



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SALİSİLALDEHİTTEN TÜREYEN BAZI SCHİFF BAZI LİGANDLARI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ İNCELENMESİ

Aynur ERTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Eylül-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Aynur ERTÜRK

18.09.2015

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SALİSİLALDEHİTTEN TÜREYEN BAZI SCHİFF BAZI LİGANDLARI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ İNCELENMESİ

Aynur ERTÜRK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr.Ersin GÜLER

2015, 61 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Ersin GÜLER
Doç. Dr. Nuriye KOÇAK
Doç. Dr. Mustafa ŞAHİN

Bu çalışmada salisilaldehit ile 2-kloroetilaminhidroklorür ve 2-amino-3-hidroksipiridinin reaksiyonu sonucu 2 farklı ligand elde edilmiş ve bu ligandların farklı metal iyonları, kompleksleri hazırlanarak karakterize edilmiştir. Bu ligandlar (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol ve (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol olarak isimlendirilmiştir. Bu ligandların uygun şartlarda Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Pb^{2+} komplekleri elde edilmiş ve yapılarının aydınlatılması için ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR, TGA ve erime noktası gibi metotlar kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Metal Kompleksleri, Salisilaldehit, Schiff Bazı. 2-kloroetilaminhidroklorür, 2-amino-3-hidroksipiridin.

ABSTRACT

MS THESIS

THE SYNTHESIS OF SOME SCHIFF BASE LIGANDS DERIVED FROM SALICYLALDEHYDE AND THEIR METAL COMPLEXES AND THE INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURES

Aynur ERTÜRK

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY

Advisor: Assoc.Prof.Dr. Ersin GÜLER

2015, 61 Pages

Jury
Assoc. Prof.Dr. Ersin GÜLER
Assoc. Prof. Dr. Nuriye KOÇAK
Assoc. Prof. Dr. Mustafa ŞAHİN

In this study, two different ligands were obtained from the reaction of salicylaldehyde with 2-chloroethylaminehydrochloride and 2-amino-3-hydroxypyridine and their complexes with different metal ions were characterized. These ligands were named as (E)-2-[(2-chloroethylimino)methyl)phenol and (E) -2-(2-hydroxybenzylideneamino)pyridyne-3-ol. The complexes of these ligands were obtained wtih Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Pb^{2+} metals in appropriate conditions and some methods were used as ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR, TGA and melting point for the ilumination of the structures.

Keywords: Metal complexes, salicylaldehyde, Schiff base, 2-chloroethylaminehydrochloride and 2-amino-3-hydroxypyridine.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Ersin GÜLER danışmanlığında hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışmanın seçilmesinde ve yürütülmesinde yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen saygı değer hocam Sayın Doç. Dr. Ersin GÜLER' e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamda Schiff bazları ve komplekslerinin sentezinde yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Ahmed Nuri KURŞUNLU hocama teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Eğitimim boyunca benden sevgilerini ve desteklerini esirgemeyen, varlıklarını her zaman yanımda hissettiğim aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, tez çalışmalarım süresince manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olduklarını hissettiren arkadaşlarım Fadile YEŞİLTEPE ve Pınar YILTEKİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aynur ERTÜRK
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Schiff Bazları 1
1.1.1. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri 2
1.1.2. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri 3
1.1.3. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri 4
1.1.4. Schiff Bazlarının Sentezi 4
1.1.5. Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi 6
1.1.6. Sulu Ortamın Schiff Bazlarına Etkisi 7
1.1.7. Aromatik Yapıda Bulunan Grupların Schiff Bazları Oluşumuna Etkisi 7
1.1.8. pH'ın Schiff Bazlarına Etkisi 8
1.1.9. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri 9
1.1.10. Schiff Bazlarının Antibakteriyel Özellikleri 10
1.1.11. Schiff Bazlarında Keto – Amin Tautomerisi 11
1.1.12. Schiff Bazlarında İzomeri 12
1.1.13. Schiff Bazlarının Reaksiyonları 12

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI VE ÇALIŞMANIN AMACI **14**

2.1. Literatür Araştırması 14
2.1.1. Çalışmanın Amacı 19

3. MATERYAL VE YÖNTEM **20**

3.1. Kullanılan Kimyasallar 20
3.1.1. Schiff bazlarının ve komplekslerinin hazırlanması için gerekli kimyasal maddeler 20

4. DENEYSEL BÖLÜM **22**

4.1. Schiff Bazlarının Sentezi 22

4.1.1. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol Schiff bazının sentezi 22
4.1.2. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol Schiff bazının sentezi 23
4.2. Komplekslerin Sentezi 24
4.2.1.(E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol' ün Çinko(II) kompleksinin sentezi 24
4.2.2. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol' ün Kurşun(II) kompleksinin sentezi 25
4.2.3. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol' ün Krom(III) kompleksinin sentezi . 26

4.2.4. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol’ ün Demir(II) kompleksinin sentezi.. 27
4.2.5. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol’ ün Çinko(II) kompleksinin sentezi… 28
4.2.6. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol’ün Kurşun(II) kompleksinin sentezi… 29
4.2.7. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol’ün Krom(III) kompleksinin sentezi… 30
4.2.8. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol’ün Demir(II) kompleksinin sentezi… 31

5. **SONUÇLAR VE ÖNERİLER 32**

KAYNAKLAR 39

ÖZGEÇMİŞ 60

SİMGELER VE KISALTMALAR

^{1}H-NMR : Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
^{13}C-NMR : Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
FT-IR : Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
TGA : Termal Gravimetrik Analiz
mmol : Milimol
ml : Mililitre
g : Gram
°C : Santigrad Derece
E.N. : Erime Noktası

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Schiff bazlarının sentezi

Şekil 1.2. Schiff bazlarının isimlendirilmesi

Şekil 1.6. Aromatikliğin Schiff Bazlarına etkisi

Şekil 1.7. Kondenzasyon reaksiyonlarının pH' a bağlılığını gösteren mekanizma

Şekil 1.8. Schiff Bazı bakır kompleksinin bi nükleer hali

Şekil.1.9. Antibakteriyel Schiff Bazlarının sentezi

Şekil 1.10. Schiff Bazlarında keto-enol dengesi

Şekil 1.10.2. Naftalin türevi Schiff Bazlarında tautomeri dengeleri.

Şekil 2.1. Bis-Salisilaldehit-3,4-diimin benzen sülfonik asitin (RH asidi) potasyum tuzu metal kompleksleri

Şekil 2.2. Tautomeri gösteren Schiff Bazları

Şekil 2.3. Antifungal özelliğe sahip Schiff Bazları

Şekil 2.4. Etilendiamin (m:2) ve propilendiamin (m:3) ile sentezlenen dört dişli Ligand

Şekil 2.5. Antifungal özelliği olan Schiff Bazları

Şekil 2.6. l,3-bis(salisildeamino)-2-propanol

Şekil 2.7. Enantiyoselektif Schiff Bazı

Şekil 2.8. Di veya triaminler ile 5-fenilazo salisilaldehitin kondenzasyonu ile elde edilen Schiff Bazları ve Cu(II) kompleksleri

Şekil 2.9. 4-aminobenzilamin ile 5-Cl-salisilaldehit reaksiyona sokularak tek taraflı Schiff Bazı

Şekil 5.1. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol' ün Demir(II) kompleksinin TGA diyagramı

Şekil 5.2. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol'ün Demir(II) kompleksinin TGA diyagramı

Şekil 5.3. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol' ün Çinko(II) kompleksinin TGA diyagramı

Şekil 5.4. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol'ün Çinko(II) kompleksinin TGA diyagramı

1. GİRİŞ

1.1. Schiff Bazları

İlk kez 1864'te Alman kimyacı H.J. Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondensasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren bileşiklere "Schiff Bazları" denir (Tüzün, 1996). Bu bileşikler ilk defa 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmışlardır (Ölmez ve Yılmaz, 1998). Bu koordinasyon bileşikleri açısından önemli bir olaydır. Çünkü o güne kadar bilim adamları $–NH_2$, H_2N-NH_2, $C_2O_4^{-2}$ ve CN^- gibi küçük moleküllü ligandları kullanmak zorundaydılar.

Bu bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir. Schiff Bazları aminotiyoller, o-aminofenoller, a - amino asitler ve aminoalkollere, asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından türetilebilir (Şener, 1999).

Schiff Bazları iyi bir azot donör ligandı (>C=N-) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff Bazlarının oldukça kararlı 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970). Schiff bazları RCH=NR' genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R^1 alkil veya aril sübstitüentleridirler.

Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-sübstitüe iminler kararsızdır. Ancak azometin veya Schiff Bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-sübstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdırlar. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdırlar (Oskay, 1990).

Schiff Bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım sahası oldukça geniştir. Schiff Bazları, bazı ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayisinde, kozmetik, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda kullanılmasından dolayı gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Schiff Bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerinde çok çalışılan bileşiklerdir. (Birbiçer, 1998).

Ayrıca salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-R ve N-Ar salisilidenaminler çok komplike bir sistem olan pridoksal ve B1vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı bir modeldir (Murty ve Reddy, 1981).

Kemoterapik özelliği nedeniyle ilaç sanayinde ve endüstride kullanma alanının olduğu bilinmektedir. Özellikleri arasında en önemli olan biyolojik sistemlerdeki aktivitelerdir. Bu aktiviteleri de eser elementlerle yaptıkları şelatlardan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak; çok geniş farmokolojik aktiviteye sahiptirler.

Schiff Bazları genelde katıdır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde de oldukça fazla kullanılabilmektedir. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla öneme sahip maddelerdir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, antitümör etkisi gibi özeliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır (Burger, 1973; Erduran ve ark, 1997).

Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, polimer oluşumunu hızlandırıcı olarak da kullanılabilmektedir. Schiff Bazları kesin erime noktasına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metalle kompleks verebilme özellikleri nedeniyle metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadır. Ayrıca Schiff Bazları böcek öldürücü ilaçların bileşiminde bulunabilmektedir.(Yazıcı ve Karabağ,1988).

1.1.1. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

Karbon-azot çift bağı etrafındaki dönmenin karbon-karbon çift bağındakine göre kolay olması stereoizomerlerin birbirine dönüşebilmesini sağlar. Bunun nedeni ise; daha elektronegatif olan azotun azometin bağında polarizasyona neden olmasıdır. Fakat schiff bazlarının stereoizomerlerinin aralarında çok az enerji farkı olması nedeniyle birkaç istisna dışında izole edebilmek mümkün değildir. Eğer azometin grubundaki azot atomunda elektronegatif bir grup var ise (oksimler ve hidrazonlardaki gibi) elektronegatif grubun azot atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesi, polarizasyonun azalmasına, dolayısıyla kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Azot atomunda elektronegatif bir grubun bulunması durumunda azometin bağı etrafındaki dönme kolaylığını azaltır ve böyle stereoizomerler izole edilebilirler.

Schiff bazları azot atomunda hidrojen içermedikleri için kararlıdır. Salisilaldimin bileşiğinin o-pozisyonundaki hidroksil grubunun protonunun ayrılması sonucu hidrojen üzerindeki yük anyonik bir uç meydana getirir. Bu fenolik oksijen, bağlı bulunduğu benzen halkasıyla kısmi bir çift bağ özelliği göstererek rezonansa girer ve halkayı elektronca zenginleştirir. Bu durum, aromatik halka üzerinde elektron veren veya çeken sübstitüentleri de rezonans nedeniyle etkiler. Bu nedenle bir elektron çifti bulunan azot üzerinde de negatif yük birikimi oluşur.

1.1.2. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Azot atomunda elektronegatif bir substitüent bulunduğu takdirde azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Örnek olarak; azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimler ile -NH grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil yada aril sübstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize çok daha dayanıklıdırlar. Schiff bazları mutlak olarak alkalilere karşı kararlı oldukları halde özellikle düşük pH aralıklarında hidrolize olurlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine ayrılırlar. Bu reaksiyon iki yönlüdür. Eğer azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminler kullanılırsa reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz gerçekleşmeyeceği için yüksek verimle izole edilebilirler.

Ayrıca azometin grubunun reaktivitesine etki eden faktörlerden biri de indüktif etkidir. Orto ve para sübstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdırlar. Bunun nedeni fenol-imin, keto-imin tautomerizmidir.

Keto-amin halindeki *o- ve p-* sübstitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Orto ve para metoksi sübstitüentli diaril ketiminlerde oldukça yavaş hidrolizlenirler. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi mümkün değildir. Rezonans yapabildikleri için hidrolize karşı dayanıklıdırlar.

Alifatik *β*-diketonların monoazometinle türevleri, keto-imin, keto-enamin ve enol-imin olmak üzere üç tautomer formülüne sahiptirler.

Azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkilerin de rolü vardır. Orto pozisyonundaki bir substitüent *m- ve p-* pozisyonlarında bulunduğu konumlara göre yapıyı hidrolize karşı dayanıklı kılmaktadır.

Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça immobil bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşmede bir karbondaki

proton diğer karbona aktarılır. Bu şekilde tautomerizm, pridoksal ve α-aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik bir öneme sahiptir.

1.1.3. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri

Schiff bazlarının spektroskopik özelliklerinin ilgi çekmesi onların biyokimya ve aynı zamanda analitik uygulamalardaki öneminden dolayıdır.

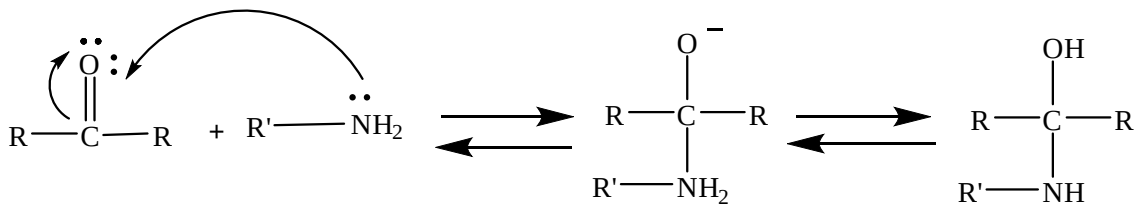
Aromatik azometinlerin NMR çalışmaları, azot ve hidroksi grubu arasındaki hidrojen bağı nedeniyledir. Ancak Hammet, σp sabiti ile azometin protonunun kimyasal kaymasına substituent etkilerini ilişkilendirmiştir ve aldehit halkasındaki para substituentlerle bir ilişkisinin varlığı gösterilmiştir. Azometinlerin NMR spektrumları, aromatik aldehit halkasında para substitusyonunun, substituentlerin konjugatif etkisi ile aynı doğrultuda azometin protonunun kimyasal kaymasında değişiklik oluşturduğunu göstermektedir. Jeong ve arkadaşları sentezledikleri 1,2- bis(naftalidinimino)etan isimli Schiff bazına ait ^{1}H-^{13}C-NMR spektrumlarında azometin protonunu 9,16 ppm, karbonunu ise 177,6 ppm de tespit etmişlerdir .

Hidroksil grubu içeren Schiff bazlarının IR spektrumları, karakteristik υ(C=N) ve υ(OH) frekanslarının gözlemlenmesi amacıyla alınır. Ayrıca, orto-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki muhtemel hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanan υ(OH) frekansındaki kaymalar incelenir. Azometin azotu ile yapılan H bağından dolayı oluşan konjuge-kelat halkaya ait band yaklaşık 2700-2800 cm^{-1} aralığında gözlenir ve 3500 cm^{-1} in üzerinde π bağında ki OH grubuna ait geniş bir band gözlenir. Kompleks oluşumu ile OH bandı kaybolur. Schiff bazlarının yapısındaki –N=C- grubunun düzlem içi titreşimlerinden ileri gelen absorpsiyonlar çevresindeki elektronik değişikliklere karşı çok duyarlı olup iminlerde yaklaşık 1640-1630 cm^{-1} de gözlenmektedir.

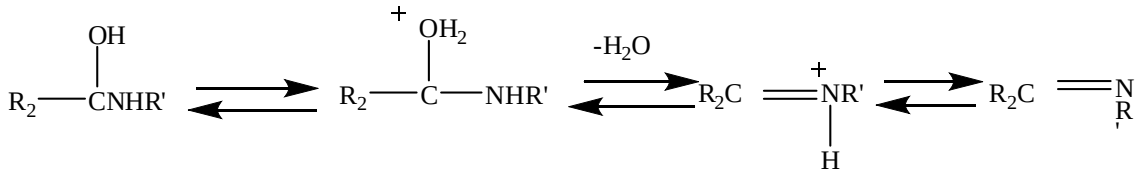
1.1.4. Schiff Bazlarının Sentezi

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin tepkimesinden elde edilen Schiff bazlarının sentezi iki ana basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği, ikinci basamakta ise ara bileşiğin dehidratasyonundan Schiff bazı oluşur.

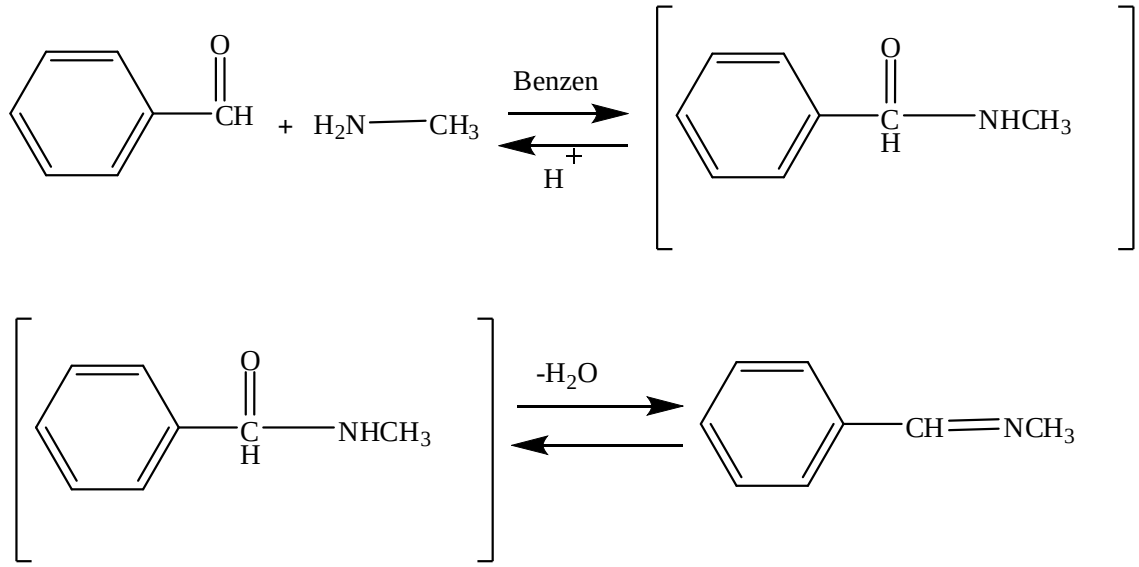
1.Basamak : Katılma

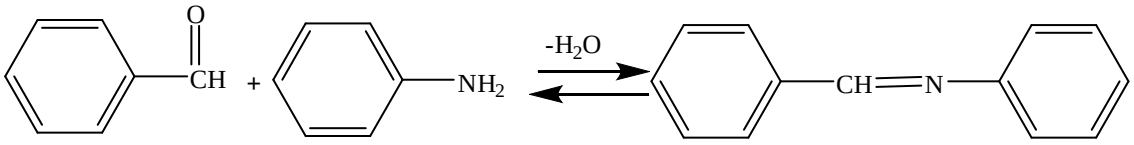


2.Basamak :Ayrılma



Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Bunun yerine birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir. İmin oluşumu pH'ya bağlıdır.





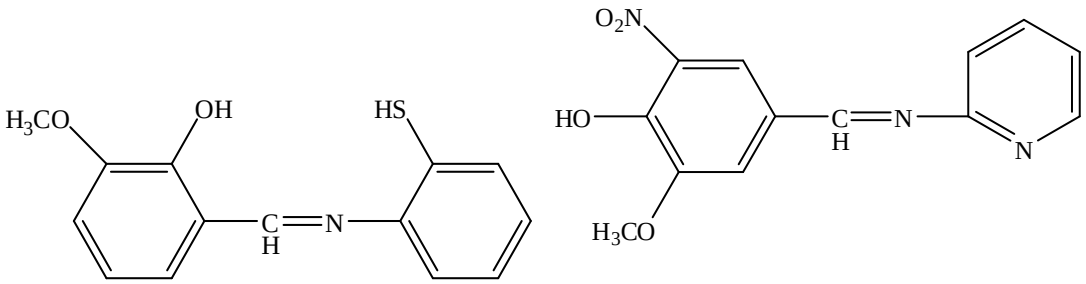
Şekil 1.1. Schiff bazlarının sentezi

Çok asidik çözeltilerde amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Aromatik aminler, azot üzerindeki elektron çiftinin aromatik halkaya doğru yönlenmesinden dolayı alifatik aminlere göre daha zayıf bazlardır.

