

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

**AMİNO ASİTLER VE YENİ BİR OKSİM LİGANDI İLE
KARIŞIK LİGANDLI GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**Tezi Hazırlayan
Ufuk Türkay ÖZTOPRAK**

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

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2017
NEVŞEHİR**

Prof. Dr. Fatma KARİPCİN danışmanlığında **Ufuk Türkay ÖZTOPRAK** tarafından hazırlanan " **Amino Asitler Ve Yeni Bir Oksim Ligandı İle Karışık Ligandlı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu**" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

22/8/2017

JÜRİ

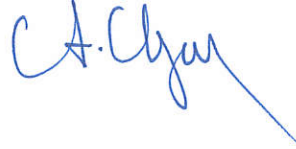
Başkan : Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN



Üye : Prof. Dr. Fatma KARİPCİN



Üye : Doç. Dr. Aslıhan KARATEPE



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun **24/8/2017** tarih ve **39-290** sayılı kararı ile onaylanmıştır.



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.



Ufuk Türkay ÖZTOPRAK

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 saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Her daim yanımda hissettiğim, öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak beni bu günlere getiren, arkamda duran çok değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca ICP analizlerini yapan Nevşehir Halk Sağlığı Laboratuvarı çalıŐanlarına teşekkür ederim.

AMİNO ASİTLER VE YENİ BİR OKSİM LİGANDI İLE KARIŞIK LİGANDLI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Ufuk Türkay ÖZTOPRAK

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2017

ÖZET

Bu çalışmada, ilk olarak 4-(kloroasetil)bifenil, kloroasetil klorür ve bifenilin, alüminyum klorür katalizörlüğünde, Friedel-Crafts açılme reaksiyonuna göre hazırlandı. Kuru HCl gazı varlığında, 4-(kloroasetil)bifenil ile alkil nitritin reaksiyonuyla 4-bifenilhidroksimoil klorür elde edilmiştir. İki dişli oksim ligandı [4-(4-bromofenilaminoisonitrosoasetil)bifenil] (HL), 4-bifenilhidroksimoil klorür ve 4-bromanilinin kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlendi. Bu Schiff bazı ile L-fenilalanin, L-tirozin, L-sistein amino asitleri ve metal(II) (M: Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) asetat tuzları reaksiyona sokularak [M(L)(phe).2H₂O], [M(L)(tyr).2H₂O], [M(L)(sys).2H₂O] kompleksleri elde edildi. Sentezlenen komplekslerin yapıları elementel analiz, ICP-MS, FT-IR, termal analiz, molar iletkenlik ve manyetik susseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca [4-(4-Bromofenilaminoisonitrosoasetil)bifenil] ¹H NMR ile de karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, oksim, karışık ligandlı kompleks, amino asid
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatma KARİPCİN
Sayfa Adeti: 77

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MIXED LIGAND TRANSITION METAL COMPLEXES WITH AMINO ACIDS AND A NEW OXIME LIGAND

(M. Sc. Thesis)

Ufuk Türkay ÖZTOPRAK

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2017

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-Biphenylhydroximoyl chloride was obtained by reacting 4-(chloroacetyl)biphenyl with alkyl nitrite in the presence of dry HCl gas. Didentate oxime ligand [4-(4-bromophenylaminoisonitrosoacetyl)biphenyl] (HL) was synthesized by condensation reaction between 4-biphenylhydroximoyl and 4-bromoaniline. [M(L)(phe).2.H₂O], [M(L)(tyr).2.H₂O], [M(L)(sys).2.H₂O] were synthesized with this Schiff base ligand and amino acids of L-phenylalanine, L-tyrosine, L-cystine and metal(II) (M: Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) acetate salts. Structures of complexes synthesized were identified with elemental analysis, ICP-MS, FT-IR, thermal analysis, molar conductivity and magnetic susceptibility measurements. [4-(4-Bromophenylaminoisonitrosoacetyl)biphenyl] was further characterized by ¹H NMR.

Key Words: Schiff base, oxime, mixed ligands complex, amino acid

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Fatma KARİPCİN

Page Number: 77

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİM SAYFASI	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xii
1.BÖLÜM	1
GİRİŞ	
BÖLÜM 2	3
KURAMSAL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI.....	
2.1. Schiff Bazları	3
2.1.1. Schiff bazlarının sentez yöntemleri.....	5
2.1.1.1. Primer aminden meydana gelen iminler	5
2.1.1.2. Anilinden meydana gelen aniller	5
2.1.1.3. Hidrazinden meydana gelen hidrazon ve azinler	5
2.1.1.4. Hidroksil aminden meydana gelen oksimler.....	6
2.1.1.5. Amino asitlerden meydana gelen iminler	6
2.1.1.6. Sübstitüe aromatik aminlerden türeyenler	6
2.1.1.7. Diaminlerden türeyenler	7
2.1.2. Schiff bazlarının fiziksel özellikleri.....	7
2.1.3. Schiff bazlarının kimyasal özellikleri	7
2.1.4. Schiff bazlarının kullanım alanları.....	8
2.2. Oksimler.....	10
2.2.1. Oksimlerin eldesi	13
2.2.1.1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan eldesi.....	13
2.2.1.2. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan eldesi	13
2.2.1.3. Nitrosolama metodu ile eldesi.....	13
2.2.1.4. α -Ketoksimlerin hidroksilaminle reaksiyonu ile eldesi	13
2.2.1.5. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi ile eldesi	14

2.2.1.6. Kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonu ile eldesi	14
2.2.1.7. Nitril oksit katılması.....	14
2.2.1.8. Disiyan-di-N-oksit katılması ile eldesi.....	15
2.2.1.9. Olefinlere NOCl katılması ile eldesi	15
2.2.1.10. Primer aminlerin yükseltgenmesi ile eldesi	16
2.2.1.11. Friedel-Crafts tipi reaksiyonlardan eldesi	16
2.2.2. Oksimlerin reaksiyonları	16
2.2.2.1. Oksimlerin indirgenmesi	16
2.2.2.2. Oksimlerin yükseltgenmesi	17
2.2.2.3. Isı ve ışık etkisi	17
2.2.2.4. Beckmann Çevrilmesi	18
2.2.2.5. Asitlerin etkisi	18
2.2.2.6. Oksimlerin klorlanması	18
2.2.2.7. Karbonil bileşikleriyle reaksiyonu	19
2.2.2.8. Grignard reaktifleri ile reaksiyonu	19
2.2.3. Oksimlerin metal kompleksleri	20
2.2.4. Oksimlerin kullanım alanları	20
2.3. Amino Asitler	21
2.3.1. Amino asitlerin yapıları.....	22
2.3.1.1. Amino asitlerin genel yapıları	22
2.3.2. Amino asitlerin yapısal veya yan gruplarının (R) kimyasal yapısına göre sınıflandırılması	23
2.4. Literatür Araştırması	27
BÖLÜM 3	33
MATERYAL-YÖNTEM VE BULGULAR	33
3.1. Kullanılan Maddeler.....	33
3.2. Kullanılan Cihazlar	33
3.3. Çalışma Metodu	34
3.4. Deneysel Bölüm	34
3.4.1. Ligand sentezi	34
3.4.1.1. 4-(Kloroasetil)bifenil sentezi	34
3.4.1.2. 4-Bifenilhidroksimoil klorür sentezi	36
3.1.4.3. 4-(4-Bromofenilaminoisonitrosoasetil)bifenil (HL) sentezi	37

3.4.1. Metal Kompleklerinin Sentezi	38
3.4.2.1. Fenilalanin (phe) oksim komplekslerinin sentezleri	38
3.4.2.2. Tirozin (tyr) oksim komplekslerinin sentezi	43
3.4.2.3. Sistein (sys) oksim komplekslerinin sentezi	49
4. BÖLÜM	55
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	
4.1. FT-IR Spektrumları	55
4.2. ¹ H-NMR Spektrumları	56
4.3. Termogravimetrik (TG-DTG) Analiz	57
4.4. Manyetik Susseptibilite	67
4.5. İletkenlik Ölçümleri	68
4.6. Sonuç ve Öneriler	68
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	77

TABLULAR LİSTESİ

Tablo	4.1.	Komplekslerin	termal	analiz	(TG-DTG)	
sonuçları.....						58

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Fenol-İmin, Keto-İmin Tautomeri	8
Şekil 2.2. Bazı oksim bileşiklerinin adlandırılması	10
Şekil 2.3. Monooksim ve vic-dioksimlerin genel yapısı.....	11
Şekil 2.4. Benzaldoksimin geometrik izomerleri	11
Şekil 2.5. Ketoksimlerin izomerik yapıları	11
Şekil 2.6. Oksim grubu ile metaller arasındaki bağlanma şekilleri	20
Şekil 3.1. 4-(Kloroasetil)bifenilin FT-IR Spektrumu.....	35
Şekil 3.2. 4- Bifenilhidroksimoil klorürün FT-IR Spektrumu	37
Şekil 3.3. 4-(4-Bromofenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin FT-IR Spektrumu	38
Şekil 3.4. [CoL(phe).2H ₂ O] kompleksinin yapısı	39
Şekil 3.5. [CoL(phe).2H ₂ O] kompleksinin FT-IR Spektrumu	39
Şekil 3.6. [NiL(phe).2H ₂ O] kompleksinin yapısı	40
Şekil 3.7. [NiL(phe).2H ₂ O] kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	40
Şekil 3.8. [CuL(phe).2H ₂ O] kompleksinin yapısı	41
Şekil 3.9. [CuL(phe).2H ₂ O] kompleksinin FT-IR Spekturumu	42
Şekil 3.10. [ZnL(phe).2H ₂ O] kompleksinin yapısı	42
Şekil 3.11. [ZnL(phe).2H ₂ O] kompleksinin FT-IR Spektrumu	43
Şekil 3.12. [CoL(tyr).2H ₂ O] kompleksinin yapısı	44
Şekil 3.13. [CoL(tyr).2H ₂ O] kompleksinin FT-IR Spektrumu	44
Şekil 3.14. [NiL(tyr).2H ₂ O] kompleksinin yapısı	45
Şekil 3.15. [NiL(tyr).2H ₂ O] kompleksi sentezinin FT-IR Spektrumu	46
Şekil 3.16. [CuL(tyr).2H ₂ O] kompleksinin yapısı	46
Şekil 3.17. [CuL(tyr).2H ₂ O] kompleksinin FT-IR Spektrumu	47
Şekil 3.18. [ZnL(tyr).2H ₂ O] kompleksinin yapısı.....	48
Şekil 3.19. [ZnL(tyr).2H ₂ O] kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	48
Şekil 3.20. [CoL(sys).2H ₂ O] kompleksinin yapısı.....	49
Şekil 3.21. [CoL(sys).2H ₂ O] kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	50
Şekil 3.22. [NiL(sys).2H ₂ O] kompleksinin yapısı	50
Şekil 3.23. [NiL(sys).2H ₂ O] kompleksinin FT-IR Spektrumu	51
Şekil 3.24. [CuL(cys).2H ₂ O] kompleksinin yapısı.....	52
Şekil 3.25. [CuL(sys).2H ₂ O] kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	52

Şekil 3.26. [ZnL(sys).2H ₂ O] kompleksinin yapısı	53
Şekil 3.27. [ZnL(sys).2H ₂ O] kompleksinin FT-IR Spektrum	54
Şekil 4.1. 4-(4-Bromofenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin 1H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.2. [CoL(phe).2H ₂ O] kompleksinin termal analiz diyagramı.....	60
Şekil 4.3. [NiL(phe).2H ₂ O] kompleksinin termal analiz diyagramı	60
Şekil 4.4. [CuL(phe).2H ₂ O] kompleksinin termal analiz diyagramı.....	61
Şekil 4.5 [ZnL(phe).2H ₂ O] kompleksinin termal analiz diyagramı	62
Şekil 4.6. [CoL(tyr).2H ₂ O] kompleksinin termal analiz diyagramı	62
Şekil 4.7. [NiL(tyr).2H ₂ O] kompleksinin termal analiz diyagramı.....	63
Şekil 4.8. [CuL(tyr).2H ₂ O] kompleksinin termal analiz diyagramı	64
Şekil 4.9. [ZnL(tyr).2H ₂ O] kompleksinin termal analiz diyagramı	64
Şekil 4.10. [CoL(sys).2H ₂ O] kompleksinin termal analiz diyagramı	65
Şekil 4.11. [NiL(sys).2H ₂ O] kompleksinin termal analiz diyagramı	66
Şekil 4.12. [CuL(sys).2H ₂ O] kompleksinin termal analiz diyagramı	66
Şekil 4.13. [ZnL(sys).2H ₂ O] kompleksinin termal analiz diyagramı.....	67

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
B.M.	Bohr manyetonu
mL	Mililitre
y (IR)	Yayvan
ş (IR)	Şiddetli
o (IR)	Orta
z (IR)	Zayıf

1.BÖLÜM

GİRİŞ

Anorganik kimya, periyodik tabloda yüzden fazla elementin özelliklerini ve davranışlarını inceleyen kimya biliminin bir dalıdır. Özellikle Birinci Dünya Savaşı sırasında anorganik maddelere fazlaca ihtiyaç duyulmuş ve anorganik kimya bilim insanlarının araştırma ve ilgi alanı olmuştur. Son yıllarda bilim ve teknolojinin de gelişmesi anorganik kimyanın daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır [1]. Anorganik kimyanın en ilgi çeken alanlarından biri ise koordinasyon kimyasıdır.

Koordinasyon kimyasının son yıllarda birçok çalışma yapılan ve ilgilenilen konusu ise Schiff bazlarıdır. Schiff bazlarının geçiş metalleri ile oluşturdukları koordinasyon bileşikleri birçok alanda yaygın ve aktif olarak kullanılmaktadır. Schiff bazlarının bu kadar ilgi görmesinin nedeni ise geçiş metalleriyle kolay ve kararlı kompleksler oluşturması ve ayrıca birçok farklı Schiff bazı molekülünün benzer yöntemlerle ve yüksek verimle sentezlenebilmesidir. Schiff bazlarının yapısında yapılan bir değişiklik hem bileşiğin bazı özelliklerini değiştirir, hem de bu ligand ile sentezlenen metal komplekslerinin yeni özellikler kazanmasını sağlar. Bu nedenle Schiff bazlarının önemi giderek artmakta ve yeni Schiff bazı metal kompleksleri üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Amino asitler proteinlerin yapıtaşlarıdır. Kimyasal açıdan proteinler yüksek moleküler ağırlıklı azotlu bileşikler olup, yapı birimleri olan amino asitlerin kovalent peptid bağlarla birbirine bağlanmasından meydana gelen polipeptid zincirlerin uzayda üç boyutlu yapı oluşturması ile şekillenen biyomoleküllerdir [2].

İnsan vücudunda birçok biyolojik fonksiyonlarda amino asitler görev almaktadır. Amino asitlerin bu özelliklerinden dolayı koordinasyon bileşiklerinde ligand olarak kullanılması akla gelmiştir. Amino asitlerin temel yapılarında bir amino grubu ve bir karbonil grubu bulundurmasından dolayı geçiş metalleri ile kolayca kompleks oluşturma olanakları vardır. Amino asitler ve Schiff bazlarının geçiş metalleri ile kolay kompleks oluşturmalarından dolayı, bu iki tür ligand kullanılarak karışık ligandlı kompleks sentezi üzerine çalışmalar başlamış ve yeni çalışmalar devam etmektedir.

Schiff bazı ve amino asit gruplarını birlikte bulunduran ligand ve komplekslerin sentezi ile ilgili çalışmalar bulunmakla birlikte, birincil ligand olarak Schiff bazı ikincil ligand olarak da amino asitlerin kullanılmasıyla karışık ligandlı metal kompleksleri de sentezlenebilmektedir. Yapılan çalışmalar genelde karışık ligandlı komplekslerin tek ligandlı komplekslere göre daha yüksek biyolojik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir.

Schiff bazı ve amino asitlerin ligand olarak kullanılmasıyla elde edilen karışık ligandlı metal şelatları özellikle farmakoloji ve tıp alanında büyük ilgi görmektedir. Çünkü amino asit ve Schiff bazı türevlerinin geçiş metalleri ile kompleksleri, antioksidant, antimikrobiyal, antikanser gibi özellikler göstermektedir [3-6]. Bu özelliklerinden dolayı Schiff bazı ve amino asitlerin birlikte ligand olarak kullanılmasıyla elde edilen metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin yüksek olması beklenmekte ve sentezleri önem taşımaktadır.

Bu çalışmamızda Schiff bazı 4-(4-bromofenilaminoisonitrosoasetil)bifenil ve L-fenilalanin, L-tirozin veya L-sistein amino asitleri birlikte ligand olarak kullanılarak, yeni karışık ligandlı metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları çeşitli spektroskopik ve fizikokimyasal analiz teknikleri ile aydınlatılmıştır.

BÖLÜM 2

KURAMSAL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI

Anorganik kimyanın oldukça ilgi çeken ve araştırmaların yoğunlaştığı konularından biri koordinasyon kimyasıdır. Koordinasyon kimyası, metal iyonlarının, ligand olarak adlandırılan elektron çifti verici moleküllerle oluşturduğu komplekslerin yapılarını ve özelliklerini inceleyen bilim dalı olarak da adlandırılabilir [7].

Koordinasyon kimyasının ilk modern prensipleri 1891 yılında Alfred Werner tarafından ortaya atılmıştır. Koordinasyon kimyasının, ortaya koyduğu prensiplerle valans bağ teorisinin etkisinden kurtulmasını sağlayan Alfred Werner, 1913 yılında bu konudaki çalışmaları ile Nobel ödülüne layık görülmüştür.

2.1. Schiff Bazları

Schiff bazları koordinasyon kimyasında önemli bir yere sahip olan ligantlardandır. Alman kimyager Hugo Schiff tarafından 1864 yılında bulunmuş olan Schiff bazları, uygun reaksiyon şartlarında bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonu ile elde edilen ve azometin grubu içeren bileşiklerdir [8].

Schiff bazları geçiş metalleri ile bir veya birden fazla elektron çifti vererek tek veya çok dişli ligand olarak davranırlar ve iyi bir azot verici ligand olarak bilinirler [9]. Schiff bazlarının oldukça kararlı 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğunca yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu tercihen hidroksil grubudur [10,11]. Schiff bazlarının ligand olarak kullanılarak metal komplekslerinin sentezlenmesi, ilk olarak 1931 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından Alman laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

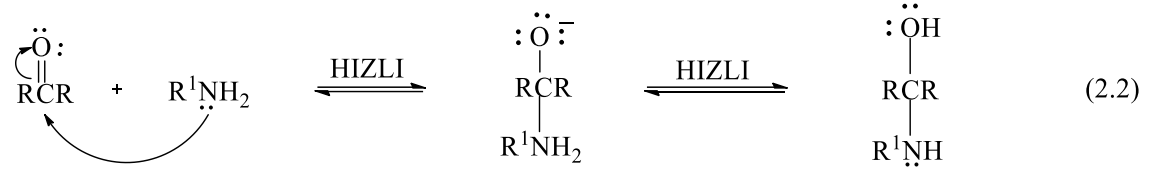
Schiff bazı oluşum tepkimesi karbonil bileşiklerinin kondenzasyon (nükleofil katılma-ayrılma) tepkimesidir. Schiff bazının oluşum tepkimesi kısaca şu şekilde yazılabilir;



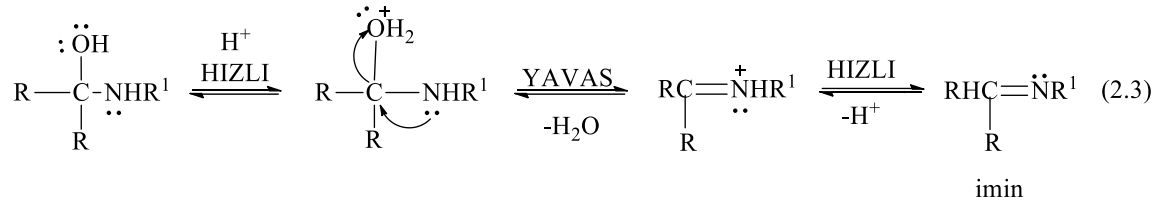
Esas olarak Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması,

daha sonra ise azotun bir hidrojen atomu kaybetmesiyle oksijene bir proton bağlanmasıdır.

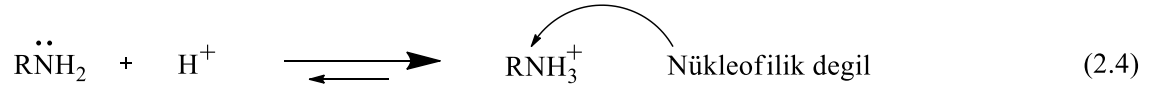
1. Basamak Katılma:



2. Basamak Ayrılma:



Asidik ortamda,



İkinci basamak ise hidroksil (-OH) grubunun protonlanarak su olarak yapıdan ayrılmasıdır. İlk basamağın tersine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını artırmaktadır. Hidroksil (-OH) kuvvetli bir baz ve molekülün yapısından zor ayrılabilen bir grup iken, -OH₂ zayıf baz ve yapıdan iyi kopabilen bir grup olup, H₂O formunda kolayca molekülden ayrılabilir. Asit derişiminin yüksek olması ikinci basamağın daha hızlı yürümesini sağlarken birinci basamağın hızının daha yavaş ilerlemesine neden olur. En uygun pH aralığı bu iki uç noktanın arasındaki pH'dır. En uygun pH' da reaksiyonun toplam hızı en yüksek noktada olur. Bu pH aralığında amin grubunun bir kısmı protonlanır. Ancak nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin de reaksiyon içerisinde vardır. Bu en uygun pH aralığında yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için de istenen asit ortamda bulunur. Tepkimenin toplam hızının en yüksek olduğu pH, 3 ile 5 arasındadır. Bu tepkime için en uygun pH aralığıdır [9, 12, 13].

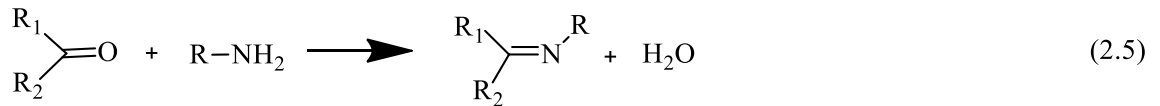
Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmasına benzer bir mekanizmadır. En önemli farkları, genel katılma-ayrılma mekanizmasının bağlı hız katsayılarındaki veya denge sabitlerindeki değişkenlerinden kaynaklanmaktadır. Buradaki farklılıklar Schiff bazı oluşumunun kinetiğinin açıklanmasına yardım eder ve sonuçların doğru şekilde yorumlanmasını sağlar. Örneğin; Schiff bazı oluşumundaki karbonilamin ara ürünü oksim veya semikarbazon oluşumundaki ara ürünlere oranla çok daha az kararlıdır. Bu ara ürün, hızlı bir şekilde ya reaktantlara dönüşür ya da ürünleri oluşturur. Schiff bazı oluşumu veya hidroliz reaksiyonlarının deneysel hız katsayıları çoğunlukla birkaç adet hız ve denge sabitinin karışmasından meydana gelmektedir [14, 15].

2.1.1. Schiff bazlarının sentez yöntemleri

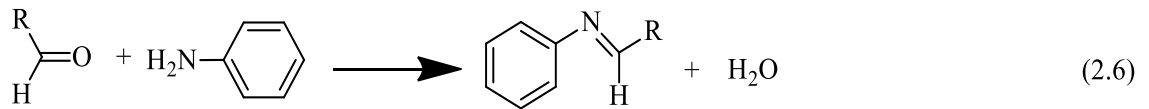
Schiff bazları türedikleri amin bileşiklerine göre sınıflandırılabilirler. Aşağıda amin bileşiklerinden türeyen en önemli Schiff bazı sentezlerine örnekler verilmiştir.

2.1.1.1. Primer aminden meydana gelen iminler

Primer aminlerin karbonil bileşikleriyle olan kondenzasyonu ilk olarak Hugo Schiff tarafından gerçekleştirilmiş ve kondenzasyon ürünleri Schiff bazları olarak isimlendirilmektedir.

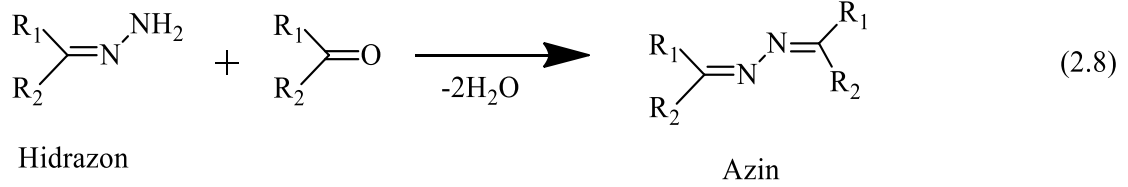
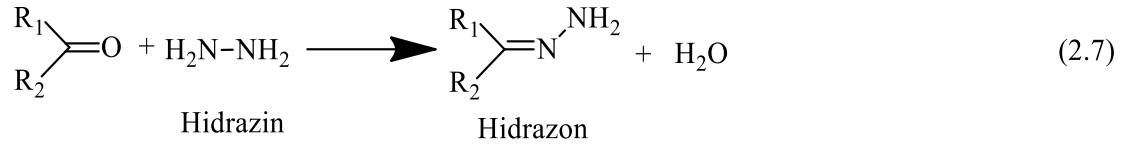


2.1.1.2. Anilinden meydana gelen aniller

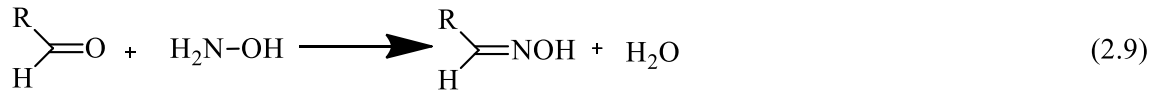


2.1.1.3. Hidrazinden meydana gelen hidrazon ve azinler

Hidrazinle karbonil grubunun tepkimesinden bir ya da iki uygun amino grubu sırasıyla hidrazon veya azin oluşturmak üzere kondenze olurlar. Aldehitler ve dialkil ketonlar, suda veya alkolde çalkalandığında kolaylıkla reaksiyona girerler.



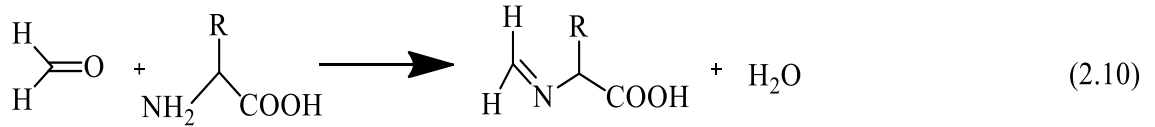
2.1.1.4. Hidroksil aminden meydana gelen oksimler



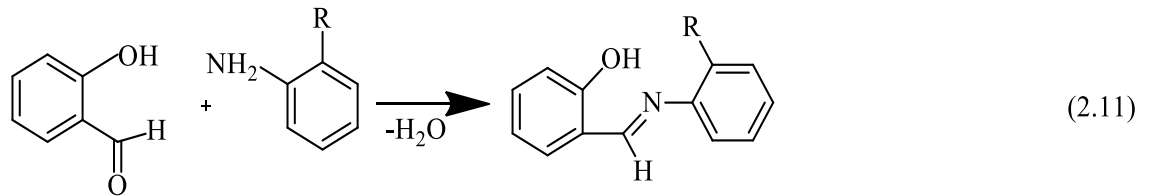
Oluşan oksim türevleri, aldehitlerden meydana gelmişse aldoksim, ketondan türemişse de ketooksim olarak adlandırılırlar.

2.1.1.5. Amino asitlerden meydana gelen iminler

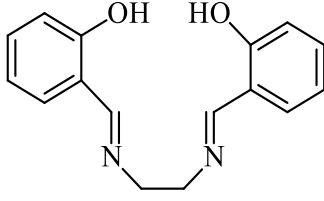
Proteinlerin yapıtaşı olan amino asitler, yapılarında amin bulundurduklarından dolayı Schiff bazını kolayca oluşturabilmektedirler.



2.1.1.6. Sübstitüe aromatik aminlerden türeyenler



2.1.1.7. Diaminlerden türeyenler



(2.12)

Diaminlerden türeyen Schiff bazlarına en çok bilinen Schiff bazlarından biri olan N,N'-bis(salisiliden)etilendiamin (salen) örnek olarak verilebilir [1].

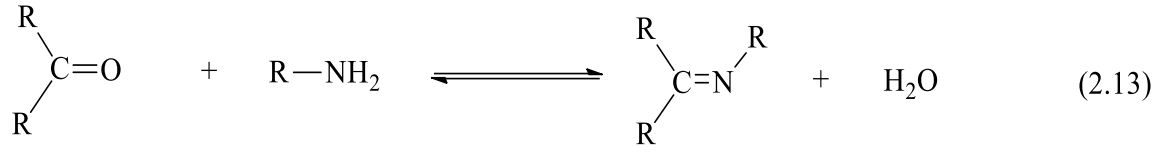
2.1.2. Schiff bazlarının fiziksel özellikleri

Karbon ve azot arasındaki çift bağ çevresindeki dönmenin karbon-karbon arasındaki çift bağa göre daha kolay olması stereoizomerlerin birbirlerine dönüşmesine olanak vermektedir. Bunun nedeni ise, daha elektronegatif azot atomunun azometin bağında polarizasyona sebep olmasıdır. Ancak Schiff bazlarının stereoizomerlerinin aralarında çok az enerji farkı olması nedeniyle birkaç istisna dışında izole edilebilmeleri mümkün olmamaktadır [16].

Fakat azometin grubundaki azot atomunda elektronegatif bir grup varsa (oksimler ve hidrazonlardaki gibi) elektronegatif grubun azot atomunun negatif yüklerini karbon atomuna doğru itmesi, polarizasyonun azalmasına neden olur. Azot atomunda elektronegatif bir grubun bulunması azometin bağı çevresindeki dönme kolaylığını azaltır. Bu durumda stereoizomerler izole edilebilmektedir [16, 17].

