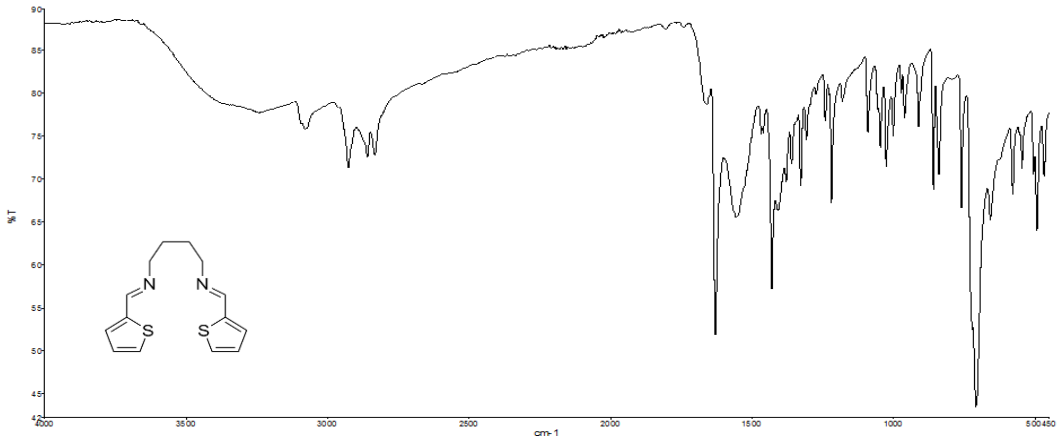
Komplekslerin TG-DTA analiz sonuçları incelendiğinde 25-200 ^{o}C arasında % 2-% 10 arasında değişen değerler alan nem kayıplarının kristal suyu veya koordinasyon suyu olduğu görülmektedir. 120-630 ^{o}C arasında % 74-% 86 organik kısım parçalanması, 650 ^{o}C'ın üzerindeki sıcaklıklarda K^{9}, K^{10} ve K^{11} dışında % 11-% 17

aralığında bir mol VO, K^9, K^{10} ve K^{11} için ise iki mol VO kalmaktadır. Hesaplanan sonuçların bulunan sonuçlar ile uyumlu olması komplekslerde ligandların istenilen oranda vanadyum iyonu ile koordine olduğunu göstermekte ve elde edilen bulgular önerilen yapıların formüllerini desteklemektedir. Kompleksler için öngörülen yapılar, $[L^1(VO)]SO_4.2H_2O$, $[L^2(VO)]SO_4.4H_2O$, $[L^3(VO)]SO_4.4H_2O$, $[L^4(VO)]SO_4.2H_2O$, $[L^5(VO)]SO_4.2H_2O$, $[L^6(VO)]SO_4.4H_2O$, $[L^7(VO)]SO_4.4H_2O$, $[L^8(VO)]SO_4.2H_2O$, $[L^9(VO)_2(H_2O)_2](SO_4)_2.2H_2O$, $[L^{10}(VO)_2(H_2O)_2](SO_4)_2.\ 4H_2O$, $[L^{11}(VO)_2(H_2O)_2](SO_4)_2.\ 2H_2O$, $[L^{12}(VO)]SO_4.2H_2O$, $[L^{13}(VO)]SO_4.2H_2O$, $[L^{14}(VO)]SO_4.2H_2O$ olarak düşünülmektedir. Vanadyum kompleksleri, ligandlardaki uygun donor atomları ile koordinasyona girmiş olup, literatürdeki verilere benzer yapı göstermesi beklenmektedir [67, 69, 71, 86, 88, 89, 90].

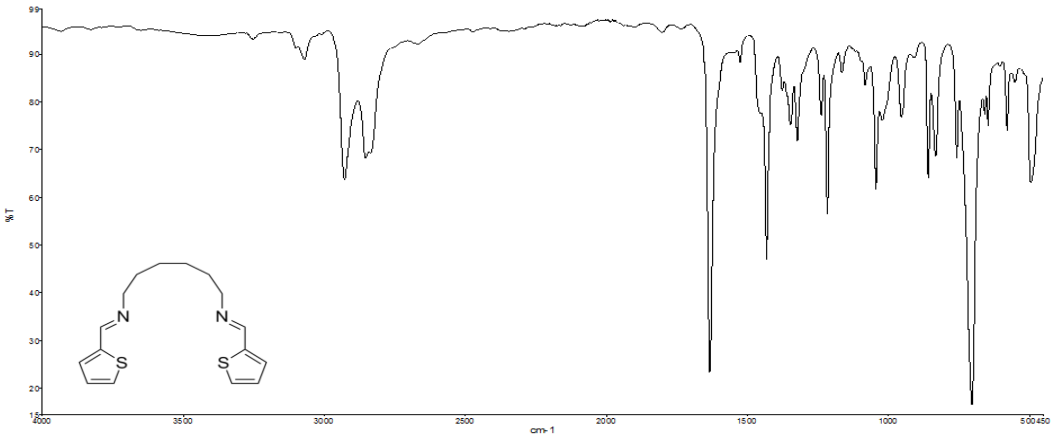
Vanadyum bileşiklerinin şeker ve diğer bazı hastalıkları için önerilmesi ve bunların canlılar üzerinde deneysel aşamada uygulanması bu bileşiklerin tıpta kullanımlarının önemli olacağı sonucunu öngörmektedir [3, 4, 5, 6, 7]. Bu tez kapsamında sentezlenen ve antibakteriyel/antifungal etkileri “in vivo olarak araştırılan vanadyum kompleksleri göz önüne alınan bakteri örneklerinde aktivite göstermişlerdir. Söz konusu bileşiklerin fazla miktarda sentezlenip in vitro araştırmalarda uygulanması bunların ilaç olarak kullanılabilmesi yolunda gerekli bir aşamadır.

EK 1 FTIR Spektrumları

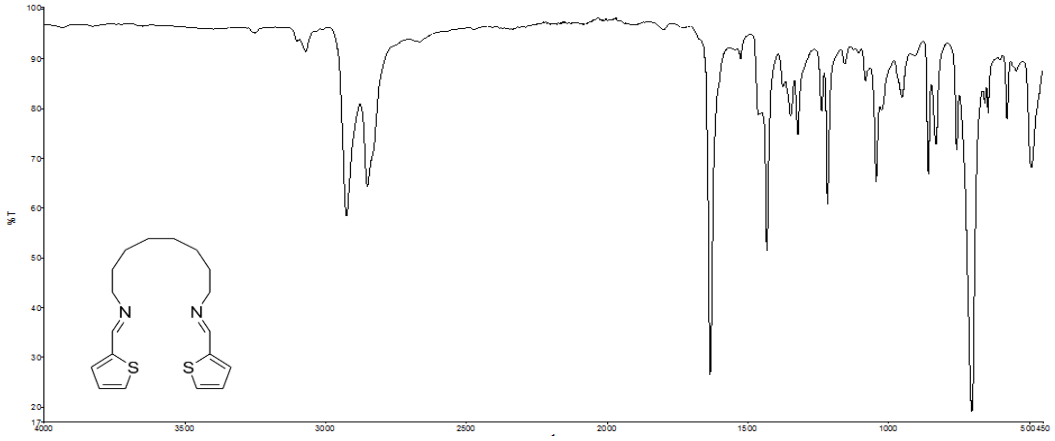
Schiff baz ligandları ve kompleksleri için FTIR (cm^{-1}) spektrumları



