

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇOK DIŞLI SCHIFF BAZLARININ MANGAN
KOMPLEKSLERİ: SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
KATALAZ AKTİVİTESİ**

**Tezi Hazırlayan
Murat KARAKOÇ**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Fatma KARİPCİN**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2016
NEVŞEHİR**

Prof. Dr. Fatma KARİPCİN danışmanlığında **Murat KARAKOÇ** tarafından hazırlanan "**Çokdişli Schiff Bazlarının Mangan Kompleksleri: Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalaz Aktivitesi**" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

04/08/2016

JÜRİ

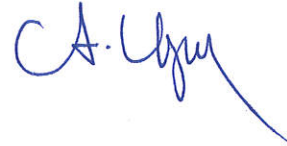
Başkan : Prof. Dr. Esengül KIR



Üye : Prof. Dr. Fatma KARİPCİN



Üye : Doç. Dr. Aslıhan KARATEPE



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 05.08.2016 tarih ve 29-264 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

05/08/2016

Doç. Dr. Şahlan ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü



TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.


Murat KARAKOÇ

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamın planlanmasında, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında hoşgörüsünü, ilgisini, hem maddi hem manevi desteğini esirgemeyen, her zaman engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, saygı değer hocam sayın Prof. Dr. Fatma KARİPCİN' e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan, öğrenim hayatım boyunca hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak beni bu günlere getiren, en büyük desteğim olan çok değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca katalaz aktivitesinin incelenmesinde yardımcı olan sayın Doç. Dr. Bülent DEDE hocama ve ICP analizlerini yapan Nevşehir Halk Sağlığı Laboratuvarı çalıőanlarına teşekkür ederim.

**ÇOK DIŐLİ SCHIFF BAZLARININ MANGAN KOMPLEKSLERİ: SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KATALAZ AKTİVİTESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Murat KARAKOÇ

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ağustos 2016

ÖZET

Bu çalışmada, ilk olarak 4-(kloroasetil)bifenil, kloroasetil klorür ve bifenilin, alüminyum klorür katalizörlüğünde, Friedel-Crafts açılleme reaksiyonuna göre hazırlanmıştır. Kuru HCl gazı varlığında, 4-(kloroasetil)bifenil ile alkil nitritin reaksiyonuyla 4-bifenilglioksilohidroksimoil klorür elde edilmiştir. İki dişli oksim ligandı (4-(morfolinoisonitrosoasetil)bifenil), 4-bifenilkloroglioksim ve morfolinin kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlendi. İki dişli oksim ligandı ile trietilentetraaminin kondenzasyonundan altı dişli Schiff bazı ligandı elde edilmiştir.

İki dişli oksim ligandı ve altı dişli Schiff bazı ligandının yeni tek ve çift çekirdekli mangan(II) ve mangan(III)'ün kompleksleri hazırlanmış ve farklı fiziksel teknikler ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları ICP, FT-IR spektrum verileri, termal analiz, elementel analiz, iletkenlik ve manyetik susseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmıştır. 4-(Morfolinoisonitrosoasetil)bifenil ¹H ve ¹³C NMR ile de karakterize edilmiştir. Ayrıca, komplekslerin hidrojen peroksit ile disproporsiyonlaşması için gösterdikleri katalitik aktivite, 1-metilimidazol varlığında incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, katalaz, mangan, oksim, çift çekirdekli kompleks

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatma KARİPCİN

Sayfa Adeti: 61

**MANGANESE COMPLEXES OF MULTINUCLEAR SCHIFF BASES:
SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALASE-LIKE ACTIVITY
(M. Sc. Thesis)**

**Murat KARAKOÇ
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
August 2016**

ABSTRACT

In this study, firstly, 4-(chloroacetyl)biphenyl was prepared from the reaction of chloroacetyl chloride with biphenyl in the presence of aluminium chloride according to Friedel-Crafts acylation. 4-Biphenylglyoxylohydroximoyl chloride was obtained by reacting 4-(chloroacetyl)biphenyl with alkyl nitrite in the presence of dry HCl gas. Didentate oxime ligand [4-(morpholinoisonitrosoacetyl)biphenyl] was synthesized by condensation reaction between 4-biphenylchloroglyoxime and morpholine. Sixdentate Schiff base ligand was prepared by condensing of triethylenetetraamine with didentate oxime ligand.

New mono- and dinuclear manganese(II) and manganese(III) complexes of didentate oxime ligand and sixdentate Schiff base ligand have been prepared and characterized by different physical techniques. Structures of complexes synthesized were identified with ICP, FT-IR spectral data, thermal analysis, elemental analysis, conductivity and magnetic susceptibility measurements. (4-(Morpholinoisonitrosoacetyl)biphenyl) was further characterized by ¹H and ¹³C NMR. Furthermore, catalytic activity of the complexes for the disproportionation of hydrogen peroxide was also investigated in the presence of 1-methylimidazole.

Key Words : Schiff base, catalase, manganese, oxime, dinuclear complex.

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Fatma KARİPCİN

Page Number: 61

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	
KURAMSAL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI.....	2
2.1. Koordinasyon Bileşikleri	2
2.2. Schiff Bazları	4
2.2.1. Schiff bazlarının adlandırılması.....	5
2.2.2. Schiff bazlarının sentez yöntemleri	6
2.2.2.1. Aldehit ve ketonların primer aminlerle tepkimesinden	6
2.2.2.2. Organometalik bileşiklerin nitrillerle tepkimesinden	8
2.2.2.3. Organometalik bileşikler ile C=N çifte bağlı bileşiklerin tepkimesinden	8
2.2.2.4. Karbon azot bileşiklerinin indirgenmesinden	9
2.2.2.5. Aminlerin yükseltgenmesinden	10
2.2.2.6. Metal amitlerin tepkimesinden	11
2.2.2.7. Fenollerin nitrillerle tepkimesinden.....	11
2.2.3. Schiff bazlarının tepkimeleri.....	11

2.2.3.1. İmin bileşiklerinin hidrojenlenmesi	11	
2.2.3.2. İmin bileşiklerinin indirgenmesi	12	
2.2.3.3. Schiff bazlarının hidrolizi	12	
2.2.3.4. Kishner indirgenmesi	12	
2.2.4. Schiff bazı komplekslerinin sınıflandırılması	12	
2.2.4.1. ON tipi Schiff bazları	13	
2.2.4.2. O-N-O tipi Schiff bazları	13	
2.2.4.3. ONN tipi Schiff bazları	13	
2.2.4.4. O-N-N-O tipi Schiff bazları	14	
2.2.4.5. SNNS tipi Schiff bazları	14	
2.2.4.6. NNN tipi Schiff bazları	15	
2.2.4.7. NNNN tipi Schiff bazları	15	
2.2.4.8. Kompartıman tipi Schiff bazları	16	
2.2.5. Schiff bazlarının metal kompleksleri	16	
2.2.6. Schiff bazı komplekslerinin kullanım alanları	16	
2.3. Mangan	17	
2.4. Katalaz	18	
2.5. Literatür Araştırması	19	
BÖLÜM 3		
MATERYAL – YÖNTEM VE BULGULAR		24
3.1. Kullanılan Maddeler	24	
3.2. Kullanılan Aletler	24	
3.3. Çalışma Metodu	25	
3.4. Deneysel Bölüm	26	
3.4.1. 4-(Kloroasetil)bifenilin sentezi	26	

3.4.2.	4- Bifenilhidroksimoil klorür[ketooksim] ’ün sentezi	27
3.4.3.	4-(Morfolinoisonitrosoasetil)bifenil (HL) Sentezi (L)	28
3.4.4.	Komplekslerin sentezi.....	30
3.4.4.1.	[MnL ₂ (H ₂ O) ₂] (1) kompleksinin sentezi.....	30
3.4.4.2.	[Mn(L ₂)OH(H ₂ O)] (2) kompleksinin sentezi.....	31
3.4.4.3.	[Mn(L ₂)N ₃ (H ₂ O)] (3) kompleksinin sentezi	33
3.4.4.4.	[Mn(L ₂ tren)] (4) kompleksinin sentezi	34
3.4.4.5.	[Mn ₂ (L ₂ tren)(N ₃) ₂] (5) kompleksinin sentezi.....	36
3.4.4.6.	[Mn ₂ (L ₂ tren)(N ₃) ₄] (6) kompleksinin sentezi.....	37
3.4.5.	Katalaz aktivitesinin incelenmesi	39
BÖLÜM 4		
SONUÇLAR VE TARTIŞMA		40
4.1.	FT-IR Spektrumları.....	40
4.2.	¹ H- ve ¹³ C-NMR Spektrumları.....	42
4.3.	Termogravimetrik (TG-DTG) Analiz	43
4.4.	Manyetik Susseptibilite.....	48
4.5.	İletkenlik Ölçümleri	49
4.6.	Katalaz Aktivitesi.....	49
4.7.	Sonuç ve Öneriler.....	51
KAYNAKLAR		53
ÖZGEÇMİŞ		61

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1. Komplekslerin termal analiz (TG-DTG) sonuçları.....	44
Tablo 4.2. Komplekslerin reaksiyon hızları.....	50

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Hem molekülü	3
Şekil 2.2. Klorofil molekülü	4
Şekil.2.3. Schiff bazlarının adlandırılması	5
Şekil 2.4. ON tipi Schiff bazı	13
Şekil 2.5. ONO tipi Schiff bazı	13
Şekil 2.6. ONN tipi Schiff bazı	14
Şekil 2.7. ONNO tipi Schiff bazı.....	14
Şekil 2.8. SNNS tipi Schiff bazı.....	15
Şekil 2.9. NNN tipi Schiff bazı	15
Şekil 2.10. NNNN tipi Schiff bazı.....	15
Şekil 2.11. Kompartıman tipi Schiff bazları.....	16
Şekil 3.1. 4-(Kloroasetil)bifenilin FT-IR Spektrumu	27
Şekil 3.2. 4- Bifenilhidroksimoil klorür[ketooksim] 'ün FT-IR Spektrumu	28
Şekil 3.3. 4-(Morfolinoisonitrosoasetil)bifenilin FT-IR Spektrumu	29
Şekil 3.4. $[MnL_2(H_2O)_2]$ kompleksinin yapısı	30
Şekil 3.5. $[MnL_2(H_2O)_2]$ kompleksinin FT-IR Spektrumu	31
Şekil 3.6. $[Mn(L_2)OH(H_2O)]$ kompleksinin yapısı	32
Şekil 3.7. $[Mn(L_2)OH(H_2O)]$ kompleksinin FT-IR Spektrumu	33
Şekil 3.8. $[Mn(L_2)N_3(H_2O)]$ kompleksinin açık yapısı	33
Şekil 3.9. $[Mn(L_2)N_3(H_2O)]$ kompleksinin FT-IR Spektrumu	34
Şekil 3.10. $[Mn(L_2tren)]$ kompleksinin yapısı.....	35
Şekil 3.11. $[Mn(L_2trien)]$ kompleksinin FT-IR Spektrumu	35
Şekil 3.12. $[Mn_2(L_2tren)(N_3)_2]$ kompleksinin yapısı	36
Şekil 3.13. $[Mn_2(L_2tren)(N_3)_2]$ kompleksinin FT-IR Spektrumu	37

Şekil 3.14. $[\text{Mn}_2(\text{L}_2\text{tren})(\text{N}_3)_4]$ kompleksinin yapısı	38
Şekil 3.15. $[\text{Mn}_2(\text{L}_2\text{trien})(\text{N}_3)_4]$ kompleksinin FT-IR Spektrumu	38
Şekil 4.1. 4-(Morfolinoisonitrosoasetil)bifenilin ^1H -NMR spektrumu	42
Şekil 4.2. 4-(Morfolinoisonitrosoasetil)bifenilin ^{13}C -NMR spektrumu	43
Şekil 4.3. $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin termal analiz diyagramı	45
Şekil 4.4. $[\text{Mn}(\text{L}_2\text{tren})]$ kompleksinin termal analiz diyagramı	46
Şekil 4.5. $[\text{Mn}_2(\text{L}_2\text{tren})(\text{N}_3)_2]$ kompleksinin termal analiz diyagramı.....	47
Şekil 4.6. $[\text{Mn}_2(\text{L}_2\text{tren})(\text{N}_3)_4]$ kompleksinin termal analiz diyagramı.....	48
Şekil 4.7. 4-(Morfolinoisonitrosoasetil)bifenil(L) ve mangan komplekslerinin (1 : $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$; 2 : $[\text{Mn}(\text{L}_2)\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$; 3 : $[\text{Mn}(\text{L}_2)\text{N}_3(\text{H}_2\text{O})]$) zamana karşı açığa çıkardıkları O_2 miktarı grafiği.....	49
Şekil 4.8. Çok dişli Schiff bazı ligandının mangan komplekslerinin (4 : $[\text{Mn}(\text{L}_2\text{tren})]$; 5 : $[\text{Mn}_2(\text{L}_2\text{tren})(\text{N}_3)_2]$; 6 : $[\text{Mn}_2(\text{L}_2\text{tren})(\text{N}_3)_4]$) zamana karşı açığa çıkardıkları O_2 miktarı grafiği	50

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

FT-IR	Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometresi
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma-Kütle spektrometresi
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
TG-DTG	Termal gravimetri-Diferansiyel termal gravimetri
DMF	N,N-dimetilformamid
Tren	Trietilentetraamin
B.M.	Bohr manyetonu
mL	Mililitre
y (IR)	Yayvan
ş (IR)	Şiddetli
o (IR)	Orta
z (IR)	Zayıf

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Koordinasyon bileşiği, metal atomunun çevresine belirli geometride iyon ve/veya moleküllerle sarılıp, koordine kovalent bağ teşkil edilmesiyle oluşur. Bir koordinasyon bileşiğinin oluşumu, metalin elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, elektron verici olarak davranan ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplarla moleküldeki diğer atomlara bağlıdır.

Boyarmadde, polimer, ilaç endüstrisinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidant, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlar gibi daha bir çok alanda koordinasyon bileşiklerinden faydalanılmaktadır [1-5].

Çok dişli Schiff bazları ve oksim ligandları, farklı donör atomları ile metallere çeşitli şekillerde bağlanabildikleri için, farklı stokiyometri, yapı ve manyetik özelliklere sahip mononükleer ya da polinükleer kompleksler meydana getirebilmektedirler. Bu ligandlardaki fonksiyonel grupların değişmesi de komplekslerin bazı özelliklerinin değişmesine sebep olmaktadır.

Oksimler ve metal kompleksleri, tıp, biyoorganik sistemler, kataliz işlemleri, elektrokimyasal ve elektrooptiksensör alanlarında birçok kimyasal işlemin mevcut uygulamalarında kullanılmakta ve geniş bir spektrumda değişen fizikokimyasal özelliklerinden dolayı, günümüzde büyük ilgi görmektedir.

Bu çalışmada bifenil başlangıç maddesi kullanılarak Friedel-Crafts tepkimesi ile 4-(kloroasetil)bifenil ve bu maddenin oksim türeviden olan 4-bifenilglioksilohidroksimoil klorür elde edildi. Bu oksim bileşiğinin morfolin ile tepkimesinden de morfolin türeviden ve bu maddenin trietilentetraamin ile reaksiyonundan altı dişli Schiff bazı türeviden elde edildi. Bu ligandların Mn(II) ve Mn(III) tuzları ile reaksiyonundan oksim kompleksleri sentezlendi. Elde edilen tüm maddelerin yapıları FT-IR, ICP-MS, element analizi, TGA, iletkenlik ölçümleri, ¹H ve ¹³C NMR, manyetik susseptibilite vb. yöntemler ile aydınlatıldı ve katalaz aktivitesi incelendi.

BÖLÜM 2

KURAMSAL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI

2.1. Koordinasyon Bileşikleri

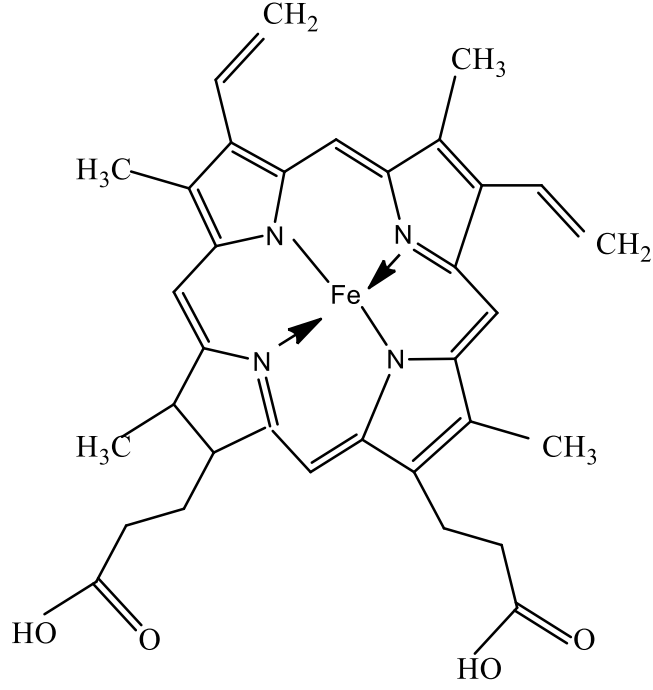
Organik ve inorganik bileşiklerin kaynaşması sonucu oluşan koordinasyon bileşikleri, sayılarının fazlalığı, yapıları, renkleri, manyetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle anorganik kimyada önemli bir yere sahiptir. Koordinasyon bileşiklerine ait tepkimelerin açıklanması ve bağ kuramlarının Alfred Werner (1866-1919) ile başladığı kabul edilmesine rağmen, bu bileşikler çok daha önceden bilinmekte ve kullanılmakta idi.

Koordinasyon kimyasının ilerlemesinin önünde engel teşkil eden değerlik bağ teorisi, Werner Teorisi ile aşılmış, bu teori 1913 yılında Werner'e Nobel ödülünü kazandırmıştır. Bu teori bir katyonun değerlik sayısının yanında bir de koordinasyon sayısının olabileceğini göstermiştir. İlerleyen süreçte G. N. Lewis değerlik bağ ve koordinasyon sayılarının elektronik açıklamalarını yapmıştır. N.V. Sitgwick ise birçok bileşiğin bağ türünü açıklamış ve böylece koordinasyon kimyasının önü açılmıştır. Buna rağmen koordinasyon kimyası, 1945 yılından sonra daha hızlı bir ilerleme göstermiştir. Bunun başlıca nedenleri arasında, L. Pauling'in bağlar teorisi, enstrümental metotların ilerlemesi, susuz ortam tepkimelerinin gelişmesi gibi unsurlar yer almaktadır [6].

İki veya daha fazla noktadan metal atomuna bağlanan ligandlara, çok dişli ligand veya şelat yapan ligand adı verilir, bu çok dişli ligandların metal atomu ile 5 ya da 6 lı halka oluşturmasıyla oluşan bileşiklere ise şelat denir. Çok sayıda ligand olmasına rağmen metal ile bağ oluşturabilen donör atomların sayısı azdır. Üzerinde en çok araştırma yapılan donör atomlar ise azot, kükürt ve oksijendir [7].

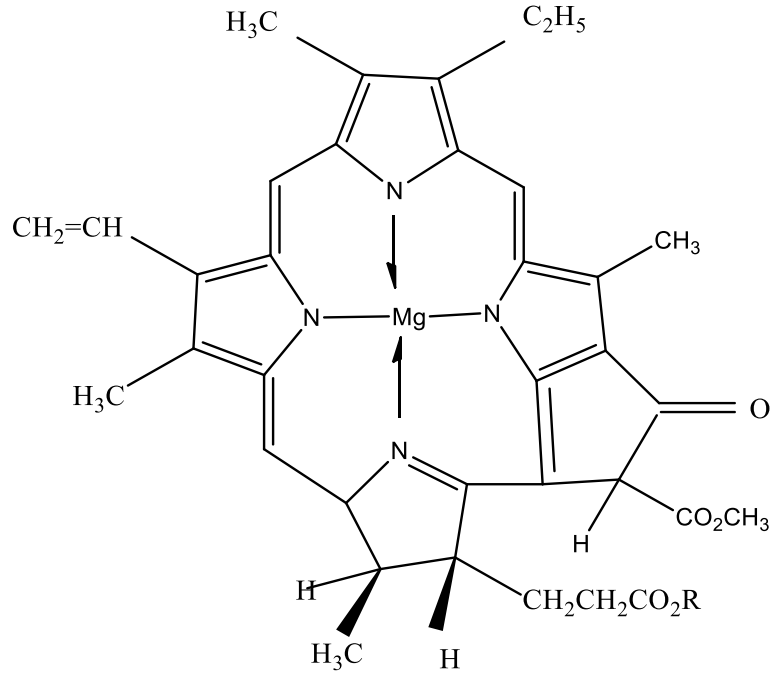
Koordinasyon bileşikleri biyolojik sistemlerde de bulunduğu ve canlılar için hayati önemi olan birçok reaksiyonda aktif rol aldığı için biyolojik yapılarda koordinasyon bileşiklerinin önemi büyüktür. Canlıların yaşaması için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti de akciğerlere taşıyan kandaki hemoglobinin

heminprostetik grubu, demirin pirol sistemine bağlanarak oluşturduğu bir şelat bileşigidir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Hem molekülü

Su ve karbondioksitin glikoz ve oksijene dönüştürüldüğü fotosentez olayında katalizör rolü oynayan ve bitkilere yeşil renk veren pigment klorofil (Şekil 2.2)'de bir magnezyum-pirol şelatıdır. Hem grubundaki Fe atomu ve klorofildeki Mg atomu, porfin yapısında hidrojen atomlarının yerine değişik grupların geçmesiyle türetilebilen ve porfirin adı verilen dört dişli bir ligandla koordinasyona girmiştir. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemleri ile oluşturdukları kompleksler biyolojik katalizörler yani enzimlerdir [6].



Şekil 2.2. Klorofil molekülü

2.2. Schiff Bazları

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan, azometin ($\text{CH}=\text{N}$) grubu içeren ve genel olarak $\text{RCH}=\text{NR}_1$ genel formülüyle gösterilen bileşiklere “Schiff Bazı” denir, bu formülde R ve R_1 alkil veya aril sübstitüentleridir. Schiff bazları, primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyonundan elde edilen bileşiklerdir. Schiff bazlarındaki azometin grubunun en karakteristik özelliklerinden birisi de metallerle kompleks oluşturmasıdır.

İlk olarak 1864’te Schiff tarafından elde edilen Schiff bazları, Pfeiffer tarafından ilk kez ligand olarak kullanılmıştır [8]. Schiff bazlarının kararlı 5 veya 6 halkalı şelatlar 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 [9].