2.1.3. Schiff bazlarının kimyasal özellikleri

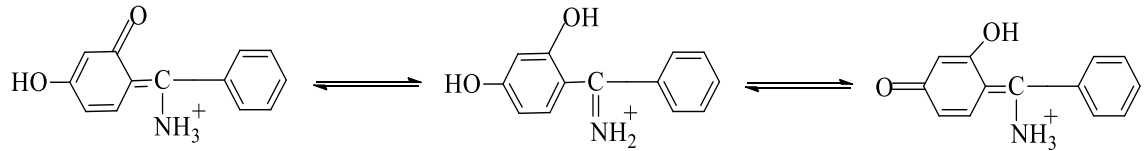
Azot atomunda elektronegatif bir substitüent bulunduğu zaman azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Örneğin, azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimler ile amin grubu ihtiva eden fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil veya arilsüstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize çok daha dayanıklıdır. Schiff bazları, genel olarak bazik maddelere karşı kararlıdır. Düşük pH ve asidik ortamda ise hidroliz olarak kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine parçalanırlar [14].



Reaksiyon iki yönlü olarak gerçekleşmektedir. Eğer azot atomunda bir adet çiftlenmemiş elektron bulunduran elektronegatif atom içeren aminler kullanılırsa reaksiyon tümüyle tamamlanmış olur ve hidroliz gerçekleşmeyeceği için yüksek verimle elde edilebilir [16].

Schiff bazlarının oluşum reaksiyonu sonucunda ortamda bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması tepkimenin sol tarafa kaymasına neden olmaktadır. Bu nedenle ortamın susuz olması çok önemlidir. Ortamdaki suyun uzaklaştırılmasıyla denge tekrar ürünler tarafına kayabilir. Reaksiyonun sağ tarafa doğru ilerlemesini sağlamak için azeotropik damıtma veya sodyum sülfat (Na_2SO_4) bileşiği gibi nem çekici maddeler kullanılabilir. Azeotropik damıtma yapabilmek için tepkimelerde genellikle su ile azeotropik karışım yapabilen etanol gibi çözücüler kullanılır. Kalsiyum karbonat (CaCO_3) ve sülfürik asit (H_2SO_4) de deneylerde kullanmak için iyi nem çekici maddelerdir.

Ayrıca azometin grubunun reaktivitesine etki eden etkenlerden biri de indüktif etkidir. Orto ve para sübstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha fazla dayanıklılık göstermektedir. Bunun nedeni fenol \leftrightarrow imin keto \leftrightarrow imin tautomerizmidir (Şekil 2.1) [16].



Şekil 2.1. Fenol-İmin, Keto-İmin Tautomeri

2.1.4. Schiff bazlarının kullanım alanları

Schiff bazları, eczacılıkta bazı ilaçların hazırlanmasında ilaçların ön sentez aşamalarında veya ana maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff bazları polimer maddelerin üretimlerinde, elektronik endüstrisinde, kozmetik sektöründe de kendisine

kullanım alanları bulmaktadır. Schiff bazlarının genellikle renkli ve saydam katılar olması nedeniyle boya endüstrisinde boyar madde üretiminde de kullanılmaktadır.

Schiff bazlarının polimerleştirilmesi sonucu elde edilen moleküller de birçok ağır metalin tutulmasında ve eser element analizinde kullanılabilir. Schiff bazları, organik reaksiyonların pek çoğunda metal iyonlarının yönlendirme etkisinden dolayı, elde edilmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimler ile elde edilebilen birçok heterosiklik bileşiğin sentezlenebilmesini mümkün kılmıştır [18, 19].

Schiff bazlarının geçiş metalleri ile kompleksleri bu zamana kadar çok fazla miktarda sentezlenmiş ve hali hazırda da yeni Schiff bazı komplekslerinin sentezlenmesi devam etmektedir. Metal şelatları, biyolojik sistemlerde farklı metal iyonlarının biyolojik moleküller ile koordine olarak birçok biyokimyasal reaksiyonda yer almasından dolayı oldukça önemlidir [19,20]. Schiff bazlarının eser elementlerle yaptıkları şelatların tıbbi olarak antioksidant, antiradikal, antibakteriyel, antiviral, antifungal, antimikrobiyal, antidiabetik, antitüberkülotik, antikanser gibi özellikler gösterdiği yapılan çalışmalar sonucu gösterilmiştir [3,7].

Schiff bazlarının geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleksler, metallerin miktar tayinleri için kimyanın diğer bir dalı olan analitik kimyada da kullanılmaktadır. Analitik olarak su sertliğinin giderilmesinde de Schiff bazları kullanılmaktadır. Görüldüğü gibi Schiff bazları ve koordinasyon bileşikleri, analitik kimya, biyokimya ve diğer kimya alanlarında da kullanılarak bu kimya alanlarına da yardımcı olmaktadır.

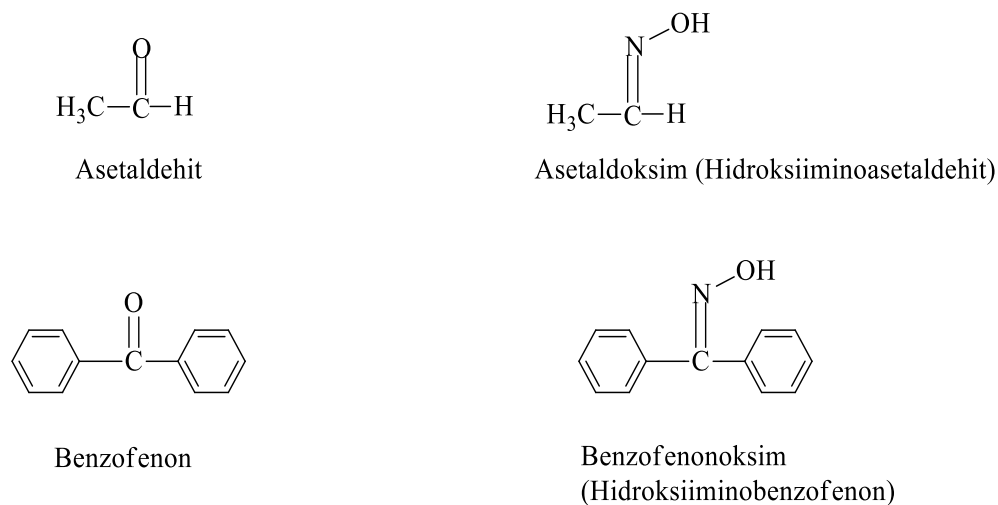
Schiff bazları ve metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif analizlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç endüstrisinde, boya sanayinde, plastik sanayinde kullanımının yaygınlaşması, biyokimyasal aktivitelerinin yüksek olması nedeniyle büyük ilgi görmesi ve özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanmaya uygun birçok Schiff bazının sentezlenmesi Schiff bazlarına olan ilgiyi daha da arttırmıştır [21-23]. Ayrıca Schiff bazı ve amino asitlerin beraber kullanıldığı karışık ligandlı metal kompleksleri katalizör olarak da kullanılmaktadır [24-26].

2.2. Oksimler

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve $-C=N-OH$ grubu taşıyan maddeler oksim olarak adlandırılırlar [27]. Oksimler, aldehit ve ketonların hidroksilamin ile verdikleri kondenzasyon reaksiyonu ürünü olarak tanımlanabilmektedir. Yapılarında karbon-azot çift bağı taşıyan oksimlerin genel formülleri ise $RCH=NOH$ veya $R_1R_2C=NOH$ olarak yazılabilir [28]. Oksim ismi, oksiminin kısaltmasıdır ve eğer aldehitlerden elde edilmişlerse aldoksim, ketondan elde edilmişlerse ketoksim olarak isimlendirilirler [29].

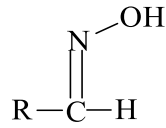
Oksimler, koordinasyon kimyasında ilk kez Werner tarafından tanımlanmış olsa da ilk çalışmayı 1890 senesinde Hantzsch doktora çalışmasında yapmıştır. Özellikle 1905 yılında Chugaev'in vic-dioksimleri tanımlamasıyla ve Tschuagef'in nikelin gravimetrik analizinde dimetilglioksimi kullanmasıyla koordinasyon kimyası içerisinde aktif hale gelmiştir [30-32].

Daha önceden kolaylık sağlaması açısından bazı aldehit ve ketonlardan meydana gelen oksimler bu aldehit ve ketonların sonuna 'oksim' kelimesi getirilerek adlandırılmaktaydı. Oksimler, çoğunlukla nitrozo bileşiklerinin izomerizasyonundan meydana geldiklerinden dolayı oksimlerin isimlendirilmesinde isonitrozo ön eki kullanıldığı gibi ana grup aldehit ve keton olmak şartıyla hidroksiimino eki ile de isimlendirilebilirler [27]. Bu isimlendirmelere örnekler aşağıda verilmiştir (Şekil 2.2).

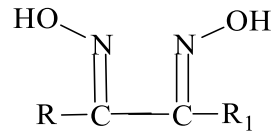


Şekil 2.2. Bazı oksim bileşiklerinin adlandırılması

Oksimler yapılarında bulundukları oksim grubunun sayısına göre monooksim, dioksim şeklinde sınıflandırılabilir. Eğer dioksimlerde, iki oksim grubu birbirine komşu karbon atomlarında yer alıyorsa, bu oksimlere komşu anlamına gelen vicinal veya kısaca vic-dioksimler denilmektedir (Şekil 2.3) [33].



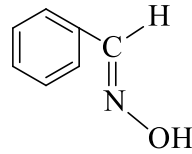
Monooksim



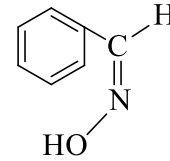
vic-Dioksim (R,R₁= H, CH₃, C₆H₅,...)

Şekil 2.3. Monooksim ve vic-dioksimlerin genel yapısı

Basit oksimler ve türevleri *syn*- ve *anti*- geometrik izomerlere sahiptir. *Syn*- öneki, karbon-azot çift bağı çevresindeki H ve OH gruplarının çift bağ düzleminin aynı tarafında, *anti*- öneki ise ters tarafında olması durumunda kullanılmaktadır (Şekil 2.4).



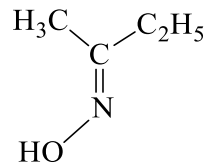
syn-benzaldoksim



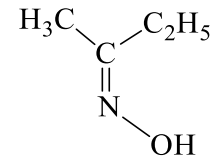
anti-benzaldoksim

Şekil 2.4. Benzaldoksimin geometrik izomerleri

İsimlendirme, asimetrik ketonlardan oluşan oksimlerde referans alınan gruba göre değişebilmektedir [34]. Örneğin etil metil ketoksim aşağıdaki gibi iki farklı şekilde isimlendirilebilir (Şekil 2.5).



syn- metil etil ketoksim
veya
anti- etil metil ketoksim



syn- etil metil ketoksim
veya
anti- metil etil ketoksim

Şekil 2.5. Ketoksimlerin izomerik yapıları

Basit monooksimlerin *syn*- ve *anti*- izomerlerinin birbirine dönüşüm enerjileri aynı çözücüde 0,5-5 kcal/mol kadar değişmektedir. Bu fark, oksimin molekül yapısına ve çözücünün dielektrik sabitine bağlı olarak farklılık gösterir [34, 29].

Oksimler genel olarak renksiz, çözünebilirlikleri suda çok az olan, orta derece sıcaklıklarda eriyen organik maddelerdir. Molekül ağırlığı düşük olan oksimler uçucudurlar. Amfoterik karakterde olan oksimler taşıdıkları hidroksil protonundan dolayı asidik özellik gösterirken, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronlardan dolayı da zayıf bazik özellik gösterirler. Ayrıca kuvvetli asit ve bazlarla tuz oluşturma özelliğine de sahiptirler [35].

Oksimlerin hidrojen bağı yapıları da asitliklerini ve erime noktalarını etkileyen başka bir etkidir. Oksimler, katı fazda genellikle moleküller arası hidrojen bağı yaparlar [35]. Hidrojen bağı genellikle O-H...N arasında olmaktadır [36, 29]. Oksimlerin OH grubunun protonundan dolayı ayrışma sabitleri 10^{-10} – 10^{-12} arasında değişmektedir [37, 33].

Oksimlerin kullanılmasının sağladığı bir avantaj, oksime bağlı R grubunun kolayca birçok molekülle değiştirilebilmesidir. Bu özellik karboksilik asitlerde ve birincil aminlerde bulunmayan bir özelliktir. R grubunun seçimi, oluşan oksim ligandının çözünebilirliğini de etkilemektedir [33].

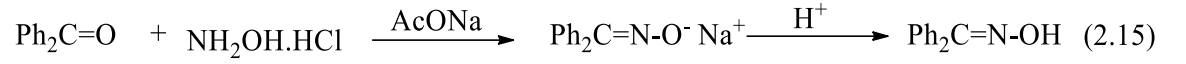
Oksimlerin yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli olması, derişik mineral asitlerde çözünmesini zorlaştırmaktadır. Su ile seyreltiklerinde hidroklorür kristalleri oluşturarak çökmektedirler [38].

Oksimlerin metal komplekslerinin çözünebilirliği metal atomuna göre farklılık gösterebilmektedir. Örneğin, dimetilglioksimin nikel ve paladyum metali ile oluşturduğu kompleksler diğer geçiş metalleri ile oluşturduğu komplekslerden farklı olarak suda çok az çözünmektedir. Dimetilglioksimin bu özelliği analitik kimyada seçici bir reaktif olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Buna karşılık düzlemsel olmayan kobalt(II) kompleksi gibi oksim komplekslerinde bulunan hidroksil grupları çözücü su molekülleri ile etkileşimi artırmakta bu sayede bu tür kompleksler suda çözünmektedirler. Bu sayede bir numune içerisindeki Ni atomu ve Co atomu birbirinden ayrılabilir [33].

2.2.1. Oksimlerin eldesi

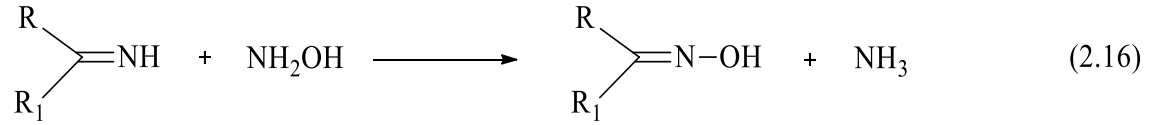
2.2.1.1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan eldesi

Aldehit veya ketonlara hidroksil amin katılması koordinasyon kimyasında yeni oksim ligandı sentezinde en çok kullanılan yöntemlerden birisidir [29]. Tepkime sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığına kadar ve uygun pH' larda gerçekleşmektedir [27].



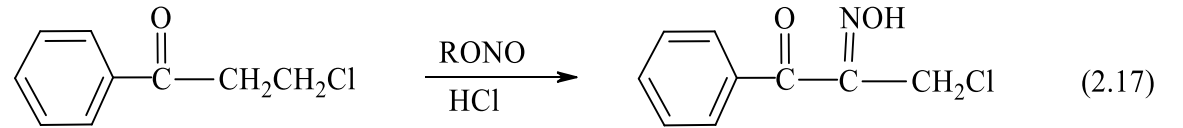
2.2.1.2. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan eldesi

Oksimler, ketonlara göre ketiminlerden daha kolay elde edilebilmektedir [30].



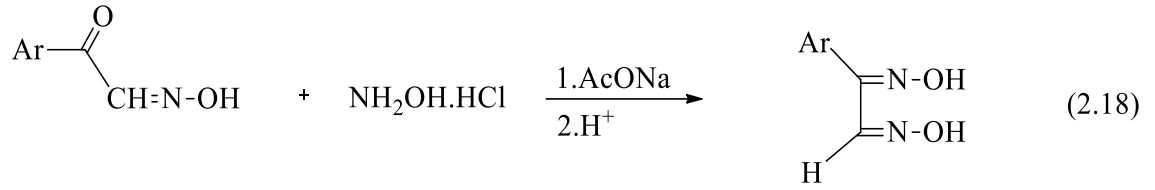
2.2.1.3. Nitrosolama metodu ile eldesi

α - Ketoksimlerin bir diğer ismiyle isonitroso oksimlerin hazırlamasında oldukça kullanışlı bir metoddur. Aktif metilen grubu içeren bileşiklere uygulanır.



2.2.1.4. α -Ketoksimlerin hidroksilaminle reaksiyonu ile eldesi

α -Ketoksimlerin karbonil grubunun hidroksilamin ile tepkimesinden vic-dioksimler elde edilmektedir.

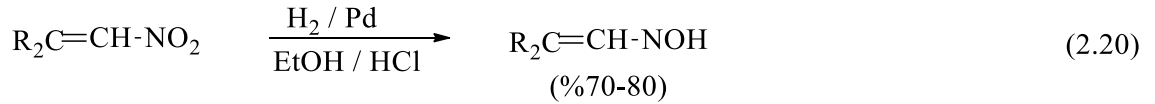


İsonitrosooksimler hidroksilamin ile olduğu gibi hidrazin, dietilentriamin, 1,3-propandiamin gibi bileşikler ile de imin grubu bulunduran çeşitli oksim türevlerini verirler.



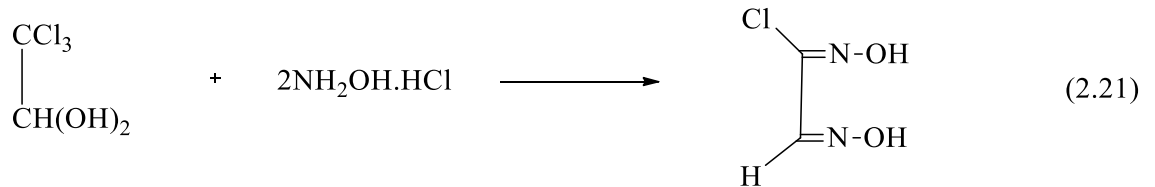
2.2.1.5. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi ile eldesi

Bu reaksiyonda kalay klorür, sodyum, sodyum amalgamı, alüminyum amalgamı, alkol ve çinko indirgen olarak kullanılarak nitrolu bileşiklerden oksim elde edilebilmektedir [30].



2.2.1.6. Kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonu ile eldesi

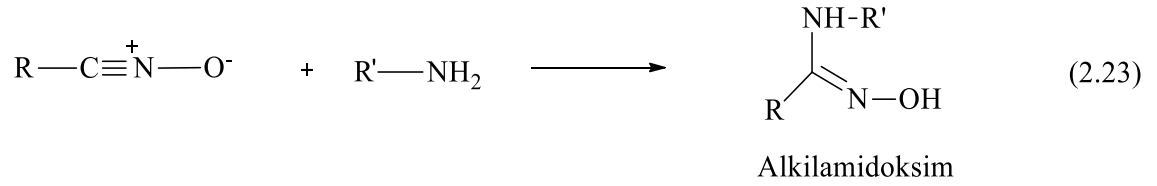
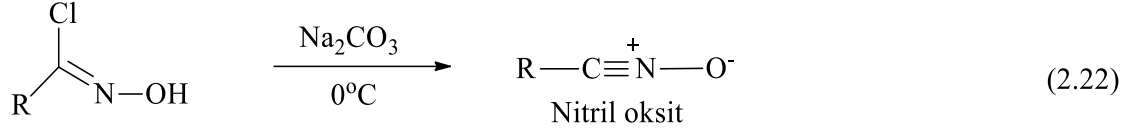
Bu yöntemle vic-dioksimlerin önemli bir üyesi olan kloroglioksimin izomerleri elde edilmektedir.



2.2.1.7. Nitril oksit katılması

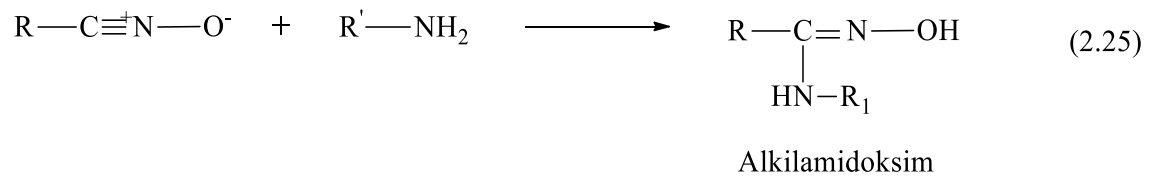
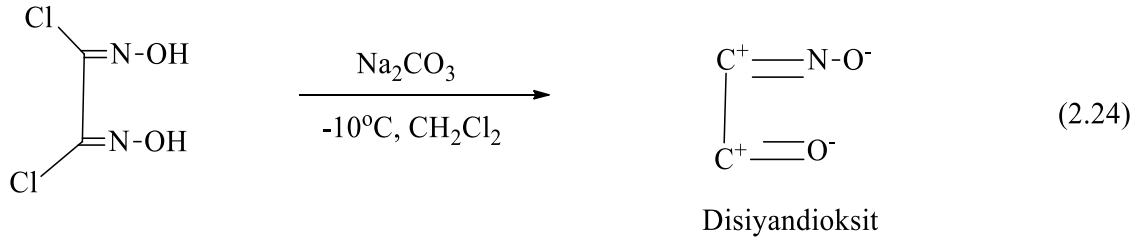
Oksimlerin monoklorürlerinin soğukta ve bazik ortamdaki reaksiyonundan nitril oksitler elde edilir. Bunlar çözelti ortamında kararludur ve oldukça aktif maddelerdir. Nitril

oksitlerin çözeltilerine mono ve diaminlerin katılmasıyla monoamidoksimler sentezlenmektedir [39].



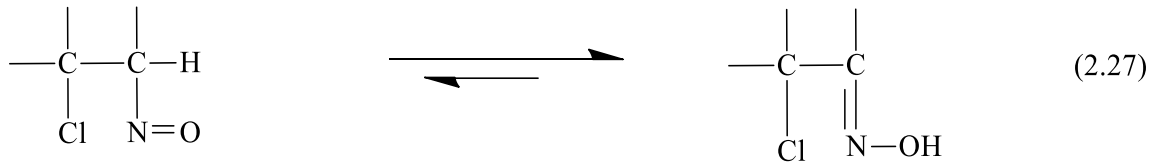
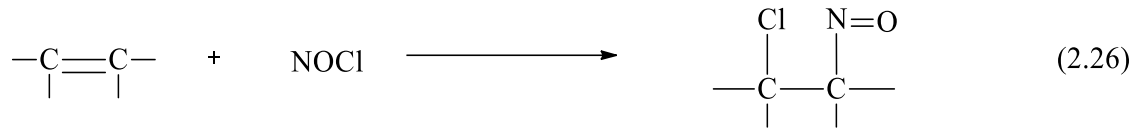
2.2.1.8. Disiyan-di-N-oksit katılması ile eldesi

Siyanogen di-N-oksit katılma reaksiyonlarında, bu madde çok kararlı olmaması nedeniyle hızlı bir şekilde patlayarak başka ürünlere dönüşmektedir. Bu nedenden dolayı tehlikeli bir metod olarak bilinmektedir [40].



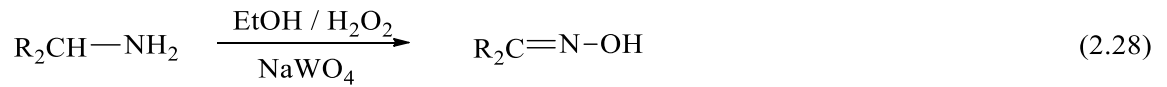
2.2.1.9. Olefinlere NOCl katılması ile eldesi

Olefinlere NOCl katılmasında önemli olan olefinin yapısında bulunan çift bağ üzerinde hidrojen olmamasıdır. Yapıda hidrojen yoksa oluşan kararlı yapı her zaman β -halonitroso bileşimidir. Eğer yapıda hidrojen varsa tautomer yapıda oksim bileşiği oluşmaktadır [32].



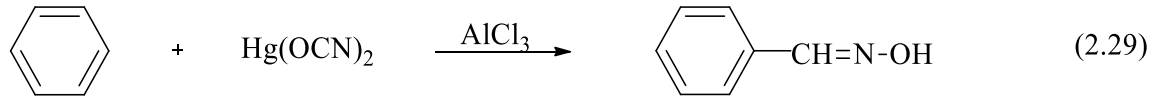
2.2.1.10. Primer aminlerin yükseltgenmesi ile eldesi

Primer aminler sodyum tungstat varlığında, alkollü ortamda hidrojen peroksit ile yükseltgenerek oksimlere dönüşmektedirler [27].



2.2.1.11. Friedel-Crafts tipi reaksiyonlardan eldesi

Metotta tek basamakta reaksiyon gerçekleşmesine rağmen bu sentez oksim eldesinde pek kullanılmamaktadır [41].

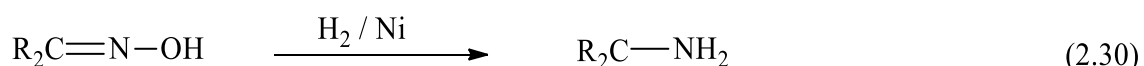


2.2.2. Oksimlerin reaksiyonları

2.2.2.1. Oksimlerin indirgenmesi

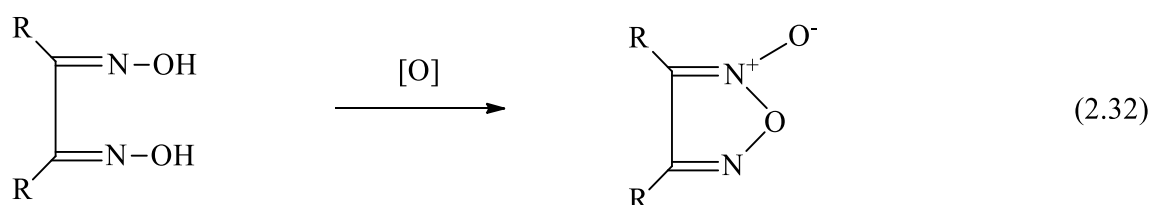
Oksimler, çeşitli reaktiflerle, imin basamağından geçerek primer aminlere kadar indirgenebilmektedirler. Eğer reaksiyon hızlı değilse, reaksiyon sırasında primer aminle imin arasında bir denge oluşarak sekonder amin de oluşabilmektedir. Oksimler, kalay klorür ve kuru HCl, Raney nikeli, paladyum ve platin katalizöründe H₂, LiAlH₄, çinko ile formik asit ve asetik asit, nikel-alüminyum alaşımları, alkali ve eterli ortamdaki alüminyum amalgamı gibi indirgeme reaktifleri kullanılarak indirgenebilmektedirler. İndirgeme genellikle imin basamağından geçerek aminleri verir. Kullanılan indirgeme reaktifinin özelliğine bağlı olarak, -N-OH, =NH, -NH₂

gruplarını bulunduran bileşikler sentezlenebilmektedir [34]. Sodyum alkolat, vic-dioksimleri diaminlere kolayca indirgemektedir. Bazı durumlarda katalitik hidrojenleme ile oksimler hidroksil aminlere indirgenebilirler. Fakat oksimleri hidroksil aminlere indirgemek için kullanılan genel yol bunların diboranlarla olan reaksiyonlarıdır. Ketoksimler ise rutenyum karbonil kompleksi katalizörlüğünde ketiminlere indirgenmektedirler [30]. Dialkilmonoksim H_2 / Ni (Raney Ni) ile aşağıdaki reaksiyona göre indirgenmektedir [27].



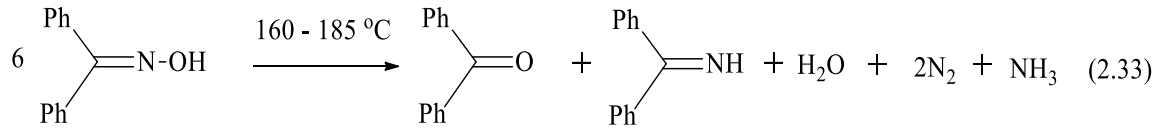
2.2.2.2. Oksimlerin yükseltgenmesi

Aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığı nedeniyle farklı ürünler oluşmaktadır. Aldoksimler $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ' de oksitlendiğinde nitril oksitler, vic-dioksimler oksitlendiğinde ise furoksanlar sentezlenmektedir [27, 42].



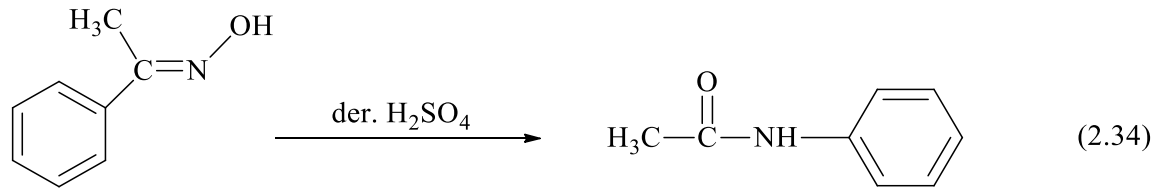
2.2.2.3. Isı ve ışık etkisi

Oksimler genellikle oldukça kararlı maddelerdir. Ancak uzun süre ışık ve hava oksijenine maruz kaldıklarında yapılarında bazı bozunmalar olmaktadır. Bozunmalar sonucunda genellikle karbonil bileşiği ile bazı azotlu inorganik maddeler oluşmaktadır. Örnek olarak benzofenoksim ısı etkisine maruz kalarak bozunduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imin gruplarına ayrılmaktadır [27, 34].



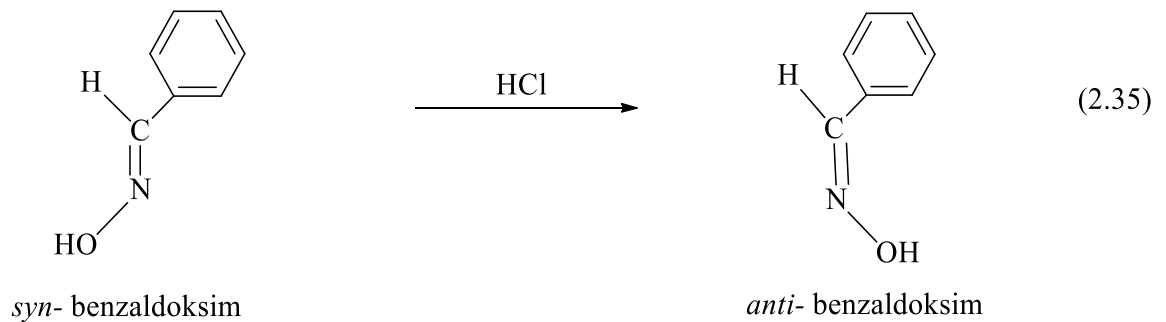
2.2.2.4. Beckmann Çevrilmesi

Beckmann çevrilmesinde, oksimler katalizlenmiş izomerizasyon ile amide dönüşmektedir. Özellikle ketoksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitler veya fosfor pentaklorür, fosfor pentaoksit bulunan ortamda bir çevrilmeye uğramaktadır. Alkil veya aril grubu azot atomuna giderek N-süstitüe amidler meydana gelmektedir. Örnek olarak, asetofenonoksim derişik sülfürik asit içerisinde Beckmann çevrilmesine uğrayarak aset anilide dönüşmektedir [43, 30].