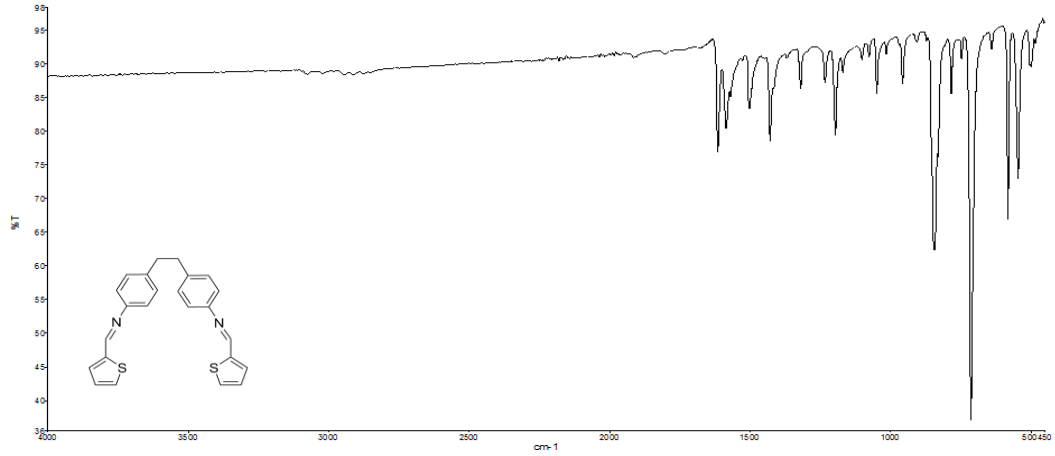
L^1 e ait FTIR spektrumu



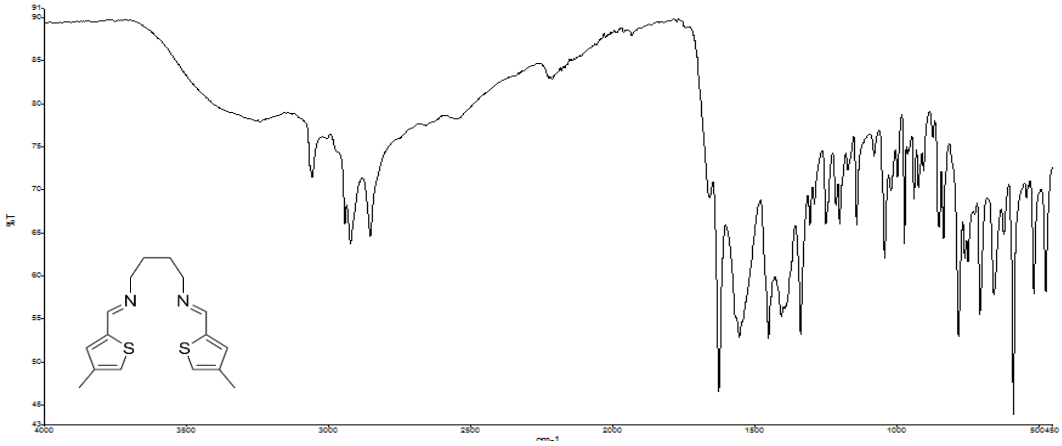
L^2 ye ait FTIR spektrumu



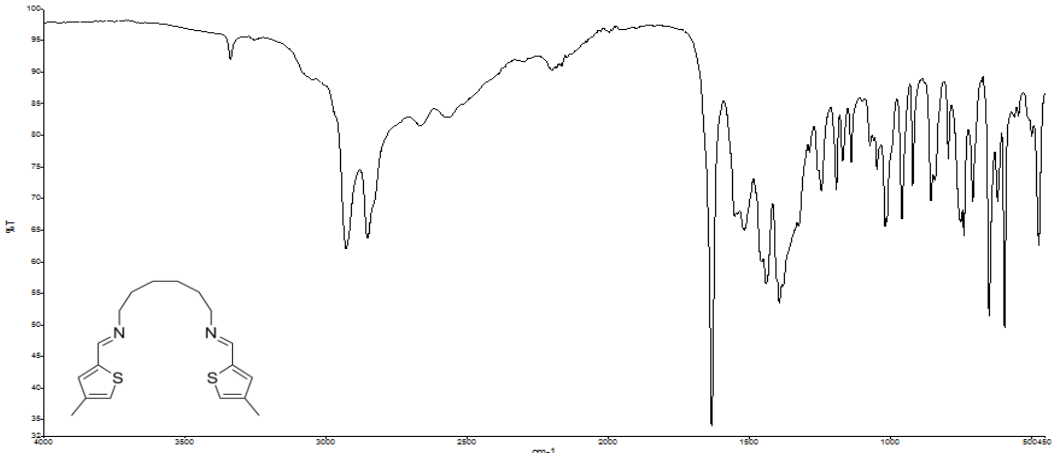
L^3 e ait FTIR spektrumu



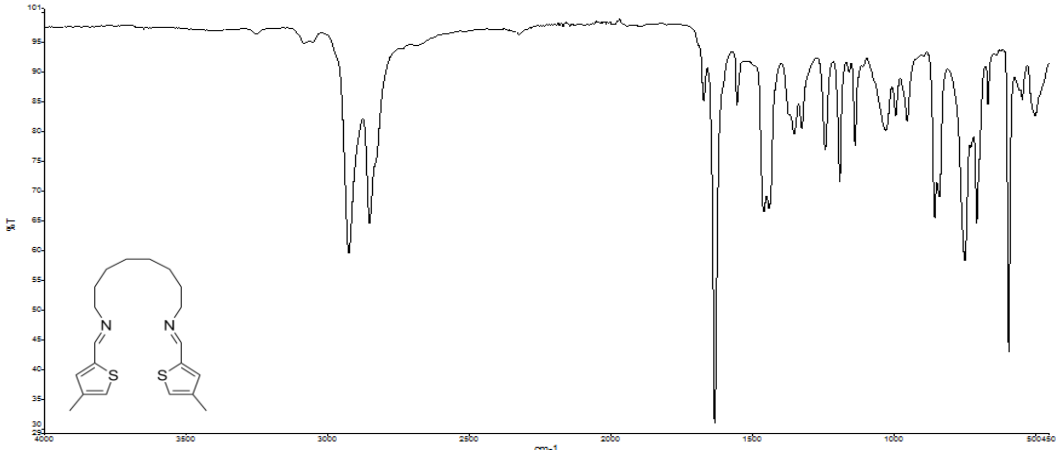
L^4 e ait FTIR spektrumu



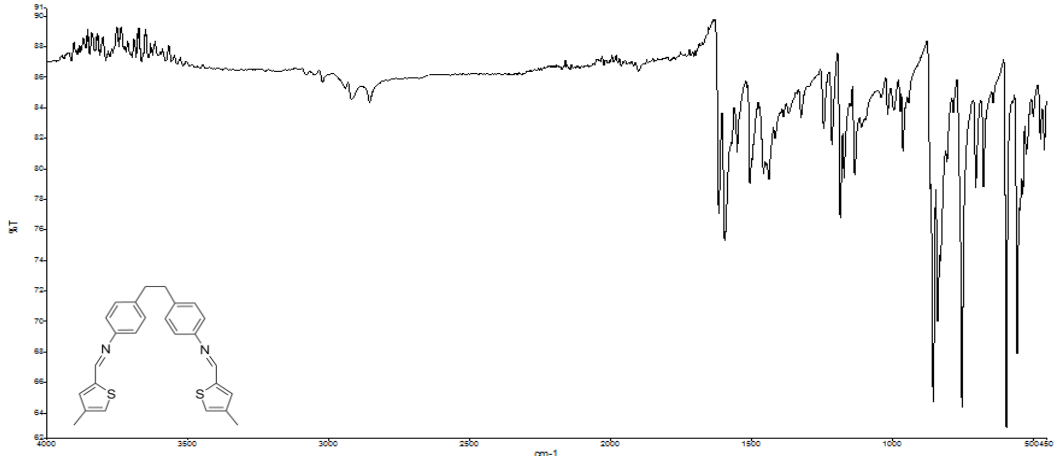
L^5 e ait FTIR spektrumu



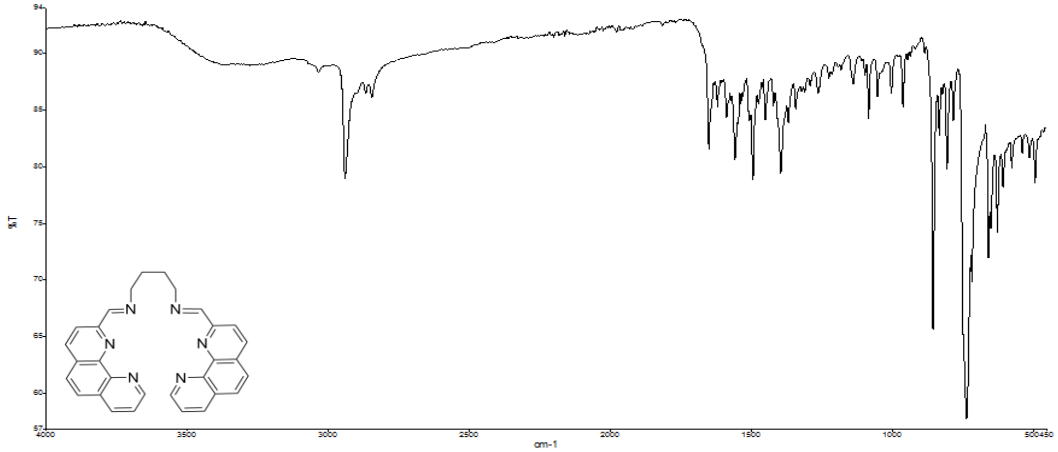
L^6 ya ait FTIR spektrumu



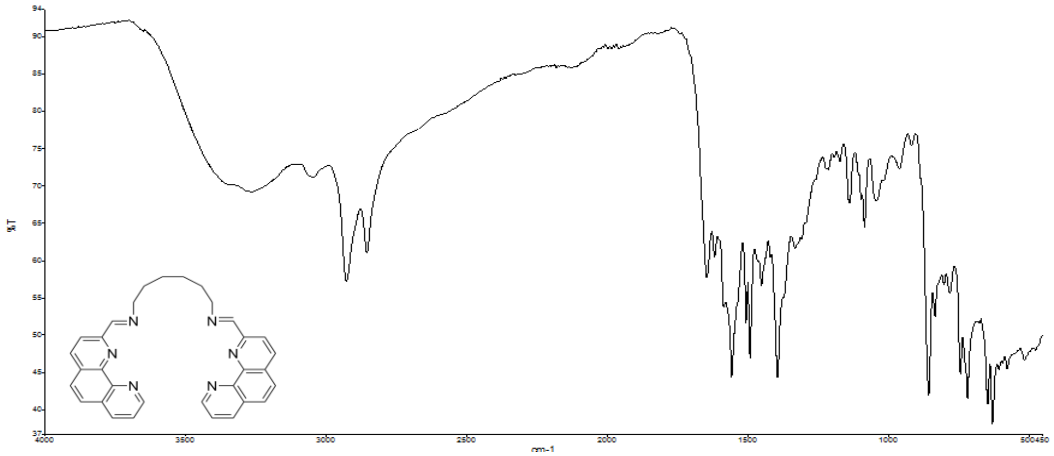
L^7 ye ait FTIR spektrumu



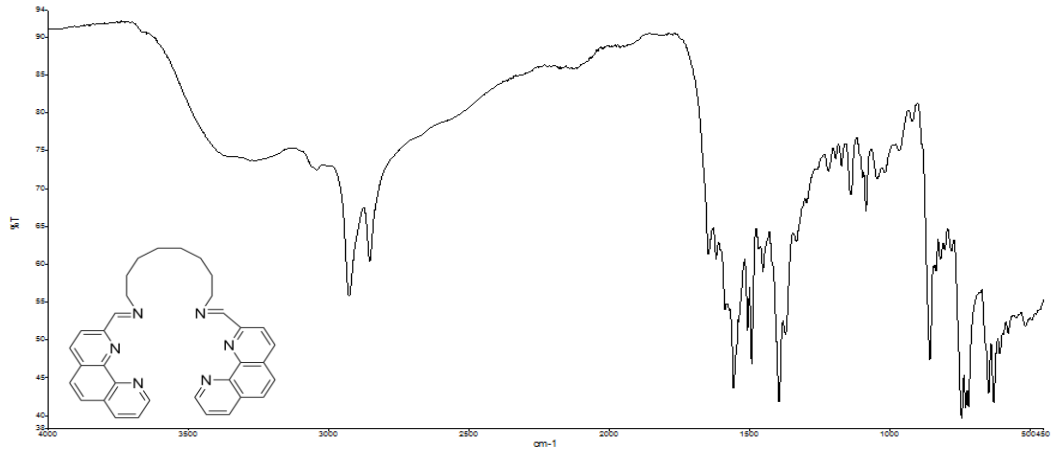
L^8 e ait FTIR spektrumu



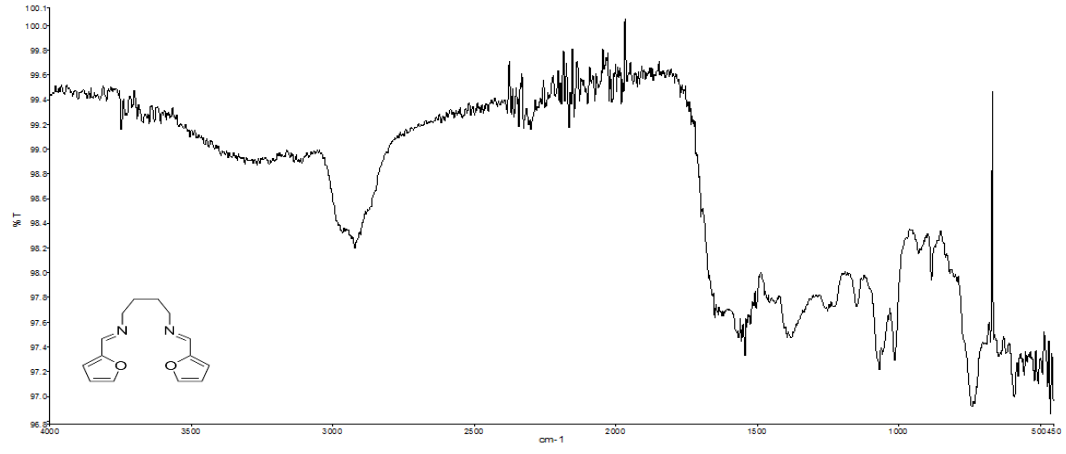
L^9 a ait FTIR spektrumu



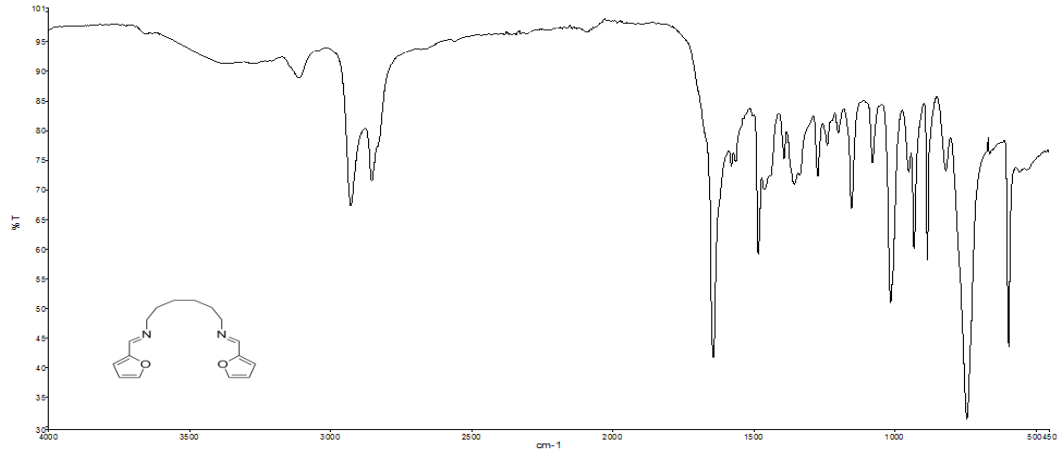
L^{10} a ait FTIR spektrumu



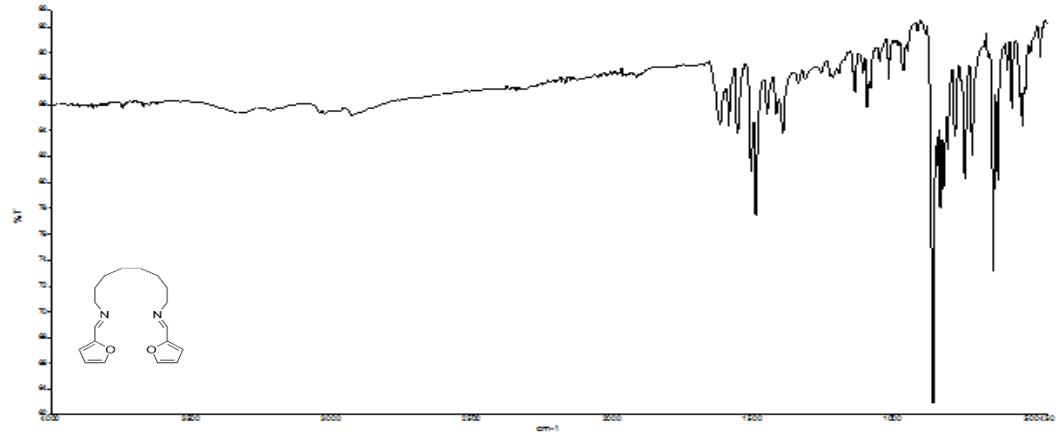
L^{11} e ait FTIR spektrumu



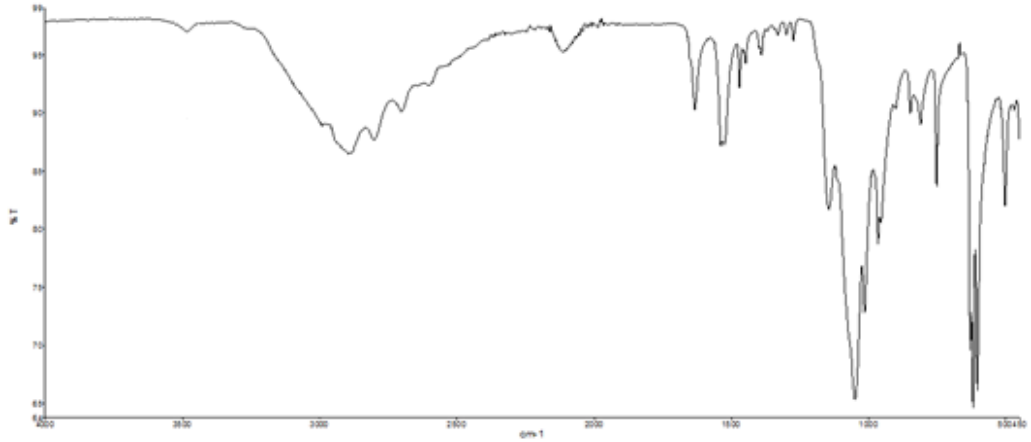
L^{12} ye ait FTIR spektrumu



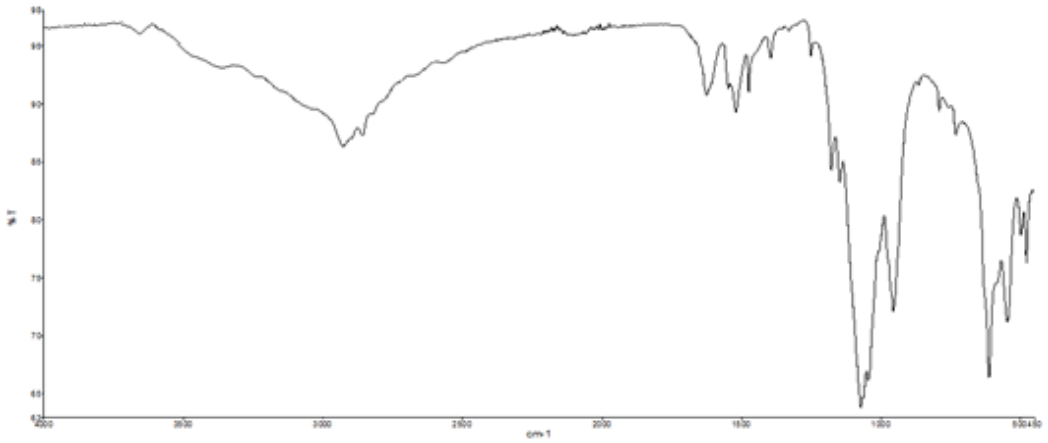
L^{13} e ait FTIR spektrumu



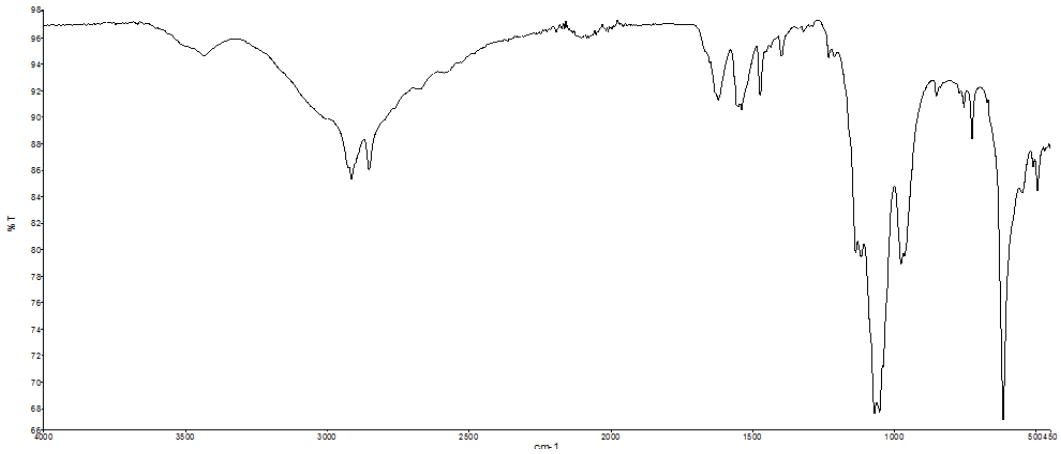
L^{14} e ait FTIR spektrumu



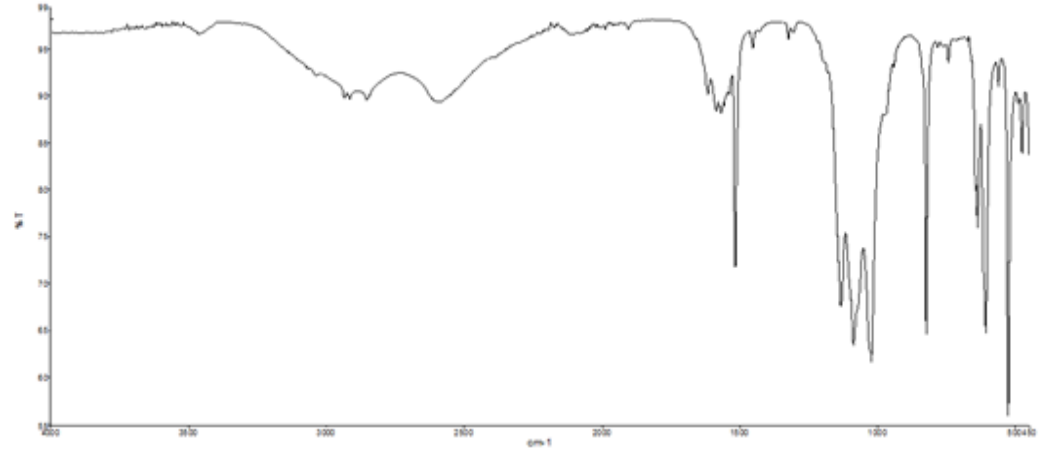
K^{1} e ait FTIR spektrumu



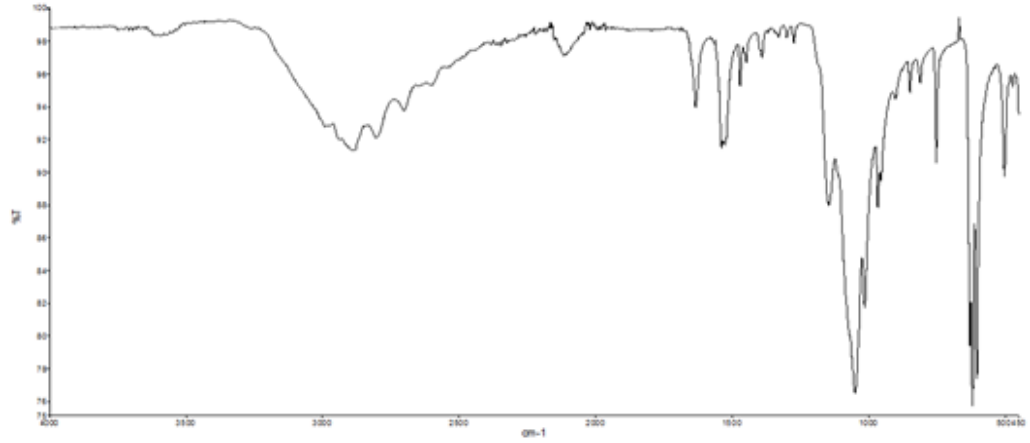
K^2 ye ait FTIR spektrumu



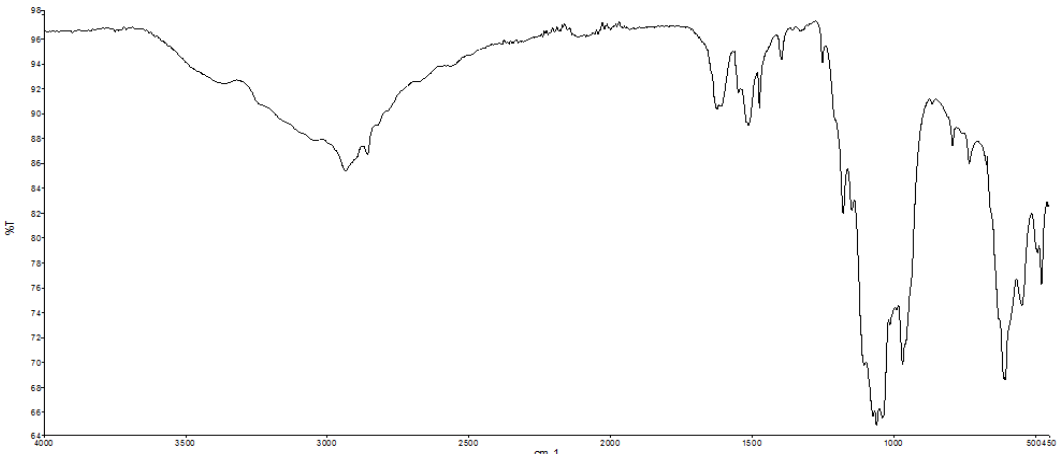
K^3 e ait FTIR spektrumu



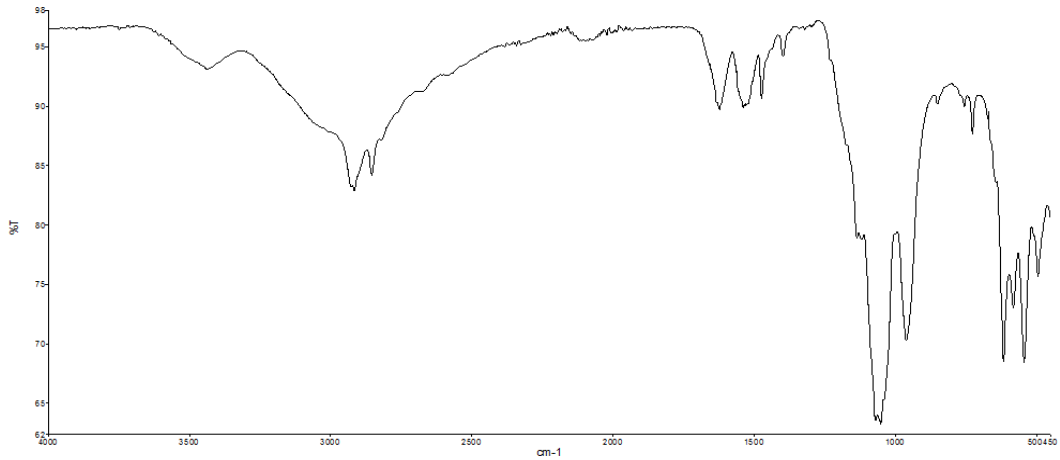
K^4 e ait FTIR spektrumu



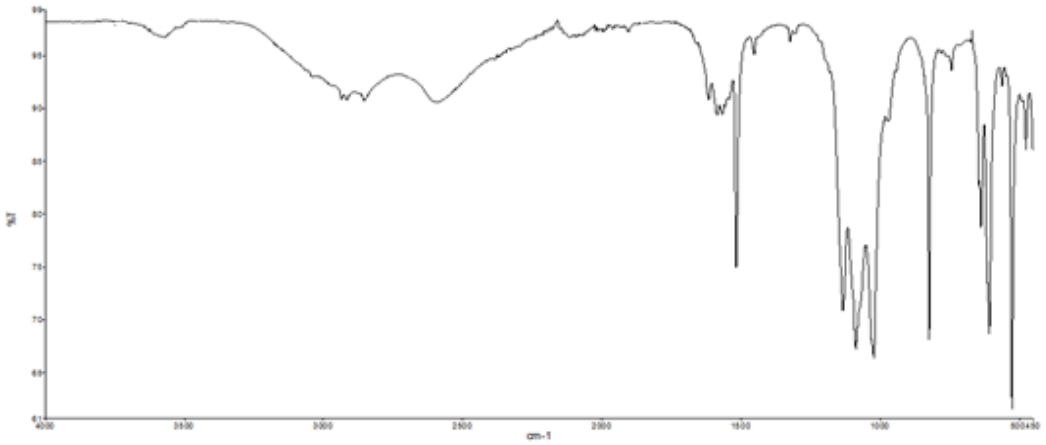
K^5 e ait FTIR spektrumu



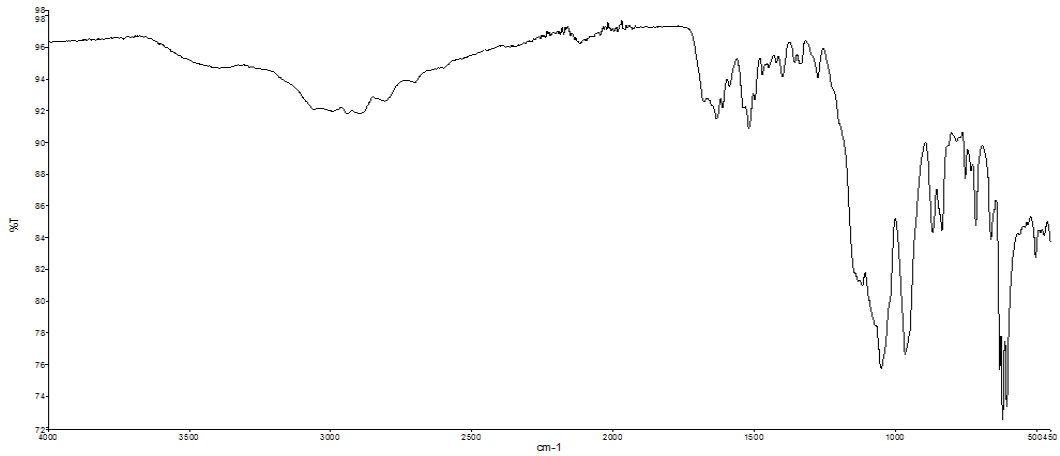