Alifatik amin bileşiklerinin azot atomlarının kuvvetli bazik karakteri nedeniyle alifatik aminlerden sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamlarda hidrolitik bozunmaya uğrarlar. Bununla birlikte orto ve meta fenilen diaminlerden türetilen Schiff bazlarının pH 2.5 civarında bile bozunmadıkları tespit edilmiştir. En uygun pH 3-4 civarı olmalıdır.

1.1.5. Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi

Literatürde, Schiff bazlarının farklı isimlendirilme yöntemleri kullanılmıştır. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilaldiimin, benzilialdiimin, imino veya salisiliden anilin şekillerinde isimlendirilmiştir.



(a) 3-metoksisalisiliden-2-aminotiyofenol

(b) N-(pridinil)-3-metoksi
-4-hidroksi-5-nitrobenzaldimin

Şekil 1.2. Schiff bazlarının isimlendirilmesi

1.1.6. Sulu Ortamın Schiff Bazlarına Etkisi

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil ve aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff Bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde ters yöne kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözeltilerde yapılır.

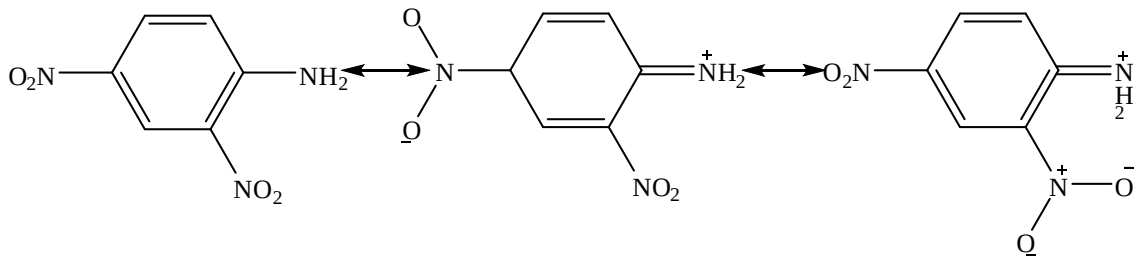
α- pozisyonunda bir sübstitüent taşımayan aldehitler (formaldehit gibi) çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçta teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminler ve alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

α-pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondenze olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilirler.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek raksiyon sıcaklığına ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff Bazları elde edilebilir. Ketonlardaki sterik engel sistemi bu yapıyı oldukça inaktif kılar (Greenwod ve Earnshaw 1970).

1.1.7. Aromatik Yapıda Bulunan Grupların Schiff Bazları Oluşumuna Etkisi

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici sübstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür (NO_2 gibi gruplar). Çünkü azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılır.



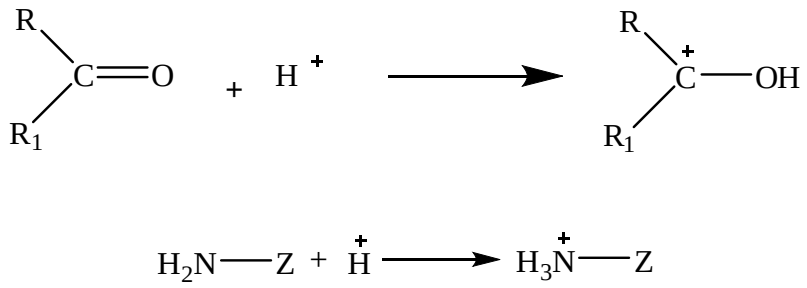
Şekil 1.3. Aromatikliğin Schiff Bazlarına etkisi

Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler (Greenwod ve Earnshaw 1970).

Aromatik aminlerde halkaya elektron veren gruplar olduğunda (-OH gibi) reaksiyon hızı yükselir.

1.1.8. pH'ın Schiff Bazlarına Etkisi

Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi oranı pH'ı ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH'a bağlılığını gösteren mekanizmayı aşağıdaki gibi gösterebiliriz.



Şekil 1.4. Kondenzasyon reaksiyonlarının pH' a bağlılığını gösteren mekanizma

Görülüyor ki reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır; ancak aşırısından kaçınmak gerekir. Çünkü nükleofile proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşur. Böyle olursa azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder ve ortaklanmamış elektron çifti olmadığı için azot karbonil karbonuna bağlanamaz ve grup nükleofilik özellik gösteremez.

İyi sonuç alabilmek için zayıf asidik ortam gereklidir. Çünkü zayıf asitlerle reaksiyonda karbokatyon oluşur ve oluşan karbonil grubunun elektrofil gücü artar, bu nedenle pH=3-4'de çalışılmalıdır

.

1.1.9. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

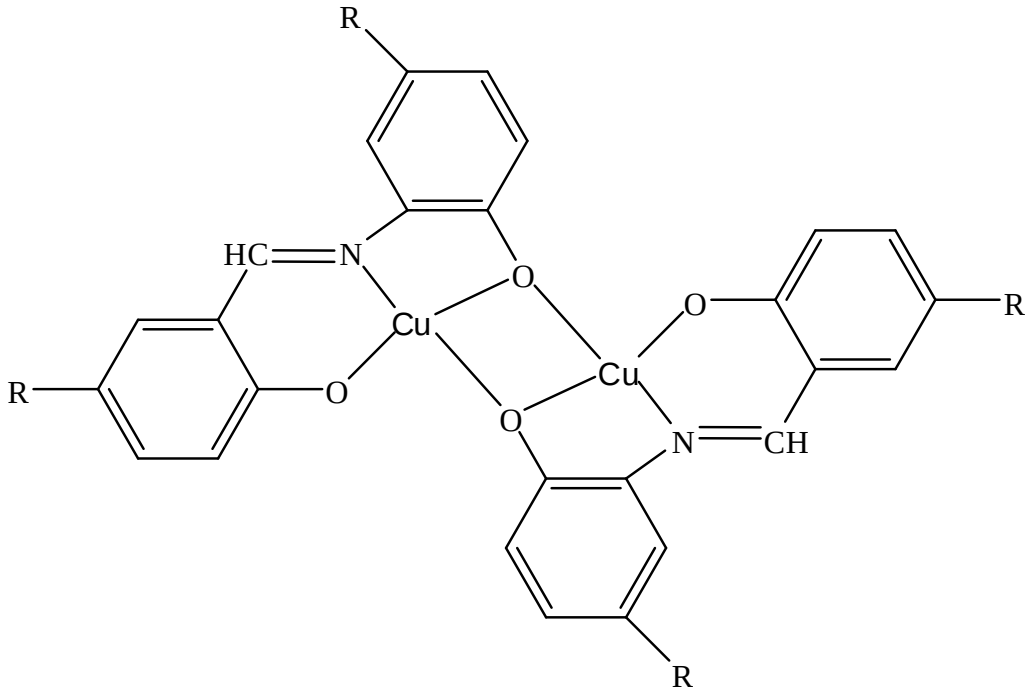
Schiff Bazlarının diğer adıyla iminlerin en karakteristik özelliklerinden birisi mevcut C=N grubunun metal iyonlarıyla kompleks oluşturmasıdır. C=N grupları zayıf bazik karakterli olduklarından metallerle kararlı kompleksler oluşturamazlar. Bu nedenle Schiff bazlarının daha kararlı bir kompleks oluşturabilmesi için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir grubun bulunması gerekmektedir. Bu grup da tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır.

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff Bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill ve ark., 1982; West ve ark.,1989; Zhu, 2004).

Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler (Bush, 1967). Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir (Wasiak, 1997).

Kompleks bileşiklerin teşekkülü esnasında kullanılan Schiff Bazı ligandlarında eğer iki veya daha fazla koordinasyona giren grup var ise, "şelat" denilen halkalı kompleks bileşikler meydana gelmektedir. Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır.

Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Tarafder ve Miah, 1986; Grama, 2002). Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde, polimerler için anti-statik madde olarak (Allan, McClay, 1992; Wei ve ark., 2004) ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Jack- Bean'in yaptığı çalışmada üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff Bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (Costmanga ve ark., 1992 ; El-Sonbati, 2002).

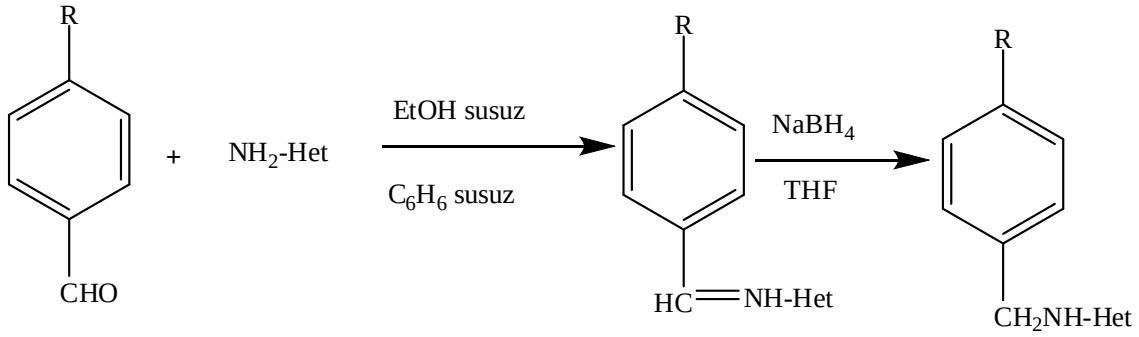


Şekil 1.5. Schiff Bazı bakır kompleksinin bi nükleer hali

Geçiş metal iyonları ile sübstitüe ve ansübstitüe o-aminofenol ve 5-sübstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff Bazları incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülür.

1.1.10. Schiff Bazlarının Antibakteriyel Özellikleri

Heteroaril benzilaminler ve bu bileşiklerin Schiff Bazları antimikrobiyal özelliklere sahiptir. Değişik azoller (imidazol, ve 1,2,4-triazol) ve heteroaril türevi bileşikler patojen bakterilere karşı kullanılmaktadır. Azol bileşikleri, Schiff Bazlarının tetrahidrofuran içerisinde $NaBH_4$ ile indirgenmesi ile elde edilir.



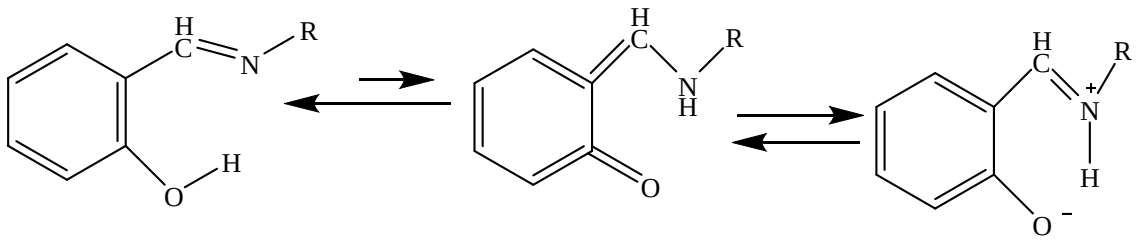
(R=H;CH_3;F;C_6H_6. Het=Piridin-2-il,Primidin-2-il)

Şekil 1.6. Antibakteriyel Schiff Bazlarının sentezi

N,N'-bis(2-piridil-metilen)-l,4-butadienamin ve bu bileşiğin bakır komplekslerinin anti-inflamator ve hepatoprotektif etkisi bulunmaktadır (Miessler ve ark., 1994).

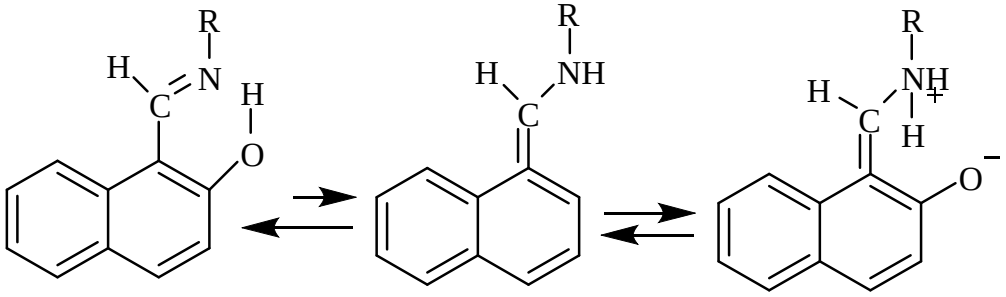
1.1.11. Schiff Bazlarında Keto – Amin Tautomerisi

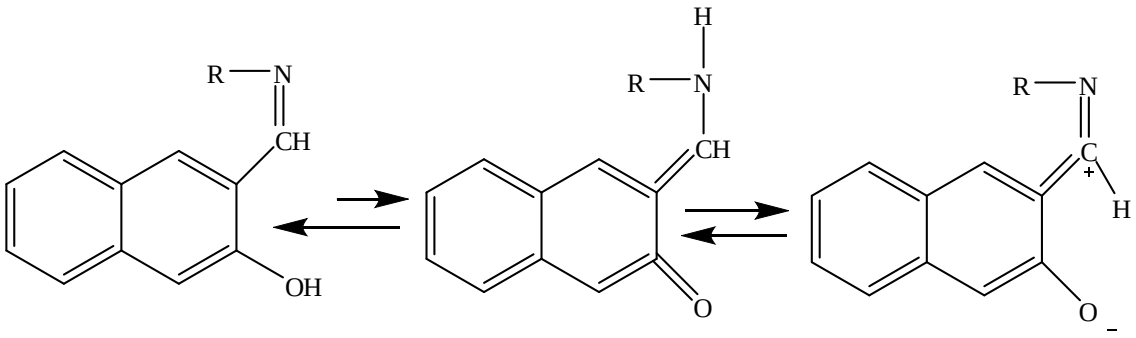
Schiff Bazları genellikle çözelti içerisinde enol-imin tautomerisi yaparlar ve bu moleküller, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yaparak tautomeri dengeleri gösterirler. Schiff Bazı komplekslerinin ^{1}H-NMR spektrumları incelendiğinde enol-imin ve keto-enol dengelerinin olduğu doğrulanmıştır.



Şekil 1.7. Schiff Bazlarında keto-enol dengesi

3-Hidroksi-2-naftadiiminler enol-imin formunda tautomeri gösterirken, 2-hidroksi-1-naftaldiiminleri keto-amin tautomerisini baskın bir şekilde gösterirler (Costmanga, 1992).





Şekil 1.8. Naftalin türevi Schiff Bazlarında tautomeri dengeleri.

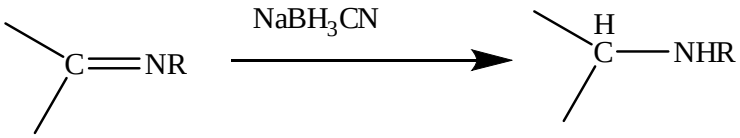
1.1.12. Schiff Bazlarında İzomeri

Azometinler syn ve anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Alkenlerdeki cis-izomerlerine karşın olan izomere syn- ve trans- izomerine karşı olan izomere antiizomeri denir. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması nedeniyle bunların izolasyonu hemen hemen imkansızdır.

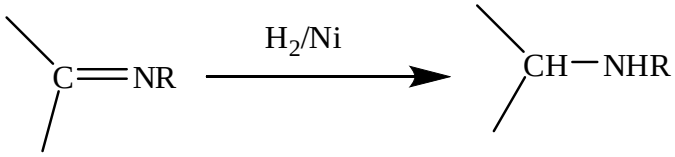
Azometinlerin analizinde başka kimyasal metodlar olarak, IR, UV-VIS, kütle, NMR ve fotokimyasal metodlar kullanılır.

1.1.13. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

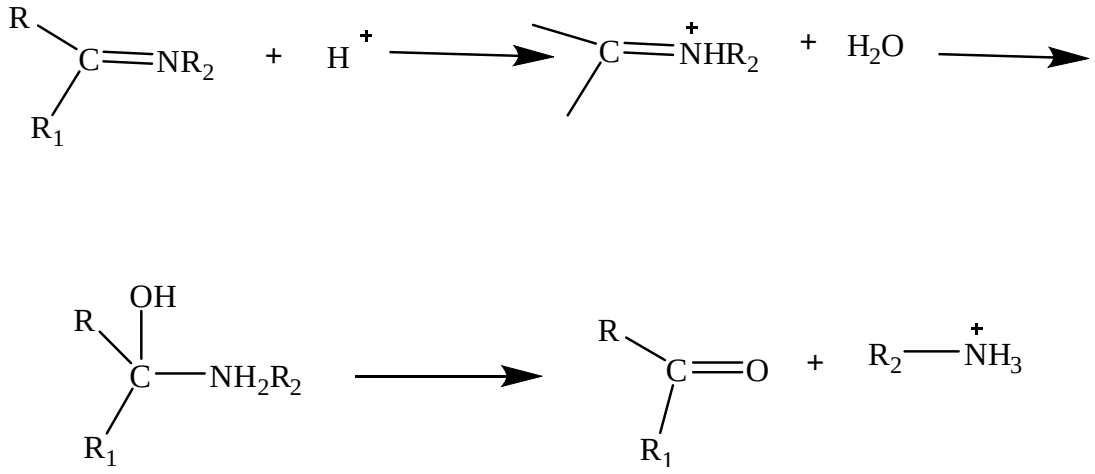
1. İmin bileşiklerine metal hidrür olan sodyum siyanoborhidrür ($NaBH_3CN$)kullanınca imin indirgenir ve ikincil amin oluşur.



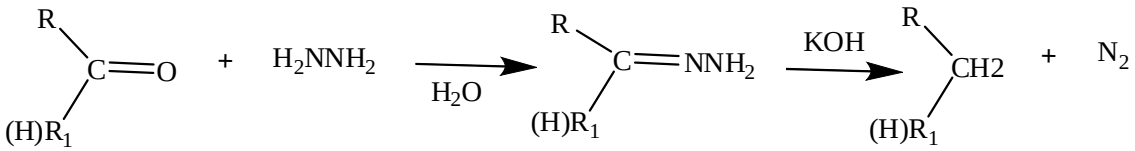
2. İmin bileşiklerine nikel katalizörlüğünde hidrojen eklenmesi sonucu sekonder aminler oluşur.



3. Schiff Bazları asidik ortamda hidroliz edildiklerinde karbonil grubu ve amonyum iyonu oluşur.



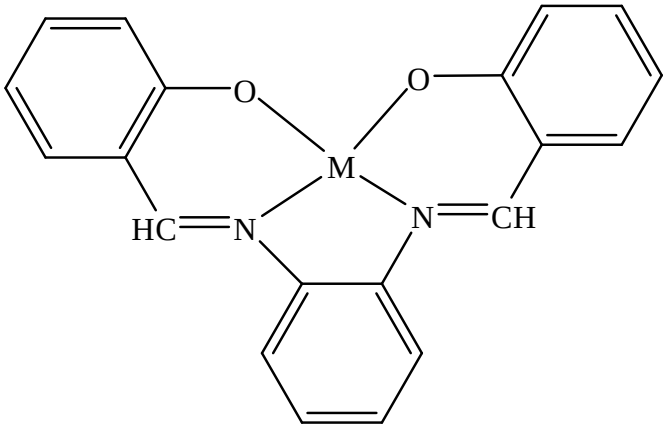
4. Kishner indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve bir baz ile muamele edilerek yaklaşık 200^{o}C' ye ısıtılır ise reaksiyon sonucunda bir alkan ve azot gazı oluşur (Miessler ve Terr, 2002).



2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI VE ÇALIŞMANIN AMACI

2.1.Literatür Araştırması

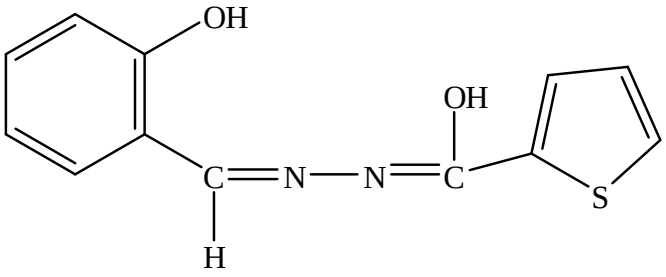
Serin ve Gök (1988), RH asidinin salisilaldehit ile reaksiyonu sonucu bissalisilaldehit-3,4-diimin benzen sülfonik asitin potasyum tuzu ve bu bileşiğinde Fe^{+3}, Cu^{+2}, Ni^{+2} metalleri ile komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.1). Kullanılan metale göre farklı renklerde oluşan şelat bileşiklerinin tekstil boyamacılığında kullanılabilirliğini incelemişlerdir.