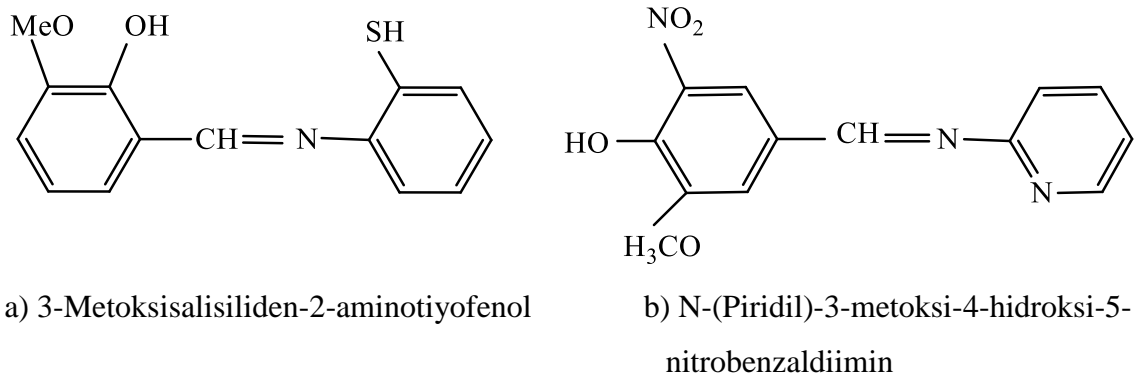
Schiff bazı ve metal komplekslerinin kullanım alanı oldukça geniştir. Schiff bazları ve kompleksleri, kimyacılar kadar biyologlar, fizikçiler ve diğer bilim adamlarının da ilgisini çekmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı

antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu [10]; Mn ve Ru şelatlarının özel koşullar altında suyun fotolizini katalizlediği [11]; Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatlarının katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde başarı ile kullanılabilceği tespit edilmiştir [12]. Literatürde Schiff bazı komplekslerinin biyolojik aktivite, katalizör, manyetik özellik gibi davranışlarını inceleyen birçok yayın bulunmaktadır [13-18].

Schiff bazları, yapılarında bulunan N, S, O gibi donör atomlar sayesinde rahatlıkla kompleks oluşturabilmektedir. Bu donör atomların türü ve sayısının, kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi vardır. Kompleksin yapısına, ligandın tepkimeye girdiği metal tuzu, tepkimeye giren ligand ve metal tuzunun molar oranı gibi etkenler de etki edebilmektedir.

2.2.1. Schiff bazlarının adlandırılması

Schiff bazlarının literatürlerde farklı şekilde adlandırılmasına rastlanmaktadır. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilalদিimin, benzilidenamin, imino veya salisiliden anilin şeklinde adlandırılmaktadır. Aşağıda bazı Schiff bazı türü bileşiklerin kimyasal yapısı ve adları Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3. Schiff bazlarının adlandırılması

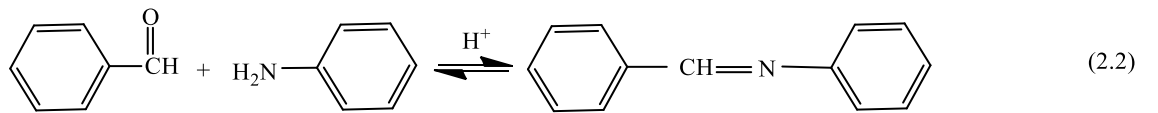
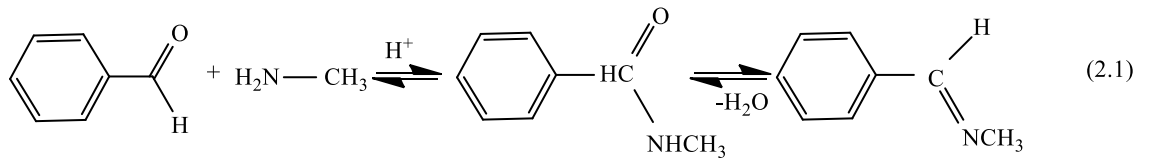
2.2.2. Schiff bazlarının sentez yöntemleri

2.2.2.1. Aldehit ve ketonların primer aminlerle tepkimesinden

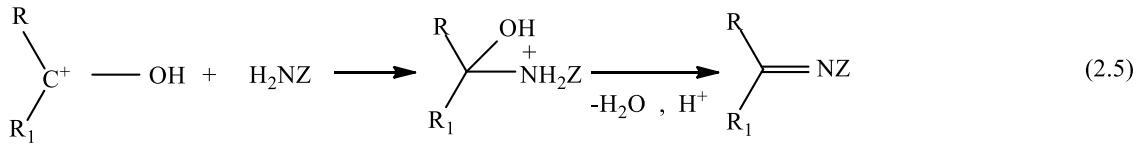
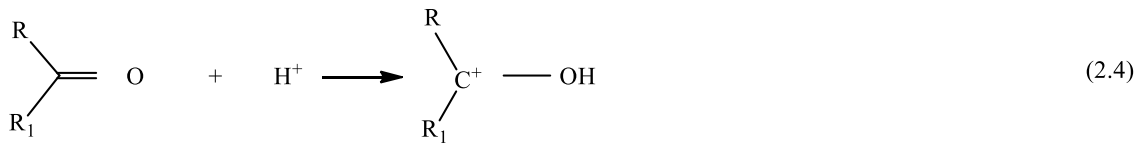
Schiff bazlarının eldesinde en yaygın kullanılan metot, alifatik ya da aromatik aldehit veya ketonların alifatik ya da aromatik primer aminlerle tepkimesidir. Bu tepkime çeşitli koşullarda örneğin;

- Gaz halindeki primer amini katı keton eriği üzerinden geçirerek,
- Aminlerin aldehitlerle çözücüsüz ve katalizörsüz tepkimesinden,
- Aldiminlerin düşük kaynama noktasına sahip çözücü ile suyun azeotrop oluşturarak ortamdaki uzaklaştırılmasıyla,
- Aldehitlerin primer aminler ile eter, THF veya benzen içinde çözülüp ve moleküler elek kullanılarak tepkimesinden,
- Su fazındaki aminlerin ketonlarla tepkimesinden,
- Sodyum veya potasyum hidroksit katalizörlüğünde düşük sıcaklıklarda tepkimelerinden,
- Yüksek sıcaklık ve basınçlı ortama bazelenerek,
- p-Toluensulfonik asit, metansulfonik asit veya titanyum tetraklorit gibi asidik reaktiflerin varlığında dehidratasyon ile gerçekleşebilir.

Schiff bazları primer amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılarak su ayrılması sonucu elde edilebilir. Örneğin aminotiyoller, o-aminofenoller, α -amino asitler ve amino alkollere asetofenon veya benzaldehit ve benzerlerinin katılması ile elde edilebilir.



Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanılırsa daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir. Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin tepkimesinden elde edilen Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur.

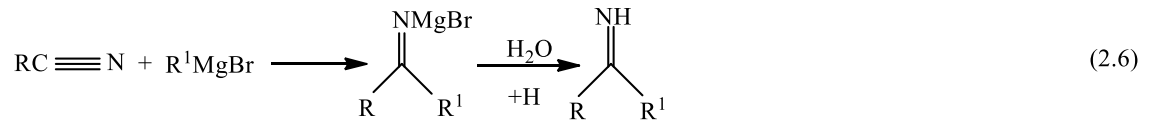


İmin oluşumu pH' a bağlı bir tepkimedir. İlk basamakta çözelti çok asidik olursa nükleofilik aminin derişimi azalır ve normalde hızlı olan tepkime yavaşlamaya başlar. İkinci basamakta OH⁻ grubu su olarak ayrılmaktadır ve ortamdaki asit derişiminin artması ikinci basamağın hızının artmasına sebep olur. Bu nedenle en uygun pH, bu iki ucun arasındaki pH değeridir. En uygun pH ortamında tepkimenin hızı en yüksek olur ve yapılan çalışmalarda en uygun pH değeri 3–4 olarak bulunmuştur. Bu pH da ortamdaki aminlerin bir kısmı protonlanmıştır fakat nükleofilik katılma tepkimesinin başlaması için serbest aminde ortamda bulunmaktadır. Aynı primer aminle tepkime veren alifatik aldehit, aromatik aldehit, aromatik keton ve alifatik ketonların hızları karşılaştırıldığında tepkime hızı sıralaması; aromatik aldehit > alifatik aldehit > alifatik keton > aromatik keton olarak bulunmuştur. Ketonlar ile primer aminlerin tepkimesinin verimini arttırmak için aldehitlere göre yüksek sıcaklık ve daha uzun tepkime süresi gerekmektedir.

Reaksiyonda kullanılan aminler göz önüne alındığında, kullanılan amin ne kadar zayıfsa reaksiyon hızının da o kadar düşük olduğu gözlemlenmiştir [19]. Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici gruplar (NO₂ gibi) taşıması aromatik aldehitlerle tepkime hızını düşürür. Çünkü azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılır [20]. Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron itici grupların olması durumunda reaksiyon hızı artar. Aromatik aminlerde halkada elektron verici gruplar bulunması durumunda ise reaksiyon hızı yükselir [21].

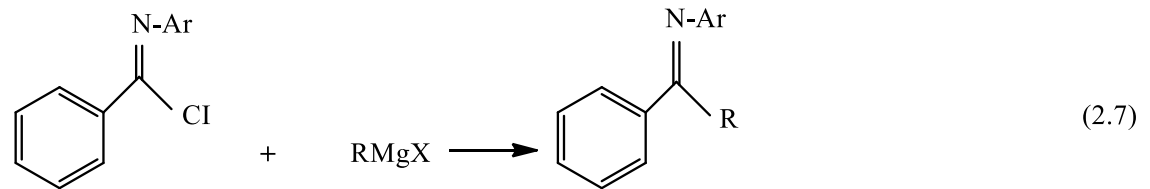
2.2.2.2. Organometalik bileşiklerin nitrillerle tepkimesinden

Grignard reaktiflerinin nitrillerle tepkimesinden ketiminler elde edilebilir. Oluşan ara katılma ürünlerinin ketonlara hidrolize uğramasını engellemek için ortama susuz amonyak veya susuz hidrojen klorür ilave ederek ara katılma ürünlerinin izolasyonu sağlanabilir.

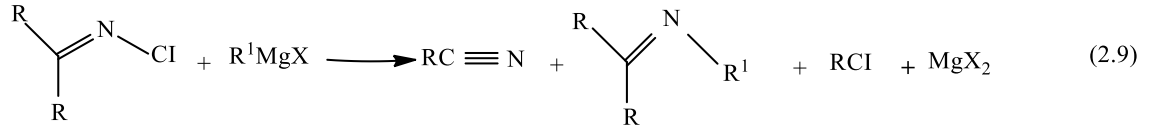
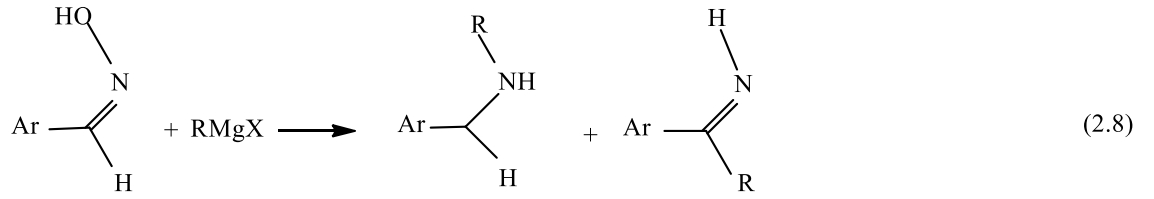


2.2.2.3. Organometalik bileşikler ile C=N çifte bağlı bileşiklerin tepkimesinden

Grignard reaktifinin aril veya alkil grubunun C-klor-N-benzilideanilinlerdeki klor atomu ile yer değiştirmesi sonucu iminler elde edilebilmektedir.

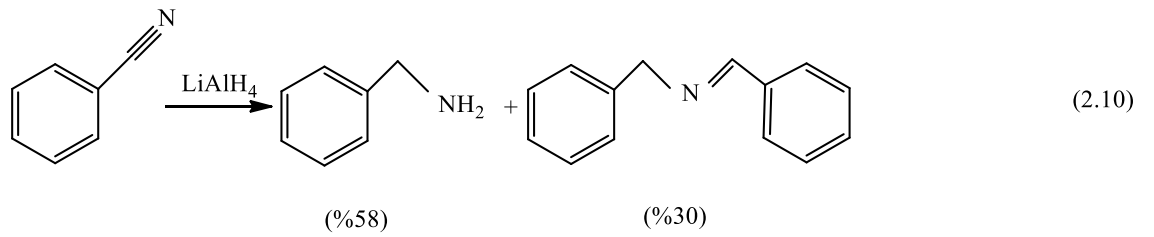


Aromatik aldehitlerin oksimlerinin Grignard reaktifleri ile tepkimesi sonucu ana ürün olarak benzilamin elde edilir, yan ürün olarak ise ketiminler elde edilebilmektedir.

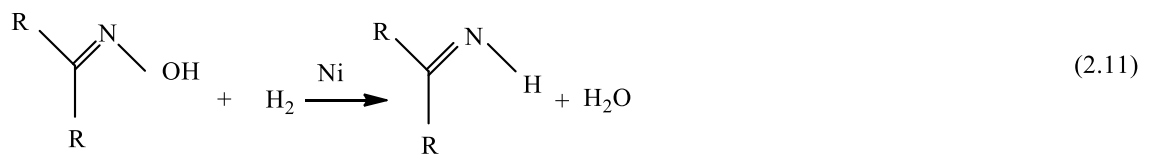


2.2.2.4. Karbon azot bileşiklerinin indirgenmesinden

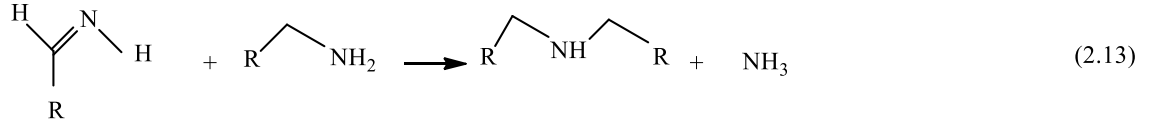
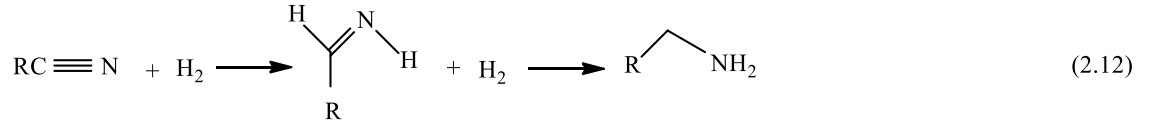
LiAlH_4 'in tetrahidrofuranlı çözeltisi aromatik nitrilleri amin ve imin elde etmek üzere indirger.



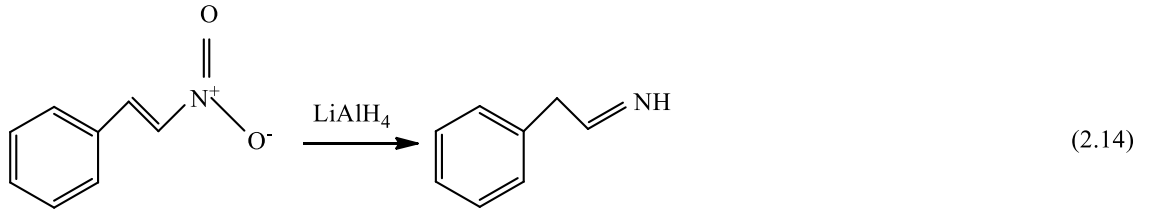
Alifatik ve aromatik ketonların oksimleri, nikel katalizörlüğünde basınç altında hidrojen tarafından ketiminler elde etmek için indirgenirler.



Nitriller, platin veya nikel katalizörlüğünde iminleri elde etmek için hidrojene edilebilirler fakat bu reaksiyonun verimi iminlerin amine doğru indirgenmesi ve kondenzasyon sebebiyle düşüktür.

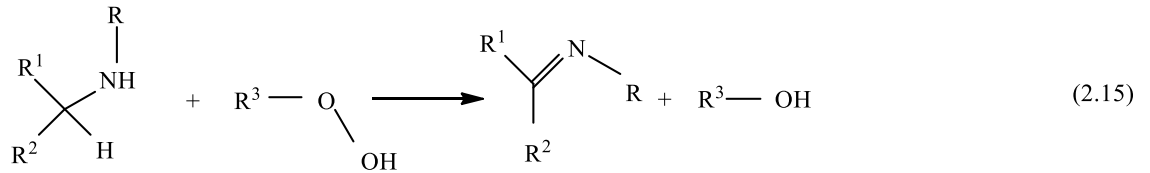


α -Nitrostirenler LiAlH_4 katalizörlüğünde % 20 lik sodyum potasyum tartarat çözeltisi içinde hidrolize olarak iminlere indirgenebilirler [19].

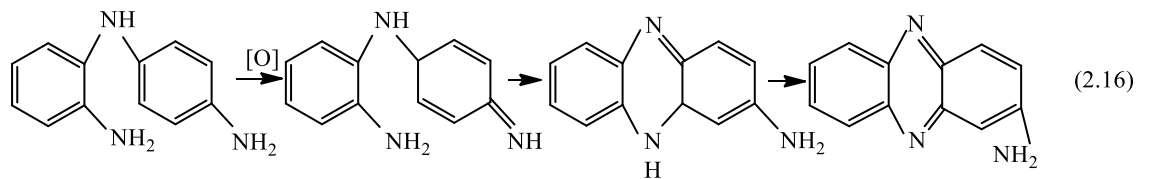


2.2.2.5. Aminlerin yükseltgenmesinden

Peroksitler ve hidroperoksitler primer ve sekonder alifatik aminleri iminlere yükseltgeyebilmektedir.

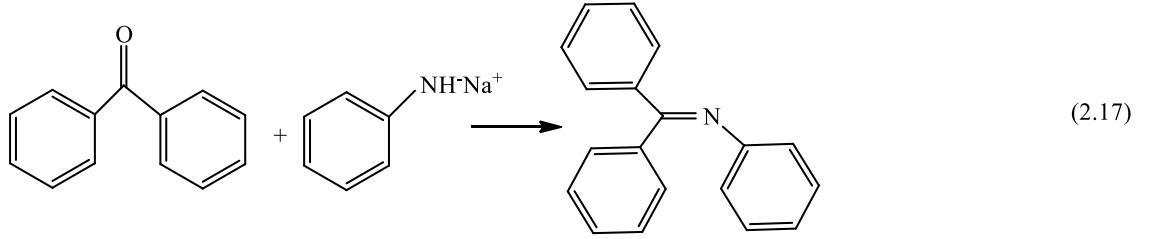


Kompleks aromatik aminlerin nitrobenzen, gümüş oksit, potasyum ferrisiyanür gibi reaktifler ile siklik iminleri oluşturabildiği son yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur [19].



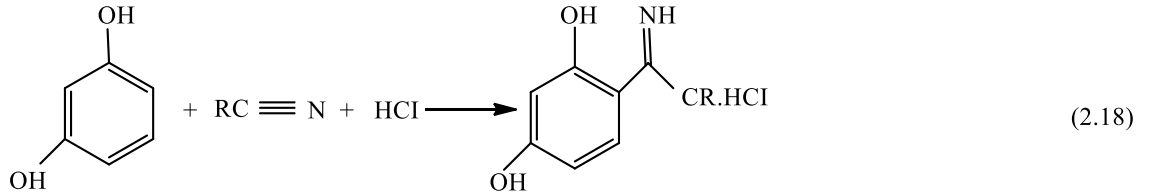
2.2.2.6. Metal amitlerin tepkimesinden

Primer aminlerin kalsiyum veya alkali metal tuzlarının aromatik ketonlar ile tepkimesi sonucunda iminler elde edilebilir.



2.2.2.7. Fenollerin nitrillerle tepkimesinden

Alkil veya aril siyanürlerin, fenol ve fenol eterlerle hidrojen klorür katalizörlüğünde reaksiyonundan ketiminler elde edilmektedir.



2.2.3. Schiff bazlarının tepkimeleri

2.2.3.1. İmin bileşiklerinin hidrojenlenmesi

İmin bileşiklerine nikel katalizörlüğünde hidrojen ilavesi ile sekonder aminler oluşur.



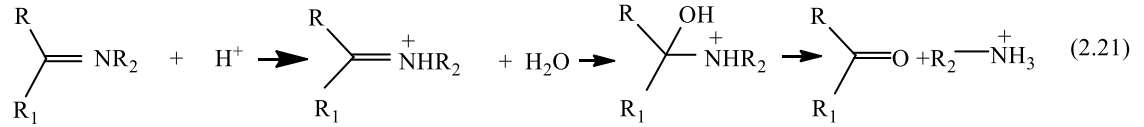
2.2.3.2. İmin bileşiklerinin indirgenmesi

İmin bileşiklerine sodyum siyanoborhidrür (NaBH₃CN) ilave edilince imin indirgenir ve ikincil amin oluşur.



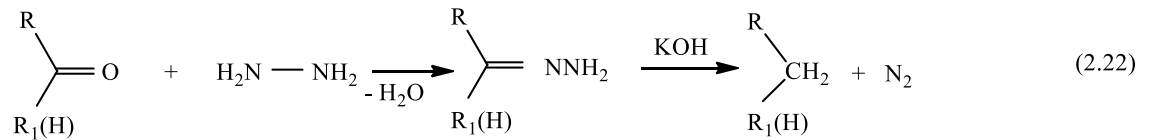
2.2.3.3. Schiff bazlarının hidrolizi

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



2.2.3.4. Kishner indirgenmesi

Kishner indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve bir baz ile muamele edilerek tepkime sonucunda bir alkan oluşur.

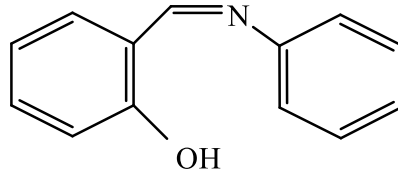


2.2.4. Schiff bazı komplekslerinin sınıflandırılması

Schiff bazlarının ligandları ve metal komplekslerinin sınıflandırılması, bileşiğin sahip olduğu donör atomlar dikkate alınarak yapılır. Buna göre en çok rastlanan metal kompleksleri: ON, ONO, ONN, ONNO, SNNS, NNNN donör atom sistemine sahip olanlardır [22-24]. Bu türden Schiff bazlarına ait örnekler aşağıda gösterilmiştir.

2.2.4.1. ON tipi Schiff bazları

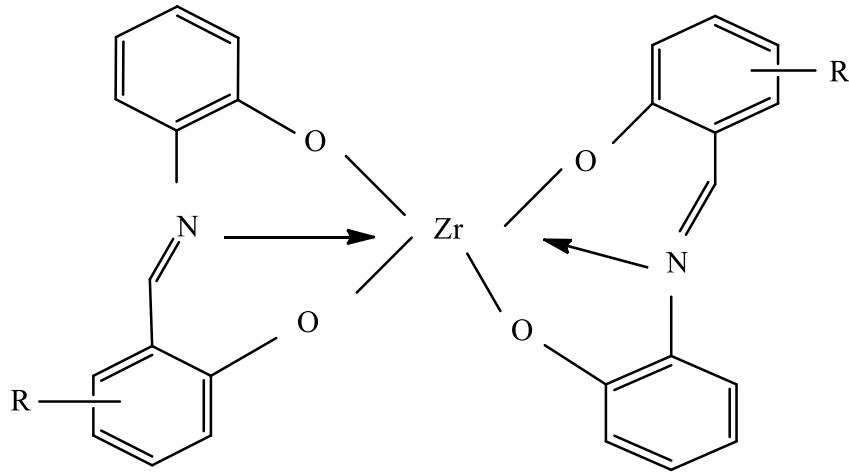
Metanollü ortamda kararlı olarak elde edilebilen salisilaldehit ile anilinin oluşturduğu ON tipindeki Schiff bazı (Şekil 2.4.) iki dişli ligand olarak davranır [25].