K^6 ya ait FTIR spektrumu



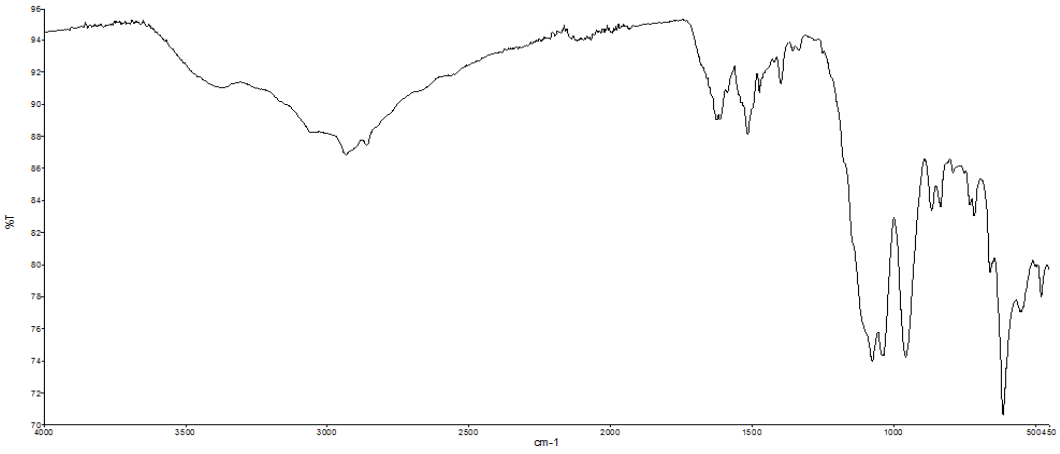
K^7 ye ait FTIR spektrumu



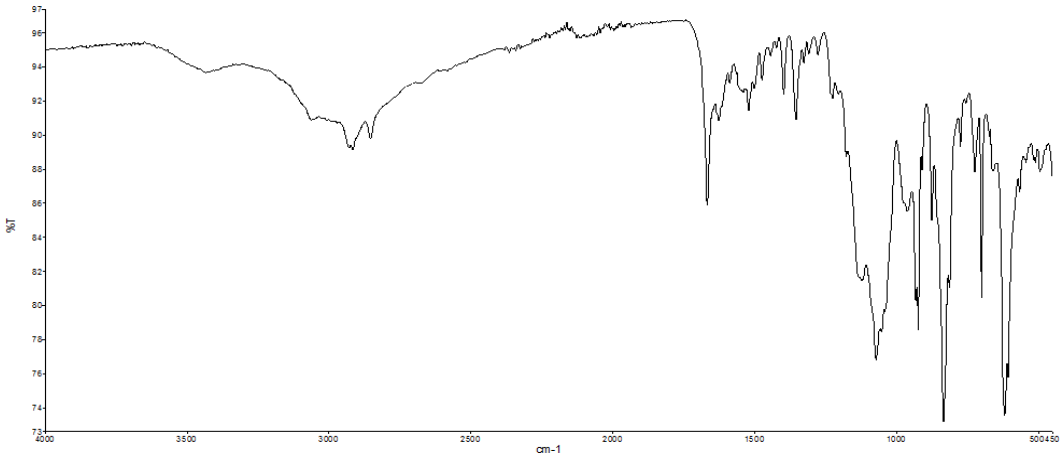
K^8 e ait FTIR spektrumu



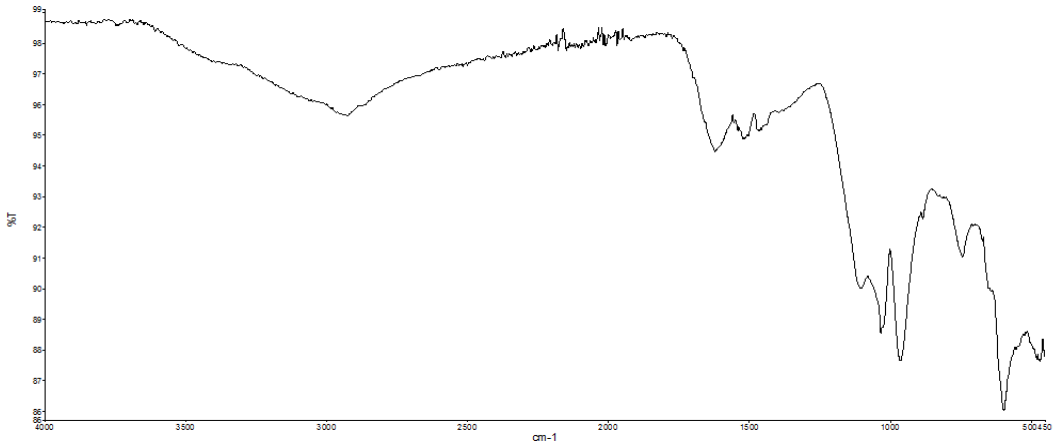
K^9 a ait FTIR spektrumu



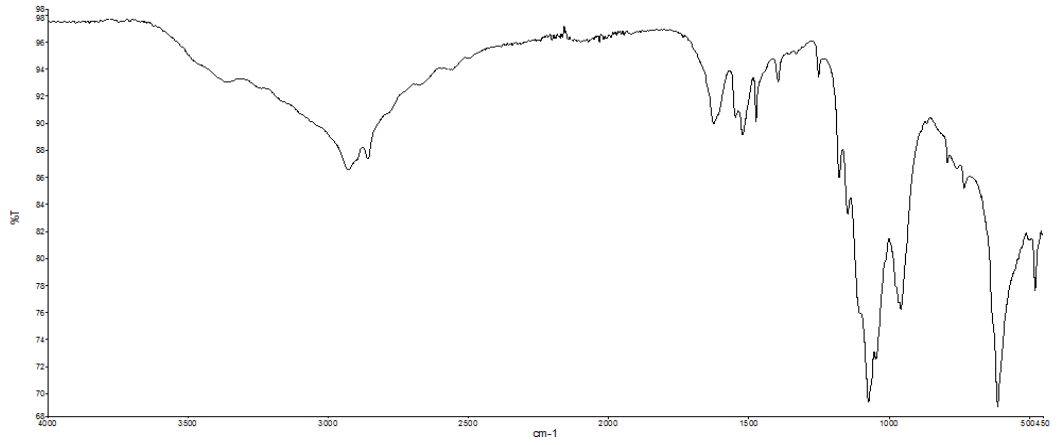
K^{10} a ait FTIR spektrumu



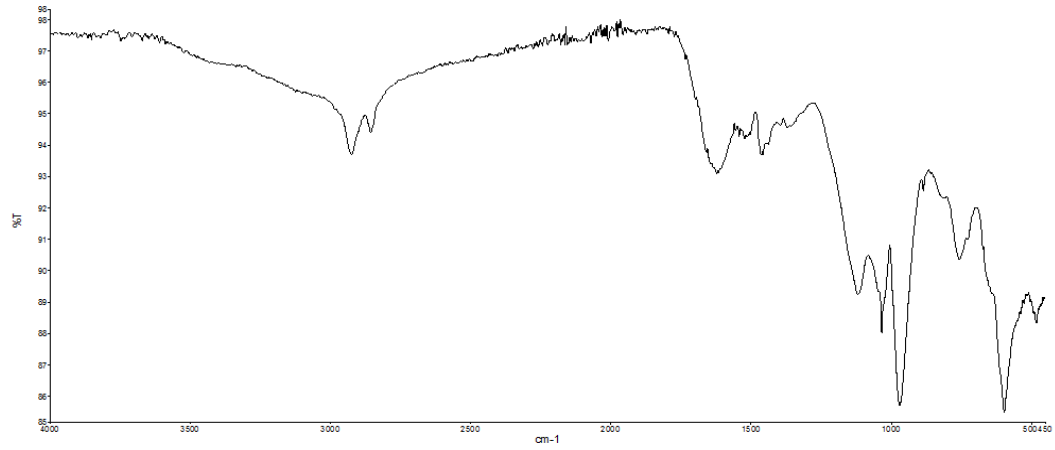
K^{11} e ait FTIR spektrumu



K^{12} ye ait FTIR spektrumu

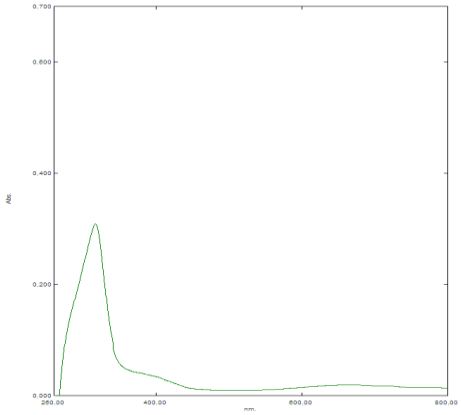


K^{13} e ait FTIR spektrumu

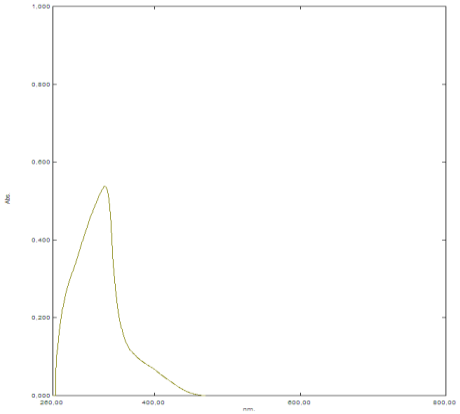


K^{14} e ait FTIR spektrumu

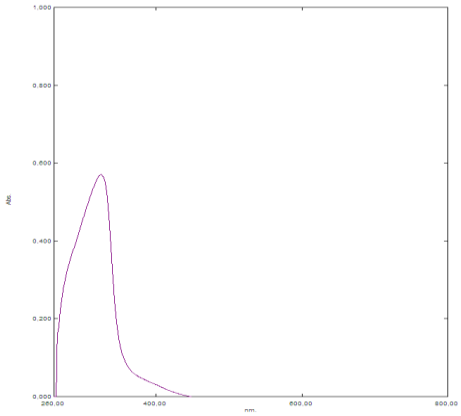
EK 2 UV Spektrumları



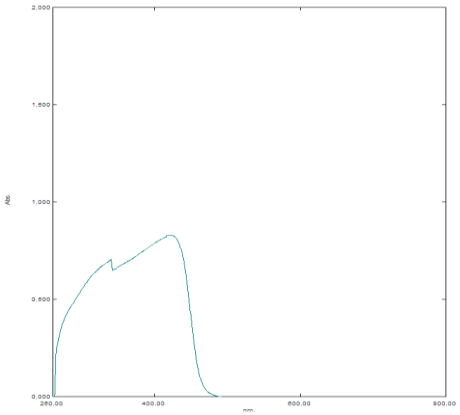
L^1



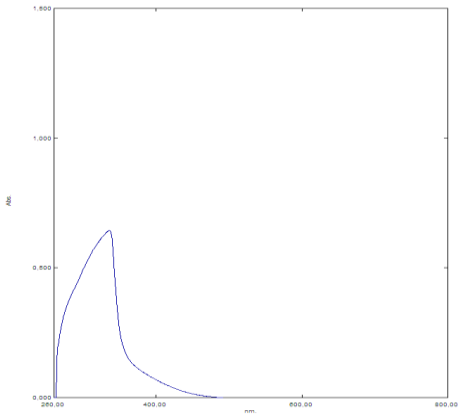
L^2



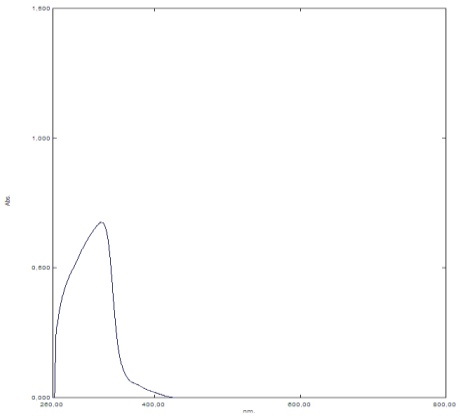
L^3



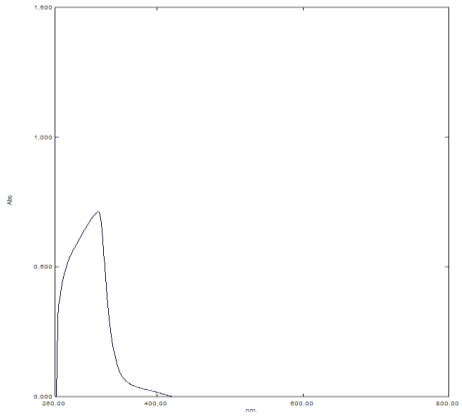
L^4



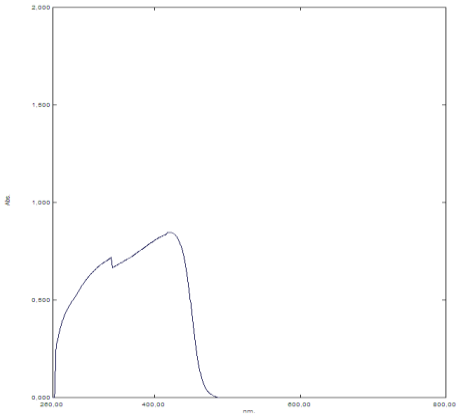
L^5



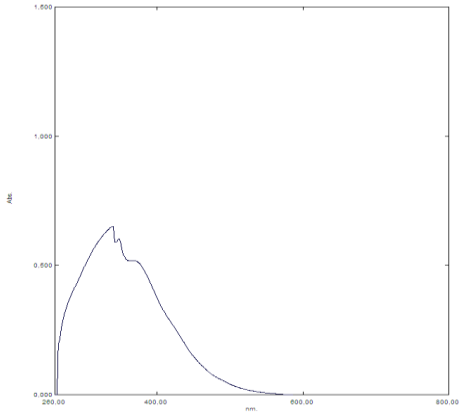
L^6



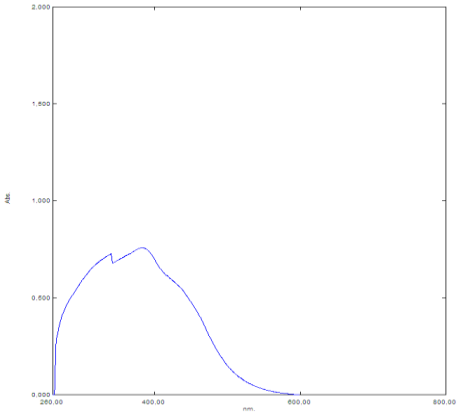
L^7



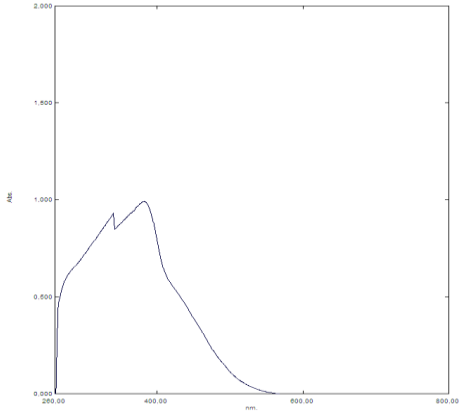
L^8



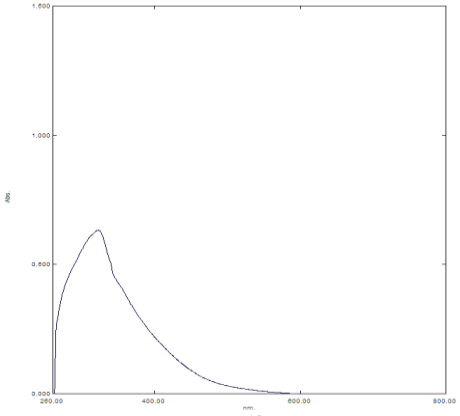
L^9



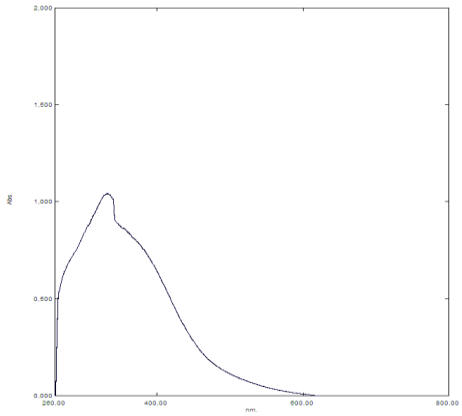
L^{10}



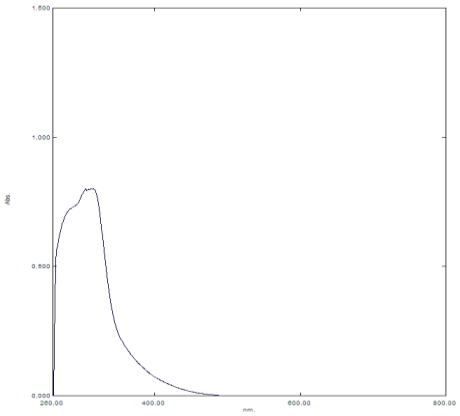
L^{11}



L^{12}

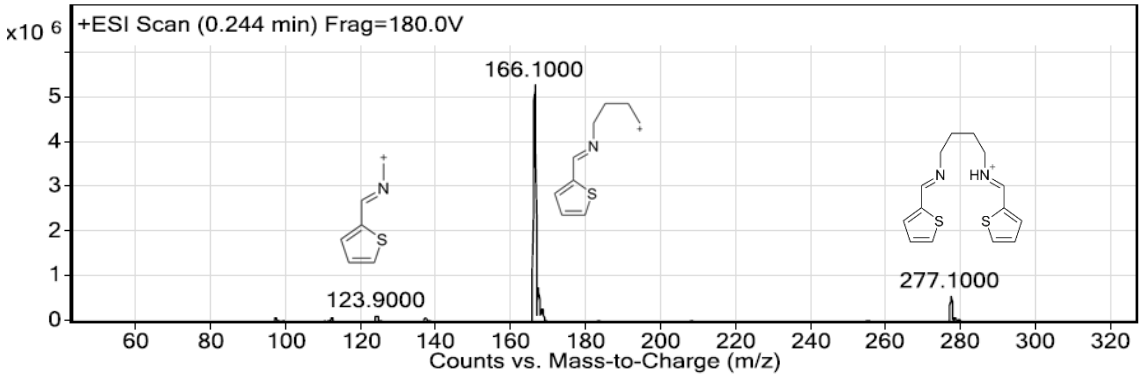

2.000
1.500
1.000
0.500
0.000
Abs.
260.00
400.00
600.00
800.00
nm.

L^{13}

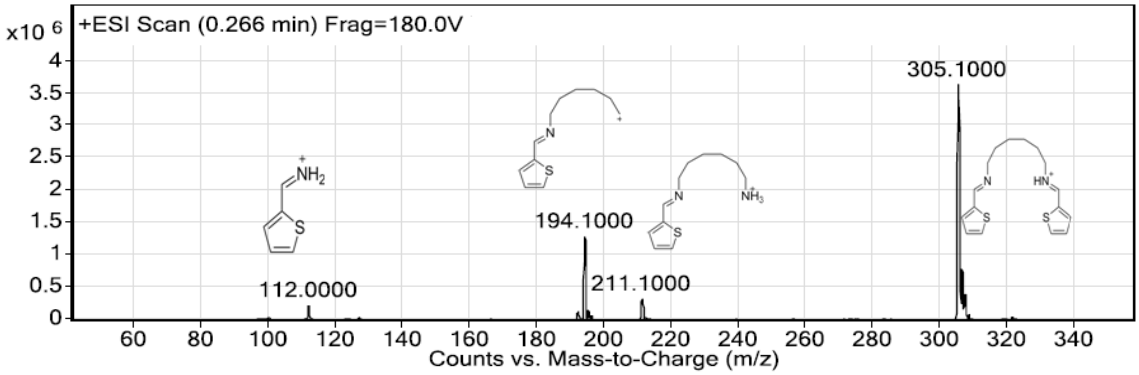

1.500
1.000
0.500
0.000
Abs.
260.00
400.00
600.00
800.00
nm.