2.2.2.5. Asitlerin etkisi

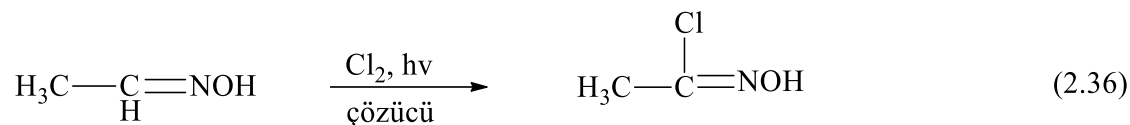
Oksimler, kuvvetli mineral asitlerle tuzlarına dönüşmektedirler. Aynı zamanda farklı geometrik izomerizasyon oluşarak, *syn*- ve *amfi*- izomerleri hidroklorik asit ile *anti*-izomerlerine dönüşmektedir [44, 45].



2.2.2.6. Oksimlerin klorlanması

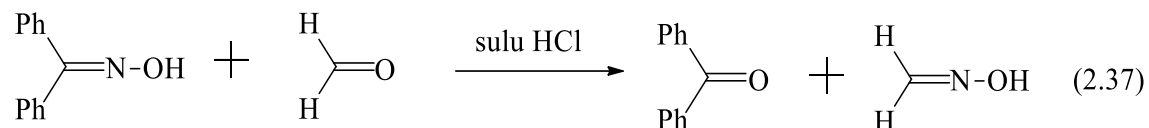
Elektrofilik reaktiflerin çoğu oksimlerin O veya N atomlarına etki ettikleri halde, halojenler oksim karbonuna etki ederek halonitrozo bileşiklerini oluşturmaktadır. Ancak bu reaksiyonda ilk etkinin oksijene mi, yoksa azot atomuna mı olduğu bilinmemektedir.

Aldoksimlerin normal klorlanmasından, kloronitroso bileşiği üzerinden devam eden reaksiyon sonunda, hidroksamik asit klorürleri meydana gelmektedir [44, 46]. Örneğin asetaldoksimin klorlanması sonucu asetahidroksamoil klorür sentezlenmektedir [47, 27].



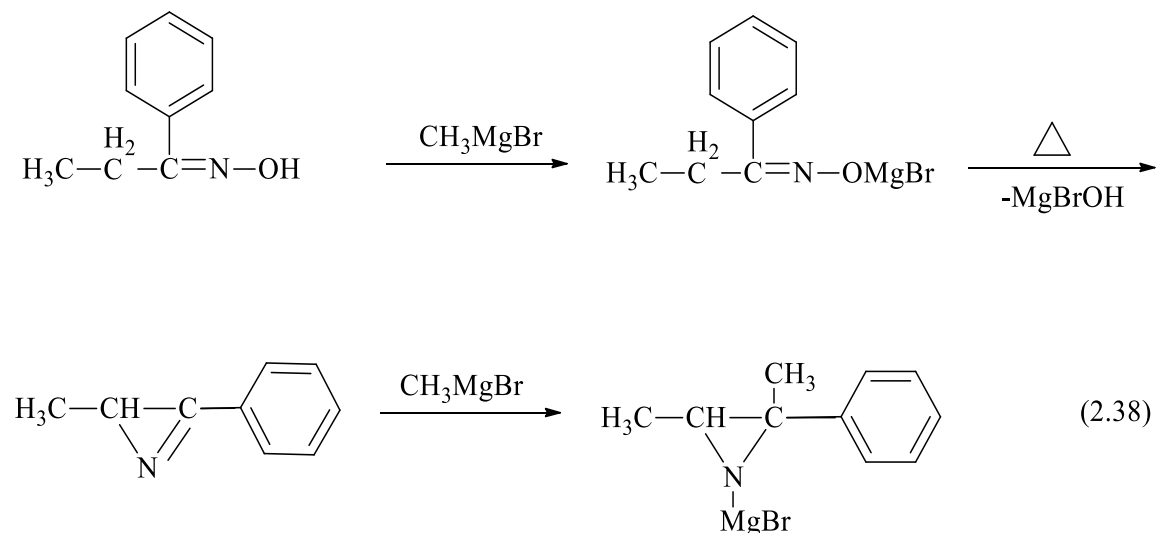
2.2.2.7. Karbonil bileşikleriyle reaksiyonu

Oksimler, formaldehide maruz bırakıldığında, sulu hidroliz de olduğundan çok daha kolay bir şekilde ketona dönüşmektedirler. Aynı zamanda reaksiyon sonucu formaldoksim oluşturmaktadırlar [34, 27].



2.2.2.8. Grignard reaktifleri ile reaksiyonu

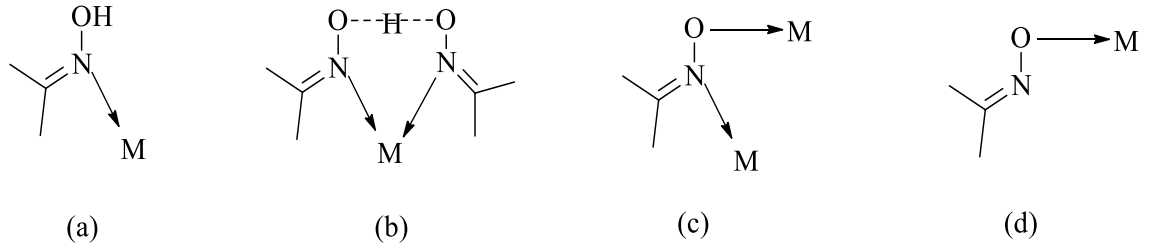
Oksimler, Grignard reaktifleri ile reaksiyon vermekteler. Eğer α -hidrojeni bulunuyorsa, aziridin magnezyum türevleri elde edilmektedir [34, 30].



Ayrıca Grignard reaktifleri asetilenik ketoksim sentezinde de kullanılmaktadır. Oluşan oksimler izoksazollara halkalaşabilirler. Bu halkalaşma yüksek sıcaklıklarda oluşur. Bu nedenle meydana gelen ürün soğuk bir ortamda saklanmalıdır [30].

2.2.3. Oksimlerin metal kompleksleri

Oksimler, geçiş metallerinin birçoğu ile kararlı koordinasyon bileşikleri oluştururlar. Bu bileşiklerde geçiş metalleri ile azot ve oksijen atomları üzerinden değişik şekillerde koordinasyon bağı yaparlar [42, 27]. Oksimlerin yaptıkları bazı bağ tipleri Şekil 2.6' daki gibidir.



Şekil 2.6. Oksim grubu ile metaller arasındaki bağlanma şekilleri

Bu yapısal tipler arasında (a) ve (b) bağlanma tipleri oldukça yaygın olup, (c) yapısı daha çok polinükleer kompleks yapılarda gözlenmektedir. Son bağlanma tipi, (d) komplekslerde daha az gözlenmektedir. Oksim grubunun koordinasyon şekli büyük ölçüde ligand molekülünün içerdiği diğer gruplara bağlıdır [48, 27].

2.2.4. Oksimlerin kullanım alanları

Oksimler, analitik, organik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Ayrıca oksimlere farklı fonksiyonel grupların kolayca eklenebilmesi kullanım alanlarının fazla olmasını sağlamıştır [30].

Oksim bileşikleri, şelat oluşturabilme, oksijen yakalama, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özellikleri yanı sıra fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri çok önemli etkiler sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak farklı alanlarda kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; anti-oksüdant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, ilaç endüstrisinde [49], boyar maddelerde ara ürün olarak [50], değerli metallerin geri kazanımında, böcek ilaçlarında, hormonlarda kullanılmaktadır. Bazı

oksim ve onların çeşitli alkil, oksialkil ve amino türevlerinin fizyolojik ve biyolojik olarak aktif özelliklere sahip olduğu bilinmektedir [30].

Karbonil oksimler, oksim asetat gibi oksim ve oksim asetat türevleri ağrı kesici (analjezik) ve iyileştirici (anti-inflamatuar) olarak kullanılmaktadır [28].

Oksim bileşikleri metalleri tutma özelliği sayesinde, metallerin ekstraksiyonu ve tayininde kullanılmaktadır [28].

Endüstride kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Polimerik malzemelerin bu eksik özelliklerini tamamlamak amacıyla çeşitli aktif katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu amaçla bazı oksimler de aktif katkı maddesi olarak kullanılabilir [30].

2.3. Amino Asitler

Proteinler bütün canlı varlıkların en önemli ve hücrelerin de en fazla bulunan organik bileşikleridir. Canlı organizmalarda gerçekleşen tüm biyolojik olaylar doğrudan veya dolaylı olarak protein moleküllerinin özellikleri ile ilişkilidir. Bütün biyolojik olaylarda büyük önem taşırlar ve hayati görevleri vardır.

Hayvansal organizmalarda dokuların büyük bir kısmını proteinler oluşturur. Bitkisel organizmalar, hayvansal organizmalardaki dokulara oranla daha az miktarda protein içermektedirler. Hayvansal organizmalarda sulu kütleinin % 25'i ve kuru kütleinin % 45-50'sini proteinler meydana getirir.

Proteinlerin yapıtaşları amino asitlerdir. Amino asitler birbirlerine kovalent peptid bağlarla bağlanıp uzun makromoleküller oluşturarak proteinleri meydana getirirler. Kimyasal açıdan proteinler yüksek moleküler ağırlıklı azotlu bileşikler olup, yapı birimleri olan amino asitlerin kovalent peptid bağlarla birbirine bağlanmasından meydana gelen polipeptid zincir veya zincirlerin uzayda üç boyutlu yapı oluşturması ile şekillenen biyomoleküllerdir [2].

Bütün proteinler amino asitlerden meydana gelmektedirler. Proteinler, şekil, büyüklük, yük, hidrojen bağı yapma kapasitesi ve kimyasal aktivite yönünden birbirlerinden farklı R yan gruplarını içeren yirmi çeşit amino asit ihtiva eder. En basit canlı türünden en gelişmiş canlı türü insana kadar bütün türlerin, bütün proteinleri aynı yirmi amino

asitten yapılmış olup, bu protein alfabesi yeryüzünde yaşamın başlangıcından itibaren geçerliliğini sürdürmektedir. Proteinlerin birbirinden son derece farklı fonksiyonları, aynen ciltler dolusu kitabın yirmi dokuz harften yazılarak meydana gelmesi gibi, sözü geçen amino asitlerin yanyana farklı şekillerde dizilmeleri ile ortaya çıkmaktadır [51].

Biyolojik veya fizyolojik önemine göre amino asitler üç grupta incelenir. Bunlar; esansiyel amino asitler, yarı esansiyel amino asitler ve esansiyel olmayan amino asitlerdir.

Esansiyel amino asitler, insan ve hayvan dokularında diğer maddelerden üretilmeyen amino asit türüdür. Bu nedenle vücudumuzun bu amino asitlere olan ihtiyacı dışarıdan gıdalar aracılığı ile karşılanmalıdır. İnsan organizması için dışarıdan alınması zorunlu amino asitler, valin, lösin, izölösin, treonin, lisin, metiyonin, fenilalanin ve triptofan olarak sıralanabilir.

Bazı amino asitler vücutta üretilmesine rağmen vücudun bu amino asitlere olan ihtiyacı tam olarak karşılanmamaktadır. Bu tür amino asitlere yarı esansiyel amino asitler denir. Organizmanın yarı esansiyel amino asitlere olan ihtiyacının besinler yardımı ile giderilmesi gerekmektedir. İnsan için gerekli yarı esansiyel amino asitler ise arjinin, tirozin ve histidin'dir.

Esansiyel olmayan amino asitler ise canlıda başka maddelerden veya esansiyel olan amino asit türlerinden yeterince üretilir. Organizmada uzun zaman, besinlerle esansiyel olmayan amino asit almaksızın, bu amino asitlere olan ihtiyacını kendi dokularında gerçekleştirdiği biyosentezler sonucu karşılayabilir. Esansiyel olmayan amino asitlere geriye kalan amino asitlerin hepsi, yani glisin, alanin, sistein, serin, aspartik asit, glutamik asit, prolin ve oksoprolin dahildir [2].

2.3.1. Amino asitlerin yapıları

2.3.1.1. Amino asitlerin genel yapıları

α -Amino asitler, α -karbon atomuna bir amino grubu (-NH₂), bir karboksil grubu (-COOH), bir proton atomu (-H) ve bir yan grubun (-R) bağlanması ile oluşan bileşiklerdir. α -Amino asitler, birbirlerinden farklı R yan grubu ihtiva ederler. Buradaki

R yan grubu, α -karbonuna bağlı herhangi bir dördüncü yapıyı ifade etmektedir. Amino asitlerin genel formülleri aşağıdaki gibidir. Bu yapı amino asidin iyonlaşmamış halidir.



R- grubunun H dışındaki durumlarında α - karbon atomu asimetric olduğundan, amino asitler optikçe aktiftir. Birbirinin ayna gürüntüsü olup, D- ve L- izomerleri ismi verilen iki farklı şekli vardır. Ancak sadece L- izomerine sahip olan aminoasitler proteinlerin yapısında yer alırlar.

2.3.2. Amino asitlerin yapısal veya yan gruplarının (R) kimyasal yapısına göre sınıflandırılması

Amino asitlerin en basit olanı glisindir. R grubu yerinde bir hidrojen atomu bulunur. Bu nedenle α -karbonu asimetric değildir. Alanin ise R grubu olarak metil ihtiva eden amino asit türüdür. Hidrokarbon yapısında yan gruplara sahip diğer amino asitler ise valin, lösin, izolösin ve prolindir [52].

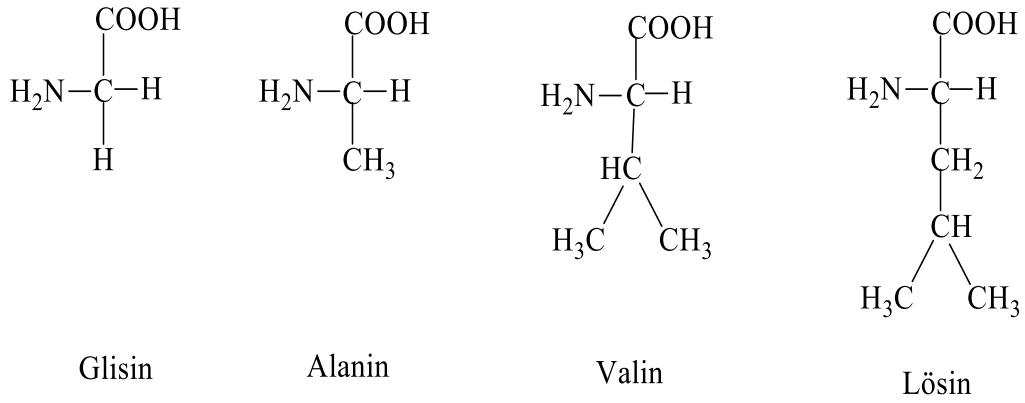
Valin, beslenme açısından dışarıdan alınması zorunlu bir protein olup ilk olarak valerian isimli bitkiden elde edildiği için ismini bu bitkiden almıştır. Valin, yan grubu herhangi bir yük taşımadığı için nötr bir amino asittir.

Lösin, proteinlerin oluşumunda en fazla bulunan amino asitlerden bir tanesidir. Bebeklerin ve çocukların gelişiminde ve yetişkinlerde azot dengesinde önemli bir rol oynayan amino asittir.

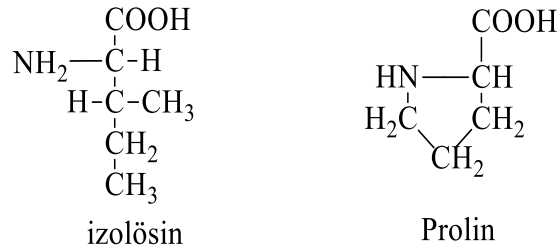
İzolösin, proteinlerin yapısında bulunan, DNA tarafından kodlanmış 20 çeşit amino asitten bir tanesidir. İzolösin ve lösin birbirlerinin izomerleridir. Yani bu iki amino asit molekülünün içerdikleri atom tipleri ve sayıları aynı olmasına rağmen kimyasal bağların bağlanış biçimleri birbirinden farklıdır.

Diğer tüm amino asitler birincil amin grubu taşımalarına rağmen, prolin yan zincirdeki üç karbon atomu bir halka oluşturarak tekrar peptid bağındaki azot atomuna bağlandığı için, birincil amin grubu yoktur. Esasında prolinde bulunan azot atomu ikincil amin olarak nitelendirilebilir. Prolindeki R grubu, hem α -karbonuna hem de amino grubuna bağlandığından dolayı siklik bir yapı oluşturmaktadır.

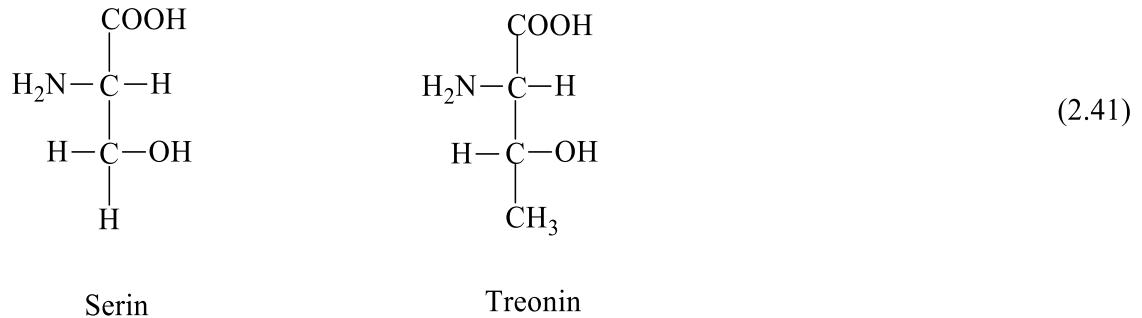
Yukarıda saydığımız amino asit çeşitlerinin yapıları şu şekildedir;



(2.40)

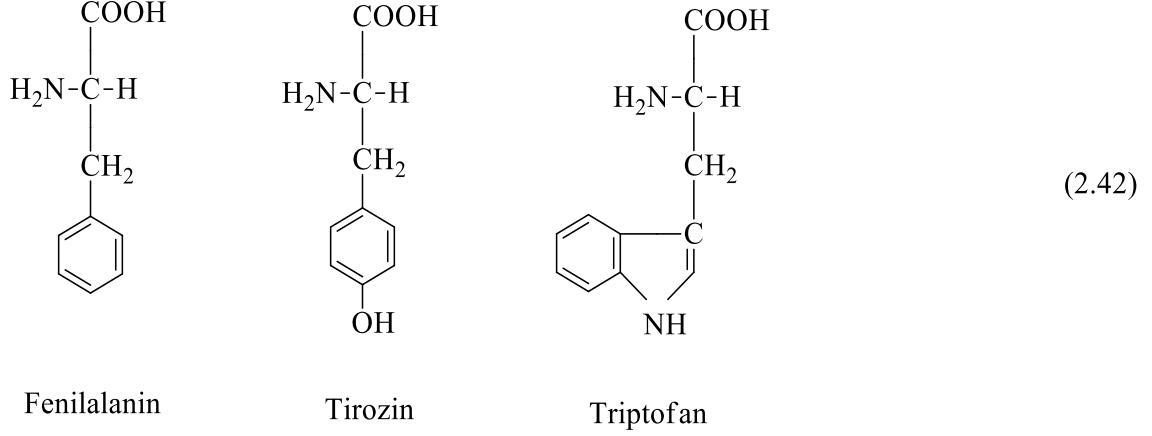


Serin ve treonin amino asitleri, alifatik hidroksil grupları ihtiva etmektedir. Protein yapısındaki sözü geçen hidroksil gruplarının biyolojik fonksiyonlar açısından önemi büyüktür.



(2.41)

R grubunda aromatik benzen halkası bulunan amino asitler ise fenilalanin, tirozin, triptofan olmak üzere üç tanedir.



Yan grubu R grubunda bir adet kükürt atomu taşıyan iki tane amino asit türü vardır. Bunlar sistein ve metiyonindir. Sistein protein yapısının oluşumunda önemli bir yere sahiptir. Sistein, proteinin yapısında disülfid çapraz kovalent bağları oluşturur.

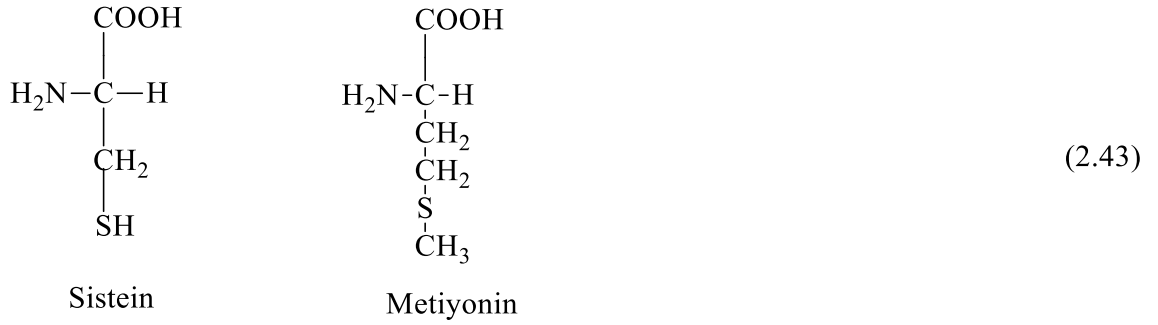
Sisteinde bulunan –SH grubu ayrıca incelenmesi gereken bir değer taşır. Zayıf asit özelliği gösteren bu sülfhidril veya tiyol diye adlandırılan grub tepkimeye girmeye oldukça yatkındır. Sistein eser miktarda da olsa ağır metal iyonlarına maruz bırakıldığında merkaptanlar oluşmaktadır. Demir tuzlarının varlığında iki sistein molekülü –SH grupları üzerinden oksitlenerek yani yükseltgenerek disülfid (-S-S-) bağlarını oluşturur.

Sistein birçok enzimlerin, aktif ve katalitik bölgelerinin oldukça önemli bir bileşenidir. Bu enzim tipleri Ag^+ veya Hg^{2+} gibi ağır metal iyonlarıyla muamele edilirse –SH bağı üzerinden merkaptanlar oluşturur ve enzim de aktivitesini kaybeder.

Sistein, protein yapısında bulunan çapraz bağların oluşumunda çok önemli bir role sahiptir. Protein zincirindeki farklı yerlerin sistein birimleri –SH grupları üzerinden yükseltgenmesi sonucu disülfid bağı oluşturarak, zincir içerisindeki kovalent çapraz bağları meydana getirirler [51].

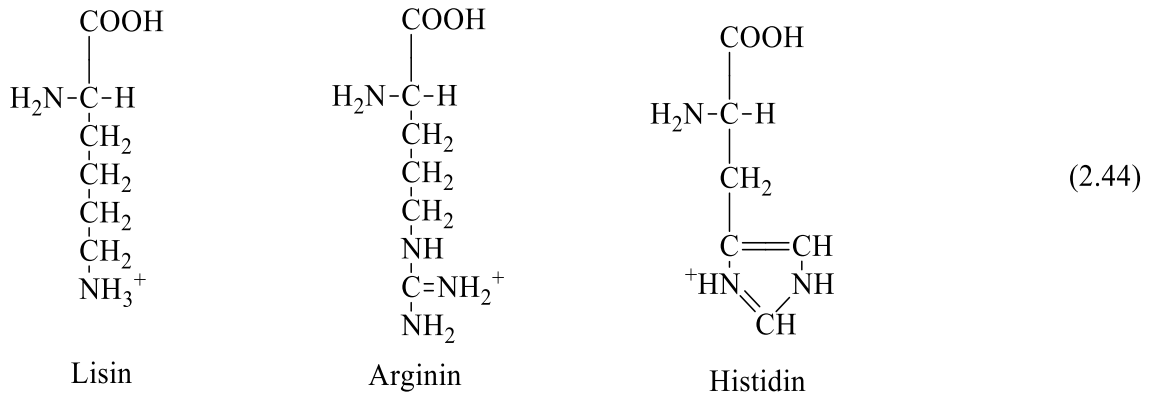
Metiyonin de yapısında tiyoeter bulunduran bir amino asit türüdür. Ayrıca metiyonin, protein senteziyle metilasyon reaksiyonlarında önemli rol oynamaktadır.

Sistein ve metiyoninin yapıları ise aşağıdaki gibidir;

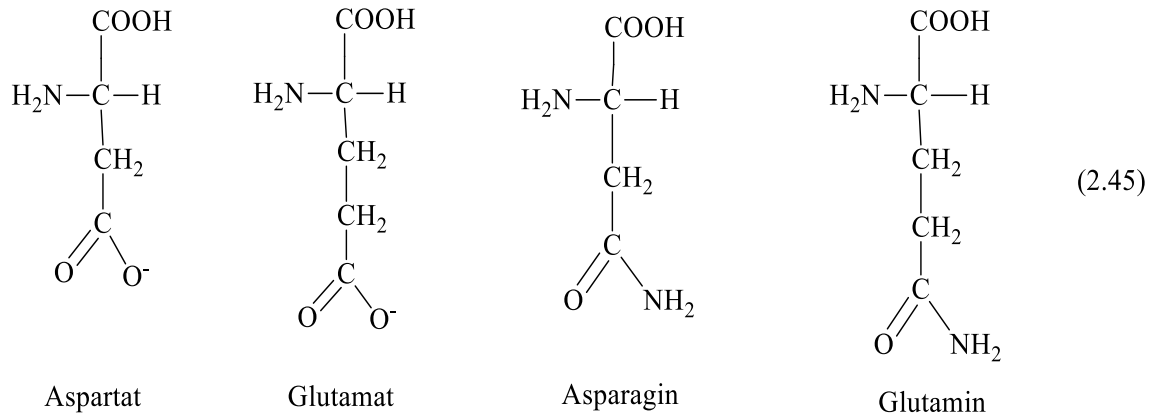


Buraya kadar bahsedilen amino asit türleri amino asitlerin yan zincirleri fizyolojik pH' de yüksüz olanlarıdır. Bu amino asitlerden yalnızca sistein ve tirozin R grupları fizyolojik pH dışında iyonlaşabilir. Amino asitlerden serin, treonin, ve tirozin haricinde kalanlar apolardır. Yani hidrofobik (suyu sevmeyen) yan zincirler ihtiva ederler. Ancak buradaki polar-apolar kavramları kimyadaki dipol moment kavramını tam olarak karşılamamaktadır. Apolar R grubuna sahip bir amino asitin anlamı, genellikle o amino asidin proteinlerinin sulu çözelti içerisinde globuler yapısında molekülün suyu sevmeyen-sudan kaçan iç kısmında bulunması demektir.

Fizyolojik pH' da pozitif yüklü yan grup olan R grubuna sahip amino asit çeşitleri ise üç tanedir. Bu amino asitler lizin, arginin ve histidindir. Bu amino asitlere bazik amino asitler de denilmektedir. Çünkü yapı üzerinde pozitif yük bulundurmaktadırlar. Ancak bu amino asitlerden histidin yerleşim çevresine göre bazı durumlarda pozitif yüklü, bazı durumlarda da yüksüz olabilmektedir. Bazik amino asitler olarak adlandırılan amino asitler lizin, arginin ve histidin yapıları aşağıdaki gibidir;



Yan grupları negatif yüklü, yani asidik olan amino asitler iki tanedir. Bunlar glutamik asit ve aspartik asittir. Fizyolojik pH' da amino asitler negatif yüklü olduklarından dolayı isimleri yerine tuz adları, yani anyon isimleriyle anılmaları daha yaygındır. Aspartat ve glutamatın yan gruplarındaki karboksil üzerinden amid türevleri ise yüksüzdür. Bu sayede organizma içerisinde amonyum (NH₄⁺) iyonunun taşınmasını sağlarlar. Bu türev amino asit türleri asparagin ve glutamindir [52].



Burada sıraladığımız amino asit türlerine ek olarak bazı özelleşmiş proteinlerin hidrolizlenmesiyle, farklı bir takım amino asit türevleri de elde edilmiştir. Bunların hepsi esansiyel amino asitlerin türevleridir.

2.4. Literatür Araştırması

Leslie ve Turner, 1932 yılında bifenil ve kloroasetil klorürden AlCl₃ katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4,4'-bis(kloroasetil)bifenil [ClCH₂-CO-C₆H₄-C₆H₄-CO-CH₂Cl] bileşiğini sentezlemişlerdir [53].

Levin ve Hartung 1942 senesinde yaptıkları çalışmada, ilk olarak 4-(kloroasetil)bifenil [C₆H₅-C₆H₄-CO-CH₂Cl] bileşiğini sentezlemiş ve bazı özelliklerini incelemişlerdir [54]. Daha sonra Huang ve Byrne 1980 yılında bifenil ve difenileter başlangıç maddelerini kullanarak kloro [C₆H₅-C₆H₄-CO-CH₂Cl] ve bromoketon bileşiklerini elde etmişlerdir [33].

Breslow ve arkadaşları, bifenilin kloroketonlu bileşiğini [ClCH₂-CO-C₆H₄-C₆H₅] ve kloro keto oksim [ClC(NO₂)-CO-C₆H₄-C₆H₅] türevlerini sentezlemişlerdir [55].

Karipcin ve çalışma arkadaşları, bifenil ile kloroasetil klorür sentezinden, 4-(kloroasetil)bifenil ve bunun kloroketooksimi olan, 4-bifenilgliksilohidroksimoil klorürü sentezleyerek, bu bileşiğin amin türevleri olan 4-(N-alkilaminoisonitrosoasetil)bifenil ligandlarını sentezlemişler ve bu ligandların kadmiyum(II), kobalt(II), bakır(II), nikel(II), demir(II) ve çinko geçiş metalleri ile komplekslerini elde etmişlerdir ve yapılarını aydınlatmışlardır [56].