Şekil 2.4. ON tipi Schiff bazı

2.2.4.2. O-N-O tipi Schiff bazları

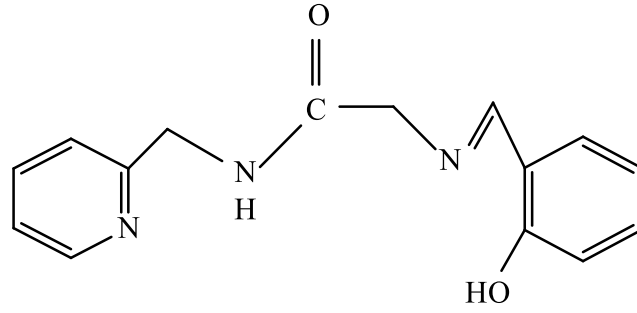
o-Hidroksianilin ile salisilaldehitten elde edilen Schiff bazı metal atomlarına üç dişli ligand olarak koordine olur. Bu ligandın zirkonyum kompleksinin tahmin edilen geometrisi (Şekil 2.5) aşağıdadır [26].



Şekil 2.5. ONO tipi Schiff bazı

2.2.4.3. ONN tipi Schiff bazları

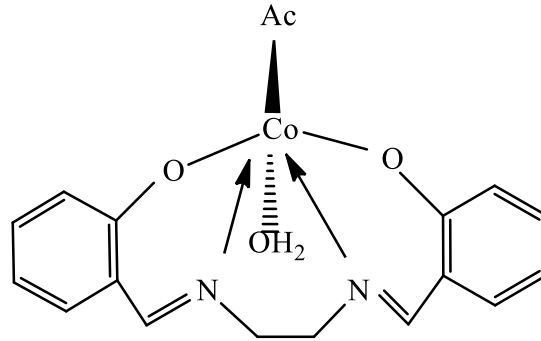
N-(glisil)- α -pikolilamin ile salisilaldehitten oluşan ürün N-(salisilideniminoaset)- α -pikolil bileşiği (Şekil 2.6), ONN tipi Schiffbazı komplekslerine örnektir [27,28].



Şekil 2.6. ONN tipi Schiff bazı

2.2.4.4. O-N-N-O tipi Schiff bazları

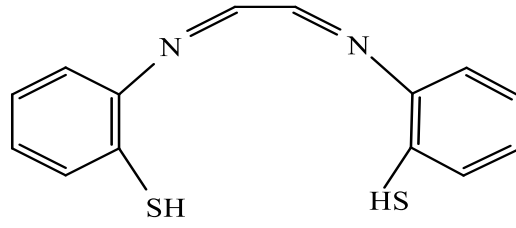
Süstitüe salisilaldehitten türeyen Schiff bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi salen'dir. Etilendiamin ile salisilaldehitin kondenzasyon ürünü olan salen, Co^{2+} ile asetohidrato-N,N'-etilenbis(salisildeneiminato)kobalt(III) (Şekil 2.7) kompleksini verir. Bu bileşiklerin hemen hepsi dört dişli özellik gösterir ve geçiş elementleri dışındaki bazı metallerle de kompleks oluşturabilirler [24, 29].



Şekil 2.7. ONNO tipi Schiff bazı

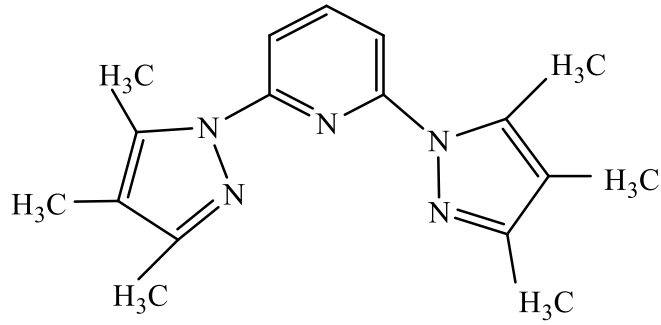
2.2.4.5. SNNS tipi Schiff bazları

Glioksal ile 2-tiyol anilinden oluşan 4 dişli Schiff bazı bu gruba örnek verilebilir (Şekil 2.8) [30].



Şekil 2.8. SNNS tipi Schiff bazı

2.2.4.6. NNN tipi Schiff bazları

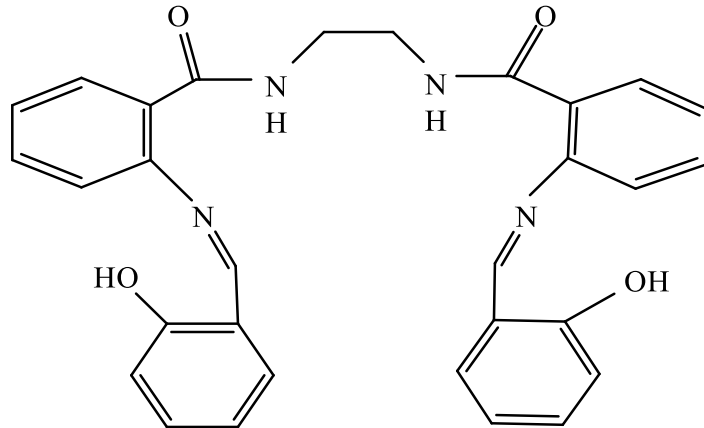


Şekil 2.9. NNN tipi Schiff bazı

Üç dişli ligand olarak davranan 2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazol)piridin (btmpp) molekülü (Şekil 2.9), NNN tipinde bir ligand olup bu ligandın çeşitli geçiş metalleriyle yaptığı kompleksler literatürde bulunmaktadır [31,32].

2.2.4.7. NNNN tipi Schiff bazları

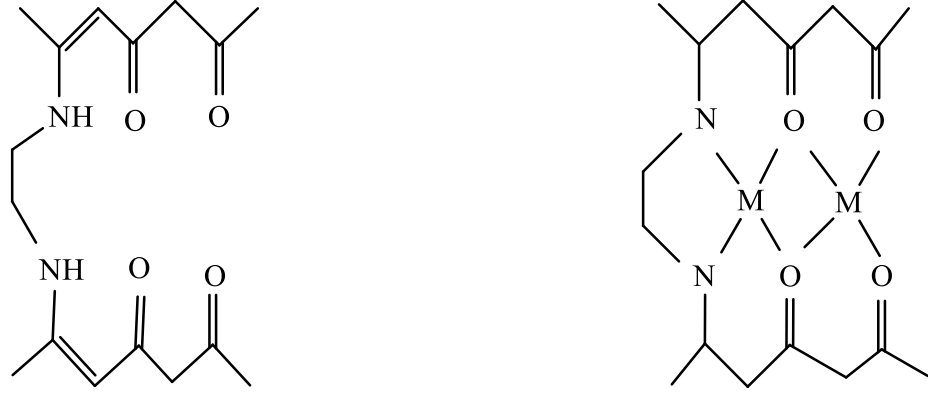
Bu gruba N,N' -bis(2-aminobenzoi)etilendiamin ile salisilaldehitten oluşan N,N' -bis(2-salisilideniminobenzoi)etilendiamin ligandı (Şekil 2.10) örnek olarak verilebilir [33].



Şekil 2.10. NNNN tipi Schiff bazı

2.2.4.8. Kompartıman tipi Schiff bazları

Schiff baz ligandları iki metali bir arada tutabilirler. Metalleri yan yana tutabilen ligand çeşitleri kompartıman (Compartmental) olarak adlandırılır (Şekil 2.11). Bu tip ligandlar 1,3,5-triketonların α,ω -etilendiaminlerle kondensasyonu sonucu elde edilebilir [34].



Şekil 2.11. Kompartıman tipi Schiff bazları

2.2.5. Schiff bazlarının metal kompleksleri

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusunda birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonu ile kararlı bileşik yapabilirler. Metal-şelat teşekküllü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır.

2.2.6. Schiff bazı komplekslerinin kullanım alanları

Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır. Aromatik aminler bulunduran Schiff bazı kompleksleri kimyasal tepkimelerde çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır [35]. Schiff Bazları biyolojik aktivitelerinden dolayı kimyanın çeşitli alanları ve biyokimya açısından önemlidir. Ayrıca, fotokromizm (ışın ile etkileşince renk değiştirme) özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına yol açmıştır [36]. Ayrıca

parfüm endüstrisinde de oldukça fazla kullanılırlar. Bu bileşiklerin enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır [37]. Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak kullanılabilirler. Schiff bazları ayrıca fungusid (mantar öldürücü) ve insektisit (böcek öldürücü) ilaçların bileşiminde de bulunabilirler [38, 39]. Schiff bazları birçok önemli bileşiğin (arendiazonyum nitratları, N-arilarenkarboksiamidler, aminler ve siyanoaminler, β -lactamlar, vb.) hazırlanmasında ara üründür [40]. Schiff bazları hem katalitik hidrojenasyon hem de kimyasal reaktiflerle istenilen aminlere indirgenebilirler. Böylece yeni aminler elde edilebilir. Salisilaldehidin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilendiaminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazları gazolin içinde metal deaktivatörü olarak kullanılır. Polisiloksan ve PVC'nin stabilizasyonu için disalisiliden propilendiamin kullanılmaktadır. Bu ligandların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde polimerler için antistatik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır [41].

Ayrıca bunların komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak sanayinde, televizyon ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde ve daha birçok sanayi dalında kullanılırlar [42].

İminler yada Schiff bazlarının en ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biri amino asit biyosentezinde oynadıkları roldür. Schiff bazları α -aminoasitlerin, $RCH(NH_2)COOH$, biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir. α -Aminoasitler organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır.

2.3. Mangan

Mangan, organizmalarda bulunan önemli bir eser elementtir. Mangan, biyolojik sistemlerde Mangan(II), Mangan(III) ve Mangan(IV) yükseltgenme basamaklarında bulunabilir. Mangan(III) iyonu, birçok çözücü, özellikle su ortamında oldukça kararsız özelliğe sahiptir. Disproporsinasyona uğrayarak $Mn(II)$ ve $Mn(IV)$ iyonlarına dönüşür. Bu sebeble $Mn(III)$ kuvvetli bir yükseltgendir. Kompleksleşmeyle kararlı hale

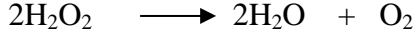
getirilebilmektedir. Demir gibi diğer redoks aktif metallere farkı, çoğu biyolojik şartta demirden daha düşük indirgenme potansiyeline sahip olmasıdır. Mn(III) iyonu, bazı organik bileşiklerin sentezinde kullanılmaktadır. Alkenlerin epoksidasyon reaksiyonlarının katalizlenmesinde, radikalik halkalaşma reaksiyonlarında etkin rol oynamaktadır [43]. Mn(III) kompleksleri nadir görülen yapısal ve manyetik özellikler gösterirler. Mononükleer, dinükleer, trinükleer, tetranükleer yapı oluştururlar. Paramanyetik özelliğe sahip olmalarının yanında birçok komplekslerde ferromanyetik ve antiferromanyetik özellikler gösterirler. Mangan(III) iyonunun canlılarda redoks-aktif enzimlerin yapısında bulunması bu iyonun biyolojik redoks mekanizmalarında oldukça önemli rol oynadığını göstermektedir. Mn(III) redoks aktif enzimler olan süperoksitdismutaz, pseudokatalaz, ribonükleotidredüktaz ve fotosistem(II) de rol oynamaktadır. Fotosistem(II) de suyun oksitlenmesi reaksiyonunun katalizlenmesinde manganın yerine rol alabilecek başka bir geçiş metali bulunmamaktadır. Yıllardır yapılan çalışmalara göre Fotosistem(II) de manganın fonksiyonu ve yapısı çok zayıf karakterize edilebilmiştir. Bu yüzden biyolojik ligandlarla oluşturulmuş Mn(III) komplekslerinin reaktivitesi ve yapısıyla ilgili çalışmalar, manganın biyoinorganik kimyasının araştırılmasında önemli bir alanı teşkil etmektedir. Mangan içeren komplekslerle ilgili birçok çalışma yapılmıştır [44-47].

2.4. Katalaz

Enzimler, kimyasal tepkimelerin hızını artıran biyomoleküllerdir. Bir canlı hücredeki tepkimelerin gerekli hızda gerçekleşebilmesi için enzimlere ihtiyaç vardır. Her katalizör gibi enzimler de bir tepkimenin aktivasyon enerjisini (E_a veya ΔG^\ddagger) azaltarak çalışır ve böylece tepkime hızını artırır.

Doğada özellikle bitkilerde bolca bulunan katalaz enzimi, H_2O_2 ' yi indirgeyen veya parçalayan, peroksizomların yapısal bir bileşeni olan oksidaz enzimlerinden biridir [48,49]. Biyolojik ve biyokimyasal sistemlerde katalaz, antioksidant etkiye sahip bir enzimdir. Antioksidant savunma sistemi, hücreyi serbest radikal veya diğer reaktif moleküllerin oksidatif hasarından korur. Bundan dolayı, bu savunma sisteminde katalaz, büyük öneme sahiptir. Serbest radikallerin zararlı etkileri hücrelerdeki antioksidant

savunma sistemleri tarafından kontrol edilir [50]. Katalaz, hidrojen peroksidin su ve oksijene dönüştürülmesini katalizlemektedir.



Hidrojen peroksit, katalaz tarafından parçalanmazsa vücut için çok tehlikeli bir serbest radikal olan hidrosil radikalinin öncülü olarak davranır ve bu radikal hücrede kalıcı hasarlara neden olur. Bir metalloenzim olarak bilinen katalaz enzimi redoks reaksiyonunu teşvik eden en etkili protein katalistlerinden birisidir [51]. Son çalışmalar, bazı metal komplekslerinin katalaz aktivitelerinin oldukça yüksek olduğunu ve bu komplekslerin katalaz enzimini takviye amaçlı kullanılabileceğini göstermektedir [52]. Katalaz ayrıca, süt endüstrisinde, gıdaların konserve yapımı ve paketlemesinde, reçine ve plastik üretiminde peroksit koruyucu madde olarak oksidasyon, köpükleştirme ve sterilizasyon amaçlı kullanılmaktadır [53-54].

2.5. Literatür Araştırması

Leslie ve Turner, bifenil ile kloroasetil klorürden AlCl_3 katalizörlüğünde Friedel-Crafts tepkimesine göre 4,4'-bis(kloroasetil)bifenil [$\text{ClCH}_2\text{-CO-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_2\text{Cl}$] bileşiklerini sentezlemişlerdir [55].

Silver ve Lowry, bifenil ile kloroasetil klorürden AlCl_3 katalizörlüğünde Friedel-Crafts tepkimesine göre $\text{CH}_3\text{-CO-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_3$ ve $\text{ClCH}_2\text{-CO-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_2\text{Cl}$ bileşiğini elde etmişlerdir [56].

Long ve Henze, bifenil bileşiklerinden AlCl_3 katalizörlüğünde asetil klorür ile Friedel-Crafts tepkimesine göre $\text{R-CO-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-R}$ ve $\text{R-CO-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5$ genel yapısındaki keton bileşiklerini elde etmişlerdir [57].

Karipcin ve çalışma arkadaşları, bifenil ile kloroasetil klorürden, 4-(kloroasetil)bifenil ve bunun kloroketooksimi, 4-bifenilgliksilohidroksimoil klorürü elde ederek, bu bileşiğin amin türevleri olan 4-(N-alkilaminoisonitrosoasetil)bifenil ligandlarını ve bu ligandların çeşitli geçiş metalleri ile komplekslerini elde etmişlerdir [58].

Mandal ve çalışma arkadaşları, $[MnL(NCS)_2]$ $L = N,N'$ -bis[(piridin-2-il)etiliden] etan-1,2-diamin (L^1); N,N' -bis[(piridin-2-il)benziliden]etan-1,2-diamin (L^2); N,N' -bis-[(piridin-2-il)metiliden]propan-1,2-diamin (L^3); N,N' -bis[(piridin-2-il)etiliden]propan-1,2-diamin (L^4) ve N,N' -bis[(piridin-2-il)benziliden]propan-1,2-diamin (L^5) genel formülüne sahip Mn(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Kompleksleri IR, element analizi ve 1, 2 ve 4. komplekslerin kristal yapısı dahil olmak üzere diğer fizikokimyasal çalışmalar ile karakterize etmişlerdir. Tüm komplekslerin Gram(+) ve Gram(-) bakteriye karşı antibakteriyel aktivitelerini test etmişlerdir [59].

Kar ve çalışma arkadaşları, $[Mn(L)(L')(N_3)]$, $[Mn(L)(L')(Cl)]$ ve $\{[Mn(L)(L')(H_2O)](ClO_4)\}_2$ ($HL = 2$ -[1-(2-dimetilamino-etilimino)etil]fenol ve $HL' = o$ -hidroksiasetofenon) genel formülüne sahip Mn(III) komplekslerini sentezlemişler ve UV-VIS, IR, tek kristal X-Ray ile yapısını karakterize etmişlerdir. Komplekslerin tümünün katalaz aktivitesine sahip olduğunu göstermişlerdir [60].

Chang ve çalışma arkadaşları, $[Ni_2(L^1)_2(tren)_2(H_2O)](ClO_4)_3$, $[NiL^2(tren)_2](ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$, $[NiL^2(tren)_2]1.5H_2O \cdot CH_3OH$ genel formülüne sahip aminoasit esaslı Ni kompleksleri sentezlenmiş, fizikokimyasal ve spektroskopik yöntemler ile karakterize etmişlerdir. Üç kompleksin de karaciğer ve prostat kanseri etkinliğine sahip olduğunu göstermişlerdir [61].

Sarkar ve çalışma arkadaşları, $[Mn(L^1)(SCN)(DMSO)]$, $[Mn(L^2)(N_3)(DMSO)]$ $[Mn(L^3)(CH_3OH)_2]ClO_4$ $[H_2L^1 = N,N'$ -bis((2-hidroksi-1-naftil)metilidin)fenil-1,2-diamine, $H_2L^2 = N,N'$ -bis((2-hidroksi-1-naftil)metilidin)-2,2-dimetilpropan-1,3-diamin ve $H_2L^3 = N,N'$ -bis(1-(1'-hidroksi-2-naftil)etilidin)propan-1,3-diamin] yapısına sahip Mn(III) kompleksleri sentezlenmiş ve element analizi, spektral analizleri, tek kristal X ışını kırınım çalışmaları ile karakterize etmişlerdir. Üçüncü kompleksin katalaz aktivitesinin farklı olmasını yapısıyla ilişkili olabileceğini söylemişlerdir [62].

Zafar ve çalışma arkadaşları, 2-asetilpirol ve 1,3-diaaminopropan tepkimesinden elde edilen Schiff bazı ile MCl_2 [$M = Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$ ve $Zn(II)$] genel formülüne sahip kompleksler sentezlemişlerdir. Bu komplekslerin yapısını element

analizi, kütle spektroskopisi, NMR, IR, XRD, elektronik ve EPR spektral çalışmalar, manyetik susseptibilite ve molar iletkenlik ile aydınlatmışlardır. Komplekslerin antibakteriyel aktivitelerini incelemişlerdir. Komplekslerin arasından Cu kompleksi yüksek antibakteriyel aktivite göstermiştir [63].

Sherif ve Abdel-Kader, o-fenilendiamin ve 6-formil-7-hidroksi-5-metoksi-2-metilbenzofuran-4- onun kondenzasyon tepkimesinden oluşan ligand ile Mn(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlemişlerdir. Kompleksleri element analizi, kütle spektroskopisi, IR, termal analiz ile karakterize etmişlerdir. Schiff bazı ve komplekslerinin antibakteriyel aktivitelerini incelemişlerdir. Mn kompleksi diğer komplekslere göre yüksek antibakteriyel aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir [64].

Serbest ve çalışma arkadaşları, ketoksimlerin bir diaminle kondensasyonu ile elde edilen 3-{2-[2-(2-hidroksiimino-1-metilpropilidenamino)etilamino]etilimino}bütan-2-on Schiff baz ligandını sentezlemiş ve bu ligandın mono-, di- ve trinükleer Cu(II) ve heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Bu komplekslerin yapısı elementel analiz, manyetik moment, ¹H- ve ¹³C-NMR, IR ve kütle spektroskopisiyle aydınlatmışlardır [65].

Taşkın ve çalışma arkadaşları, salisilaldehitve 1,2-diborometan'ın kondenzasyonundan 2,2'-[etan-1,2-diilbis (oksi)] dibenzaldehid bileşimini sentezlemişlerdir. Bu bileşimin 2-aminofenol ile tepkimesinden Schiff bazı ligandı (LH₂) hazırlanmış. Bu Schiff bazı ligandı ile Co²⁺, Ni²⁺ ve Zn²⁺ asetat tuzları reaksiyona sokularak Co(L)(H₂O)₂, Ni(L)(H₂O)₂ ve Zn(L)(H₂O)₂ kompleksleri elde edilmiştir. Schiff bazı ve komplekslerinin yapıları, elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV, manyetik duyarlılık ve termogravimetrik analiz ile aydınlatılmıştır [66].

Sen ve çalışma arkadaşları, iki çekirdekli Mn(II) Schiff bazı kompleksi [Mn₂(L¹)₂(NCS)₂] , {L¹ = C₁₃H₉N₂O} ve tek çekirdekli Mn(III) Schiff bazı kompleksi [Mn(L²)(N₃)(H₂O)] , {L² = C₁₉H₂₀N₂O₄} sentezlemişler ve element analizi, IR ve UV VİS spektrumları ile karakterize etmişlerdir. Her iki komplekslerinin yapıları , tek kristal X ışını analizi ile belirlenmiştir [67].

Gungor ve çalışma arkadaşları, iki Schiff bazı ligandı ($HL^1=2-((E)-(2-$ hidroksietilimin)metil)-4-klorofenol; $HL^2 = 2-((E)-(2-$ hidroksietilimin)metil)-4-bromofenol) ile bunların Co(III) kompleksleri ($[Co(HL^1)(L^1)]$ ve $[Co(HL^2)(L^2)]$) sentezlenmiş spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir [68].

Karipcin ve çalışma arkadaşları, N_4 donör setleri ihtiva eden dört dişli Schiff bazı ligandları ve bu ligandların homo- ve hetero - nükleer bakır(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Kompleksleri element analizi, FT-IR, molar iletkenlik, manyetik moment ölçümleri ve termal analiz ile karakterize etmişlerdir. Schiff bazı ligandlarını 1H ve ^{13}C NMR spektrumları kullanılarak da karakterize etmişlerdir. Tüm Cu(II) komplekslerinin paramanyetik olduğunu göstermişlerdir. İki ve üç dişli komplekslerin manyetik momentleri değerlerinin normalin altında olmasını çok güçlü bir anti - ferromanyetik etkileşimi ile açıklamışlardır. Ligandların ekstraksiyon kabiliyeti seçilen geçiş metal (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) katyonları ile sıvı -sıvı ekstraksiyonu yöntemi ile incelemişlerdir. Ligandların bakır(II) iyonuna yönelik güçlü bir bağlanma yeteneğini göstermişlerdir. Ayrıca homo- ve hetero - nükleer bakır(II) komplekslerinin her biri imidazol varlığında hidrojen peroksitin disproporsiyonlaşmasını katalize etme kabiliyetleri (katalaz aktiviteleri) açısından test etmişlerdir [69].