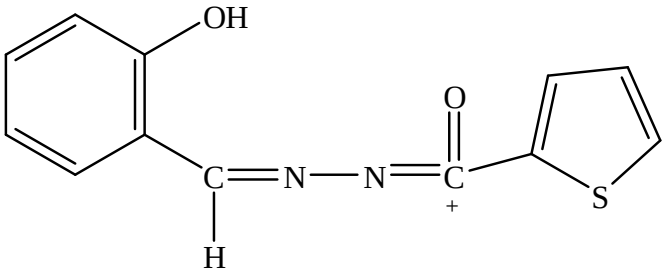
Şekil 2.1. Bis-Salisilaldehit-3,4-diimin benzen sülfonik asitin (RH asidi) potasyum tuzu metal kompleksleri

Calvin ve Martella (1958), 5-Sübstitüe salisilaldehit, sübstitüe ve ansübstitüe o-amino fenolden elde edilen Schiff Bazlarının geçiş metal iyonları ile reaksiyonundan elde edilen komplekslerin yapılarını ve manyetik özeliklerini incelemişlerdir.

Syamal ve Mauraya (1986), Schiff Bazlarının biyolojik aktiviteleri ve analitik kimyada metal ayıracı olarak kullanılmaları, koordinasyon kapasiteleri sebebiyle kimyasal özellikleri hakkında çalışmalar yapmışlardır. Sentezlenen Schiff Bazları aşağıda (Şekil 2.2) görüldüğü gibi keto-enol tautomerisi gösterirler.



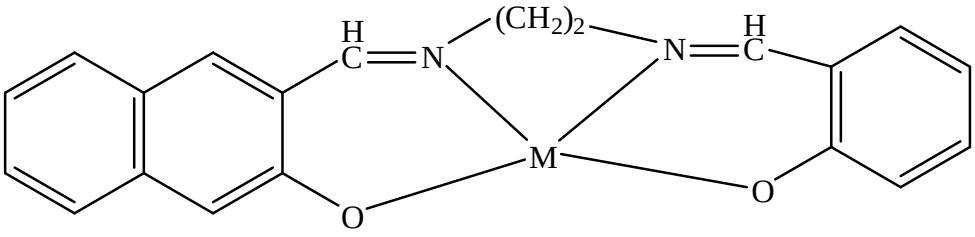
Enol Formu



Keto Formu

Şekil 2.2. Tautomeri gösteren Schiff Bazları

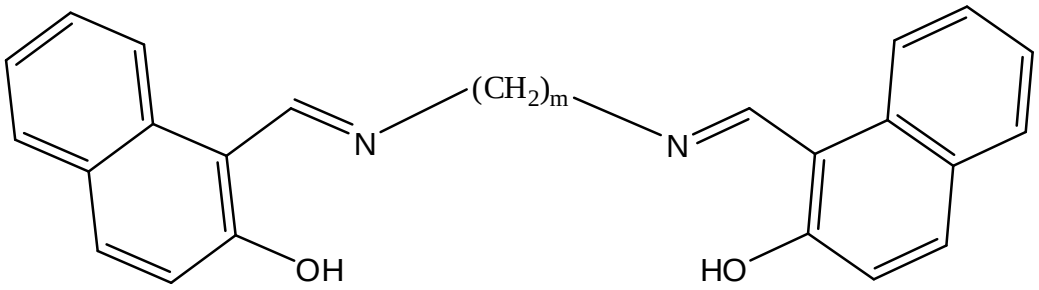
Patel ve ark. (1989), Karışık Schiff Bazı ligandları ve bunların Cu(II), Ni(II), komplekslerini (Şekil 2.3) sentezleyerek spektral, manyetik ve antifungal aktivitelerini incelemişlerdir.



Şekil 2.3. Antifungal özelliğe sahip Schiff Bazları

Gruber ve ark. (1968), O-hidroksi asetofenon veya salisilaldehit'ten türetilen dört dişli Schiff Bazlarının metal kompleksleri içinde iki tane cis-oksijenin donör özelliklerini kullanarak iki ve üç çekirdekli kompleksleri sentezleyerek manyetik süsseptibilite ve UV-vis yardımıyla yapısını aydınlatmışlardır.

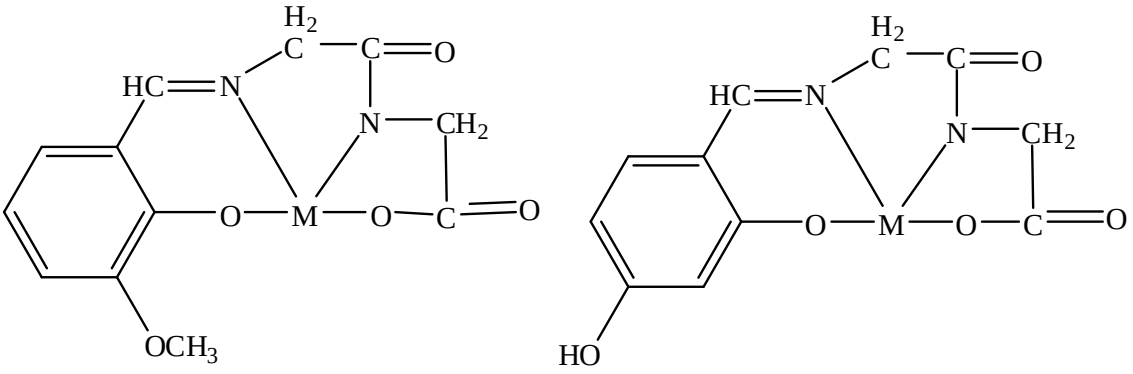
Thaker (1986), Schiff bazı komplekslerinin sentezini, template etkiden faydalanarak karışık ligand kompleksleri içinde etilen diamin veya propilendiamin'in koordinasyonu ile gerçekleştirmişlerdir. Pn veya En ile 2-hidroksi-l-naftaldehit'e katılması ile Schiff Bazı formunda (Şekil 2.4.) dört dişli ligand elde edilebilir. Sentezlenen bileşiklerin yapısı X-Ray, UV-vis, IR, elementel analiz ile tayin edilmiştir.



Şekil 2.4. Etilendiamin (m:2) ve propilendiamin (m:3) ile sentezlenen dört dişli Ligand

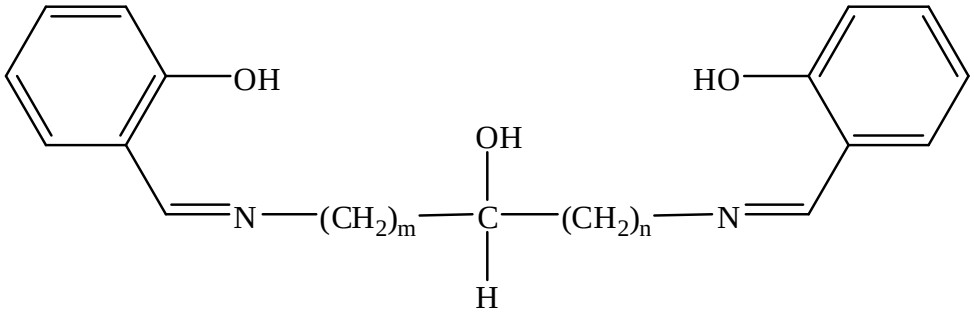
Gaber ve Issa (1989), Fe-SB şelatlarından oksijenin katodik indirgenmesinde katalizör olarak yararlanmışlardır. Yapılan araştırmada 2-hidroksi-l-naftaldehit ve bazı aromatik diaminlerden türetilen Schiff Bazları ile Ti(IV) ve Zr(IV) komplekslerini sentezleyerek karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin yapısı spektral ve analitik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Zihsen ve ark. (1993), Yeni Schiff Bazı komplekslerinin iki serisinin antifungal aktivite karakterizasyonlarını yapılmışlardır. Sonuçlar ligandın amid azo atomu üzerinden merkez metal atomu ile koordine olduğunu göstermiştir. İmino azot, fenolik oksijen ve karboksil oksijeni dört dişli kompleks (Şekil 2.5) oluşturmuştur. Komplekslerin bazılarının Cryptcoccus neoformans ve Candida albicanlara karşı kuvvetli inhibitör etki gösterdiğini bulmuşlardır.



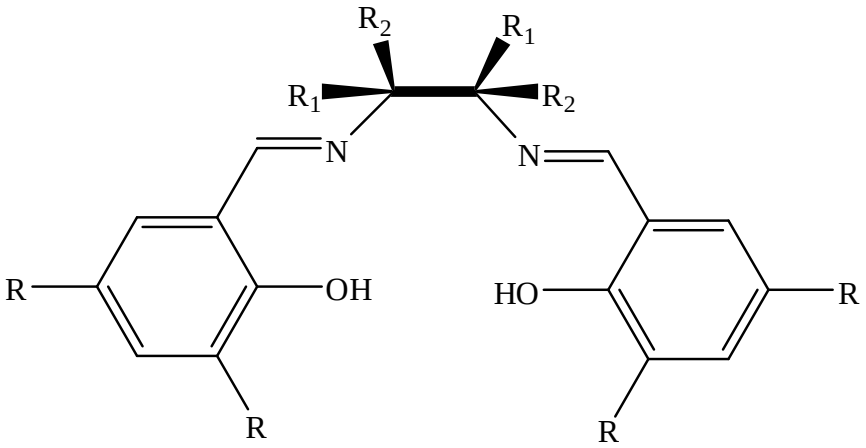
Şekil 2.5. Antifungal özelliği olan Schiff Bazları

Mikuraya ve ark. (1992), U-alkokso-U-pirazol köprülü 1,3- bissalisildeamino-2-propanol, 1,4- Bissalisildeamino ve 1,3- Bissalisildeamino-3- pentanal (Şekil 2.6) ile Ni(II) komplekslerini sentezlenip karakterizasyonu gerçekleştirilmişlerdir. Bu moleküllerin yapı analizi, zincir uzunlukları ve molekül düzlemleri arasındaki mesafe X-Ray metodu ile tayin edilmiştir.



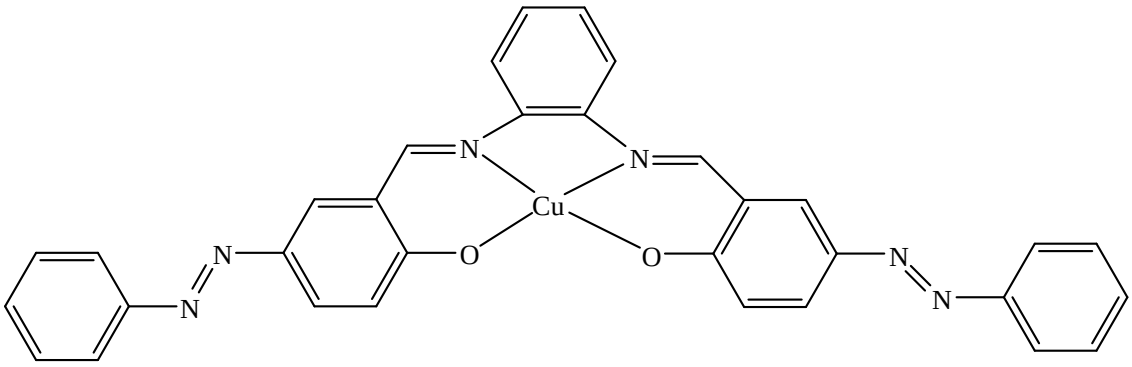
Şekil 2.6. l,3-bis(salisildeamino)-2-propanol

Cozzi ve ark. (1996), Dietilen aminin aldehitlere enantiyoselektif olarak katılmasında kullanılan ligand (Şekil 2.7.) ile optik aktifliği olan bileşikler sentezlemişlerdir. Bu çalışma metalosalen komplekslerinin yeni bir uygulamasıdır.



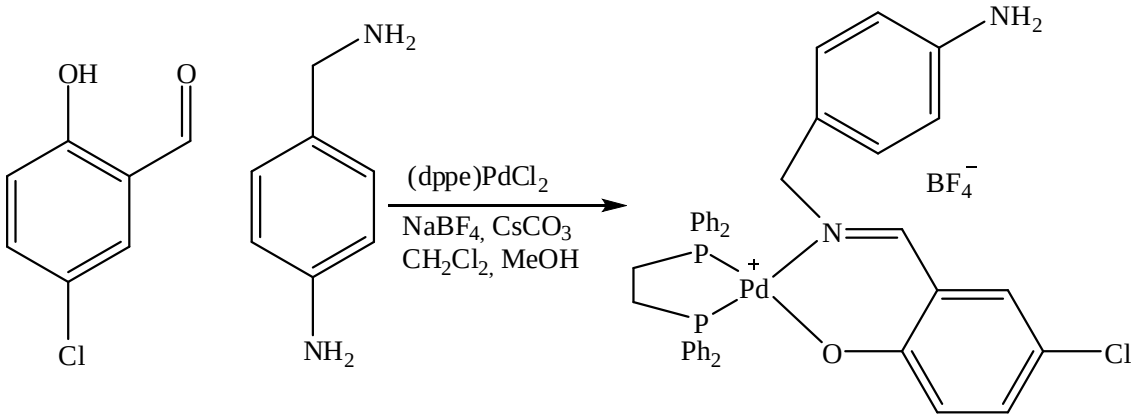
Şekil 2.7. Enantiyoselektif Schiff Bazı

Khandar ve Nejati (2000), Di veya triaminler ile 5-fenilazo salisilaldehitin kondenzasyonu ile Schiff bazlarını ve Cu(II) komplekslerini (Şekil 2.8) sentezlemişler ve IR, X-ray difraksiyon yöntemi ve elementel analiz ile karakterize etmişlerdir.



Şekil 2.8. Di veya triaminler ile 5-fenilazo salisilaldehitin kondenzasyonu ile elde edilen Schiff Bazları ve Cu(II) kompleksleri

Nelson ve ark. (2005), 4-aminobenzilamin ile 5-Cl-salisilaldehit reaksiyona sokularak tek taraflı Schiff Bazı elde edilmiştir. Ligandların ve komplekslerin yapısını X-Ray ile karakterize etmişlerdir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. 4-aminobenzilamin ile 5-Cl-salisilaldehit reaksiyona sokularak tek taraflı Schiff Bazı

Serin ve ark. (2003), 4-amino-5-naftalin-2,5-disülfonilik asit ile salisilaldehit ve o-vanilin ile Schiff Bazı ligandlarını ve bu ligandların metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin yapılarını enstrümental ve analitik yöntemler kullanarak aydınlatmışlardır.

Peker ve Serin (2004), p-aminoazobenzen ile salisilaldehit etkileştirilerek yeni tip Schiff Bazları ve bunların bazı geçiş metalleri ile komplekslerinin sentezlendiği ve çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edildiği bildirilmiştir.

Demetgül ve ark. (2009), 4-aminobenzilamin ile salisilaldehit türevlerinin kondenzasyondan elde ettikleri üç farklı Schiff Bazı ligandını analitik ve spektroskopik yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Sentezlenen ligandların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerini sentezledikleri ve AAS, FT-IR, UV-vis. Manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik yöntemi ile yapıları tayin edilen komplekslerin bazı mantar ve bakterilere karşı biyolojik etkinliklerinin de incelendiği belirtilmiştir

2.1.1. Çalışmanın Amacı

Çalışmanın birinci kısmında klor ihtiva eden ve kompleks yapma özelliği olan kloroetilamin hidroklorür ile (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol Schiff bazı ve 2-amino-3-hidroksi piridin ile (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol Schiff bazı sentezlemek.

Çalışmanın ikinci kısmında sentezlenen bu ligandların Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Pb^{2+} metalleriyle kompleksleri elde etmektir. Daha sonra elde ettiğimiz bu metal komplekslerin yapıları aydınlatılıp karakteristik özelliklerini saptamaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka firmasından temin edilmiş olup analitik saflıktadırlar. Çalışmalarımızda kullanılan kimyasal maddeler aşağıda kullanım yerlerine göre verilmiştir.

3.1. Kullanılan Kimyasallar

3.1.1. Schiff bazlarının ve komplekslerinin hazırlanması için gerekli kimyasal maddeler

- ✓ Salisilaldehit, Merck
- ✓ 2-Kloroetilamin hidroklorür, Sigma-Aldrich
- ✓ 2-amino-3-hdroksi piridin
- ✓ Trietilamnin, Fluka
- ✓ Çinko(II)klorür,($ZnCl_2$)
- ✓ Kurşun(II)klorür trihidrat ,($PbCl_2.3H_2O$)
- ✓ Krom(III)klorür nonahidrat, ($CrCl_3.9H_2O$)
- ✓ Demir(II)klorür ,($FeCl_2$)
- ✓ Çözücü; Etilasetat, metanol, etanol, Merck
- ✓ KOH çözeltisi
- ✓ Yıkama çözeltisi: Eter, Merck

3.1.1.1. Kullanılan Aletler

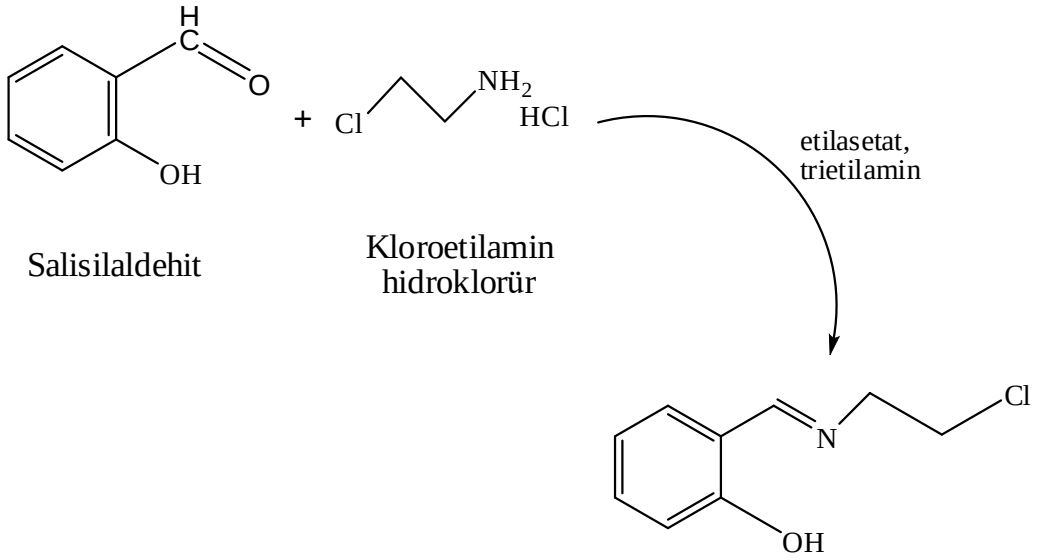
- ✓ Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı (Arex)
- ✓ Vakumlu Etüv (Nüve)
- ✓ Infrared Spektroskopisi (IR) (Perkin ELMER)
- ✓ Analitik Terazi (0,0000 Hassasiyette) (Precisa)
- ✓ Ultra Saf Su Cihazı (Millipore)
- ✓ ^{1}H-NMR (Varyan,400 MHz)
- ✓ ^{13}C-NMR (Varyan,400 MHz)

- ✓ pH- Metre (Orion iyonmetre)
- ✓ Erime Noktası Tayin Cihazı: Gallenkamp marka cihaz

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Schiff Bazlarının Sentezi

4.1.1. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol Schiff bazının sentezi



(E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol

3,32 g (0,02 mol) kloroetilamin hidroklorür tuzu 20 ml etilasetatta çözüldü. Üzerine 1,7 ml salisilaldehit (0,02 mol, d=1,166 g/ml) damla damla ilave edildi. Bu şekilde yarım saat kadar karıştırıldı. Daha sonra trietilamin 2,8 ml (0,02 mol, d= 0,728 g/ml) yavaş yavaş ilave edildi. 10-15 dk içerisinde trietilamin hidroklorür tuzu çöktü. Çökme tamamlandıktan sonra süzgeç kağıdı yardımıyla süzüldü. Alta geçen etil asetat fazının çözücüsü evaparatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen parlak sarı Schiff bazı kristalleri vakumlu etüvde kurutuldu. Oluşan bu kristaller sıcak etil alkolde çözüldü ve tekrar kristallendirildi(Koçyiğit, 2010).

Elde edilen bu (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol bileşiği sıcak etil alkolde, dimetilsülfoksit , kloroform, asetonda çözünebilmektedir(Kurşunlu, 2009).

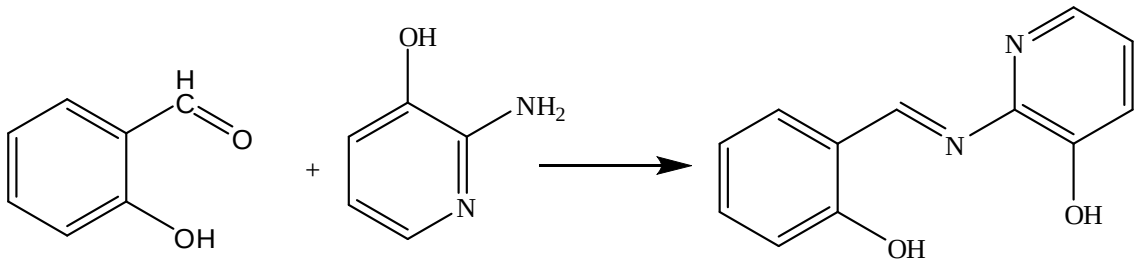
Verim: % 78,25 , **E.N.:** 246,1 ^{o}C ,

^{1}H-NMR : (OH) 12.9, (Ar-CH) 7.6-6.9, (CH) 8.4, (CH_2) 3.7-3.9.