L^{14}

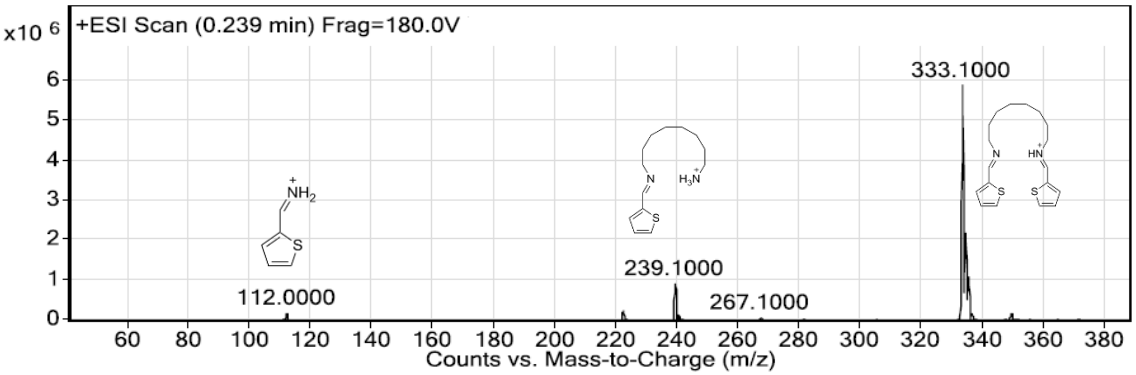
EK 3 Kütle Spektrumları



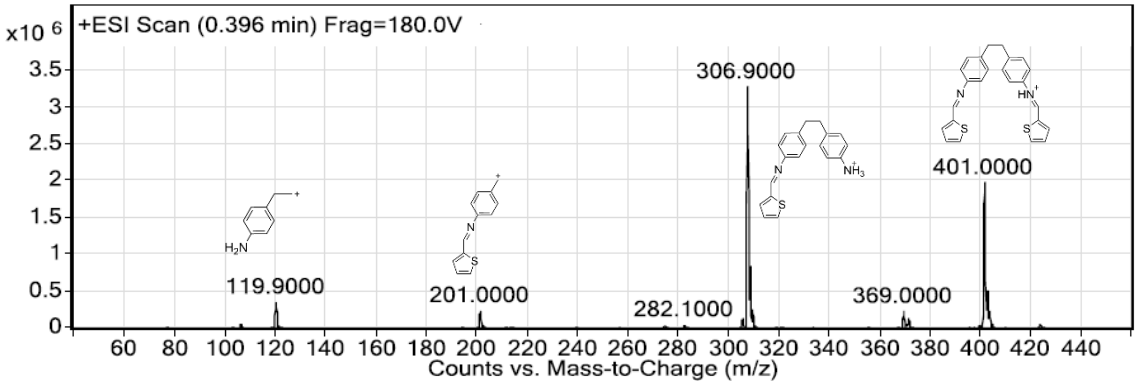
L^1 e ait LC-ESI/MS spektrumu



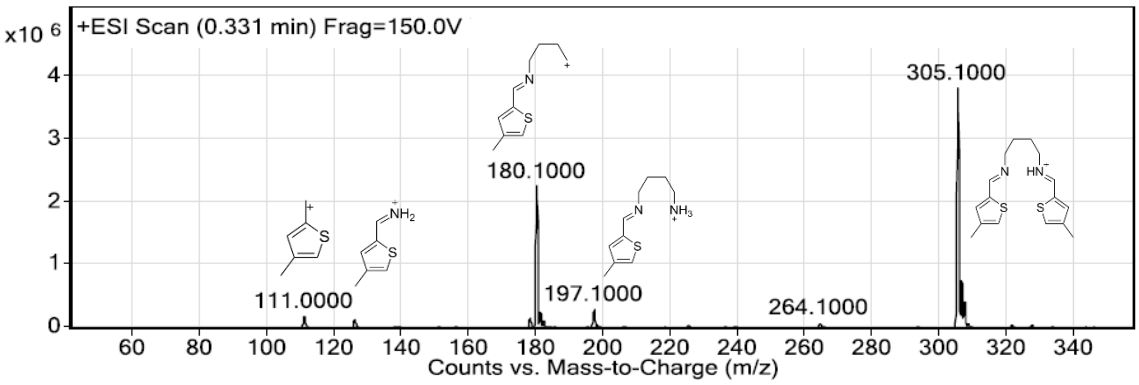
L^2 ye ait LC- ESI/MS spektrumu



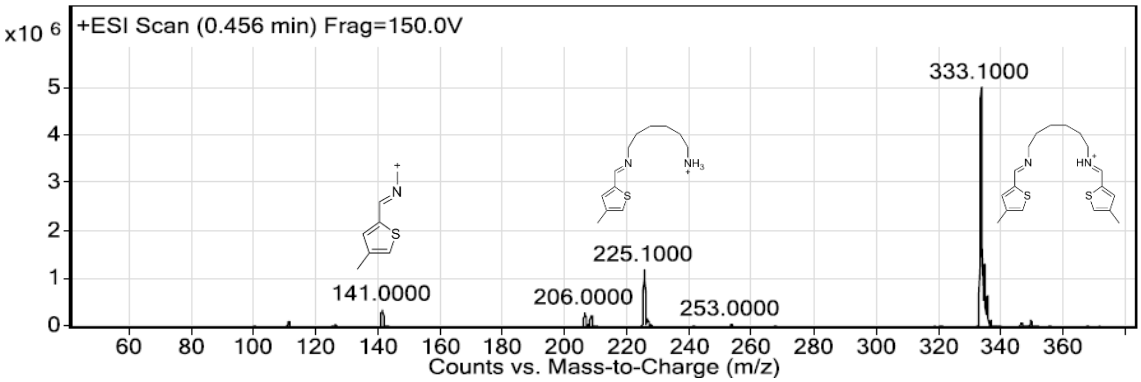
L^3 e ait LC- ESI/MS spektrumu



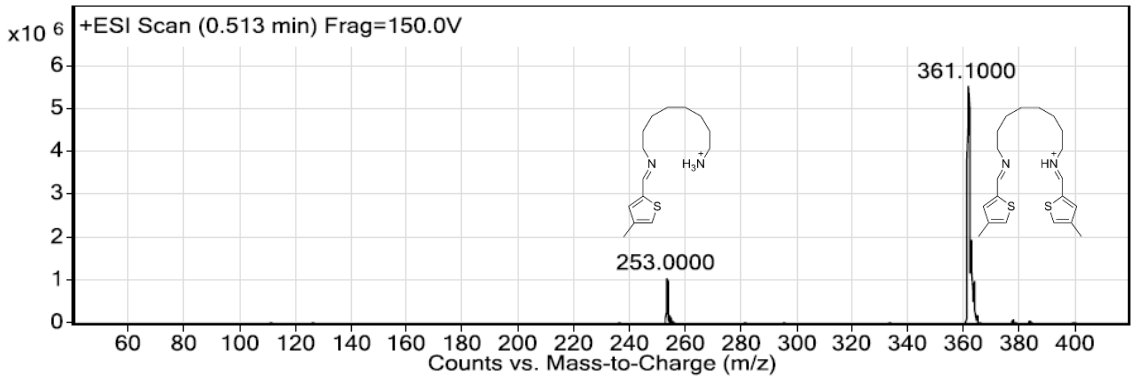
L^4 e ait LC- ESI/MS spektrumu



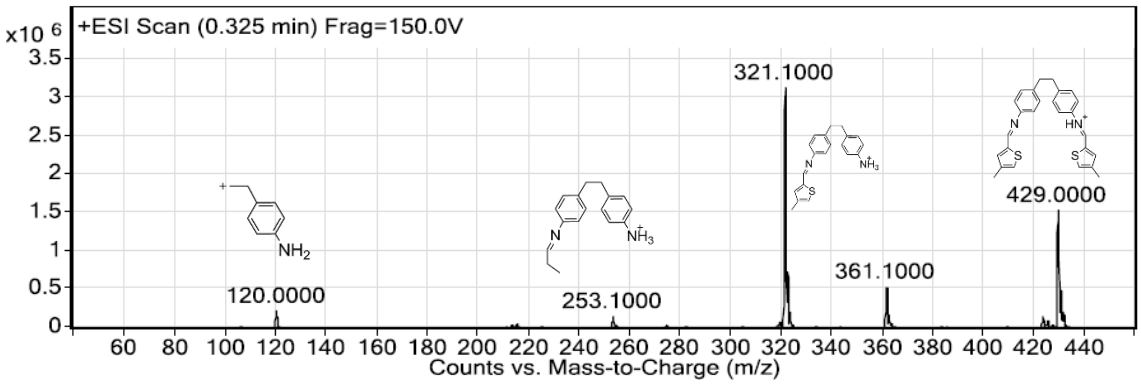
L^5 e ait LC- ESI/MS spektrumu



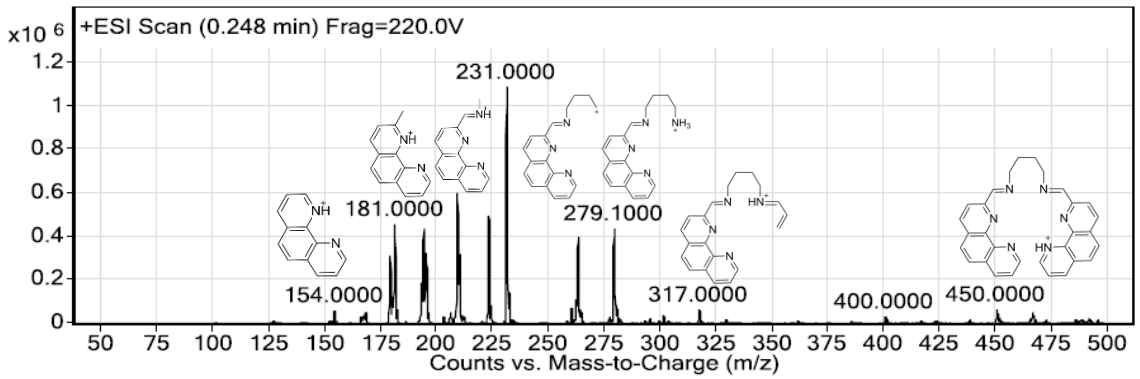
L^6 ya ait LC- ESI/MS spektrumu



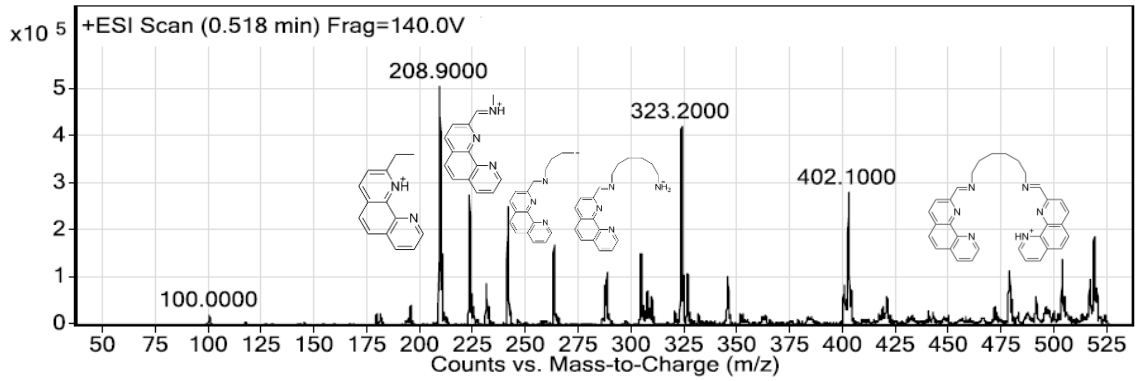
L^7 ye ait LC- ESI/MS spektrumu



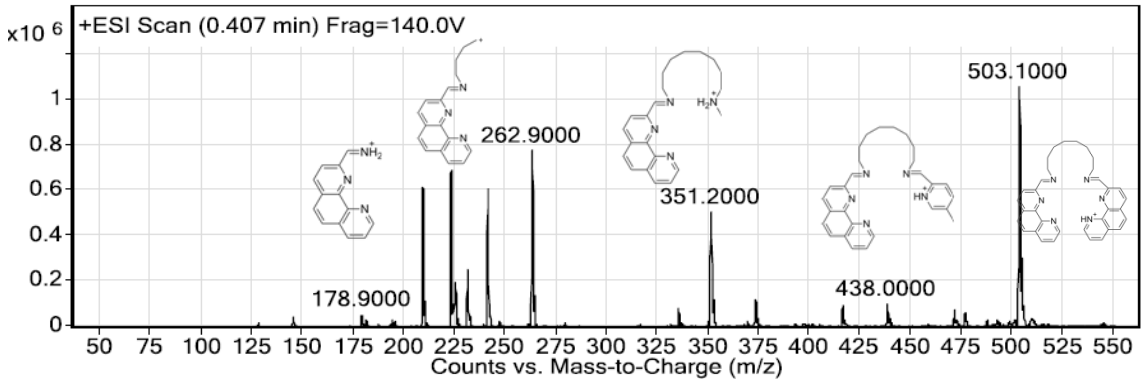
L^8 e ait LC- ESI/MS spektrumu



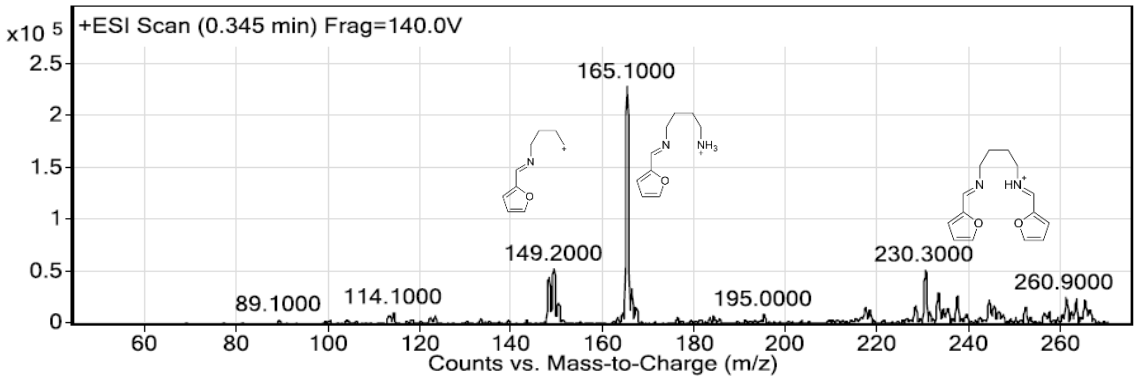
L^9 a ait LC- ESI/MS spektrumu



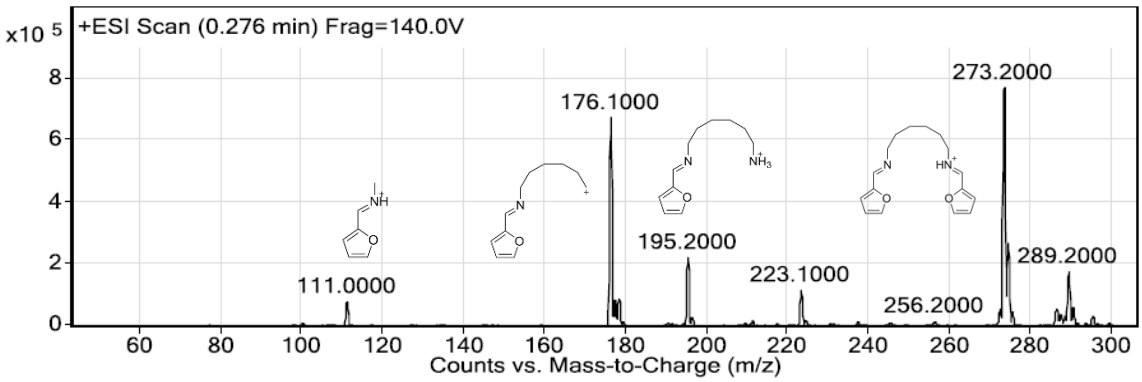
L^{10} a ait LC- ESI/MS spektrumu



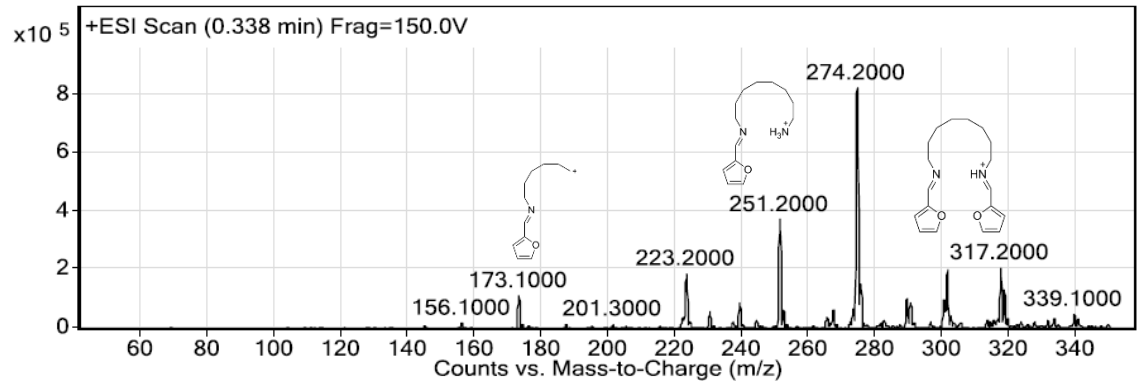
L^{11} e ait LC- ESI/MS spektrumu



L^{12} ye ait LC-MS spektrumu

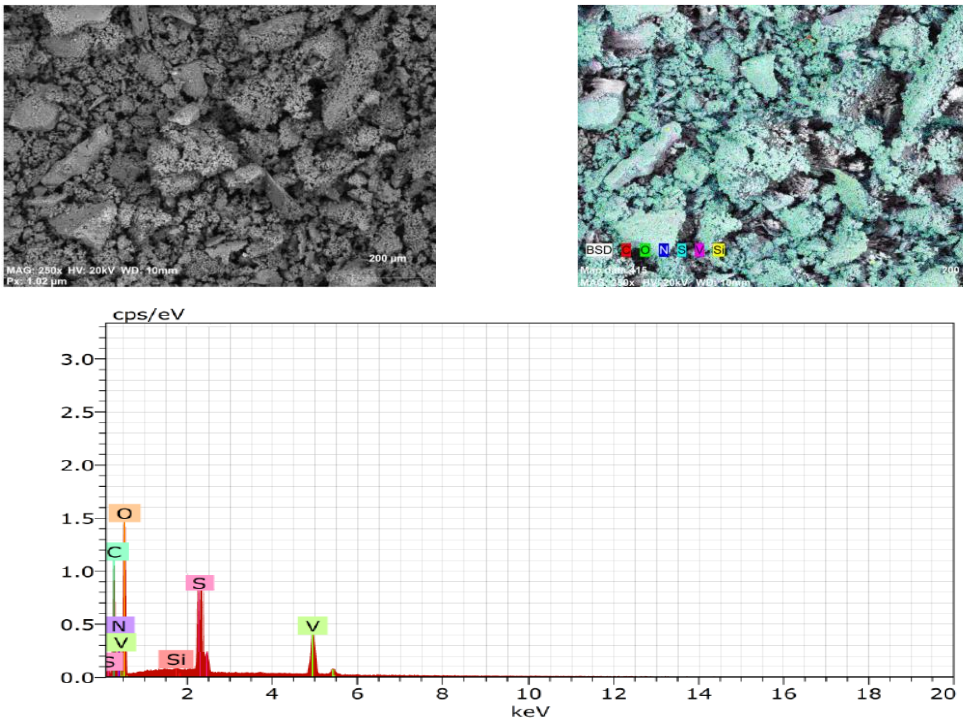


L^{13} e ait LC- ESI/MS spektrumu

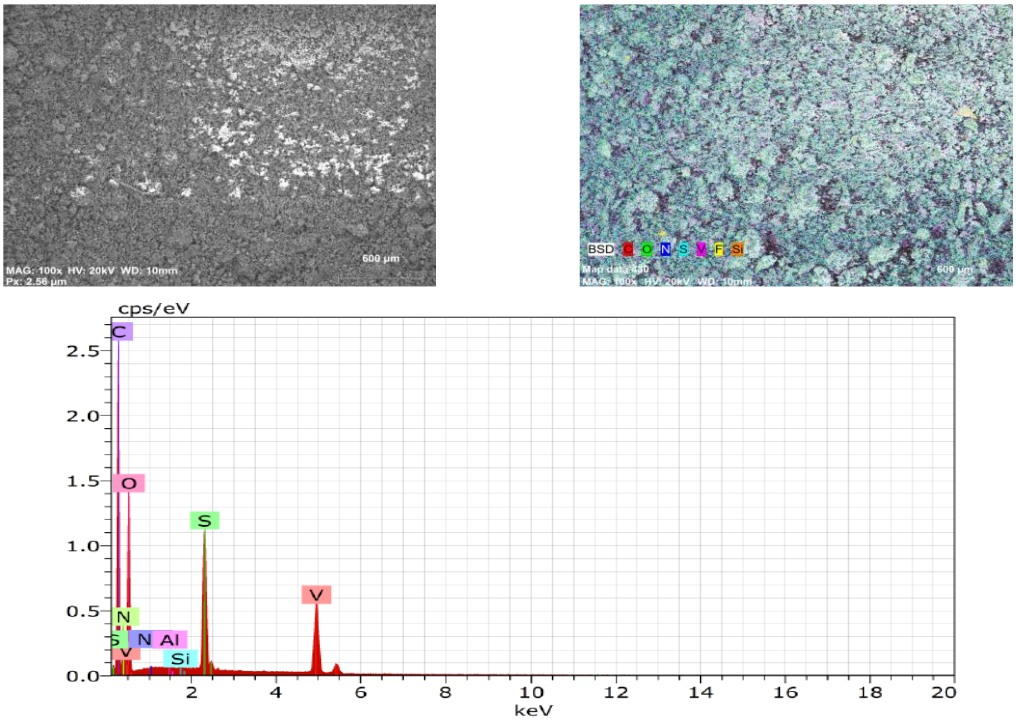


L^{14} e ait LC- ESI/MS spektrumu

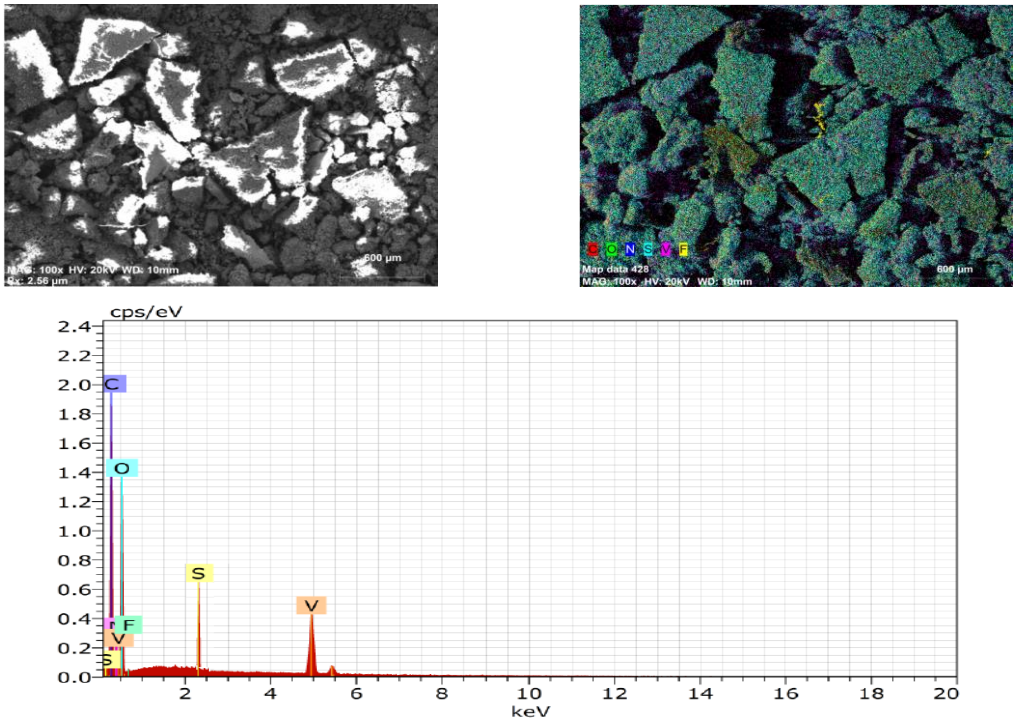
EK 4 SEM Görüntüleri, EDX Element Dağılım Haritaları Ve Spektrumları