Moreno ve çalışma arkadaşları, iki yeni Mn(III) kompleksi $Na[Mn(5-SO_3salpnOH)(H_2O)]5H_2O$ ve $Na[Mn(5-SO_3salpn)(MeOH)]4H_2O$ ($5-SO_3salpnOH=1,3-$ bis(5-sulfonatsalisilidenamin)propan-2-ol, $5-SO_3salpn=1,3-$ bis(5-sülfonat salisilidenamin)propan) sentezlemiş ve elektrosprey iyonlaştırmalı kütle spektrometresi, UV ve 1H NMR spektroskopik çalışmaları ile karakterize etmişlerdir. Komplekslerin süperoksit dismutaz ve katalaz aktivitelerini incelemişlerdir [46].

Sain ve çalışma arkadaşları, 2-benzilpiridin ile N,N'-bis-(3-aminopropil)etilendiamin tepkimesinden elde edilen 6 dişli Schiff bazı ligandının Ni(II) ile kompleksini elde etmişlerdir. $Ni(NO_3)_2$ ile ligandın karışmasından tek çekirdekli kompleks $[NiL](NO_3)_2$ oluşurken reaksiyon sisteminde NaN_3 'ün mevcudiyetinde ise iki çekirdekli bir kompleks oluştuğunu $[Ni_2(L)(N_3)_4]$ göstermişlerdir. Komplekslerin oktahedral geometrisini NiN_6 X-ışını kristalografisi ile karakterize etmişlerdir [70].

Vieira ve çalışma arkadaşları, 2-hidroksi-1-naftaldehit ile trietilentetramin tepkimesinden elde edilen nsal₂trien 6 dişli Schiff bazı ligandının Fe(III) kompleksinin sentezini rapor etmişlerdir [71].

BÖLÜM 3 MATERYAL – YÖNTEM VE BULGULAR

3.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich gibi firmalardan temin edildi. Deneylerde bifenil, $AlCl_3$, kloroasetil klorür, morfolin, diklorometan, kloroform, HCl, $CaCl_2$, tersiyer bütülnitrit, etil alkol, metil alkol, $NaHCO_3$, dietil eter, DMF, hekzan, trietiltetraamin, trietilamin, NaN_3 , $Mn(CIO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$, H_2O_2 , H_2SO_4 , 1-metilimidazol kullanıldı.

3.2. Kullanılan Aletler

1H - ve ^{13}C -NMR Bruker AVANCE III 400 MHz FT-NMR spektrometresi
ODTÜ Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ANKARA

IR Spektrofotometresi: Perkin ElmerSpectrum 100 FT-IR spektrometresi
Nevşehir Hacıbekaş Veli Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-
NEVŞEHİR

Termal Analiz: Shimadzu TG DTA 60 Termal Analiz Cihazı
Nevşehir Hacıbekaş Veli Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma
Merkezi - NEVŞEHİR

Elementel Analiz: LECO CHNS-932 Elementel Analiz Cihazı
Süleyman Demirel Üniversitesi Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve
Uygulama Merkezi- ISPARTA

Manyetik Susseptibilite: Alfa Manyetik Susseptibilite Cihazı
Nevşehir Hacıbekaş Veli Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-
NEVŞEHİR

ICP-Mass Spektrometresi: Perkin Elmer NexION 300D

Nevşehir Halk Sağlığı Laboratuvarı - NEVŞEHİR

Erime Noktası Tayini: EZ-MeltAutomatedMelting Point Apparatus

Nevşehir Hacıbektas Veli Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-
NEVŞEHİR

İletkenlik Ölçümleri: WTW COND 3110 SET1 İletkenlik ölçüm cihazı

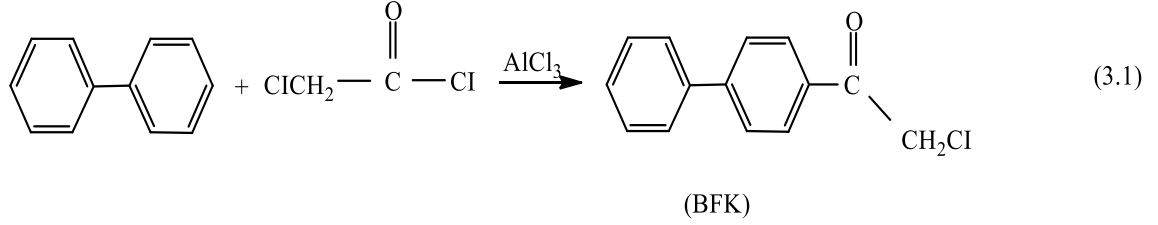
Nevşehir Hacıbektas Veli Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-
NEVŞEHİR

3.3. Çalışma Metodu

Bu çalışmada bifenil başlangıç maddesi kullanılarak Friedel-Crafts tepkimesi ile 4-(kloroasetil)bifenil ve kloroketooksimi olan 4-bifenilgliksilohidroksimoil klorür elde edildi [57]. Bu oksim bileşiğinin morfolin ile tepkimesinden ketooksim amin türevi elde edildi [58]. Bu ligandın trietiltetraamin ve NaN_3 varlığında Mn(II) ve Mn(III) tuzları ile reaksiyonundan altı dişli Schiff bazı kompleksleri sentezlendi. Elde edilen tüm maddelerin yapıları FT-IR, ICP-Mass, element analizi, iletkenlik ölçümleri, DTA/TG, ^1H - ve ^{13}C -NMR, manyetik susseptibilite vb. yöntemler ile aydınlatıldı. Ayrıca sentezlenen tüm maddelerin katalaz aktiviteleri incelendi.

3.4. Deneysel Bölüm

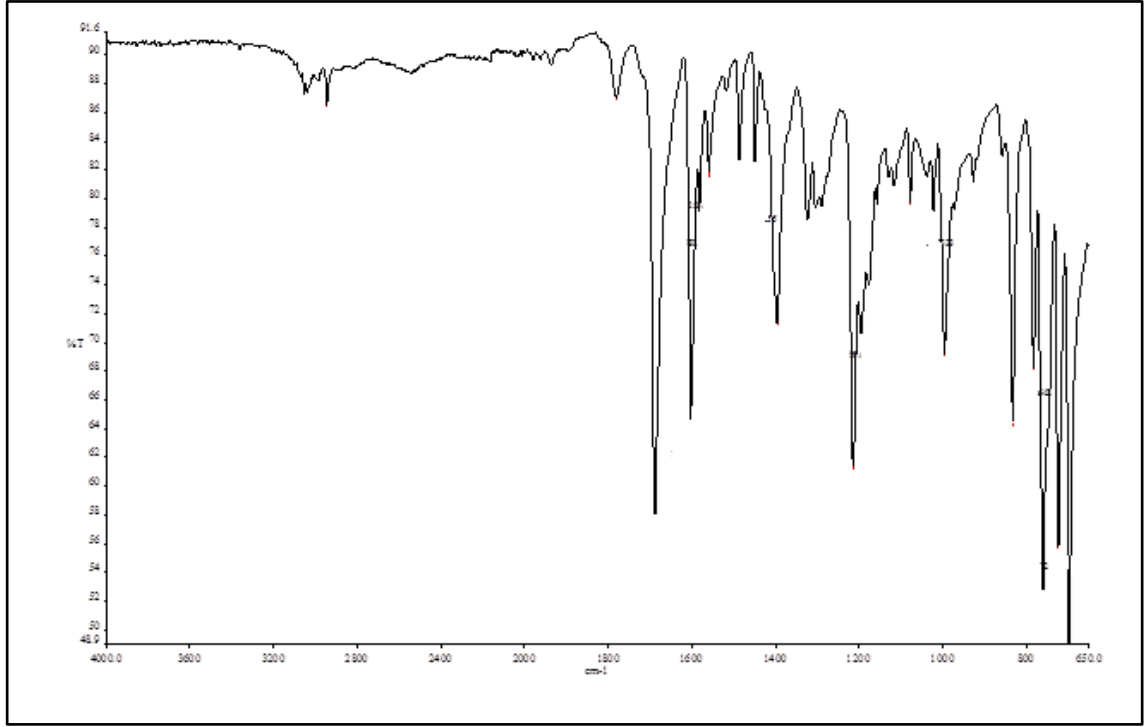
3.4.1. 4-(Kloroasetil)bifenilin sentezi



Bu madde literatürde belirtildiği gibi elde edildi [57,72].

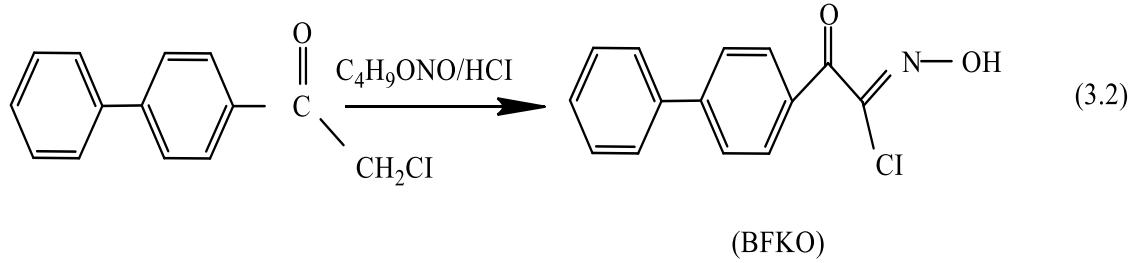
Üç boyunlu 250 mL'lik balona 30 mL diklorometan, 29 g (0,21 mol) AlCl_3 ve 30,84 g (0,2 mol) bifenilin 50 mL diklorometandaki çözeltisi eklendi. Bu karışımı, tuz-buz banyosunda -10°C ' ye kadar soğutup 15,93 mL (0,2 mol) kloroasetil klorür 30 dakika damla damla eklendi. Sıcaklığın -5°C üstüne çıkmamasına dikkat edildi. Damlama sona erdikten sonra 4 saat karıştırıldı. Süre dolduktan sonra buz- 5 mL derişik HCl üzerine dökülen koyu çözelti hidroliz edildi. Kloroform eklenerek ürünün organik faza geçmesi sağlandı. Daha sonra CaCl_2 ile kurutulup çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen açık sarı renkli katı madde, etil alkolden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı.

Renk sarı , verim= % 80, erime noktası= 114°C , molekül ağırlığı= 230,5 g/mol, molekül formülü= $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{OCl}$, IR (cm^{-1}) (Şekil 3.1) Ar(C-H) 3052-3034z, 760ş, 690ş; alifatik (C-H) 2944z; C=O 1688ş; Ar(C=C) 1602o; C-C 1213o; C-Cl 840o.



Şekil 3.1. 4-(Kloroasetil)bifenilin FT-IR Spektrumu

3.4.2. 4- Bifenilhidroksimoil klorür[ketooksim] 'ün sentezi

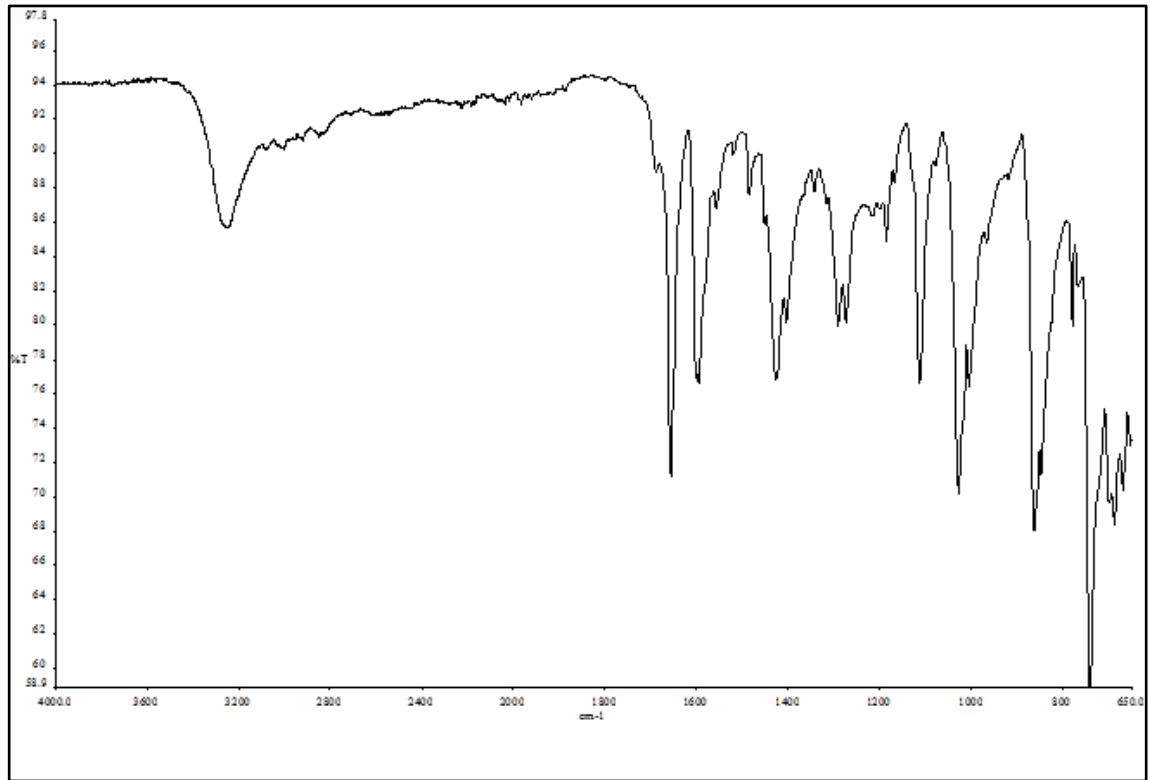


Bu madde literatürlerde belirtildiği gibi sentezlendi [57,72].

Üç boyunlu balona bir geri soğutucu, HCl' ün giriş çıkışını sağlayan adaptör ve bir damlatma hunisi bağlandı. Balona 0,01 mol (2,305 g) BFK ve 30 mL kloroform eklendi. 0°C'ye soğutulan çözeltilerden HCl gazı geçirilmeye başlandı ve 15 dakika kadar bu işleme devam edilip balondaki karışımın HCl bakımından doymuş olması sağlandı. Daha sonra 10-15 mL kloroformda çözülen 1,308 mL (0,01 mol) tersiyer bütülnitrit damlatma hunisi ile 15 dakikada damlatıldı. Damlatma sırasında kuru HCl gazı geçirilmeye devam edildi. Sonra 3-4 saat daha gaz geçirmeye ve karıştırmaya devam edildi ve bu karışım, bir gece beklemeye bırakıldı. Ertesi gün çöken krem renkli madde

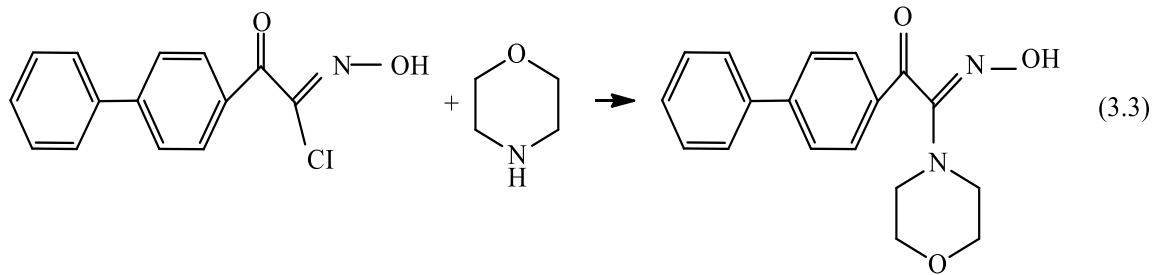
süzülerek kurutuldu. Eter-hekzan karışımında kristallendirilen madde P₂O₅ üzerinde kurutuldu.

Renk gri, verim=%70, erime noktası= 169°C, molekül ağırlığı= 259,5 g/mol, molekül formülü= C₁₄H₁₀O₂NCl, IR (cm⁻¹) (Şekil 3.2) O-H 3250y; Ar(C-H) 3076z, 742o, 687ş; C=O 1655ş; C=N 1594o; C-C 1290o; C-Cl 862ş; N-OH 1026ş.



Şekil 3.2. 4- Bifenilhidroksimoil klorür[ketooksim] 'ün FT-IR Spektrumu

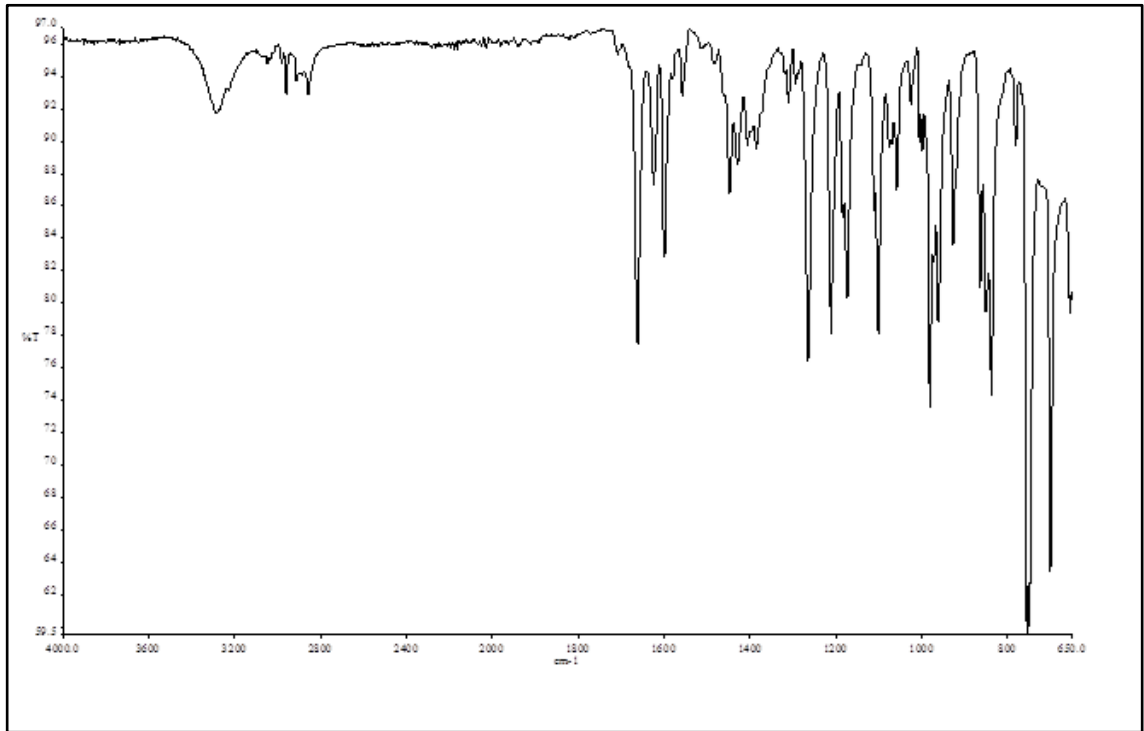
3.4.3. 4-(Morfolinoisonitrosoasetil)bifenil (HL) Sentezi (L)



1,5 mmol (0,389 g) 4-bifenilhidroksimoil klorür, 50 mL etanolde çözülüp, 0°C' nin altına kadar soğutuldu. Sıcaklığın 0°C üstüne çıkmamasına dikkat ederek 3 mmol (0,26

mL) morfolinin alkollü çözeltisi damla damla eklendi. Soğukta 2 saat, oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Su eklenerek çökmesi sağlandı ve süzüldü. %1'lik NaHCO₃, saf su ve alkol ile yıkanarak P₂O₅ üzerinde kurutuldu.

Renk sarı, verim= % 88, erime noktası= 125°C, molekül ağırlığı= 310g/mol, molekül formülü= C₁₈H₁₈O₃N₂, element analizi teorik(deneysel) %C: 69,67 (69,55); H: 5,84 (5,84); N: 9,03 (9,00), ¹H-NMR(CDCl₃) N-OH(s, 1H) 8,49 ppm; Ar (C-H) (m, 9H)7,45-8,03 ppm; alifatik (C-H) 3,41 ppm (m, 4H) ve 3,71 ppm(m, 4H), ¹³C- NMR (CDCl₃) 188 ppm karbonil C; 147 ppm oksim C; 127-146 ppm aromatik C; 46-48 ppm alifatik C, IR (cm⁻¹) (Şekil 3.3) O-H 3278o; Ar(C-H) 3047z, 781o, 699ş; alifatik (C-H) 2959, 2858z; C=O 1661ş; C=N 1598o; Ar(C=C) 1447o; C-O 1264ş; C-N 1211o; C-C 1173o; N-OH 981ş.