^{13}C-NMR : (CH_2) 40-50, (Ar-C) 115-120-124-130, (CH) 160-170.

FT-IR(cm^{-1}): 1631 (C=N), 2968-2918, (CH_2) , 3019 (OH), 753 (Cl).

4.1.2. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol Schiff bazının sentezi



Salisilaldehit | 2-amino-3-hidroksi piridin | (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol

50 ml metanolde 2,2 g (0,01 mol) 2-amino-3-hidroksi piridin çözüldü. Üzerine 1,7 ml salisilaldehit (0,02 mol, d=1,166 g/ml) damla damla ilave edildi. Bu şekilde yarım saat kadar karıştırıldı. Çökme tamamlandıktan sonra süzgeç kağıdı yardımıyla süzülüp, kurutuldu.

Elde edilen kahverengi kristaller desikatörde saklandı.

Verim: % 83.28 , **E.N.:** 183,2 ^{o}C ,

^{1}H-NMR : (Ar-OH) 13.8 , (ArN-OH)10.2 (Ar-CH) 7.0-7.7 , (ArN-CH) 7.5-8.2, (CH)9.5 .

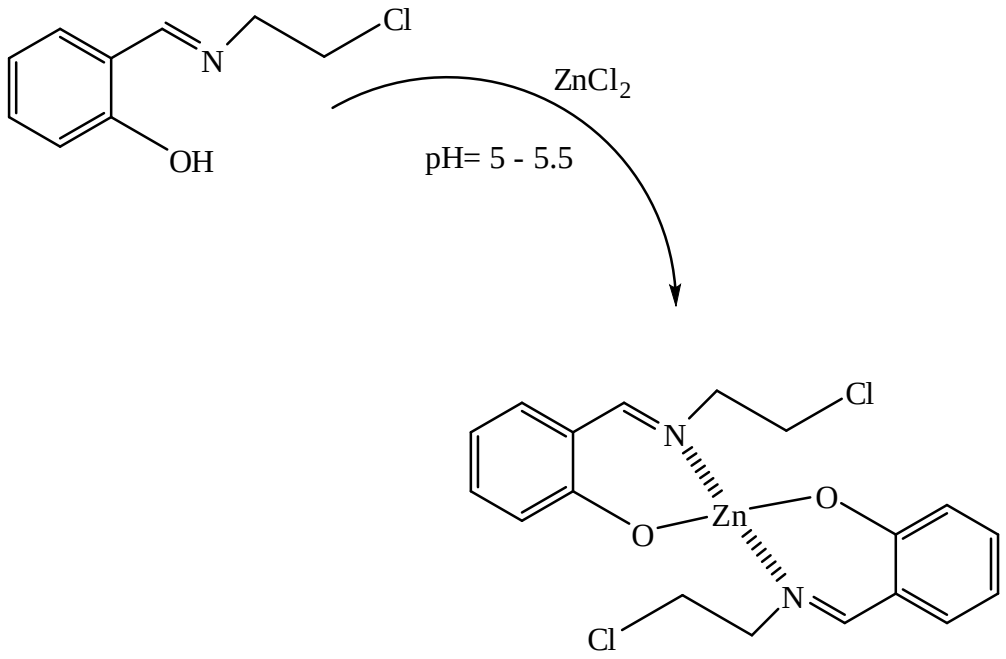
^{13}C-NMR : (Ar-C) 117-120-122-132-160-165, (ArN-C) 130-140-142-210.

FT-IR(cm^{-1}): 1607 (C=N), 2515 (OH), 1274-1112 (C-O), 1658 (ArN), 1580-1459 (C-C) .

4.2. Komplekslerin Sentezi

4.2.1.(E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol' ün Çinko(II) kompleksinin sentezi

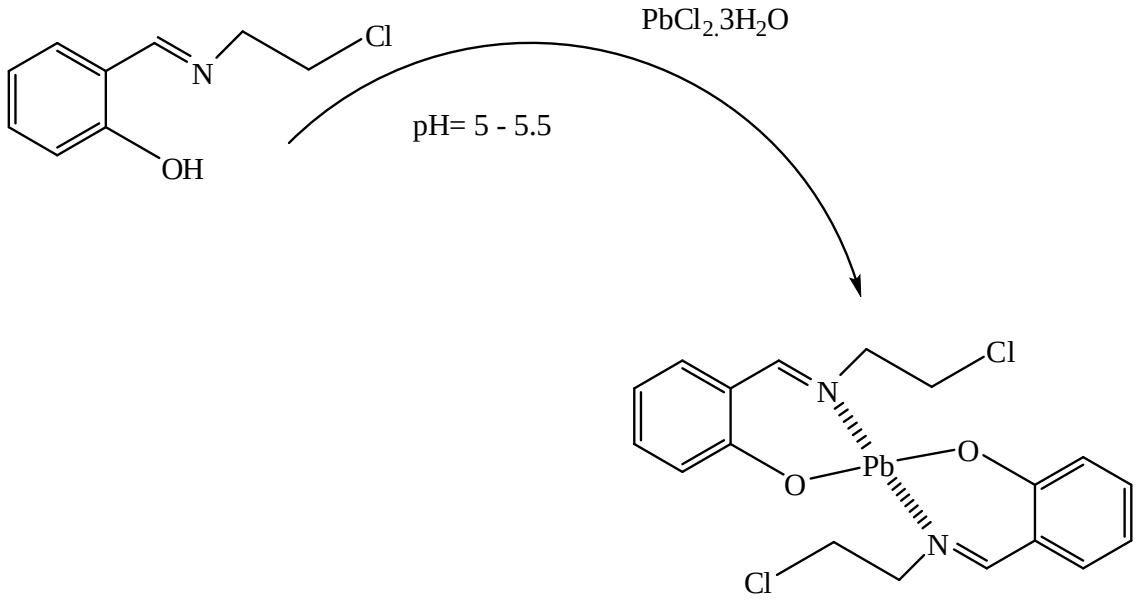
0,342 g (2 mmol) (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol 15 ml metanol ilave edilerek sıcaklık 45 ^{o}C' ye getirildi. Madde tamamen çözündükten sonra çözelti karışırken yavaş yavaş çinko(II)klorür tuzunun(0,3 g, 2mmol) 20 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Süt beyazı kompleksin oluştuğu gözlendi. pH'ı 4.0 e düşen çözeltinin pH'sı 5-5.5 a kadar 0.1 M'lık KOH çözeltisi ile yükseltildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat daha su banyosunda bekletildi. Çöken kompleks süzüldü, soğuk alkol ile yıkandı. Desikatörde saklandı(Pereira ve ark., 1999).



Verim: % 64,52, **E.N.** 290 ^{o}C,
FT-IR(cm^{-1}): 1616 (C=N), 1188 (C-O), 3001-2959 (CH_2), 1465-1127 (C=C), 755 (Cl).
B.M : Diamanyetik

4.2.2. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol' ün Kurşun(II) kompleksinin sentezi

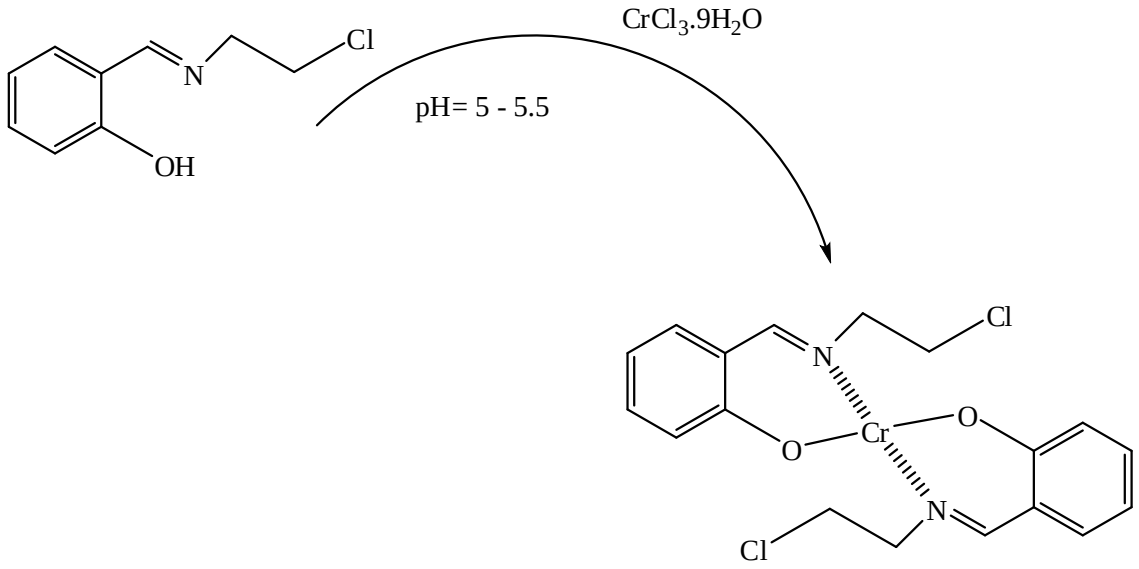
0,523 g (2 mmol) (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol 15 ml metanol ilave edilerek sıcaklık 45 ^{o}C' ye getirildi. Madde tamamen çözündükten sonra çözelti karışırken yavaş yavaş kurşun(II)klorür trihidrat (0,6 g, 2mmol) 20 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Sarı kompleksin oluştuğu gözlendi. pH'ı 4.0 e düşen çözeltinin pH'sı 5-5.5 a kadar 0.1 M'lık KOH çözeltisi ile yükseltildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat daha su banyosunda bekletildi. Çöken kompleks süzüldü, soğuk alkol ile yıkandı. Desikatörde saklandı.



Verim: % 52.5, **E.N.** 275 ^{o}C,
FT-IR(cm^{-1}): 1627 (C=N), 2894 (CH_2), (1574-1277) (C=C), 822 (Cl).
B.M : 4.89

4.2.3. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol' ün Krom(III) kompleksinin sentezi

0,3 g (2 mmol) (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol 15 ml metanol ilave edilerek sıcaklık 45 ^{o}C' ye getirildi. Madde tamamen çözündükten sonra çözelti karışırken yavaş yavaş krom(III)klorür nonahidrat (0,3 g, 2mmol) 20 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Yeşil kompleksin oluştuğu gözlendi. pH'ı 4.0 e düşen çözeltinin pH'sı 5-5.5 a kadar 0.1 M'lık KOH çözeltisi ile yükseltildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat daha su banyosunda bekletildi. Çöken kompleks süzüldü, soğuk alkol ile yıkandı. Desikatörde saklandı.



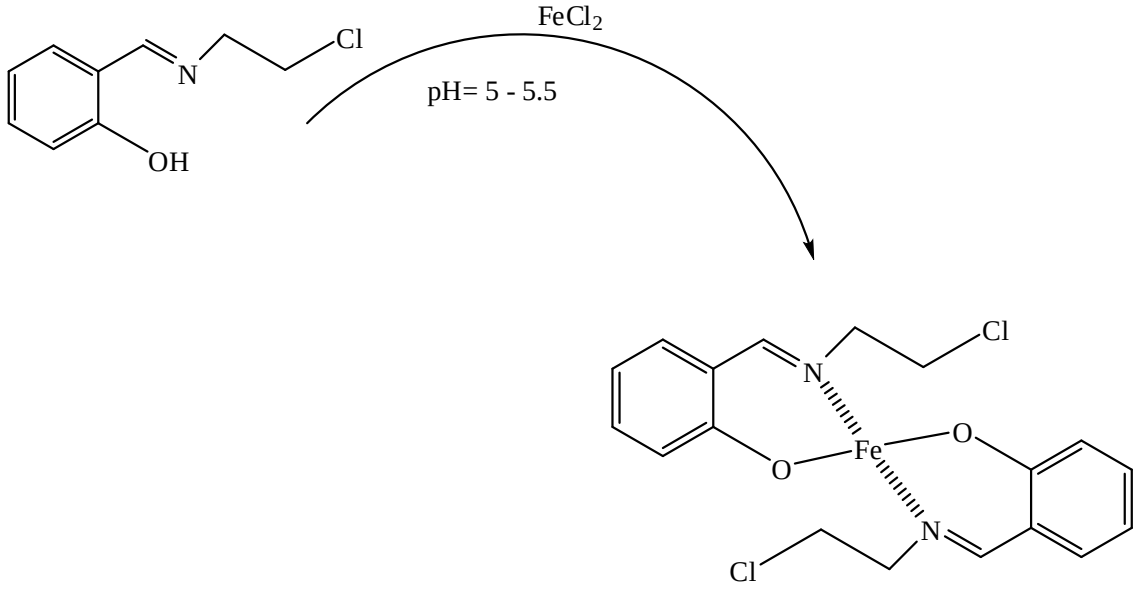
Verim: % 47.65, **E.N.** >300 ^{o}C,

FT-IR(cm^{-1}): 1612 (C=N), 1527-1149 (C=C), 3336 (CH_2), 757 (Cl).

B.M : 3.87

4.2.4. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol' ün Demir(II) kompleksinin sentezi

0,3 g (2 mmol) (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol 15 ml metanol ilave edilerek sıcaklık 45 ^{o}C' ye getirildi. Madde tamamen çözündükten sonra çözelti karışırken yavaş yavaş demir(II)klorür tuzu (0,3 g, 2mmol) 20 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Kahverengi kompleksin oluştuğu gözlendi. pH'ı 4.0 e düşen çözeltinin pH'sı 5-5.5 a kadar 0.1 M'lık KOH çözeltisi ile yükseltildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat daha su banyosunda bekletildi. Çöken kompleks süzüldü, soğuk alkol ile yıkandı. Desikatörde saklandı.



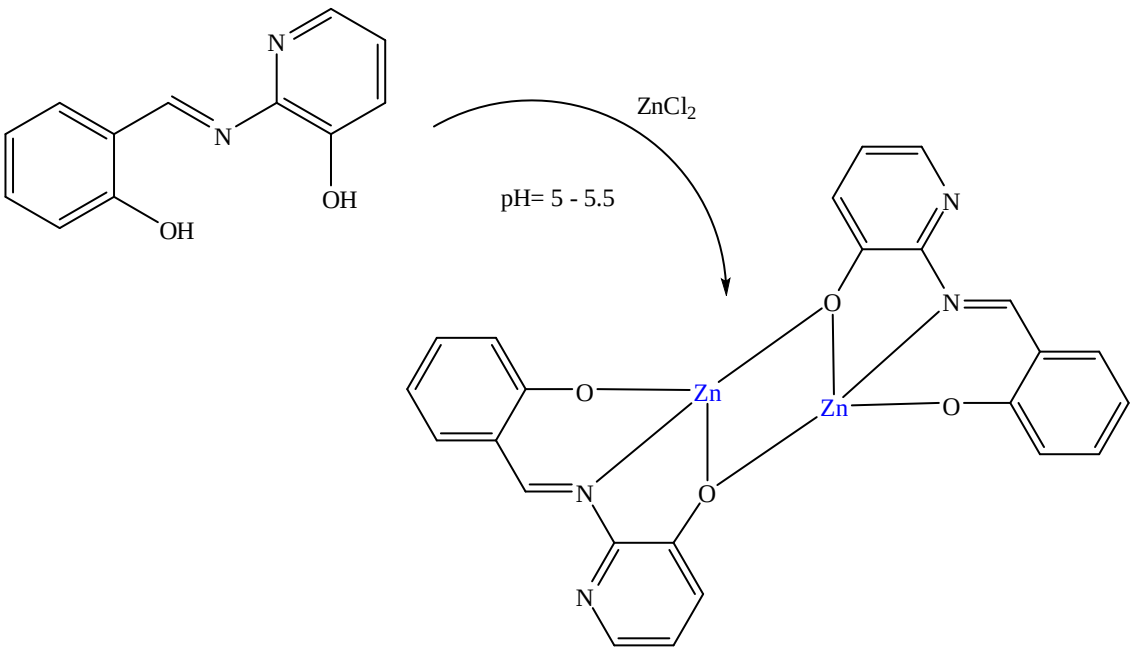
Verim: % 63.25, **E.N.** >300 ^{o}C,

FT-IR(cm^{-1}): 1613 (C=N), 1040 (C-O), 1416-1150 (C=C).

B.M : 4.89

4.2.5. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol' ün Çinko(II) kompleksinin sentezi

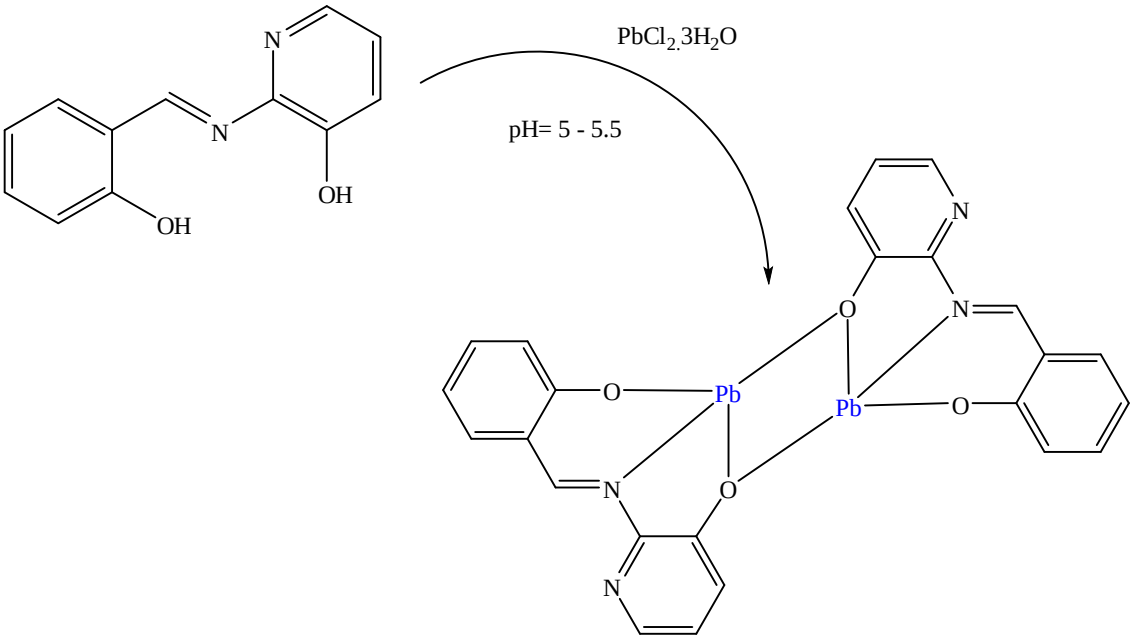
0,3 g (2 mmol) (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol'ne 15 ml metanol ilave edilerek sıcaklık 45 ^{o}C' ye getirildi. Madde tamamen çözündükten sonra çözelti karışırken yavaş yavaş çinko(II)klorür tuzu (0,3 g, 2mmol) 20 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Sarı turuncu kompleksin oluştuğu gözlendi. pH'ı 4.0 e düşen çözeltinin pH'sı 5-5.5 a kadar 0.1 M'lık KOH çözeltisi ile yükseltildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat daha su banyosunda bekletildi. Çöken kompleks süzüldü, 3 defa soğuk metanol, 2 defa saf su ile yıkandı. Desikatörde saklandı(Burlov, 2007).