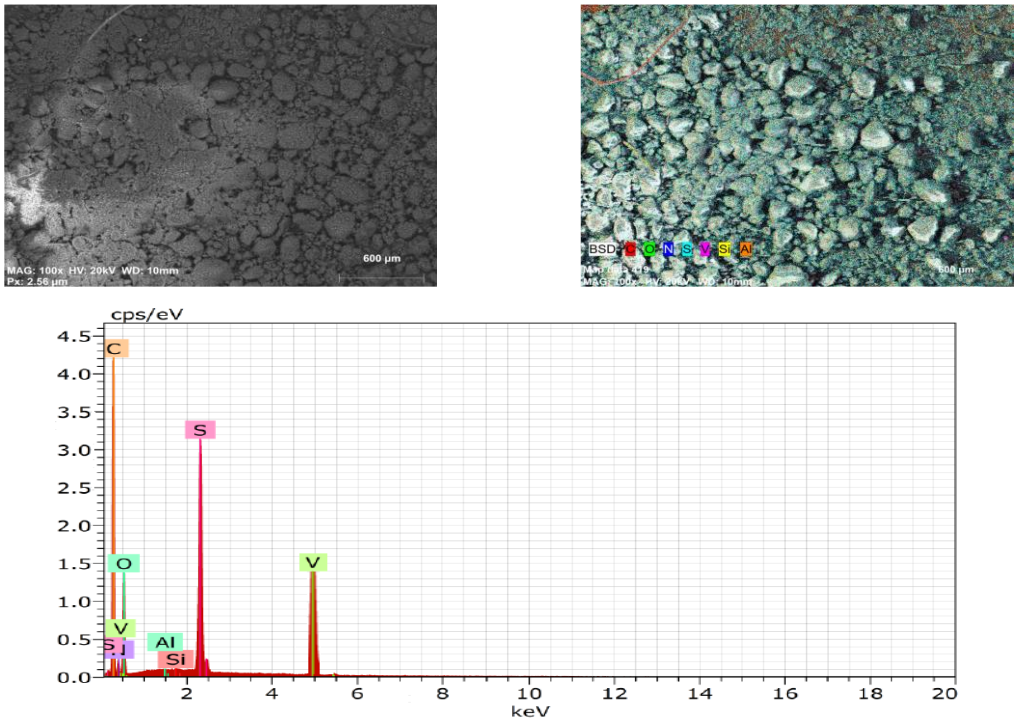
K^1 için EDX spektrumu



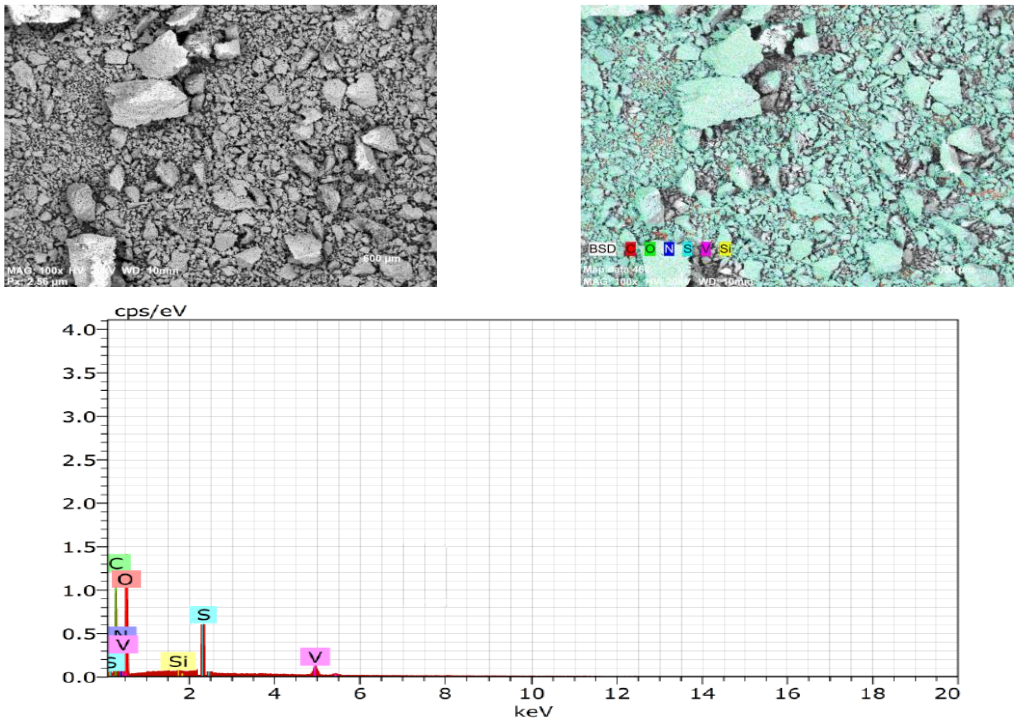
K^2 için EDX spektrumu



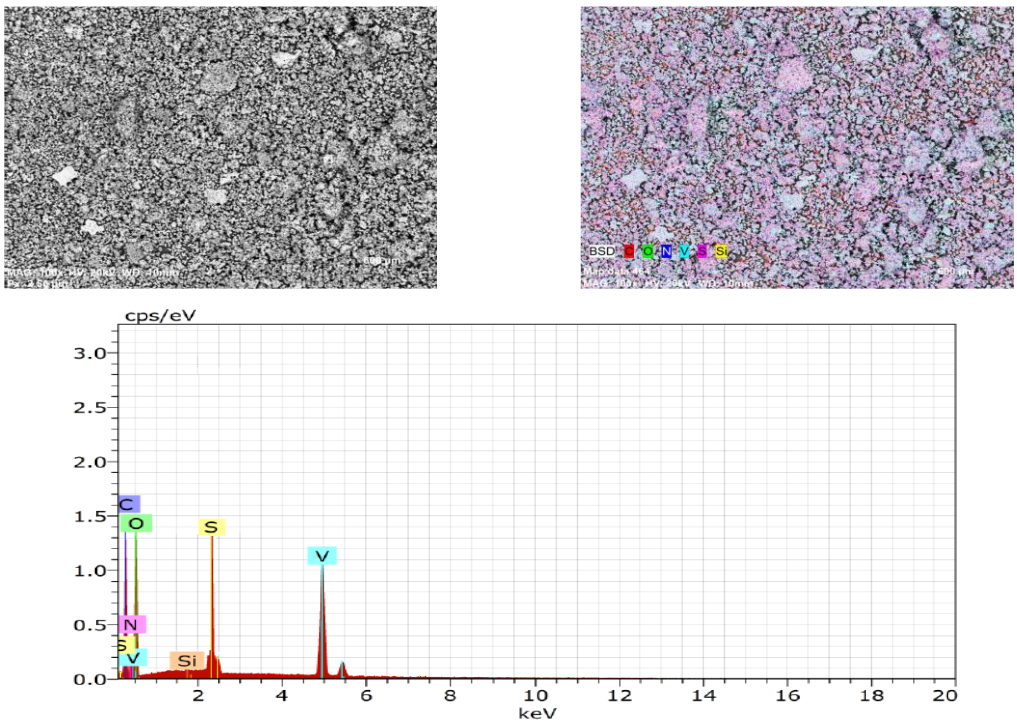
K^3 için EDX spektrumu



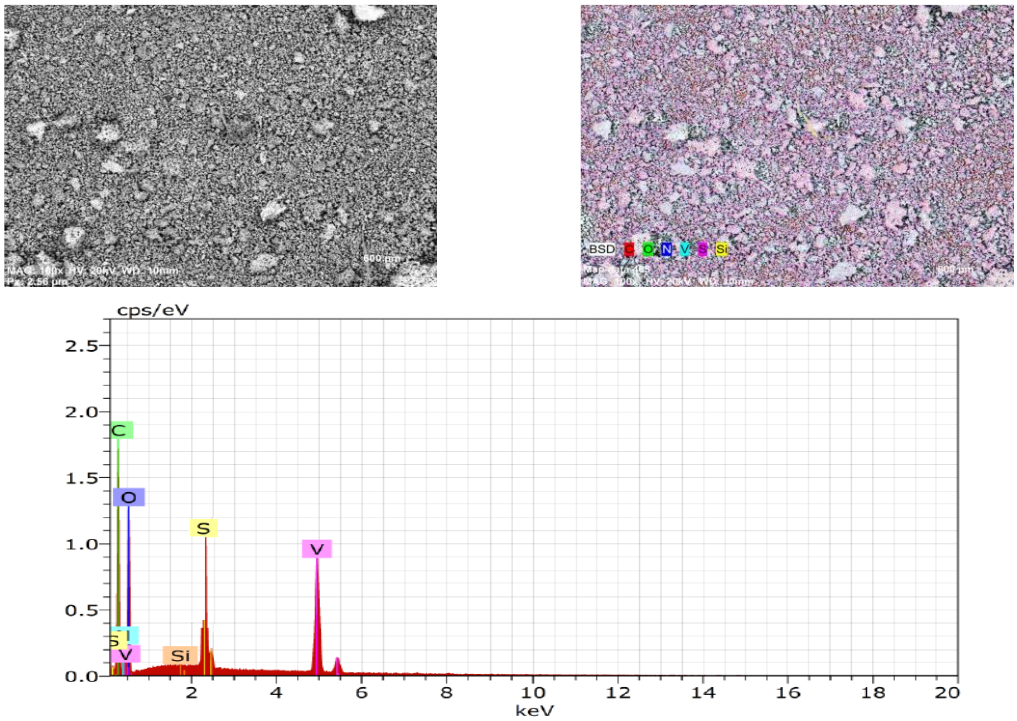
K^4 için EDX spektrumu



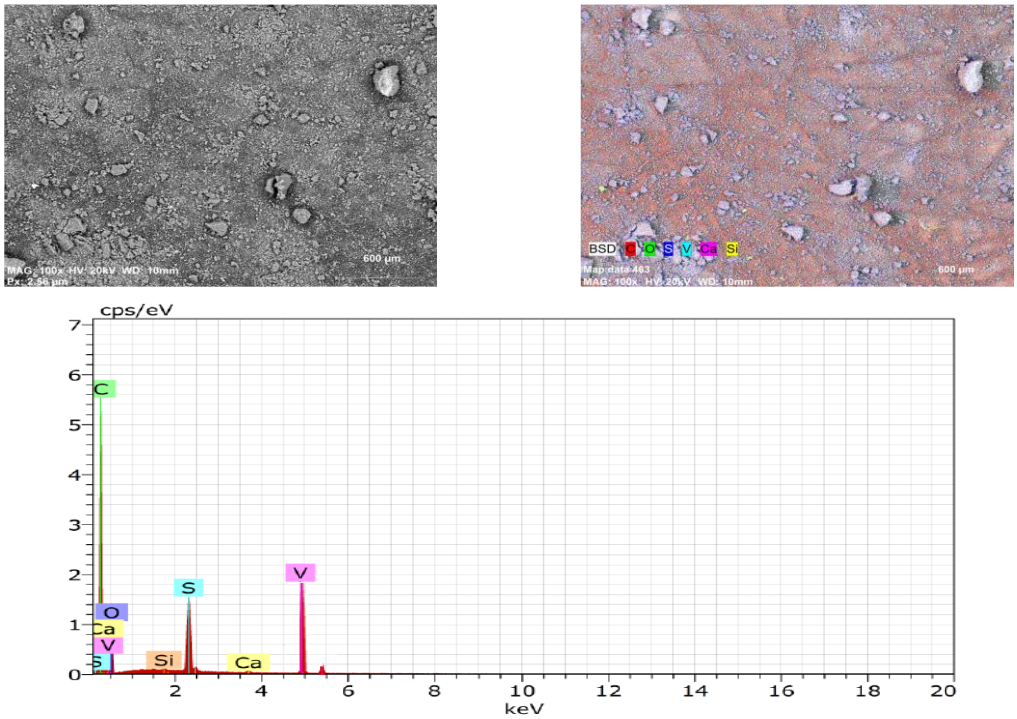
K^5 için EDX spektrumu



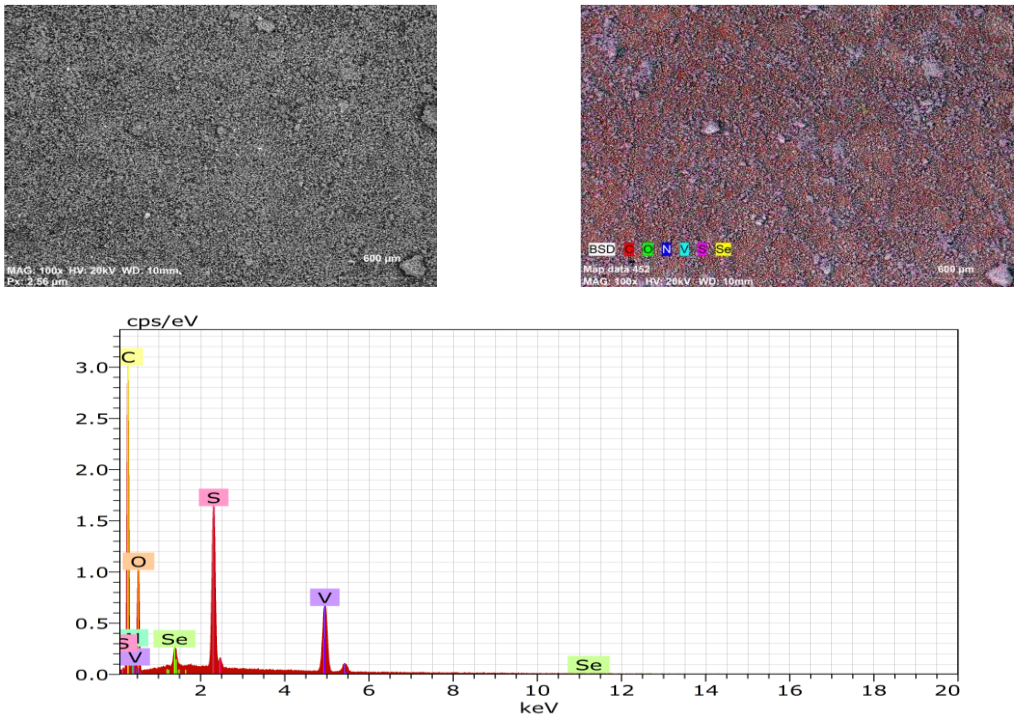
K^6 için EDX spektrumu



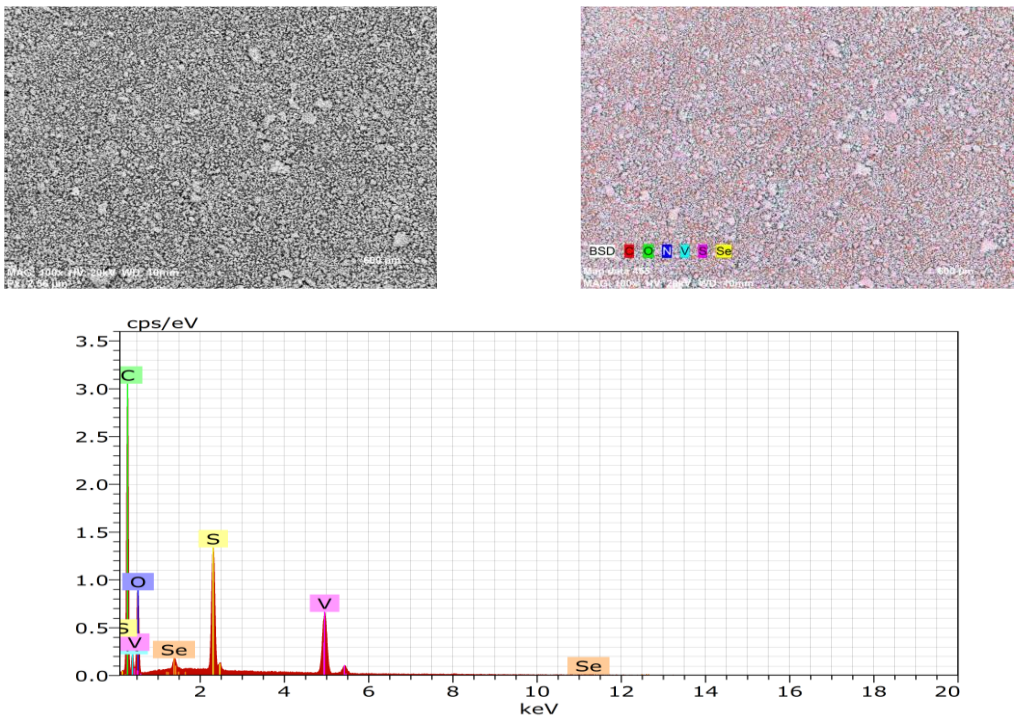
K^7 için EDX spektrumu



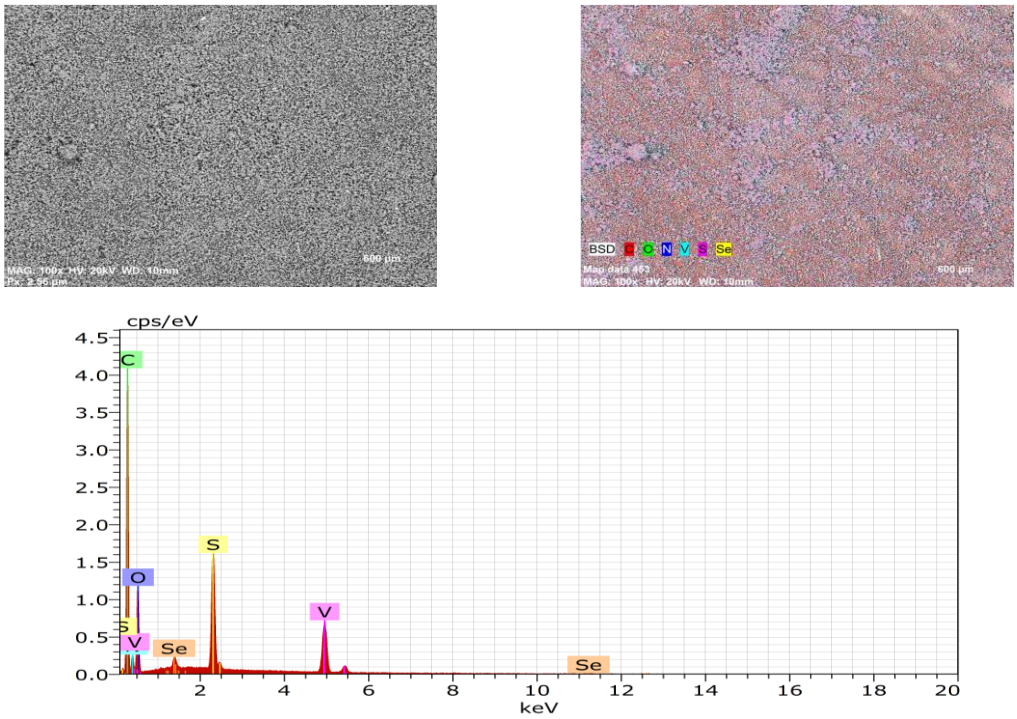
K^8 için EDX spektrumu



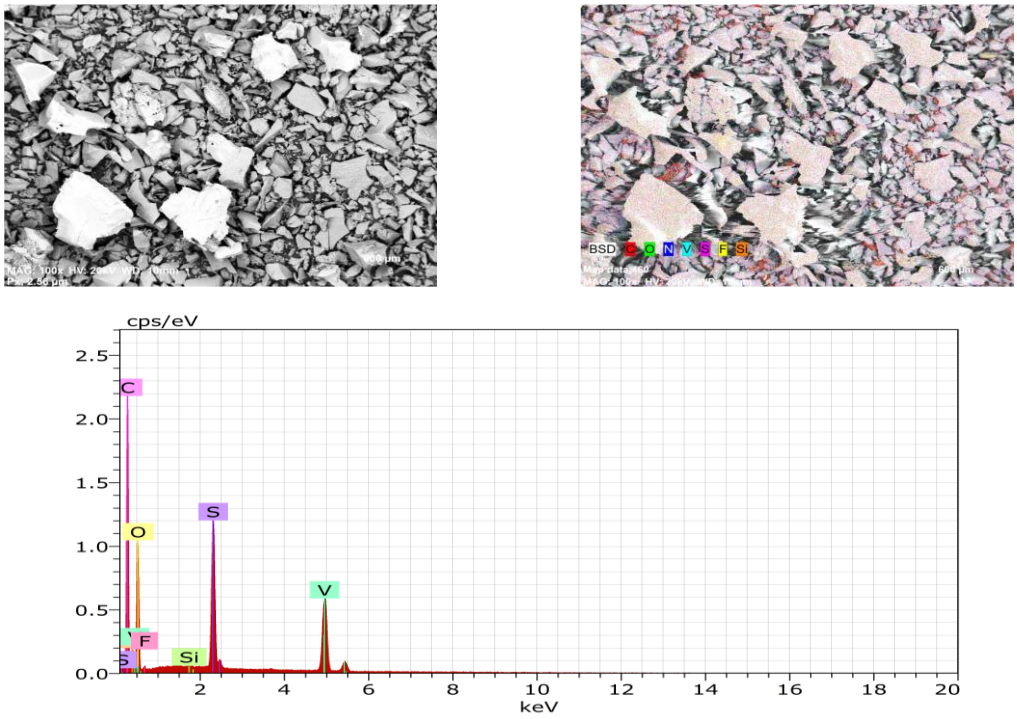
K^9 için EDX spektrumu



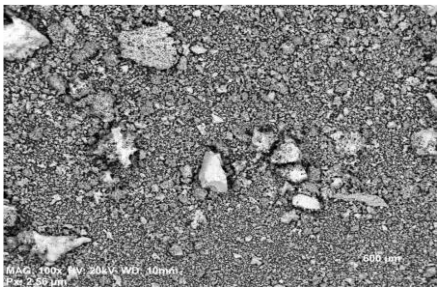
K^{10} için EDX spektrumu

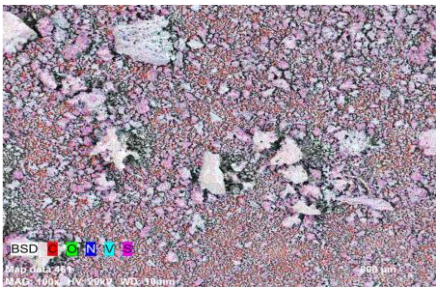


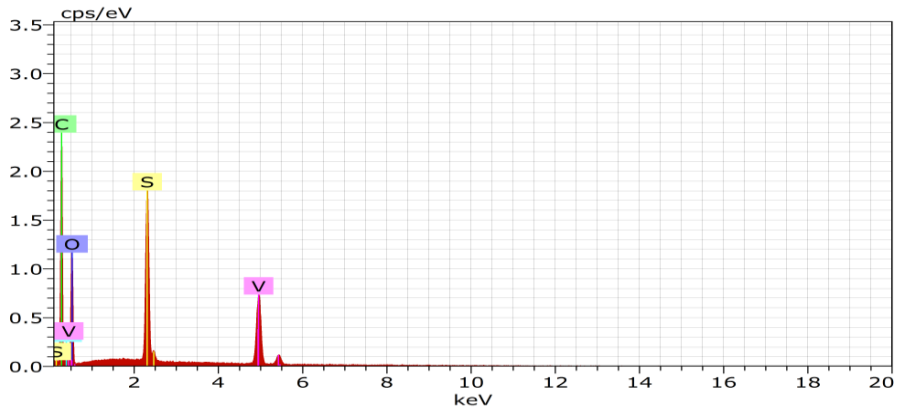
K^{11} için EDX spektrumu



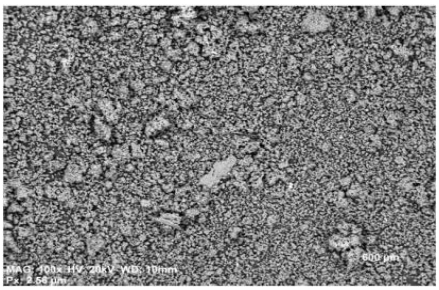
K^{12} için EDX spektrumu

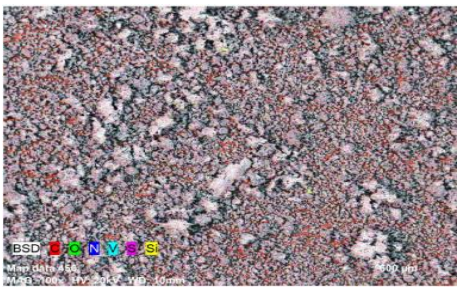


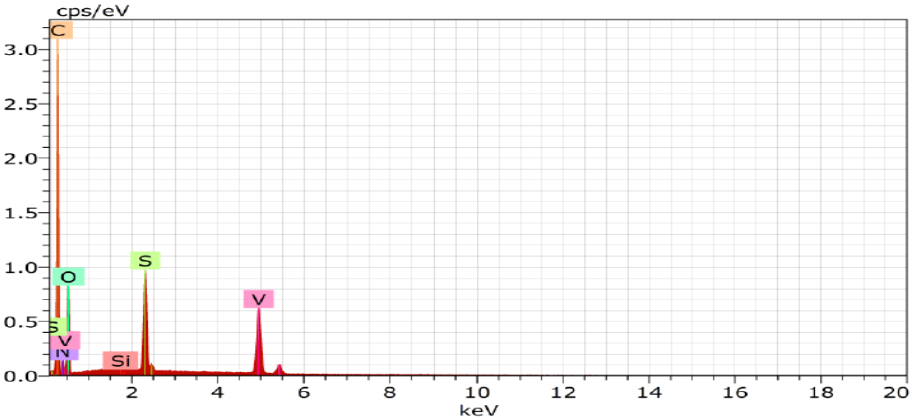




K^{13} için EDX spektrumu

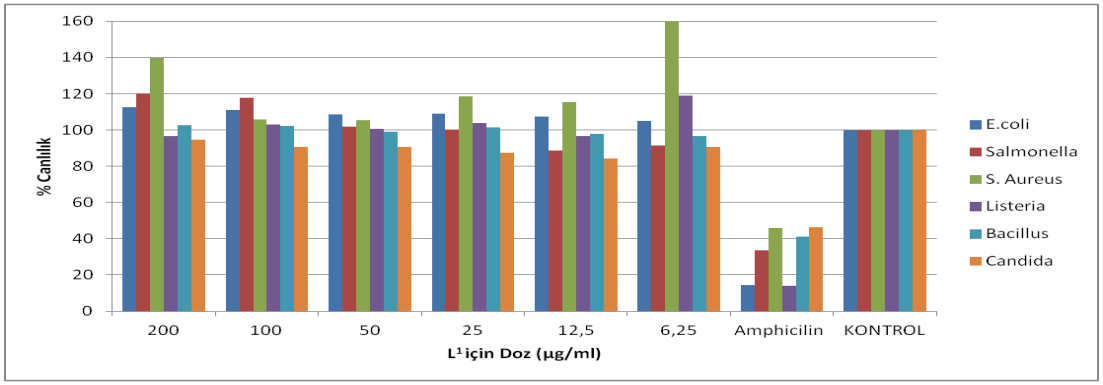


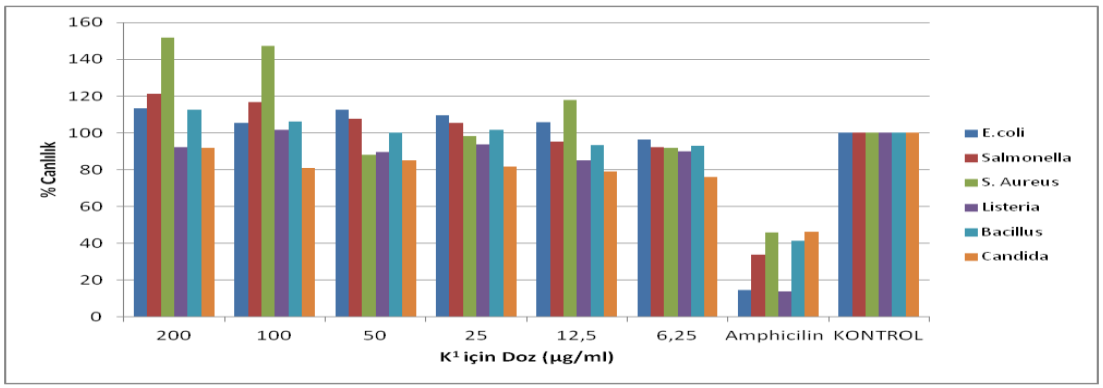


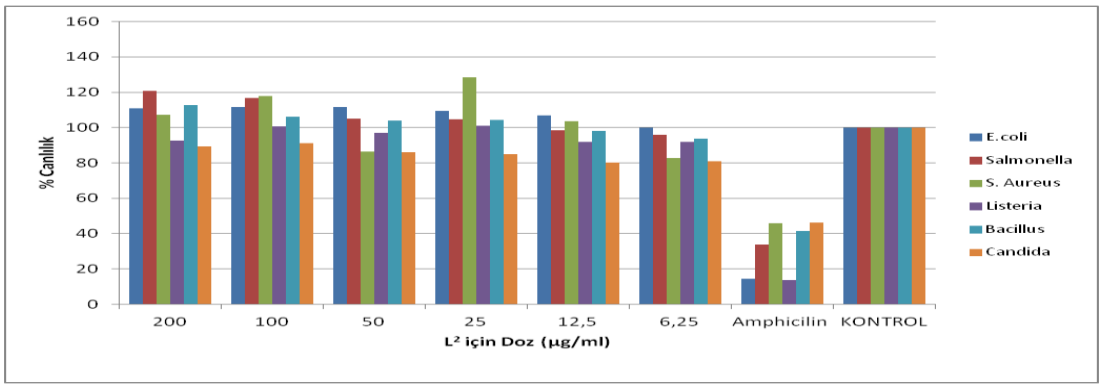


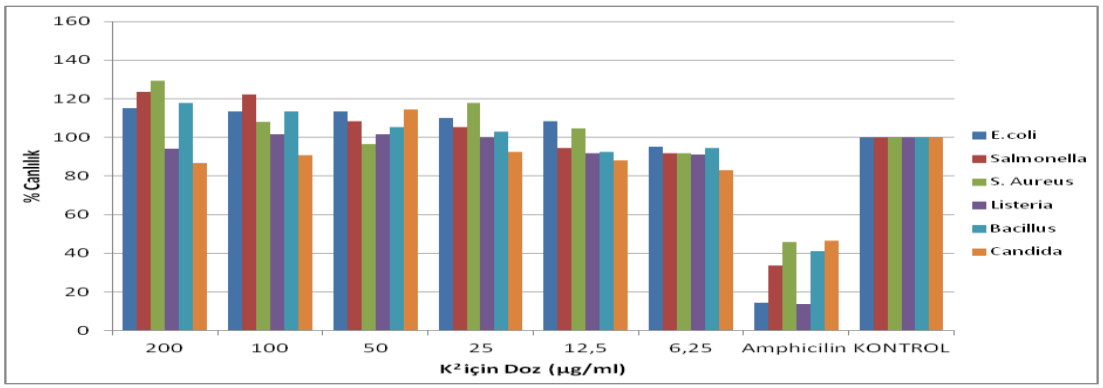
K^{14} için EDX spektrumu

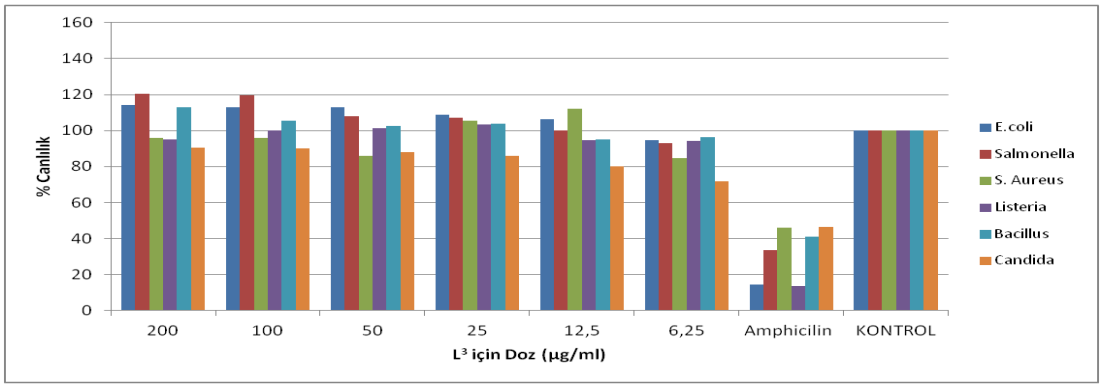
EK 5 Antibakteriyal ve Antifungal Aktivite Grafikleri

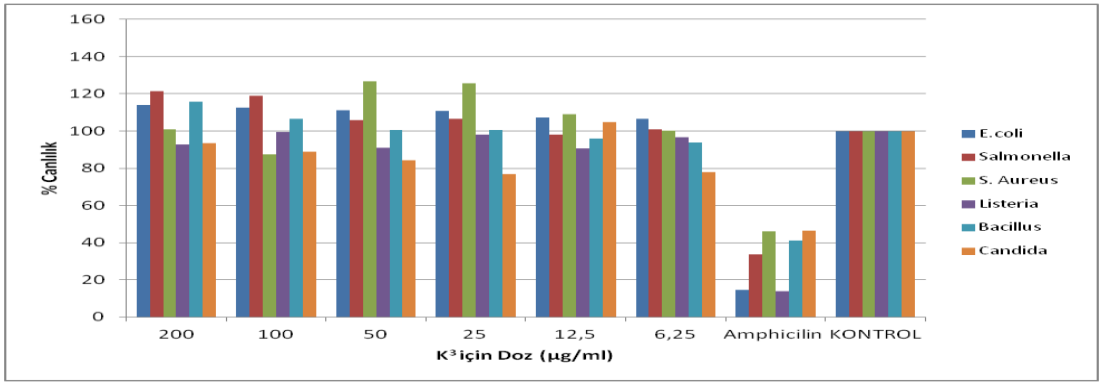


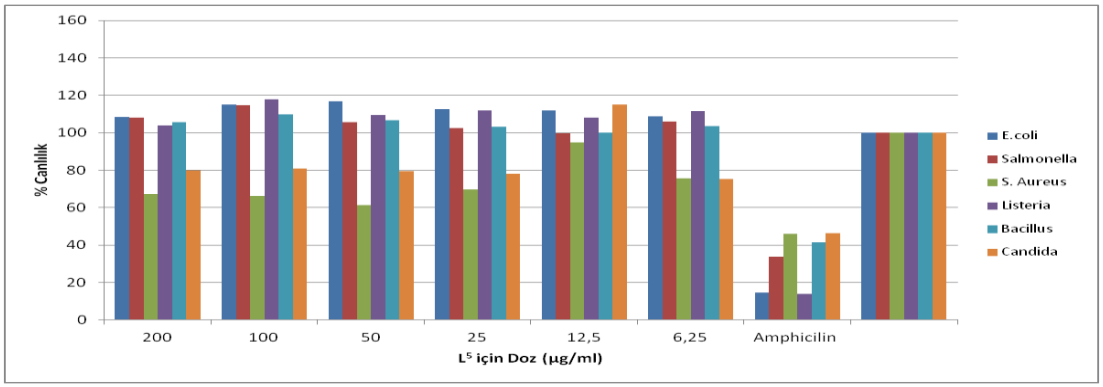


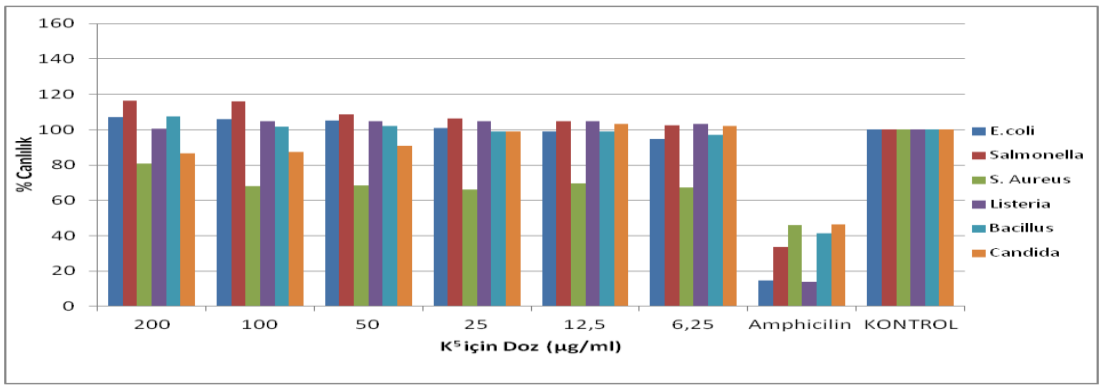


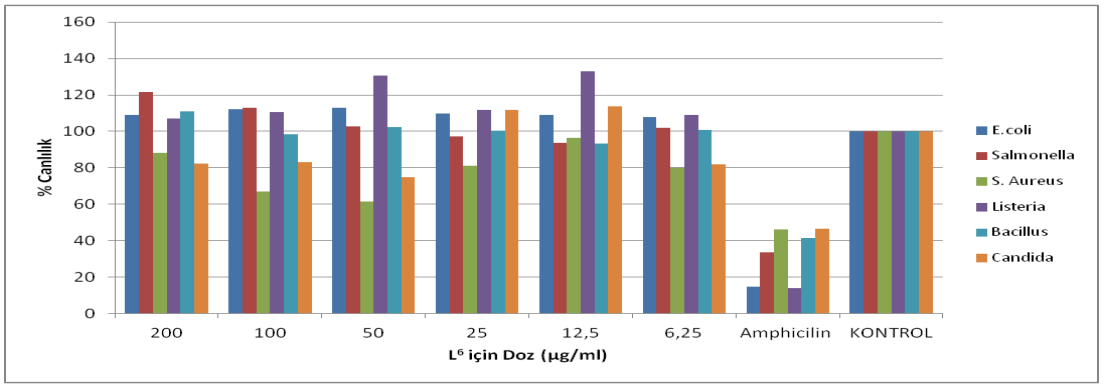


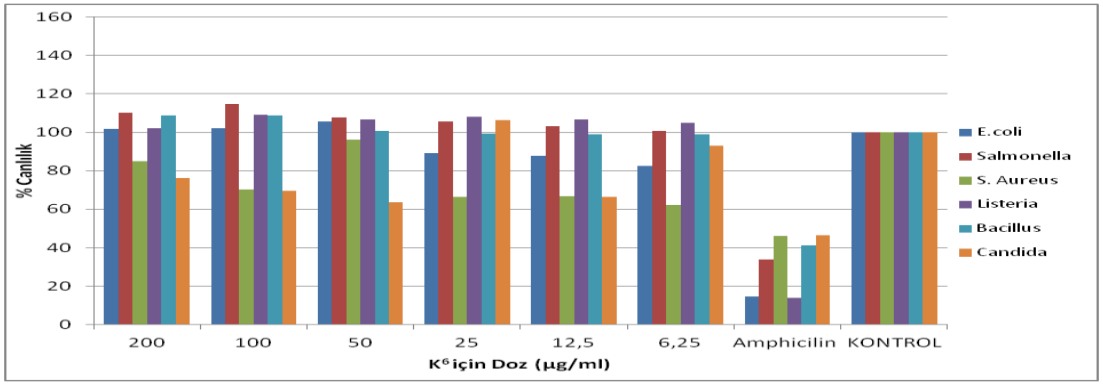

160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
100
50
25
12,5
6,25
Amphicilin
KONTROL
L³ için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida

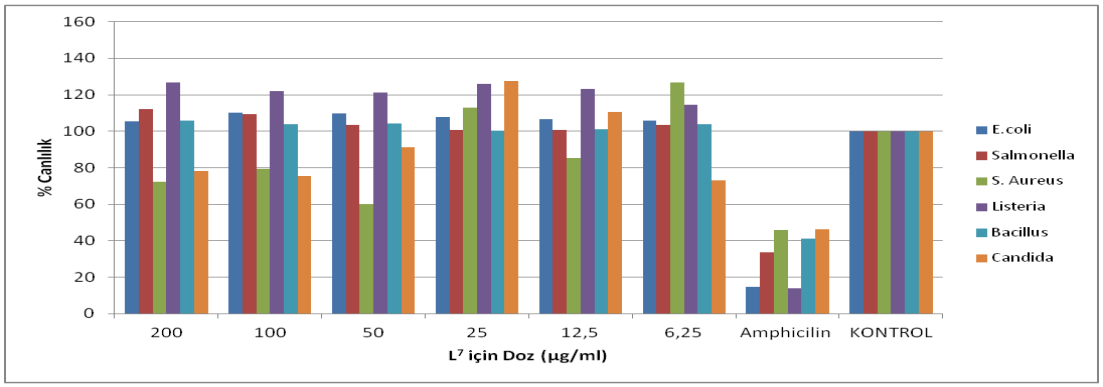

160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
100
50
25
12,5
6,25
Amphicilin
KONTROL
K³ için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida

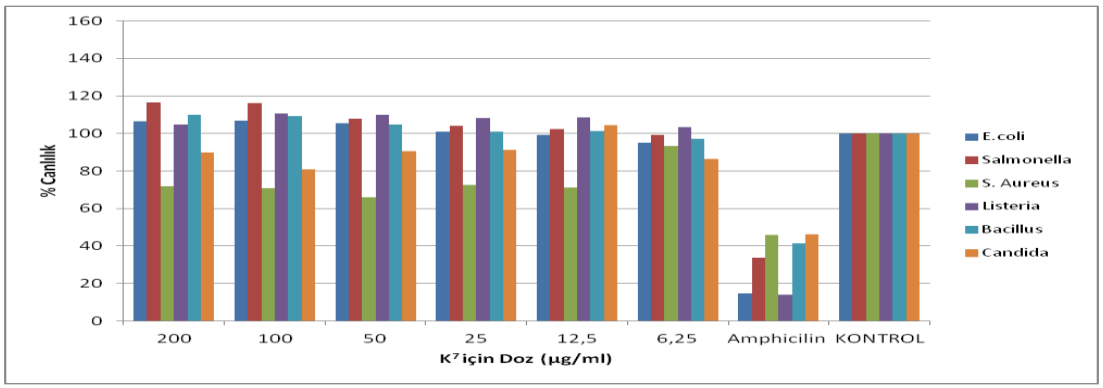

160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
100
50
25
12,5
6,25
Amphicilin
L⁵ için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida

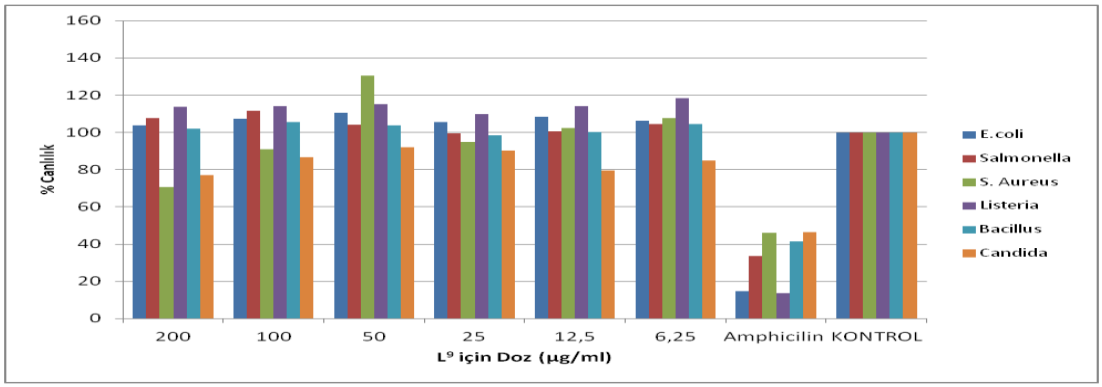

160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
100
50
25
12,5
6,25
Amphicilin
KONTROL
K⁵ için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida

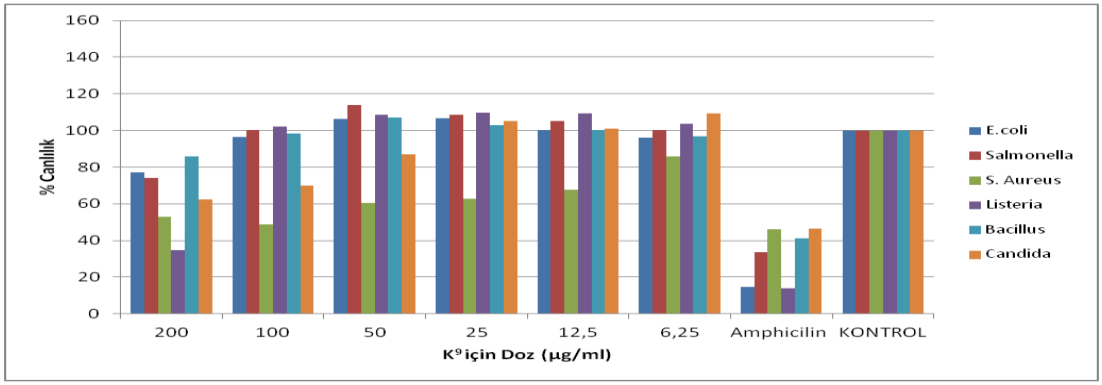

160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
100
50
25
12,5
6,25
Amphicilin
KONTROL
L⁶ için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida

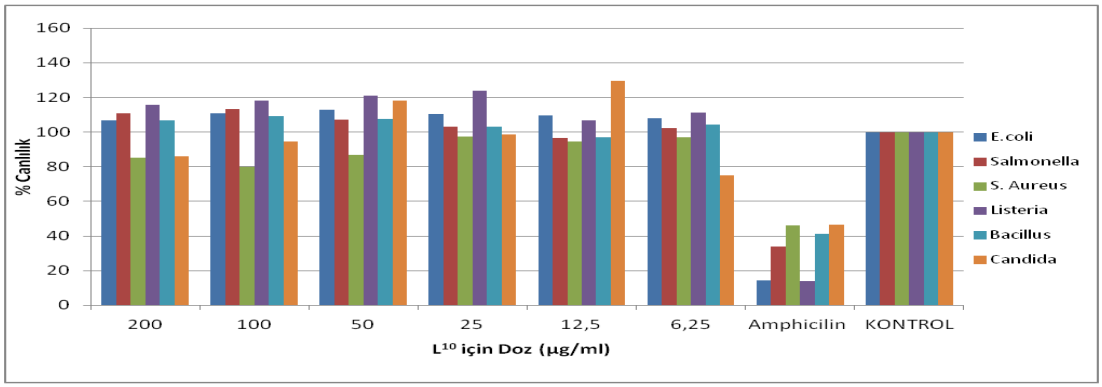

160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
100
50
25
12,5
6,25
Amphicilin
KONTROL
K⁶ için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida

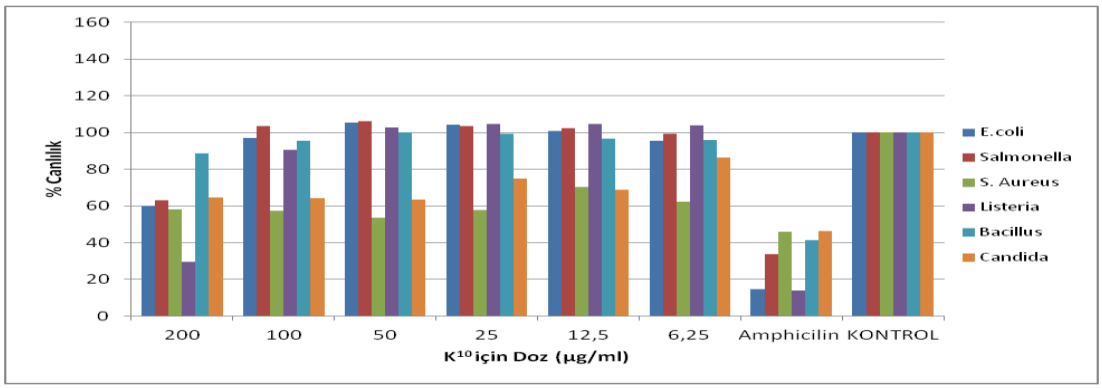

160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
100
50
25
12,5
6,25
Amphicilin
KONTROL
L⁷ için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida

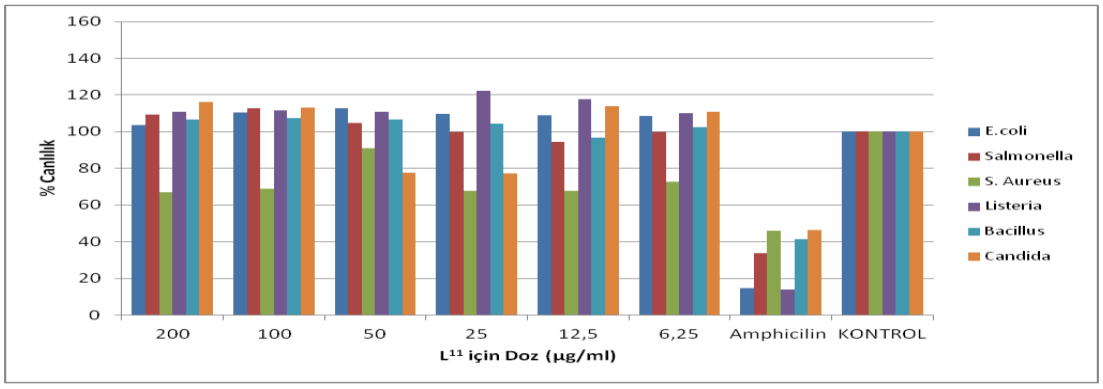

160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
100
50
25
12,5
6,25
Amphicilin
KONTROL
K⁷ için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida

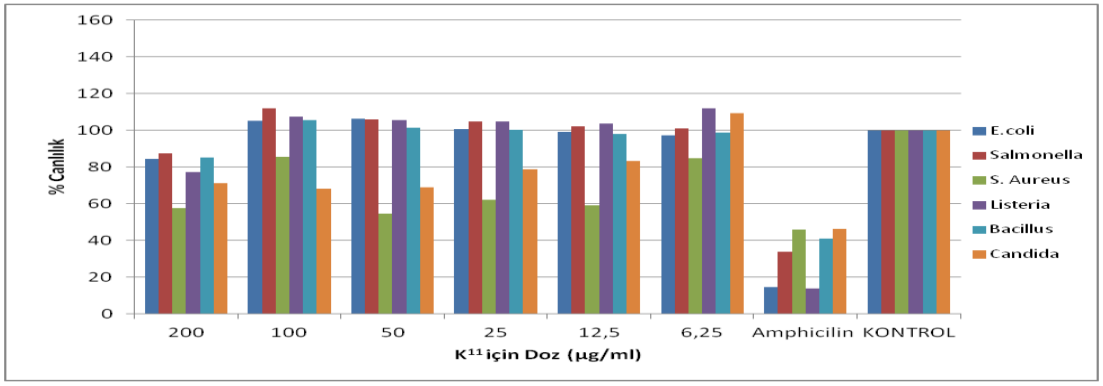

160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
100
50
25
12,5
6,25
Amphicilin
KONTROL
L⁹ için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida

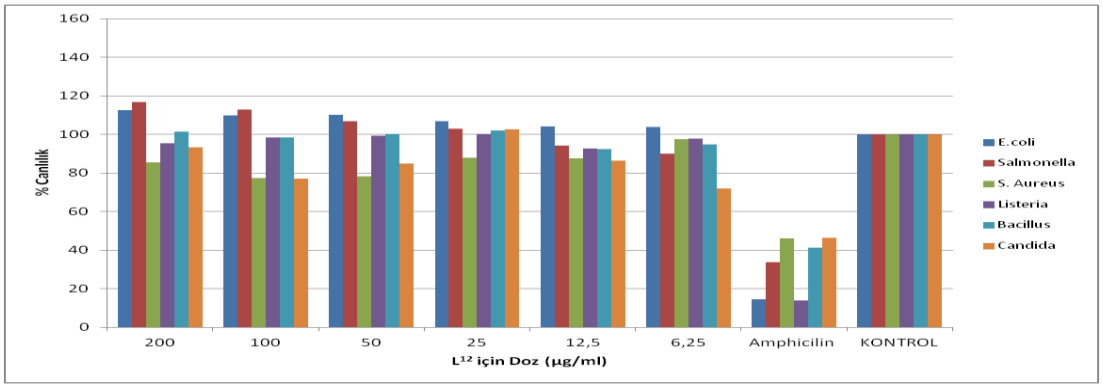

160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
100
50
25
12,5
6,25
Amphicilin
KONTROL
K⁹ için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida

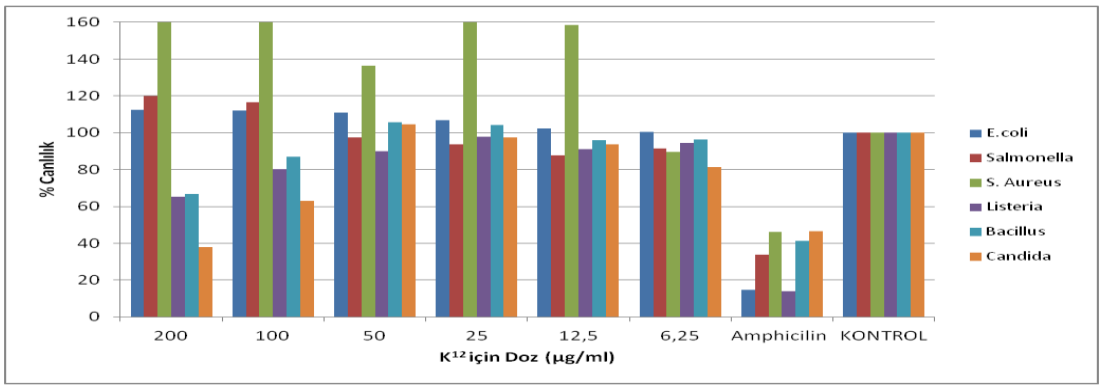

160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
100
50
25
12,5
6,25
Amphicilin
KONTROL
L¹⁰ için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida

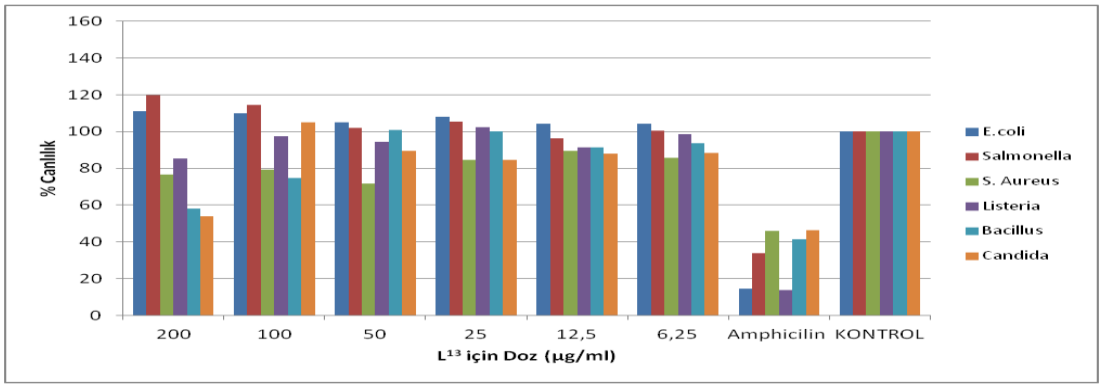

160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
100
50
25
12,5
6,25
Amphicilin
KONTROL
K¹⁰ için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida

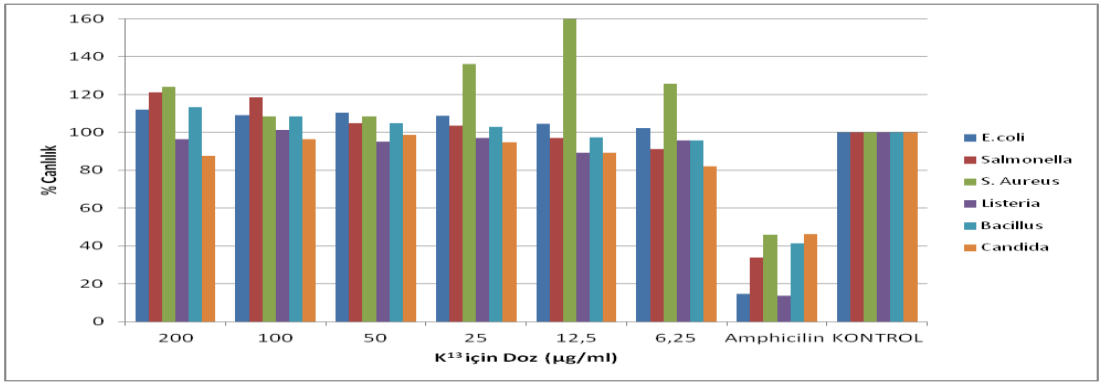

160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
100
50
25
12,5
6,25
Amphicilin
KONTROL
L11 için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida

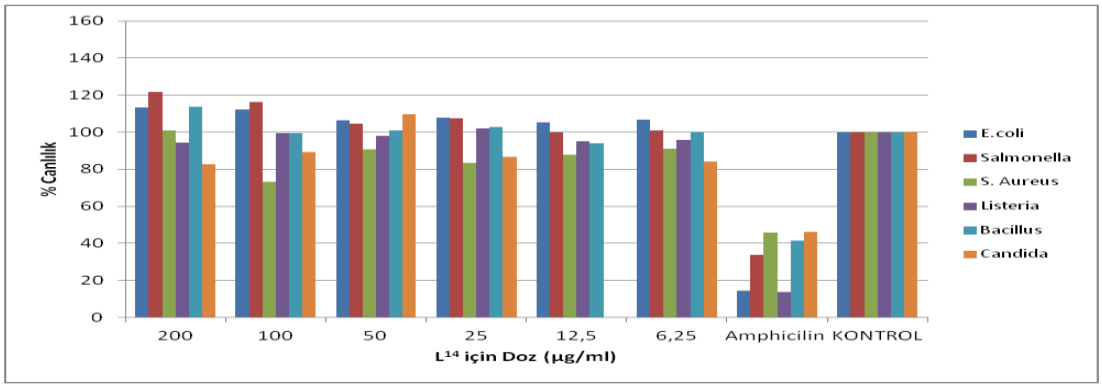

160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
100
50
25
12,5
6,25
Amphicilin
KONTROL
K11 için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida

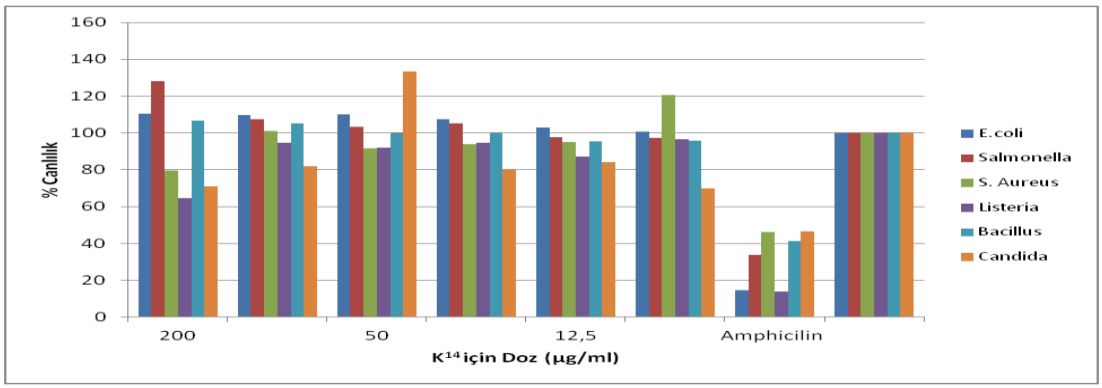

160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
100
50
25
12,5
6,25
Amphicilin
KONTROL
L12 için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida


160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
100
50
25
12,5
6,25
Amphicilin
KONTROL
K12 için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida


160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
100
50
25
12,5
6,25
Amphicilin
KONTROL
L¹³ için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida


160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
100
50
25
12,5
6,25
Amphicilin
KONTROL
K¹³ için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida


160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
100
50
25
12,5
6,25
Amphicilin
KONTROL
L¹⁴ için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida


160
140
120
100
80
60
40
20
0
% Canlılık
200
50
12,5
Amphicilin
K¹⁴ için Doz (µg/ml)
E.coli
Salmonella
S. Aureus
Listeria
Bacillus
Candida

KAYNAKLAR

[1] C. Karakaya, B. Dede and E. Cicek, ***Novel Metal(II) Complexes with Bidentate Schiff Base Ligand: Synthesis, Spectroscopic Properties and Dye Decolorization Functions***, Proceedings of the 50th Zakopane School of Physics, Zakopane, Poland, Acta Physica Polonica A, Vol. 129, No. 2, 208, (2015).

[2] Y. Hamada, ***The Development of Chelate Metal Complexes as an Organic Electroluminescent Material,*** IEEE Transactions On Electron Devices, Vol. 44, No. 8, (1997).

[3] K.H. Thompson, ***Vanadium and diabetes***, BioFactors, 10, 43–51, (1999).

[4] E. V. Fedorova, A.V. Buryakina, N. M. Vorobieva and N. I. Baranova, ***The Vanadium Compounds: Chemistry, Synthesis, Insulinomimetic Properties***, Biochemistry(Moscow) Supplement Series B: Biomedical Chemistry, Vol. 7, No. 4, pp. 259–270, (2013).

[5] J. C. Pessoa, S. Etcheverry and D. Gambino, ***Vanadium compounds in medicine***, Coordination Chemistry Reviews, 301–302, 24-48, (2015).

[6] D. Rehder, ***Biological and medicinal aspects of vanadium***, Inorganic Chemistry Communications, 6, 604–617, (2003).

[7] S. Taş and M. Dirican, ***Diabetes And Vanadium***, T Klin J Med Sci, 23:162-165, (2003).

[8] A.G. Palabıyık, ***Bazı aldehit ve kumarin bileşiklerinin değişik amino türevleri ile reaksiyonu***, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2011).

[9] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe and T. Tsumaki, ***Tri-cyclical ortho-condensed side valence circles***, Justus Liebigs Annalen Der Chemie, 503, 84, (1933).

[10] O. L. Harle and M. Calvin, ***The Oxygen-Carryıng Synthetıc Chelate Compounds***, J.Am.Chem.Soc., 68, 2612-2618, (1946).

[11] R. H. Bailes and M. Calvin, ***The Oxygen-Carryıng Synthetıc Chelate Compounds***, J.Am.Chem.Soc., 69, 1886-1893, (1947).

[12] A.D. Mülazımoglu, ***Bazı Schiff bazlarının sentezi, antibakteriyel aktivitelerinin ve elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi,*** Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, (2009).

[13] P. G. Cozzi, ***Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects***, Chemical Society Review, 33, 410–421, (2004).

[14] S. Atıcı, ***Bazı Schıff Bazlarının Sentezi Ve Geçiş Metalleri İle Kompleks Oluşumlarının Çözelti Ortamında Ft-Ir İle İncelenmesi***, Yüksek lisans tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2013).

[15] J.M. Hornback, ***Organic Chemistry***, Thomson Brooks/Cole, 766 , (2006).

[16] J. Clayden, ***Organic Chemistry***, Oxford University Press, 349, (2001).

[17] N. E. Borisova, M. D. Reshetova and Y. A. Ustynyuk, ***Metal-Free Methods in the Synthesis of Macrocyclic Schiff Bases***, Chemical Reviews, Vol. 107, No. 1, 46-79, (2007).

[18] F. Erşahin, ***3-Metil Salisilaldehitten Elde Edilen Schiff Bazları Sentezi Ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi***, Yüksek lisans tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, (2007).

[19] H. Köksal, ***Geçiş metallerinin naftilsalisilaldiminlerle kompleks bileşiklerinin sentezi, yapı ve spektral özelliklerinin incelenmesi***, Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, K.Maraş, (1996).

[20] P. Eski, ***Yeni Bir Schiff Bazı İle Cu(II),Ni(II),Co(II) Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu***, Yüksek lisans tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, (2010).

[21] A. Kocaaliler, ***4,5-Diamino -2-hidrazino-3-merkapto-1,2,4-triazolun bazı aldehit türevleri ve Schiff bazlarının sentezi ve enzim üzerine inhibisyon etkilerinin incelenmesi***, Yüksek lisans tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, (2008).

[22] K. Leibermeister, ***Effect Copper(II) ions on the Antitubercular Activity of Thiacetazone***, Z. Naturforsch, *B*, 5 (1950).

[23] F. Basalo and R. Jhonson, ***The Metal Complex Coordination Chemistry***, W.A. Benjamin, New York-Amsterdam (1964).

[24] E. Pirinççi, ***Yeni Bazı Schiff Bazları Kullanılarak Spektrofotometrik Yöntemle Biyolojik Örneklerde Ni(II), Cu(II) Tayini***, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, (2008).

[25] H. Ölmez, V. T. Yılmaz, ***Anorganik Kimya Temel Kavramlar***, Marmara kitap merkezi 5. baskı, Bursa, 323-432 (2010).

[26] N. K. Tunalı, S. Özkar, ***Anorganik Kimya***, Gazi kitabevi, 8.baskı, 257-300, Ankara, (2011).

[27] R. Hoss, F. Vogtle, ***Template Synthesis,*** Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33, 375-384, (1994).

[28] G. Uluçam, ***Yeni Schiff Bazı Ligantlarının Ve Çeşitli Metal Komplekslerinin Sentezleri***, Doktora tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, (2005).

[29] M. G. B. Drew, J. Nelson, S.M. Nelson, ***Metal-ion-controlled transamination in the synthesis of macrocyclic Schiff-base ligands. Part 2. Stepwise synthesis, ring expansion/contraction, and the crystal and molecular structure of a ten-coordinate barium(II) complex.,*** J. Chem. Soc., Dalton Trans, 8, 1678, (1981).

[30] G. A. Kolawole and N. P. Ndahi, ***Cobalt(III) Complexes of Dimethylglyoxime with No Direct Cobalt–Carbon Bond as Possible Non-Organometallic Models for Vitamin B12***., Synthesıs And Reactıvıty In Inorganıc And Metal-Organıc Chemıstry, 34(9), 1563–1580, (2004).

[31] S. Banerjee, A. Dixit, R.N. Shridharan, A. A. Karande and A. R. Chakravarty, ***Endoplasmic reticulum targeted chemotherapeutics: the remarkable photo-cytotoxicity of an oxovanadium(IV) vitamin-B6 complex in visible light***., Chemical Communications (Cambridge, England) [Chem Commun (Camb)],50 (42), 5590-2.,(2014).

[32] L. Randaccio, S. Geremia, N. Demitri and J. Wuerges, ***Vitamin B12: Unique Metalorganic Compounds and the Most Complex Vitamins***., Molecules, 15, 3228-3259, (2010).

[33] S. A. Eltony, ***Histological study on the protective role of vitamin B complex on thecerebellum of diabetic rat.***, Tissue and Cell,48, 283–296, (2016).

[34] C. Swart, S. Zakel, C. Frank, P. Fisicaro and H. Goenaga-Infante, ***Metrologıcal Approach For The Quantiification Of Metalloproteins (Emrp Project Hlt05)***. EPJ Web of Conferences, 77,00007, (2014).

[35] S. Dineshkumar and A. Muthusamy, ***Synthesis and Spectral Characterization of Cross Linked Rigid Structured Schiff Base Polymers: Effect of Substituent Position Changes on Optical, Electrical, and Thermal Properties. Polymer-Plastics Technology And Engıneerıng***, Vol. 55, No. 4, 368–378, (2016).

[36] X. L. Sun, L. X. Fan, Y. J. Yang, Z. Guo, W. Q. Tian and S. Lei, ***Synthesis of One-Dimensional Schiff Base Polymers that Contain an Oligothiophene Building Block on the Graphite Surface.*** Chem. Eur. J., 21, 6898–6905,(2015).

[37] T. Suresh, Shivaraj., K. Durgad and Suresh, ***Synthesis Characterization and Biological Studies on Drug Metal Complexes.***, (Int. J. of Pharm. Life Sci.)., 6(8-9), (2015).

[38] S. Kumar, D. N. Dhar and P. N. Saxena, ***Applications of metal complexes of Schiff bases-A review***, Journal of Scientific & Industrial Research, Vol.68, pp.181-187,(2009).

[39] L. J. Li, L. K. Yang, Z. K. Chen, Y. Y. Huang, B. Fu and J. L. Du, ***Synthesis and characterization of multifunctional Schiff base and Cu(II) complexes: Degradation of organic dyes and an optical property investigation***, Inorganıc Chemıstry Communıcatıons; DEC,50, p62-64, 3p, (2014).

[40] S. Alghool, H.F.A. El-Halim and A. Dahshan, ***Synthesis, spectroscopic thermal and biological activity studies on azo-containing Schiff base dye and its Cobalt(II), Chromium (III) and Strontium (II) complexes***, In Journal of molecular structure, 983(1), 32-38, (2010).

[41] S. H. Kim, S. Matsumoto, ***Electrochromism and X-ray crystal structure of a new azomethine dye derived from diaminomaleonitrile***, Dyes and Pigments, 72, 406-408, (2007).

[42] K. M. Abuamer, A. A. Maihub, M. M. El-Ajaily, A. M. Etorki, M.M. Abou-Krisha and M.A. Almagani, ***The Role Of Aromatic Schiff Bases İn The Dyes Techniques,*** International Journal of Organic Chemistry, 4, 7-15, (2014).

[43] H. Khanmohammadi, K. Rezaeian, M. M. Amini and S.W. Ng, ***Azo-azomethine dyes with N, O, S donor set of atoms and their Ni(II) complexes: Synthesis, characterization and spectral properties***, In Dyes and Pigments, 98(3), 557-564, (2013).

[44] I. P. Ejidike and P. A. Ajibade, ***Transition metal complexes of symmetrical and asymmetrical Schiff bases as antibacterial, antifungal, antioxidant, and anticancer agents: progress and prospects.***, Rev Inorg Chem, 35(4), 191–224, (2015).

[45] A. A. Esen, ***Bazı Schıff Bazlarının Antimikrobiyal Aktiviteleri***, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2006).

[46] E. Elizbarashvili, T. Matitaishvili, and K. Topuria, ***Synthesis of Macrocyclic Polyazomethines***, J. Braz. Chem. Soc., 18(6), 1254-1258, (2007).

[47] P. Datta, A. P. Mukhopadhyay, P. Manna, E. R. T. Tiekink, P. C. Sil, C. Sinha, ***Structure, photophysics, electrochemistry, DFT calculation, and in-vitro antioxidant activity of coumarin Schiff base complexes of Group 6 metal carbonyls***, Journal of Inorganic Biochemistry, 105, 577–588, (2011).

[48] M. Pervaiz, M. Yousaf, M. Sagir, M. Mushtaq, M. Y. Naz, S. Ullah, R. Mushtaq, ***Synthesis and Characterization of Bimetallic Post Transition Complexes for Antimicrobial Activity***, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 45, 546–552, (2015).

[49] A. M. Hamil, K. M. Khalifa, A. AL-Houni and M. M. El-ajaily, ***Synthesıs, Spectroscopıc Investigation And Antiactivity Activity Of Schiff Base Complexes Of Cobalt (II) And Copper (II) Ions***, Rasayan J.Chem, 2, 261-266 (2009).

[50] Y.Y. Yu, H.D. Xian, J.F. Liu and G.L. Zhao, ***Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Antibacterial Activities of Transition Metal(II) Complexes of the Schiff Base 2-[(4-Methylphenylimino)methyl]-6-methoxyphenol***, Molecules, 14, 1747-1754, (2009).

[51] M. T. Gabr, N. S. El-Gohary, E. R. El-Bendary, M. M. El-Kerdawy and N. Ni, ***Synthesis, in vitro antitumor activity and molecular modeling studies of a new series of benzothiazole Schiff bases***, Chinese Chemical Letters, 27, 380–386, (2016).

[52] M. T. Gabr, N. S. El-Gohary, E. R. El-Bendary, M. M. El-Kerdawy, N. Ni, and M. I. Shaaban, ***Synthesis, antimicrobial, antiquorum-sensing and cytotoxic activities of new series of benzothiazole derivatives***, Chinese Chemical Letters, 26, 1522–1528, (2015).

[53] X. H. Shi, Z. Wang, Y. Xia, T. H. Ye, M. Deng, Y. Z. Xu, Y. Q. Wei and L. T. Yu, ***Synthesis and Biological Evaluation of Novel Benzothiazole-2-thiol Derivatives as Potential Anticancer Agents***, Molecules,17, 3933-3944, (2012).

[54] P. Muthuselvan, S. T. David and M. S. Nair, ***Transition Metal Schiff base Complexes with N, S and O donors – Synthesis, Characterisation and Antimicrobial Studies***, Asian J. Research Chem., 4(8), (2011).

[55] S. Data, P. Banerjee, R. D. Banerjee, G. M. Sarkar, S. K. Saha, K. Dey, R. K. Maiti, S. K. Sen and J. K. Bhar, ***Antimicrobial, insect sterilizing and ovicidal activity of some oxo-vanadium(IV) and oxo-vanadium(V) complexes***, Agents Actions, 12(4), 543-51, (1982).

[56] E. Hadjoudis, I. Moustakali-Mavridis ve A. Mavridis, ***Crystal and Molecular Structure Of Some Thermochromic Schiff Bases***, Acta Cryst., 34, 3709-3715, (1978).

[57] E. Hadjoudıs, M. Vittorakis, ve I. Moustakali-Mavridis, ***Photochromism and Thermochromism Of Schiff Bases In The Solid State and In Rigid Glasses***, Tetrahedron Letters, 43,7, 1345-1360, (1987).

[58] E. Hadjoudis, A. Rontoyianni, K. Ambroziak, T. Dziembowska and I. M. Mavridis, ***Photochromism and thermochromism of solid trans- N,N′- bis- (salicylidene)- 1, 2-cyclohexanediamines and trans- N, N′- bis- (2-hydroxy- naphylidene)- 1, 2-cyclohexanediamine,*** In Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry, 162(2), 521-530, (2004).

[59] Z. X. Li, C.Y. Ma, W. B. Chen, Z. J. Ou-Yang, W. J. Feng and W. Dong, ***Photoluminescence and labelling for microcrack bone of N-salicylidene-3-amino-1,2,4-triazole***, In Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 136, Part C:1982-1987, (2015).

[60] K. Amimoto and T. Kawato, ***Photochromism of organic compounds in the crystal state***, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews,6, 207–226, (2005).

[61] S. Mıhaı, M. Negoıu and A. Bondarev, ***Synthesis, Characterization and Biological Activity of Some Novel Metal Complexes of Schiff Base Derived from p-phenyldiamine and 2-thiophene Carboxaldehyde***, Rev. Chım. (Bucuresti), 60, 8, (2009).

[62] H. Şahal, E. Canpolat, M. Kaya and N. Kara, ***Synthesis, Physico-Chemical Characterization, Antibacterial and Antifungal Activities Studies of a New Schiff Base Ligand and its Transition Metal Complexes***, J.Chem.Soc.Pak., Vol. 37, No. 02, 245-251, (2015).

[63] R. Rajavel, M. S. Vadıvu and C. Anita, ***Synthesis, Physical Characterization and Biological Activity of Some Schiff Base Complexes,*** E-Journal of Chemistry, Vol. 5, No.3, pp. 620-626, (2008).

[64] D.Maity, M. G. B. Drew, J.F. Godsell, S. Royand and G. Mukhopadhyay, ***Synthesis and characterization of Cu(II) complexes of tetradentate and tridentate symmetrical Schiff base ligands involving o-phenelenediamine, salicylaldehyde and diacetylmonoxime***, Transition Met Chem,35,197–204, (2010).

[65] A. Pui, T. Malutan, L. Tataru, C. Malutan, D. Humelnicu and G. Carja, ***New complexes of lanthanide Ln(III), (Ln = La, Sm, Gd, Er) with Schiff bases derived from 2-furaldehyde and phenylenediamines***, Polyhedron, 30, 2127–2131, (2011).

[66] Y. Gök, S. Akkoç, M. Akkurt and M. N. Tahir, ***Imidazole, pyrimidine and diazepine containing heteroarylsubstituted heterocyclic salts as efficient ligand precursors for Mizoroki–Heck coupling reaction: synthesis, structural characterization and catalytic activities***, J Iran Chem Soc, 11, 1767–1774, (2014).

[67] D. M. Boghaei and S. Mohebi, ***Non-Symmetrical tetradentate vanadyl Schiff base complexes derived from 1,2-phenylene diamine and 1,3-naphthalene diamine as catalysts for the oxidation of cyclohexene***, Tetrahedron,58, 5357-5366, (2002).

[68] R. Najjar and K. D. Safa, ***Methyltrioxorhenium Catalyzed Synthesis of Dinitrones from PrimaryDiamines and Non-Enolizable Aldehydes,*** Letters in Organic Chemistry, *8*, 495-499, (2011).

[69] Z. Liu and F.C. Anson, ***Schiff Base Complexes of Vanadium(III, IV, V) as Catalysts for the Electroreduction of O2 to H2O in Acetonitrile***, Inorg. Chem., 40, 1329-1333, (2001).

[70] L. Casella and J. A. Ibers, ***Synthesis, Characterization, and Reactivity of Copper(I) and Copper(II) Complexes of N,N'-Bis(3- (2-theny1idenimino)propyl) piperazine (tipp) and N,N'-Bis(3-(2 theny1amino)propyl)piperazine (tapp). Crystal Structure of [Cu(tapp)][ClO$_4$]$_2$,*** Inorganic Chemistry, Vol. 20, No. 8, (1981).

[71] Z. H. Chohan and S. H. Sumrra, ***Synthesis, characterization and biological properties of thienyl derived triazole Schiff bases and their oxovanadium(IV) complexes,*** Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry, 27, 187–193, (2012).

[72] M. K. Sahani, U. Yadava, O. P. Pandey.and S. K. Sengupta, ***Synthesis, spectral characterization and antimicrobial studies of nano-sized oxovanadium(IV) complexes with Schiff bases derived from 5-(phenyl/substituted phenyl)-2-hydrazino-1,3,4-thiadiazole and indoline-2,3-dione,*** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 125, 189–194, (2014).

[73] D.G. Barceloux and D. Barceloux, ***Vanadium***, Clin. Toxicol., 37, 265-278, (1999).

[74] S. A. Fine and K. J. Kinsella, ***Compositions and methods for treatment for glucose metabolism disorders***, Patent Numarası: US 6852760 B1, Akesis Pharmaceuticals, Inc., USA. (1999).

[75] A. B. Hodgson, R. Baskerville, L. M. Burke, S. J. Stear, I. M. Castelli, ***A–Z of nutritional supplements: dietary supplements, sports nutrition foods and ergogenic aids for health and performance***, Br J Sports Med., 47, 247-248, (2013).

[76] B. F. Harland, B. A. Harden-Williams, ***Is vanadium of human nutritional importance yet***, J. Am. Diet. Assoc., 94, 891-894, (1994).

[77] A. Sheela, R. Vijayaraghavan, ***Synthesis, spectral characterization, and antidiabetic study of new furanbased vanadium(IV) complexes***, Journal of Coordination Chemistry, 64, 3, 511-524, (2011).

[78] C. Heyliger, A. G. Tahiliani, J. H. McNeill, ***Effect of vanadate on elevated blood glucose and depressed cardiac performance of diabetic rats,*** Science, 227, 1474-7, (1985).

[79] J. Meyerovitch, Z. Farfel, J. Sack, Y. Schechter, ***Oral administration of vanadate normalizes blood glucose levels in streptozotocin treated rats***, J Biol Chem., 262, 6658-62, (1987).

[80] S. Ramanadham, J. J. Mongold, R. W. Brownsey, G. H. Cros and J. H. McNeill, ***Oral vanadyl sulfate treatment of diabetes mellitus in rats***, Am J Physiol, 257, H904-H911, (1989).

[81] S. Dai, V. G. Yuen, C. Orvig, J. H. McNeill, ***Prevention of diabetesinduced pathology in STZ-diabetic rats by bis(maltolato) oxovanadium(IV)***, Pharmacol Communic,3, 311-21, (1993).

[82] Y. Cao, C. Yi, H. Liu, H. Li, Q. Li, Z. Yuan and G. Wei, ***Syntheses, crystal structures and in vitro anticancer activities of oxovanadium(IV) complexes of amino acid Schiff base and 1,10-phenanthroline ligands***, Transit Met Chem, 41, 531–538, (2016).

[83] I. Correia, S. Roy, C. P. Matos, S. Borovic, N. Butenko, I. Cavaco, F. Marques, J. Lorenzo, A. Rodríguez, V. Moreno and J. C. Pessoa, ***Vanadium(IV) and copper(II) complexes of salicylaldimines and aromatic heterocycles: Cytotoxicity, DNA binding and DNA cleavage properties***, Journal of Inorganic Biochemistry, 147, 134–146, (2015).

[84] W. A. Zordok and S. A. Sadeek, ***Synthesis, thermal analyses, characterization and biological evaluation of new enrofloxacin vanadium(V) solvates(L) (L =An, DMF, Py, Et3N and o-Tol),*** Journal of Molecular Structure, 1120, 50-61, (2016).

[85] K-İ. Yamashita, S. Tazawa and K-İ. Sugiura, ***Oxo(porphyrinato)vanadium(IV) as a standard for geoporphyrins***, Inorganica Chimica Acta, 439, 173–177, (2016).

[86] J. C. Pessoa, I. Cavaco, I. Correia, D. Costa, R. T. Henriques and R. D. Gillard ***Preparation and characterisation of new oxovanadium(IV) Schiff base complexes derived from salicylaldehyde and simple dipeptides***, Inorganica Chimica Acta, 305, 7–13, (2000).

[87] P. Adao, J. C. Pessoa, R. T. Henriques, M. L. Kuznetsov, F. Avecilla, M. R. Maurya, U. Kumar and I. Correia, ***Synthesis, Characterization, and Application of Vanadium-Salan Complexes in Oxygen Transfer Reactions***, Inorganic Chemistry, Vol. 48, No. 8, (2009).

[88] J. R. Zamian and E. R. Dockal, ***Tetradentate Schiff base oxovanadium (IV) complexes***, Transition Met.Chem., 21, 370-376 (1996).

[89] M. F. S. Teixeira, L. H. Marcolino-Júnior, O. Fatibello-Filho, E. R. Dockal and E. T. G. Cavalheiro, ***Voltammetric Determination of Dipyrone Using a N,N'-ethylenebis (salicylideneaminato) oxovanadium(IV) Modified Carbon-Paste Electrode,*** J. Braz. Chem. Soc., Vol. 15, No. 6, 803-808, (2004).

[90] A. Yaul, G. Pethe, R. Deshmukh and A. Aswar, ***Vanadium complexes with quadridentate Schiff bases Synthesis, characterization, thermal and catalytic studie,*** J Therm Anal Calorim, 113, 745–752, (2013).

[91] M. Turkyilmaz, G. Uluçam, S. Aktas and S. E. Okan, ***Synthesis and characterization of new N-heterocyclic carbene ligands: 1,3-Bis(acetamide)imidazol-3 ium bromide and 3-(acetamide)-1-(3- aminopropyl)-1H-imidazol-3-ium bromide***, Journal of Molecular Structure, 1136, 263-270, (2017).

[92] G. Uluçam, ***3-(2-hidroksietil)-1-(3-aminopropil)-1h-imidazol-3-ium bromid sentezi, karakterizasyonu ve biyolojik aktiviteleri,*** Trakya University Journal of Natural Sciences, 18(1), 49-50, (2017).

[93] E. Erdik, ***Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler***, Gazi kitabevi, 4.baskı, Ankara.

[94] K. B. Gudasi, R. S. Vadavi, R. V. Shenoy and S. A. Patil, ***Crystal structure of 2-thiophene-2-yl-3(thiophene-2-carboxylideneamino)-1, 2-dihydroquinazolin-4(3H)-one and the synthesis, spectral and thermal studies of its transition metal(II) complexe,*** Transition Metal Chemistry, 31, 374–381, (2006).

[95] G. G. Mohamed, E. M. Zayed, A. A. M. M. Hindy, ***Coordination behavior of new bis Schiff base ligand derived from 2-furan carboxaldehyde and propane-1,3 diamine. Spectroscopic, thermal, anticancer and antibacterial activity studies,*** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy., 145, 76-84, (2015).

[96] A. Fodor, L. Ghizdavu, A. Şuteu and A. Caraban, ***Synthesis and TG/DTA study on two new metallo(VI)-Arsenato(V) heteropolyacids containing vanadium(V)***, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 75, 153-158, (2004)

[97] M. Asadi, Z. Asadi, N. Savaripoor, M. Dusek, V. Eigner, M.R. Shorkaei and M. Sedaghat, ***Structural investigation of oxovanadium(IV) Schiff base complexes: X-ray crystallography, electrochemistry and kinetic of thermal decomposition***, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 136, 625-634, (2015).

ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Kırklareli'nde doğdu. İlk ve orta öğrenimlerini 2010 yılında tamamladı. 2010 yılında Bülent Ecevit Üniversitesi Kimya Bölümüne başladı ve 2012 yılında yatay geçiş programı ile Trakya Üniversitesi Kimya Bölümüne geçerek 2014 yılında mezun oldu.2014 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı ve halen devam etmektedir.