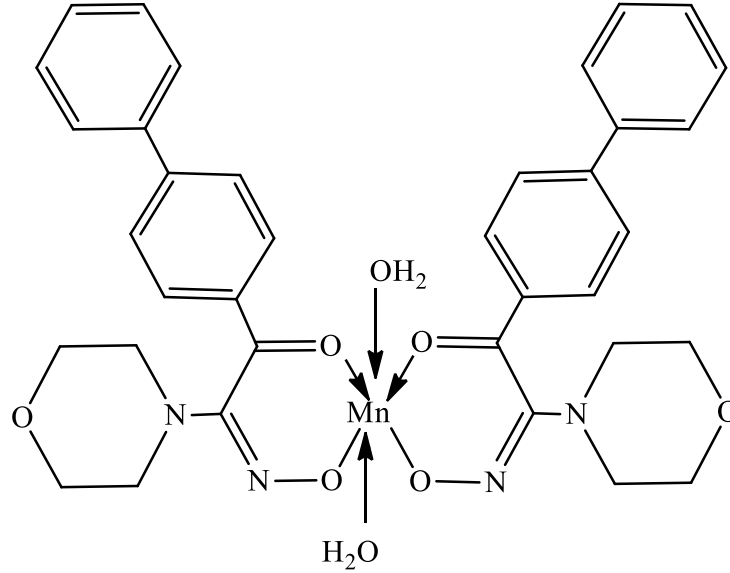


Şekil 3.3. 4-(Morfolinoisonitrosoasetil)bifenilin FT-IR Spektrumu

3.4.4. Komplekslerin sentezi

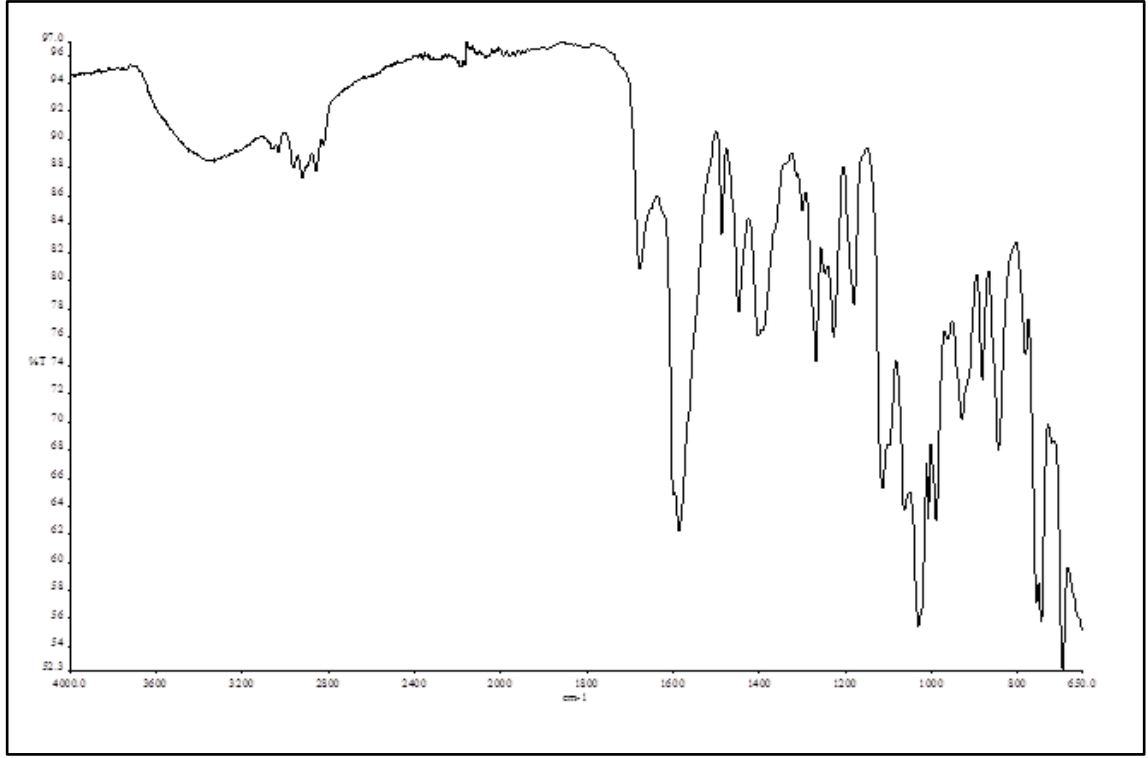
3.4.4.1. $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1) kompleksinin sentezi

2 mmol (0,62 g) HL, 30 mL metanolde çözülüp 1 mmol (0,36 g) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metanollü çözeltisi üzerine eklendi. Bu karışım 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. 5mmol (0,68 mL) trietilamin eklenip 1 saat daha karıştırıldı. Çöken kompleks süzülüp, su ve alkol ile yıkanarak, P_2O_5 üzerinde kurutuldu. Öngörülen yapısı aşağıdaki gibidir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin yapısı

Renk kahverengi, verim= % 50, erime noktası= 167°C , molekül ağırlığı= 709 g/mol, molekül formülü= $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_8\text{Mn}$, element analizi teorik(deneysel) %C: 60,98 (60,38); H: 5,39 (5,07); N:7,90 (7,30); Mn: 7,74 (7,05), B.M(μ_{eff})=5,68, İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)= 6,6, IR (cm^{-1}) (Şekil 3.5) O-H 3326y; Ar(C-H) 3031z, 744ş, 695ş; alifatik (C-H) 2919z; C=O 1676o; C=N 1585o; Ar(C=C) 1402o; C-O 1267o; C-N 1226o; C-C 1179o; N-OH 1030o.

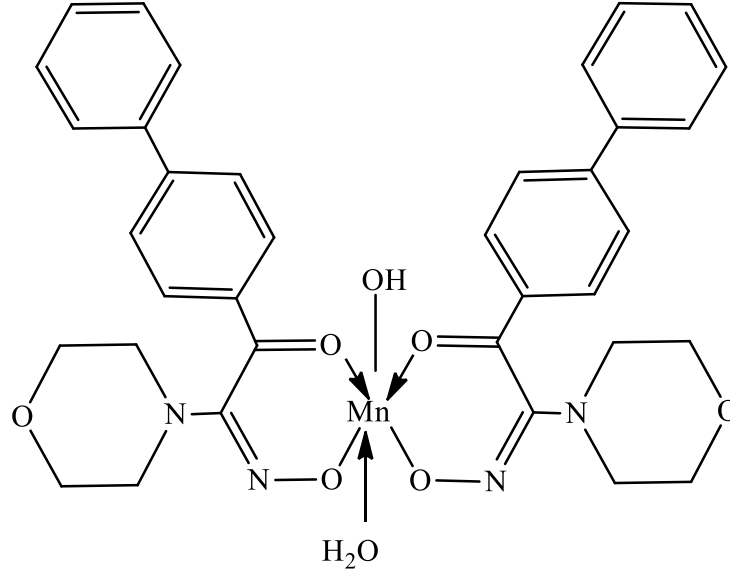


Şekil 3.5. $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin FT-IR Spektrumu

3.4.4.2. $[\text{Mn}(\text{L}_2)\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$ (2) kompleksinin sentezi

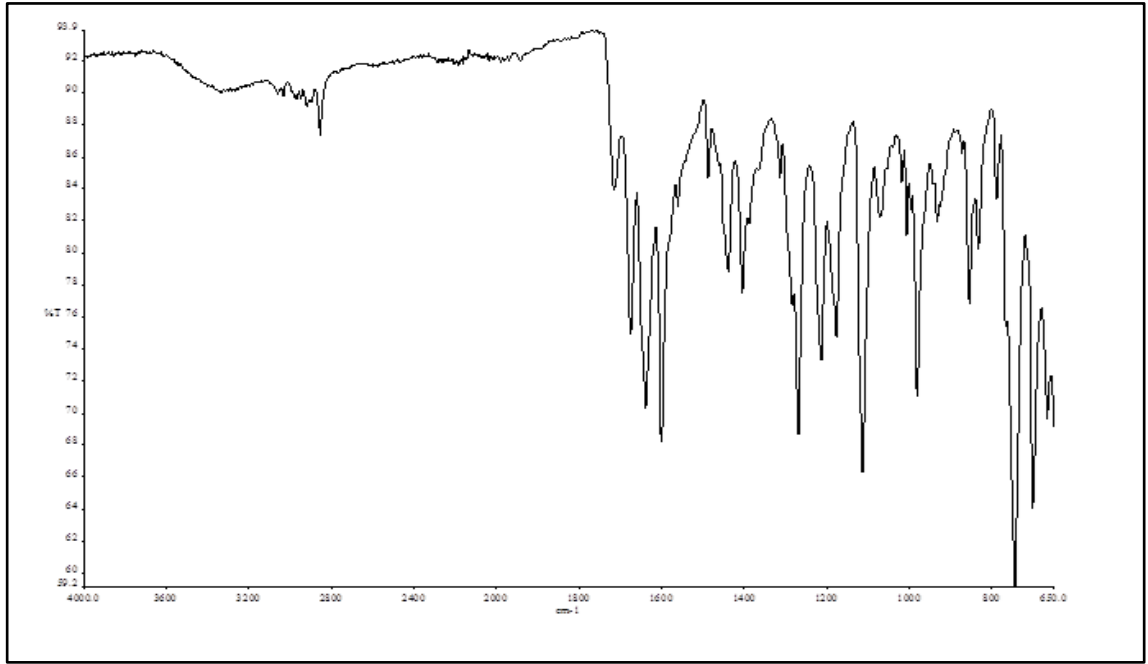
2 mmol (0,62 g) HL, 30 mL metanolde çözülüp 1 mmol (0,268 g) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ metanollü çözeltisi üzerine eklendi. Bu karışım 2 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra 5 mmol (0,68 mL) trietilamin eklenip 1 saat daha karıştırıldı. Çöken kompleks süzülüp, su ve alkol ile yıkanarak, P_2O_5 üzerinde kurutuldu.

Kompleksin öngörülen yapısı aşağıdaki gibidir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. $[Mn(L_2)OH(H_2O)]$ kompleksinin yapısı

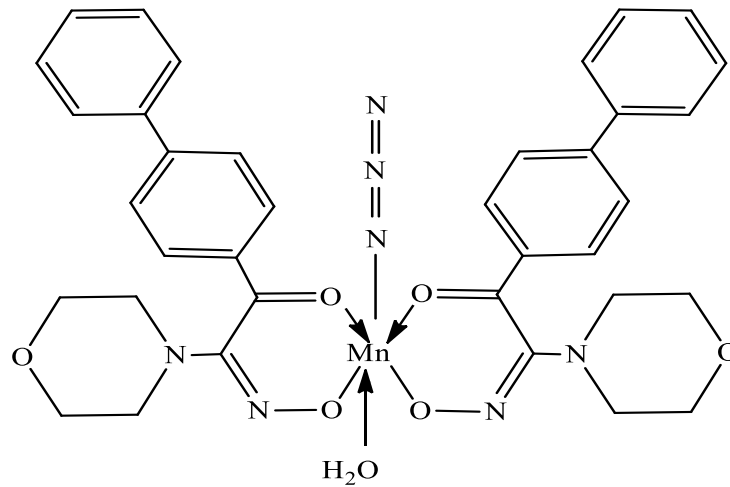
Renk kahverengi, verim= % 50, erime noktası= 125°C, molekül ağırlığı= 708 g/mol, molekül formülü= $C_{36}H_{37}N_4O_8Mn$, element analizi teorik(deneysel) %C: 61,07 (60,59); H: 5,26 (4,69); N: 7,91 (7,55); Mn: 7,75 (7,45), B.M(μ_{eff})= 4,30, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$)= 3,0, IR (cm^{-1}) (Şekil 3.7) O-H 3269y; Ar(C-H) 3034z, 700ş, 695ş; alifatik (C-H) 2854z; C=O 1674o; C=N 1599ş; Ar(C=C) 1404o; C-O 1268ş; C-N 1213o; C-C 1176o; N-OH 980o.



Şekil 3.7. $[\text{Mn}(\text{L}_2)\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin FT-IR Spektrumu

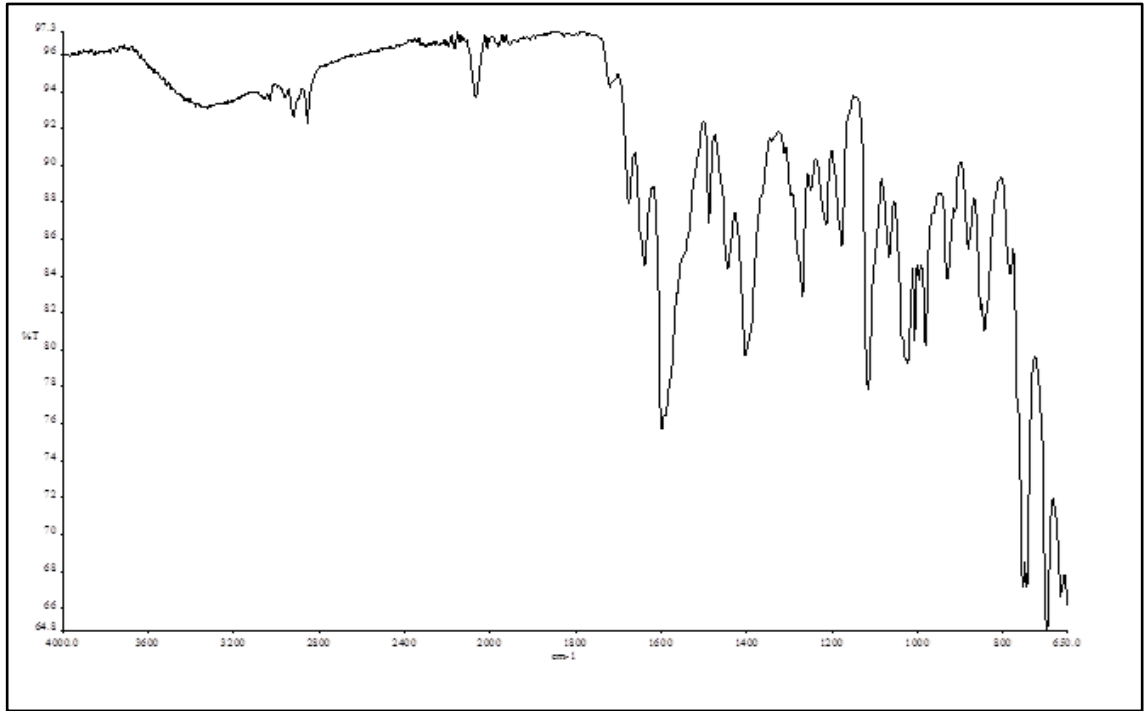
3.4.4.3. $[\text{Mn}(\text{L}_2)\text{N}_3(\text{H}_2\text{O})]$ (3) kompleksinin sentezi

2 mmol (0,62 g) HL, 30 mL metanolde çözülüp 1 mmol (0,268 g) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ metanollü çözeltisi üzerine eklendi. Bu karışım 2 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra 5 mmol (0,68 mL) trietilamin eklenip 1 saat daha karıştırıldı. Daha sonra 1 mmol (0,065 g) NaN_3 sulu çözeltisi eklenip karıştırıldı. Çöken kompleks süzülüp, su ve alkol ile yıkanarak, P_2O_5 üzerinde kurutuldu [73]. Öngörülen yapısı aşağıdaki gibidir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. $[\text{Mn}(\text{L}_2)\text{N}_3(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin açık yapısı

Renk kahverengi, verim= % 50, erime noktası= 132°C, molekül ağırlığı= 733 g/mol, molekül formülü= $C_{36}H_{36}N_7O_7Mn$, element analizi teorik(deneysel) %C: 58,98 (58,68); H: 4,94 (4,53); N:13,37 (13,00); Mn: 7,49 (7,01), B.M(μ_{eff})= 4,03, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$)= 2,5, IR (cm^{-1}) (Şekil 3.9) O-H 3223y; Ar(C-H) 3027z, 744ş, 660ş; alifatik (C-H) 2853z; N_3 2064o; C=O 1638o; C=N 1577ş; Ar(C=C) 1403o; C-O 1269o; C-N 1214z; C-C 1177o; N-OH 1023o.

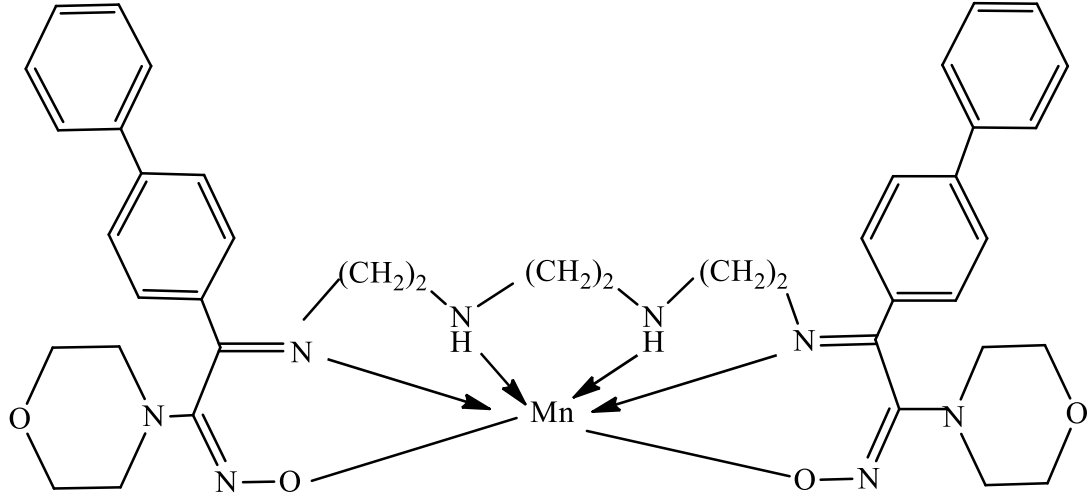


Şekil 3.9. $[Mn(L_2)N_3(H_2O)]$ kompleksinin FT-IR Spektrumu

3.4.4.4. $[Mn(L_2tren)]$ (4) kompleksinin sentezi

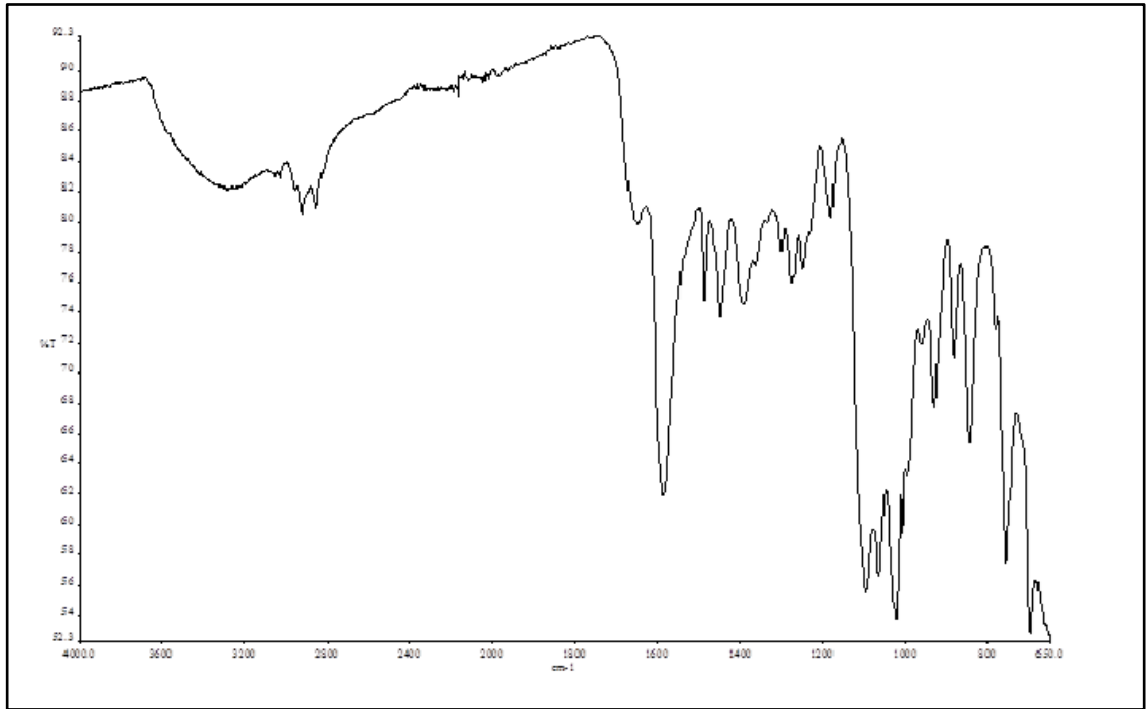
2 mmol (0,62 g) HL, 30 mL metanolde çözülüp 1 mmol (0,15 mL) trietilentetraaminin 10 mL metanollü çözeltisi üzerine eklendi. Bu karışım 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra 1 mmol (0,36 g) $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ metanollü çözeltisi eklenerek 1 saat daha karıştırıldı. Çöken kompleks süzülüp, su ve alkol ile yıkanarak, P_2O_5 üzerinde kurutuldu.

Kompleksin öngörülen yapısı aşağıdadır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. [Mn(L₂tren)] kompleksinin yapısı

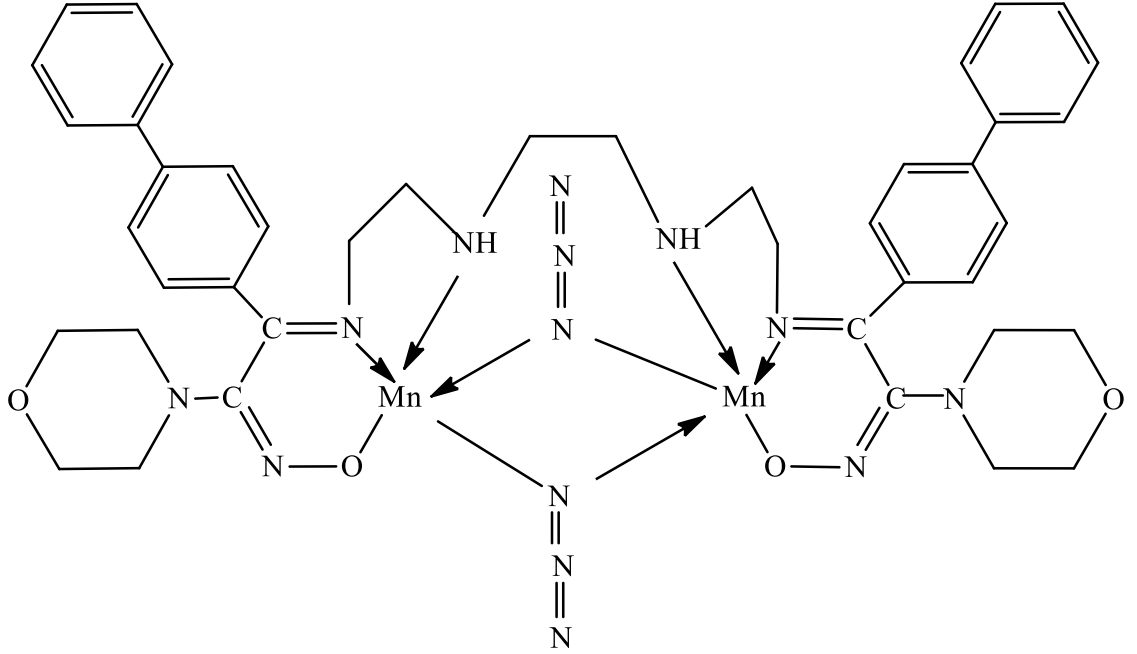
Renk siyah, verim= % 45, erime noktası= 189, molekül ağırlığı= 783 g/mol, molekül formülü= C₄₂H₄₈N₈O₄Mn, element analizi teorik(deneysel) %C: 64,36 (64,00); H: 6,16 (5,89); N: 14,29 (14,00), Mn: 7,00 (6,50), B.M(μ)= 5,55, İletkenlik (Ω⁻¹cm²mol⁻¹)= 15, IR (cm⁻¹) (Şekil 3.11) N-H 3209y; Ar(C-H) 3027z, 756ş, 695ş; alifatik (C-H) 2918z; C=N 1584ş; Ar(C=C) 1486o; C-O 1277z; C-N 1248z; C-C 1180o; N-OH 1021ş.