Verim: % 62 , **E.N.** >300 ^{o}C,
FT-IR(cm^{-1}): 1604 (C=N), 1289-1197 (C-O), 3048 (ArCH), 1562-1378 (C=C).
B.M: Diamanyetik

4.2.6. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol'ün Kurşun(II) kompleksinin sentezi

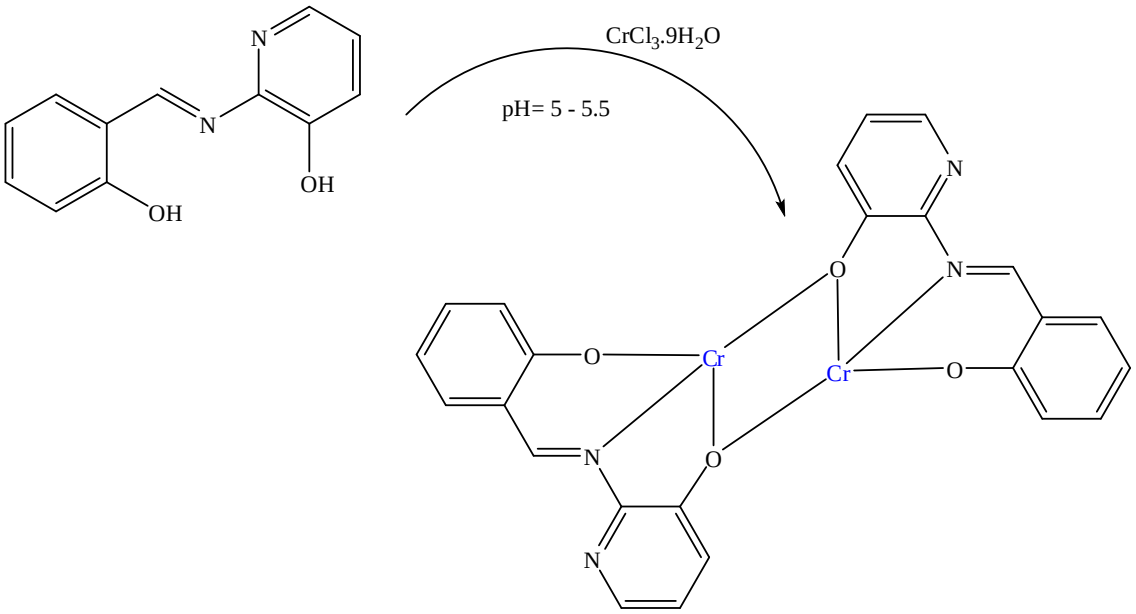
0,3 g (2 mmol) (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol'ne 15 ml metanol ilave edilerek sıcaklık 45 ^{o}C' ye getirildi. Madde tamamen çözündükten sonra çözelti karışırken yavaş yavaş kurşun(II)klorür trihidrat tuzu (0,6 g, 2mmol) 20 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Sarı turuncu kompleksin oluştuğu gözlendi. pH'ı 4.0 e düşen çözeltinin pH'sı 5-5.5 a kadar 0.1 M'lık KOH çözeltisi ile yükseltildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat daha su banyosunda bekletildi. Çöken kompleks süzüldü, 3 defa soğuk metanol, 2 defa saf su ile yıkandı. Desikatörde saklandı(Burlov, 2007).



Verim: % 70.35, **E.N.** >300 ^{o}C,
FT-IR(cm^{-1}): 1596 (C=N), 1284-1255 (C-O), 3032 (ArCH), 1556-1284 (C=C).
B.M : 4.89

4.2.7. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol'ün Krom(III) kompleksinin sentezi

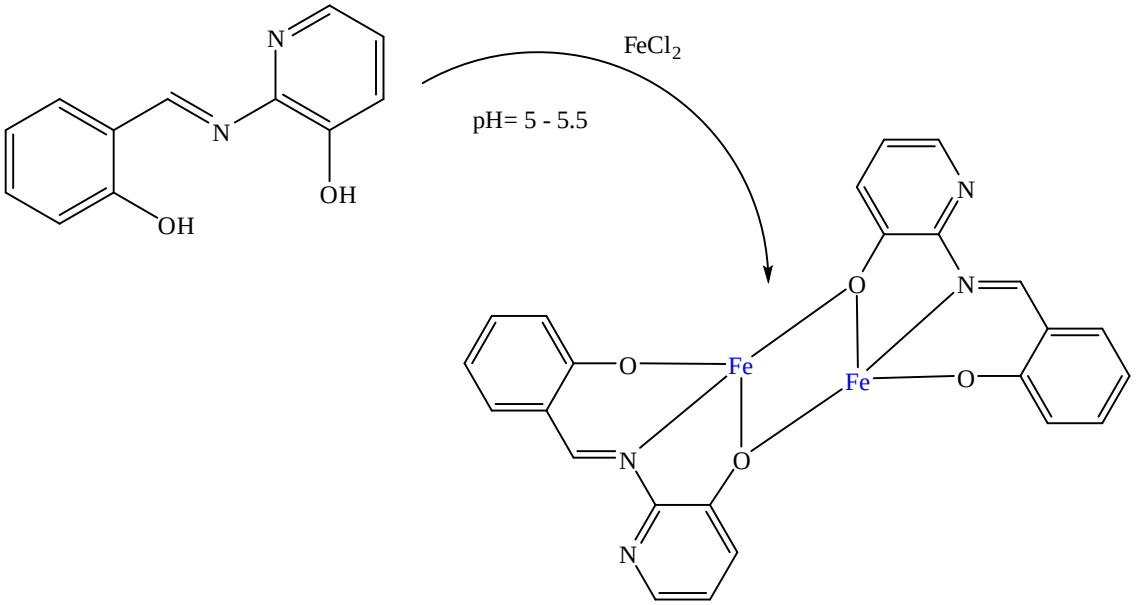
0,3 g (2 mmol) (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol'ne 15 ml metanol ilave edilerek sıcaklık 45 ^{o}C' ye getirildi. Madde tamamen çözündükten sonra çözelti karışırken yavaş yavaş krom(III)klorür nonahidrat (0,3 g, 2mmol) 20 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Kahverengi kompleksin oluştuğu gözlendi. pH'ı 4.0 e düşen çözeltinin pH'sı 5-5.5 a kadar 0.1 M'lık KOH çözeltisi ile yükseltildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat daha su banyosunda bekletildi. Çöken kompleks süzüldü, 3 defa soğuk metanol, 2 defa saf su ile yıkandı. Desikatörde saklandı(Burlov, 2007).



Verim: % 68.45, **E.N.** >300 ^{o}C,
FT-IR(cm^{-1}): 1613 (C=N), 3198 (ArCH), 1527-1309 (C=C).
B.M : 3.87

4.2.8. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol'ün Demir(II) kompleksinin sentezi

0,3 g (2 mmol) (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol'ne 15 ml metanol ilave edilerek sıcaklık 45 ^{o}C' ye getirildi. Madde tamamen çözündükten sonra çözelti karışırken yavaş yavaş demir(II)klorür tuzu (0,3 g, 2mmol) 20 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Koyu kahverengi kompleksin oluştuğu gözlendi. pH'ı 4.0 e düşen çözeltinin pH'sı 5-5.5 a kadar 0.1 M'lık KOH çözeltisi ile yükseltildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat daha su banyosunda bekletildi. Çöken kompleks süzüldü, 3 defa soğuk metanol, 2 defa saf su ile yıkandı. Desikatörde saklandı(Burlov, 2007).



Verim: % 80.25, **E.N.** >300 ^{o}C,
FT-IR(cm^{-1}): 1601 (C=N), 2927-2822 (ArCH), 1526-1407 (C=C).
B.M : 4.89

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, salisilaldehit ile kloroetilamin hidroklorür tuzu tepkimeye girdirerek (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol Schiff bazının sentezi, salisilaldehit ile 2-amino-3-hidroksi piridin ile tepkimeye girdirerek (E)-2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol Schiff bazının sentezlenmesi sağlanmıştır. Oluşturulan bu Schiff bazlarının özelliklerine bakılıp daha sonra metal kompleksleri olmak üzere toplam 10 bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiş ve karakterize edilmiştir.

Çalışmanın birinci aşamasında Schiff bazları sentezlendi. Bu bileşiklerin bazı metallerle kompleksleri elde edilmiştir. Daha sonra sentezlenen Schiff bazı ligandların metallerle oluşturulan komplekslerinin oluşup oluşmadığına açıklaması yapıldı.

Elde edilen Schiff bazı ligandları ve kompleksleri ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR, TGA metotları kullanılarak yapılarının aydınlatılması gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın birinci aşamasında sentezlenen (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol' ün ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında; (OH) 12.9, (ArH) 7.6-6.9, (HC=N) 8.4, (CH_2) 3.7-3.9 şeklinde gözlenmiştir. NMR spektrumunda integral hesapları bu değerleri doğrulamaktadır. Yine bu değerlerin FT-IR spektrumunda da 1680 cm^{-1}'lerde görülen C=O (aldehit) gerilme pikinin kaybolmuş ve 1631 cm^{-1} de ortaya çıkan C=N gerilmesi pikine dönüşmüştür, fenolik –OH pikinin 3019 cm^{-1} de gözlenmesi istenilen yapının elde edildiğini göstermektedir(Kurşunlu, 2009).

Sentezlenen (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol' ün ^{13}C-NMR spektrumuna bakıldığında; (CH_2) 40-50 ppm, (Ar-C) 115-120-124-130 ppm, (CH) 160-170 ppm de pik vermiştir bu da istenilen yapının oluştuğunu göstermektedir.

$ZnCl_2$ tuzu ile kompleks oluşturan (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında 1631cm^{-1} de gözlenen C=N pikinin çinko kompleksinde 1616 (C=N) cm^{-1}'e kadar düştüğü görülmüştür. Bu da bize (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol bileşiğinin çinko ile kompleks oluşturduğunu göstermiştir. Ayrıca sentezlenen Schiff bazı ligandının rengi parlak sarı iken kompleksin krem renkte olması kompleksin elde edildiğini göstermektedir(Pereira ve ark., 1999).

$PbCl_2.3H_2O$ tuzu ile kompleks oluşturan (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında 1631cm^{-1} de gözlenen C=N pikinin kurşun kompleksinde 1627 (C=N) cm^{-1}'de görülmüştür. Bu da bize (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol bileşiğinin kurşun ile kompleks oluşturduğunu göstermiştir. Sentezlenen metal kompleksin sarı renkte oluşmuştur.

$CrCl_3.9H_2O$ tuzu ile kompleks oluşturan (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında 1631cm^{-1} de gözlenen C=N pikinin krom kompleksinde 1612 (C=N) cm^{-1}'e kadar düştüğü görülmüştür. Bu da bize (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol bileşiğinin krom ile kompleks oluşturduğunu göstermiştir. Ayrıca sentezlenen Schiff bazı ligandının rengi parlak sarı iken kompleksin yeşil renkte olması kompleksin elde edildiğini göstermektedir(Pereira ve ark., 1999).

$FeCl_2$ tuzu ile kompleks oluşturan (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında 1631cm^{-1} de gözlenen C=N pikinin demir kompleksinde 1613 cm^{-1}'e kadar düştüğü görülmüştür. Bu da bize (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol bileşiğinin demir ile kompleks oluşturduğunu göstermiştir. Ayrıca sentezlenen Schiff bazı ligandının rengi parlak sarı iken kompleksin kahverenginde olması kompleksin elde edildiğini göstermektedir.

Çalışmanın ikinci aşamasında sentezlenen (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında; azotlu aromatik halkaya bağlı olan (OH) 10,2 de diğer aromatik halkaya bağlı olan (OH) 13.8 de pik vermiştir. Azotlu aromatik yapıda çift bağlı azotta en yakın C atomuna bağlı olan H dublet olup 8,2 da, onun komşu C atomuna bağlı olan H triplet olup 7,5 diğer C atomuna bağlı olan H dublet olup 7,6 de pik vermiştir. (ArCH) dublet 7,2- triplet 7,5- triplet 7.6- dublet 7,7, (CH) 9.5, şeklinde gözlenen bu değerler FT-IR spektrumunda da 1607 cm^{-1}'lerde görülen C=O (aldehit) gerilme pikinin görülmemesi istenilen yapının ortaya çıktığını göstermektedir(Burlov, 2007).

Sentezlenen (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol'ün ^{13}C-NMR spektrumuna bakıldığında; (Ar-C) 117-120-122-132-160-165 ppm, (ArN-C) 130-140-142-210 ppm de pik vermiştir bu da istenilen oluştuğunu göstermektedir.

$ZnCl_2$ tuzu ile kompleks oluşturan (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında 1607 cm^{-1} de gözlenen C=N pikinin çinko kompleksinde 1604 (C=N) cm^{-1}'e kadar düştüğü görülmüştür. Bu da bize (E) -2-(2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol bileşiğinin çinko ile kompleks oluşturabileceğini göstermiştir. Ayrıca sentezlenen Schiff bazı ligandının rengi kahverengi iken kompleksin rengi turuncu olması kompleksin elde edildiğini göstermektedir.

$PbCl_2.3H_2O$ tuzu ile kompleks oluşturan (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında 1607 cm^{-1} de gözlenen C=N pikinin kurşun kompleksinde 1596 (C=N) cm^{-1}'e kadar düştüğü görülmüştür. Bu da bize

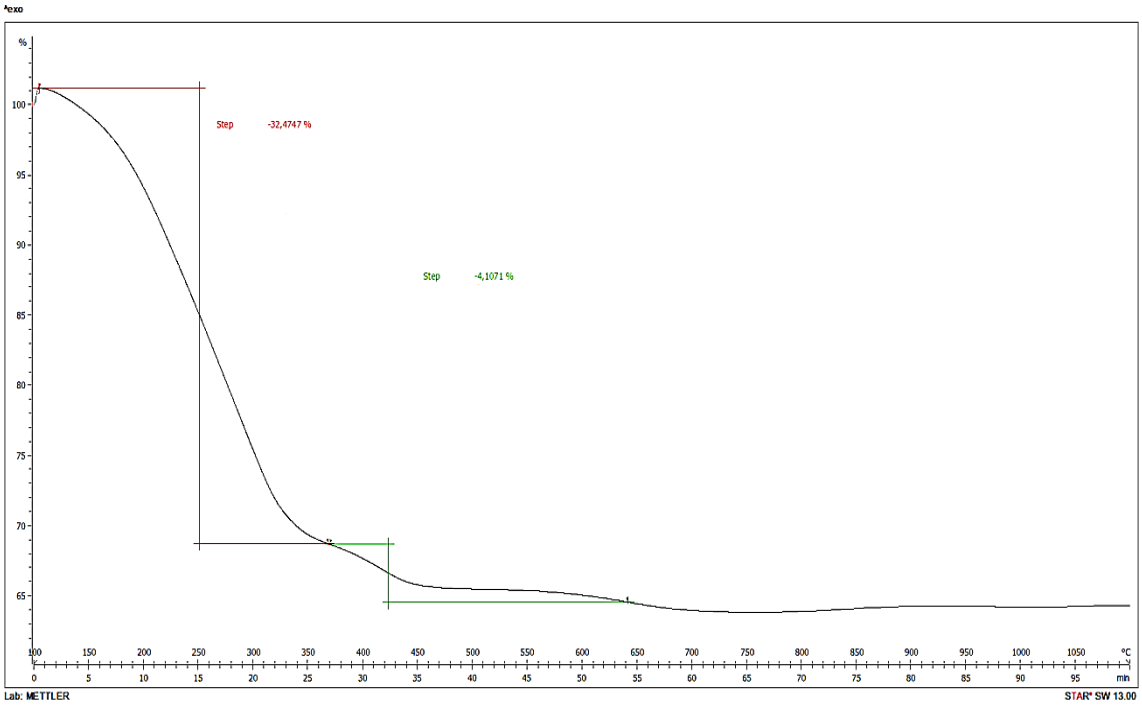
(E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol bileşiğinin kurşun ile kompleks oluşturabileceğini göstermiştir. Ayrıca sentezlenen Schiff bazı ligandının rengi kahverengi iken kompleksin rengi sarı renkte olması kompleksin elde edildiğini göstermektedir.

$CrCl_3.9H_2O$ tuzu ile kompleks oluşturan (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında 1607 cm^{-1} de gözlenen C=N pikinin krom kompleksinde 1613 (C=N) cm^{-1}'de görülmüştür. Bu da bize (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol bileşiğinin krom ile kompleks oluşturabileceğini göstermiştir.

$FeCl_2$ tuzu ile kompleks oluşturan (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında 1607 cm^{-1} de gözlenen C=N pikinin demir kompleksinde 1601 (C=N) cm^{-1}'e kadar düştüğü görülmüştür. Bu da bize (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol bileşiğinin demir ile kompleks oluşturabileceğini göstermiştir. Ayrıca sentezlenen Schiff bazı ligandının rengi kahverengi iken komplekslerin rengi koyu kahverengi olması kompleksin elde edildiğini göstermektedir.

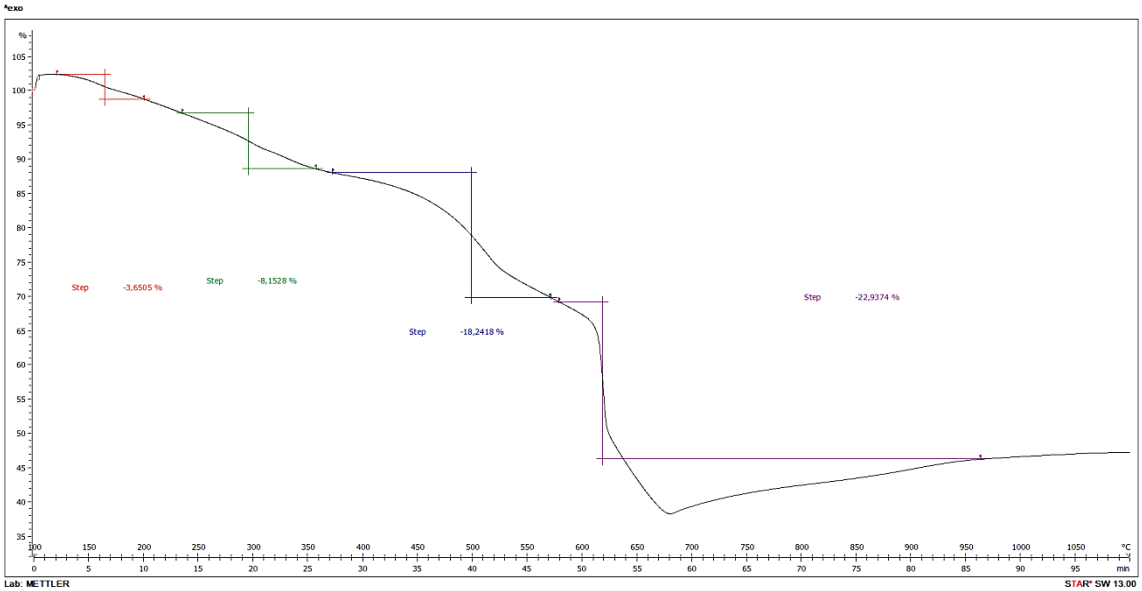
Daha sonra belirlediğimiz 4 tane metal kompleksin TGA ile analizleri yapıldı. Bu sonuçlara göre:

(E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol'ün Demir(II) kompleksinin TGA diyagramına göre, muhtemel olarak aşağıdaki basamaklara göre bozunmalar gerçekleşmektedir. İlk basamakta 180 ^oC de H_2O ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma deneysel olarak %32,47 olarak gerçekleşmiştir. Bozunmanın ikinci basamağında 420 ^oC de CO ve CN grubu ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma deneysel olarak %4,10 olarak gerçekleşmiştir. Toplam bozunma %36,57 olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklıktan sonra oluşan bozunmaların ne olduğu tespit edilememiştir(Şekil 5.1).



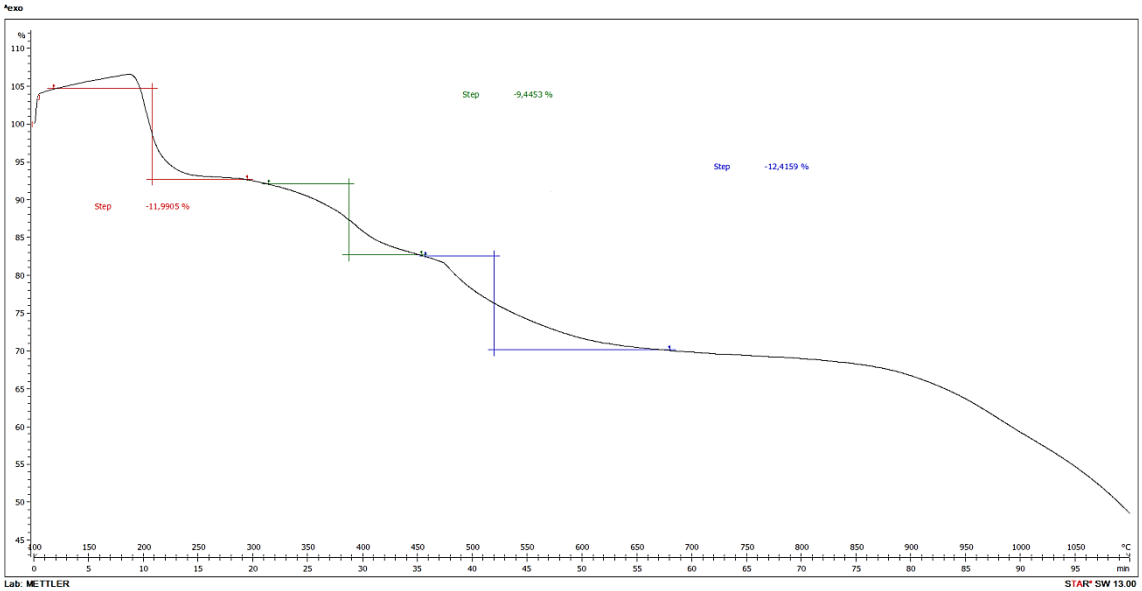
Şekil 5.1. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol' ün Demir(II) kompleksinin TGA diyagramı

(E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol ün Demir(II) kompleksinin TGA diyagramına göre, muhtemel olarak aşağıdaki basamaklara göre bozunmalar gerçekleşmektedir. İlk basamakta 100-200 ^{o}C de H_2O ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma deneysel olarak %3,65 olarak gerçekleşmiştir. Bozunmanın ikinci basamağında 250-350 ^{o}C de yapılar kırılıp CO grubu ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma deneysel olarak %8,15 olarak gerçekleşmiştir. Bozunmanın üçüncü basamağında 400-600 ^{o}C de CN grubu ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma deneysel olarak %18,24 olarak gerçekleşmiştir. Bozunmanın dördüncü basamağında 650-950 ^{o}C de benzen halkasındaki azot ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma deneysel olarak %22,93 olarak gerçekleşmiştir. Toplam bozunma %52,97 olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklıktan sonra oluşan bozunmaların ne olduğu tespit edilememiştir(Şekil 5.2).