Karataş ve Uçan (1998) yaptıkları çalışmada, bifenil ile asetil klorürden, 4,4'-bis(asetil)bifenil ve 4-asetilbifenil sentezleyerek, bu bileşiklerin mono ve dioksimlerini elde etmişlerdir. Daha sonra dioksimlerin Cu(II), Ni(II) ve Co(II) geçiş metalleriyle komplekslerini sentezleyerek, FT-IR ve ¹H NMR spektroskopi yöntemlerini kullanarak bileşiklerin yapılarını aydınlatmışlardır [57].

Amino asitler birçok biyolojik molekülün temel yapısında bulunur. Amino asitlerin, hafıza, iştah kontrolü ve ağrının iletimi gibi birkaç nörokimyasal tepki mekanizmasında önemli bir rolü vardır. Bir antioksidan maddenin temel özelliği, serbest radikalleri yakalayabilme yeteneğidir. Bu serbest radikaller dejenerasyona neden olarak hastalığa sebep verebilirler. Antioksidan bileşikler ise, organizmaları serbest radikallerin zararlarına karşı korur ve insan vücudundaki oksidatif zararı azaltmaya yardımcı olur [3]. Grosser ve çalışma arkadaşları, yaptıkları çalışmalar neticesinde amino asitlerin antioksidan etki de gösterdiklerini kanıtlamışlardır [66].

Fenilalanin, beyin nörokimyasal tepkime mekanizmasında birçok fonksiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli bir amino asittir. Fenilalanin, kan-beyin bariyeri geçişini sağlayarak doğrudan beyin kimyasını etkileyebilecek birkaç amino asitten biridir [3].

Farklı ligandlı benzoheterosiklik halkalar ve amino asitlerin geçiş metalleri ile kararlı bir koordinasyon oluşturma yeteneği koordinasyon kimyasının önemli bir odak noktası olmuştur. Ayrıca bu tür bileşiklerin farmakolojik değerleri de koordinasyon kimyasında ilgi odağının artmasına yardımcı olmuştur.

Schiff bazlarının ligand olarak kullanılarak metal kompleksleri ile sentezlenen moleküllerin biyolojik aktivite gösterdiği bilinmektedir. Ayrıca amino asitlerin de bir ikincil ligand olarak kullanılması enzim metal iyonu substrat kompleksi oluşturma potansiyeli nedeniyle de büyük önem taşımaktadır [66].

Li ve çalışma arkadaşları, 5-klorosalisilaldehite glisin ve alanin bağlayarak iki farklı yeni ligand sentezlemişlerdir. Bu ligandları ve ikincil ligand olarak da bipiridin kullanarak Cu(II) ile komplekslerini oluşturarak, element analizi, X-ray kristalografisi, IR ve floresans spektroskopisi ile yapılarını aydınlatmışlardır. Komplekslerin CT-DNA ile etkileşimleri, viskosite ölçümleri ve floresans spektroskopisi ile incelenmiş ve bağlanma sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca tüm komplekslerin H₂O₂ bulunan ortamda DNA'yı parçaladıkları tespit edilmiştir. Kompleksler arasında yapılan karşılaştırmada, bipiridin bulunan kompleksin, HepG-2 ve NCI-H460 kanser hücrelerine karşı test edilen sitotoksite araştırmasında diğer komplekslere göre daha yüksek inhibisyona sahip olduğu gözlenmiştir [58].

Ikram ve çalışma arkadaşları, bir amino asit [1-(aminometil)sikloheksil]asetik asit ve 2-hidroksinaftaldehitin reaksiyonundan bir Schiff bazı elde etmiş ve Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) geçiş metalleri ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Tüm sentezlenmiş bileşiklerin alışkan hava atmosferi altında termal kararlılıkları incelenmiştir. Ayrıca tüm koordinasyon bileşiklerinin DPPH serbest radikal yakalama özellikleri ve ksantin oksidaz inhibitör aktiviteleri incelenmiştir. Sonuçta sadece çinko kompleksinin enzimatik aktiviteyi inhibe etme etkisinin standart referans olarak kullanılan ilaçtan daha iyi olduğu kanıtlanmıştır [59].

Amino asit ve Schiff bazlarının geçiş metalleri ile sentezlenen kompleksleri ile ilgili yeni bilimsel çalışmalar sayesinde, özellikle bu tür bileşiklerin çeşitli türdeki biyolojik aktiviteleri üzerine başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca çalışmalar sonucunda karışık ligandlı komplekslerin tek tür ligandlı komplekslere göre daha aktif olduğu gösterilmiştir. Karışık ligandlı kompleks çalışmalarında, çeşitli amino asitler ikincil ligand olarak kullanılmaktadır. Bu tür kompleksler, enzim-metal-iyon-substrat komplekslerinin daha iyi anlaşılmasını sağlamak için faydalı modeller olabilmektedir. Örneğin; biyokimyasal reaksiyonlarda, metaloenzim molekülleri katalizlenme olaylarında önemli bir rol oynamaktadır. Amino asitlerin ligand olarak kullanıldığı karışık ligandlı komplekslerle ilgili bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Tidjani ve çalışma arkadaşları, INAP olarak kısalttıkları isonitrosoasetofenon bileşiğini birincil ligand ve L olarak gösterdikleri histidin, fenilalanin ve triptofan amino asitlerini ikincil ligand olarak kullanarak, genel formülü [Cu(INAP)L(H₂O)₂] olan metal

komplekslerini sentezlemişler ve yapılarını aydınlatmışlardır. Çalışmada komplekslerin çeşitli zararlı mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivitelerinin bakır komplekslerinde daha fazla olduğu tespit edilmiştir [3].

Dharmaraja ve çalışma arkadaşları 2-aminobenzamid ve bazı amino asitleri ligand olarak kullanarak bir dizi biyolojik aktivite gösteren karışık ligandlı nikel kompleksleri sentezlemişlerdir. Fizikokimyasal ve spektral yöntemlerle, ligandların ikidışli özellik gösterdiği ve nikel komplekslerinin altılı ve beşli şelatlar oluşturarak oktahedral yapıya sahip olduğunu göstermişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda nikel komplekslerinin serbest 2-aminobenzamidden daha fazla *in vitro* antimikrobiyal ve antioksidan özellik gösterdiği kanıtlanmıştır. Ayrıca nikelin birincil ligand olarak 2-aminobenzamid ve ikincil ligand olarak glisin veya fenilalanin kullanılan komplekslerinin DNA yarılma ve bağlanma aktivitelerinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir [60].

Shobana ve çalışma arkadaşları, birincil ligand olarak 5-florourasil ve ikincil ligand olarak glisin, alanin ve valin amino asitlerini kullanarak Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri ile karışık ligandlı kompleksler sentezlemişlerdir. Bakır komplekslerinin, nikel ve çinko komplekslerine ve 5-florourasile göre biyolojik ve antioksidan özelliklerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca komplekslerin CT-DNA ya bağlanma çalışmaları da yapılmıştır [61].

Mahmoud ve çalışma arkadaşları, birincil ligand olarak lornoksikam (LOR) ve ikincil ligand olarak glisin amino asidi kullanarak genel formülü $[M(LOR)_2(Gly)] \cdot X_n \cdot yH_2O$ M = Cr(III) (X = Cl, n = 2, y = 3), Mn(II) (X = Cl, n = 1, y = 1), Co(II) (X = BF₄, n = 1, y = 0), Ni(II) (X = Cl, n = 1, y = 0), Cu(II) (X = BF₄, n = 1, y = 2), Zn(II) (X = BF₄, n = 1, y = 2), Fe(II) (X = BF₄, n = 1, y = 1) ve Fe(III) (X = Cl, n = 2, y = 1) olan karışık ligandlı kompleksler sentezlemişlerdir. Sentezlenen komplekslerin yapılarını FT-IR, UV-Vis, kütle spektrumu, ¹H-NMR, ESR spektroskopik çalışmaları, TG-DTG, X-ışını toz difraksiyonu ve bazı fizikokimyasal çalışmalarla aydınlatmışlardır. Komplekslerin oktahedral yapıya sahip olduklarını tespit edilmiştir. LOR, glisin ve komplekslerin antimikrobiyal etkinliği, çeşitli patojen bakteri ve mantaralara karşı *in vitro* olarak incelenmiştir. Sonuçlar metal komplekslerinin lornoksikam ile karşılaştırıldığında daha etkili antimikrobiyal özelliklere sahip olduğunu ve antibiyotik ilaç maddelerinin tasarımı için mükemmel modeller olabileceğini göstermiştir. Ayrıca aynı maddelerin

antikanser aktiviteleri incelenmiş ve Cr(III) hariç komplekslerin, ligandlara göre daha aktif olduğu gözlenmiştir [62].

Amolegbe ve çalışma arkadaşları, birincil ligand olarak 8-hidroksikinolin ve ikincil ligand olarak L-alanin ve metiyonin amino asitlerini kullanarak demir(III) ve bakır(II) metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen metal komplekslerinin yapısı element analizi, IR, manyetik susseptibilite gibi yöntemler ile aydınlatmışlardır. Ayrıca komplekslerin antibakteriyal aktiviteleri de incelenmiştir [63].

Schiff bazı ve amino asitlerin birlikte ligand olarak kullanıldığı metal komplekslerinin birçoğu biyolojik aktivite göstermektedir. Wang ve çalışma arkadaşları, hidrofilik sinemaldehit bileşiklerini sentezleyerek biyolojik aktivitelerini incelemişlerdir. Üç adet sinemaldehit bileşiği ile sekiz farklı amino asidi ligand olarak kullanarak toplam 24 adet kompleks elde etmişlerdir. Çalışmada bileşiklerin yapıları fizikokimyasal yöntemlerle aydınlatılıp *Aspergillus niger*, *Penicillium citrinum*, *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı antibakteriyal aktiviteleri incelenmiştir. Sonuçlar bileşiklerin bakterilere karşı önemli ölçüde antibakteriyal aktivite sahip olduğunu göstermiştir [64].

Sharaby ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada, demir(II), bakır(II), çinko(II) ve kadmiyum(II) metalleri ile sülfonamid ve asetilasetonun kondenzasyonu ile sentezlenen yeni bir Schiff bazını birincil ligand, glisini ise ikincil ligand olarak kullanılarak karışık ligandlı kompleksler sentezlemişlerdir. Sentezlenen komplekslerin manyetik susseptibilite, element analiz, termal analiz, NMR, UV gibi farklı fizikokimyasal ve spektroskopik yöntemler kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezlenen Schiff bazının, metal kompleksi ve karışık ligandlı kompleksinin; antikanser, antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri incelenerek aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Bu çalışma metal kompleksleri ve onların karışık ligandlı komplekslerinin antimikrobiyal ve antikanser aktivitelerinin önceki Schiff baz ligandlarına göre daha etkin olduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen sonuçlar, ligand olarak sadece Schiff bazı kullanmak yerine, glisinde kullanarak karışık ligandlı kompleksler sentezlemenin antikanser ve antimikrobiyal aktiviteyi artırıcı yönde etki ettiğini göstermektedir [65].

Dharmaraja ve çalışma arkadaşları, birincil ligand olarak 5-florourasil ve ikinci ligand olarak L-tirozin kullanarak Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) geçiş metalleriyle

karışık ligandlı kompleksler sentezlemişlerdir. Sentezlenen komplekslerin molar iletkenlik, manyetik susseptibilite ile çeşitli analitik ve spektral yöntemler kullanarak yapılarını aydınlatmışlardır. Spektral sonuçlara göre, Schiff bazı ligandı protonuz N ve C=O grubu O atomundan, amino asit ise amino-N ve amino asidin karboksilattaki O atomlarından olmak üzere her iki ligand da iki dişli olarak metal iyonlarıyla bağ yapmış ve kararlı şelatlar oluşturmuşlardır. Molar iletkenliklerinin düşük çıkması nedeniyle elektrolit olmadıkları anlaşılmıştır. Metal komplekslerinin termal analizleri incelendiğinde ise ilk olarak koordine suyun molekülünden uzaklaştığı daha sonra ligandların parçalandığını ve son olarak metal oksitlerin kaldığı gözlemlenmiştir [5].

BÖLÜM 3

MATERYAL-YÖNTEM VE BULGULAR

3.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Deneysel bölümde bifenil, alüminyum klorür, kloroasetil klorür, diklormetan, kloroform, hidroklorik asit, kalsiyum klorür, *ter*-bütilnitrit, etil alkol, metil alkol, dietil eter, dimetilformamid, heksan, 4-bromoanilin, L-fenilalanin, L-tirozin, L-sistein, kobalt(II) asetat tetrahidrat, nikel(II) asetat tetrahidrat, bakır(II) asetat monohidrat, çinko(II) asetat dihidrat maddelerinden faydalanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

¹H-NMR Bruker AVANCE III 400 MHz FT-NMR spektrometresi

ODTÜ Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ANKARA

IR Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrometresi

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

Termal Analiz: Shimadzu TG DTA 60 Termal Analiz Cihazı

Nevşehir Hacıbektâş Veli Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi - NEVŞEHİR

Elemental Analiz: LECO CHNS-932 Elemental Analiz Cihazı

Süleyman Demirel Üniversitesi Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve Uygulama Merkezi- ISPARTA

Manyetik Susseptibilite: Alfa Manyetik Susseptibilite Cihazı

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

ICP-Mass Spektrometresi: Perkin Elmer NexION 300D

Nevşehir Halk Sağlığı Laboratuvarı - NEVŞEHİR

Erime Noktası Tayini: EZ-Melt Automated Melting Point Apparatus

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

İletkenlik Ölçümleri: WTW COND 3110 SET1 İletkenlik ölçüm cihazı

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

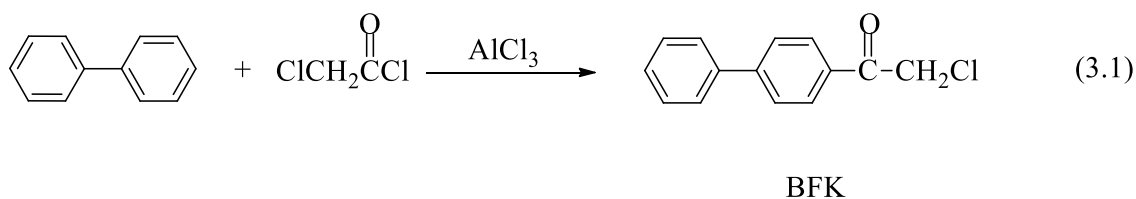
3.3. Çalışma Metodu

Bu çalışmada ilk olarak bifenil başlangıç maddesi kullanılarak Friedel-Crafts tepkimesi ile 4-(kloroasetil)bifenil ve bu maddenin oksim türevi olan 4-bifenilglioksilohidroksimoil klorür elde edildi [67]. Bu oksim bileşiğinin 4-bromanilin ile tepkimesinden oksim ligandı elde edildi. Bu ligand ile beraber fenilalanin, tirozin ve sistein amino asitleri kullanarak Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) asetat tuzları ile kompleksler sentezlendi. Elde edilen tüm maddelerin yapıları FT-IR, ICP-MS, element analizi, iletkenlik ölçümleri, DTA/TG, ¹H-NMR, manyetik susseptibilite vb. yöntemler kullanılarak aydınlatıldı.

3.4. Deneysel Bölüm

3.4.1. Ligand sentezi

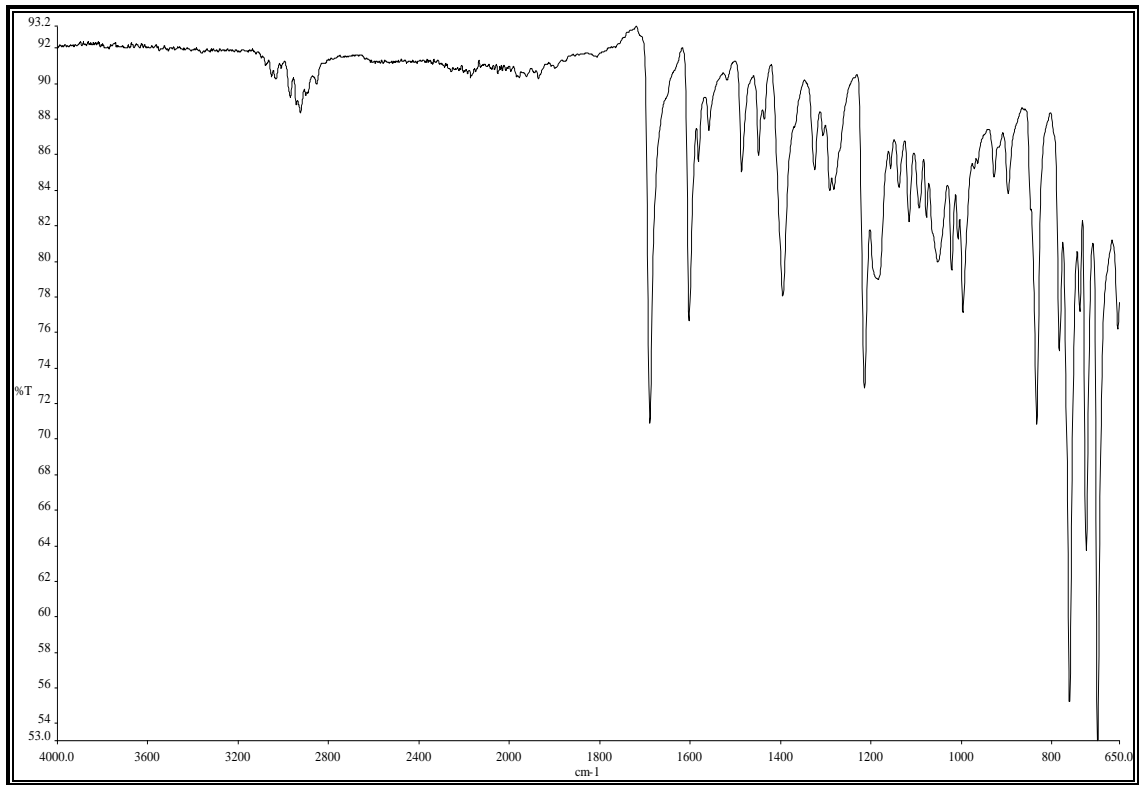
3.4.1.1. 4-(Kloroasetil)bifenil sentezi



Bu madde literatürde belirtildiği gibi sentezlendi [67].

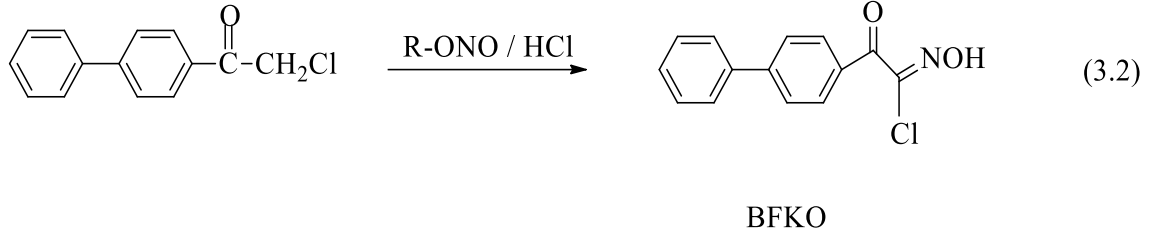
Öncelikle alüminyum klorür (0,1 mol; 13,4 g) üç boyunlu balon içerisinde 40 mL diklormetanda çözüldü. Üzerine 50 mL diklormetan içerisinde çözülen bifenil (0,1 mol; 15,4 g) eklendi. Buz-tuz karışımı ile soğutulan bu karışımın sıcaklığının -10°C üzerine çıkmaması sağlanarak üzerine 10 mL diklormetanda çözülmüş kloroasetil klorür (0,1 mol; 7,9 mL) damla damla yaklaşık 30 dakika içerisinde eklendi. Sonuç karışım 4-5 saat 0°C de karıştırıldıktan sonra, buz ve 5 mL hidroklorik asit karışımına eklenerek hidroliz edildi. Kloroform yardımı ile maddemiz organik faza alındı ve birkaç kez saf su ile yıkayıp kalsiyum klorür ile kurutuldu. Evaporatörde çözücüsü uzaklaştırılan madde, etil alkol ile kristallendirilerek saflaştırıldı ve P_4O_{10} üzerinde kurutuldu.

Renk sarı, verim = %77,7, erime noktası = $114,6^{\circ}\text{C}$, 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) 3052-3028z, 770ş, 688ş; alifatik (C-H) 2896z; C=O 1667ş; Ar(C=C) 1593ş; C-C 1220o; C-Cl 850ş.



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

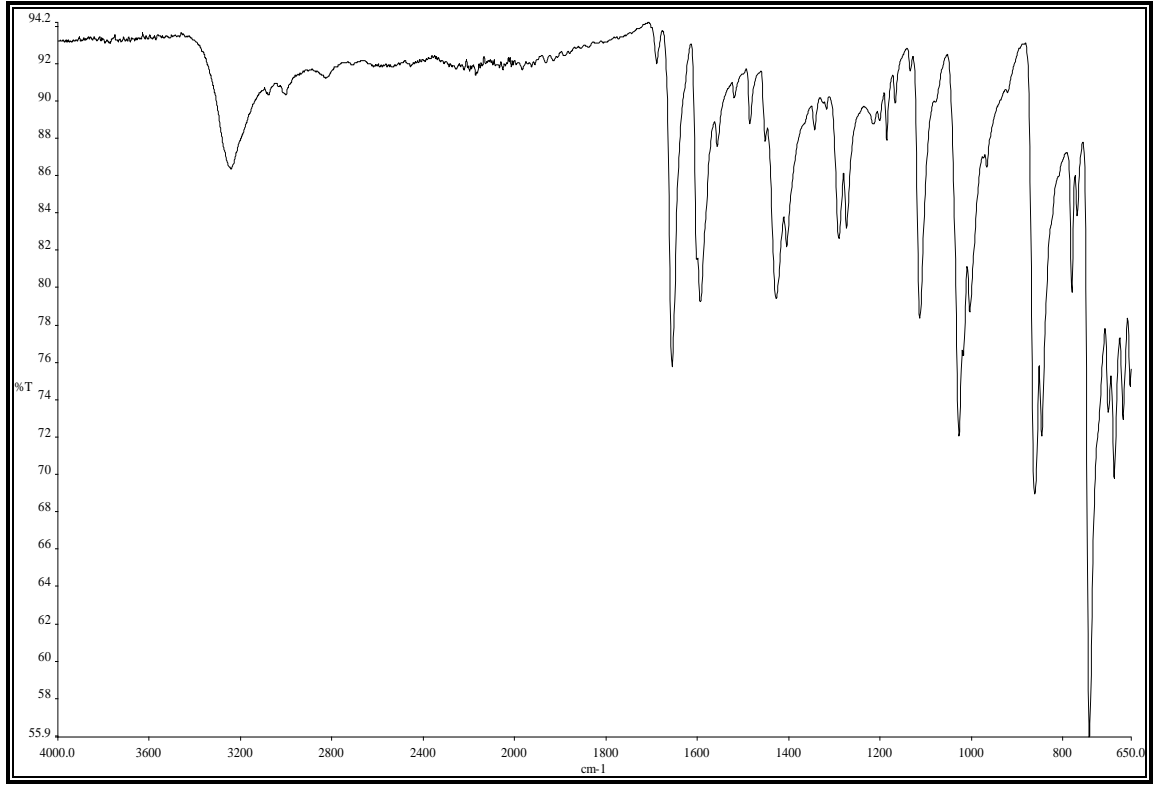
3.4.1.2. 4-Bifenilhidroksimoil klorür sentezi



Bu madde de literatürde belirtildiği gibi elde edildi [67].

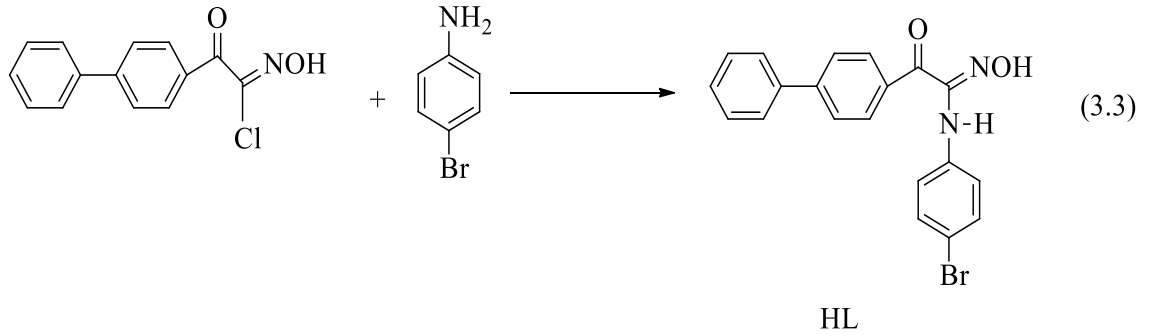
Üç boyunlu balonun bir boynuna damlatma hunisi, diğer boynuna HCl gazının geçişini sağlayan bir adaptör ve üçüncü boynuna ise geri soğutucu yerleştirildi. Balon içerisine 4-(kloroasetil)bifenil (0,01 mol; 2,305 g) 30 mL kloroform içerisinde çözülerek eklendi. Sistemden 10-15 dakika kadar kuru HCl gazı geçirilerek maddemizin asidik yönden doygun olması sağlandı. Bu çözeltiye 5 mL kloroformda çözülmüş *ter*-bütilnitrit (0,01 mol; 1,30 mL) 15-20 dakikada damlatıldı. Sonra sistemden 3-4 saat daha HCl gazı geçirilmeye devam edildi. Bir gece soğukta bekletme sonucu çöken madde süzülerek kuruldu. Eter-hekzan karışımı ile kristallendirilip P₄O₁₀ 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 3251y; Ar(C-H) 3069z, 745o, 681ş; C=O 1654ş; C=N 1590o; C-C 1289o; C-Cl 857ş; N-OH 1032ş.



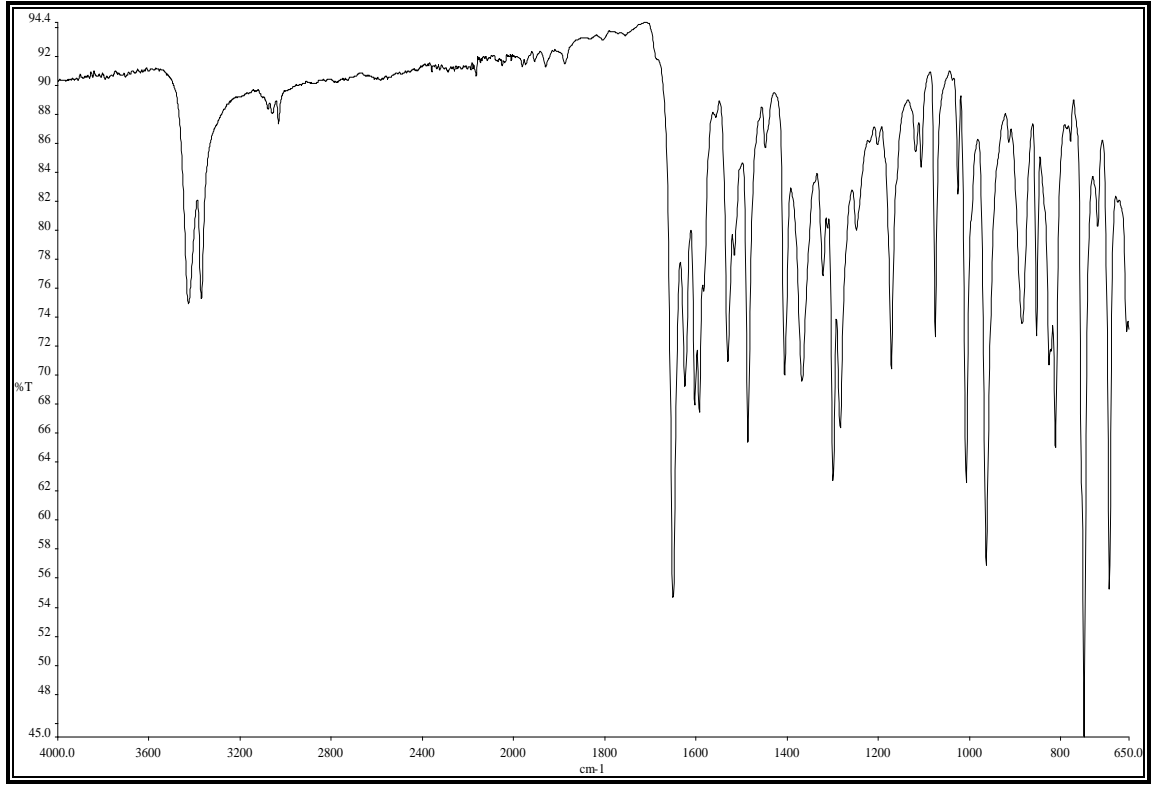
Şekil 3.2. 4- Bifenilhidroksimoil klorürün FT-IR Spektrumu

3.1.4.3. 4-(4-Bromofenilaminoisonitrosoasetil)bifenil (HL) sentezi



Bu madde benzer literatürlerden faydalanılarak sentezlendi [68].

BFKO (1,5 mmol; 0,38 g) 50 mL etil alkolde çözüldü. Daha sonra 4-bromanilin (3,0 mmol; 0,51 g) 15 mL etanolde çözümlenerek 0 °C de, damla damla BFKO çözeltisi üzerine eklendi. Bir saat 0 °C de, iki saat de oda sıcaklığında olmak üzere üç saat karıştırıldı. Daha sonra saf su ile çöktürülerek süzülde, P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu.