Şekil 3.11. [Mn(L₂tren)] kompleksinin FT-IR Spektrumu

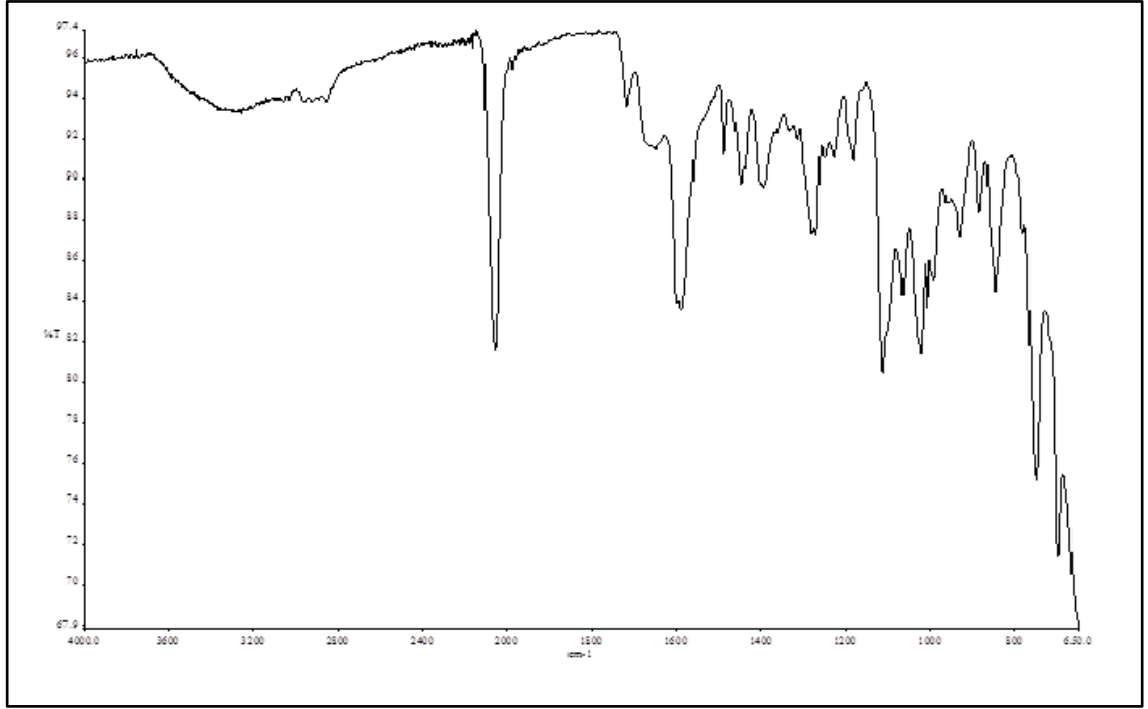
3.4.4.5. $[\text{Mn}_2(\text{L}_2\text{tren})(\text{N}_3)_2]$ (5) kompleksinin sentezi

2 mmol (0,62 g) HL, 30 mL metanolde çözülüp 1 mmol (0,15 mL) trietilentetraaminin 10 mL metanollü çözeltisi üzerine eklendi. Bu karışım 4 saat geri soğutucu kaynatıldı. Daha sonra 2 mmol (0,72 g) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metanollü çözeltisi eklenerek 2 saat karıştırıldı. Daha sonra 2 mmol (0,13 g) NaN_3 sulu çözeltisi karışıma eklenerek 2 saat daha karıştırıldı. Çöken kompleks süzülüp, su ve alkol ile yıkanarak, P_2O_5 üzerinde kurutuldu. Öngörülen yapısı aşağıdadır (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. $[\text{Mn}_2(\text{L}_2\text{tren})(\text{N}_3)_2]$ kompleksinin yapısı

Renk kahverengi, verim= % 48, erime noktası= 285°C , molekül ağırlığı= 922 g/mol, molekül formülü $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{Mn}_2$, element analizi teorik(deneysel) %C: 54,71 (54,12); H: 5,24 (4,97); N: 21,26 (21,00); Mn:11,91 (11,61), B.M(μ_{eff})= 6,36, İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)= 6,2, IR (cm^{-1}) (Şekil 3.13) N-H 3278y; Ar(C-H) 3024z, 750ş, 697ş; Alifatik C-H 2961z; N_3 2057ş; C=N 1587o; Ar(C=C) 1486o; C-O 1270o; C-N 1180z; C-C 1113ş; N-OH 1021o.

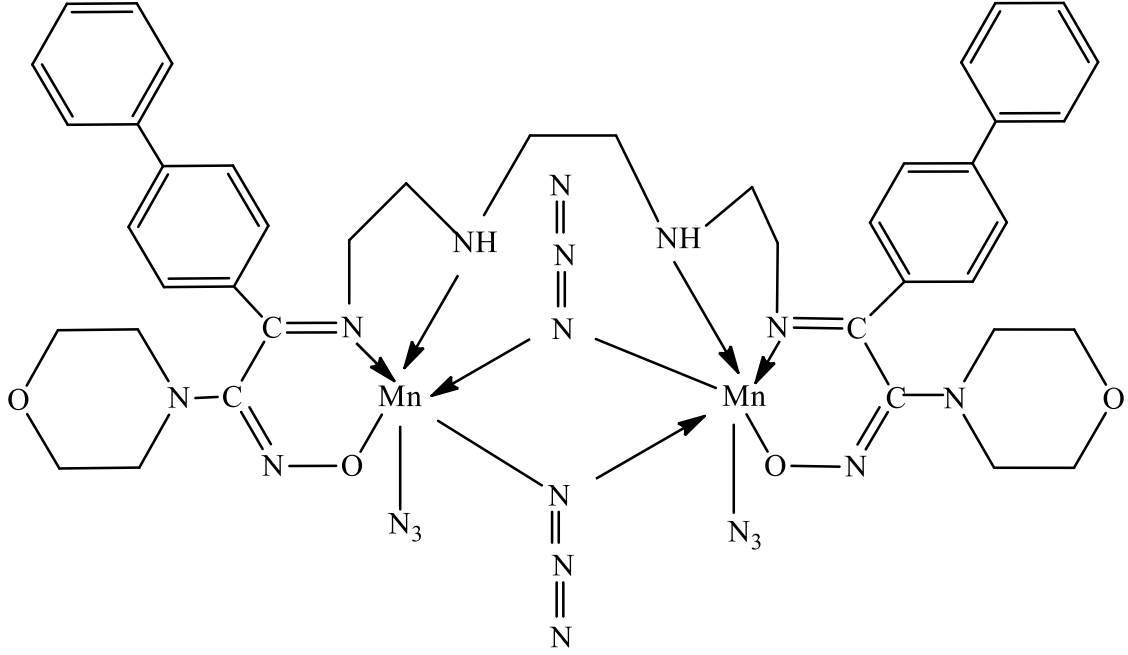


Şekil 3.13. $[\text{Mn}_2(\text{L}_2\text{tren})(\text{N}_3)_2]$ kompleksinin FT-IR Spektrumu

3.4.4.6. $[\text{Mn}_2(\text{L}_2\text{tren})(\text{N}_3)_4]$ (6) kompleksinin sentezi

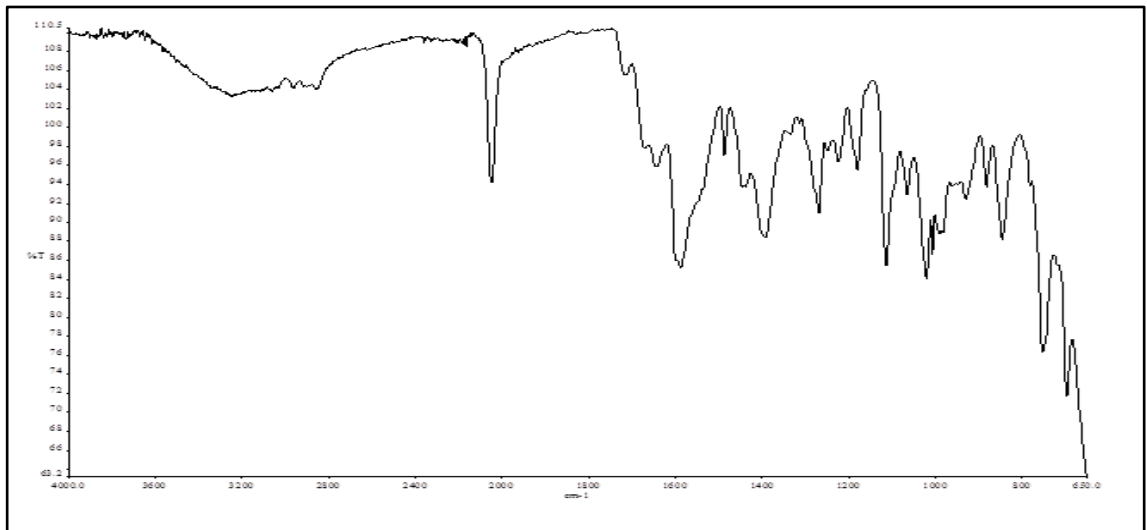
2 mmol (0,62 g) HL, 30 mL metanolde çözülüp 1 mmol (0,15 mL) trietilentetraaminin 10 mL metanollü çözeltisi üzerine eklendi. Bu karışım 2 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra 2 mmol (0,536 g) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ metanollü çözeltisi eklenerek 1 saat daha karıştırıldı. Daha sonra 4 mmol(0,26 g) NaN_3 sulu çözeltisi eklenip 1 saat daha karıştırıldı. Çöken kompleks süzülüp, su ve alkol ile yıkanarak, P_2O_5 üzerinde kurutuldu [74].

Kompleksin öngörülen yapısı aşağıdaki gibidir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. $[Mn_2(L_2tren)(N_3)_4]$ kompleksinin yapısı

Renk kahverengi, verim= % 40 , erime noktası= 260°C, molekül ağırlığı= 1006 g/mol, molekül formülü $C_{42}H_{48}N_{20}O_4Mn_2$, element analizi teorik(deneysel) %C: 50,14 (50,04); H: 4,80 (4,00); N: 27,84 (27,50); Mn: 10,92 (10,48), B.M(μ_{eff})= 4,31, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$)= 6,6, IR (cm^{-1}) (Şekil 3.15) N-H 3239y; Ar(C-H) 3031z, 752ş, 696o; Alifatik C-H 2930z ; N_3 2050ş; C=N 1587o; Ar(C=C)1392o; C-O 1268o; C-N 1223z; C-C 1179o; N-OH 1020o.



Şekil 3.15. $[Mn_2(L_2trien)(N_3)_4]$ kompleksinin FT-IR Spektrumu

3.4.5. Katalaz aktivitesinin incelenmesi

Ligand ve komplekslerin katalaz aktivitelerini tespit etmek için bileşikler ve H_2O_2 bulunan ortamda zamanla açığa çıkan oksijen miktarının hacimsel ölçümleri yapıldı. Bu amaçla önce 50 mL lik iki boyunlu balonun bir boyununa 50 mL lik bir büret bağlanıp, balonun diğer boynu lastik tıpa ile kapatıldı. Balonun içine 0,005 mmol kompleks (ya da ligand) eklenip 10 mL DMF de çözüldü. Üzerine 50 mg 1- metilimidazol eklenip tıpa ile kapatıldı (1- metilimidazol ya da imidazol, piridin vb. bazlar eklenmediğinde bileşikler inaktif ya da çok az aktif özellik göstermektedir). Daha sonra enjektör yardımıyla 0,150 mL H_2O_2 balona eklenip, açığa çıkan oksijen gazının hacmi 1 dakika ara ile büretten okundu [75].

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak kullanılan 4-(kloroasetil)bifenil (BFK), bifenilin, $AlCl_3$ katalizörlüğünde kloroasetil klörür ile Friedel-Crafts reaksiyonundan elde edildi. Bu ketonun alkil nitrit ile asidik ortamdaki reaksiyonundan literatürde mevcut olan 4-bifenilgliksilohidroksimoil klörür (BFKO) [57,72] elde edildi. 4-Bifenilgliksilohidroksimoil klörür ile morfolinin reaksiyonlarından iki dişli oksim ligandı sentezlendi [58]. Bu ligandın trietiltetraamin ve NaN_3 varlığında Mn(II) ve Mn(III) tuzları ile reaksiyonundan altı dişli Schiff bazı ile tek ve iki çekirdekli kompleksleri sentezlendi.

Metal komplekslerinin yapıları element analiz cihazı ile C, N ve H tayini, ICP ile metal tayini, FT-IR spektroskopisi, manyetik susseptibilite ve iletkenlik ölçümleri ve bazı komplekslerin TG-DTG analizlerinden faydalanılarak aydınlatıldı. Oksim ligandının yapı aydınlatılmasında 1H - ve ^{13}C -NMR spektrumlarından da yararlanıldı. Ayrıca sentezlenen tüm maddelerin katalaz aktiviteleri incelendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapılarındaki C, H, N ve Mn yüzdeleri ile hesaplanan yüzdeler, element analiz ve ICP sonuçları ile uyum içindedir.

4.1. FT-IR Spektrumları

Oksim ligandının ve bu bileşiğin Mn(II) ve Mn(III) komplekslerinin FT-IR spektrumları alındı ve elde edilen değerler Bölüm 3.4' te belirtildi. Ligandın ve komplekslerin FT-IR spektrumları literatürde bulunan benzer bileşiklerin spektrumlarıyla karşılaştırılıp yapıları açıklandı.

Ligandın FT-IR spektrumu incelendiğinde 3278 cm^{-1} de $\nu(O-H)$ piki çıkarken, komplekslerin spektrumlarında $3200-3350\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bantlar görülmektedir ki bu bantlar komplekslerde bulunan koordine olmuş H_2O molekülünü göstermektedir. Schiff bazı ligandının komplekslerinde trietiltetraamin grubundan dolayı $3209-3279\text{ cm}^{-1}$ arasında N-H gerilme titreşimleri gözlemlendi.

Sentezlenen oksim ligandında C=O gerilme titreşiminden kaynaklanan 1661 cm^{-1} de görülen şiddetli pik trietilentetraamin katılmasıyla birlikte kaybolmuş ve bunun yerine $1584-1587\text{ cm}^{-1}$ 'de Schiff bazına ait C=N gerilme titreşimleri gözlemlendi.

Sentezlenen oksim ligandının 1661 cm^{-1} de şiddetli bir pik olarak gözlenen C=O gerilme titreşiminin bazı komplekslerde şiddetinin azaldığı ve $1638-1676\text{ cm}^{-1}$ arasına kaydığı görülmektedir.

Azid kullanılan komplekslerde N_3^- e ait pikler $2050-2064\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlendi. NaN_3 kullanılmayan komplekslerde ise bu civarlarda herhangi bir pik gözlenmedi. [76,77].

Ligandın imin grubuna ait C-N gerilme titreşimi 1211 cm^{-1} civarında ortaya çıkarken kompleksleşme sonucunda bu pikin $1180-1250\text{ cm}^{-1}$ arasında ortaya çıktığı görüldü [78].

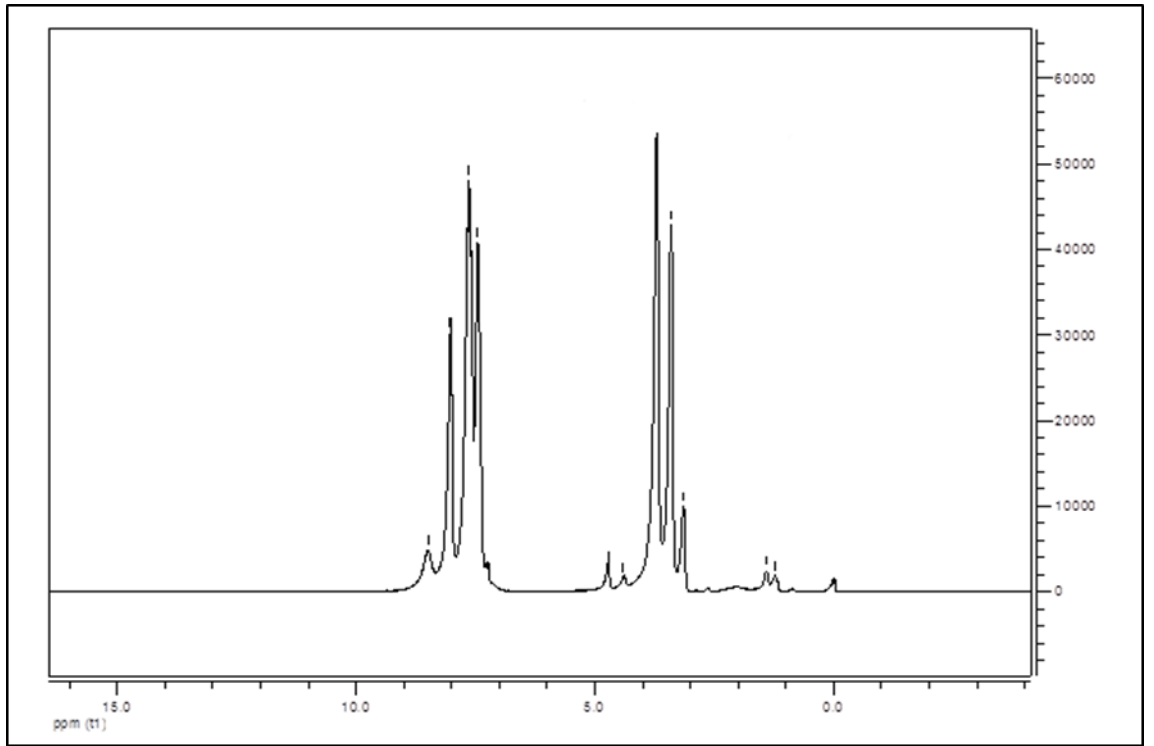
Ligandın imin grubuna ait C-O gerilme titreşimi 1264 cm^{-1} civarında çıkarken kompleksleşme ile $1267-1277\text{ cm}^{-1}$ arasında kayma gözlemlendi [79].

Sentezlenen ligandın N-OH gerilme titreşiminin 981 cm^{-1} arasında gözlenirken kompleksleşme ile $981-1030\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlendi [80-82].

Ligandın ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumları değerlendirildiğinde, bantların kaybolması, yeni bantların ortaya çıkması ve bantların yüksek veya düşük alana kayması, Mn(II) ve Mn(III) iyonlarının ligandile koordinasyona girdiğini göstermekte, bileşiklerin spektrumlarından elde edilen verilerin literatürdeki benzer bileşiklerin değerleriyle uyumlu olduğu anlaşılmaktadır [76-82].

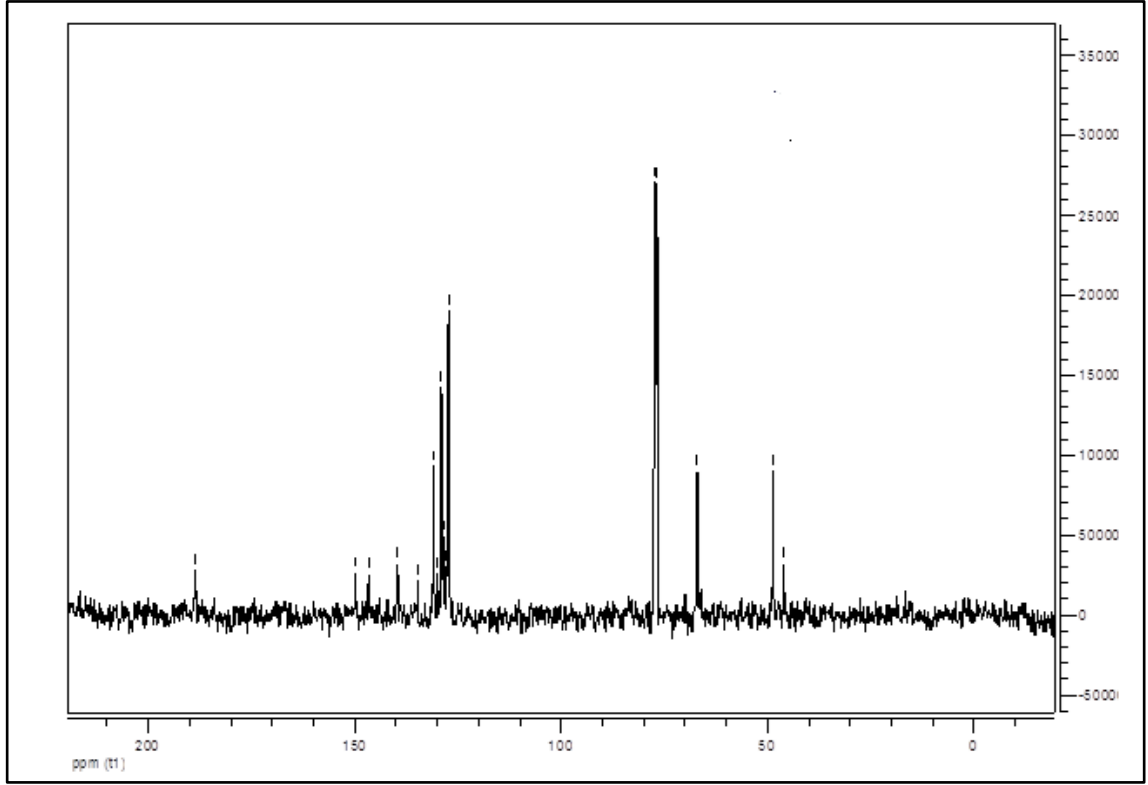
4.2. ¹H- ve ¹³C-NMR Spektrumları

Ligandın ¹H ve ¹³C-NMR spektrumu CDCl₃ da alındı. Oksim ligandının ¹H-NMR spektrumu (Şekil 4.1) incelendiğinde 8,49 ppm (1H) aralığında oksim protonuna ait singlet bir pik gözlenmekte, aromatik C-H protonlarına ait multipler pikler ise 7,45-8,03 ppm (9H) aralığında ortaya çıkmaktadır. Morfoline ait C-H protonları ise 3,41 ppm (4H) ve 3,71 ppm (4H) aralığında multipler pikler olarak gözlemlendi.



Şekil 4.1. 4-(Morfolinoisonitrosoasetil)bifenilin ¹H-NMR spektrumu

Ligandın ¹³C-NMR spektrumu (Şekil 4.2) incelendiğinde 188 ppm deki pik karbonil karbonuna aittir. 147 ppm deki çıkan pik oksim karbonunu göstermekte, 127-146 ppm arasında çıkan pikler aromatik karbonuna, 46- 48 ppm de çıkan pikler ise morfoline ait alifatik karbonuna aittir.



Şekil 4.2. 4-(Morfolinoisonitrosoasetil)bifenilin¹³C-NMR spektrumu

4.3. Termogravimetrik (TG-DTG) Analiz

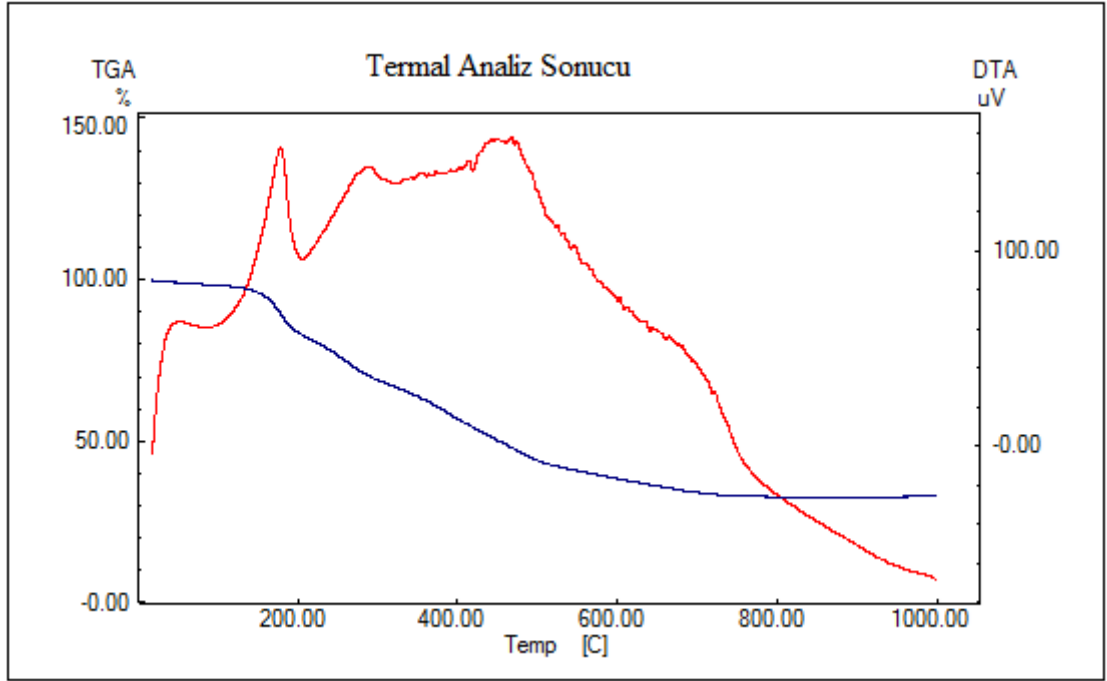
Mn(II) ve Mn(III) komplekslerinin termogravimetrik analizleri, oda sıcaklığı ile 1000°C arasında ve azot atmosferi altında gerçekleştirildi.