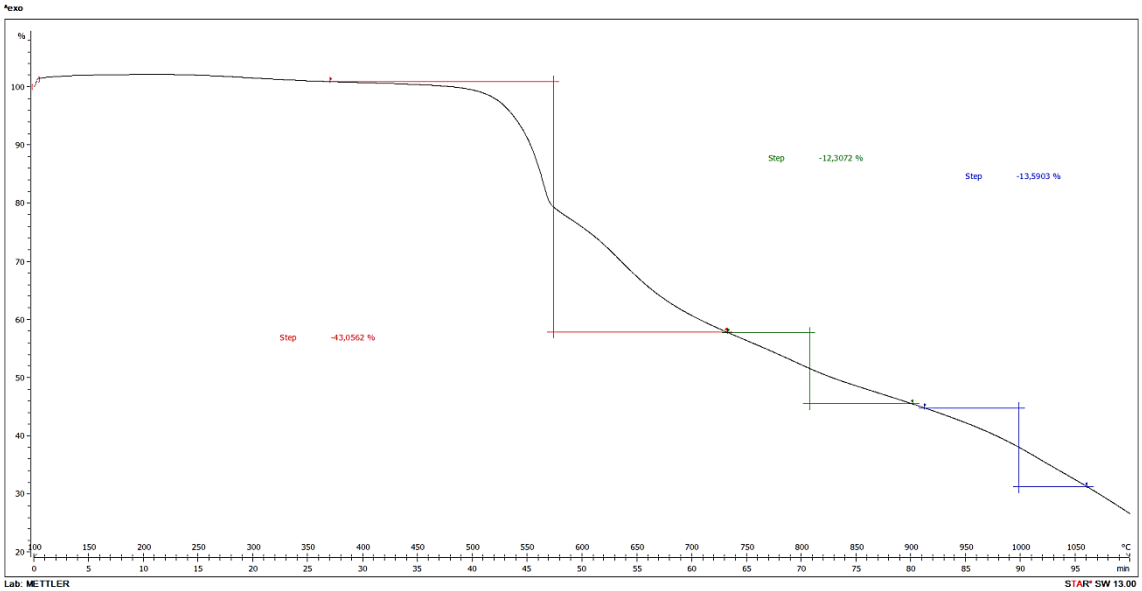
Şekil 5.2. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol ün Demir(II) kompleksinin TGA diyagramı

(E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol'ün Çinko(II) kompleksinin TGA diyagramına göre, aşağıdaki basamaklara göre bozunmalar gerçekleştiği tahmin edilmiştir. İlk basamakta 100-200 ^{o}C de H_2O ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma deneysel olarak %11,99 olarak gerçekleşmiştir. Bozunmanın ikinci basamağında 300-420 ^{o}C de $–C_2H_4Cl$ grubu ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma deneysel olarak %9,44 olarak gerçekleşmiştir. Bozunmanın üçüncü basamağında 500-4500 ^{o}C de CO ve CN grubu ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma deneysel olarak %12,41 olarak gerçekleşmiştir. Toplam bozunma %33,84 olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklıktan sonra oluşan bozunmaların ne olduğu tespit edilememiştir(Şekil 5.3).



Şekil 5.3.(E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol' ün Çinko(II) kompleksinin TGA diyagramı

(E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol ün Çinko(II) kompleksinin TGA diyagramına göre, muhtemel olarak aşağıdaki basamaklara göre bozunmalar gerçekleşmektedir. İlk basamakta 370-750 ^{o}C de yapılar kırılıp CO grubu ortamdan uzaklaşmışır. Bu bozunma deneysel olarak %43,05 olarak gerçekleşmiştir. Bozunmanın ikinci basamağında 750-900 ^{o}C de yapılar kırılıp CN grubu ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma deneysel olarak %12,30 olarak gerçekleşmiştir. Bozunmanın üçüncü basamağında 900-1050 ^{o}C de benzen halkasının yapısındaki azotlar ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma deneysel olarak %13,59 olarak gerçekleşmiştir. Toplam bozunma %68,94 olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklıktan sonra oluşan bozunmaların ne olduğu tespit edilememiştir(Şekil 5.4).



Şekil 5.4. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol ün Çinko(II) kompleksinin TGA diyagramı

Sonuç olarak son yıllarda popülaritesi yüksek olan Schiff bazının metal kompleksi oluşturabilme özelliği birleştirilerek metal uzaklaştırma adına yeni ve özgün bir çalışma yapılmıştır. Ayrıca Schiff bazlarının son yıllarda keşfedilen antimikrobiyal özellikleri bu çalışmanın benzeri çalışmalara kaynak olabileceği kanısındayız.

Ayrıca Schiff bazları ve metal komplekslerinin yukarıda sözü edilen yararlı özellikleri ve sentez yöntemlerinin birtakım avantajlarından (basit, teknolojik, ucuz oksitlendiriciler v.b.) dolayı laboratuar ve endüstri üretiminde uygulanmaya sunulabilir. Belirttiğimiz özellikler dikkate alınıp her bir özelliğin üzerinde durularak farklı proje konuları saptanıp incelenmelidir.

KAYNAKLAR

Agrawal, Y.K., Talati, J.D., Shah, M.D., Desai, M.N. and Shah, N.K. 2004. Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid. CorrosionScience, 46(3), 633-651.

Akbar, Ali M., Mirza, A.H., Butcher, R.J., Tarafder, M.T, Keat, T.B. and Ali, A.M. 2002. Biological activity of palladium(II) and platinum(II) complexes of acetone Schiff bases of S-methyl-and S-benzyldithocarbazate and the X-ray crystal structure of the [Pd(asme)2] (asme=anionic form of the acetone Schiff base of Smethyldithiocarbazate) complex. J. Inorg Biochem, 25, 92(3-4), 141-8.

Aksu, M. 2001. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 106 s, Ankara.

Allan, J. R. ve Mccloy, B. 1992. Thermochim Acta, 211, 85-91.

Bağcı, E. and Dığrak, M. 1996. Antimicrobial activity of essential oils of some abies(Fir) species from Turkey. Flavorand Fragrance Journal, 11, 251-256.

Birbiçer N., Suda Çözünülebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, ÇÜ Fenbilimleri Enstitüsü, Şubat, Adana, 1998.

Bradshaw, L.J. 1992. Laboratory Microbiology. Fourth Edition. Printed in the United States of America, 436 s., New York.

Burger, K., 1973, Organic Reagents in Metal Analysis. Pergamon Press,NewYork.

Burlov, A.S. 2007. Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Sounthern

Federal University, pr. Stachki 194/2, Rostov-on-Don.

Busch, D. H. 1967. Helv. Chim. Acta, 171.

Costmanga J.,,J., Vargas, A., Latorre ve G., Mena,1992 Coordination Chemistry Rewiews.119,67-88

Cozzı, P.G., Papa, A., and Umani-Ronchi, A., 1996. Tetrahedron Letters. Vol.37,No. 26,4613-4616.

Chohan, Z.H., Rau, A., Noreen, S., Scozzafava, A. and Supuran, C.T. 2002.Antibacterial cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) complexes of nicotinic acidderivedSchiff bases. J.Enzyme Inhib. Med Chem, 17(2),101-6.

Çelik, C., Tümer, M., Serin, S., 2002, Synt. And React. In Inorg. and Met.-Org. Chem. 32 (10) 1839-1854.

Deligönül N. 2006.Schiff Bazı Esaslı Polimerik Metal Komplekslerin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik, Antiikrobial ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Sütçü İmam Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi, K.Maraş 54s.

Demetgül, C., Deletioğlu, D., Karaca, F., Yalçınkaya, S., Timur, M., Serin, S. 2010. Journal of Coordination Chemistry.

Demetgül, C., Karakaplan, M., Serin. And Dıgrak, M.,2009. Journal of Coordination Chemistry.62(21,3544-3551).

Dığrak, M., Selvi, S., Ahmedov, M.A. ve Bağcı, E. 1997. 1,5-dien-3ol'lerin antimikrobiyal etkilerinin incelenmesi. XII. Ulusal Kimya Kongresi, Y.Y Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Kongre Özetler Kitabı, 677 s., Van

El-Sonbatı, A.Z., El-Bindary, A. A. ve Shoair, A. F. 2002 Spectrochimica Acta Part A, 58, 3003-3009

Erdemir S., 2007. Schiff Bazı Ve Polimerlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu Ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi. Doktora Tezi, Adana. 107s.

Erduran, S., Yalçın, M., Cankurtaran, H., VE Kunt, G., 1997, XI. Kimya Kongresi,494p.

Ermiş, E., Berber, H. ve Dal, H. 2005. N-(2,2¢-metilenbis(metoksifenil)-salisilidin ve n-(2,2¢-metilenbis(metoksifenil)-2-hidroksi-1-naftalidin-metilamin bileşiklerinin sentezi ve fenol-imin keto-amin tautomerlerinin araştırılması, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası.

Gaber,M. and Issa,R.M.,1989. Thermochimica Acta 155,309-316.

Grama, A., Florez-Lopez, L.Z., Aguırre, G., Parra-Hake, M., Somanathan, R. ve Walsh, P. J. 2002. Tetrahedron: Asymmetry, 13,149- 154.

Greenwod, N.N. ve Earnshaw, A.,1970. Chemistry of The Elements, PergamonPres, Elmford, N.Y., 1077 p.

Gruber, S.J., Harris, C.M., and Sınn, E., 1968. J. İnorg. Nuc. Chem..30, 1805-1830

Karaer, H., 1997. Schiff Bazlarına Diazonyum Tuzlarının Kenetlenmesi ile Oluşan Bazı Azo-Azometin Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Tekniklerle İncelenmesi. OMÜ., Doktora Tezi, Samsun, 94s.

Kelland, L.R., Barnard, C.F., Mellish, K.J., Jones, M., Goddard, P.M., Valenti M.,Bryant, A., Murrer, B.A. and Harap, K.R. 1994. A novel trans-platinum coordination complex possessing in vitro and in vivo antitumor activity.Cancer Res. 54, 5618-5622

Khandar, A.A., Nejati, K. 2000. Polyhedron, 19, 607.

Koçyiğit, Ö., Kursunlu, A.N., Güler E.,2010 Complexation properties and synthesis of a novel Schiff base with triphenylene nucleus 334-340.

Kurşunlu, A.N., Güler, E., Dumrul, H., Kocyigit, Ö., Gubbuk, İ.H.,2009. Chemical modification of silica gel with synthesized new Schiff base derivatives and sorption studies of cobalt (II) and nickel (II) 8798-8803.

Martella, A., Calvın, M., 1958. Die Chemie Der Metallchelat-Verbindungen. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. Translated By H.Specker, 128–129.

Mıessler, G. L. VA Terr, D.A., 2002, İnorganik Kimya, Çev. ED. Nurcan Karacan ve Perihan Güngör, Palme Yayıncılık, Adana

Mıkuraya, M., Sasaki, T., Anjiki, A. Ikenoue, S. and Tokuıı, T., 1992. The Chemical Society Of Japan., 65,334-339.

Murty, A.S.N. ve Reddy, A.R., 1981, Proc. İndian Acad. Chem. Sci., 90, 519

Nelson, D., L., White ,S., P., Gagne ,M., R., (2005) , Organometallics. 24,5479-5483.

Oskay E., 1990. Organik Kimya , Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-42, 243, Ankara.

Ölmez, H., Yılmaz V.T., 1998, Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Furkan Kitapevi, İstanbul, 285-370.

Patal S., 1970. " Chemistry of the Carbon-Nitrojen Double Bond", pp. 238-47,Wiley, New York.

Patel, V., K., Vasanvala and Jejurkar, C.R., 1989. Indian J. Of Chem. Vol. 28a, August,Pp.719-721.

Parekh, J., Inamdhar, P., Nair, R., Baluja, S. and Chanda, S. 2005. Synthesis andantibacterial activity of some Schiff bases derived from 4-aminobenzoic acid.J. Serb. Chem. Soc., 70 (10), 1155–1161.

Peker, E., Serin, S., 2004, Synt. And React. İn İnorg. and Met.-Org. Chem. 34 (5) 859-872.

Pfeiffer, P., Hesso, T., Pfitzner, H., School, W. and Thielert, H. 1937. InnereKomplexalze der Aldimun und Azzoreihe, 149, 217-296.

Raman, N., Kulandaisamy, A. and Jeyasubramanian, K. 2002. Synthesis, structural characterization, redox and antimicrobial studis of Schiff base copper(II),nickel(II), cobalt(II), manganase(II), zinc(II) and oxovanadium(II)

complexesderived from benzil and 2-aminobenzyl alcohol. Polish J. Chem., 76, 1085-1094.

Rao, N.S. and Reddy, M.G. 1990. Studies on the synthesis, characterisation andantimicrobial activity of new Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of Schiff basederived from ninhydrin and glycine. Biol. Met., 3(1),19-23.

İspir Esin, 2005. "Si İçeren Schiff Bazları Ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu" Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi

Schiff, H. 1869. Liebigs Annlen der Chemie, 150, 197.

Schiff, H. 1869. Über die Aldehyd und Amin Reaktionen. Liebigs Annlen der Chemie, 150–197.

Serin, S., Tunçel, M., 2003, Synt. And React. İn İnorg. and Met.-Org. Chem. 33, No. 6, 985-998.

Serin, S. ve Gök, Y. 1988. Hidroksi Schiff bazı metal komplekslerinin tekstil boyamacılığında kullanılabilirliğinin incelenmesi. Doğa, 12,325-331.

Sılva, S., Freıre, C., De Castro, B. and Fıgueıredo, J.L., 2006. Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical 258 (2006) 327–333. Syamal, A., and Mauraya, M.R., 1986. Synth. React İnorg. Met.-Org.Chem., 16(1), 39-60.

Şener K., Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Anti Mikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Ocak1999 .

Tarafder, B. T. ve Mıah, P.B. 1986. Revue Roumaine de Chimie, 31, 5, 529 532.

Tarafder, M.T.H., Saravanan, N., Ali, A.M., Kasbollah, A., Crouse, K.A. and Yih, K.Y. 2001. Some nitrogen sulfur compounds: Bondings and biological properties. As. Pac. J. Mol. Biol. & Biotech., 9(1), 38-44.

Thaker, B.T. and Purnima, B.T., 1986. Revue Roumanie De Chirnie ,31,5, 529-532.

Tümer, M., Köksal, H., Serin, S., Ş., 1997. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 27(1), 59-68

Tüzün, C., 1996, Organik Kimya, Ankara, 545-547.

Wasıak, W. ve Urbanıak, W. 1997. , Journal of Chromotography A,757, 137-143.

Weı, Y., Nıng, G., Haı-Qıan, Z., Jıan-Guo, W., Yı-Hong, W. ve Wesche, 58 K. D. 2004.Sensors and Acuators B.

West D. X. ve Ark., Transition Met. Chem.,1989

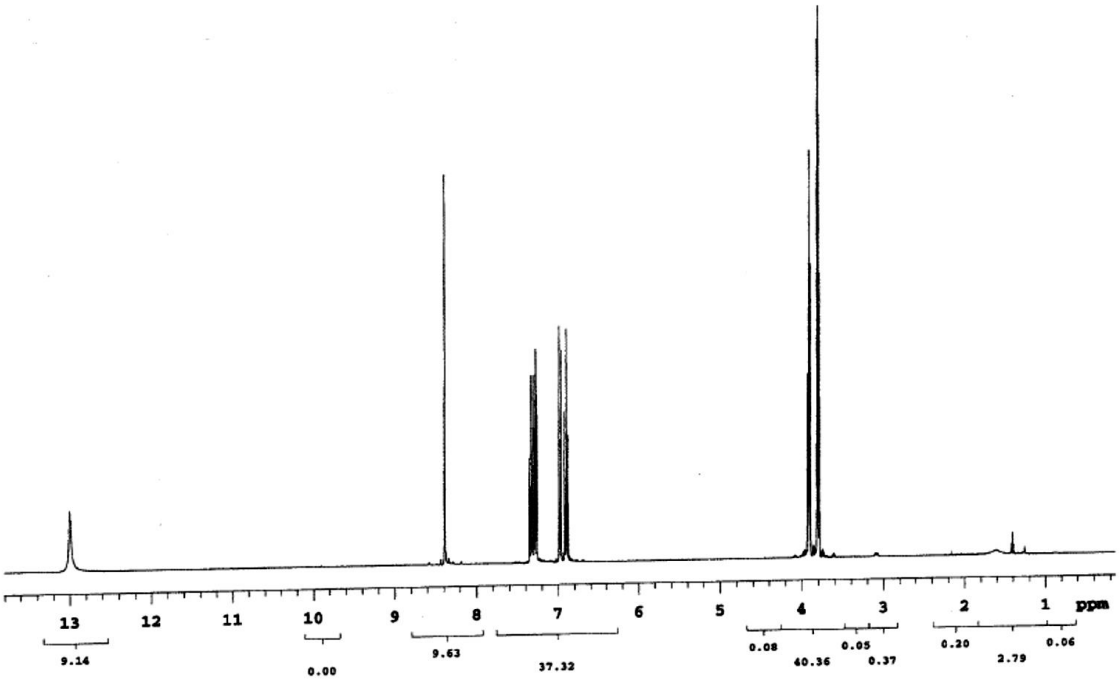
Yazıcı, A. ve Karadağ, E.T., 1988, Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin araştırılması. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi.

Zhu, D. ve Van Ooıj, W. J. 2004. Progress In Inorganic Coatings, 49, 42-53.

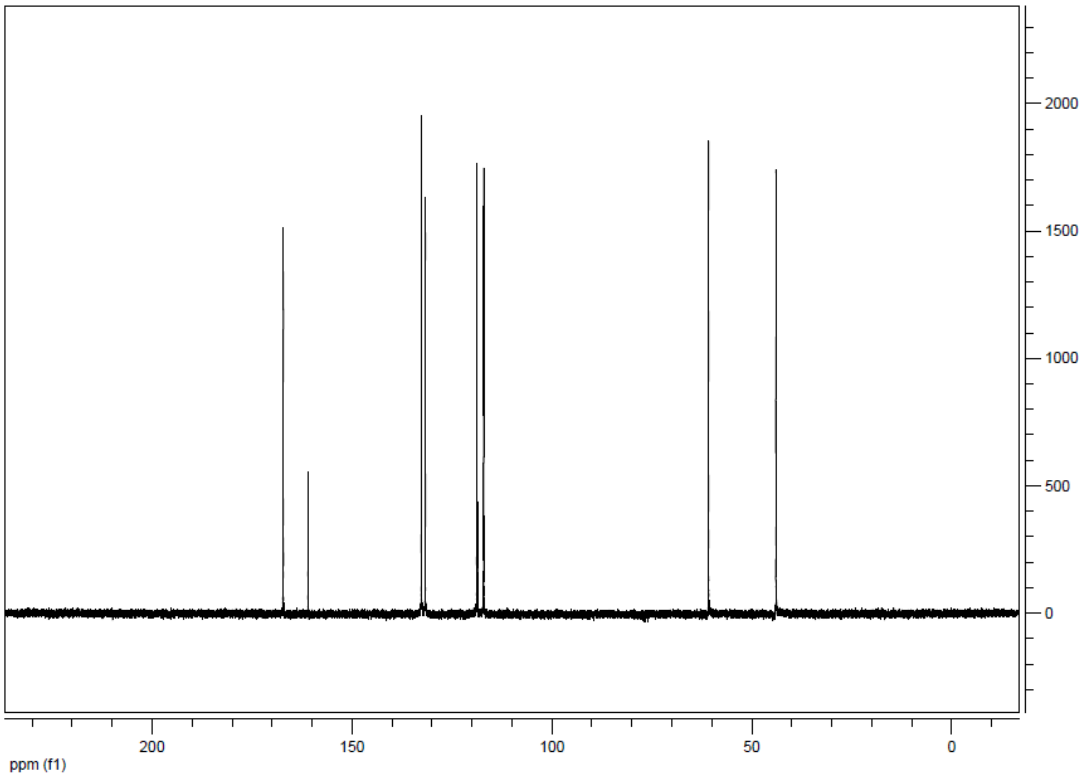
Zıhsen, W., Zhipping, L. And Zhenhuan, Y., 1993. Transition Met Chem.L8;291294.