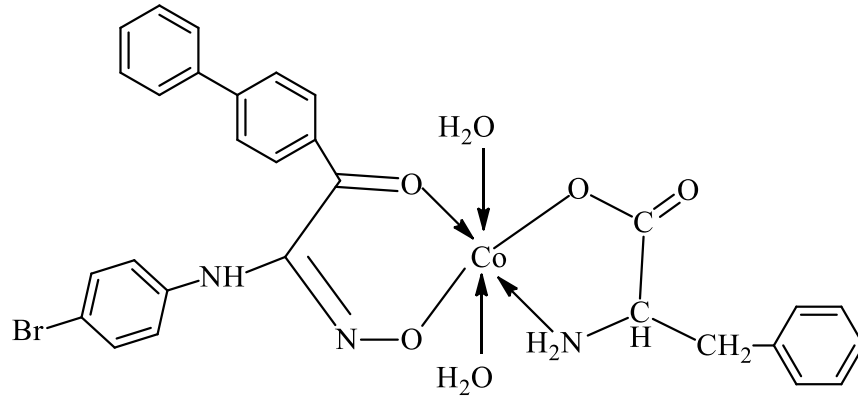


Şekil 3.3. 4-(4-Bromofenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin FT-IR Spektrumu

3.4.1. Metal Kompleklerinin Sentezi

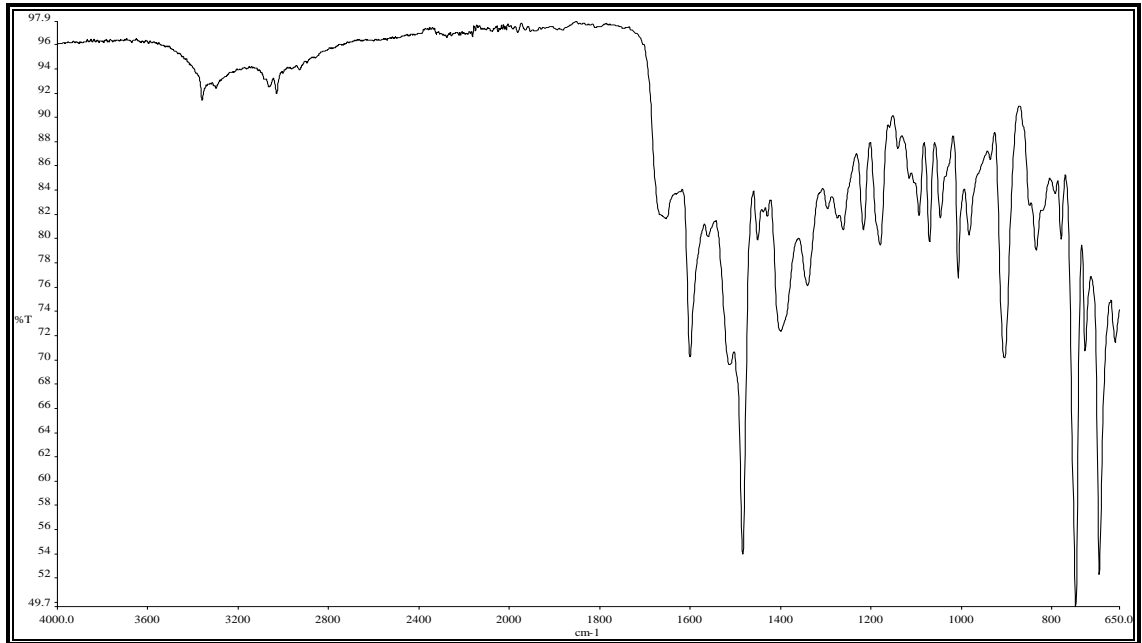
3.4.2.1. Fenilalanin (phe) oksim komplekslerinin sentezleri

[CoL(phe).2H₂O] kompleksi sentezi: Co(CH₃COO)₂.4H₂O (1,5 mmol; 0,37 g) 50 mL ve HL (1,5 mmol; 0,59 g) 20 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Daha sonra iki çözelti 30 dakika boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Fenilalanin (1,5 mmol; 0,24 g), 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanoldeki KOH çözeltisi eklenerek çözüldü ve başlangıçtaki çözeltinin üzerine eklenerek geri soğutucu altında karıştırıldı. Dört saat sonunda oluşan çökelek süzildükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.4. [CoL(phe).2H₂O] kompleksinin yapısı

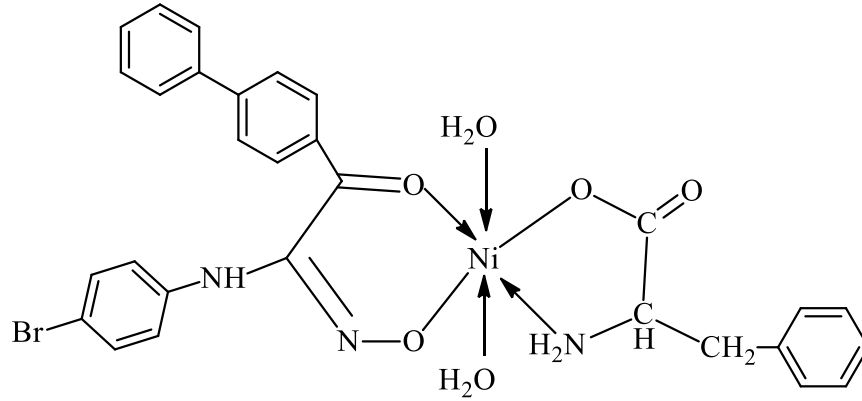
Renk kahverengi, verim = % 67,4, erime noktası = 272°C, molekül ağırlığı = 653,35 g/mol, molekül formülü = C₂₉H₂₈N₃O₆BrCo, element analizi teorik (deneysel) %C: 53,91 (53,71); H: 4,32 (4,35); N: 6,43 (6,29); Co: 9,02 (9,42), B.M_(μ_{eff}) = 1,33, İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) = 7,2, IR (cm^{-1}) (Şekil 3.5) O-H 3359y, 834o; N-H 3265z; Ar(C-H) 3029ş, 725o, 659o; alifatik (C-H) 2921z; C=O 1653o; C=N 1599ş; Ar(C=C) 1399o; C-O 1261o; C-N 1216o; C-C 1179o; N-O 1046o.



Şekil 3.5. [CoL(phe).2H₂O] kompleksinin FT-IR Spektrumu

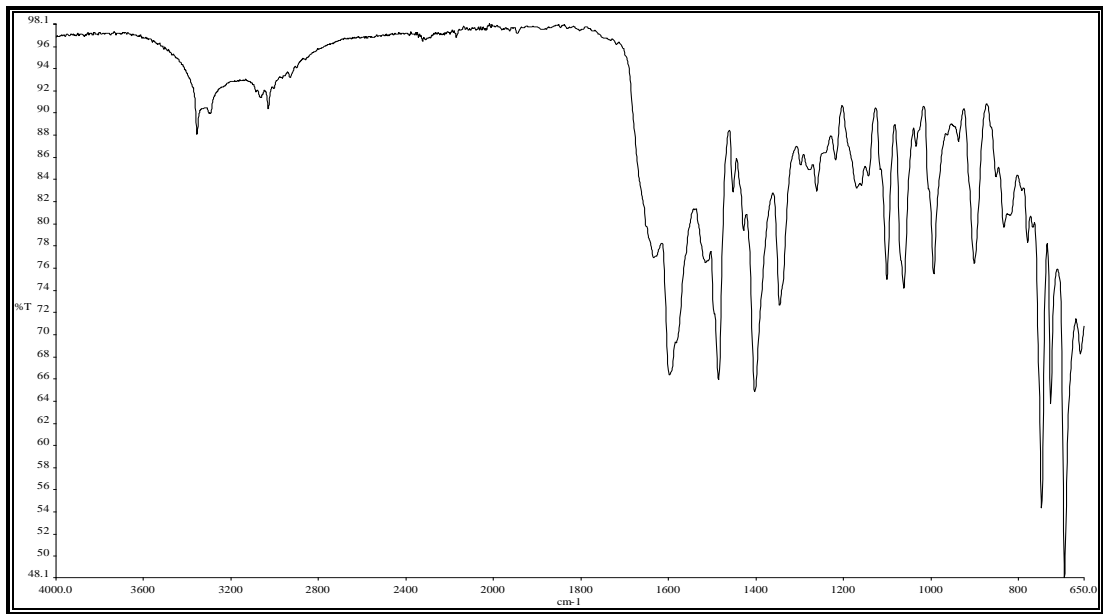
[NiL(phe).2H₂O] kompleksi sentezi: Ni(CH₃COO)₂.4H₂O (1,5 mmol; 0,37 g) 50 mL ve HL (1,5 mmol; 0,59 g) 20 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Daha sonra iki çözelti 30 dakika boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Fenilalanin (1,5 mmol; 0,24 g) 10 mL

etanol içinde 1,5 mL 1 M etanoldeki KOH çözeltisi eklenerek çözüldü ve başlangıçtaki çözeltinin üzerine eklenerek geri soğutucu altında karıştırıldı. Dört saat sonunda oluşan çökelek süzildükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu.



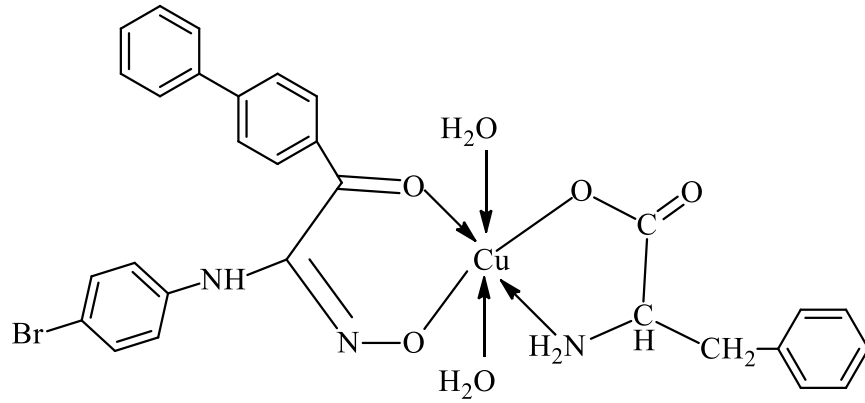
Şekil 3.6. [NiL(phe).2H₂O] kompleksinin yapısı

Renk açık kahverengi, verim = % 70,6, erime noktası = 246°C, molekül ağırlığı = 653,12 g/mol, molekül formülü = C₂₉H₂₈N₃O₆BrNi, element analizi teorik (deneysel) %C: 53,33 (52,86); H: 4,32 (4,64); N: 6,43 (6,64); Ni: 8,99 (8,51), B.M_(μ eff) = 2,70, İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) = 4,2, IR (cm⁻¹) (Şekil 3.7) O-H 3354y, 833o; N-H 3290; Ar(C-H) 3029ş, 720o, 668ş; alifatik (C-H) 2958z; C=O 1675o; C=N 1614ş; Ar(C=C) 1388ş; C-O 1265o; C-N 1224o; C-C 1160o; N-O 1033o.



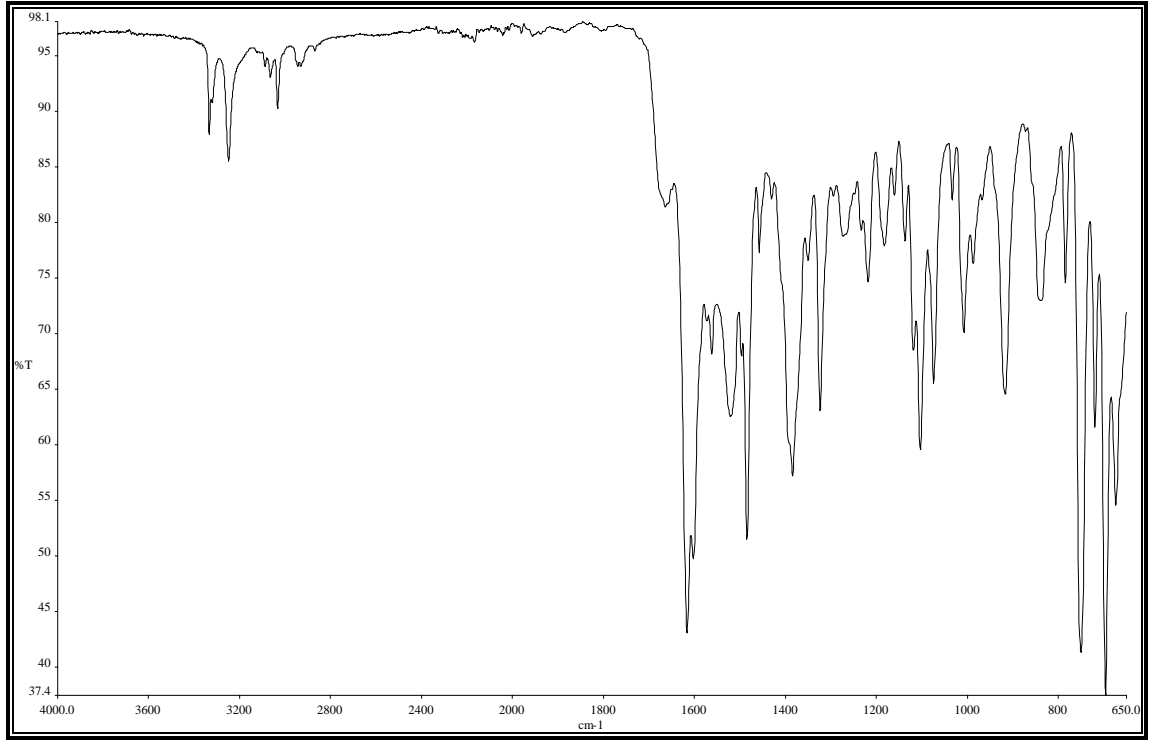
Şekil 3.7. [NiL(phe).2H₂O] kompleksinin FT-IR Spektrumu

[CuL(phe).2H₂O] kompleksi sentezi: Cu(CH₃COO)₂.H₂O (1,5 mmol; 0,29 g) 50 mL ve HL (1,5 mmol; 0,59 g) 20 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Daha sonra iki çözelti 30 dakika boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Fenilalanin (1,5 mmol; 0,24 g), 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanoldeki KOH çözeltisi eklenerek çözüldü ve başlangıçtaki çözeltinin üzerine eklenerek geri soğutucu altında karıştırıldı. Dört saat sonunda oluşan çökelek süzildükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu.



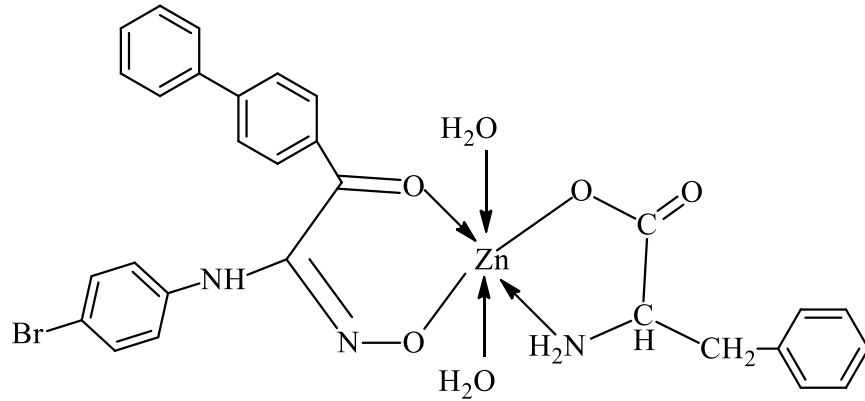
Şekil 3.8. [CuL(phe).2H₂O] kompleksinin yapısı

Renk açık kahverengi, verim = % 62,4, bozunma noktası = 223°C, molekül ağırlığı = 657,97 g/mol, molekül formülü = C₂₉H₂₈N₃O₆BrCu, element analizi teorik (deneysel) %C: 52,94 (52,49); H: 4,29 (4,03); N: 6,39 (6,78); Cu: 9,66 (9,54), B.M_(μ_{eff}) = 1,75, İletkenlik (Ω⁻¹cm²mol⁻¹) = 3,7, IR (cm⁻¹) (Şekil 3.9) O-H 3332y, 838ş; N-H 3248ş; Ar(C-H) 3032ş, 719o, 673o; alifatik (C-H) 2961z; C=O 1663z; C=N 1615ş; Ar(C=C) 1383ş; C-O 1273o; C-N 1217o; C-C 1160o; N-O 1033z.



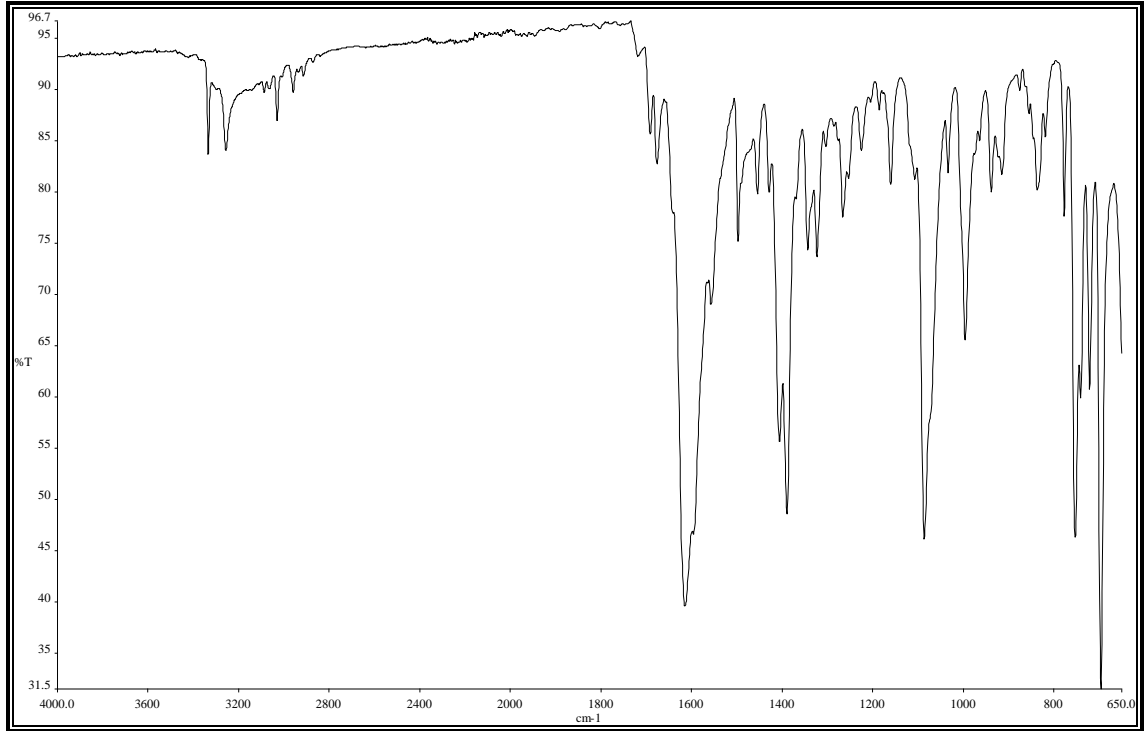
Şekil 3.9. [CuL(phe).2H₂O] kompleksinin FT-IR Spekturumu

[ZnL(phe).2H₂O] kompleksi sentezi: Zn(CH₃COO)₂.2H₂O (1,5 mmol; 0,32 g) 50 mL ve HL (1,5 mmol; 0,59 g) 20 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Daha sonra iki çözelti 30 dakika boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Fenilalanin (1,5 mmol; 0,24 g), 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanoldeki KOH çözeltisi eklenerek çözüldü ve başlangıçtaki çözeltinin üzerine eklenerek geri soğutucu altında karıştırıldı. Dört saat sonunda oluşan çökelek süzildükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.10. [ZnL(phe).2H₂O] kompleksinin yapısı

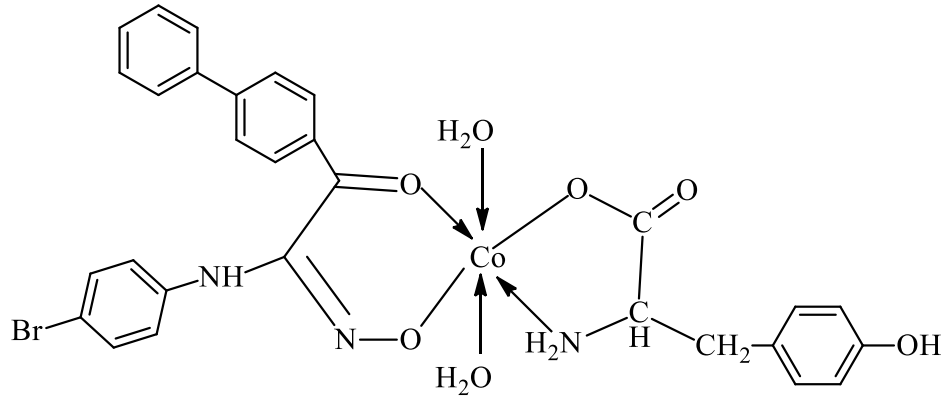
Renk açık turuncu, verim = % 54,2, bozunma noktası= 248°C, molekül ağırlığı = 659,81 g/mol, molekül formülü = $C_{29}H_{28}N_3O_6BrZn$, element analizi teorik (deneysel) %C: 52,79 (52,58); H: 4,27 (4,77); N: 6,37 (6,15); Zn: 9,91 (9,82), $B.M_{(u_{eff})} = \text{Dia.}$, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$) = 2,3, IR (cm^{-1}) (Şekil 3.11) O-H 3333y, 836o; N-H 3255ş; Ar(C-H) 3029o, 720o, 681ş; alifatik (C-H) 2958o; C=O 1675z; C=N 1614ş; Ar(C=C) 1388ş; C-O 1265o; C-N 1224z; C-C 1160o; N-O 1033o.



Şekil 3.11. $[ZnL(phe).2H_2O]$ kompleksinin FT-IR Spektrumu

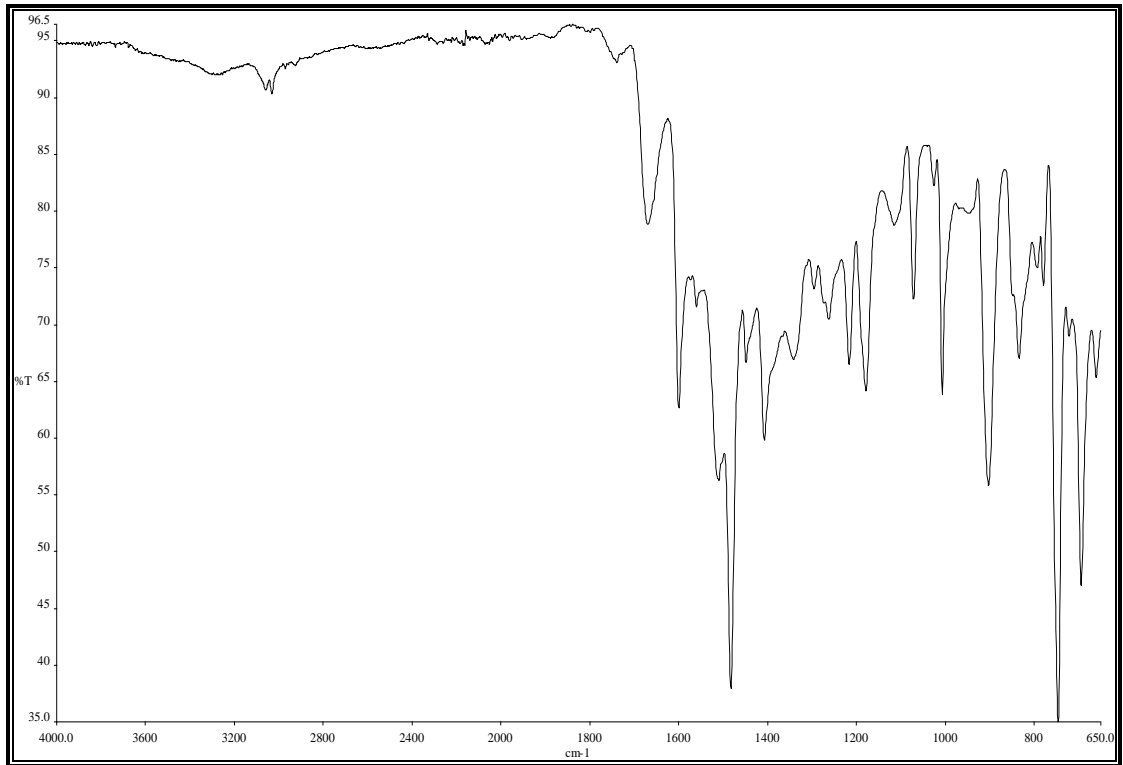
3.4.2.2. Tirozin (tyr) oksim komplekslerinin sentezi

[CoL(tyr).2H₂O] kompleksi sentezi: $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ (1,5 mmol; 0,37 g) 50 mL ve HL (1,5 mmol; 0,59 g) 20 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Daha sonra iki çözelti 30 dakika boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Tirozin (1,5 mmol; 0,27 g) 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanoldeki KOH çözeltisi eklenerek çözüldü ve başlangıçtaki çözeltinin üzerine eklenerek geri soğutucu altında karıştırıldı. Dört saat sonunda oluşan çökelek süzildükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P_4O_{10} üzerinde kurutuldu.



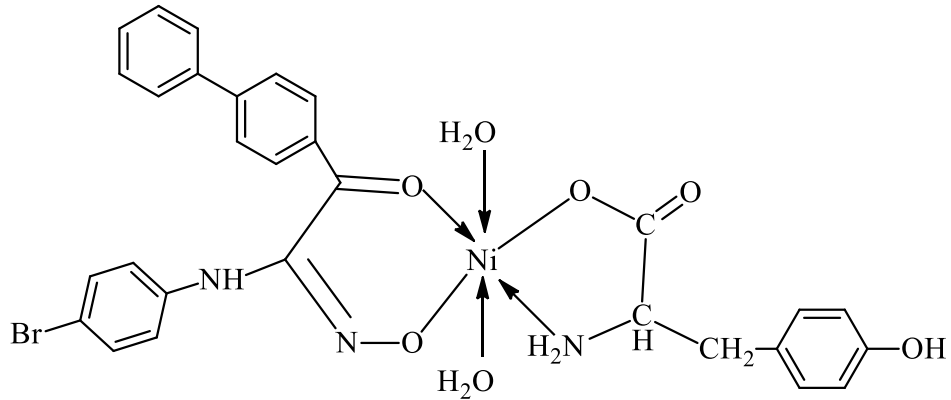
Şekil 3.12. [CoL(tyr).2H₂O] kompleksinin yapısı

Renk koyu kahverengi, verim = % 62,6, bozunma noktası = 233°C, molekül ağırlığı = 669,35 g/mol, molekül formülü = C₂₉H₂₈N₃O₇BrCo, element analizi teorik (deneysel) %C: 52,04 (52,44); H: 4,21 (4,32); N: 6,28 (6,65); Co: 8,80 (8,70), B.M_(µeff) = 1,40, İletkenlik (Ω⁻¹cm²mol⁻¹) = 8,2, IR (cm⁻¹) (Şekil 3.13) O-H 3334y, 834ş; N-H 3061z; Ar(C-H) 3030z, 779o, 660z; alifatik (C-H) 2919z; C=O 1669o; C=N 1599ş; Ar(C=C) 1407o; C-O 1261o; C-N 1216o; C-C 1178o; N-O 1006o.



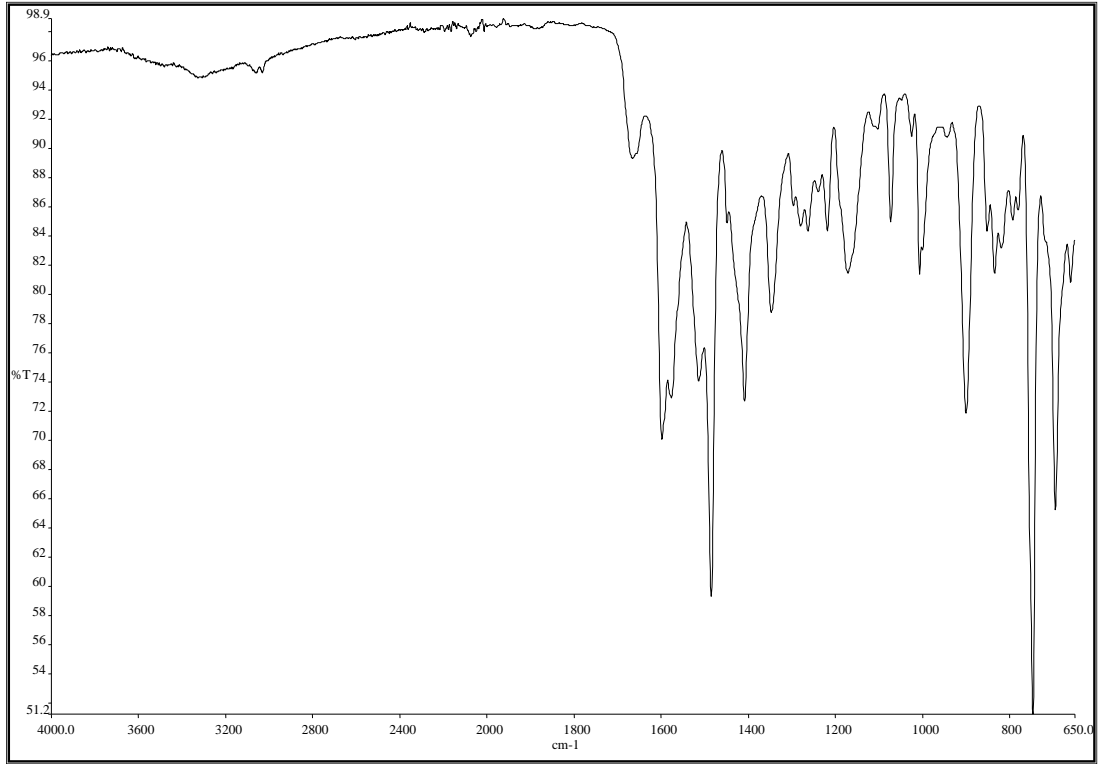
Şekil 3.13. [CoL(tyr).2H₂O] kompleksinin FT-IR Spektrumu

[NiL(Tyr).2H₂O] kompleksi sentezi: Ni(CH₃COO)₂.4H₂O (1,5 mmol; 0,37 g) 50 mL ve HL (1,5 mmol; 0,59 g) 20 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Daha sonra iki çözelti 30 dakika boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Tirozin (1,5 mmol; 0,27 g) 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanoldeki KOH çözeltisi eklenerek çözüldü ve başlangıçtaki çözeltinin üzerine eklenerek geri soğutucu altında karıştırıldı. Dört saat sonunda oluşan çökelek süzildükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu.



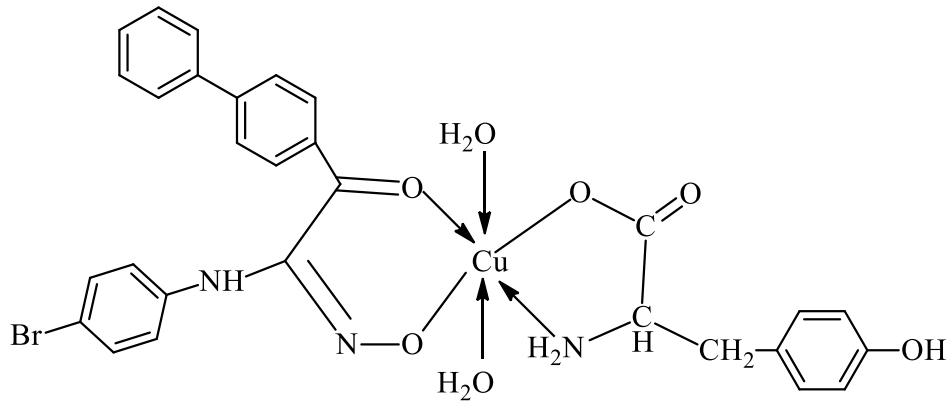
Şekil 3.14. [NiL(Tyr).2H₂O] kompleksinin yapısı

Renk açık kahverengi, verim = % 67,8, bozunma noktası = 252°C, molekül ağırlığı = 669,11 g/mol, molekül formülü = C₂₉H₂₈N₃O₇BrNi, element analizi teorik (deneysel) %C: 52,06 (52,24); H: 4,21 (4,43); N: 6,28 (6,74); Co: 8,77 (8,96), B.M_(µ_{eff}) = 2,70, İletkenlik (Ω⁻¹cm²mol⁻¹) = 4,9, IR (cm⁻¹) (Şekil 3.15) O-H 3307y, 834o; N-H 3047z; Ar(C-H) 3028z, 765z, 659o; alifatik (C-H) 2923z; C=O 1664o; C=N 1597ş; Ar(C=C) 1408o; C-O 1262o; C-N 1217o; C-C 1171o; N-O 1006o.



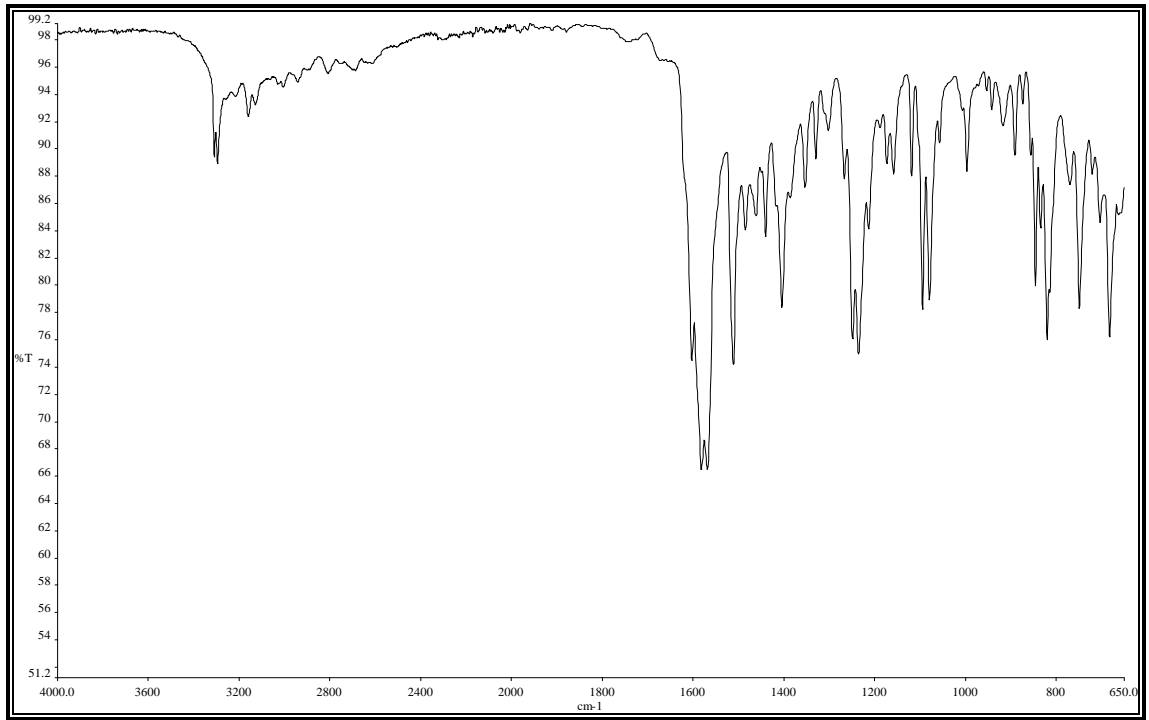
Şekil 3.15. [NiL(Tyr).2H₂O] kompleksi sentezinin FT-IR Spektrumu

[CuL(Tyr).2H₂O] kompleksi sentezi: Cu(CH₃COO)₂.H₂O (1,5 mmol; 0,29 g) 50 mL ve HL (1,5 mmol; 0,59 g) 20 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Daha sonra iki çözelti 30 dakika boyunca 50° C' de geri soğutucu altında karıştırıldı. Tirozin (1,5mmol; 0,27 g) 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanoldeki KOH çözeltisi eklenerek çözüldü ve başlangıçtaki çözeltinin üzerine eklenerek geri soğutucu altında karıştırıldı. Dört saat sonunda oluşan çökelek süzildükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu.



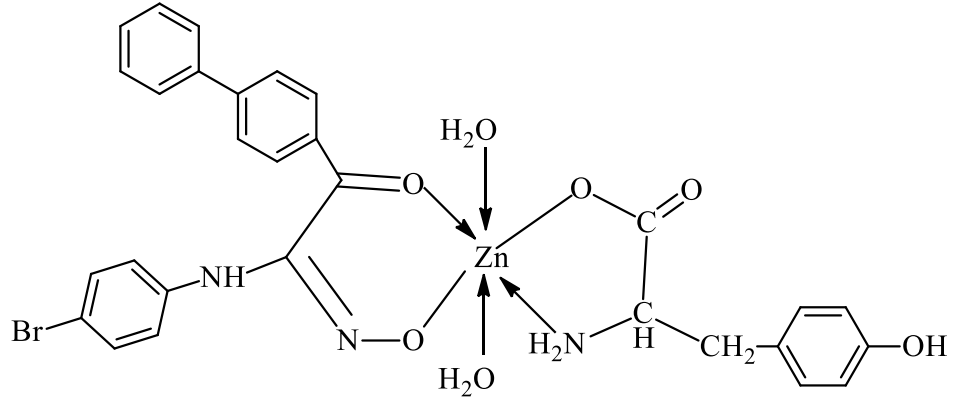
Şekil 3.16. [CuL(Tyr).2H₂O] kompleksinin yapısı

Renk gri, verim= % 62,10, bozunma noktası = 248°C, molekül ağırlığı = 673,97 g/mol, molekül formülü = $C_{29}H_{28}N_3O_7BrCu$, element analizi teorik (deneysel) %C: 51,68 (51,71); H: 4,18 (4,37); N: 6,23 (6,31); Cu: 9,43 (9,17), $B.M_{(\mu_{eff})} = 1,72$, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$) = 9,9, IR (cm^{-1}) (Şekil 3.17) O-H 3305y, 834ş; N-H 3294o; Ar(C-H) 3028z, 769z, 682o; alifatik (C-H) 2918z; C=O 1602o; C=N 1581ş; Ar(C=C) 1403ş; C-O 1266z; C-N 1235ş; C-C 1173o; N-O 1003z.



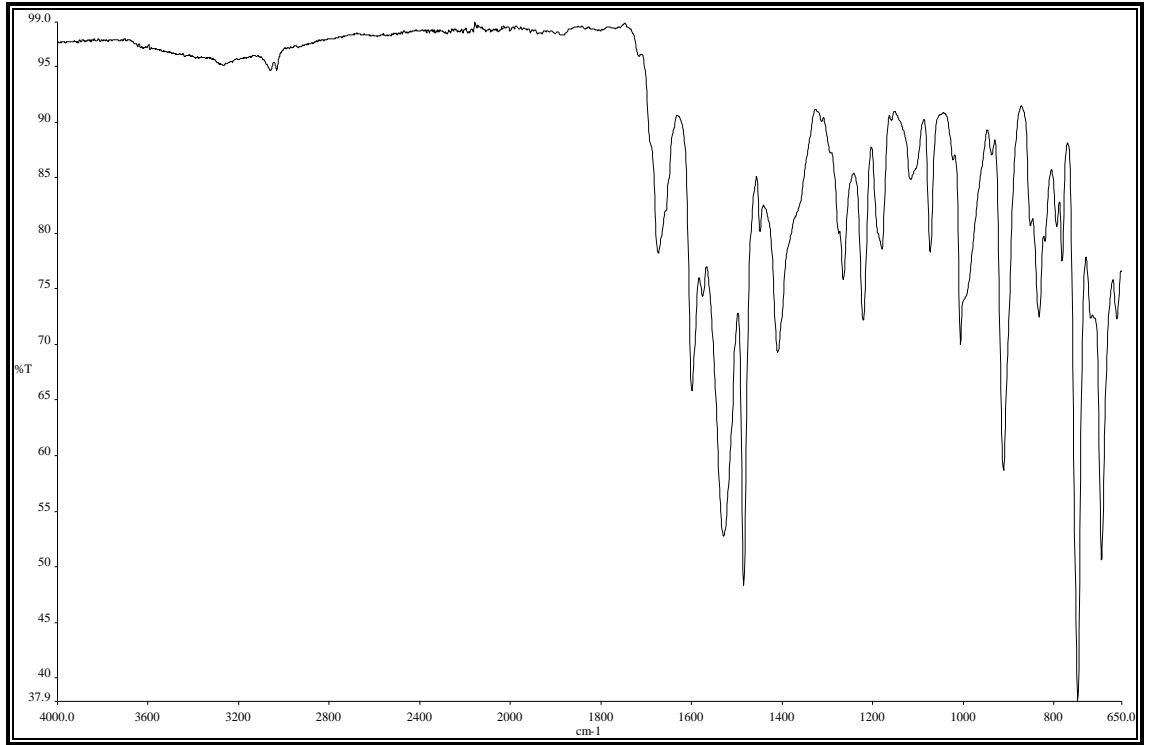
Şekil 3.17. [CuL(Tyr).2H₂O] kompleksinin FT-IR Spektrumu

[ZnL(Tyr).2H₂O] kompleksi sentezi: Zn(CH₃COO)₂.2H₂O (1,5 mmol; 0,32 g) 50 mL ve HL (1,5 mmol; 0,59 g) 20 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Daha sonra iki çözelti 30 dakika boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Tirozin (1,5mmol; 0,27 g) 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanoldeki KOH çözeltisi eklenerek çözüldü ve başlangıçtaki çözeltinin üzerine eklenerek geri soğutucu altında karıştırıldı. Dört saat sonunda oluşan çökelek süzildükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.18. [ZnL(tyr).2H₂O] kompleksinin yapısı

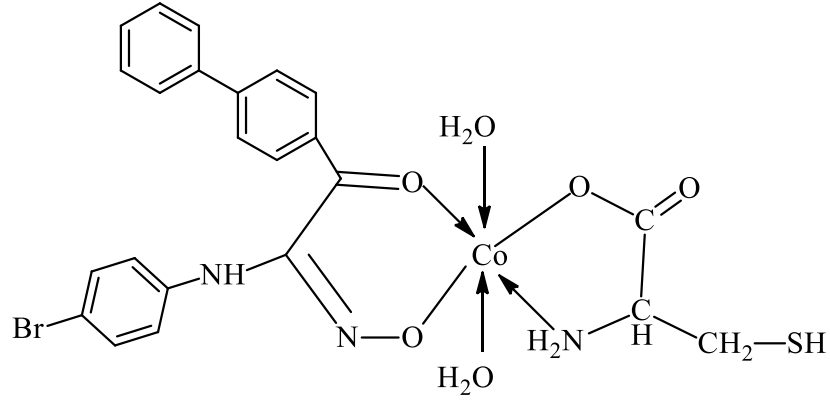
Renk koyu turuncu, verim = % 15,6, bozunma noktası = 219°C, molekül ağırlığı = 675,81 g/mol, molekül formülü = C₂₉H₂₈N₃O₇BrZn, element analizi teorik (deneysel) %C: 51,54 (51,97); H: 4,17 (4,32); N: 6,22 (6,87); Zn: 9,68 (9,13), B.M_(µeff) = Dia., İletkenlik (Ω⁻¹cm²mol⁻¹) = 2,4, IR (cm⁻¹) (Şekil 3.19) O-H 3276y, 832ş; N-H 3060z; Ar(C-H) 3052z, 781o, 694ş; alifatik (C-H) 2919z; C=O 1672ş; C=N 1598o; Ar(C=C) 1409ş; C-O 1264o; C-N 1220ş; C-C 1179o; N-O 1009ş.



Şekil 3.19. [ZnL(tyr).2H₂O] kompleksinin FT-IR Spektrumu

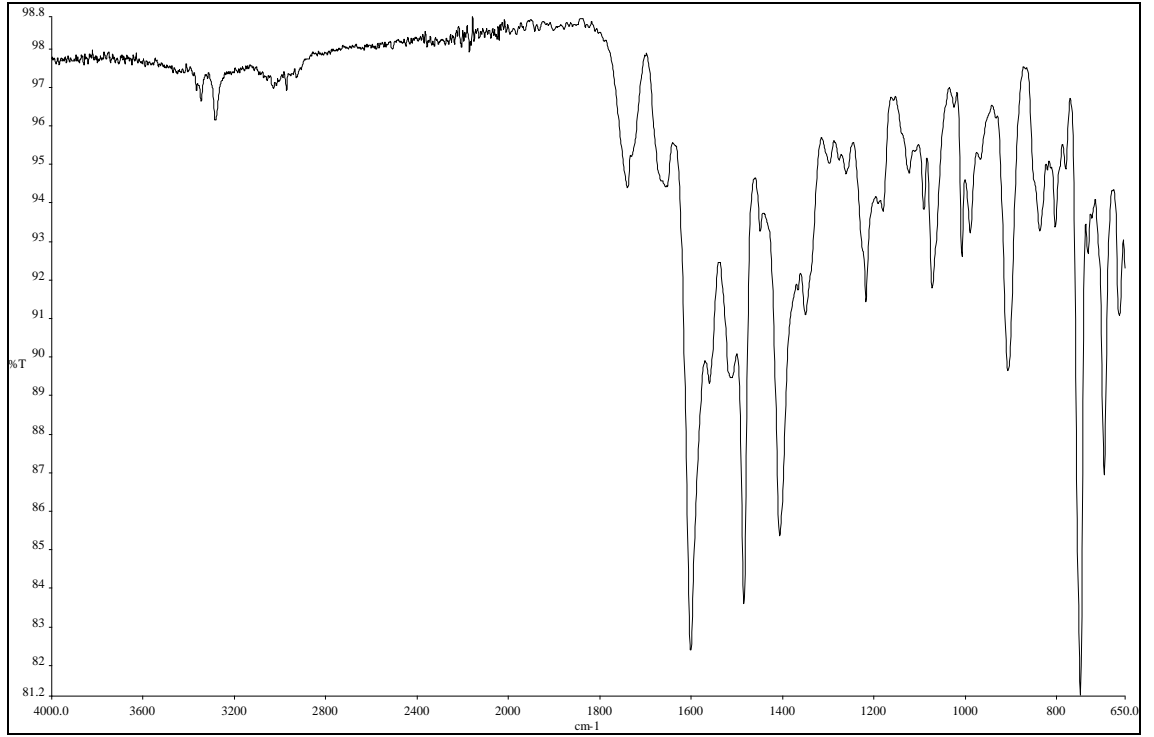
3.4.2.3. Sistein (sys) oksim komplekslerinin sentezi

[CoL(sys).2H₂O] kompleksi sentezi: Co(CH₃COO)₂.4H₂O (1,5 mmol, 0,37 g) 50 mL ve HL (1,5 mmol; 0,59 g) 20 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Daha sonra iki çözelti 30 dakika boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Sistein (1,5mmol; 0,18 g) 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanoldeki KOH çözeltisi eklenerek çözüldü ve başlangıçtaki çözeltinin üzerine eklenerek geri soğutucu altında karıştırıldı. Dört saat sonunda oluşan çökelek süzöldükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu.



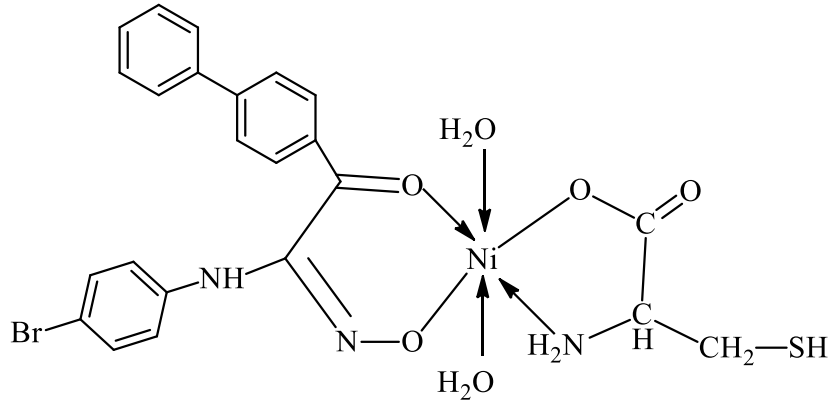
Şekil 3.20. [CoL(sys).2H₂O] kompleksinin yapısı

Renk kahverengi, verim = % 70,2, bozunma noktası = 256°C, molekül ağırlığı = 609,33 g/mol, molekül formülü = C₂₃H₂₄N₃O₆SBrCo, element analizi teorik (deneysel) %C: 45,34 (45,79); H: 3,97 (3,58); N: 6,90 (7,22); S: 5,26 (4,72); Co: 9,68 (10,05), B.M_(µeff) = 1,35, İletkenlik (Ω⁻¹cm²mol⁻¹) = 8,0, IR (cm⁻¹) (Şekil 3.21) O-H 3321y, 836o; N-H 3258o; Ar(C-H) 3052z, 783ş, 695ş; alifatik (C-H) 2921z; S-H 2728z; C=O 1600ş; C=N 1584z; Ar(C=C) 1484ş; C-O 1259z; C-N 1217ş; C-C 1072o; N-O 1007o.



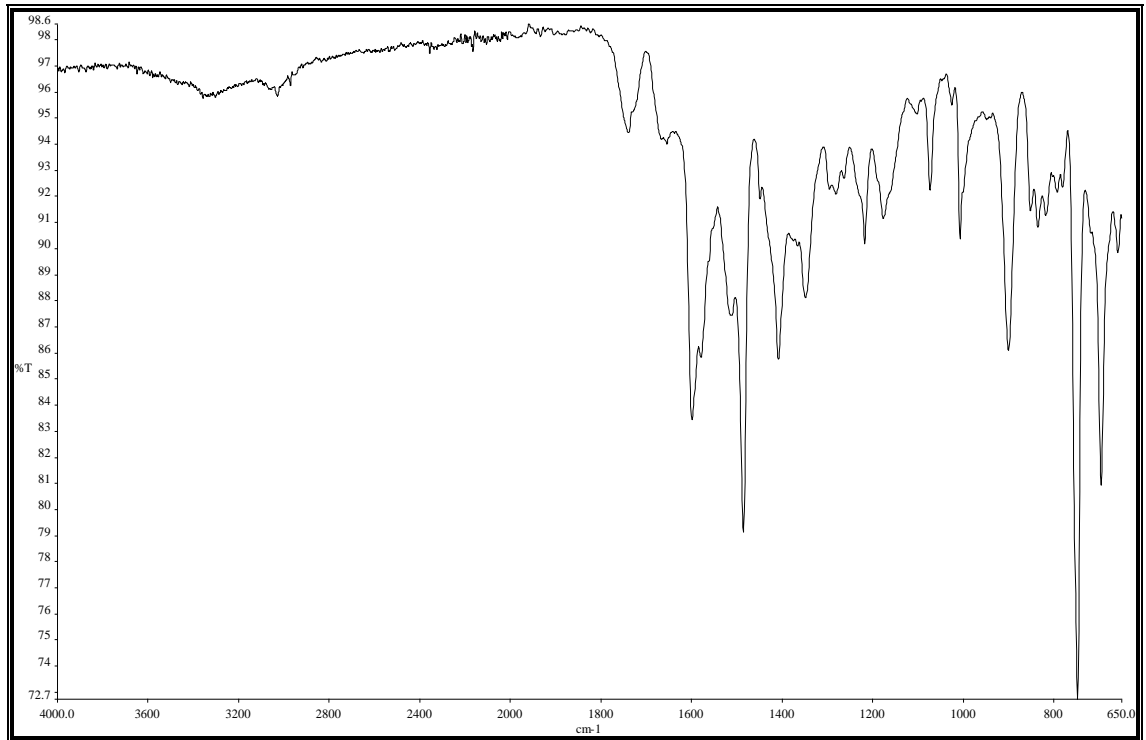
Şekil 3.21. [CoL(sys).2H₂O] kompleksinin FT-IR Spektrumu

[NiL(sys).2H₂O] kompleksi sentezi: Ni(CH₃COO)₂.4H₂O (1,5 mmol; 0,37 g) 50 mL ve HL (1,5 mmol; 0,59 g) 20 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Daha sonra iki çözelti 30 dakika boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Sistein (1,5mmol; 0,18 g) 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanoldeki KOH çözeltisi eklenerek çözüldü ve başlangıçtaki çözeltinin üzerine eklenerek geri soğutucu altında karıştırıldı. Dört saat sonunda oluşan çökelek süzöldükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu.



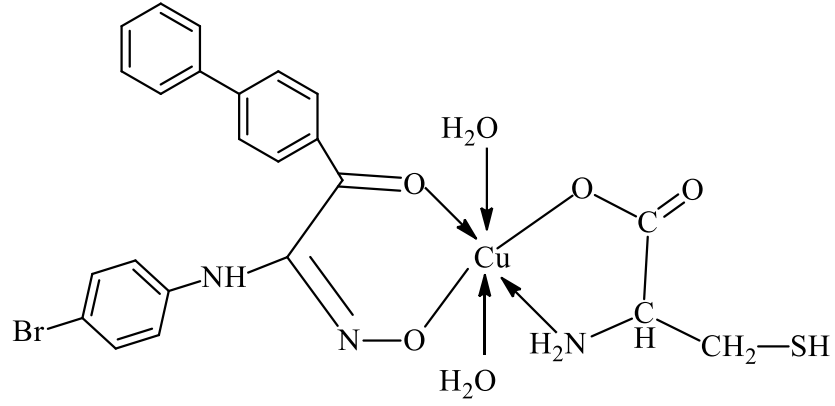
Şekil 3.22. [NiL(sys).2H₂O] kompleksinin yapısı

Renk açık kahverengi, verim = % 67,3, bozunma noktası = 248°C, molekül ağırlığı = 609,09 g/mol, molekül formülü = $C_{23}H_{24}N_3O_6SBrNi$, element analizi teorik (deneysel) %C: 45,35 (45,75); H: 3,97 (3,68); N: 6,90 (7,38); S: 5,26 (5,62); Ni: 9,64 (9,50), $B.M_{(eff)} = 2,76$, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$) = 4,5, IR (cm^{-1}) (Şekil 3.23) O-H 3271y, 835o; N-H 3253z; Ar(C-H) 3057z, 785ş, 695ş; alifatik (C-H) 2924z; S-H 2742z; C=O 1653o; C=N 1598ş; Ar(C=C) 1485ş; C-O 1261z; C-N 1217ş; C-C 1073o; N-O 1006o.



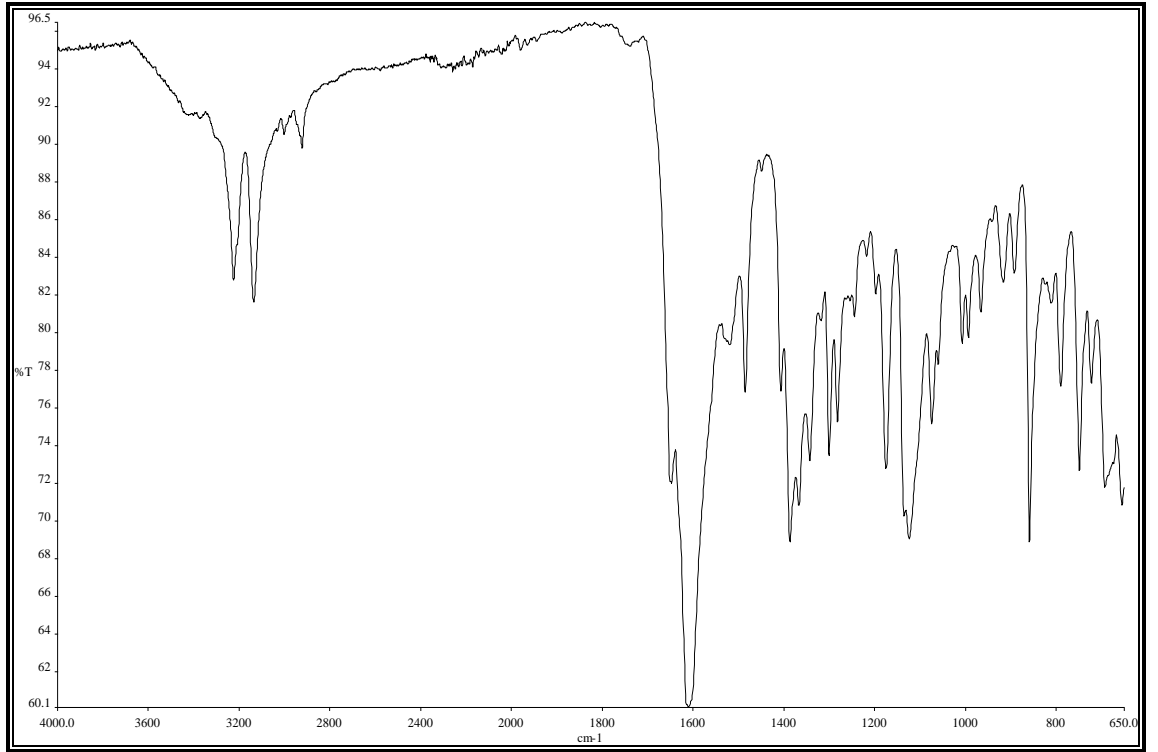
Şekil 3.23. $[NiL(sys).2H_2O]$ kompleksinin FT-IR Spektrumu

[CuL(cys).2H₂O] kompleksi sentezi: $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ (1,5 mmol; 0,29 g) 50 mL ve HL (1,5 mmol; 0,59 g) 20 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Daha sonra iki çözelti 30 dakika boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Sistein (1,5mmol; 0,18 g) 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanoldeki KOH çözeltisi eklenerek çözüldü ve başlangıçtaki çözeltinin üzerine eklenerek geri soğutucu altında karıştırıldı. Dört saat sonunda oluşan çökelek süzöldükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P_4O_{10} üzerinde kurutuldu.



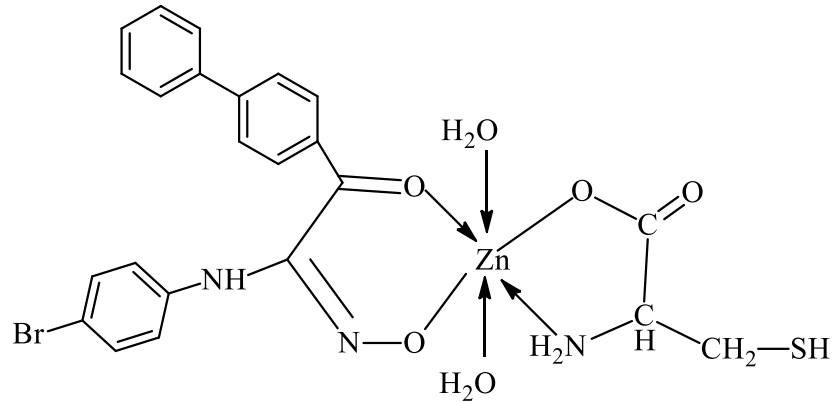
Şekil 3.24. [CuL(cys).2H₂O] kompleksinin yapısı

Renk gri, verim = % 77,2, bozunma noktası = 220°C, molekül ağırlığı = 613,94 g/mol, molekül formülü = C₂₃H₂₄N₃O₆SBrCu, element analizi teorik (deneysel) %C: 45,00 (45,48); H: 3,94 (3,49); N: 6,84 (7,04); S: 5,22 (5,14); Cu: 10,35 (10,83), B.M(μ_{eff}) = 1,68, İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) = 4,8, IR (cm^{-1}) (Şekil 3.25) O-H 3224y, 858ş; N-H 3135o; Ar(C-H) 3009z, 789o, 692o; alifatik (C-H) 2922o; S-H 2748z; C=O 1617ş; C=N 1568z; Ar(C=C) 1484ş; C-O 1281o; C-N 1218z; C-C 1074o; N-O 1007o.



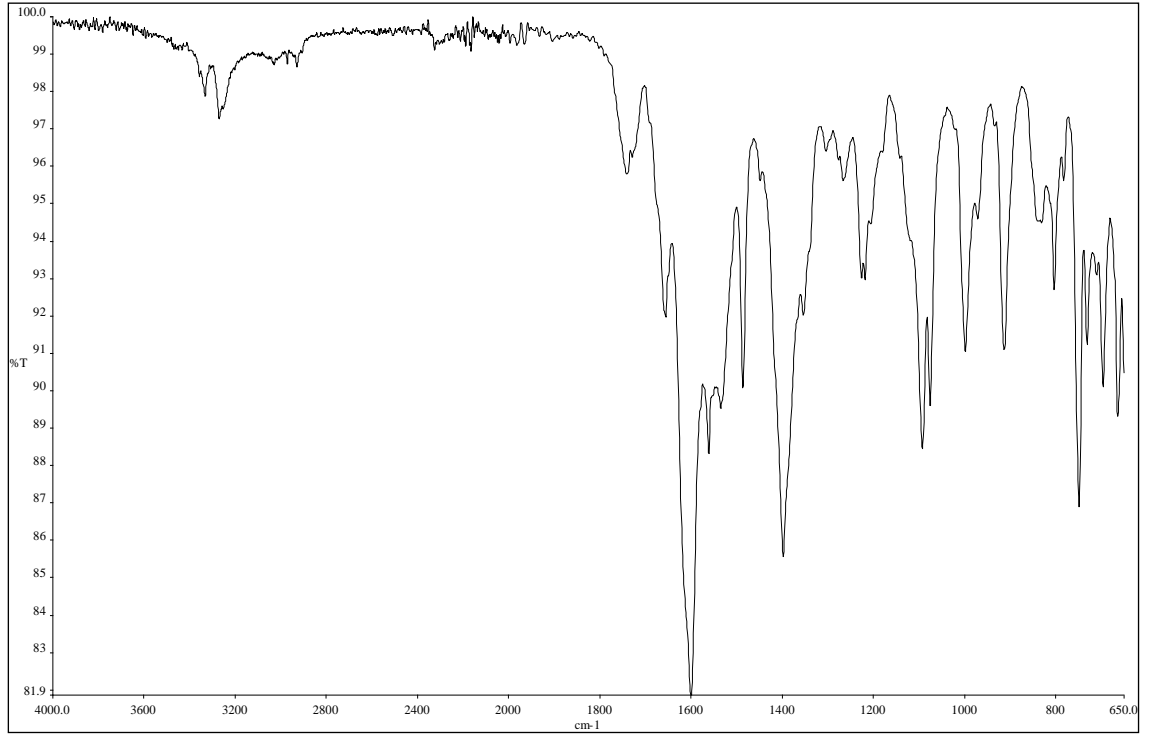
Şekil 3.25. [CuL(cys).2H₂O] kompleksinin FT-IR Spektrumu

[ZnL(sys).2H₂O] kompleksi sentezi: Zn(CH₃COO)₂.2H₂O (1,5 mmol; 0,32 g) 50 mL ve HL (1,5 mmol; 0,59 g) 20 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. Daha sonra iki çözelti 30 dakika boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Sistein (1,5mmol; 0,18 g) 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanoldeki KOH çözeltisi eklenerek çözüldü ve başlangıçtaki çözeltinin üzerine eklenerek geri soğutucu altında karıştırıldı. Dört saat sonunda oluşan çökelek süzildükten sonra soğuk su ve soğuk etanol ile yıkandı, P₄O₁₀ üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.26. [ZnL(sys).2H₂O] kompleksinin yapısı

Renk koyu turuncu, verim = % 46,2, bozunma noktası = 272°C, molekül ağırlığı = 615,78 g/mol, molekül formülü = C₂₃H₂₄N₃O₆SBrZn, element analizi teorik (deneysel) %C: 44,86 (44,92); H: 3,92 (3,53); N: 6,82 (6,53); S: 5,21 (5,42); Zn: 10,62 (10,43), B.M_(µeff) = Dia., İletkenlik (Ω⁻¹cm²mol⁻¹) = 2,6, IR (cm⁻¹) (Şekil 3.27) O-H 3335y, 833z; N-H 3269o; Ar(C-H) 3059z, 748ş, 696o; alifatik (C-H) 2922z; S-H 2739z; C=O 1601ş; C=N 1582o; Ar(C=C) 1397ş; C-O 1258o; C-N 1217o; C-C 1092ş; N-O 998ş.



Şekil 3.27. [ZnL(sys).2H₂O] kompleksinin FT-IR Spektrum

4. BÖLÜM

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kullanılan 4-(kloroasetil)bifenil (BFK), bifenilin, alüminyum klorür katalizörlüğünde kloroasetil klörür ile Friedel-Crafts reaksiyonundan elde edildi. Bu bileşiğin alkil nitrit ile asidik ortamdaki reaksiyonundan literatürde mevcut olan 4-bifenilglioksilohidroksimoil klorür (BFKO) [59] elde edildi. Daha sonra 4-bifenilglioksilohidroksimoil ile 4-bromanilin reaksiyonundan ketooksim türevi 4-(4-bromofenilaminoisonitrosoasetil)bifenil ligandı sentezlendi. Bu ligand ile beraber ikincil bir ligand olarak fenilalanin, tirozin ve sistein amino asitleri kullanılarak Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) geçiş metalleri ile kompleksler sentezlendi.

Metal komplekslerinin, element analiz cihazı ile C, N, S ve H tayini, ICP ile metal tayini, FT-IR spektroskopisi, manyetik susseptibilite ve iletkenlik ölçümleri ve tüm komplekslerin TG-DTA analizlerinden yararlanılarak karakterizasyonları yapıldı. Oksim ligandının yapı aydınlatılmasında ¹H-NMR spektrumlarından da faydalanıldı.

Sentezlenen bileşiklerin yapılarındaki hesaplanan C, H, N, S, Co, Ni, Cu ve Zn yüzdelерinin, element analiz ve ICP sonuçları ile uyum içinde olduğu gözlemlendi.

4.1. FT-IR Spektrumları

Oksim ligandının ve amino asit bağlı Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) geçiş metallerinin ayrı ayrı FT-IR spektrumları alındı ve elde edilen sonuçlar Bölüm 3.4' de belirtildi. Ligandın ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumları literatürde bulunan benzer bileşiklerin spektrumlarıyla karşılaştırılıp yapıları açıklandı.

Ligandın FT-IR spektrumu incelendiğinde 3425 cm⁻¹ de ν(O-H) piki çıkarken, komplekslerin spektrumunda bu pikin 3224-3359 cm⁻¹ arasına kaydığı gözlemlendi.

OH grubunun daha düşük frekansları metal komplekslerinde suyun koordinasyona katıldığını göstermektedir. Ayrıca metal komplekslerinde 832-858 arasında oluşan yeni bantlar koordine suyun gerilme titreşim değerlerini göstermektedir [65]. Koordinasyona dahil olmuş su molekülleri termal gravimetrik analiz yöntemiyle de desteklenmiştir.

Karakteristik olarak 1667 cm^{-1} ' de çıkan C=O piki metal komplekslerinde $1600\text{-}1675\text{ cm}^{-1}$ ' aralığında çıkmıştır. C=O bandının daha düşük bölgeye kayması karbonil grubunda bulunan oksijenin koordinasyona dahil olduğunu göstermektedir [65].

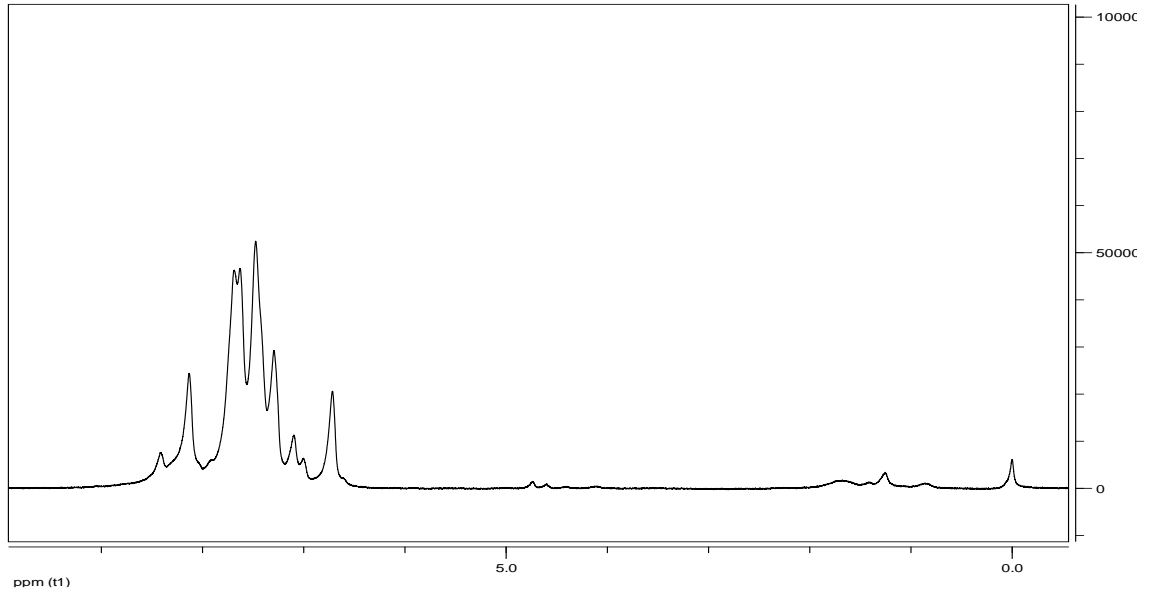
Teorik olarak 1593 cm^{-1} civarında çıkan C=N pikleri liganda 1586 cm^{-1} ' de, komplekslerde ise $1581\text{-}1672\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmüştür. Ligandın oksim grubu merkez metal atomuna oksijen atomundan bağlanmaktadır. Oksim grubunun metal ile kompleks oluşturması azot atomu üzerinden değil de, oksijen atomu üzerinden olduğu için C=N gerilme titreşimlerinde kompleks oluşumu ile belirgin bir değişim gözlenmemektedir [29].

$\nu(\text{N-O})$ bağı ligandın spektrumunda 1052 cm^{-1} ' de güçlü pik olarak görülmüştür. Komplekslerin IR spektrumlarına bakıldığında ise, N-O gerilme titreşim frekansı spektrumlarında yaklaşık olarak $4\text{-}48\text{ cm}^{-1}$ aralığında daha düşük frekansa kaymıştır. Bu değişim oksim grubunun oksijen atomu ve metal arasında koordinasyon bağı oluştuğunu göstermektedir [70].

N-H gerilim titreşimi komplekslerde $3294\text{-}3047\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenmiştir. Buna karşılık gelen teorik titreşim değerleri $2982\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölgede gözlemlenmektedir. N-H gerilim titreşimlerinin komplekslerde alt bölgelere kaydığı görülmüştür. Bu kayma da amino asitteki NH_2 grubunun koordinasyona dahil olduğunu göstermektedir [3].

4.2. $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

Ligandın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu CDCl_3 da alındı. Oksim ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Şekil 4.1) incelendiğinde $8,43\text{ ppm}$ (1H) aralığında oksim protonuna ait singlet bir pik gözlenmektedir. Bromanilin' de N-H protonuna ait singlet pik $8,15\text{ ppm}$ (1H) de ortaya çıkmıştır. Aromatik C-H protonlarına ait multipler pikler ise $6,64\text{-}7,81\text{ ppm}$ (13H) aralığında gözlemlenmiştir.



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

4.3. Termogravimetrik (TG-DTG) Analiz

Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) geçiş metallerinin karışık ligandlı komplekslerinin termogravimetrik analizleri, oda sıcaklığı ile 1000 °C arasında ve azot atmosferi altında gerçekleştirildi.

Metal komplekslerinin termogravimetrik analiz diyagramları incelendiği zaman (Tablo 4.1) genellikle 1000 °C' de TG hesaplamalarına göre kalıntı olarak metal oksitleri kaldığı gözlemlenmektedir.

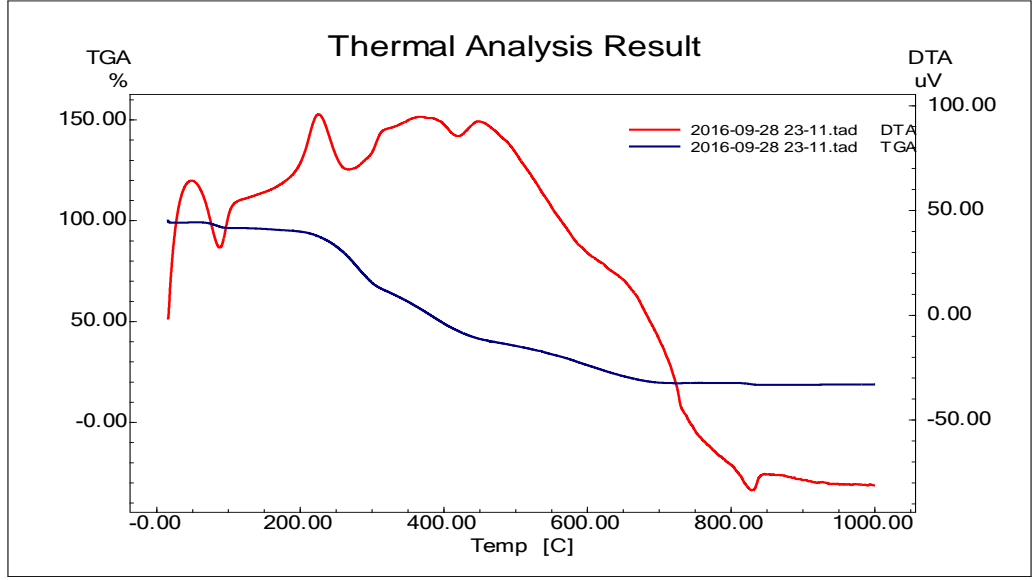
Tablo 4.1. Komplekslerin termal analiz (TG-DTG) sonuçları

Kompleks	TG aralığı (°C)	DTA max (°C)	Teorik (Deneysel, %)		Değişim	Metalik kalıntı
			Kütle kaybı	Toplam kütle kaybı		
[CoL(phe).2H ₂ O]	21-221	96	5,51 (6,25)		2 H ₂ O molekülünün yapıdan ayrılması	
	211-1000	235	79,96 (77,15)		Ligand moleküllerinin kaybı	CoO
[NiL(phe).2H ₂ O]	21-97	97	5,54 (4,8)		2 H ₂ O molekülü kaybı	

	100-1000	351	83,03 (82,6)		Ligand moleküllerinin kaybı	NiO
[CuL(phe).2H ₂ O]	21-211	150	28,73 (26,4)		2 H ₂ O ve bifenil molekülünün yapıdan ayrılması	
	211-1000	240	59,19 (58,9)		Ligand moleküllerinin kaybı	CuO
[ZnL(phe).2H ₂ O]	21-238	227	5,47 (5,9)		2 H ₂ O molekülünün yapıdan ayrılması	
	238-1000	488	87,63 (85,1)		Ligand moleküllerinin kaybı	ZnO
[CoL(tyr).2H ₂ O]	21-227	225	5,3 (8,6)		2 H ₂ O molekülünün yapıdan ayrılması	
	227-1000	410	83,5 (82,7)		Ligand moleküllerinin kaybı	CoO
[NiL(tyr).2H ₂ O]	21-336	285	28,2 (29,7)		Bifenil ve 2 H ₂ O molekülünün yapıdan ayrılması	
	336-1000	285	60,2 (59,5)		Ligand moleküllerinin kaybı	NiO
[CuL(tyr).2H ₂ O]	21-252	245	5,3 (6,4)		2 H ₂ O molekülünün kaybolması	
	252-281	245	23,9 (24,1)		Bifenil molekülünün yapıdan ayrılması	
	281-1000	245	58,4 (56,6)	87,6 (87,1)	Ligandların kaybı	CuO
[ZnL(tyr).2H ₂ O]	21-300	229	39,3 (40,7)		Bifenil, 2 H ₂ O ve benzen molekülünün yapıdan ayrılması	
	300-1000	229	48,7 (47,5)		Ligand moleküllerinin	ZnO

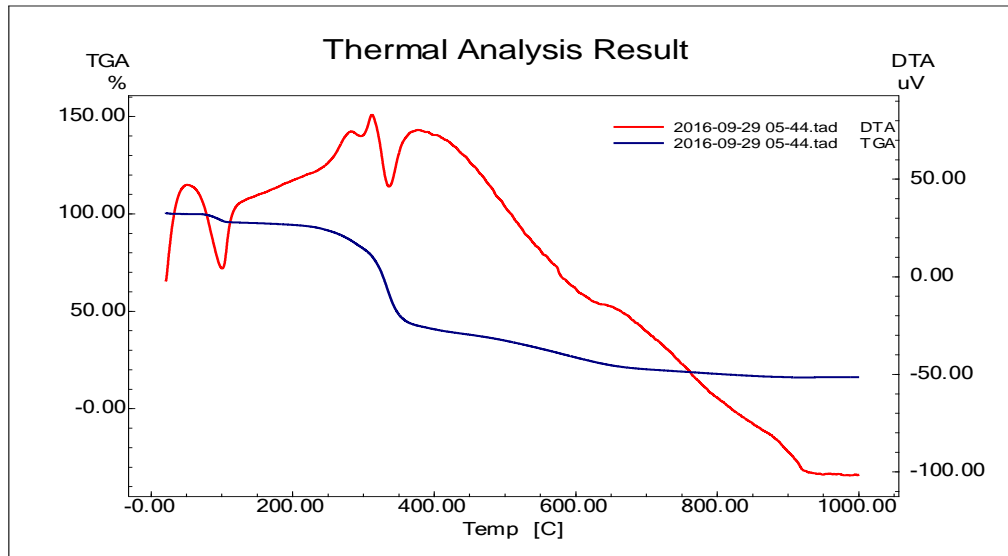
					ayrılması	
[CoL(sys).2H ₂ O]	21-228	228	5,9 (5,8)		2 H ₂ O molekülünün kaybolması	
	228-255	254	30,9 (34,9)		Fenilbromun kaybı	
	255-1000	325	49,3 (47)	86,1 (87,7)	Ligand moleküllerinin kaybolması	CoO
[NiL(sys).2H ₂ O]	21-315	284	31 (32,2)		Bifenil ve 2 H ₂ O molekülünün yapıdan ayrılması	
	315-1000	284	54,2 (48,5)		Ligand moleküllerinin ayrılması	NiS
[CuL(sys).2H ₂ O]	21-200	196	5,8 (5,2)		2 H ₂ O molekülünün kaybı	
	200-221	196	26,4 (25)		Bifenil grubunun ayrılması	
	221-					Bozunma devam ediyor
[ZnL(sys).2H ₂ O]	21-300	271	43,1 (42,1)		Bifenil, 2 H ₂ O ve benzen molekülünün yapıdan ayrılması	
	300-					Bozunma devam ediyor

[C₂₉H₂₈N₃O₆BrCo] genel formülüne sahip [CoL(phe).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.2) ilk basamakta 21-221°C sıcaklık aralığında tahmini % 5,51'lik kütle kaybı ile 2 mol su molekülünün yapıdan ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı= % 6,25). İkinci basamakta ise 211-1000°C sıcaklık arasında % 79,96'lık kütle kaybı ile ligand moleküllerinin yapıdan uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %77,15). Kalan %14,53' lük madde CoO molekülüne karşılık gelmektedir (hesaplanan kalan kütle = % 16,6).



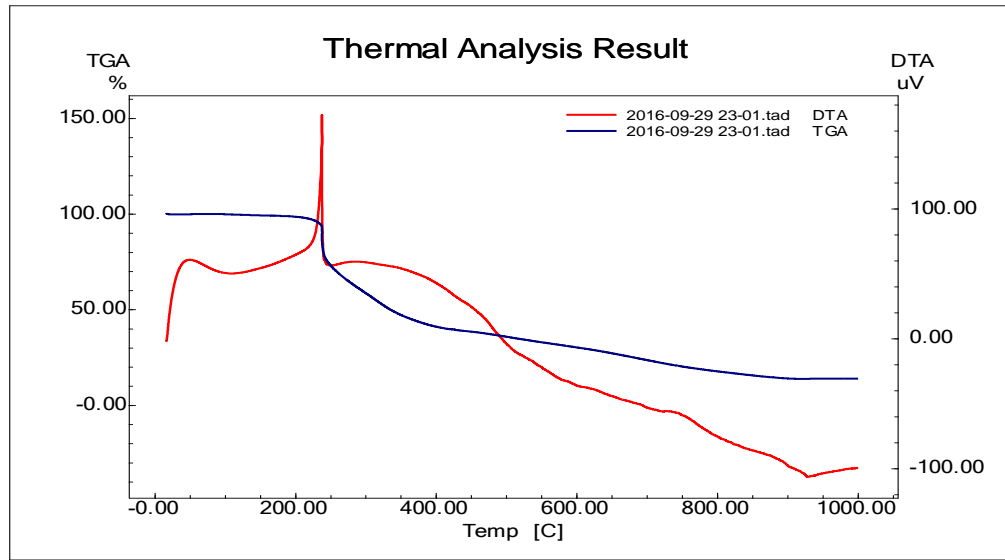
Şekil 4.2. [CoL(phe).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramı

[C₂₉H₂₈N₃O₆BrNi] genel formülüne sahip [NiL(phe).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.3) ilk basamakta 21-97°C sıcaklık aralığında tahmini % 5,54'lük kütle kaybı ile 2 mol su molekülünün yapıdan ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 4,8). İkinci basamakta ise 100-1000°C sıcaklık arasında % 83,03' lük kütle kaybı ile ligand moleküllerinin yapıdan kaybolduğunu göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %82,6). Geriye %11,43' lük metalik kalıntı olarak NiO molekülü kalmıştır (hesaplanan kalan kütle = 12,6).



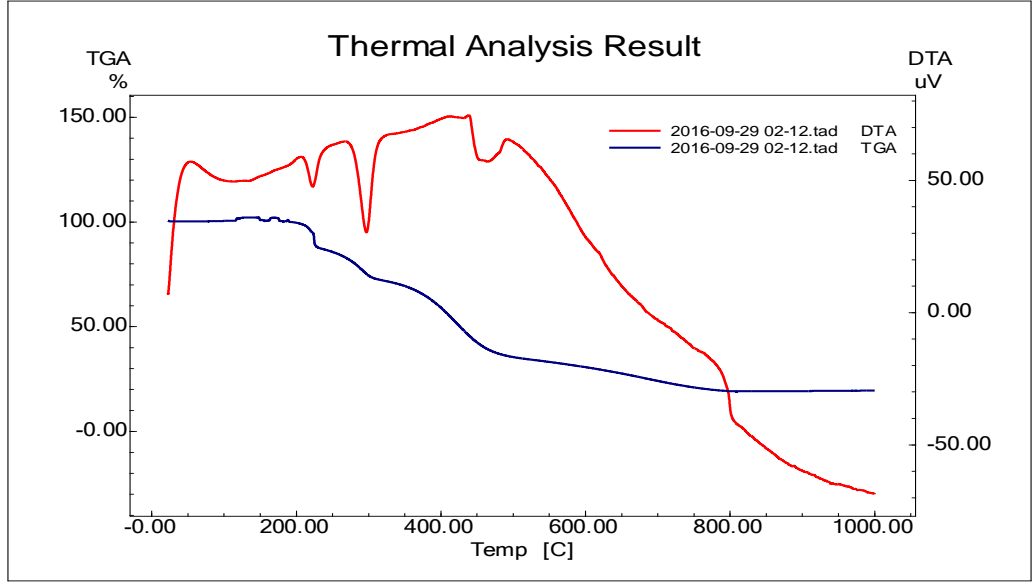
Şekil 4.3. [NiL(phe).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramı

[C₂₉H₂₈N₃O₆BrCu] genel formülüne sahip [CuL(phe).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.4) ilk basamakta 21-211°C sıcaklık aralığında tahmini % 28,73 (hesaplanan kütle kaybı = %26,4)'lük kütle kaybı ile 2 mol su molekülü ve bifenil grubunun yapıdan ayrıldığı, ikinci basamakta ise 211-1000°C sıcaklık arasında tahmini % 59,19' luk kütle kaybı (hesaplanan kütle kaybı = %58,9) ile kalan ligand moleküllerinin yapıdan ayrıldığı görülmektedir. Üçüncü basamakta ise %12,08' lik yapıda CuO kaldığı gözlemlenmektedir (hesaplanan kalan kütle = %14,7).



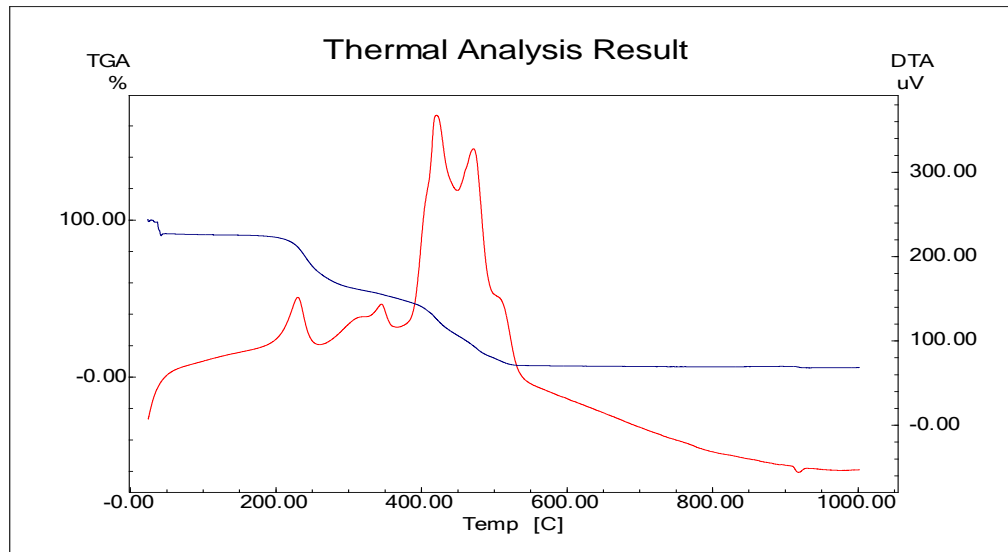
Şekil 4.4. [CuL(phe).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramı

[C₂₉H₂₈N₃O₆BrZn] genel formülüne sahip [ZnL(phe).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.5) ilk basamakta 21-238°C sıcaklık aralığında tahmini % 5,47'lik kütle kaybı ile 2 mol su molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %5,9). İkinci basamakta ise 238-1000°C sıcaklık aralığında, % 82,16'lık kütle kaybı ligand moleküllerinin yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %79,2). Son olarak molekülde % 12,37'lik kütle, ZnO kalmıştır (hesaplanan kalan kütle = %14,9).



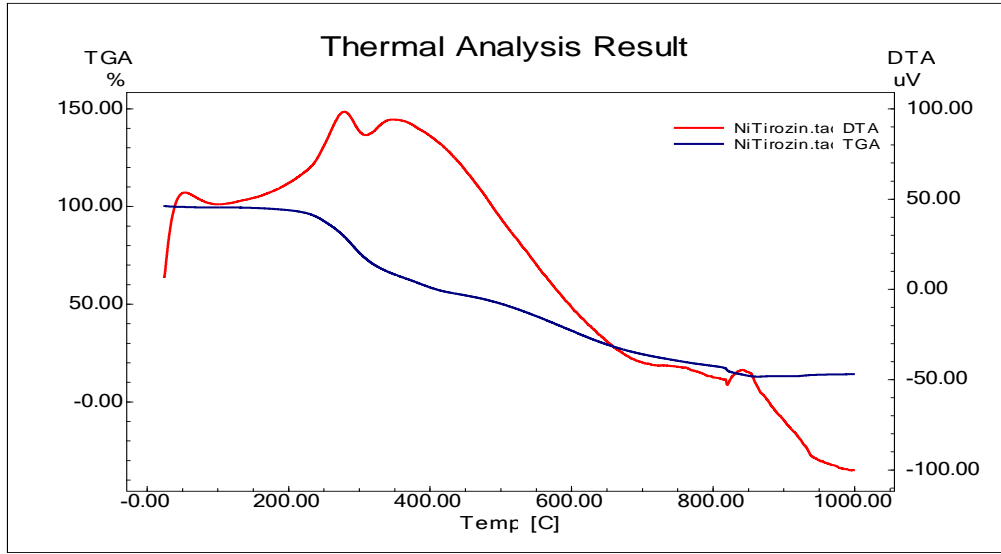
Şekil 4.5 [ZnL(phe).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramı

[C₂₉H₂₈N₃O₇BrCo] genel formülüne sahip [CoL(tyr).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.6) ilk basamakta 21-227°C sıcaklık aralığında tahmini % 5,3'lük kütle kaybı ile 2 mol su molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %8,6). İkinci basamakta ise 227-1000°C sıcaklık arasında % 83,5' lik kütle kaybı ile ligand moleküllerinin yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %82,7). Son olarak molekülde kütlece %11,2'lik CoO kalmıştır (hesaplanan kalan kütle = %8,7).



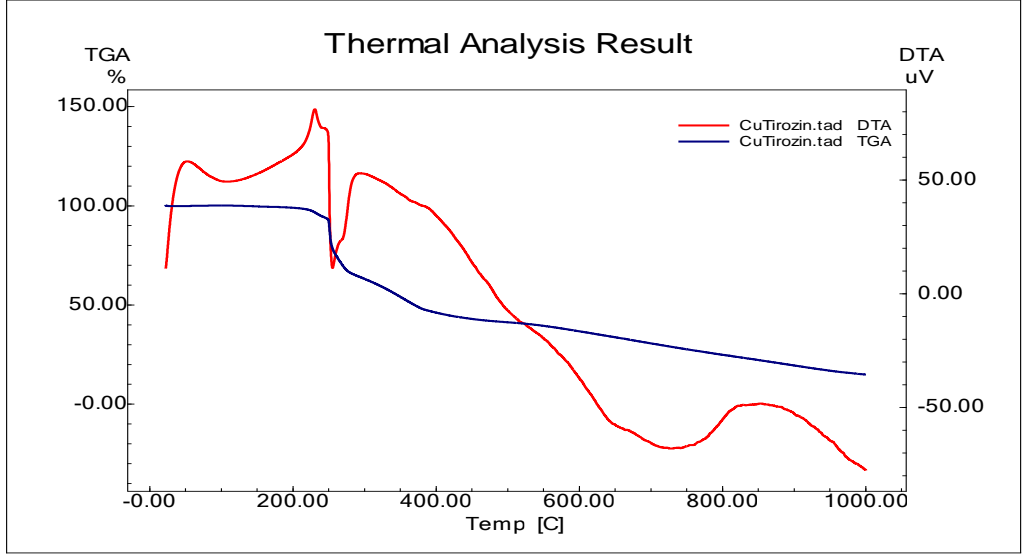
Şekil 4.6. [CoL(tyr).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramı

[C₂₉H₂₈N₃O₇BrNi] genel formülüne sahip [NiL(Tyr).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.7) ilk basamakta 21-336°C sıcaklık aralığında tahmini % 28,2'lik kütle kaybı ile bifenil ve 2 mol su molekülünün yapıdan ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %29,7). İkinci basamakta 336-1000°C sıcaklık arasında % 60,2' lik kütle kaybı ise ligand moleküllerinin yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 59,5). Son olarak molekülde kütlece %11,1'lik NiO kalmıştır (hesaplanan kalan kütle = %10,8).



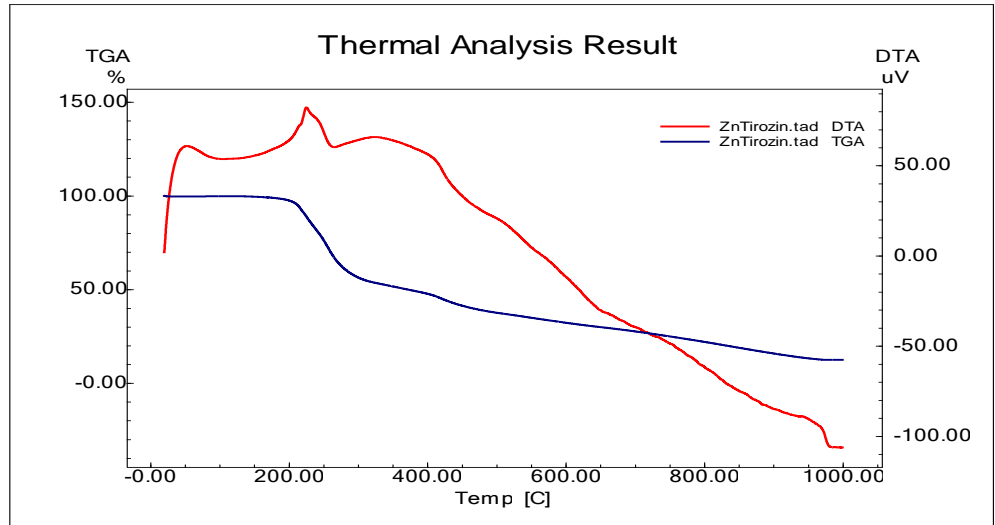
Şekil 4.7. [NiL(Tyr).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramı

[C₂₉H₂₈N₃O₇BrCu] genel formülüne sahip [CuL(Tyr).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.8) ilk basamakta 21-252°C sıcaklık aralığında tahmini % 5,3'lük kütle kaybı ile 2 mol su molekülünün yapıdan ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %6,4). İkinci basamakta 252-281°C sıcaklık aralığında tahmini %23,9' luk bir kütle kaybı yapıdan bifenil grubunun ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %24,1). Üçüncü basamak ise 281-1000°C sıcaklık arasında % 58,4' lük kütle kaybı kalan ligand moleküllerinin yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %56,6). Son olarak molekülde kalan % 12,4' lük kütle CuO olduğu gözlemlenmiştir (hesaplanan kalan kütle = %12,9).



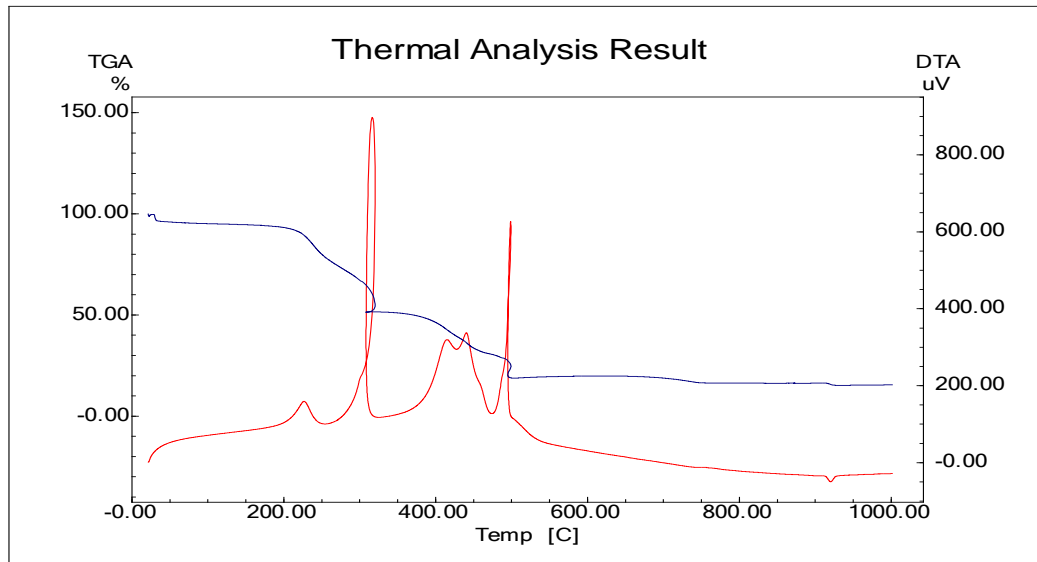
Şekil 4.8. [CuL(tyr).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramı

[C₂₉H₂₈N₃O₇BrZn] genel formülüne sahip [ZnL(tyr).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramında (Şekil 4.9) ilk basamakta 21-300°C sıcaklık aralığında tahmini % 39,3'lük kütle kaybı ile bifenil, 2 mol su ve amino asitteki benzen molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 40,7). İkinci basamakta ise 300-1000°C sıcaklık aralığında %48,7' lik kütle kaybı, ligand moleküllerinin yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %47,5). Son olarak molekülde % 12' lik kütle ZnO olduğu görülmüştür (hesaplanan kalan kütle = %11,8).



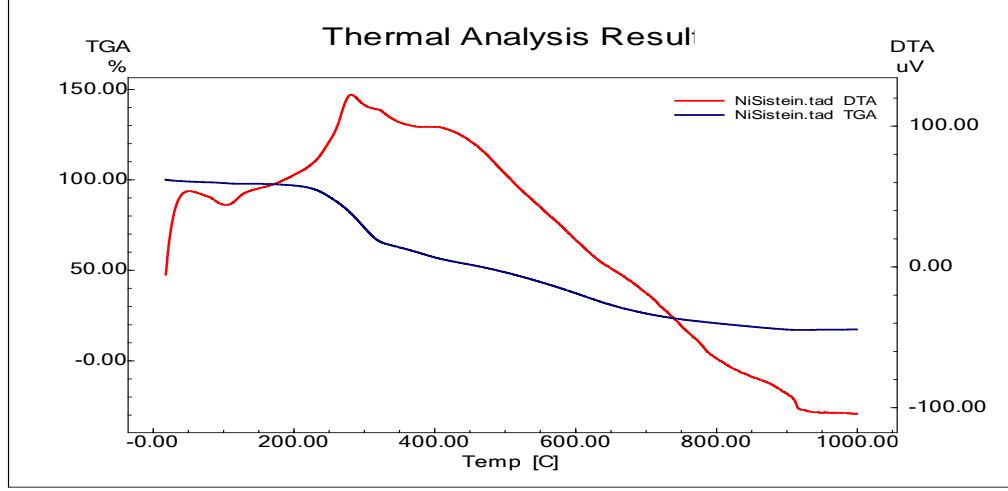
Şekil 4.9. [ZnL(tyr).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramı

[C₂₃H₂₄N₃O₆SBrCo] genel formülüne sahip [CoL(sys).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.10) ilk basamakta 21-228°C sıcaklık aralığında tahmini % 5,9'luk kütle kaybı ile 2 mol su ve molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %5,8). İkinci basamakta 228-255°C sıcaklık aralığında tahmini %30,9' luk bir kütle kaybı yapıdan fenilbrom grubunun ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %34,9). Üçüncü basamakta ise 255-1000°C sıcaklık arasında % 49,3' lük kütle kaybı ise ligand moleküllerinin yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %47). Son olarak molekülde % 13,9' luk kalıntı olarak CoO kaldığı gözlemlenmiştir (hesaplanan kalan kütle = %12,3).



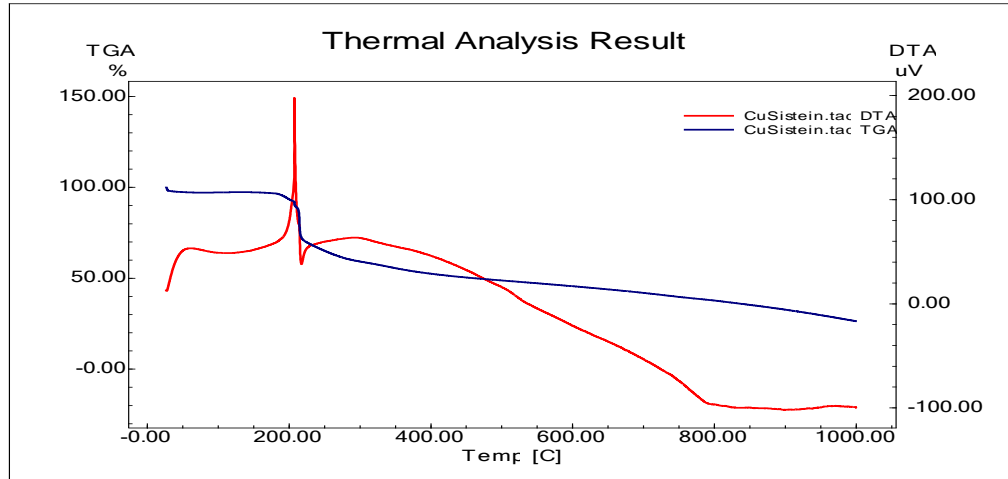
Şekil 4.10. [CoL(sys).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramı

[C₂₃H₂₄N₃O₆SBrNi] genel formülüne sahip [NiL(sys).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramında (Şekil 4.11) ilk basamakta 21-315°C sıcaklık aralığında tahmini % 31'lik kütle kaybı, bifenil ve 2 mol su ve molekülünün yapıdan ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %32,2). İkinci basamakta ise 315-1000°C sıcaklık arasında % 54,2' lik kütle kaybı, ligand moleküllerinin yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %48,5). Son olarak molekülde % 14,8' lik kütle olarak NiS kaldığı gözlemlenmiştir (hesaplanan kalan kütle = %19,3).



Şekil 4.11. [NiL(sys).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramı

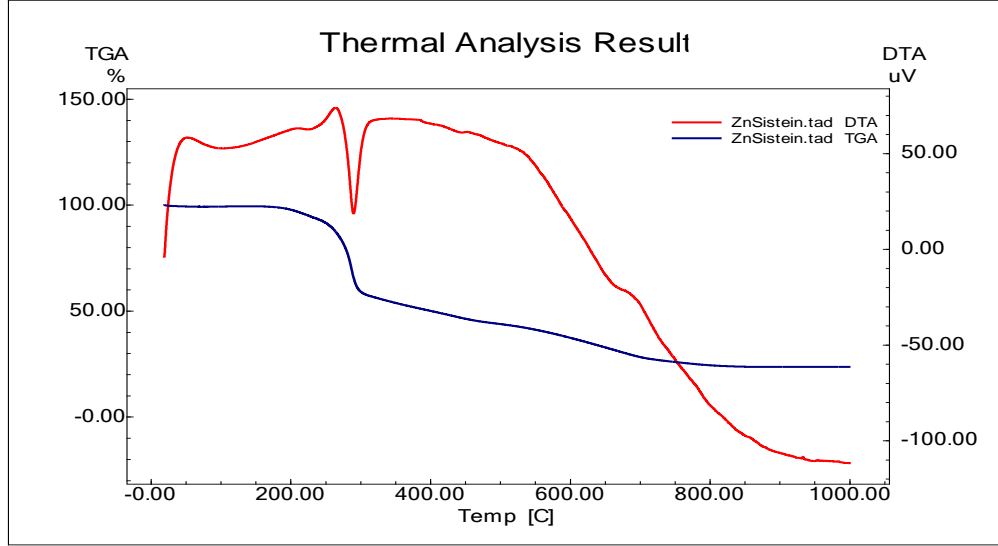
[C₂₃H₂₄N₃O₆SBrCu] genel formülüne sahip [CuL(sys).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.12) ilk basamakta 21-200 °C sıcaklık aralığında tahmini % 5,8'lik kütle kaybı ile 2 mol su ve molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %5,2). İkinci basamakta 200-221 °C sıcaklık aralığında tahmini %26,4' lük kütle kaybı yapıdan bifenil grubunun ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %25). 221 °C sonrası bozunma devam etmektedir.



Şekil 4.12. [CuL(sys).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramı

[C₂₃H₂₄N₃O₆SBrZn] genel formülüne sahip [ZnL(sys).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.13) ilk basamakta 21-300°C sıcaklık aralığında tahmini % 43,1'lik kütle kaybı, bifenil, 2 mol su ve amino asitte bulunan benzen halkasının

yapıdan ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %42,1). 300°C itibaren bozunmanın devam ettiği gözlenmiştir.



Şekil 4.13. [ZnL(sys).2H₂O] kompleksinin termal analiz diyagramı

4.4. Manyetik Susseptibilite

Manyetik susseptibilite ölçümleri, komplekslerin geometrik yapısı hakkında bilgi vermektedir. Sentezlenen komplekslerin manyetik susseptibilite değerleri oda sıcaklığında ölçüldü ve Zn(II) hariç tüm komplekslerin paramanyetik özellik gösterdikleri tespit edildi. Zn(II) kompleksleri ise diamanyetik özellik göstermektedir.

Co(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri 1,33-1,40 B.M. arasında değişmektedir. Bu değerler düşük spin d⁷ oktahedral Co(II) komplekslerinin teorik değerlerine (1,73 BM) uymaktadır. Ni(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri 2,70-2,76 B.M. arasında çıkmıştır. Ölçülen değerler oktahedral Ni(II) kompleksleri için beklenen 2,83 BM değeriyle uyum içindedir. Cu(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri ise 1,65-1,72 B.M. arasında değişmektedir, bu değerlerde oktahedral bakır(II) kompleksleri için hesaplanan ve tek çiftlenmemiş elektronun teorik manyetik susseptibilite değerine karşılık gelen 1,73 BM değerine uymaktadır. Zn(II) komplekslerinin ise beklendiği gibi diamanyetik özellik gösterdiği tespit edildi. Komplekslerin ölçülen manyetik susseptibilite 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 $2,3-9,9 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ arasında değiştiği, bu yüzden komplekslerin elektrolit olmadıkları tespit edildi [69].

4.6. Sonuç ve Öneriler

- Bu çalışmada, iki dişli oksim ligandı ve fenilalanin, tirozin ve sistein amino asitleri ligand olarak kullanılarak Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri ile karışık ligandlı metal kompleksleri sentezlendi. Stokiyometrilere elementel analiz ve ICP, spektroskopik özellikleri IR spektroskopisi, manyetik özellikleri manyetik susseptibilite ölçümleri, termal özellikleri TG/DTA tekniği ile, elektrolitik özellikleri de iletkenlik ölçümleriyle belirlendi.
- Komplekslerin hesaplanan manyetik momentlerinin teorik değerler ile uyumlu olduğu görüldü.
- Komplekslerin spektroskopik özellikleri incelendiğinde, bantların kaybolması, yeni bantların oluşması, bantların yüksek veya düşük alana kayması metal iyonlarının ligand ile koordinasyon bağı oluşturduğunu göstermektedir.
- Komplekslerin termogravimetrik analiz diyagramlarında görülen kütle kayıplarının önerilen yapıyla uyum içinde olduğu ve 1000°C 'de maddelerin parçalanarak geriye metal oksit ve metal sülfürlerinin kaldığı belirlendi.
- DMF içerisinde iletkenlikleri ölçülen komplekslerin nötral olduğu görüldü.
- Komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına yönelik yapılan çalışmalarda elde edilen veriler, literatür bilgileri ile değerlendirildiğinde komplekslerin oktahedral geometrili yapıda 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 karışık ligandlı komplekslerin biyolojik, farmakolojik aktivite gösterdiği literatürlerden bilindiği için biyolojik ve farmakolojik aktiviteleri incelenebilir.
- Aynı tür komplekslerin DNA aktivitesi yüksek olduğu için komplekslerin DNA ile etkileşimleri incelenerek, ilerde bazı hastalıkların tedavisinde ilaç olarak kullanılıp kullanılmayacakları tespit edilebilir.
- Karışık ligandlı komplekslerin bazı reaksiyonlarda katalizör özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Tuna, S., “Aromatik amin içeren Schiff bazı ligandlarının sentezi, karakterizasyonu ve bazı geçiş metal komplekslerinin incelenmesi”, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, s.1, Elazığ, 2010.
2. İbaoğlu, K., Önal, A., “Amino Asitler”, *Uygulamalı Biyokimya*, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları No:2, Ders Notları Serisi No:03, Tokat, s. 42-354, 2004.
3. Tidjani-Rahmouni, N., Bensiradj, N. E., Djebbar, S., Benali-Baitich, O., “Synthesis, characterization, electrochemical studies and DFT calculations of amino acids ternary complexes of copper (II) with isonitrosoacetophenone. Biological activities”, *J. Mol. Struct.*, 1075, 255-257, 2014.
4. Güngör, Ö., Gürkan, P., “Synthesis and characterization of higher amino acid Schiff bases, as monosodium salts and neutral forms. Investigation of the intramolecular hydrogen bonding in all Schiff bases, antibacterial and antifungal activities of neutral forms”, *J. Mol. Struct.*, 62-70, 2014.
5. Dharmaraja, J., Balamurugan, J., Shobana, S., “Synthesis, structural elucidation, microbial, antioxidant and nuclease activities of some novel divalent M(II) complexes derived from 5-fluorouracil and L-tyrosine”, *J. Saud. Chem. Soc.*, 21, 67-76, 2017.
6. Gonul, I., Kose, M., Ceyhan, G., Serin, S., “Methoxy group containing bidentate Schiff base ligands and their transition metal complexes: Synthesis, structural characterisation, photoluminescence, antioxidant capacity and superoxide dismutase activity studies”, *Inorg. Chim. Acta*, 453, 522-530, 2016.
7. Taşkın, O. K., “Yeni bir Schiff bazı ve geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu”, *Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.1-4, 23, Çanakkale, 2011.
8. Orgel, L. E., “An Introduction to The Transition-Metal Chemistry Ligand Field”, 300, 1960.
9. Çavuşoğlu, M., “Vanilin 4-aminomorfolin Schiff bazı türevi ve bazı metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve sitotoksik etkilerinin araştırılması”, 7 *Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s. 6., Kilis, 2014.

10. Patai, S., "Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", Wiley, New York, 238-247, 1970.
11. Köksal, H., 'Yeni İmin-Oksim Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması', *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Elazığ, s.105, 1999.
12. Selçuk, S., "Bazı Schiff bazı türevleri ve metal komplekslerinin antioksidan ve antitümör özelliklerinin incelenmesi", *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Elazığ, s. 4, 2010.
13. Hasanoğlu, E., "Schiff bazlarının sentezi, karakterizasyonu ve termal davranışlarının incelenmesi", *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Niğde, s. 11, 2009.
14. Demir, A., "Bazı Schiff bazlarının sentezi, antibakteriyel aktivitelerinin ve elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi", *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Konya, s. 5-6, 2009.
15. Kayan, C., "Bazı yeni Schiff bazı ligandlarının hazırlanması ve özelliklerinin spektroskopik yöntemlerle incelenmesi", *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 2004.
16. Gürol, İ., "Schiff bazı komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi", *Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Kocaeli, s. 6, 2004.
17. Bıçak, N., "1-2-Asenaftendionun birincil aminlerle doğrudan metal iyonlarıyla reaksiyonu", *İTÜ Kimya Fakültesi, Doktora Tezi*, İstanbul, 1980.
18. Dündar, A., "Yeni bidentat Schiff bazı, Ni(II) ve Cu(II) metal komplekslerinin sentezi ve kristal özellikleri", *Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Kahramanmaraş, s. 7, 2014.
19. Şahin, S., "Yoğun dalga boyunu bölerek çoğullama (DWDM) sistemlerinde yeni anahtarlama teknikleri ve ilgili simülasyonlar", *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Konya, 2006.
20. Özelcanat, Ç., "Yeni tip Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu", *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Adana, 2008.
21. Marck, H. F., "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3, 468, 1980.

22. Varyani M., Khatri P. K., Jain S. L., “Amino acid derived ionic liquid supported iron Schiff base catalyzed greener approach for the aerobic oxidation of amines to nitriles”, *Tetrahedron Lett.*, 57, 723–727, 2016.
23. Dubey, R., Mishra, A., Singh, K. N., Alapati, P. R., Dhar, R., “Electric behaviour of a Schiff's base liquid crystal compound doped with a low concentration of BaTiO₃ nanoparticles”, *J. Mol. Liq.*, 225, 496–501, 2017.
24. Naskar, B., Modak, R., Maiti, D. K., Mandal, S. K., Biswas, J. K., Mondal, T. K., Goswami, S., “Syntheses and non-covalent interactions of naphthalene-bearing Schiff base complexes of Zn(II), Co(III), Cu(II) and V(IV): Selective detection of Zn(II)”, *Polyhedron* 117, 834–846, 2016.
25. Varyani, M., Khatri, P. K., Jain, S. L., “Amino acid ionic liquid bound copper Schiff base catalyzed highly efficient three component A³-coupling reaction”, *Catal. Commun.*, 77, 113–117, 2016.
26. Subha, L., Balakrishnana, C., Natarajan, S., Theetharappan, M., Subramanian, B., Neelakantan, M. A., “Water soluble and efficient amino acid Schiff base receptor for reversible fluorescence turn-on detection of Zn²⁺ ions: Quantum chemical calculations and detection of bacteria”, *Spectrochim. Acta A*, 153, 249–256, 2016.
27. Dede B., “Çok Disli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi*, Isparta, 2007.
28. Başkan, O., “Yeni bir oksim bazı ve Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Trabzon, 2010.
29. Cülü, B., “Siyano köprülü polinükleer oksim komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Isparta, 2010.
30. Küçükdumlu, A. “Bazı oksim ve Schiff bazları ile metal komplekslerinin incelenmesi”, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Trabzon, 2010.
31. Prushan, M. J., “Thioether-oxime Complexes of Nickel(II) and Copper(II)”, *Drexel University, Doktora Tezi*, Philadelphia, 2001.
32. Constantinos, J. M., Stamatatos, T. C., Perlepes, S. P., “The Coordination Chemistry of Pyridyl Oximes”, *Polyhedron*, 25, 134–194, 2005.

33. Basılı, T., “ Yapısında schiff bazı bulunduran oksim ligand ve metal komplekslerinin sentezi ve spektroskopik karakterizasyonları”, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Samsun, 2014.
34. Smith, P. A. S., “The chemistry of open-chain organic nitrogen compounds” 2nd ed., *Benjamin*, New York, s. 29-40, 1966.
35. Singh, R. B., Garg, B. S., Singh, R. P., “Oximes as spectrophotometric Reagents-a review”, *Tetrahedron*, 26, 425-444, 1979.
36. Jerslev, B.. “Crystal structure of oximes.” *Nature*, 180, 1410-1412, 1957.
37. Kurtoğlu M., Serin S., “Oksimler; sentezi, reaksiyonları ve metal kompleksleri”, Sütçü İmam Üniversitesi, *Fen ve Mühendislik dergisi*, Kahramanmaraş 9(2), 25-32, 2006.
38. Karıpcin, F., “Bis(fenilglioksim)metan türevleri ve metal komplekslerin sentezi”, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Konya, 2001.
39. Grundman, C., Grunanger, P., “The Nitrile Oxides” *Springer-Verlag*, s. 160, Newyork, 1971.
40. Grundman, C., Mini, V., Dean, S. M., Frommeld, H. D., “Dicyan-di-N-oxyde” *Liebigs Ann. Chem.*, 687, 191-214, 1965.
41. 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.
42. Chakravorty, A., “Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes”, *Coord. Chem. Rev.*, 13, 1-46, 1974.
43. Tüzün, C., 1999. *Organik Reaksiyon Mekanizmaları*, 3. Baskı, 331, Palme Yayıncılık, Ankara.
44. Kaya, Y. “Oksimlerin ve α -karbonil oksimlerin indirgenmesi ile amin ve α -amino alkollerin elde edilmesi, elde edilen bu aminler ile iki yeni iminooksim ligantlarının ve bazı metal komplekslerinin sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması”, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Bursa, 2009.
45. Gök, Y., Serin, S., “Synthesis and Complex Formation of Structural Isomers 2,3 Bis(Hydroxyimino)-2,3-Dihydro-4r-1,4-Benzothiazine”, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 18(10), 975-988, 1988.

46. Marck, J., "Advance Organic Chemistry; 2nd. ed., *Mc graw-Hill Book Company*, New York, 1977.
47. Weiland, H., "Über Acethydroxamsaurechlorid", *Ber.*, 40, 1667, 1907.
48. Schrauzer, G. N., Kohnle, E. J., "Coenzyme B12-modelle", *Chem. Ber.*, 97, 3056-3064, 1964.
49. Li, H., Rao, P. N. P., Habeeb, A. G., Knaus, E. E., "Design, Syntheses, and Evaluation of 2,3-Diphenylcycloprop-2-En-1-Ones and Oxime Derivatives as Potential Cyclooxygenase-2 (COX-2) Inhibitors with Analgesic-Antiinflammatory Activity", *Drug Dev. Res.*, 57, 6-17, 2002.
50. Koraiem, A. I. M., Abd El-Aal R. M., "Deen N. M. S., "The Use of N-Bridgehead Heterocyclic Indolizinium Ylide in The Synthesis Of Aza-Cyanine Dyes", *Dyes Pigments*, 68, 235-242, 2006.
51. Keha, E. E., Küfrevioğlu, Ö. İ., "Biyokimya, 8. Baskı" *Aktif Yayınevi*, s. 35-36, 54-55, Ankara, 2011.
52. Keha, E. E., Küfrevioğlu, Ö. İ., "Biyokimya, 8. Baskı" *Şafak Yayınevi*, s. 41, 44-45, Erzurum, 1997.
53. Lesslie, M. S., Turner, E. E., "Catalytic dehalogenation by tetrahydronaphthalenes in presence of copper", *J. Chem. Soc.*, 281-285, 1932.
54. Levin, N., Hartung, W. H., "Amino alcohols arylglyoxylohydroxamyl chlorides", *J. Org. Chem.*, 7, 408-415, 1942.
55. Breslow, D. S., Brack, K., Boardman, H., "A one-component sealent based on 1,3-dipoles", *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 4657-4661, 1986.
56. Karipcin, F., Arabalı, F., "Synthesis and characterization of new ketooximes and their complexes", *Russ. J. Inorg. Chem.*, 51(9), 1467-1472, 2006.
57. Karataş, İ., Uçan, H. İ., "The synthesis of biphenylglyoxime and bis(phenylglyoxime) and their complexes with Cu(II), Ni(II), and Co(II)", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 28, 383-391, 1998.
58. Li, A., Liu, Y., Yuan, L., Ma, Z., Zhao, C., Xie, C., Bao, W., Xu, J., "Association of structural modifications with bioactivity in three new copper(II) complexes of Schiff base ligands derived from 5-chlorosalicylaldehyde and amino acids", *J. Inorg. Biochem.* 146, 52-60, 2015.
59. Ikram, M., Rehman, S., Khan, A., Baker, R. J., Hofer, T. S., Subhan, F., Qayum, M., Faridooon, Schulzke, C., "Synthesis, characterization, antioxidant and selective

- xanthine oxidase inhibitory studies of transition metal complexes of novel amino acid bearing Schiff base ligand”, *Inorg. Chim. Acta*, 428, 117–126, 2015.
60. Dharmaraja, J., Subbaraj, P., Esakkidurai, T., Shobana, S., “Coordination behavior and bio-potent aspects of Ni(II) with 2-aminobenzamide and some amino acid mixed ligands – Part II: Synthesis, spectral, morphological, pharmacological and DNA interaction studies”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 132, 604–614, 2014.
61. Shobana, S., Subramaniam, P., Mitu, L., Dharmaraja, J., Narayan, S. A., “Synthesis, structural elucidation, biological, antioxidant and nuclease activities of some 5-Fluorouracil–amino acid mixed ligand complexes”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 134, 333–344, 2015.
62. Mahmoud, W. H., Mohamed, G. G., El-Dessouky, M. M.I., “Synthesis, structural characterization, in vitro antimicrobial and anticancer activity studies of ternary metal complexes containing glycine amino acid and the anti-inflammatory drug lornoxicam”, *J. Mol. Struct.*, 1082, 12–22, 2015.
63. Amolegbe S. A., Adewuyi S., Akinremi C. A., Adediji J. F., Lawal A., Atayese A. O., Obaleye J. A., “Iron(III) and copper(II) complexes bearing 8-quinolinol with amino-acids mixed ligands: Synthesis, characterization and antibacterial Investigation”, *Arab. J. Chem.*, 8, 742–747, 2015.
64. Wang, H., Yuan, H., Li, S., Li, Z., Jiang, M., “Synthesis, antimicrobial activity of Schiff base compounds of cinnamaldehyde and amino acids”, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 26, 809–813, 2016.
65. Sharaby C. M., Amine M. F., Hamed A. A., “Synthesis, structure characterization and biological activity of selected metal complexes of sulfonamide Schiff base as a primary ligand and some mixed ligand complexes with glycine as a secondary ligand”, *J. Mol. Struct.*, 1134, 208-216, 2017.
66. Grosser, N., Oberle S., Berndt, G., Erdmannk, K., Hemmerle, A., Schroder, H., “Antioxidant action of L-alanine: heme oxygenase-1 and ferritin as possible mediators”, *Biophys. Res. Commun.*, 314, 351-355, 2004.
67. Karipcin, F., Arabali, F., Karataş, I., “Synthesis and Characterization of 4-(Alkylaminoisonitrosoacetyl)biphenyls and Their Complexes” *Russ. J. Coord. Chem.*, 32 (2), 109-11, 2006.
68. Karipcin F., Arabalı, F., “Synthesis and Characterization of New Ketooximes and Their Complexes”, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 51 (9), 1467–1472, 2006.

69. 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.
70. Dede B., Ozmen İ., Karipcin F., “Synthesis, characterization, catalase functions and DNA cleavage studies of new homo and heteronuclear Schiff base copper(II) complexes”, *Polyhedron*, 28, 3967–3974, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

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

Adres: Merkez Mahallesi Aykan Sokak Aykan Sitesi 7/2 Halkalı
K.Çekmece/İSTANBUL

Telefon: 0537 644 46 98

e-posta : ufuktoztoprak@gmail.com

Yayımlar

1. Karipcin, F., Öztoprak, U.T., Erdem-Tuncmen, M., “Synthesis, Structural Elucidation of Some Oxime–Amino Acid Mixed Ligand Complexes” 1st International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC 2016) Çukurova University, October 26-28, 2016, Adana / TURKEY, p 3110-3111, Paper ID:875.
2. Karipcin, F., Öztoprak, U.T., Erdem-Tuncmen, M., “Tirozin ve 4-(4-bromofenilaminoisonitrosoasetil)bifenil ile karışık ligantlı metal(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Uluslararası Katılımlı VI. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 16-21 Mayıs 2017, Burdur, s. 201, P-133.