Komplekslerin termogravimetrik analiz diyagramları incelendiğinde (Tablo 4.1) genellikle 1000°C'de maddelerin parçalanması tamamlanmamaktadır ve TG hesaplamalarına göre kalıntı olarak sadece [Mn(L₂trien)] kompleksinde MnO₂ grubunun kaldığı gözlemlendi.

Tablo 4.1. Komplekslerin termal analiz (TG-DTG) sonuçları

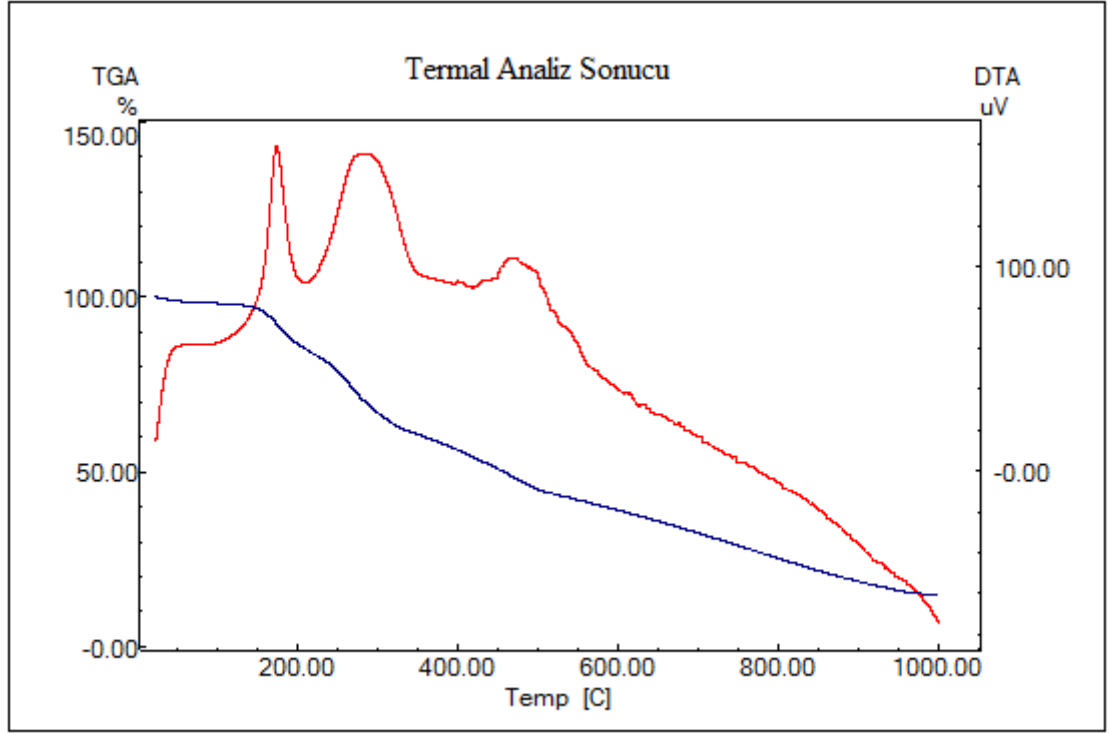
Kompleks	TG aralığı (°C)	DTG max (°C)	Tahmin edilen (hesaplanan, %)		Değişim	Metalik kalıntı
			Kütle kaybı	Toplam kütle kaybı		
[MnL ₂ (H ₂ O) ₂]	106-411	178, 291	42,88 (48,23)		2 H ₂ O ve 2 bifenil grubunun kaybı	
	411-730	468, 604	22,08 (24,11)		2 morfolin grubunun kaybı	
	730-					Bozunma devam ediyor
[Mn(L ₂ trien)]	137-254	174	22,54 (21,96)		2 morfolin grubunun kaybı	
	254-665	283,464	42,99 (39,08)		2 bifenil grubunun kaybı	
	900		14,33 (11,11)			MnO ₂
[Mn ₂ (L ₂ tren)(N ₃) ₂]	24-548	244, 340, 393	40,20 (37,74)		1 N ₃ ve 2 bifenilin grubunun ayrılması	
	548-					Bozunma devam ediyor.
[Mn ₂ (L ₂ tren)(N ₃) ₄]	146-212	170	8,86 (8,34)		2 N ₃ (uçtaki) grubunun ayrılması	
	212-850	303, 506	47,04 (47,5)		2 bifenil ve 2 morfolin grubunun ayrılması	
	850-					Bozunma devam ediyor.

[C₃₆H₃₈N₄O₈Mn] genel formülüne sahip [MnL₂(H₂O)₂] kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.3) ilk basamakta 106-411°C sıcaklık aralığında tahmini % 42,88'lik kütle kaybı ile 2 mol su ve 2 mol bifenilin uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %48,23). İkinci basamakta ise 411-730°C arasında % 22,08'lik kütle kaybı ile 2 mol morfolin grubunun ayrıldığı görülmektedir (hesaplanan kütle kaybı=% 24,11). 730°C sonrası ise hala bozunma devam etmektedir.



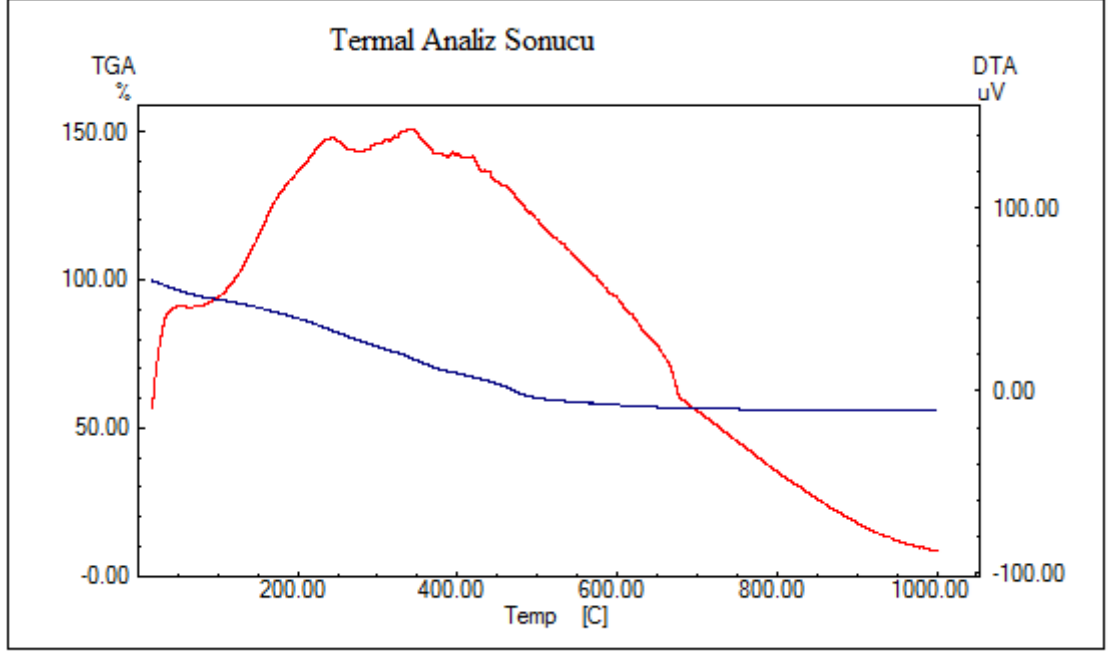
Şekil 4.3. $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin termal analiz diyagramı

$[\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_4\text{Mn}]$ genel formülüne sahip $[\text{Mn}(\text{L}_2\text{tren})]$ kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.4) ilk basamakta $137\text{-}254^\circ\text{C}$ aralığında tahmini %22,54 (hesaplanan kütle kaybı= % 21,96)'lik kütle kaybı ile 2 morfolin grubunun ayrıldığı, ikinci basamakta $254\text{-}665^\circ\text{C}$ aralığında tahmini %42,99 (hesaplanan kütle kaybı=%39,08)'lik kütle kaybı ile 2 bifenil grubunun ayrıldığı, üçüncü basamakta ise tahmini %14,33 (hesaplanan % 11,11)'lik kütle ile MnO_2 kaldığı gözlemlendi.



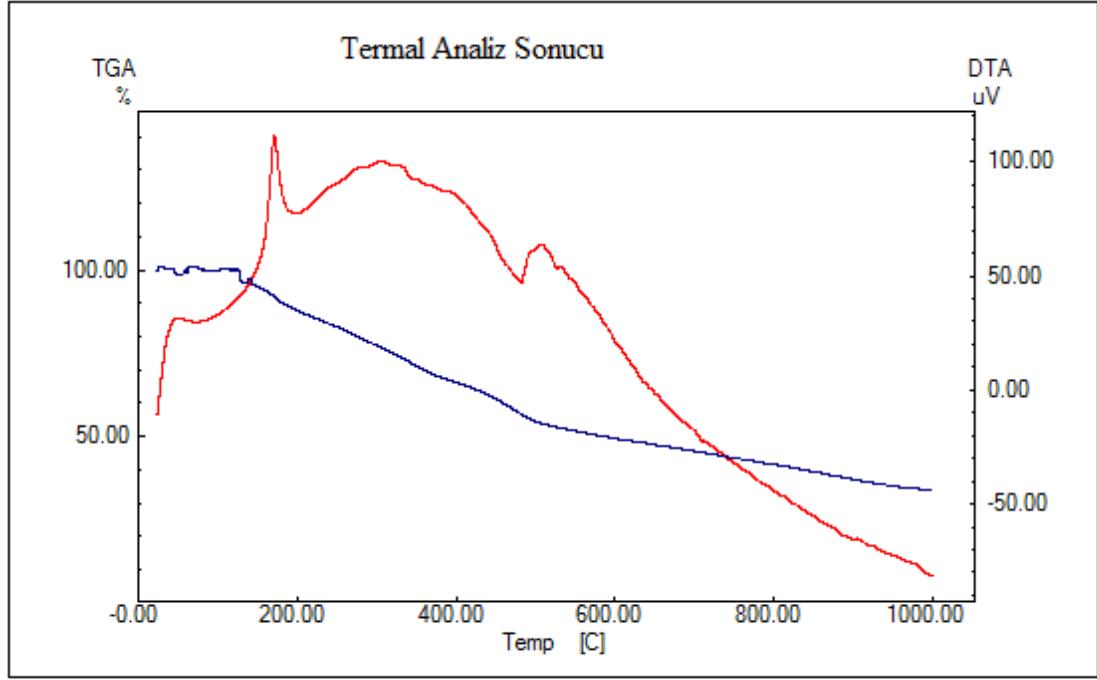
Şekil 4.4. [Mn(L₂tren)] kompleksinin termal analiz diyagramı

[C₄₂H₄₈N₁₄O₄Mn₂] genel formülündeki [Mn₂(L₂tren)(N₃)₂] kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.5) tek basamakta 24-548°C sıcaklık aralığında tahmini %40,20'lik kütle kaybı ile 1 azid ve 2 bifenil grubunun uzaklaştığı görülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= % 37,74). 548°C' den itibaren ise bozunmanın devam ettiği gözlemlendi.



Şekil 4.5. $[\text{Mn}_2(\text{L}_2\text{tren})(\text{N}_3)_2]$ kompleksinin termal analiz diyagramı

$[\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_{20}\text{O}_4\text{Mn}_2]$ genel formülüne sahip $[\text{Mn}_2(\text{L}_2\text{tren})(\text{N}_3)_4]$ kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.6) ilk basamakta $146\text{-}212^\circ\text{C}$ aralığında tahmini %8,86 (hesaplanan kütle kaybı=% 8,34)'lik kütle kaybı ile uçtaki 2 mol azid grubunun ayrıldığı, ikinci basamakta ise $212\text{-}850^\circ\text{C}$ arasında tahmini % 47,04'lik kütle kaybı ile 2 mol molfenil ve 2 mol morfolin grubunun ayrıldığı görülmektedir (hesaplanan kütle kaybı=%47,5). 850°C sonrası ise hala bozunma devam etmektedir.



Şekil 4.6. $[\text{Mn}_2(\text{L}_2\text{tren})(\text{N}_3)_4]$ kompleksinin termal analiz diyagramı

4.4. Manyetik Susseptibilite

Manyetik susceptibilite ölçümleri, komplekslerin geometrik yapısı hakkında bilgi vermektedir. Sentezlenen komplekslerin manyetik momentleri oda sıcaklığında ölçüldü ve bütün komplekslerin paramanyetik özellik gösterdikleri tespit edildi.

Mn(II) komplekslerinin manyetik susceptibilite değerleri 5,55-6,36 BM arasında değişmektedir [59, 83]. Mn(II) komplekslerinin BM değeri teorik olarak 5,91 çıkmaktadır. $[\text{Mn}_2(\text{L}_2\text{tren})(\text{N}_3)_2]$ kompleksinin BM değerinin yüksek çıkmasının sebebi Mn bu komplekste çift merkezli olmasından kaynaklanmaktadır.

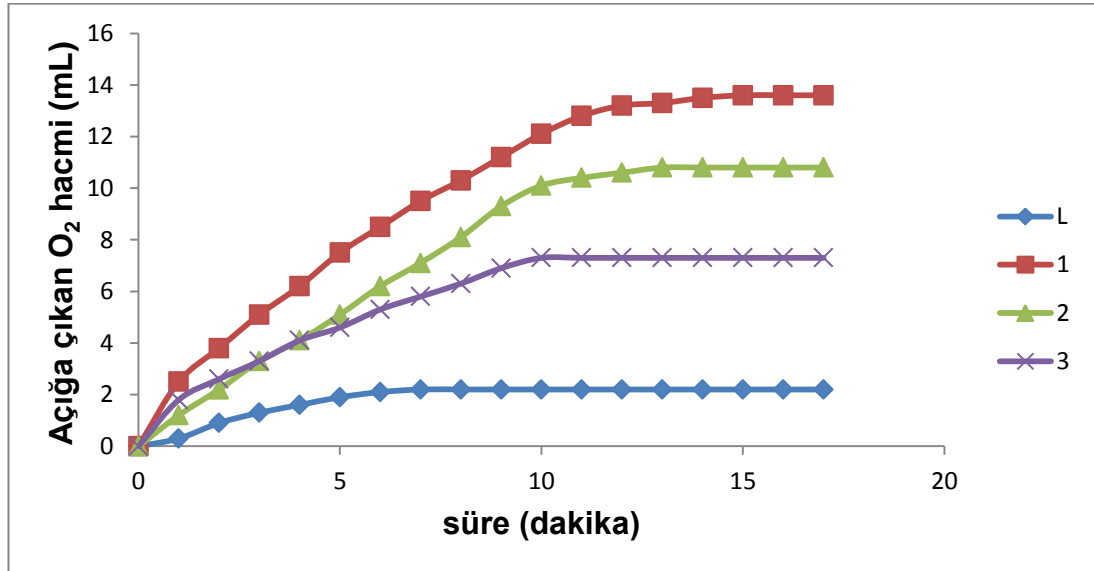
Mn(III) komplekslerinin manyetik susceptibilite değerleri 4,03-4,31 BM arasında değişmektedir [46]. Mn(III) komplekslerinin BM değeri teorik olarak 4,90 çıkmaktadır. Komplekslerin ölçülen manyetik susceptibilite değerlerinin beklenen değerlere yakın çıktığı gözlemlendi.

4.5. İletkenlik Ölçümleri

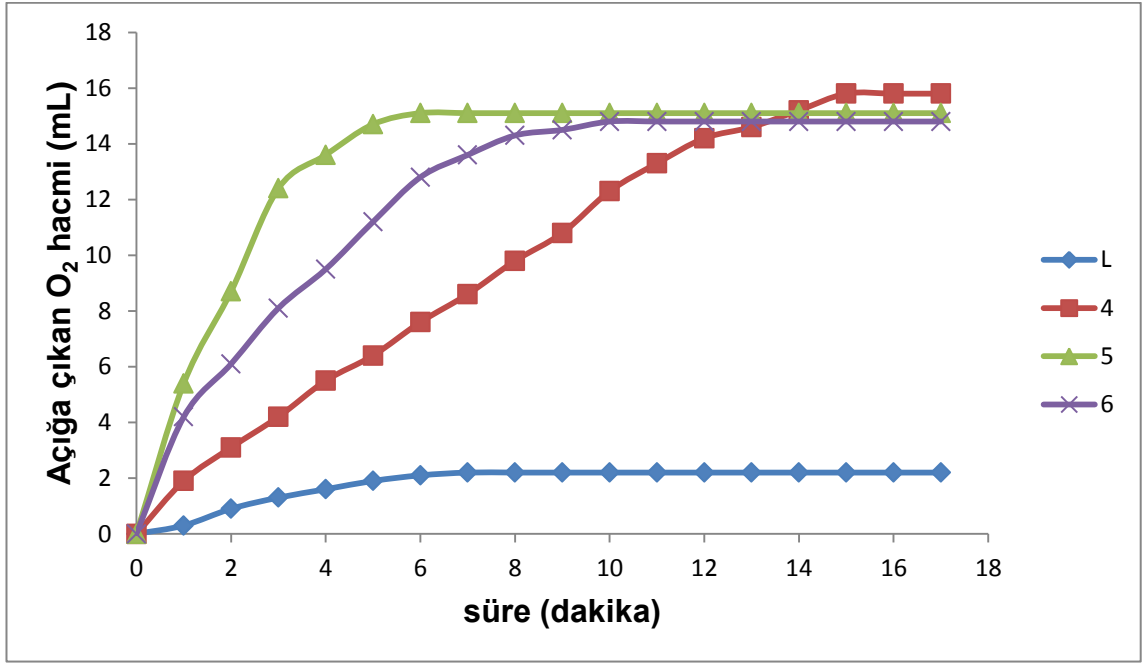
Sentezlenen bütün komplekslerin iletkenlikleri DMF ile $1 \times 10^{-3} \text{M}$ 'lık çözeltileri hazırlanarak oda sıcaklığında ölçüldü. Komplekslerin molar iletkenlikleri ölçüldüğünde değerlerin $2,5-15 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ arasında değiştiği, bu yüzden komplekslerin elektrolit olmadıkları tespit edildi [59].

4.6. Katalaz Aktivitesi

Sentezlenen ligand ve tüm komplekslerin katalaz aktivitesi tespit edildi. Komplekslerin katalaz aktivitesini gözlemleyebilmek için ortama 1-metilimidazol eklendi. 1-metilimidazol ve benzer bazlar kendileri katalaz aktivitesi göstermedikleri halde ortama az miktarda eklendiklerinde peroksitteki protonu kopartarak perhidroksil anyonunu oluşturmakta, böylece diğer bileşiklerin daha yüksek aktivite göstermesini sağlamaktadırlar. Aşağıdaki grafikler komplekslerin etkisiyle hidrojen peroksitin disproporsiyonlaşması sonucu zamana karşı açığa çıkardıkları O_2 miktarını göstermektedir (Şekil 4.7-8).



Şekil 4.7. 4-(Morfolinoisonitrosoasetil)bifenil(L) ve mangan komplekslerinin (1: $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})]$; 2: $[\text{Mn}(\text{L}_2)\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$; 3: $[\text{Mn}(\text{L}_2)\text{N}_3(\text{H}_2\text{O})]$) zamana karşı açığa çıkardıkları O_2 miktarı grafiği



Şekil 4.8. Çok dişli Schiff bazı ligandının mangan komplekslerinin (**4**: $[\text{Mn}(\text{L}_2\text{tren})]$; **5**: $[\text{Mn}_2(\text{L}_2\text{tren})(\text{N}_3)_2]$; **6**: $[\text{Mn}_2(\text{L}_2\text{tren})(\text{N}_3)_4]$) zamana karşı açığa çıkardıkları O_2 miktarı grafiği

Ayrıca bileşiklerin ilk bir dakikada açığa çıkardıkları oksijen hacminden yararlanılarak reaksiyon hızları hesaplandı (Tablo 4.2).

Tablo 4.2. Komplekslerin reaksiyon hızları

Bileşik	Reaksiyon Hızı (mol/Ls)
1	$1,64 \times 10^{-3}$
2	$0,788 \times 10^{-3}$
3	$1,18 \times 10^{-3}$
4	$1,25 \times 10^{-3}$
5	$3,55 \times 10^{-3}$
6	$2,76 \times 10^{-3}$

Kompleksler genellikle ilk birkaç dakika içerisinde aktivite göstermiş olup komplekslerin aktivite düzeyleri $5 > 6 > 1 > 4 > 3 > 2$ şeklindedir. Trietilentetraamin kullanılarak elde edilen çok dişli ligandlara ait komplekslerin (5, 6) katalaz aktivitelerinin diğerlerine göre daha yüksek olduğu gözlemlendi. 5 nolu kompleks ilk 5 dakika içerisinde ortamdaki peroksitin önemli bir kısmını disproporsiyona uğratmış

olup, 5 nolu komplekse göre daha yavaş olsa da çalışılan tüm bileşikler arasında peroksiti toplam olarak en fazla disproporsiyona uğratan kompleks 4 nolu komplekstir.