EKLER

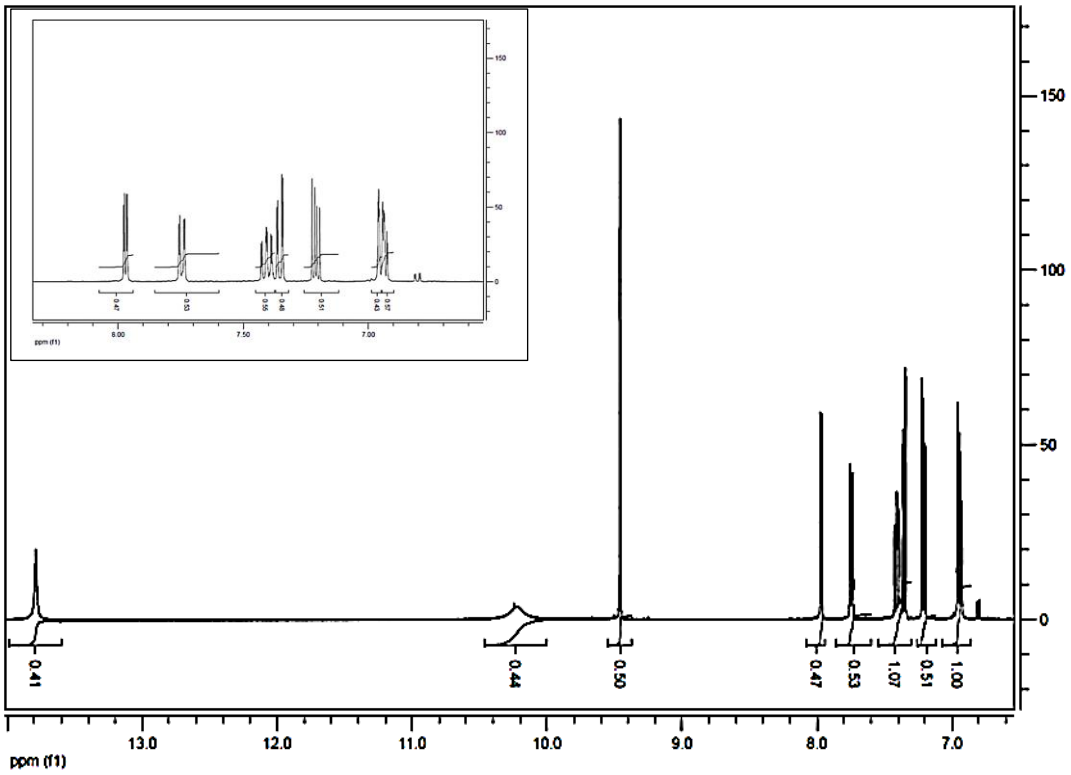
EK-1. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol Schiff bazının ^{1}H-NMR spektrumu



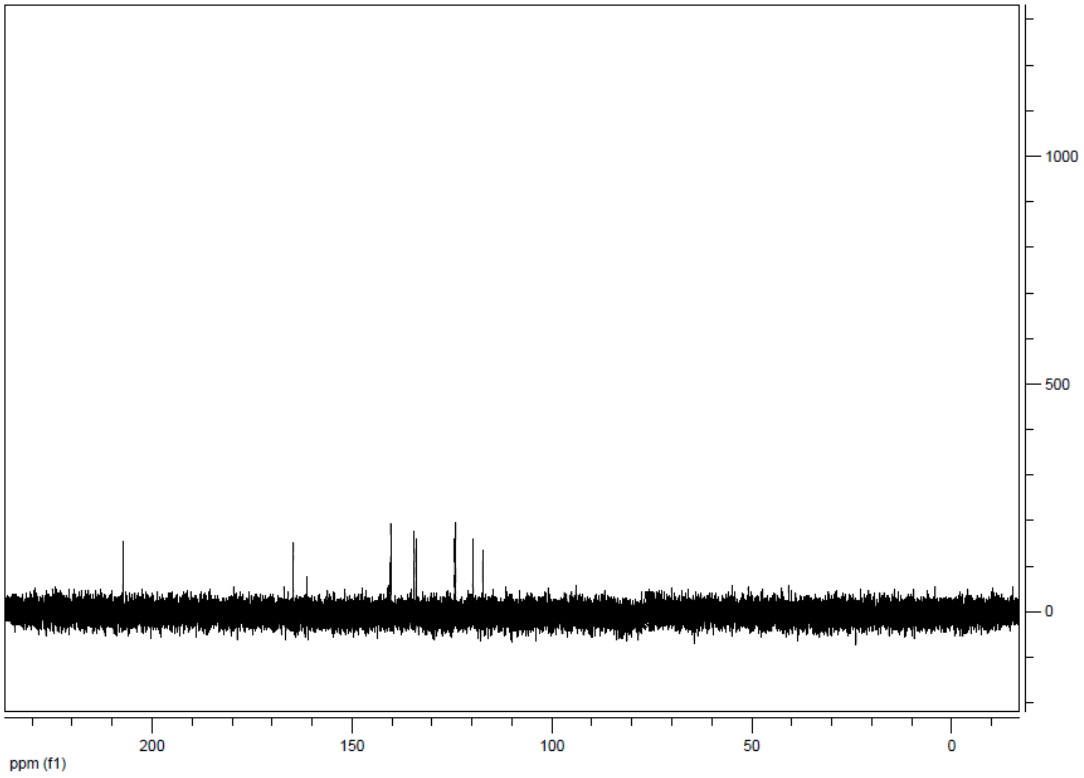
EK-2. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol Schiff bazının ^{13}C-NMR spektrumu



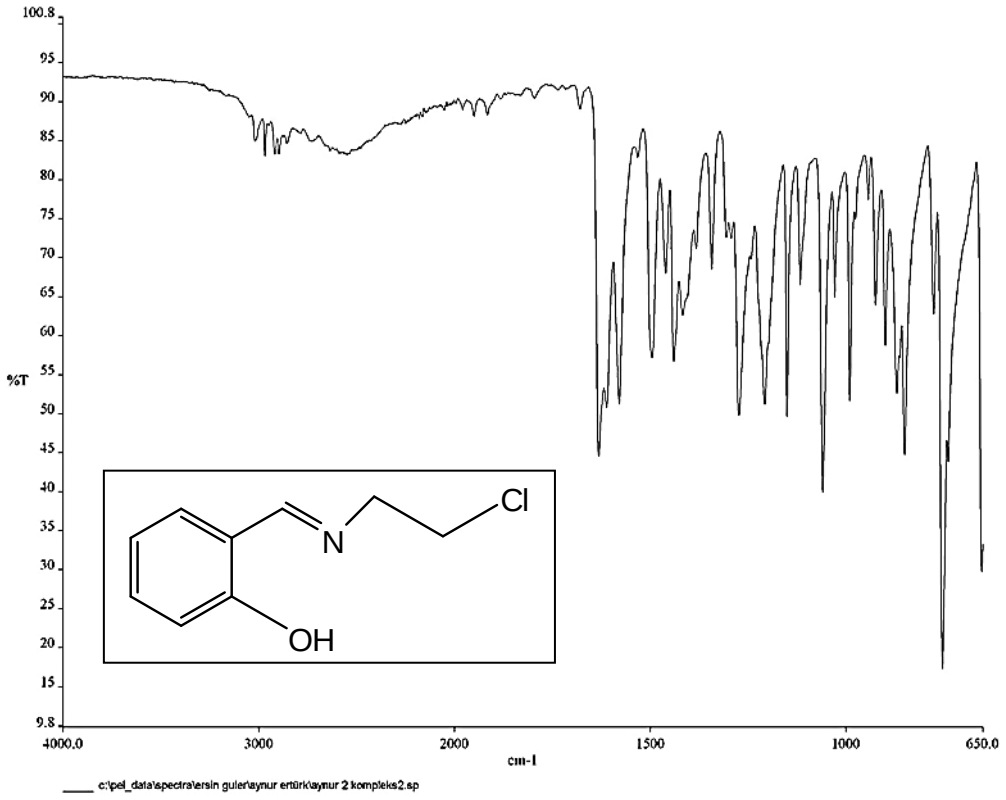
EK-3. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol Schiff bazının ^{1}H-NMR spektrumu



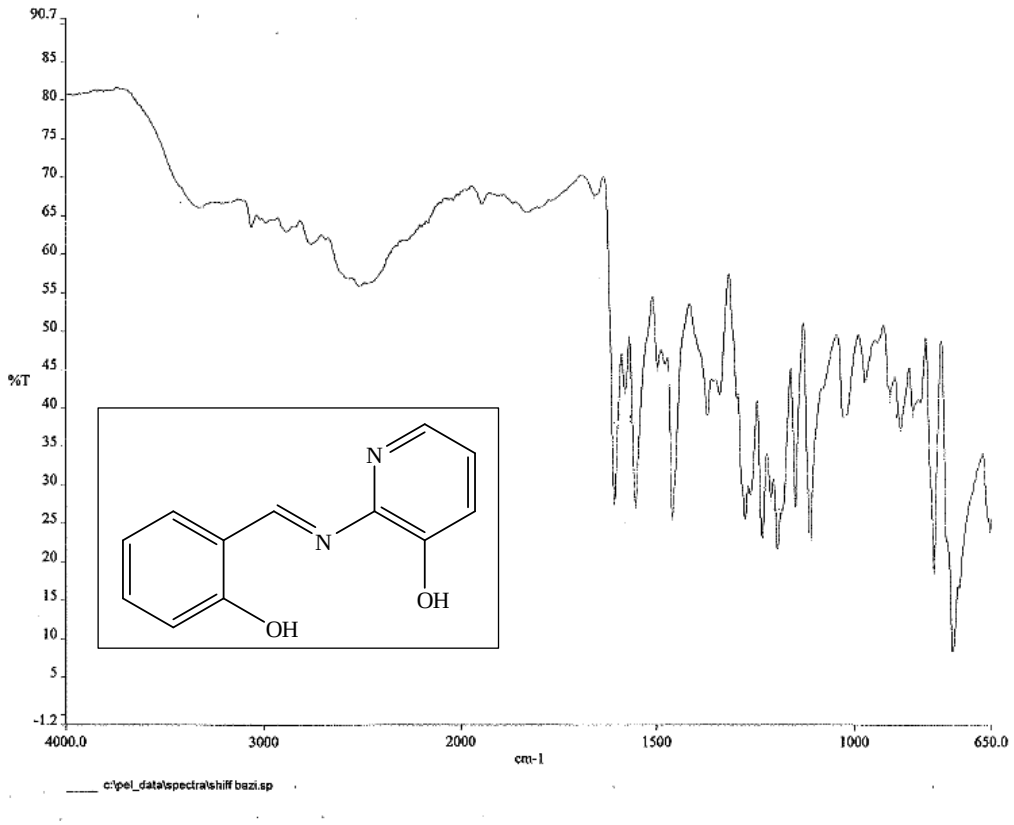
EK-4. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol Schiff bazının ^{13}C-NMR spektrumu



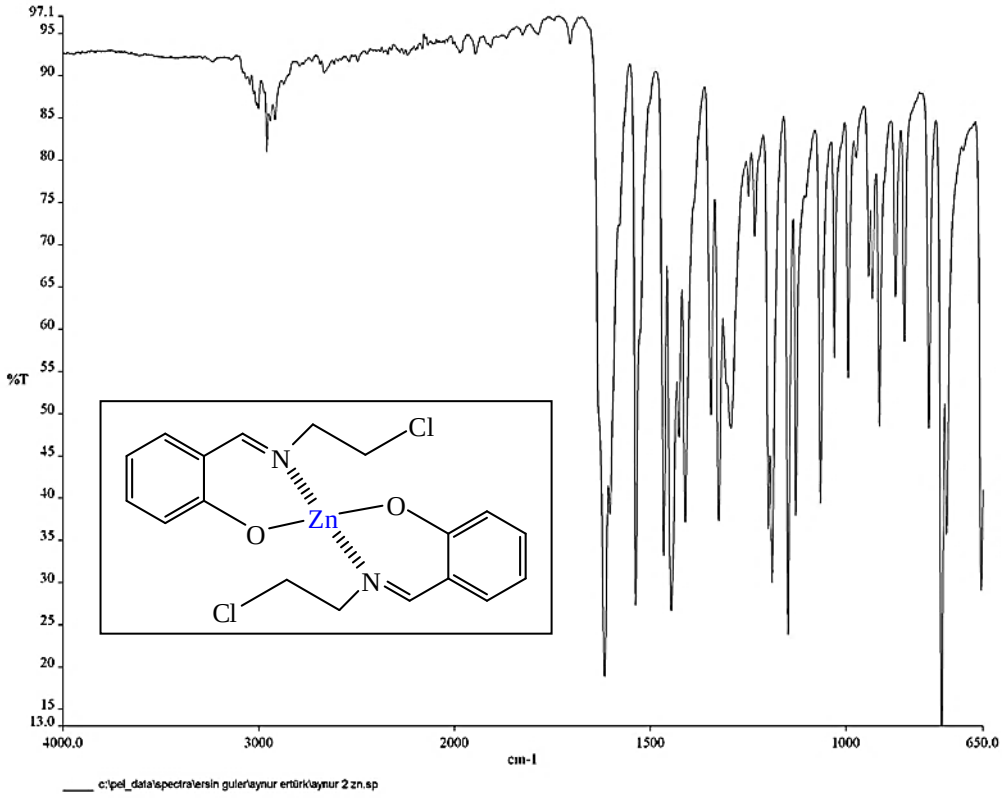
EK-5. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol'ün infrared spektrumu



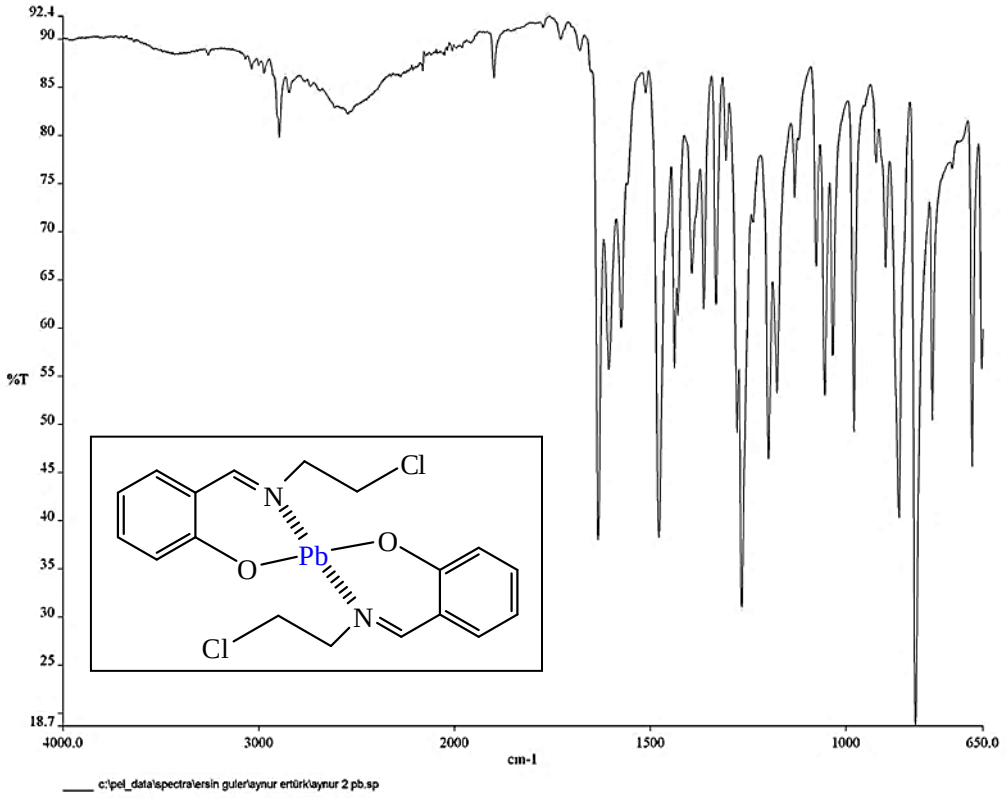
EK-6. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol ün infrared spektrumu



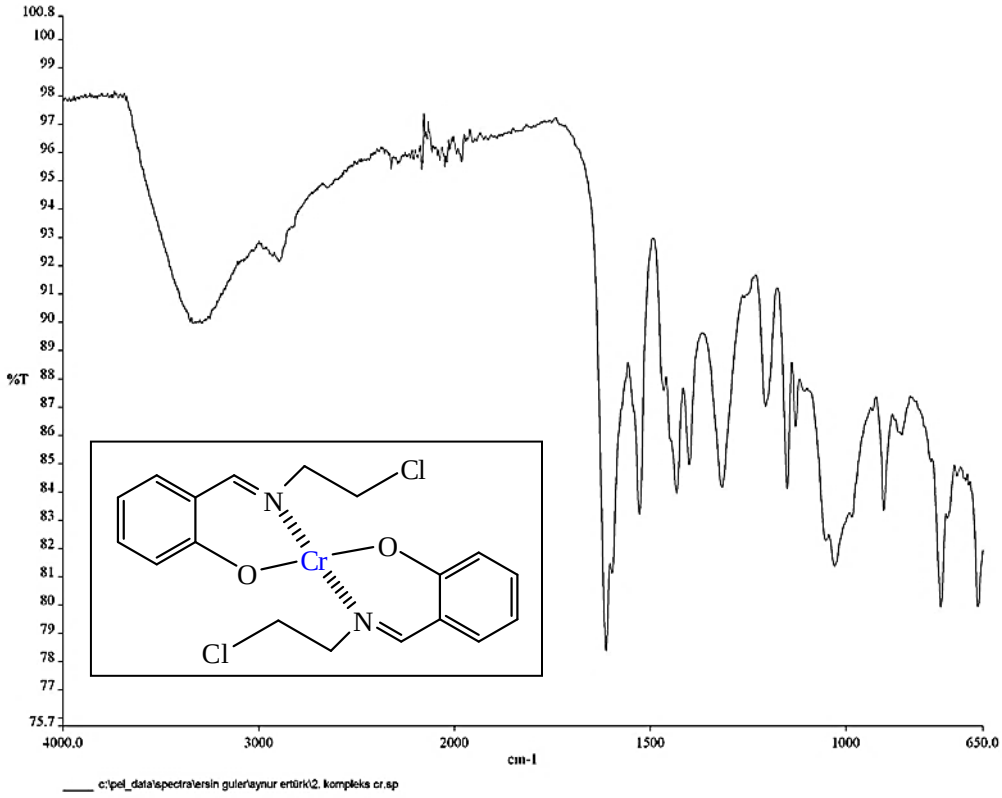
EK-7. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol'ün Çinko(II) kompleksinin infrared spektrumu



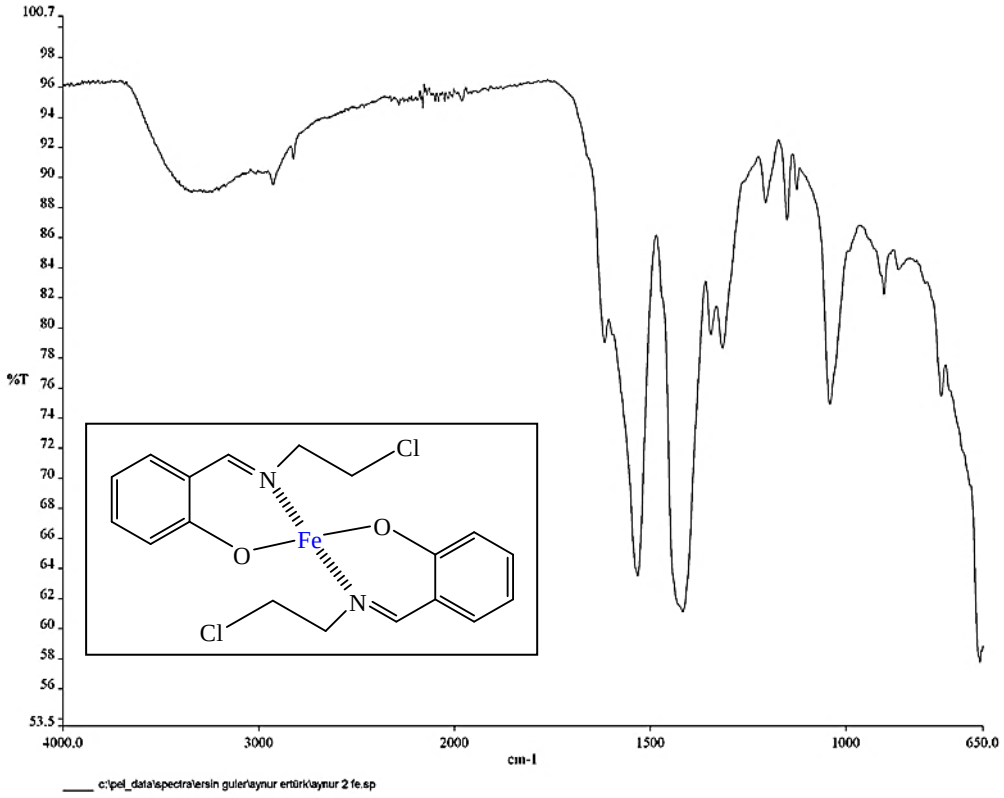
EK-8. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol'ün Kurşun(II) kompleksinin infrared spektrumu