Ayrıca Mn(II) komplekslerinin Mn(III) komplekslerine göre daha aktif olduğu gözlemlendi. Bazı komplekslerin diğerlerine göre daha fazla enzimatik aktivite göstermesinin, kompleksin substrata daha rahat bağlanabilecek uygun geometriye sahip olması ve yapısındaki metalin uygun redoks potansiyeli ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

4.7. Sonuç ve Öneriler

- Bu çalışmada, iki dişli oksim ligandı ve altı dişli Schiff bazı ligandının yeni tek ve çift çekirdekli Mn(II) ve Mn(III) kompleksleri sentezlendi. Stokiyometrilere elementel analiz, spektroskopik özellikleri IR spektroskopisi, manyetik özellikleri manyetik süseptibilite ölçümleri, termal özellikleri TG/DTA tekniği ile, elektrolitik özellikleri de iletkenlik ölçümleriyle belirlendi.
- Komplekslerin hesaplanan manyetik momentlerinin, teorik değerlerle uyum içinde olduğu görüldü.
- Komplekslerin spektroskopik özellikleri incelendiğinde, bantların kaybolması, yeni bantların oluşması, bantların yüksek veya düşük alana kayması metal iyonlarının ligand ile koordinasyona girdiğini göstermektedir.
- Komplekslerin termogravimetrik analiz diyagramlarında gözlenen kütle kayıplarının önerilen yapıyla uyumlu olduğu ve genellikle 1000°C'de maddelerin parçalanması tamamlanmadığı görüldü.
- DMF içerisinde iletkenlikleri ölçülen komplekslerin nötral olduğu belirlendi.
- Komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına yönelik yapılan çalışmalarda elde edilen veriler, literatür bilgileri ile değerlendirildiğinde komplekslerin oktahedral geometrili olduğu önerildi.
- Bu çalışmada komplekslerin tamamı toz şeklinde elde edilmiştir ve X ışınları tek kristal çalışmaları için uygun kristaller elde edilememiştir. Farklı kristallendirme teknikleri ile farklı çözücü veya çözücü karışımları kullanılarak uygun kristaller elde edilmeye çalışılacak, uygun kristaller elde edilmesi durumunda

komplekslerin yapılarının kesin olarak aydınlatılması için X ışınları tek kristal çalışması yapılacaktır.

- Kesin yapı tayininden sonra komplekslerin biyolojik, farmokolojik aktiviteleri incelenebilir.
- Komplekslerin DNA ile etkileşimleri incelenerek, ilerde bazı hastalıkların tedavisinde ilaç olarak kullanılıp kullanılmayacakları tespit edilebilir.
- Ligandın Mn dışındaki metallerle etkileşimi incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y. Changhai, H., *15th International Conference on Coordination Chemistry*, Book of Abstracts, 663, Russia, 1987.
2. El-Bindary, A. A., El-Sonbati, A. Z., Diab, M. A., Ghoneim, M. M., Serag, L. S., “Polymeric complexes — LXII. Coordination chemistry of supramolecular Schiff base polymer complexes — A review”, *J. Mol. Liq.*, 216, 318-329, 2016.
3. Montazerozohori, M., Yadegari, S., Naghiha, A., Veyseh, S., “Synthesis, characterization, electrochemical behavior, thermal study and antibacterial/antifungal properties of some new zinc(II) coordination compounds”, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20 (1), 118-126, 2014.
4. Hasi, Q., Fan, Y., Yao, X., Hu, D., Liu, J., “Synthesis, characterization, antioxidant and antimicrobial activities of a bidentate Schiff base ligand and its metal complexes”, *Polyhedron*, 109, 75-80, 2016.
5. Alaghaz, A. M. A., Zayed, M. E., Alharbi, S. A., “Synthesis, spectral characterization, molecular modeling and antimicrobial studies of tridentate azo-dye Schiff base metal complexes”, *J. Mol. Struct.*, 1084, 36-45, 2015.
6. Serin, S., “1,3-Difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksiimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol eldesi, geometrik İzomerleri, Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları”, *Karadeniz Teknik üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Trabzon, 1980.
7. Black, D. S. C., Hartshorn, A. J., “Ligand design and synthesis”, *Coord. Chem. Rev.*, 9 (3-4), 219- 274, 1973.
8. Pfeiffer, P., Breith, E., Lubbe, E., Tsumaki, T., “Tricyclische orthokondensierte nebensvalenzringe“, *Annal. Chem.*, 503, 84, 1933.
9. Patai, S., “Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond”, *Wiley*, New York, 238-247, 1970.
10. Abdel Aziz, A. A., Salem, A. N. M., Sayed, M. A., Aboaly, M. M., “Synthesis, structural characterization, thermal studies, catalytic efficiency and antimicrobial activity of some M(II) complexes with ONO tridentate Schiff base N-salicylidene-o-aminophenol (saphH₂)”, *J. Mol. Struct.*, 1010, 130-138, 2012.
11. Najafpour, M. M., Allakhverdiev, S. I., “Manganese compounds as water oxidizing catalysts for hydrogen production via water splitting: From manganese complexes to nano-sized manganese oxides”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 8753-8764, 2012.

12. Birbiçer, N., “Suda çözünebilir boyar maddelerin metal komplekslerinin sentezi ve boyarmadde özelliklerinin incelenmesi”, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, s.13, Adana, 1998.
13. Shoair, A. F., El-Shobaky, A. R., Abo-Yassin, H. R., “Synthesis, spectroscopic characterization, catalytic and antibacterial studies of ruthenium(III) Schiff base complexes”, *J. Mol. Liq.*, 211, 217-227, 2015.
14. Fik, M. A., Löffler, M., Weselski, M., Kubicki, M., Korabik, M. J., Patroniak, V., “New Fe(II) complexes with Schiff base ligand: Synthesis, spectral characterization, magnetic studies and thermal stability”, *Polyhedron*, 102, 609-614, 2015.
15. Ali, M. A., Mirza, A. H., Butcher, R. J., Tarafder, M. T. H., Keat, T. B. and Ali A. M., “Biological activity of palladium(II) and platinum(II) complexes of the acetone Schiff bases of S-methyl- and S-benzylthiocarbamate and the X-ray crystal structure of the [Pd(asme)₂] (asme=anionic form of the acetone Schiff base of S-methylthiocarbamate) complex”, *J. Inorg. Biochem.*, 92(3-4), 141-148, 2002.
16. Stibrany, R. T., Fox, S., Bharadwaj, P. K., Schugar, H. J., Potenza J. A., “Structural and spectroscopic features of mono- and binuclear nickel(II) complexes with tetradentate N(amine)2S(thiolate)2 ligation”, *Inorg. Chem.*, 44(23), 8234-8242, 2005.
17. Ma, S., Sun, X., Gao, S., Qi C., Huang, H., Zhu, W., “A new chloro-bridged Cu^{II} Schiff base complex with ferromagnetic exchange interaction”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 6, 846-851, 2007.
18. Kurtaran, R., Yıldırım, L. T., Azaz, A. D., Namlı, H., Atakol, O., “Synthesis, characterization, crystal structure and biological activity of a novel heterotetranuclear complex: [NiLPb(SCN)₂(DMF)(H₂O)]₂, bis-{[I-N,N0-bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato-aqua nickel(II)] (thiocyanato)(I-thiocyanato) (I-N,N'-dimethylformamide)lead(II)}”, *J. Inorg. Biochem.*, 99, 1937-1944, 2005.
19. Duman, H., “1,10-Fenantrolin türevi bir Schiff bazı ve geçiş metal komplekslerinin sentezi, spektroskopik ve termal analizi”, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.1-17, İstanbul, 2007.
20. Klanberg, F., Muetterties, E. L., Guggenberger, L. J., “Metalloboranes. I. Metal complexes of B₃, B₉, B₉S, B₁₀, and B₁₁ borane anions”, *Inorg. Chem.*, 7 (11), 2272-2278, 1968.

21. Greenwood, N.N., Earnshaw A., Chemistry of the Elements, *Pergamon Pres*, s.1077, Elmford, 1984.
22. Kurtaran, R., “Azit anyonu yardımı ile çok çekirdekli koordinasyon bileşiklerinin hazırlanması ve analitik amaçla kullanılabilirliklerinin araştırılması”, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Ankara, 2002.
23. Atakol, O., “O,O’-dihidroksi Schiff bazlarının geçiş elementleri katyonlarıyla verdiği komplekslerin incelenmesi”, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Ankara, 1986.
24. Dede B., “Çok Disli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi*, Isparta, 2007.
25. Kale C., “ON Tipindeki Schiff bazlarının susuz çözücülerde bazı elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi”, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Ankara, 2004.
26. Nath, M., Yadav, R., “Synthesis, spectral and thermal studies of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of Schiff-bases derived from o- aminobenzyl alcohol”, *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 25(9), 1529- 1547, 1995.
27. Yüksel, M., Bekaroglu, Ö., “Some transition-metal complexes of N-(Glycyl)- α -picolyamine and its Schiff-Base”, *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 12(7), 911-922, 1982.
28. Cariou, R., Gibson, V. C., Tomov, A. K., “Group 4 metal complexes bearing new tridentate (NNO) ligands: Benzyl migration and formation of unusual C-C coupled products”, *J. Organomet. Chem.*, 694 (5), 703-716, 2009.
29. Sarioğlu, A., Ceylan Ü., Yalçın, Ş., Sönmez, M., Ceyhan, G., Aygün, M., “Synthesis of a new ONNO donor tetradentate schiff base ligand and binuclear Cu(II) complex: Quantum chemical, spectroscopic and photoluminescence investigations”, *J. Lumin.*, 176, 193-201, 2016.
30. Corbin, J. L., Work, D. E., “Nitrogen–Sulfur Ligand Systems via Reduction of Schiff’s Base – Zinc Complexes Derived from Benzothiazolines”, *Can. J. Chem.*, 52 (7), 1054-1058, 1974.
31. Hopa Ç., “Bazı Schiff bazları ile tek ve çok çekirdekli yeni metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Balıkesir, 2009.

32. Hopa, C., Alkan, M., Kazak, C., Arslan, N.B., Kurtaran, R., “. “Iron(III) complex of a tridentate NNN type ligand: synthesis, X-ray structure, thermal analysis and voltammetric studies”, *Trans. Metal Chem.*, 34(4), 403-407, 2009.
33. Okur, A., Bekaroglu, Ö., *Bull. Tech. Univ. İstanbul*, 34(2), 34, 1981.
34. Koç, Z.E., “Tripodal Schiff bazlı ligandların sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi”, *Selçuk niversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Konya, 2006.
35. Scovill J. P., Klayman D., and Franchino F., “2-Acetylpyridine thiosemicarbazones 4. complexes with transition metals as antimalarial and antileukemic agents”, *J. Med. Chem.*, 25 (10), 1261-1264, 1982.
36. Wang, Q., Cai, L., Gao, F., Zhou, Q., Zhan, F., Wang, Q., “Photochromism of Schiff base compounds derived from N,N'-bis(2-aminophenyl)isophthalamide: Structure and photosensitivity”, *J. Mol. Struct.*, 977 (1-3), 274-278, 2010.
37. Erturan S., Yalçın M., Cankurtaran, H., Kunt, G., "4-Dimetilaminosinnamaldehyt ile çeşitli anilinlerde türeyen Schiff bazları ve Cu(II) komplekslerinin siklovoltametik incelenmesi", *XI. Kimya Kongresi, Kongre Özetleri Kitabı*, s.494, Van, 1997.
38. Sharma, A. K., Chandra , S., “Synthesis, structural and fungicidal studies of hydrazone based coordination compounds”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 103, 96-100, 2013.
39. Li, L., Li, Z., Wang, K., Liu Y., Li, Y., Wang, Q., “Synthesis and antiviral, insecticidal, and fungicidal activities of gossypol derivatives containing alkylimine, oxime or hydrazine moiety”, *Bioorg. Med. Chem.*, 24 (3), 474-483, 2016.
40. Feri C., “Reaktionen der ofganischen Synthese”, *Georg Thieme Verlag*, s.900, Stuttgart, 1978.
41. Allan J. R., Mccloy B., “Thermal, spectral and magnetic studies of the chloro complexes of magnese, cobalt, nickel and copper with 3-Pyridinealdoxime”, *Thermochim. Acta*, 211, 85-91, 1992.
42. Öztürk, N.S., “Değişik piridin aldehitler ile çeşitli anilinlerden türeyen Schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metal komplekslerinin hazırlanması”, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, İstanbul, 1998.
43. Jasperse, C. P., Curran, D. P., Fevig, T. L., “Radical reactions in natural product synthesis”, *Chem. Rev.*, 91(6), 1278-1286, 1991.
44. Biava, H., Palopoli, C., Duhayon, C.Tuchagues, J., Signorella, S., “ Synthesis, structure, and catalase-like activity of dimanganase(III) complexes of 1,5-bis[(2-

- hydroxy-5-X-benzyl)(2-pyridylmethyl)amino]-penten-3-ol”, *Inorg.Chem.*, 48 (7), 3205-3214, 2009.
45. Ebralidze, I., Leitus, G., Shimon, L., Wang, Y., Shaik, S., Neumann, R., “Structural variability in Manganase(II) complexes of N,N'-bis(2-pyridinylmethylene)ethane diamine ligands”, *Inorg. Chim.Acta.*, 362 (13), 4713-4720, 2009.
46. Moreno, D., Daier, V., Palopoli, C., Tuchaguedss, J., Signorella, S., “Synthesis, characterization and antioxidant activity of water soluble Mn(III) complexes of sulphonato-substituted Schiff base ligands”, *J. Inorg. Biochem.*, 104 (5), 496-502, 2010.
47. Palopoli, C., Bruzzo, N., Hureau, C., Ladeiara, S., Murgida, D., Signorella, S., “Synthesis, characterization, and catalase activity of water-soluble diMn(III) complex of a sulphonato-substituted Schiff base ligand: An efficient catalys for H₂O₂ disproportionation”, *Inorg. Chem.*, 50, 8973-8983, 2011.
48. Higashi, T., Kawamata, F., Sakamoto, T., “Studies on rat liver Catalase, VII. Double-labeling of catalase by ¹⁴C –Leucine and ³H-d- aminolevulinic acid”, *J. Biochem.*, 76,703-708, 1974.
49. Halliwell, B., Gutteridge, J.M., “Role of free radicals and catalytic metal ions in human disease: An overview”, *Methods Enzymol.*, 186, 1-85, 1990.
50. Gülçin I., “Isırgan otunun(*Urtica dioica*) antioksidant aktivitesinin belirlenmesi, oksidatif enzimlerin karakterizasyonu ve bazı In vivo etkilerinin incelenmesi”, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, s. 37, Erzurum, 2002.
51. Larson, R.A., “The antioxidants of higher plants”, *Phytochemistry*, 27(4), 969-978.
52. Dede, B., Özmen, İ., Karipcin, F., “Synthesis characterization, catalase functions and DNA cleavage studies of new homo and heteronuclear Schiff base copper(II) complexes”, *Polyhedron*, 28 (18), 3967-3974, 2009.
53. Seriner, R., “Katalaz enziminin hıyardan saflaştırılması”, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi*, Adana, 2010.
54. Yüzügüllü, Y., Ögel, Z., “Çift aktiviteli katalaz-fenol oksidazının ve diğer katalazların gıda sanayisindeki önemi”, *Gıda Dergisi*, 38(2), 111-118, 2013.
55. Lesslie, M.S., Turner, E.E., “Catalytic dehalogenation by tetrahydronaphthalenes in presence of copper”, *J. Chem. Soc.*, 281-285, 1932.
56. Silver, S.L., Lowy, A., “Friedel-Crafts type reactions on biphenyl”, *J. Am. Chem. Soc.*, 56(11), 2429-2431, 1934.

57. Long, L.M., Henze, H. R., “Synthesis of ketone derivatives of biphenyl by the Friedel-Crafts reactions”, *J. Am. Chem. Soc.*, 63(7), 1939-1940, 1941.
58. Karipcin, F., Arabalı, F., “Synthesis and characterization of new ketooximes and their complexes”, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 51(9), 1467-1472, 2006.
59. Mandal, S., Karmakar, T.K., Ghosh, A., Fleck, M., Bandyopadhyay, D., “Synthesis, crystal structure and antibacterial activity of a group of mononuclear manganese(II) Schiff base complexes”, *Polyhedron*, 30 (5), 790–795, 2011.
60. Kar, P., Drew, M.G.B., Ghosh, A., “Synthesis, structure and catalase activity of three new manganese(III) complexes with a N,N,O donor Schiff-base ligand”, *Inorg. Chim. Acta.*, 405, 349–355, 2013.
61. Chang, H., Jia, L., Xu, J., Zhu, T., Xu, Z., Chen, R., Ma, T., Wang, Y., Wu, W., “Syntheses, crystal structures, anticancer activities of three reduce Schiff base ligand based transition metal complexes”, *J. Mol. Struct.*, 1106, 366-372, 2016.
62. Sarkar, N., Bhaumik, P. K., Chattopadhyay, S., “Manganese(III) complexes with tetradentate salicylaldimine Schiff bases: Synthesis, structure, self assembly and catalase activity”, *Polyhedron*, 115, 37-46, 2016.
63. Zafar, H., Ahmad, A., Khan, A.U., Khan, T.A., “Synthesis, characterization and antimicrobial studies of Schiff base complexes”, *J. Mol. Struct.*, 1097, 129–135, 2015.
64. Sherif, O. E., Abdel-Kader, N. S., “DFT calculations, spectroscopic studies, thermal analysis and biological activity of supramolecular Schiff base complexes”, *J. Mol. Struct.*, (Article in press), 2015.
65. Serbest, K., Karaböcek, S., Değirmencioğlu, İ., Güner, S., Kormalı, F., “Mono- di- and trinuclear copper(II) dioxime complexes ; 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methyl propylideneamino) ethylamino]ethylimino}butan-2-one oxime”, *Transition Met. Chem.*, 26(4-5), 375-379, 2001.
66. Taşkın, O.K., Öztürk, Ö.F., Canpolat, E., “Yeni bir Schiff bazı ve geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu”, *BEU Journal of Science*, 1(1), 34-39, 2012.
67. Sen, S., Mitra, S., Luneau, D., El Fallah, M.S., Ribas, J., “Synthesis, crystal structure and magnetic properties of two new manganese Schiff base complexes $[\text{Mn}_2(\text{L}^1)_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Mn}(\text{L}^2)(\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ $[\{\text{L}^1\text{H}=\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\};\{\text{L}^2\text{H}_2 = \text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\}]$ ”, *Polyhedron*, 25 (14), 2737–2744, 2006.

68. Güngör, E., Celen, S., Azaz, D., Kara, H., “Two tridentate Schiff base ligands and their mononuclear cobalt(III) complexes: Synthesis, characterization, antibacterial and antifungal activities”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 94, 216–221, 2012.
69. Dede, B., Karipcin, F., Cengiz, M., “Novel homo- and hetero-nuclear copper(II) complexes of tetradentate Schiff bases: Synthesis, characterization, solvent-extraction and catalase-like activity studies”, *J. Hazard. Mater.*, 163(2-3), 1148-1156, 2009.
70. Sain, S., Bid, S., Usman, A., Fun, H., Aromi, G., Solans, X., Chandra, S.K., “Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a mononuclear and a ferromagnetically coupled dinuclear nickel(II) complex derived from a hexadentate Schiff base ligand”, *Inorg. Chim. Acta*, 358 (12), 3362–3368, 2005.
71. Vieira, B.J.C., Coutinho, J.T., Santos, I.C., Pereira, L.C.J., Waerenborgh, J.C. and Gama, V., “[Fe(2,2,2-trien)]SCN, a new two-step Iron(III) spin crossover compound, with symmetry breaking spin-state transition and an intermediate ordered state”, *Inorg. Chem.*, 52 (7), 3845–3850, 2013.
72. Levin, N., Hartung, W.H., “Amino Alcohols. Arylglyoxylohydroxamyl Chlorides”, *J. Org. Chem.*, 7(5), 408-415, 1942.
73. Bhargavi, G., Rajasekharan, M.V., Costes, J.P., Tuchagues, J.P., “Synthesis, crystal structure and magnetic properties of dimeric Mn(III) Schiff base complexes including pseudohalide ligands: Ferromagnetic interactions through phenoxo bridges and single molecule magnetism”, *Polyhedron*, 28 (7), 1253–1260, 2009.
74. Chakrabarty, P.P., Giri, S., Schollmeyer, D., Sakiyama, H., Mikuriya, M., Sarkar, A., Saha, S., “Double azido-bridged and mixed-bridged binuclear copper(II) and nickel(II) compounds with N,N,O-donor Schiff bases: Synthesis, structure, magnetic and DFT study”, *Polyhedron*, 89, 49–54, 2015.
75. Dede, B., Özmen, İ., Karipcin, F., Cengiz, M., “Homo- and heteropolynuclear copper(II) complexes containing a new diimine–dioxime ligand and 1,10-phenanthroline: synthesis, characterization, solvent-extraction studies, catalase-like functions and DNA cleavage abilities”, *Appl. Organomet. Chem.*, 23, 512-519, 2009.
76. Deoghoria, S., Bera, S.K., Moulton, B., Zaworotko, M.J., Tuchagues, J., Mostafa, G., Lu, T., Chandra, S. K., “Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of

- binuclear Mn^{III}-azido and 1D polymeric Mn^{II}- $\mu_{1,3}$ -thiocyanato novel species based on a neutral hexadentate Schiff base”, *Polyhedron*, 24 (2), 343-350, 2005.
77. Jana, S., Bhowmik, P., Das, M., Jana, P. P., Harms, K., Chattopadhyay, S., “Synthesis and characterisation of two double EE azido and thiocyanato bridged dimeric Cu(II) complexes with tridentate Schiff bases as blocking ligands”, *Polyhedron*, 37 (1), 21-26, 2012.
78. Panneerselvam, P., Nair, R. R., Vijayalakshmi, G., Subramanian, E. H., Sridhar, S. K., “Synthesis of Schiff bases of 4-(4-aminophenyl)-morpholine as potential antimicrobial agents”, *Eur. J. Med. Chem.*, 40 (2), 225-229, 2005.
79. Dhahagani, K., Mathan Kumar, S., Chakkaravarthi, G., Anitha, K., Rajesh, J., Ramu, A., Rajagopal, G., “Synthesis and spectral characterization of Schiff base complexes of Cu(II), Co(II), Zn(II) and VO(IV) containing 4-(4-aminophenyl) morpholine derivatives: Antimicrobial evaluation and anticancer studies”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 117, 87-94, 2014.
80. Tuncmen, M., Karipcin, F., Özmen, İ., “Synthesis, characterization and DNA cleaving studies of new organocobaloxime derivatives”, *Acta Chim. Slov.*, 60 (1), 131-137, 2013.
81. Tuncmen, M., Karipcin, F., Sariboga, B., “Synthesis and characterization of novel organocobaloximes as potential catecholase and antimicrobial activity agents”, *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, 346 (10), 718–726, 2013.
82. Karipcin, F., Ilican, S., Caglar, Y., Caglar, M., Dede, B., Sahin, Y., “Synthesis, structural and optical properties of novel borylated Cu(II) and Co(II) metal complexes of 4-benzylaminobiphenylglyoxime”, *J. Organomet. Chem.*, 692 (12), 2473–2481, 2007.
83. Paris, S. I. M., Laskay, Ü. A., Liang, S., Pavlyuk, O., Tschirschwitz, S., Lönnecke, P., McMills, M. C., Jackson, G.P., Petersen, J.L., Hey-Hawkins, E., Jensen, M.P., “Manganese(II) complexes of di-2-pyridinylmethylene-1,2-diimine di-Schiff base ligands: Structures and reactivity”, *Inorg. Chim. Acta*, 363 (13), 3390–3398, 2010.

ÖZGEÇMİŞ

Murat KARAKOÇ 1991 yılında Ankara'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ankara'da tamamladı. 2009 yılında kazandığı Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2013 yılında mezun oldu. Aynı yıl Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisansa başladı.

Adres: Yakacık mahallesi Bahtiyar Sokak 37/8 Keçiören/ANKARA
Telefon: 0539 655 41 60
e-posta : murat-karakoc-40@hotmail.com