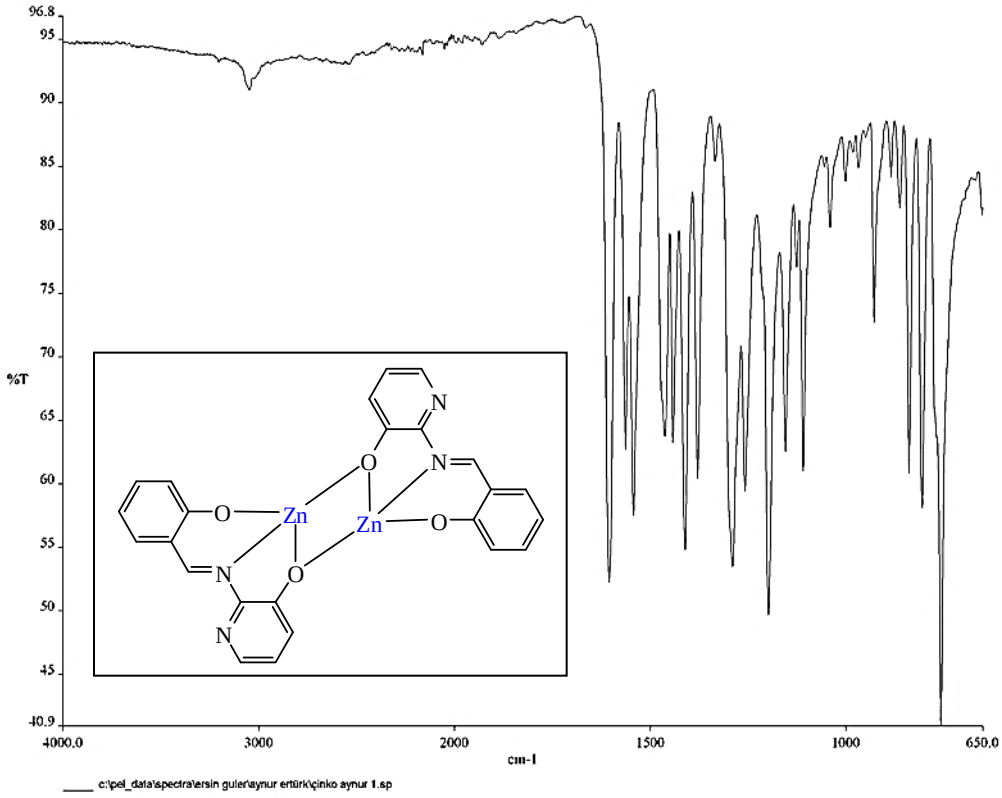
EK-9. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol'ün Krom(III) kompleksinin infrared spektrumu



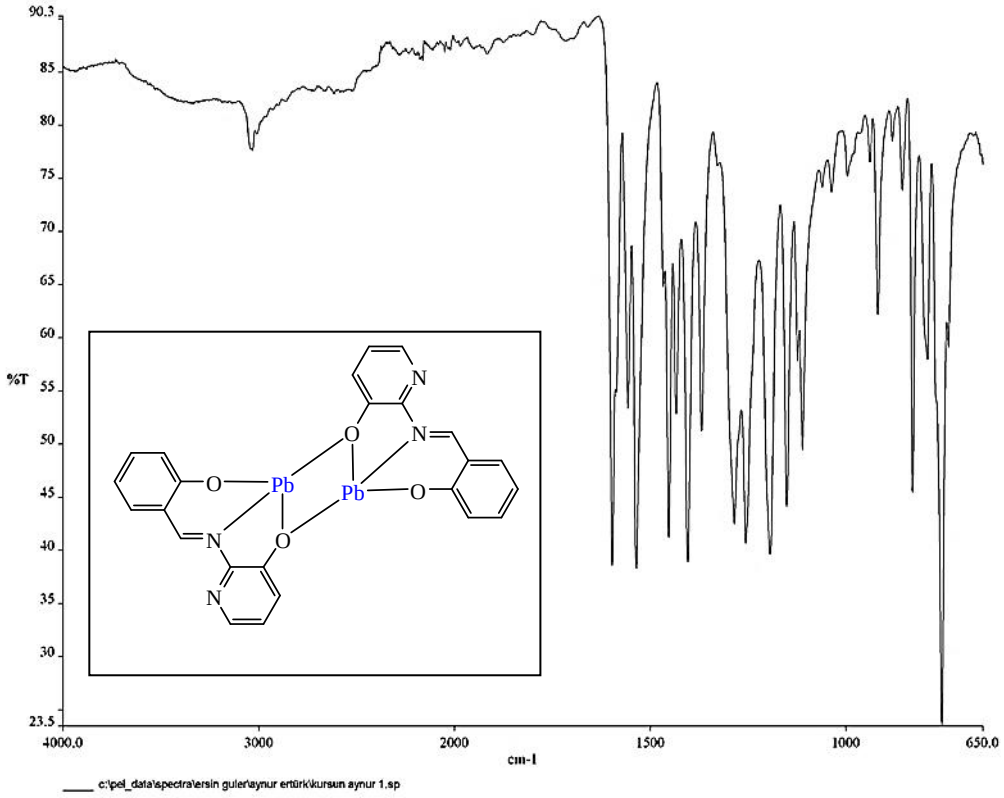
EK-10. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)]fenol'ün Demir(II) kompleksinin infrared spektrumu



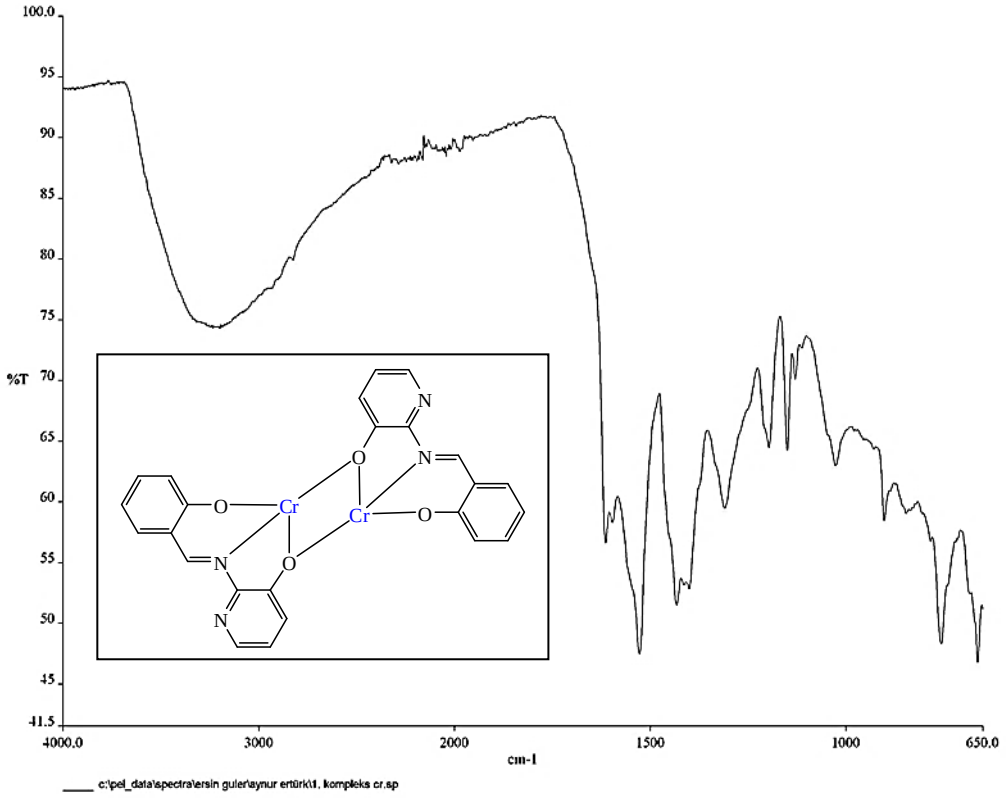
EK-11. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol ün Çinko(II) kompleksinin infrared spektrumu



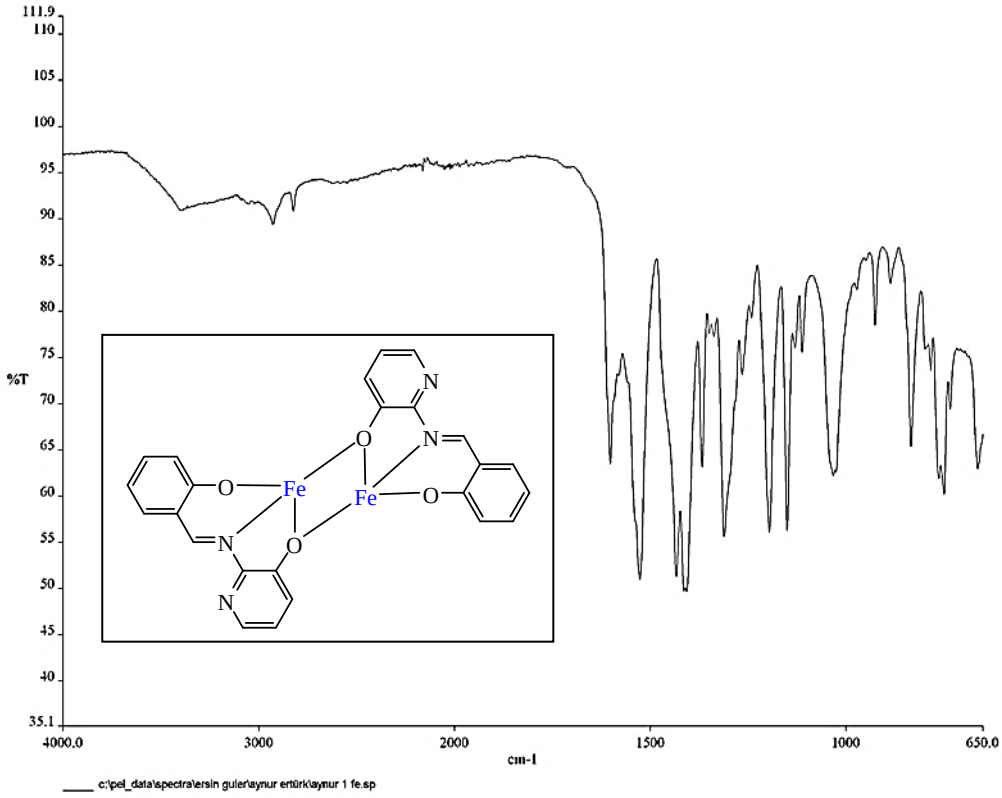
EK-12. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol ün Kurşun(II) kompleksinin infrared spektrumu



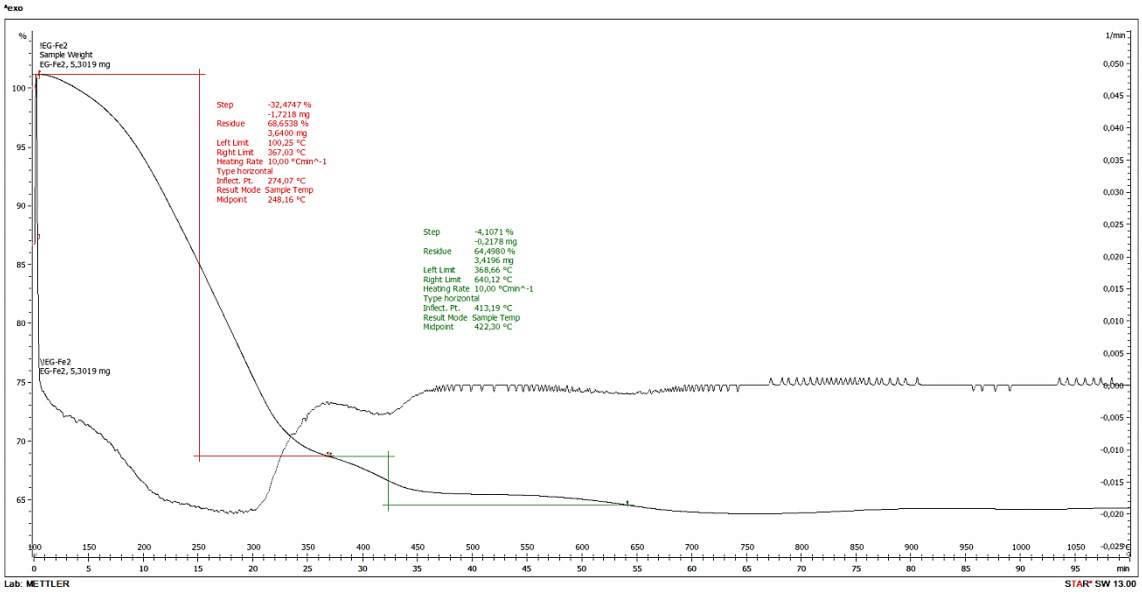
EK-13. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol ün Krom(III) kompleksinin infrared spektrumu



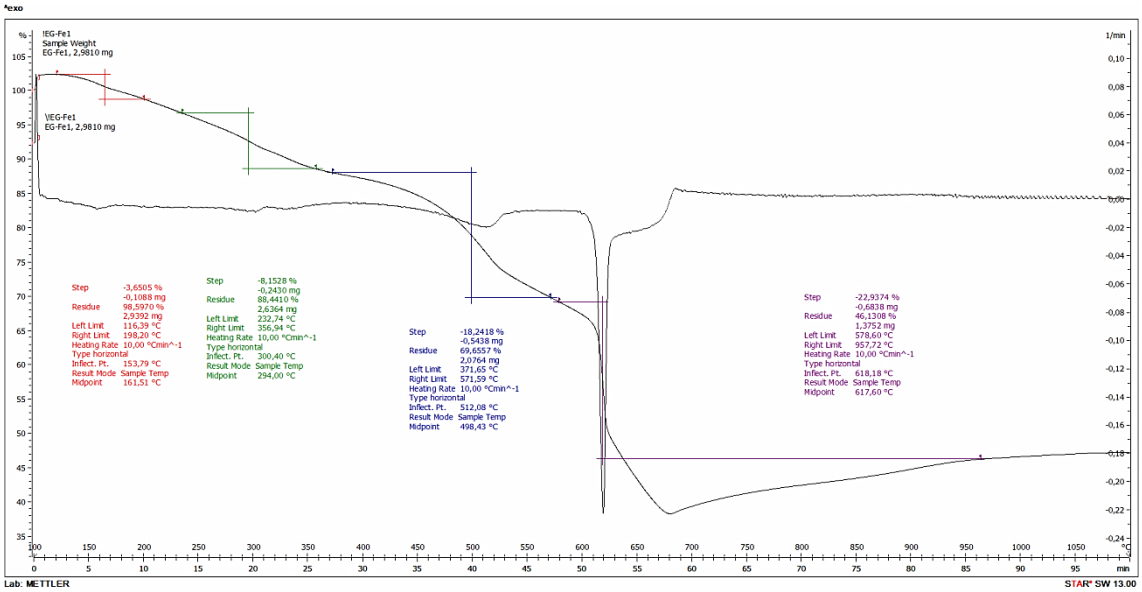
EK-14. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol ün Demir(II) kompleksinin infrared spektrumu



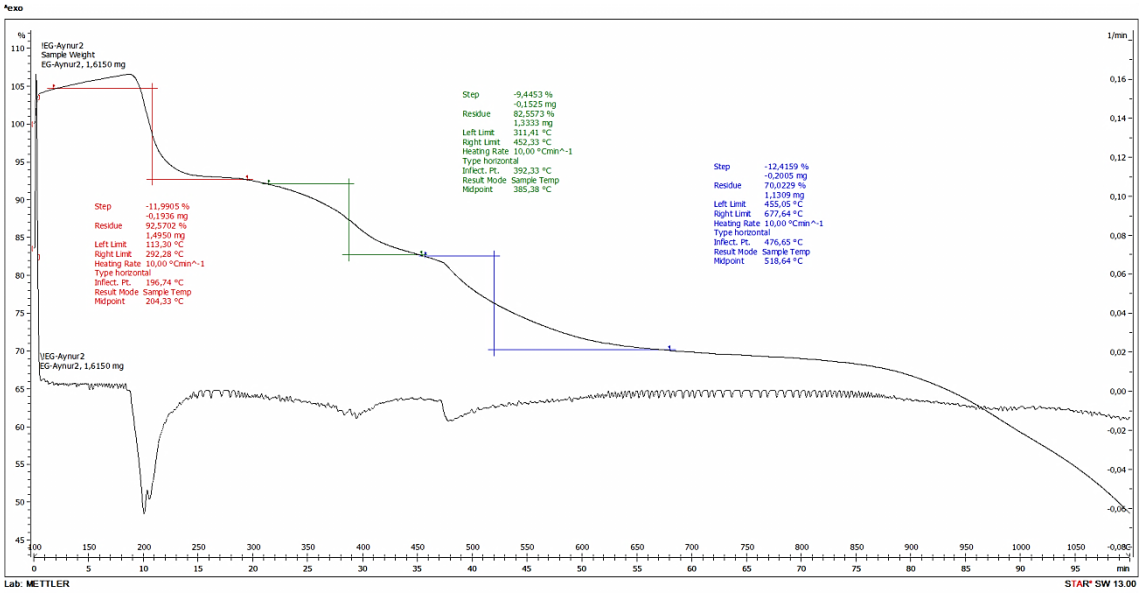
EK-15. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün Demir(II) kompleksinin TGA-DTG diyagramı



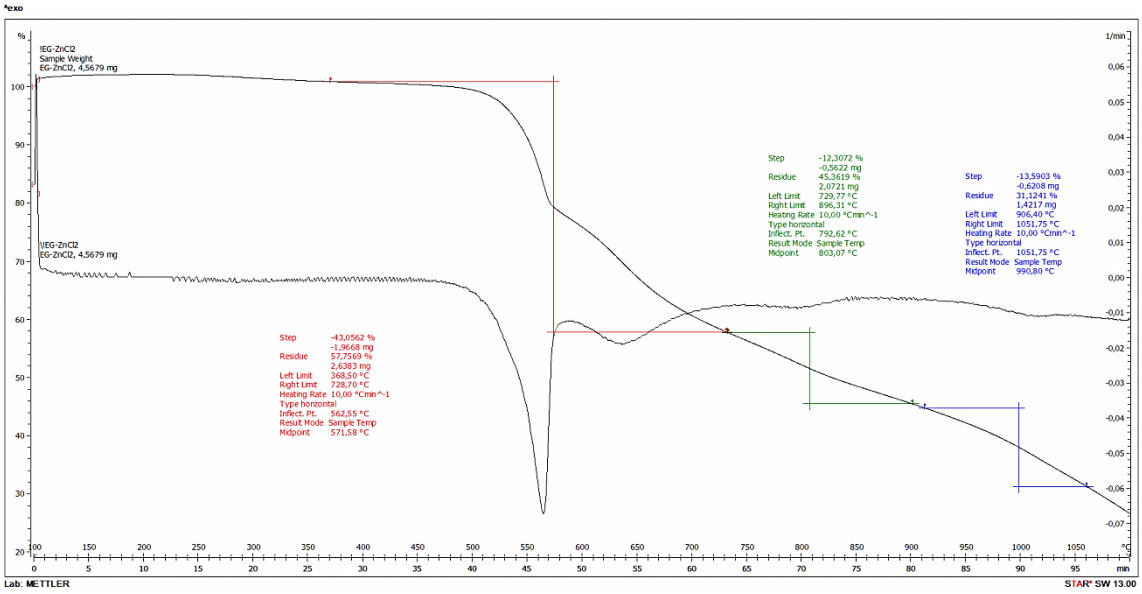
EK-16. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol ün Demir(II) kompleksinin TGA-DTG diyagramı



EK-17. (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil)fenol ün Çinko(II) kompleksinin TGA-DTG diyagramı



EK-18. (E) -2- (2-hidroksibenzilidenamino) piridin-3-ol ün Çinko(II) kompleksinin TGA-DTG diyagramı



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Aynur ERTÜRK
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : OSMANİYE-01/07/1992
Telefon : 0543 819 42 34
Faks :
e-mail : aynurertrk@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	**M.Akif Ersoy Lisesi Merkez Osmaniye**	**2008**
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi Selçuklu Konya**	**2012**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi Selçuklu Konya**	**2015**
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2012	**Çev-Pet Petr.Ürün.Ger.Dön.Kim.Nak. San.ve Ltd. A.Ş.**	**Kimyager**
2015	**Milli Eğitim Bakanlığı**	**Kimya Öğretmeni**

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

ERTÜRK AYNUR,GÜLER ERSIN,KURSUNLU AHMED NURI (2015). ‘’2-Amino-3-Hidroksi Piridin’’ denTüreyen Schiff Bazının Sentezi veFe(II), Sn(II), Pb(II), Zn(II) Komplekslerinin Hazırlanması.V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi.