



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**VISNAGIN TEMELLİ SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ ve KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Şahin BAYRAKTAR

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
EYLÜL-2015**



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VISNAGIN TEMELLİ SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ ve KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Şahin BAYRAKTAR

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
EYLÜL-2015**

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VİSNAGIN TEMELLİ SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

ŞAHİN BAYRAKTAR
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL danışmanlığında hazırlanan bu tez **10/09/2015** tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL
Başkan

Yrd. Doç. Dr. Neslihan BEYAZİT
Üye

Doç. Dr. Mustafa KELEŞ
Üye

Kod No:

Prof. Dr. Okan ŞENER
Enstitü Müdür V.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 113Z604

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

10/09/2015

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Şahin BAYRAKTAR

ÖZET

VISNAGIN TEMELLİ SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada Ammi Visnaga (L.) Lamarck bitkisinin aktif maddelerinden visnagin, bitkinin olgun meyvelerinden izole edildi. Visnaginın yükseltgenmesiyle hidroksi aldehit bileşiği sentezlendi. Sentezlenen hidroksi aldehit bileşiği (6-formil-7-hidroksi-5-metoksi-2-metilkromon)(A¹) ile birlikte diamin türevleri olan 2-aminobenzilamin ve 4-metil-o-fenilendiamin'in kondenzasyonu ile yeni tip iki asimetrik Schiff bazı ligandı (H₂L¹ ve H₂L²) sentezlendi. Bileşiklerin yapıları analitik ve spektroskopik yöntemlerle (Elemental Analiz, ¹H-NMR, FT-IR, UV-Vis) karakterize edildi. Uygun metal tuzlarının kullanımıyla Schiff bazlarının Cu (II) ve Fe(II) kompleksleri sentezlendi. Schiff bazı metal komplekslerinin yapıları FT-IR, Manyetik Susseptibilite, Molar İletkenlik, AAS, UV-Vis yöntemleri ile karakterize edildi. Sentezlenen bileşiklerin katekolaz benzeri aktiviteleri yükseltgen olarak H₂O₂ ve substrat olarak 3,5-di-*tert*-bütilkatekol kullanılıp UV-Vis spektrofotometresi ile takip edildi ve araştırma verilerine dayanarak en iyi aktivite gösteren bileşiğin [FeL¹] olduğu sonucuna ulaşıldı.

2015, 41 sayfa

Anahtar Kelimeler: Visnagin, Schiff Bazı, Katalizörler

ABSTRACT

SYNTHESIS OF SCHIFF BASE METAL COMPLEXES BASED ON VISNAGIN AND THE INVESTIGATION OF THEIR CATALYTIC REACTIVITY

In this study, visnagin, an active ingredient of *Ammi Visnaga* (L.) Lamarck, is isolated from the ripe fruits of plant. Hydroxy aldehyde derivative is synthesized by the oxidation of visnagin. A new type of two asymmetrical Schiff base ligands (H_2L^1 ve H_2L^2) synthesized by condensation reaction of hydroxy aldehyde compound (6-formyl-7-hydroxy-5-methoxy-2-methylchromone)(A^1) with the 2-aminobenzylamine and 4-methyl-o-phenylenediamine as the diamine derivatives. The structure of compounds are characterized by using analytical and spectroscopic (Elemental Analysis, 1H -NMR, FT-IR, UV-Vis) methods. The Cu(II) and Fe(II) complexes of Schiff bases isolated by using of suitable metal salts. Schiff base metal complexes structures characterized by FT-IR, Magnetic Susceptibility, Molar Conductivity, AAS, UV-Vis methods. The catecholase-like activity of synthesized compounds are investigated by using H_2O_2 as oxidant and 3,5-di-*tert*-butylcatechol as substrate and it concluded that $[FeL^1]$ is shown best activity.

2015, 41 pages

Keywords: Visnagin, Schiff Bases, Catalysts

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada; araştırma konumun seçiminde, planlanmasında, yürütülmesinde ve hazırlanmasında yardımını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, çalışkanlığı ve enerjisiyle ilham veren, her aşamada çok yakın ilgisini gördüğüm, bilgi, tecrübe ve imkanlarından her fırsatta yararlanmama olanak sağlayan değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL'e sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimleriyle yol gösteren, birçok konuda imkan sağlayan, saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Neslihan BEYAZİT'e,

Değerli görüş, katkı ve bilgilerini esirgemeyen hocalarım sayın Yrd. Doç. Dr. Süleyman YALÇINKAYA, Yrd. Doç. Dr. Didem ÇAKMAK, Yrd. Doç. Dr. Mahir TİMUR'a

Çalışmalarım sırasında FT-IR spektrumlarının alınmasında desteğini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ'a, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü ve Kimya Bölüm Başkanlığına, Çalışmalarım sırasında analizler konusunda yardımcı olan Mustafa Kemal Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarına, Çalışmalarım sırasında beni maddi açıdan destekleyen TÜBİTAK'a (Proje No: 113Z604),

Tez çalışmalarım süresince ilgi ve desteklerini gördüğüm Kimya Anabilim Dalı'ndaki tüm hocalarıma ve yüksek lisans arkadaşlarıma,

Mustafa Kemal Üniversitesi Sağlık Kültür ve Spor Daire Başkanlığı Tiyatro Topluluğuna (MKÜTİT),

Beni her zaman ve her koşulda özveriyle, güvenle ve sabırla destekleyip yanımda olan ve bugüne gelmemi sağlayan sevgili aileme

En içten minnet ve şükran duygularıyla sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	VII
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	7
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	13
3.1. Materyal	13
3.2. Yöntem	14
3.2.1. <i>Ammi Visnaga</i> Bitkisinden Visnagin İzolasyonu.....	14
3.2.2. Visnagin Oksidasyonu ile Hidroksi Aldehit Türevinin Sentezi.....	15
3.2.3. Schiff Bazlarının Sentezi	16
3.2.3.1. A ¹ ve 2-aminobenzilamin'in Kondenzasyonu ile H ₂ L ¹ 'in sentezi.....	16
3.2.3.2. A ¹ ve 4-metil-o-fenilendiamin'in Kondenzasyonu ile H ₂ L ² 'in sentezi.....	16
3.2.4. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi.....	17
3.2.4.1. H ₂ L ¹ bileşiğinin Cu(II) kompleksinin sentezi, [CuL ¹].....	17
3.2.4.2. H ₂ L ¹ bileşiğinin Fe(II) kompleksinin sentezi, [FeL ¹]	17
3.2.4.3. H ₂ L ² bileşiğinin Cu(II) Kompleksinin Sentezi, [CuL ² (H ₂ O) ₂]	17
3.2.4.4. H ₂ L ² bileşiğinin Fe(II) kompleksinin sentezi, [FeL ²]	18
3.2.5. Katalitik Aktivite Çalışmaları	18
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	20
4.1. Erime Noktası, Renk ve Verim Bulgularının Değerlendirilmesi	20
4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi.....	21
4.3. AAS Sonuçlarının Değerlendirilmesi	21
4.4. Manyetik Susseptibilite ve Molar İletkenlik Bulgularının Değerlendirilmesi.....	21
4.5. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	22
4.6. UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	24
4.8. ¹ H-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	25
4.9. Katalitik Aktivite Çalışma Bulgularının Değerlendirilmesi	26
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	30
KAYNAKLAR	31
ÖZGEÇMİŞ	35
EKLER.....	36

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Hatay, Reyhanlı-Selam çiftliğinden A. Visnaga'ya ait bir görünüm.....	1
Şekil 1.2. Kromon'un yapısı	2
Şekil 1.3. Khellinin türevlendirilmesi	3
Şekil 1.4. Kromon halkasının oksidasyonu.....	3
Şekil 1.5. Schiff bazı oluşumunun genel gösterimi.....	4
Şekil 1.6. Katekol oksidasyonu	6
Şekil 2.1. Khellin ve Visnagin'in yapısı	7
Şekil 2.2. Visnagin'in degradasyonu.....	7
Şekil 2.3. Khellin ve Visnagin'in sulu alkali ortamda hidrolizi	8
Şekil 2.4. Visnagin temelli Schiff bazı metal kompleksleri.....	9
Şekil 2.5. Visnagin temelli Schiff bazı metal kompleksleri.....	10
Şekil 2.6. N-picolyl-N,N'-bis(2-methylbenzimidazolyl)hexanediamide.....	10
Şekil 2.7. Cu(II) komplekslerinin katekol oksidasyon mekanizması.....	11
Şekil 2.8. Visnagin temelli Schiff bazıları	11
Şekil 2.9. Antibakteriyel aktiviteye sahip schiff bazı metal kompleksi.....	12
Şekil 3.1. Khellin ve Visnagin'in yapısı.	15
Şekil 3.2. Visnagin'in yükseltgenme reaksiyonu	15
Şekil 3.3. H_2L^1 ligandının sentezi	16
Şekil 3.4. H_2L^2 ligandının sentezi	16
Şekil 3.5. $[CuL^1]$ metal kompleksinin sentezi.....	17
Şekil 3.6. $[FeL^1]$ kompleksinin sentezi	17
Şekil 3.7. $[CuL^2(H_2O)_2]$ kompleksinin sentezi.....	18
Şekil 3.5. $[FeL^2]$ kompleksinin Sentezi	18
Şekil 3.6. 3,5-di- <i>tert</i> -butilkatekol'ün yükseltgenmesi	19
Şekil 4.1. DTBC'nin DTBQ'ye katalizörsüz ortamda dönüşümünün UV-Vis absorpsiyon spektrumu (60dk).....	26
Şekil 4.2. a) DTBC'nin DTBQ'ye katalizörlü $[CuL^1]$ ortamda dönüşümünün UV-Vis Absorpsiyon Spektrumu (60dk); b) DTBC'nin DTBQ'ye katalizörlü $[FeL^1]$ ortamda dönüşümünün UV-Vis Absorpsiyon Spektrumu (20dk); c) DTBC'nin DTBQ'ye katalizörlü $[CuL^2(H_2O)_2]$ ortamda dönüşümünün UV-Vis Absorpsiyon Spektrumu (30dk); d) DTBC'nin DTBQ'ye katalizörlü $[FeL^2]$ ortamda dönüşümünün UV-Vis Absorpsiyon Spektrumu	27
Şekil 4.3. Metal kompleksi kullanılmadan yapılan çalışma.....	28
Şekil 4.4. $[CuL^1]$ metal kompleksi katalitik aktivite çalışması.....	28
Şekil 4.5. $[FeL^1]$ metal kompleksi katalitik aktivite çalışması	28
Şekil 4.6. $[CuL^2(H_2O)_2]$ metal kompleksi katalitik aktivite çalışması.....	29
Şekil 4.7. $[FeL^2]$ metal kompleksi katalitik aktivite çalışması	29
Şekil 4.8. Örneklerin absorpsiyon-zaman grafiklerinin eğimleri	29

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük sonuçları.	20
Çizelge 4.2. Erime noktası, renk ve verim bulguları.....	21
Çizelge 4.3. Sentezlenen ligandların elementel analiz sonuçları	21
Çizelge 4.4. Sentezlenen metal komplekslerinin AAS sonuçları.....	21
Çizelge 4.5. Schiff bazı betal komplekslerinin manyetik susseptibilite ve molar iletkenlik sonuçları	22
Çizelge 4.6. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumları	24
Çizelge 4.7. Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektrum sonuçları	25
Çizelge 4.9. Sentezlenen ligandların ¹ H-NMR spektrum sonuçları.....	26

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

ml	: Mililitre
mmol	: Mili mol
⁰ C	: Santigrat Derece
g	: Gram
μ _B	: Bohr Magneton
nm	: Nanometre
M	: Molarite
MHz	: Mega Hertz

KISALTMALAR

DMSO	: Dimetil Sülfoksit
EtOAc	: Etilasetat
Na ₂ SO ₄	: Sodyum Sülfat
K ₂ Cr ₂ O ₇	: Potasyum Dikromat
FeCl ₂ .4H ₂ O	: Demir (II) Klorür Tetra Hidrat
CuCl ₂	: Bakır (II) Klorür
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
CHCl ₃	: Kloroform
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
¹ H-NMR	: Hidrojen-1-Nükleer Magnetik Rezonans
¹³ C-NMR	: Karbon-13-Nükleer Magnetik Rezonans
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
A ¹	: 6-formil-7-hidroksi-5-metoksi-2-metilkromon
H ₂ L ¹	: N,N'-Bis(6-formil-7-hidroksi-5-metoksi-2-metilkromoniliden)4-metil-o-fenilendiamin
H ₂ L ²	: N,N'-Bis(6-formil-7-hidroksi-5-metoksi-2-metilkromoniliden)2-aminobenzilamin
3,5-DTBC	: 3,5-di-tert-bütilkatekol
3,5-DTBQ	: 3,5-di-tert-bütilkinon

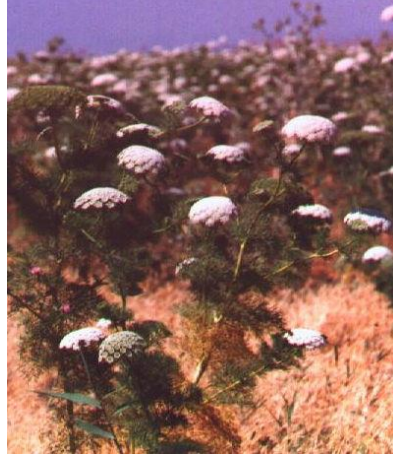
1. GİRİŞ

A. visnaga, bir yıllık bir Akdeniz bitkisi olup, Güney Anadolu, Yakındoğu, Afrika'nın kuzeyi ve özellikle Mısır'da yetişmektedir (Tanker ve Tanker, 1998). Türkiye'de ise, Tekirdağ, İstanbul, Zonguldak, Amasya, Samsun, Trabzon, İzmir, Aydın, Muğla, Antalya, Adana, Gaziantep, Urfa ve Diyarbakır'da yetişmektedir (Davis, 1969). Flora of Turkey'de belirtilmediği halde Hatay (Reyhanlı civarı)'da bol miktarda yabancı olarak yetişmektedir (Beyazıt, 2001).

Bitki çiçekli iken açık bir şemsiye biçiminde olduğu halde, meyve olgunlaşmasını tamamlarken çiçek sapları birbirine yaklaşır, sertleşir ve şemsiye kapanır. Böylece çiçek durumu 3-6 cm boyunda, elipsoit bir şekil alır (Şekil 1.1.).

Sertleşen saplar halk arasında kürdan olarak kullanıldığından bitki Anadolu'da "dişotu", "kürdan otu", "kılır" ya da "hılitan" gibi isimlerle tanınır (Tanker ve Tanker, 1998).

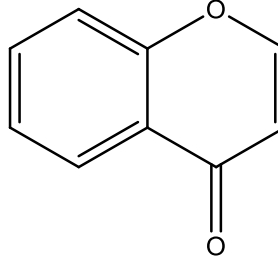
Bitki Mısırda "Khilla", "Chellah" ya da "Khella", Avrupada ise daha çok "Toothpick herb" veya "Bishop's weed" gibi isimlerle bilinmektedir (El-Fiky ve ark., 1989).



Şekil 1.1. Hatay, Reyhanlı-Selam çiftliğinden *A. Visnaga*'ya ait bir görünüm

Bitkiden izole edilen maddelerden furanokromon yapısındaki khellin ve visnagin ve ayrıca piranokumarin yapısındaki visnadinin önemli fizyolojik etkileri vardır ve bu etkiler farmakolojik çalışmalar sonucu doğrulanmıştır.

Kromonlar, benzo- γ -piron ya da benzo-4-piron adlarıyla bilinen halka sistemi içeren bileşiklerdir (Şekil 2. 4). Bugüne kadar doğal kaynaklardan elde edilmemiş olmasına rağmen birkaç hidroksi türevi belirli bazı bitkilerde bulunmaktadır (Beyazıt, 2001).



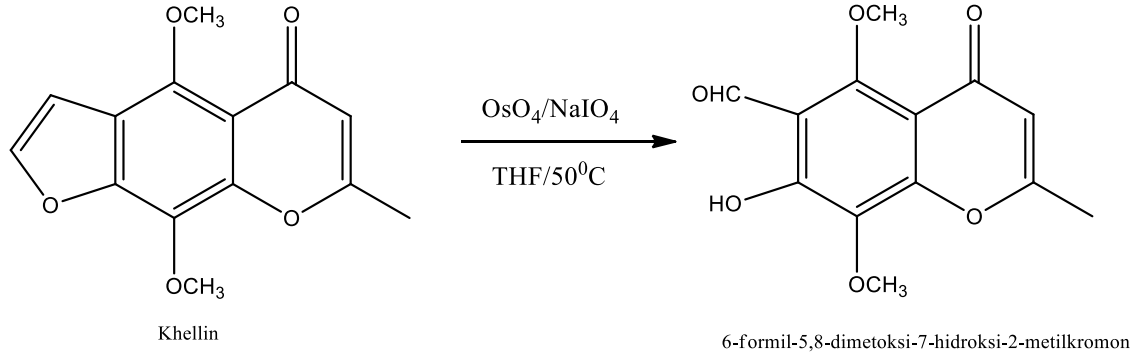
Şekil 1.2. Kromon'un yapısı

Furokromon türevleri birçok ilgi çekici biyolojik aktivitede sentetik olarak önemli bir rol oynarlar. Binlerce hastalığın tedavisinde geleneksel ilaç olarak kullanılan *Ammi visnaga* (Umbelliferae) bu türevlerin en ünlü kaynaklarından biridir. Furokromon türevlerinin izole edilmesinden bu yana bunların hazırlanışı için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu sınıftaki bileşiklerin bugüne kadar gelen ilgi çekici bulgularına rağmen kimya literatüründe furokromon türevlerinin sentetik metotları ve biyolojik aktiviteleri konusunda kapsamlı bir bilgi mevcut değildir (Abu-Hasem, El-Shazly, 2014).

Furokromonların (khellin ve visnagin) birçok reaktife karşı çeşitli renklerde reaksiyon verdikleri, katılma reaksiyonları verdikleri ve tuz formları olduğu, alkali etkileri oldukları ve Vilsmeier-Hack reaksiyonu verdikleri, indirgenebildikleri ve yükseltgenebildikleri, alkilasyon reaksiyonu ve demetilasyon reaksiyonu verdikleri, aktif metilen bileşikleriyle kondenzasyona uğradıkları, siklokatılma reaksiyonu verdikleri, γ -piron halka fizyonu ve furan halka fizyonu reaksiyonlarını verdikleri, Mannich reaksiyonu verdikleri ve fotokimyasal reaksiyonlarda kullanıldıkları bilinmektedir (Abu-Hashem ve El-Shazly, 2015).

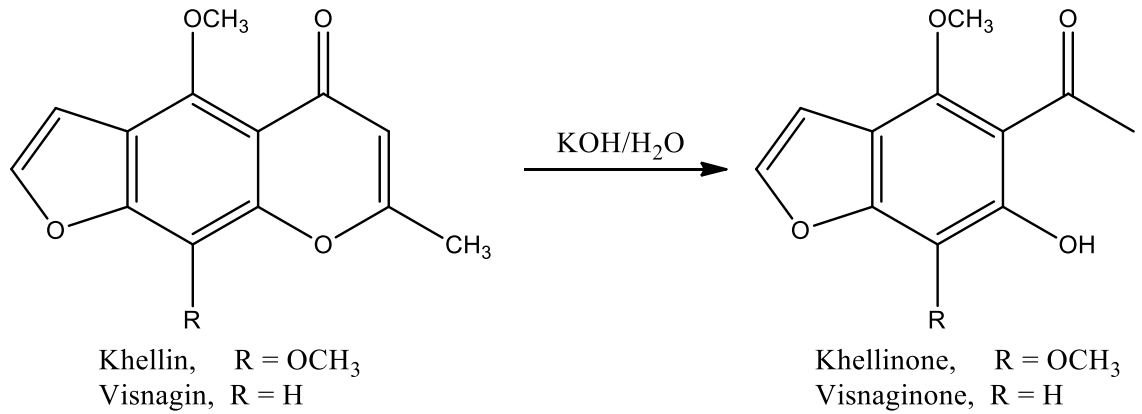
Khellin ve visnagin bileşikleri benzer yapıda olmalarına rağmen, khellin'in kromik asit ile muamelesi sonucu hidroksi aldehit türevi bir yapı elde edilememektedir. Bunun sebebi de kromik asitin, p-metoksi aromatik sistemler üzerindeki oksidatif demetilleme etkisine bağlanmaktadır ki, kromik asitin p-metoksi aromatik bileşikleri kinonlara yükseltgediği bilinmektedir. Bununla birlikte Gammill ve Nash (1986), yaptıkları bir

çalışmada khellin bileşiğini önce OsO_4 , ardından NaIO_4 ile muamele ederek hidroksi aldehit bileşiğini (6-formil-5,8-dimetoksi-7-hidroksi-2-metilkromon) sentezlemişlerdir. (Şekil 1.3.)



Şekil 1.3. Khellinin türevlendirilmesi

Bununla birlikte, kromon halkasının sulu alkali ortamda kolayca hidroliz olarak halka açılmasına uğradığı bilinmektedir. Khellin ve visnagin bileşikler de sulu alkali ortamda hidroliz olarak, sırasıyla khellinone ve visnaginone isimli hidroksi keton yapılarını vermektedirler. (Şekil 1.4.)



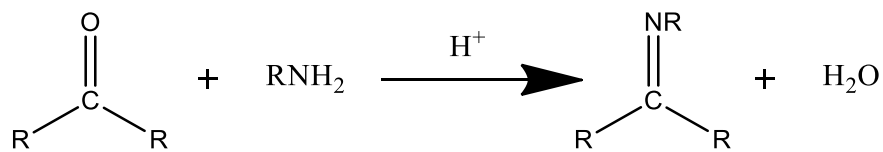
Şekil 1.4. Kromon halkasının oksidasyonu

Visnagin'in tercih edilmesinin sebebi furan halkasının kolay yükseltgenmesi, düşük maliyetli olması ve aldehit fonksiyonel grubuna sahip olmasından kaynaklı nükleofilik katılma açısından daha aktif olmasıdır. Bununla birlikte biyolojik aktiviteden sorumlu olan kromon yapısı korunmaktadır.

Furokromon yapısına sahip bileşikler, hem kromon hem de furan halkalarının etkinliği sayesinde pek çok organik reaksiyon için başlangıç maddesi olarak kullanılabilme kapasitesine sahiptirler. Literatürde furokromonlardaki furan halkasının degradasyonula ilgili yapılmış pek çok çalışma bulunmaktadır (Schönberg ve ark., 1953; 1955). Örneğin, visnagin bileşiğinin kromik asit ile yükseltgenmesi sonucu iyi bir verimle hidroksi aldehit yapısında bir bileşik sentezlenebilmektedir (Schönberg ve ark., 1953). Bilindiği üzere, karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondenzasyon reaksiyonları sonucu elde edilen Schiff bazları ve metal kompleksleri, biyolojik (Shahabadi ve ark., 2010; Kumar ve ark., 2009), klinik (Kumar ve ark., 2009; Da Silva ve ark., 2011) ve analitik (Kumar ve ark., 2009) alanda pek çok kullanım alanına sahiptirler. Bazı Schiff bazı metal kompleksleri, yükseltgenme (Mirkhani, 2005) ve etilen oligomerizasyonu (Gupta ve Sutar, 2008) reaksiyonlarında katalitik aktivite gösterebilmektedirler.

İlk kez 1864'te Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren bileşiklere “Schiff Bazları” denir (Orgel, 1960). İçinde azometin grubu bulunan bu tür bileşiklerin ligant olarak kullanılması ilk defa 1831 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Yine aynı grup çeşitli Schiff bazı yapısında ligandlar ve ligandların bakır komplekslerini de sentezlemeyi başarmışlardır. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($-C=N-$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970; Köksal, 1999)

Karbonil bileşikleri organik kimya alanında önemli bir yere sahiptir. Karbonil bileşiklerinin birincil aminlerle tepkimesi sonucu imin veya azometin oluşur. Schiff bazı denince de imin veya azometin bağı denen $-C=N-$ bağı akla gelir. Bu fonksiyonel grup Schiff bazlarına bazlık özelliklerini kazandırır.



Şekil 1.5. Schiff bazı oluşumunun genel gösterimi

C=N grubunun en karakteristik özelliklerinden birisi metallere kompleks teşkil etmesidir. Bu grubun bir diğer özelliği de metal iyonlarıyla kararlı kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasından dolayıdır. Bu nedenle kararlı kompleksler teşkil edebilmek için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır, öyle ki metal atomu ile beş veya altılı şelat halkası meydana getirsin.

Metal iyonları karbonil bileşiğinin primer aminlerle kondense olarak yaptığı bileşiklerle etkileşerek reaktantları bir kompleks teşkil edecek şekilde bir araya getirirler.

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarındaki oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır. Aromatik aminler Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Scovill ve ark., 1982).

Schiff bazlarının geçiş metal kompleksleri; hidrojenasyon, hidrasyon, oksidasyon, epoksidasyon, izomerizasyon, dekarbonilasyon, siklopropanasyon, Kharasch katılması, Diels-Alder reaksiyonu, enol-ester sentezi, atom transferradikal polimerizasyonu gibi kimyasal reaksiyonlarda çeşitli kullanım alanlarına sahiptir (Drozdak ve ark., 2005). Özellikle Schiff bazı metal komplekslerinin oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılması hem endüstriyel hem de akademik alanda ilgi çeken başlıca konulardır.

Schiff Bazları biyolojik aktivitelerinden dolayı kimyanın çeşitli alanları ve biyokimya açısından önemlidir. Ayrıca, fotokromizm (ışık ile etkileşince renk değiştirme) özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına yol açmıştır (Yeap, 2003).

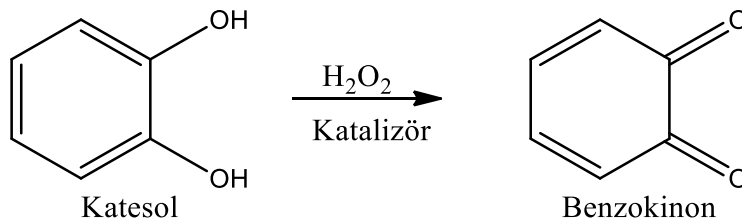
Birden fazla yükseltgenme basamağına sahip geçiş metal iyonları bazı yükseltgenme-indirgenme tepkimelerine katalitik etki yaparlar. Kompleks iyon oluşumu da katalizde önemli bir role sahiptir. Kompleks iyon oluşturma, geçiş metali kimyasında ayırt edici bir özellik olarak karşımıza çıkar (Petrucchi, 2002). Organo geçiş metal katalitik

reaksiyonlarının kimyası metal merkezine bağı olan organik ligandların reaktivitesi cinsinden açıklanır. Geçiş metallerinin d-orbitali, CO ve alkenler gibi ligandların diğer reaksiyonlara doğru aktifleşmesini sağlayacak şekilde bağlanmalarına izin verir (Gürel, 2001). Kimyasal üretimin yaklaşık % 90'ı katalizörlerle yürütülmektedir ve geçiş metalleri kullanılan katalizörler de ana elementlerdir. Örneğin; Ni yağların hidrojenle doyurulmasında, Pt, Pd ve Rh otomobillerin katalitik konvertörlerinde kullanılır.

Oksidasyon reaksiyonları hem laboratuvar araştırmaları hem de sanayi dalları için önemli reaksiyonlardır. Çoğu zaman oksidasyon ürünü olan bileşik ara madde olarak değerlendirilir ve yeni bileşiklerin sentezinde kullanılır. Böylelikle kullanım alanı genişlemiş olur. Oksidasyon reaksiyonları üzerine olan çalışmalar, genellikle oda koşullarında daha yüksek verim elde etmek için uygun oksitleyicileri bulma yönündedir (Yaman, 2014).

Schiff bazı kompleksleri sentetik ve doğal oksijen taşıyıcılara bağlanan metal kompleksleri tasarlamada önemlidir (Thangadurai ve ark., 2002). Elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi substitue Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla etkin olduğu bulunmuştur. Bazı ilaçlarda Schiff bazlarının serbest ligandlardan daha çok metal kompleksleri olarak yüksek etkinliğe sahip olduğu bilinmektedir (Ramesh ve Sivagamasundari, 2003).

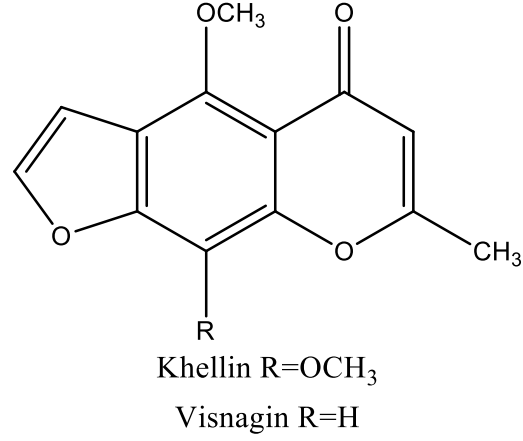
Katekol oksidaz, katekol gibi fenollerin oksidasyonunu katalizleyen bir enzimdir. Katekol oksidaz, tirozinaz gibi aktiflik gösteren ve bakır oksidazlar sınıfıyla ilgili bakır içeren bir enzimdir. Bunlar birçok bitkide bulunan ve oksijenin suya indirgenmesi ile birlikte geniş bir yelpazedeki orto difenollerin ilgili o-kinonlara oksidasyonunu katalizlerler. Tirozinazdan farkı ise monofenollerin monooksidasyonu ve katekol oksidasyonunu katalizleyebilmesidir (Klabunda ve ark., 1998).



Şekil 1.6. Katekol oksidasyonu

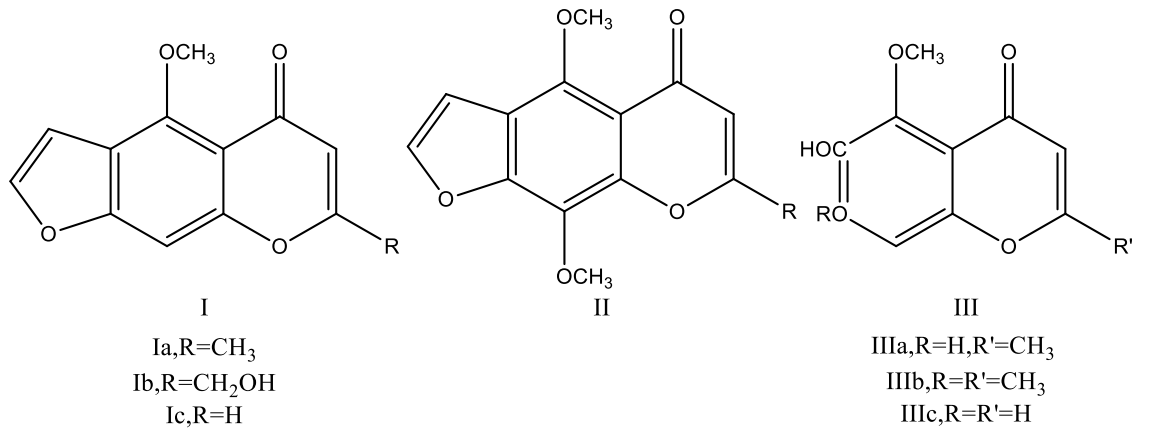
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Spath and Gruber tarafından (1938; 1941) furokromon yapısında olan khellin ve visnagin (Şekil 2.1.) yapısı ilk kez aydınlatılmıştır.



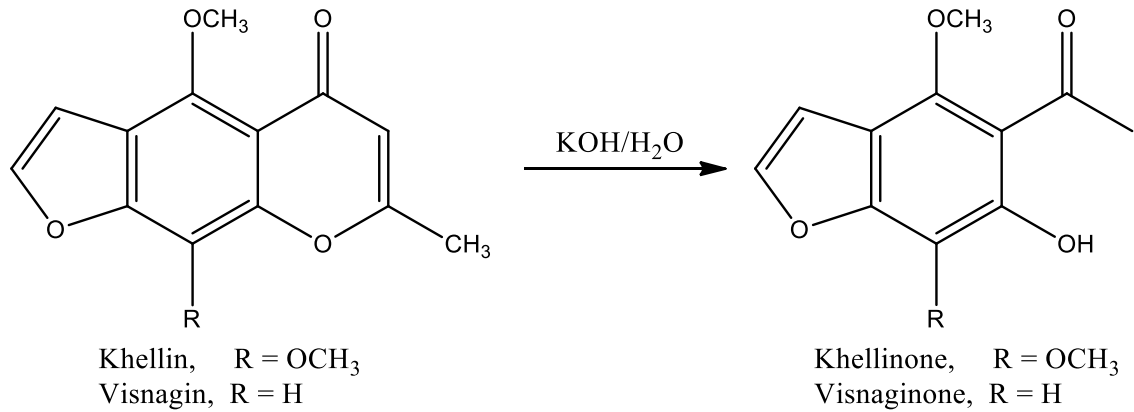
Şekil 2.1. Khellin ve Visnagin'in yapısı

Schönberg ve ark. (1953) visnagin furan halkasının degradasyonu ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Furokromon yapısındaki bu bileşikler, hem kromon halkasının hem de furan halkasının aktifliği sayesinde pek çok organik reaksiyon için başlangıç maddesi olarak kullanılabilir. Bu organik reaksiyonlardan biri de yükseltgenme reaksiyonlarıdır.



Şekil 2.2. Visnagin degradasyonu

Gammill ve Nash (1986), yaptıkları bir çalışmada khellin bileşiğini önce OsO_4 , ardından NaIO_4 ile muamele ederek hidroksi aldehit bileşiğini (6-formil-5,8-dimetoksi-7-hidroksi-2-metilkromon) sentezlemişlerdir (Şekil 2.3.). Khellin ve visnagin bileşikleri benzer yapıda olmalarına rağmen, khellin'in kromik asit ile muamelesi sonucu hidroksi aldehit türevi bir yapı elde edilememektedir. Bunun sebebi de kromik asitin, p-metoksi aromatik sistemler üzerindeki oksidatif demetilleme etkisine bağlanmaktadır ki, kromik asitin p-metoksi aromatik bileşikleri kinonlara yükseltgediği bilinmektedir.



Şekil 2.3. Khellin ve Visnagin'in sulu alkali ortamda hidrolizi

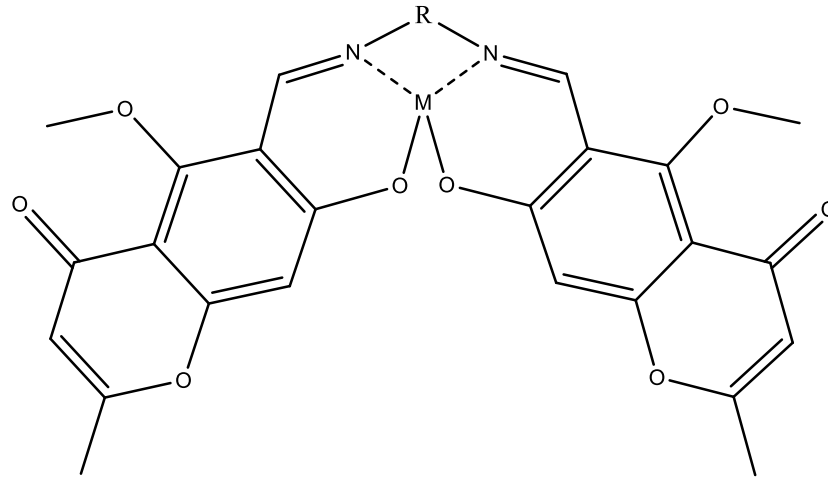
Bu reaksiyonlar arasında, özellikle visnagin bileşiğine ait furan halkasının yükseltgenmesi oldukça kolay ve düşük maliyetli bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Üstelik elde edilen yapı, aldehit fonksiyonel grubu içerdiğinden, keton fonksiyonel grubu içeren khellinone ve visnaginone bileşiklerine göre nükleofilik katılma reaksiyonu açısından daha aktiftir. Ayrıca bu şekilde, biyolojik aktiviteden başlıca sorumlu olan kromon yapısı da korunmaktadır. Visnagin'deki furan halkasının yükseltgenmesiyle elde edilen hidroksi aldehit yapısındaki 6-formil-7-hidroksi-5-metoksi-2-metilkromon bileşiğinden sentezlenen Schiff bazlarıyla ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

Zgorka ve ark., (1998) yaptıkları bir çalışmada Ammi visnaga bitkisinin meyvelerindeki visnagin miktarını SPE-HPLC metoduyla ve farklı çözücüler (MeOH, MeCN ve THF) kullanarak sırasıyla %1.16, 1.17 ve 1.28 olarak bulduklarını bildirmişlerdir.

Günaydın ve Erim (2002) ise, Hatay yöresinde yetişen Ammi visnaga bitkisinin meyvelerindeki visnagin miktarını kapiler elektroforez metoduyla ortalama %0,17 olarak tespit etmişlerdir.

Günaydın ve Beyazit (2003; 2004) yapmış oldukları çalışmalarda, khellin ve visnagin maddelerini, bitkiden kolay ve hızlı bir şekilde izole etmiş ve karakterize etmişlerdir. Kromatografik metodlar, doğal kaynaklardan kimyasal bileşiklerin izolasyonu ve saflaştırılması için iyi bilinen, yararlı metodlardır, ancak zaman alıcıdır ve pahalıdır. Bu nedenle, daha az zaman alan ve ucuz bir izolasyon yönteminin geliştirilmesi önemli olmuştur.

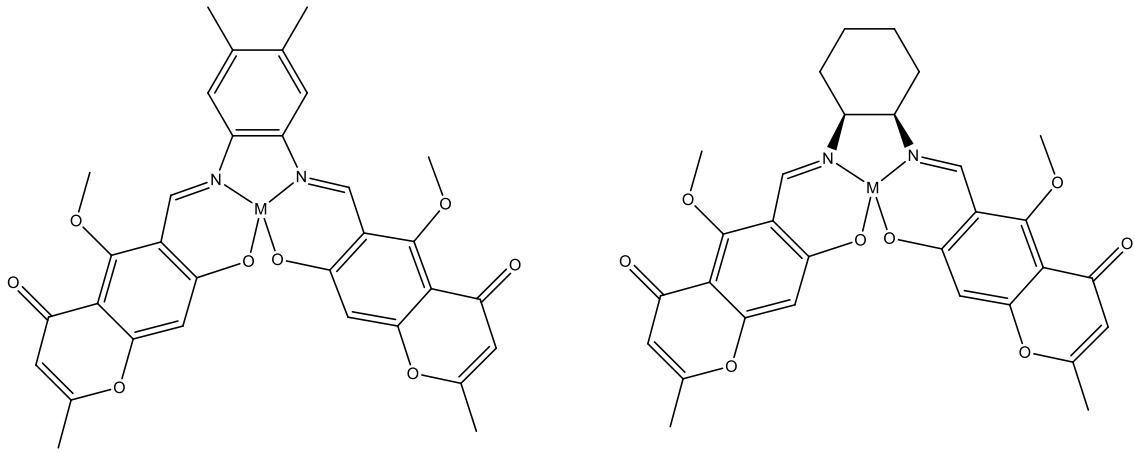
El Ansari ve ark., (2008) yaptıkları çalışmada, visnaginın yükseltgenmesiyle elde edilen 6-formil-7-hidroksi-5-metoksi-2-metilkromon bileşiğinin etilendiamin ve trimetilendiamin ile kondenzasyonu sonucu bis-Schiff bazları sentezlediler. Daha sonra bu ligandların Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) ile olan komplekslerini (Şekil 2.4.) elde ettiler. Bu grubun, sentezledikleri bu metal komplekslerinin termal, spektral ve magnetik çalışmalarıyla ilgili iki yayınları daha bulunmaktadır (El-Ansary ve ark., 2011; Abdel-Fattah ve ark., 2009).



M	R
Co(II)	(CH ₂) ₂ veya (CH ₂) ₃
Cr(III), Fe(III)	(CH ₂) ₂
Cr(III), Fe(III)	(CH ₂) ₃
Ni(II)	(CH ₂) ₃

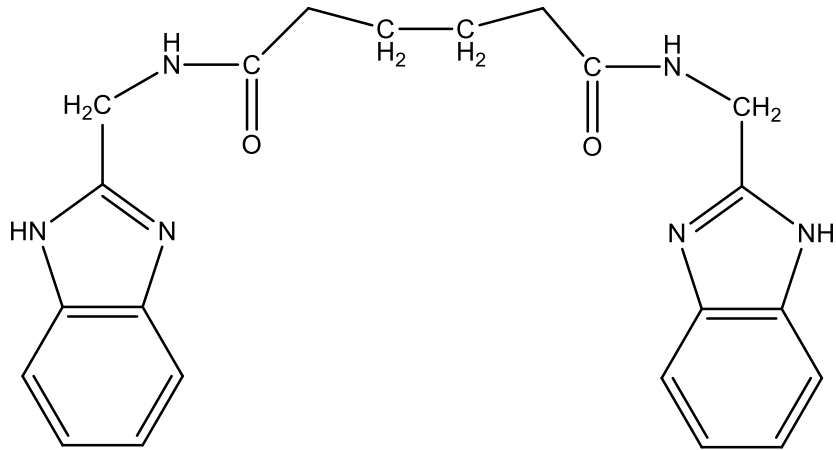
Şekil 2.4. Visnagin temelli Schiff bazı metal kompleksleri

Youssef ve ark. (2009), yine visnaginin yükseltgenme ürünü 6-formil-7-hidroksi-5-metoksi-2-metilkromon ile 4,5-dimetilbenzen-1,2-diamin, (+)-trans-1,2-diaminosikloheksan ve (1R,2S)-sikloheksandiamin bileşiklerinin kondenzasyonu sonucu elde edilen Schiff bazlarının Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Fe(III) komplekslerini (Şekil 2.5) sentezlediler. Kiral diamin bileşiğiyle sentezlenen Schiff bazının Co(II) kompleksinin katalitik aktivitesi olduğunu gösterdiler.

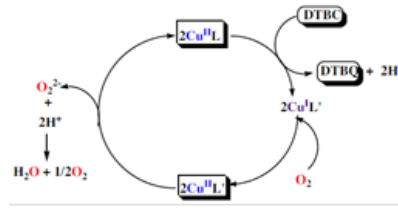


Şekil 2.5. Visnagin temelli Schiff bazı metal kompleksleri

Bakshi ve ark. (2011), bis-benzimidazol diamid ligandı olan N-picolyl-N,N'-bis(2-methylbenzimidazolyl)hexanediamide bileşiğinin Cu (II) kompleksini sentezlemiş ve bu kompleksi 3,5-ditertbütilkatekol bileşiğinin oksidasyonu tepkimesinde katekol oksidaz benzeri katalizör olarak kullanmışlardır (Şekil 2.6.). Çalışmada diamid türevlerinin Cu(II) komplekslerinin katekol oksidasyon mekanizmasını da önermişlerdir (Şekil 2.7.)

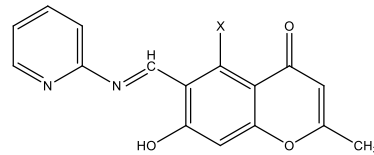
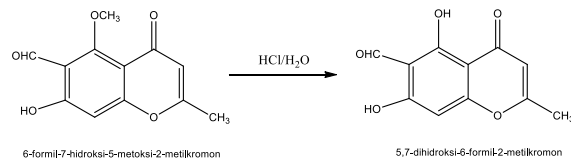


Şekil 2.6. N-picolyl-N,N'-bis(2-methylbenzimidazolyl)hexanediamide



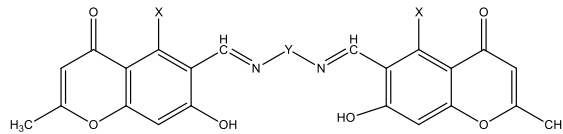
Şekil 2.7. Cu(II) komplekslerinin katekol oksidasyon mekanizması

Amin ve ark., (2012) yaptıkları çalışmada, visnagin yükseltgenme ürünü 6-formil-7-hidroksi-5-metoksi-2-metilkromonun 2-aminopiridin, p-fenilendiamin ve o-fenilendiamin ile kondenzasyonu sonucu ve ayrıca 6-formil-7-hidroksi-5-metoksi-2-metilkromon bileşiğinin hidroliz ürünü olan 5,7-dihidroksi-6-formil-2-metilkromonun da yine 2-aminopiridin p-fenilendiamin ve o-fenilendiamin ile kondenzasyonu sonucu elde edilen Schiff bazlarının (Şekil 2.8.) Gram-negatif bakteriler üzerinde antibakteriyal aktiviteye sahip olduklarını ortaya koymuşlardır.



Mono Schiff Bazı

X = -OH, -OCH₃



Bis Schiff Bazı

X Y

OCH₃ p-C₆H₄

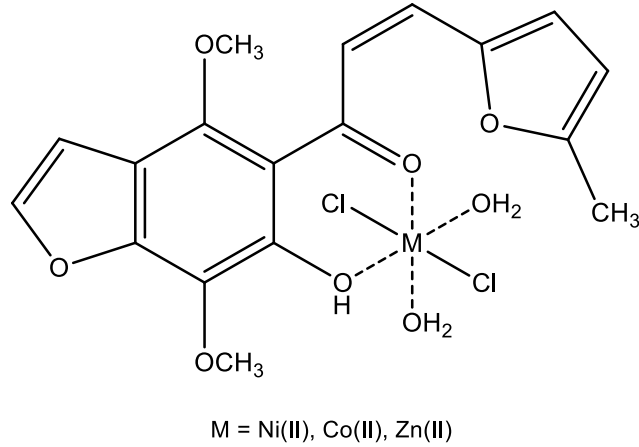
OCH₃ o-C₆H₄

OH p-C₆H₄

OH o-C₆H₄

Şekil 2.8. Visnagin temelli Schiff bazları

Osman ve ark. (2012), khellinone bileşiğinin aril aldehitlerle kondenzasyonu sonucu elde ettikleri chalcone'ları, etanol veya glasiyal asetik asit içerisinde hidrazin hidratla reaksiyona sokarak çeşitli pirazolin türevi maddeler sentezlediler. Bu ligandların ve ligandların bazılarının Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin (Şekil 2.9.) antibakteriyel aktiviteye sahip olduklarını ortaya koydular.



Şekil 2.9. Antibakteriyel aktiviteye sahip schiff bazı metal kompleksi

Bu bilgiler ışığında bu çalışmada visnaginden yola çıkılarak elde edilecek ve kromon iskeletini taşıyan daha önce sentezi gerçekleştirilmemiş Schiff bazı Cu(II) ve Fe(II) komplekslerinin katekol oksidaz benzeri bir etki göstermesi beklenmektedir. Bu çalışma için yapılan literatür taraması sonucunda tasarlanan bileşiklerin sentezinin mümkün olduğu görülmektedir. Yüksek maliyeti olan enzimler yerine aynı aktiviteyi iyi bir etki ile gösteren Schiff bazı metal kompleksleri bu bakımdan enzimlere iyi bir alternatiftir. Ülkemizde ve özellikle Hatay bölgesinde hiçbir ticari değeri olmayan *Ammi visnaga* (L.) Lamarck bitkisinden yüksek saflıkta ve verimde visnagin elde edilmesi ve visnagin yüksekletilmesi sonucu 6-formil-7-hidroksi-5-metoksi-2-metilkromon bileşiğinin yüksek saflık ve verimde eldesi önemlidir.

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Kloroform, bitkinin meyvelerine ekstraksiyon uygulama işleminde ve reksiyonlarda çözücü olarak kullanıldı. Silika jel kolon içerisine yerleştirildi. Etilasetat ve Diklorometan, kolon kromatografisi ve ince tabaka kromatografisinde kullanıldı. Etanol, metal tuzlarının çözeltilerinin hazırlanmasında ve katalitik aktivite tayininde çözücü olarak kullanıldı. Dimetilsülfoksit, katalitik aktivite tayininde çözücü olarak kullanıldı. Asetik asit, ortam pH'sını ayarlama da kullanıldı. Nitrik asit, Schiff bazı metal komplekslerinin analiz için parçalanmasında kullanıldı. Sülfürik asit ve $K_2Cr_2O_7$ Visnagin'in yükseltgenme reaksiyonunda kullanıldı. 4-metil-o-fenilendiamin ve 2-aminobenzilamin Schiff bazı sentezinde kullanıldı. $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ve $CuCl_2$ Schiff bazı metal komplekslerinin sentezinde kullanıldı.

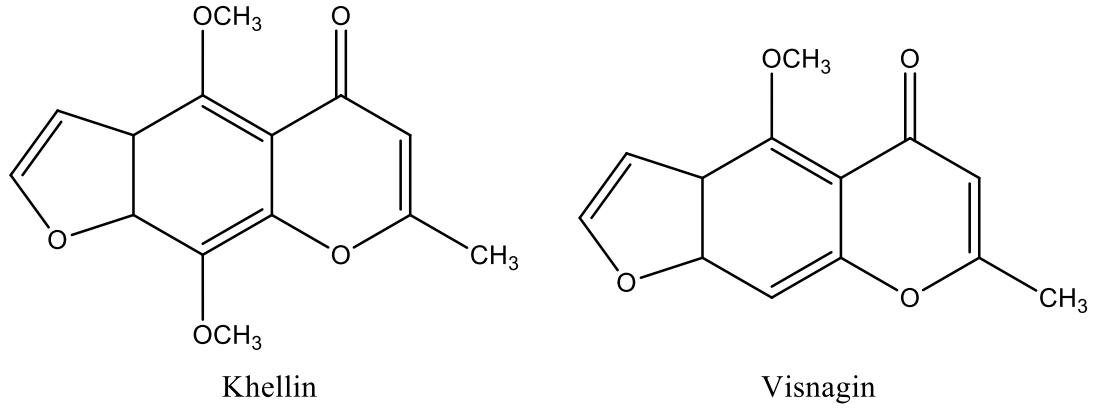
Çalışmalar sırasında ısıtma ve yeri geldiğinde karıştırma işlemleri için ısıtıcılı manyetik karıştırıcı olarak Are marka cihaz kullanıldı. Kurutma işlemleri için Nüve EV018 marka vakumlu etüv kullanıldı. Çözücülerin uzaklaştırılması ve ekstraksiyon işlemleri için Heidolph marka Rotary Evaporatör kullanıldı. İzolasyon işlemleri için kolon kromatografisinde silika jel kullanıldı. Kolon kromatografisini ve Schiff bazı sentezlerini takip edilmesi ve ince tabaka kromatografisinin uygulaması için Sigma marka plaka kullanıldı. Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin yapı tayini için ve katalizör çalışmaları için Optizen Alpha marka UV-Vis spektrofotometresi kullanıldı. Karakterizasyon işlemleri için Infrared spektrofotometresi (IR) olarak Perkin Elmer Spectrum Two marka cihaz kullanıldı. Karakterizasyon işlemleri için NMR cihazı olarak Bruker Biospin 300 MHz Spectrometer marka cihaz kullanıldı. Schiff bazlarının elementel analizi ve karakterizasyonunda LECO-CHNS-932 marka elementel analiz cihazı kullanıldı. Schiff bazı metal komplekslerinde yüzde metal analizi için Perkin Elmer 3100 marka atomik absorpsiyon cihazı kullanıldı. Erime noktası tayini için Thermo marka cihaz kullanıldı. Magnetik süsseptibilite ölçümlerinde Sherwood MK1 marka cihaz kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. *Ammi Visnaga* Bitkisinden Visnagin İzolasyonu

Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Selam Çiftliğinden iki dönem boyunca toplam olarak yaklaşık 10 kg bitki örneği toplandı, serin ve kuru bir yerde muhafaza edilmek üzere paketlenip depolandı. Her seferinde, visnagin bileşiğinin izolasyonu için 500 g olgun ve kuru meyve toz haline getirildikten sonra, Soxhlett aparatında defalarca bol miktarda sıcak su ile ekstrakte edildi. Su ekstreleri birleştirilip, suyu buharlaştırılarak derişik hale getirildi. Yoğunlaştırılmış su ekstresi, bir ayırma hunisi yardımıyla hekzan ile defalarca tüketildi. Hekzan fazları birleştirilerek susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Suyundan kurtarılmış hekzan ekstresi ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. *Ammi visnaga* bitkisinin başlıca aktif bileşenleri olan furanokromon yapısındaki ve daha önce bitkiden izole edilmiş olan (Günaydın ve Beyazit, 2004) khellin ve visnagin standartlarına ait R_F değerleriyle karşılaştırıldığında, hekzan ekstresinin içerisinde khellin ve visnagin bulunduğu tespit edildi. Bunun yanında uzun karbon zincirli olduğu düşünülen apolar ve yağimsı bileşenler de ince tabaka kromatografisinde tespit edildi. İnce tabaka kromatografisinde yürütücü faz olarak EtOAc kullanıldığında ve 366nm UV ışığı altında incelendiğinde, visnagin R_F=0,51’de soluk sarı renkli bir spot olarak, khellin ise R_F=0,57’de sarımsı kahverengi renkli bir spot olarak gözlendi. Furanokromon yapısındaki khellin ve visnagin bileşiklerinin kimyasal yapıları birbirine çok benzediği için bu iki bileşik birbirinden kromatografik metotlarla ayrıldı. Bu amaçla hekzan ekstresi vakum altında tamamen çözücüsünden kurtarıldıktan sonra, çözücü sistemi olarak diklorometan/etil asetat (1:9) kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisine tabii tutuldu.

500 g bitkiden yaklaşık olarak ortalama 1,3g khellin ve 0,6g visnagin izole edildi. Khellin bileşiği başka çalışmalarda kullanılmak üzere paketlenip kaldırıldı. İzolasyon işlemi, sürekli olarak rutin bir şekilde tekrarlandı. Visnagin erime noktası 143-145°C olarak tayin edildi (Günaydın ve Beyazit, 2004).

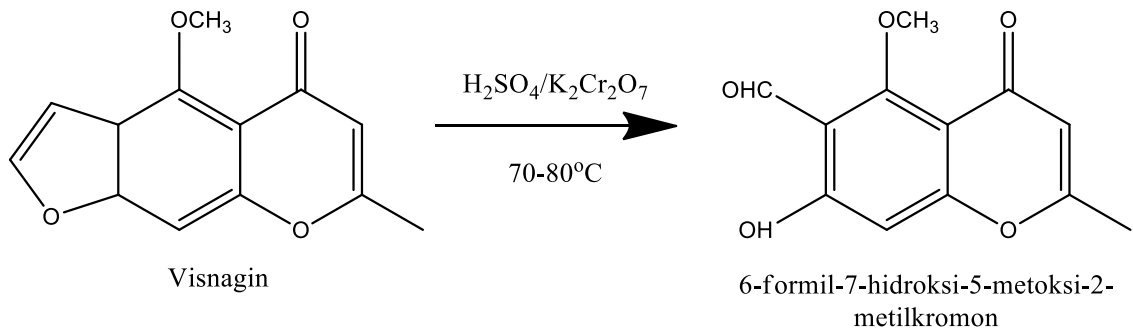


Şekil 3.1. Khellin ve Visnagin'in yapısı.

3.2.2. Visnagin Oksidasyonu ile Hidroksi Aldehit Türevinin Sentezi

Schiff bazı ligandlarının sentezinde kullanılacak olan o-hidroksi aldehit bileşiği, literatürde var olan metot (Schönberg ve ark., 1953) yardımıyla visnagin bileşiğinden yola çıkılarak sentezlendi.

0,5 g (2 mmol) visnagin 60ml %10'luk sıcak sülfürik asit çözeltisi içerisinde çözüldü. Bu çözelti üzerine 40ml %10'luk potasyum dikromat çözeltisi parça parça ilave edilirken, sıcaklığın 70-80°C arasında kalması sağlandı. Hızlı bir şekilde renksiz bir çökelek oluşumu gözlemlendi. Karışım 2 saat oda sıcaklığında bekletildi. Renksiz çökelek süzüldü ve su ile yıkandı. Sıcak sudan yeniden kristallendirilip kurutulduktan sonra, erime noktası tespit edildi. Erime noktasının literatürdeki (Schönberg ve ark., 1953), visnagin yükseltgenme ürünü olan 6-formil-7-hidroksi-5-metoksi-2-metilkromon isimli o-hidroksi aldehit yapısındaki madde ile aynı olduğu gözlenmesine rağmen, yapıdan tam olarak emin olunması için, bileşiğin ¹H-NMR spektrumu alındı

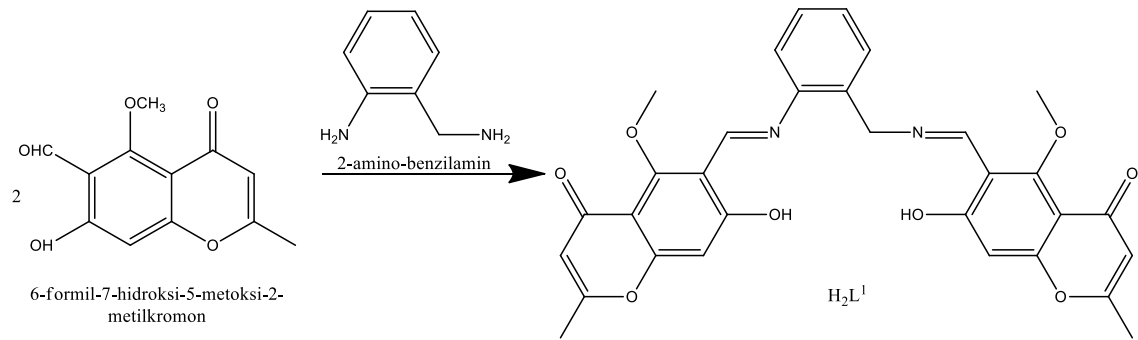


Şekil 3.2. Visnagin'in yükseltgenme reaksiyonu

3.2.3. Schiff Bazlarının Sentezi

3.2.3.1. A¹ ve 2-aminobenzilamin'in Kondenzasyonu ile H₂L¹'in sentezi

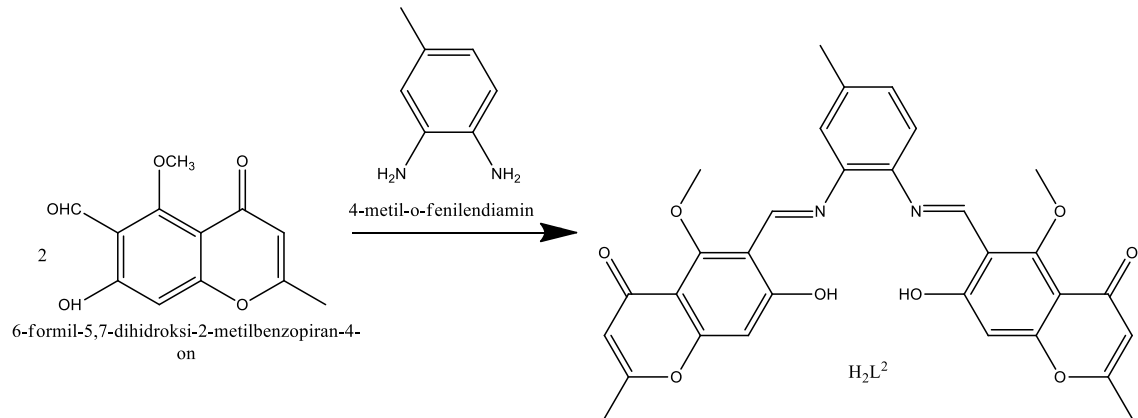
Bir diamin bileşiği olan 2-aminobenzilamin bileşiğinden 0.5 mmol ve 1 mmol visnagin'in yükseltgenme ürünü 6-formil-7-hidroksi-5-metoksi-2-metilkromon, CHCl₃ içerisinde geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Karışım soğutulduğunda sarı renkli bir çökelek oluşumu gözlemlendi. Süzüldü, kurutuldu tartıldı ve erime noktası tayin edildi (225-226°C).



Şekil 3.3. H₂L¹ ligandının sentezi

3.2.3.2. A¹ ve 4-metil-o-fenilendiamin'in Kondenzasyonu ile H₂L²'in sentezi

Bir diamin bileşiği olan 4-metil-o-fenilendiamin bileşiğinin 0.5 mmol'ü ve 1 mmol visnagin'in yükseltgenme ürünü 6-formil-7-hidroksi-5-metoksi-2-metilkromon bileşiği, CHCl₃ içerisinde geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Karışım soğutulduğunda turuncu renkli bir çökelek oluşumu gözlemlendi. Süzüldü, kurutuldu, tartıldı ve erime noktası tayin edildi (254-255°C).

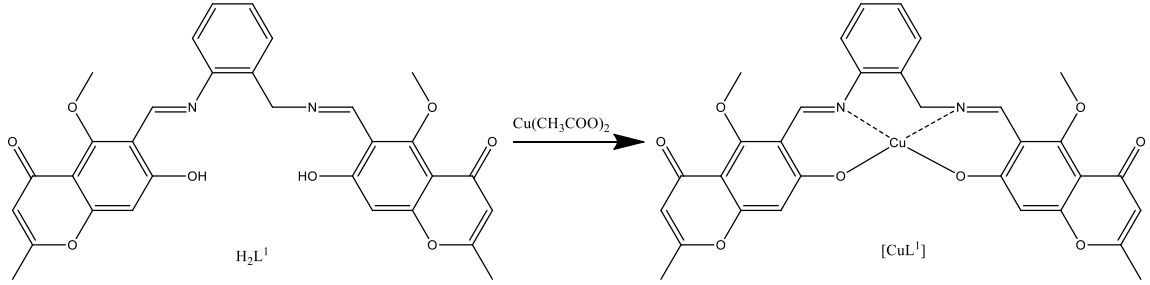


Şekil 3.4. H₂L² ligandının sentezi

3.2.4. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi

3.2.4.1. H₂L¹ bileşiğinin Cu(II) kompleksinin sentezi, [CuL¹]

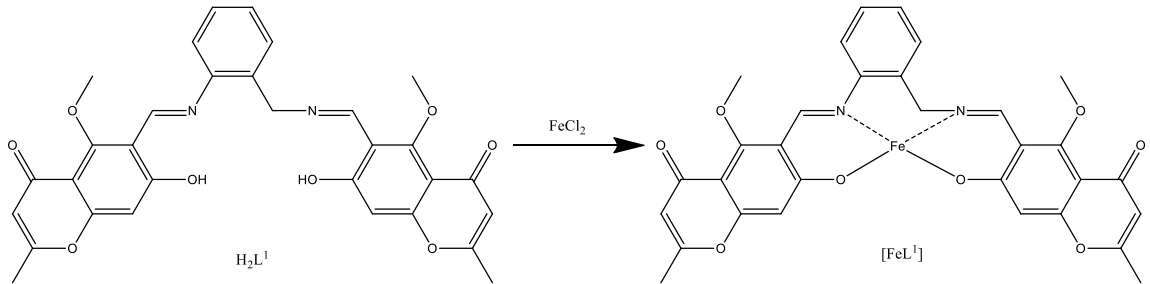
0.5 mmol H₂L¹ ligandının CHCl₃ içerisindeki çözeltisi ve 0.5 mmol Cu(CH₃COO)₂.H₂O tuzunun metanol içerisindeki çözeltisi, 1:1 oranında, geri soğutucu altında 5 saat kaynatılarak koyu yeşil renkli bir metal kompleksi sentezlendi.



Şekil 3.5. [CuL¹] metal kompleksinin sentezi

3.2.4.2. H₂L¹ bileşiğinin Fe(II) kompleksinin sentezi, [FeL¹]

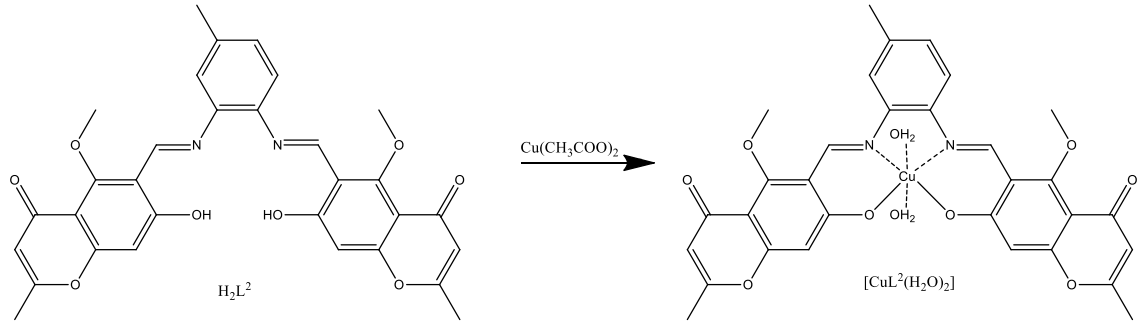
0.5 mmol H₂L¹ ligandının CHCl₃ içerisindeki çözeltisi ve 0.5 mmol FeCl₂.4H₂O tuzunun etanol içerisindeki çözeltisi, 1:1 oranında, geri soğutucu altında 5 saat kaynatılarak koyu kahverengi bir metal kompleksi sentezlendi. Metal kompleksinin yapısı, mevcut analiz sonuçlarına göre aşağıdaki gibi önerildi.



Şekil 3.6. [FeL¹] kompleksinin sentezi

3.2.4.3. H₂L² bileşiğinin Cu(II) Kompleksinin Sentezi, [CuL²(H₂O)₂]

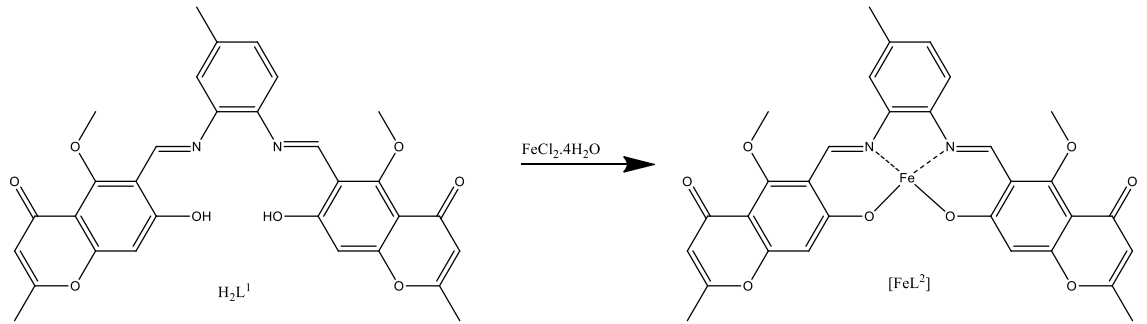
0.5 mmol H₂L² ligandının CHCl₃ içerisindeki çözeltisi ve 0.5 mmol Cu(CH₃COO)₂.H₂O tuzunun etanol içerisindeki çözeltisi 1:1 oranında, geri soğutucu altında 5 saat kaynatılarak koyu kahverengi renkli bir metal kompleksi sentezlendi.



Şekil 3.7. $[\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin sentezi

3.2.4.4. H_2L^2 bileşiğinin Fe(II) kompleksinin sentezi, $[\text{FeL}^2]$

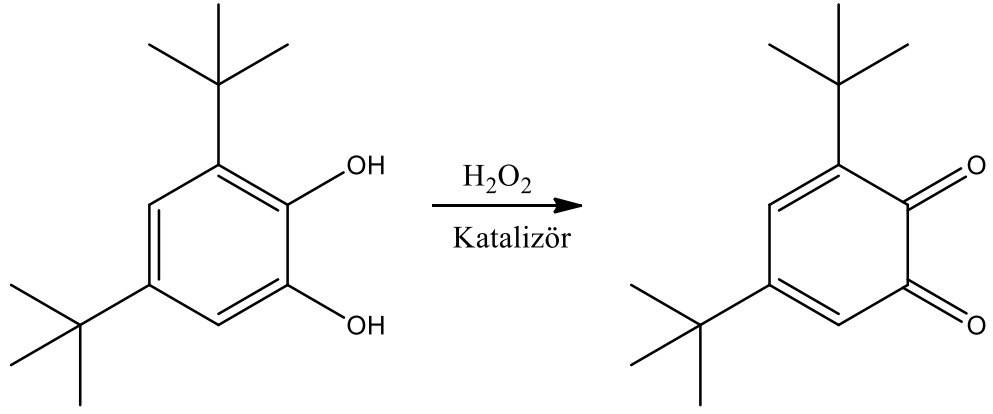
0.5 mmol H_2L^2 ligandının CHCl_3 içerisindeki çözeltisi ve 0.5 mmol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzunun etanol içerisindeki çözeltisi, 1:1 oranında, geri soğutucu altında 5 saat kaynatılarak koyu kahverengi renkli bir metal kompleksi sentezlendi.



Şekil 3.5. $[\text{FeL}^2]$ kompleksinin Sentezi

3.2.5. Katalitik Aktivite Çalışmaları

Katalitik aktivite çalışmaları için ölçümler, UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak 25°C 'de gerçekleştirildi. Katalitik aktivitesi tayin edilecek olan bakır(II) ve demir(II) komplekslerinin etanol içerisindeki ve uygun derişimdeki çözeltilerinin içerisine yükseltgenecek olan 3,5-di-*tert*-bütil katekol bileşiğın uygun derişimdeki çözeltisi eklendi. Burada yükseltgen ajan olarak uygun H_2O_2 çözeltisinden yararlanıldı. Kompleksın katalitik aktivitesi, yükseltgenme reaksiyonu sonucu oluşacak katekinon türevi bileşiğın 390-400 nm aralığındaki absorbans artışı ölçülerek (Fhayli ve ark., 2013) ve gerekli kinetik hesaplamaları yapılarak tayin edildi.



Şekil 3.6. 3,5-di-*tert*-butilkatekol'ün yükseltgenmesi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada yeni tip iki asimetrik Schiff Bazı ve dört yeni metal kompleksi olmak üzere toplam 6 yeni sentez gerçekleştirildi.

Aldehit türevi olarak 6-formil-7-hidroksi-5-metoksi-2-metilbenzopiran-4-on ve diammin türevleri olarak 2-aminobenzilamin ve 4-metil-o-fenilendiamin kullanıldı. Bu bileşiklerin kondenzasyon reaksiyonları ile sentezlenen Schiff bazı ligandları kullanılarak bunların Cu(II) ve Fe(II) metal kompleksleri sentezlendi.

Sentezlenen Schiff bazlarının yapıları; FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, gibi spektroskopik yöntem ve elementel analiz tekniği ile aydınlatılmaya çalışıldı. Schiff bazı metal komplekslerinin yapıları ise; FT-IR, UV-Vis, elementel analiz, magnetik susseptibilite ve molar iletkenlik ile aydınlatılmaya çalışıldı. Sentezlenen bileşiklerin katalitik aktiviteleri UV-Vis cihazı ile çalışıldı.

Elde edilen bu analiz sonuçları ve literatür bilgileri göz önüne alınarak, Schiff bazı ve metal kompleksleri için yapısal formüller önerildi.

Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük sonuçları çizelge 4.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük sonuçları.

Madde	Su	Etanol	Aseton	DMSO
H ₂ L ¹	-	+	+	+
H ₂ L ²	-	+	+	+
[CuL ¹]	-	±	±	+
[FeL ¹]	-	+	+	+
[CuL ² (H ₂ O) ₂]	-	±	±	+
[FeL ²]	-	+	+	+

4.1. Erime Noktası, Renk ve Verim Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen bileşiklerin erime noktası, renk ve verim bulguları çizelge 4.2.' de verilmiştir. Çizelge 4.2.'de görüldüğü gibi Schiff bazı metal komplekslerinin bozunma sıcaklıklarının Schiff bazı ligandından daha fazla olduğu gözlemlendi. Metal komplekslerinin bozunma sıcaklıkları >300°C'de iken ligandların bozunma sıcaklıkları H₂L¹ için 225-226°C ve H₂L² için 254-255°C olarak gözlemlendi.

Ligandlarda görülen koyu sarı rengin, metal tuzu eklenince koyu kahverengi ve koyu kırmızıya dönüşmesi, metallerin ligandlara koordine olması olarak yorumlandı.

Çizelge 4.2. Erime noktası, renk ve verim bulguları

Bileşikler	Renk	E.N (°C)	% Verim
Visnagin	Beyaz	143-145	60
A ¹	Kırık Beyaz	189-190	70
H ₂ L ¹	Sarı	225-226	80
H ₂ L ²	Koyu Sarı	254-255	70
[CuL ¹]	Yeşil	>300	70
[FeL ¹]	Koyu Kahverengi	>300	60
[CuL ² (H ₂ O) ₂]	Açık Kahverengi	>300	60
[FeL ²]	Kahverengi	>300	75

4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen Schiff bazlarının elementel analiz değerleri Çizelge 4.3.'te verilmiştir.

Hesaplanan bağıl element yüzdeleriyle elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında oldukça yakın değerler olduğu görüldü. Bunun sonucu olarak önerilen yapıların elementel analiz bulgularıyla uyumlu olduğu sonucuna ulaşıldı.

Çizelge 4.3. Sentezlenen ligandların elementel analiz sonuçları

Bileşikler	% Bulunan			% Hesaplanan		
	C	H	N	C	H	N
H ₂ L ¹	66.55	5.24	4.98	67.14	4.73	5.05
H ₂ L ²	66.00	4.66	5.09	67.14	4.73	5.05

4.3. AAS Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen metal komplekslerinin içerisinde bulundurduğu metal yüzdesinin oranları Çizelge 4.4.'te verilmiştir. Bu veriler göz önüne alınıp, hesaplanan ve bulunan değerler kıyaslanarak kompleksler için yapılar önerildi.

Çizelge 4.4. Sentezlenen metal komplekslerinin AAS sonuçları

Bileşikler	Bulunan Metal (%)	Hesaplanan Metal (%)
[CuL ¹]	10.86	10.31
[FeL ¹]	8.9	9,18
[CuL ² (H ₂ O) ₂]	9.9	9.74
[FeL ²]	8.8	9,18

4.4. Manyetik Susseptibilite ve Molar İletkenlik Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen metal komplekslerinin geometrik yapıları hakkında bilgi edinebilmek için yapılan manyetik susseptibilite ölçümleri Çizelge 4.5.'de verilmiştir. Bileşiklerin

yapılarıyla ilgili daha çok bilgi edinebilmek için alınan molar iletkenlik sonuçları Çizelge 4.5.'te verilmiştir.

Yapılan manyetik susseptibilite ve 180,7 μs olarak ölçülen 10^{-3} M KCl çözeltisiyle kıyaslanan molar iletkenlik analizleri sonucunda $[\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})_2]$ metal kompleksinin oktahedral (Raman ve ark., 2004), $[\text{CuL}^1]$, $[\text{FeL}^1]$ ve $[\text{FeL}^2]$ metal komplekslerinin tetrahedral geometride olduğu yorumu yapıldı (Demetgül ve ark., 2010).

Çizelge 4.5. Schiff bazı betal komplekslerinin manyetik susseptibilite ve molar iletkenlik sonuçları

Bileşikler	Magnetik Suss. μ_{eff} (B.M)	Molar İletkenlik(μs)
H_2L^1	-	4.68 (nötr)
$[\text{CuL}^1]$	1.78	4.15 (nötr)
$[\text{FeL}^1]$	5.42	18.7 (nötr)
H_2L^2	-	5.39 (nötr)
$[\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})_2]$	1.94	6.26 (nötr)
$[\text{FeL}^2]$	5.62	18.1 (nötr)

4.5. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

H_2L^1 ligandının FT-IR spektrumunda 1639 ve 1617 cm^{-1} 'de iki farklı azometin grubunun gerilme frekansları gözlemlendi. 1673 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı ise benzopiron halkasındaki karbonil grubuna aittir. 3070-2845 cm^{-1} bölgesinde gözlenen çok sayıdaki zayıf band, alifatik ve aromatik C-H gerilmelerini göstermektedir. Ligandın FT-IR spektrumunda, intramoleküler hidrojen bağlarından (O-H-----N) kaynaklı, 2750-2530 cm^{-1} civarında genişçe, zayıf bandlar gözlenmektedir (Demetgül ve ark., 2008). Bundan dolayı $^1\text{H-NMR}$ 'da gözlemlendiği halde, aromatik -OH grubuna ait titreşim bandı FT-IR spektrumunda gözlenmemiştir.

$[\text{CuL}^1]$ metal kompleksinin FT-IR Spektrumunda (Şekil 4.1.), Schiff bazının metale koordine olması sebebiyle elektron yoğunluğunun azalması ve azometin frekansının da düşmesi beklenmektedir. Nitekim, kompleksin IR spektrumunda, azometin grubuna ait gerilme bandının frekansında hafif bir azalma olmuş ve değeri 1617-1601 cm^{-1} 'e kaymıştır. Düşük frekans bölgesinde 564-472 cm^{-1} 'de gözlenen yeni bandlar ise, M-O ve M-N titreşimlerini göstermektedir. Ligandın FT-IR spektrumunda, intramoleküler hidrojen bağlarından (O-H-----N) kaynaklı, 2750-2530 cm^{-1} civarında genişçe bandlar gözlenmekteydi. Ancak bu bandlar, metal kompleksinin spektrumunda oksijenlerin

koordinasyona katılmasıyla oluşan proton değişimi nedeniyle kaybolmuştur (Demetgül ve ark., 2008).

[FeL¹] metal kompleksinin FT-IR Spektrumunda (Şekil 4.1.), azometin grubuna ait gerilme bandının frekansında hafif bir azalma olmuş ve değeri 1629-1600 cm⁻¹'e kaymıştır. Düşük frekans bölgesinde gözlenen yani 562-560 cm⁻¹ civarında gözlenen zayıf bandlar ise, M-O ve M-N titreşimlerini göstermektedir.

H₂L² ligandının FT-IR spektrumunda (Şekil 4.2.), 1626-1614 cm⁻¹'de görülen iki band, iki farklı azometin grubunun gerilme frekanslarına aittir. 1677 cm⁻¹'deki absorpsiyon bandı ise benzopiron halkasındaki karbonil grubuna aittir. 3062-2923 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen çok sayıdaki zayıf band, alifatik ve aromatik C-H gerilmelerini göstermektedir. Yine intramoleküler hidrojen bağlarından (O-H-----N) kaynaklı, 2700-2500 cm⁻¹ civarında genişçe ve zayıf bandlar gözlenmektedir (Demetgül ve ark., 2008). Bu nedenle H₂L¹ ligandının ¹H-NMR spektrumunda gözlenen -OH gruplarına ait titreşim bandları FT-IR spektrumunda gözlenmemiştir.

[CuL²(H₂O)₂] metal kompleksinin FT-IR Spektrumunda (Şekil 4.2.), Schiff bazının metale koordine olması sebebiyle elektron yoğunluğunun azalması ve azometin frekansının da düşmesi beklenmektedir. Kompleksin IR spektrumunda beklendiği üzere, azometin grubuna ait gerilme bandının frekansında hafif bir azalma olmuş ve değeri 1610-1635 cm⁻¹'e kaymıştır. 3656 ve 3463 cm⁻¹'deki bandların komplekse koordine olan su moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Saghatforoush ve ark., 2008). Düşük frekans bölgesinde gözlenen, 570-475 cm⁻¹ civarındaki zayıf bandlar ise, M-O ve M-N titreşimlerini göstermektedir. Ligandın FT-IR spektrumunda, intramoleküler hidrojen bağlarından (O-H-----N) kaynaklı, 2700-2500 cm⁻¹ civarında genişçe bandlar gözlenmekteydi. Ancak bu bandlar, metal kompleksinin spektrumunda oksijenlerin koordinasyona katılmasıyla oluşan proton değişimi nedeniyle kaybolmuştur (Demetgül ve ark., 2008).

[FeL²] metal kompleksinin FT-IR Spektrumunda (Şekil 4.2.), Schiff bazının metale koordine olması sebebiyle elektron yoğunluğunun azalması ve azometin frekansının da düşmesi beklenmektedir. Nitekim, kompleksin FT-IR spektrumunda, azometin grubuna ait gerilme bandının frekansında hafif bir azalma olmuş ve değeri 1641-1604 cm⁻¹'e kaymıştır (Refat ve ark., 2006). Düşük frekans bölgesinde gözlenen yani 580-448 cm⁻¹

civarında gözlenen zayıf bandlar ise, M-O ve M-N titreşimlerini göstermektedir (Demetgül ve ark., 2010).

FT-IR spektrum verilerinin değerlendirilmesi sonucunda temel yapılarda bozunma olmadığı ve beklenen sentezlerin gerçekleştiği sonucuna ulaşıldı. Spektrum bulgularının önerilen yapıları desteklediği görüldü.

Çizelge 4.6. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumları

Bileşikler	CH=N (cm ⁻¹)	C=O (cm ⁻¹)	Ar-C-H (cm ⁻¹)	O-H---N (cm ⁻¹)	M-O ve M-N (cm ⁻¹)
H ₂ L ¹	1639-1617	1673	3070-2845	2750-2530	-
[CuL ¹]	1617-1601	1671	2994-2834	-	564-472
[FeL ¹]	1629-1600	1651	3073-2841	-	563-483
H ₂ L ²	1626-1614	1677	3062-2923	2700-2500	-
[CuL ² (H ₂ O) ₂]	1635-1610	1656	3656-2848	-	570-475
[FeL ²]	1641-1604	1660	3060-2928	-	580-448

4.6. UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

H₂L¹ ligandının UV-Vis absorpsiyon spektrumunda 330 ve 420 nm civarındaki bandlar, sırasıyla azometin grubundaki $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerini gösterdi. Metal kompleksinde koordinasyon sebebiyle bu piklerde kaymalar ve ayrıca yük aktarım bandlarına ait yeni pikler gözlemlendi.

H₂L¹ ligandının ve metal kompleksinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları karşılaştırıldığında, ligandın spektrumundaki $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklan absorpsiyon bandlarının yeri kompleksin spektrumunda koordinasyon nedeniyle kaymış olduğu gözlemlendi, $n-\pi^*$ piklerinin şiddeti zayıfladığı ve yük aktarım bandlarına ait yeni pikler gözlemlendi.

H₂L² ligandının UV-Vis absorpsiyon spektrumu, [FeL²] kompleksinden bariz bir şekilde farklı olduğu gözlemlendi. Liganda ait spektrumdaki 280 nm civarındaki güçlü band, aromatik halkalardaki ortaklanmamış elektron çiftlerinden kaynaklı $\pi-\pi^*$ geçişini ve 340-360 nm civarındaki bandlar ise azometin grubuna ait $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerini gösterdi. Kompleksin spektrumundaki uzun dalga boyunda gözlenen zayıf band ise, metal iyonlarına ait yük aktarım bandından kaynaklanmakta olduğu sonucuna ulaşıldı (Shaafatian ve ark., 2015).

UV-Vis verilerine dayanarak metallerin ligandlara koordine olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

Çizelge 4.7. Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektrum sonuçları

Bileşikler	$\pi - \pi^*$ (nm)	$n - \pi^*$ (nm)
H ₂ L ¹	330	420
[CuL ¹]	350	360
[FeL ¹]	340	365
H ₂ L ²	280	425-460
[CuL ² (H ₂ O) ₂]	285	335
[FeL ²]	265	290

4.8. ¹H-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

H₂L¹ ligandının ¹H-NMR spektrumunda 8.90 ve 9.10 ppm'deki iki keskin singlet, bileşikteki azometin gruplarını temsil etmektedir. Spektrumdaki iki azometin grubunun varlığı, Schiff bazının yapısındaki asimetriyi desteklemektedir. 14.60 ve 15.0 ppm'de gözlenen sinyaller, fenolik –OH protonlarına karşılık gelmektedir. Benzilik –CH₂ protonları ise 5 ppm'de bir singlet olarak görünmektedir. Kromon halkarındaki –OCH₃ grupları 3.90 ve 3.99 ppm'de birer singlet, yine kromon halkaları üzerindeki –CH₃ grupları ise 2.27 ve 2.31 ppm'de birer singlet vermektedir. 7.21 ve 7.46 ppm arasındaki multipler pikler aromatik protonların varlığını göstermektedir.

H₂L² ligandının ¹H-NMR spektrumunda, her bir sinyalin bağlı alan oranı, bileşikte bulunan farklı tip protonların sayısı ile orantılıdır. 14.60 ve 14.69 ppm'de gözlenen iki adet singlet, fenolik -OH protonlarına karşılık gelmektedir. Spektrumda iki adet fenolik -OH grubunun varlığı, Schiff bazının yapısındaki asimetriyi desteklemektedir. Bu yapıdaki asimetri, benzen halkasındaki metil grubundan kaynaklanmaktadır. ¹H-NMR spektrumunda iki farklı azometin protonu, bu bileşikte 9.09 ve 9.11 ppm'de gözlenmektedir (Singh ve ark., 2012). Kromon halkarındaki –OCH₃ grupları 3.98 ve 3.99 ppm'de, yine kromon halkaları üzerindeki –CH₃ grupları ise 2.31 ppm'de görülmektedir. Benzen halkası üzerinde –CH₃ grubuna ait singlet ise 2.47 ppm'dedir.

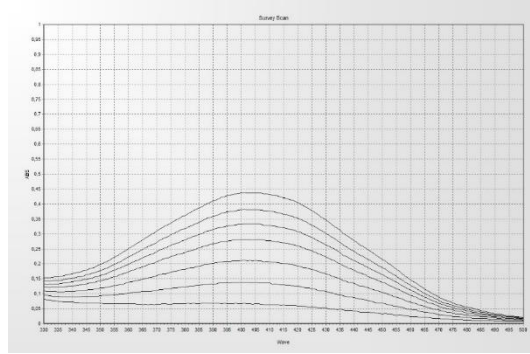
Elde edilen ¹H-NMR spektrum verilerine dayanarak temel yapıların korunduğu ve tasarlanan sentezlerin gerçekleşmesiyle birlikte önerilen yapıların oluştuğu desteklenmektedir.

Çizelge 4.9. Sentezlenen ligandların ¹H-NMR spektrum sonuçları

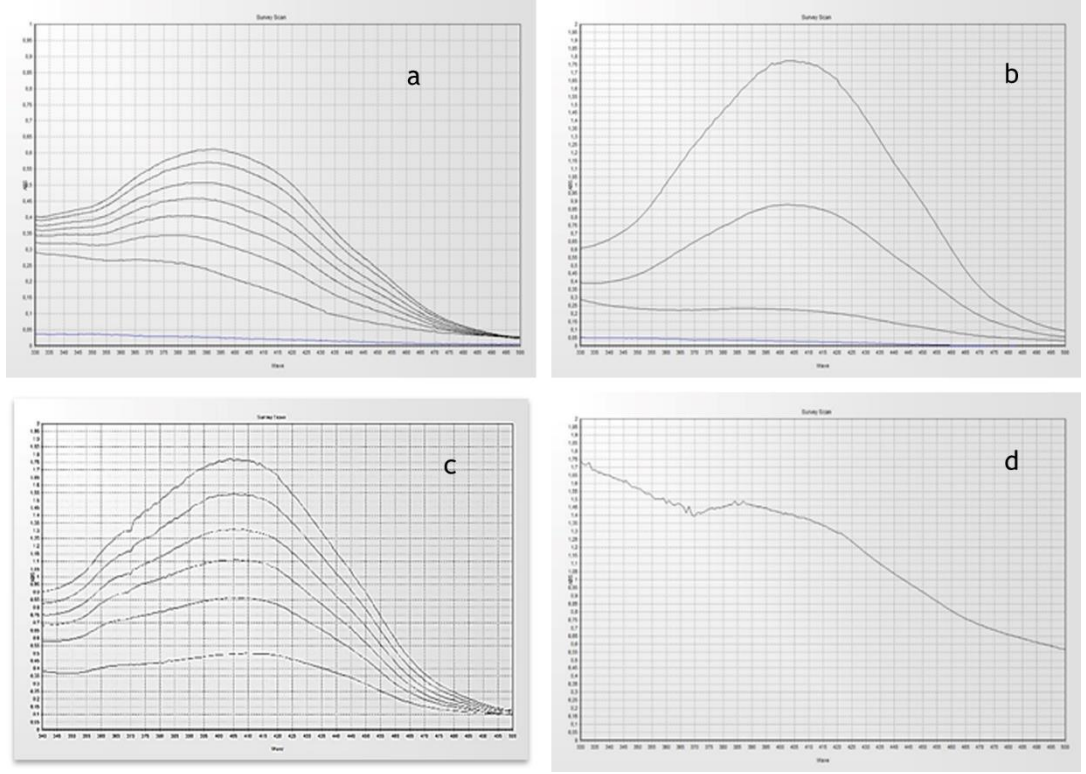
Bileşikler	CH ₃ (ppm)	-OCH ₃ (ppm)	Ar- CH ₃ (ppm)	Ar-H (ppm)	CH=N (ppm)	Ar-OH (ppm)
A1	2.31	4.06	-	6.01-6.63	-	12.10
H ₂ L ¹	2.27-2.31	3.90-3.99	-	7.21-7.46	8.90-9.10	16.60-15.00
H ₂ L ²	2.31	3.97-3.99	2.47	7.09-7.26	9.09-9.11	14.60-19.69

4.9. Katalitik Aktivite Çalışma Bulgularının Değerlendirilmesi

Katalizör çalışmaları için ölçümler, UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak 25°C’de gerçekleştirildi. Her çalışmadan önce 3,5-di-*tert*-bütilkatekol bileşiğinin metanol içerisindeki 10⁻² M çözeltisi taze olarak hazırlandı. Yükseltgen ajan olarak kullanılacak olan %30’luk H₂O₂ çözeltisinin her çalışmadan önce 1 ml’si 10 ml’ye seyreltilti. Yükseltgenme reaksiyonunu gözlemek için, katekol çözeltisinin 9ml’sine 0,01 g Schiff bazı metal kompleksi ve 1ml seyreltik H₂O₂ eklendi. Blank çözelti olarak 9ml metanol ve 1 ml H₂O’dan oluşan çözelti kullanıldı. Kompleksin katalitik aktivitesi, yükseltgenme reaksiyonu sonucu oluşan 3,5-di-*tert*-bütilkatekinon (DTBQ) bileşiğinin 390-400 nm aralığındaki absorbans artışı 5 dakika aralıklarla ölçülerek tayin edildi.

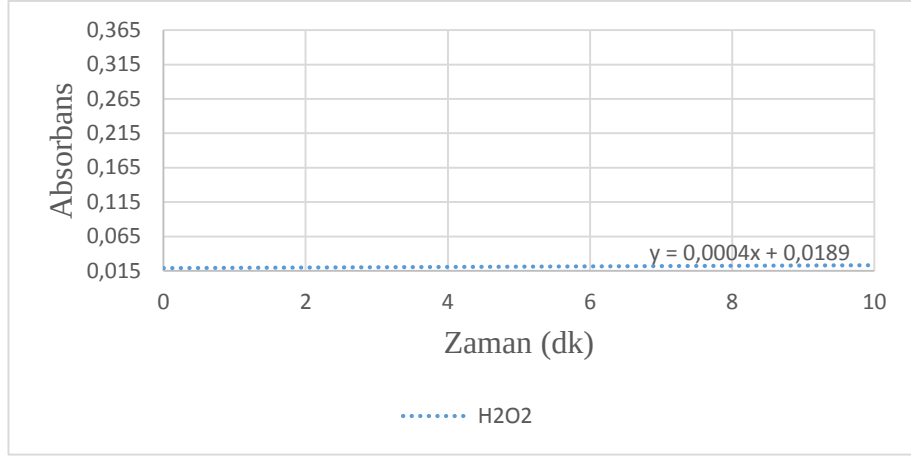


Şekil 4.1. DTBC’nin DTBQ’ye katalizörsüz ortamda dönüşümünün UV-Vis absorpsiyon spektrumu (60dk)

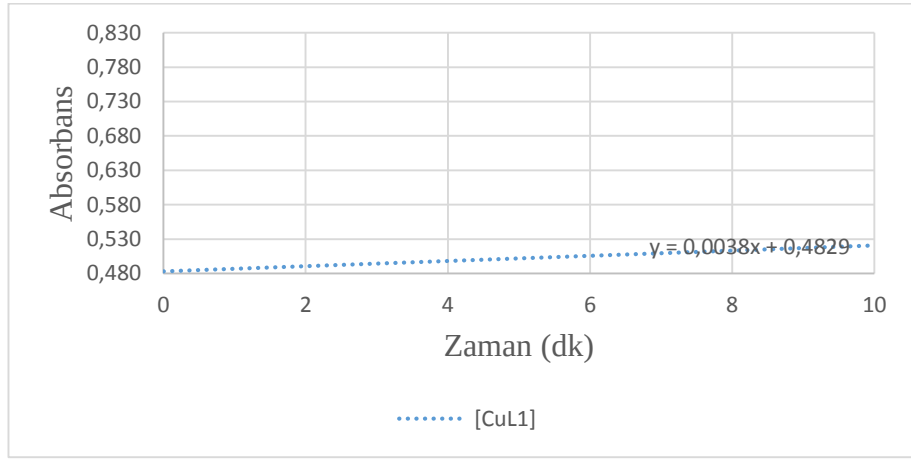


Şekil 4.2. a) DTBC'nin DTBQ'ye katalizörlü $[CuL^1]$ ortamda dönüşümünün UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu (60dk); b) DTBC'nin DTBQ'ye katalizörlü $[FeL^1]$ ortamda dönüşümünün UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu (20dk); c) DTBC'nin DTBQ'ye katalizörlü $[CuL^2(H_2O)_2]$ ortamda dönüşümünün UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu (30dk); d) DTBC'nin DTBQ'ye katalizörlü $[FeL^2]$ ortamda dönüşümünün UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu

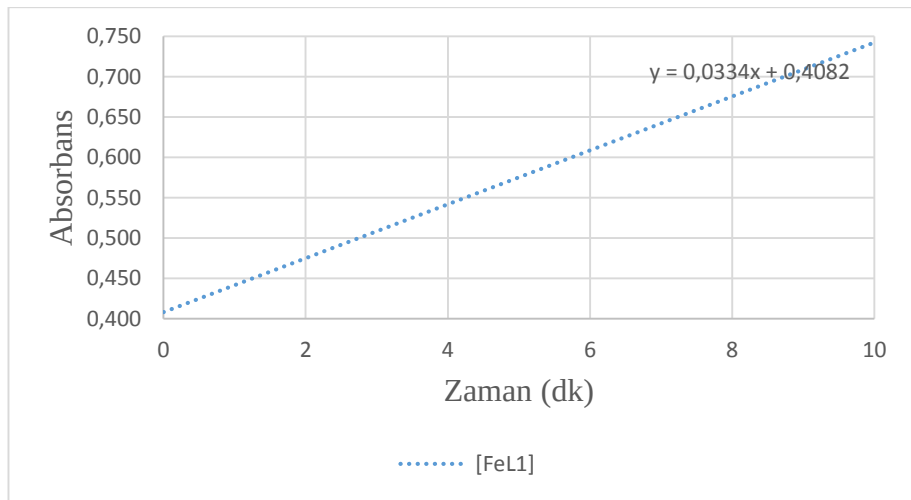
Katalitik aktivite çalışmalarının bir sonraki aşamasında dimetilsülfoksit ile son derişimi 10^{-2} M olacak şekilde hazırlanan 3,5-di-*tert*-bütilkatekol'ün 8 ml'sine 1 ml aynı çözücüdeki 10^{-4} M metal kompleksi ve 1ml %30'luk H_2O_2 çözeltisi eklenerek daha önceki ölçümlerde maksimum absorbansın tespit edildiği 400 nm'de 1'er dk aralıklarla toplam 10 dk UV-Vis cihazında ölçüm yapılmış ve elde edilen veriler karşılaştırılmıştır (Şekil 4.3.).



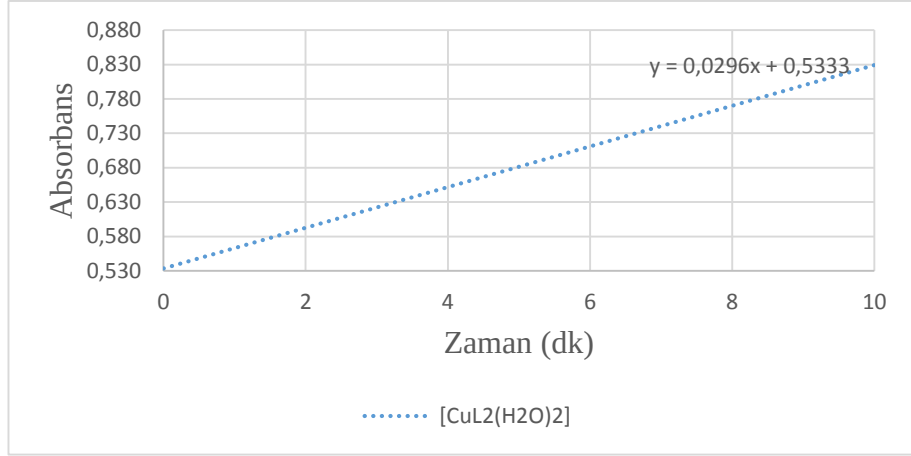
Şekil 4.3. Metal kompleksi kullanılmadan yapılan çalışma



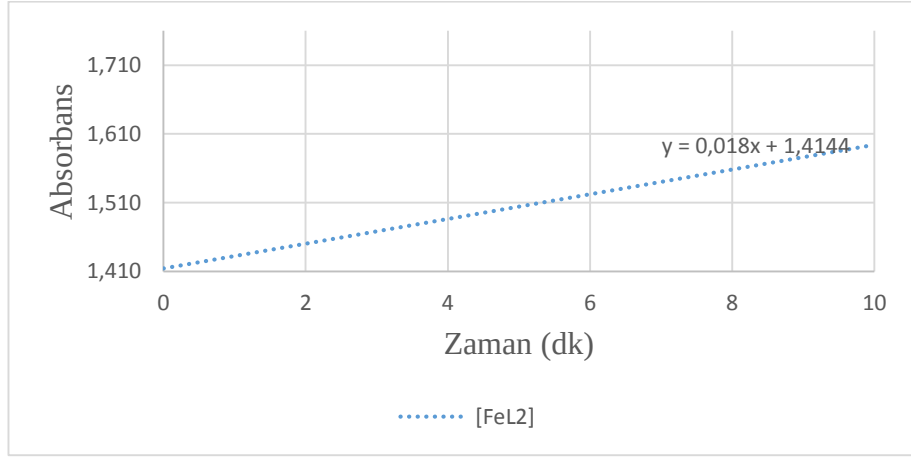
Şekil 4.4. [CuL¹] metal kompleksi katalitik aktivite çalışması



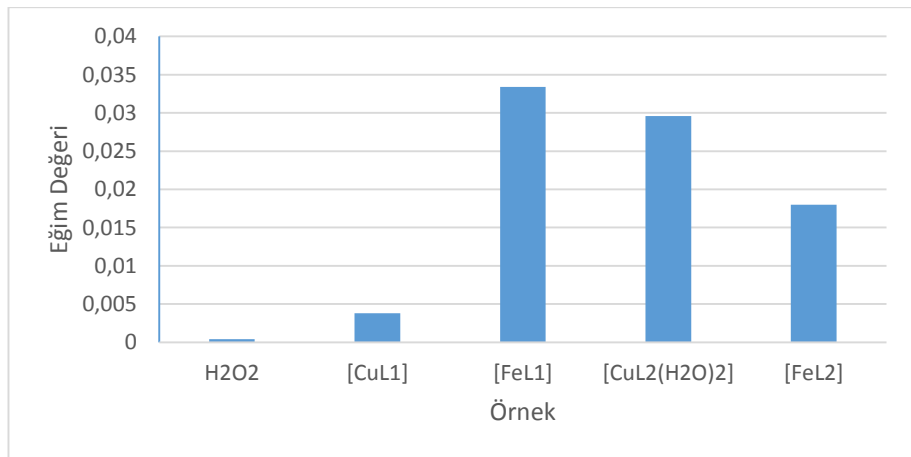
Şekil 4.5. [FeL¹] metal kompleksi katalitik aktivite çalışması



Şekil 4.6. $[\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})_2]$ metal kompleksi katalitik aktivite çalışması



Şekil 4.7. $[\text{FeL}^2]$ metal kompleksi katalitik aktivite çalışması



Şekil 4.8. Örneklerin absorbans-zaman grafiklerinin eğimleri

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada literatürde bulunmayan N,N'-Bis(6-formil-7-hidroksi-5-metoksi-2-metilkromoniliden)2-aminobenzilamin (H_2L^1) ve N,N'-Bis(6-formil-7-hidroksi-5-metoksi-2-metilkromoniliden)4-metil-o-fenilendiamin (H_2L^2) ligandları sentezlendi. Sentezlenen 2 yeni asimetrik Schiff bazı ligandı ile bunların Cu(II) ve Fe(II) metal kompleksleri sentezlenip, toplam 6 yeni bileşik elde edildi. Ligandların yapıları analitik ve spektroskopik (Elemental analiz, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR ve UV-Vis) yöntemleriyle aydınlatıldı. Sentezlenen Cu(II) ve Fe(II) metal komplekslerinin yapıları ise, (AAS, Magnetik Susseptibilite, UV-Vis, FT-IR) yöntemleri ile karakterize edildi.

Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak bileşikler için en uygun yapısal formüller önerildi ve aşağıdaki sonuçlar elde edildi.

1. Schiff Bazlarının sentezi, yüksek verim ve saflıkta gerçekleştirildi.
2. Belirtilen yöntemlerle sentezlenmiş olan yeni tip asimetrik Schiff Bazlarının Cu^{2+} , Fe^{2+} geçiş metalleri ile kompleksleri elde edilmiş, yapı ve özellikleri belirlendi.
3. Elde edilen Schiff bazı metal komplekslerinin katalitik aktiviteleri incelendi ve katekolaz benzeri aktivitede iyi oldukları elde edilen bulgularla tespit edildi.

En iyi aktiviteyi gösteren Schiff bazı metal kompleksinin $[FeL^1]$ olduğu bulgusuna ulaşıldı.

Ayrıca bu ligandlar şelat eldesinde, metallerin ve diğer maddelerin ayrılmasında kullanılabilirler. Sentezlenecek olan Schiff bazları ve Schiff bazı metal komplekslerinin antifungal ve antiviral etkilerinden dolayı ilgili alanlarda kullanılabilirler.

Schiff bazları ve metal kompleksleri katalitik aktivitelerinden dolayı birçok çalışmada katalizör olarak kullanılabilirler. Katalizörler, hammaddenin korunmasını, safsızlıkların azaltılmasıyla yüksek seçicilik ve üretimde yüksek verimlilik elde edilmesini sağlar. Kimyasal reaksiyonların hammadde ve enerji gereksinimlerini azaltır. Sentezlenen Schiff bazları ve metal komplekslerinin sözü edilen yararlı özellikleri ve sentez yöntemlerinin bir takım avantajlarından (basit, teknolojik v.b.) dolayı laboratuvar ve endüstri üretiminde uygulamaya sunulabilirler.

KAYNAKLAR

- Abdel-Fattah, H.M., El-Ansary, A.L., Abdel Kader, N.S., 2009. Thermal and spectral studies on complexes derived from tetradentate Schiff bases. **J. Therm Anal Calorim**, 96: 961-969.
- Abu-Hashem, A.A., El-Shazly, M., 2015. Synthesis, reactions and biological activities of furochromones: A review. **European Journal of Medicinal Chemistry**, 90, 633-665.
- Amin R.M., Abdel-Kader, N.S., El-Ansary, A.L., 2012. Microplate assay for screening the antibacterial activity of Schiff bases derived from substituted benzopyran-4-one. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 95, 517-525.
- Bakshi, R., Rossi, M., Caruso, F., Mathur, P., 2011. Copper(II) complexes of a new N-picolylated bis benzimidazolyl diamide ligand: Synthesis, crystal structure and catechol oxidase studies. **Inorganica Chimica Acta**, 376, 175–188.
- Beyazıt, N., 2001, Ammi visnaga (Lam.) bitkisinin kimyasal bileşiminin incelenmesi ve özel etkili kozmetik preparatlarının formülasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi.
- Brown, R.S., Zamkaneı, M., and Cocho, J.L., 1984. Tris(imidazole)-Containing Phosphine: M₂⁺ Complexes as Biomimetic Catalysts. Importance of a L:M₂⁺-OH in the Catalyzed Bimolecular Hydrolysis of p-Nitrophenyl Picolinate. **J. Am. Chem. Soc.**, 106, 5222-5228.
- Da Silva, C.M., Da Silva, D.L., Modolo, L.V., Alves, R.B., De Resende, M.A., Martins, C.V.B., De Fatima, A., 2011. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. **Journal of Advanced Research**, 2(1), 1-8.
- Davis, P.H., 1969. **Flora of Turkey and the East Aegean Islands**, 4. cilt, 426-427.
- Demetgöl, C., Karakaplan, M., Serin, S., Diğrak, M., 2009. J. Coord. Chem., 62 (21), 3544-3551.
- Demetgöl, C., Deletioğlu, D., Karaca, F., Yalçınkaya, S., Timur, M., Serin, S., 2010. Synthesis and characterization of a Schiff base derived from 2aminobenzylamine and its Cu(II) complex: electropolymerization of the complex on a platinum electrode. **Journal of Coordination Chemistry**, 63: 12, 2181-2191.
- Drozdak, R., Allaert, B., Ledoux, N., Dragutan, I., Dragutan, DU, X.D., and YU, X.D., 1997. Synthesis of catalytically active polymer-bound schiff base manganese complexes for selective epoxidation of unfunctionalized olefins. **Journal of Polymer Science**, 35; 3249-3254.
- El-Ansary, A.L., Abdel-Fattah, H.M., Abdel-Kader, N.S., 2008. Synthesis and characterization of tetradentate bis-Schiff base complexes of di- and tri-valent transition metals. **Journal of Coordination Chemistry**, Vol 6, No 18, 2950-2960.
- El-Ansary, A.L., Abdel-Fattah, H.M., Abdel-Kader, N.S., 2011. Synthesis, spectral, thermal and magnetic studies of Mn(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with some benzopyran-4-one Schiff bases. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 79, 522-528.

- El-Fiky, F.K., Rammel, R.P., Staba, E.J., 1989. Ammi visnaga: Somatic embryo induction and furanochromone production in embryos, seedlings and plants. **Planta Medica**, 55, 446- 451
- Farrauto, R.J., and Bartholomew, C.H. 2005. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. 561-627p.
- Fhayli, K., Gatard, S., Mohamadou, A., Dupont, L., Bouquillion, S., 2013. Poly(propylene imine) (PPIs) dendrimers modified with glyceryl moieties: Powerful catalysts for catecholase. **Inorg. Chem. Commun.**, 27, 101-104.
- Galal, S.A., El-All, A.S.A., Abdallah, M.M., El-Diwani, H.I., 2009. Synthesis of potent antitumor and antiviral benzofuran derivatives. **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters**, 19, 2420-2428.
- Gammil, R.B., Nash, S.A., 1986. Oxymetallation of khellin. Solvomercration, osmylation and palladium-catalyzed oxidation of the furan ring in khellin. The synthesis of highly oxygenated chromones and 2-substituted furochromones. **J. Org. Chem.**, 51, 3116-3123.
- Gupta, K.C., Sutar, A.K., 2008. Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, 252(12-14), 1420-1450.
- Günaydın, K., Beyazit, N., 2003. Ammi visnaga L. growing in Turkey and Vitiligo. **Cosmoderm III and 5th International Cosmetics Symposium Proceedings**, 40-44.
- Günaydın, K., Beyazit, N., 2004. **Nat. Prod. Res.**, 18(2), 169-175.
- Günaydın, K., Erim, F.B., 2002. **J. Chromatogr. A.**, 954 (1-2), 291-294.
- Khan, M.M.T., Halligudi, S.B., Shukla, S., and Shaik, Z.A., 1990. Reductive carbonylation of nitrobenzene to phenylurethane catalyzed by Ru(III)-schiff base complexes. **J. Mol.Catal.**, 57, 301-305.
- Klabunde, T., Eicken, C., Sacchettini, J.C., Krebs, B., 1998. Crystal structure of a plant catechol oxidase containing a dicopper center. **Nat Struct Biol.**, 5(12):1084-90.
- Köksal, H., 1999. Yeni İmin-Oksim Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. **F.Ü. Doktora Tezi**, Elazığ, 105s.
- Kumar, S., Dhar, D.N., Saxena, P.N., 2009. Applications of metal complexes of Schiff bases – A Review. **Journal of Scientific and Industrial Research**, 68, 181-187.
- Mahindru, S.N., 1992. Indian plant perfumes. **Pub Metropolitan**, New Delhi, 103-104.
- Mirkhani, V., Tangestaninejad, S., Moghadam, M., Mohammadpoor-Baltork, I., Kargar, H., 2005. Efficient oxidation of sulfides with odium periodate catalyzed by manganese (III) Schiff base complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 242(1-2), 251-255.
- Orgel, L.E., 1960. **An Introduction to The Transition-Metal Chemistry Ligand Field**. 300s.
- Ortel, B., Tanew, A., Hönigsmann, H., 1988. Treatment of vitiligo with khellin and ultraviolet A. **Journal of American Academy of Dermatology**, 18 (4), Part 1, 693-701.

- Osman, S.A., Yosef, H.A.A., Hafez, T.S., El-Sawy, A.A., Mousa, H.A., Hassan, A.S., 2012. Synthesis and antibacterial activity of some novel chalcones, pyrazoline and 3-cyanopyridine derivatives based on khellinone as well as Ni(II), Co(II) and Zn(II) Complexes. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, 6(3), 852-863.
- Othmer, K., 1938. Encyclopedia of Chemical Technology. **Wiley**, 16, 795- 804.
- Patai, S., 1970. Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. **Wiley, New York**, pp. 238-247.
- Raman, N., Ravichandran, S., Thangaraja, C., 2004. Copper(II), cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) complexes of Schiff base derived from benzil-2,4-dinitrophenylhydrazone with aniline. **J. Chem. Sci.**, 116, 4, 215–219.
- Ramesh, R., Sivagamasundari, M., 2003. Synthesis, Spectral and Antifungal Activity of Ru(II) Mixed-Ligand Complexes. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and NanoMetal Chemistry**, 33, 899-910.
- Refat, M.S.; El-Deem, I.M., Ibrahim, H.K., El-Ghool, S., 2006. Synthesis and spectroscopic studies of some transition metal complexes of a novel Schiff base ligands derived from 5-phenylazo-salicylaldehyde and o-amino benzoic acid. **Spectrochim. Acta A.**, 65, 1208-1220
- Reile, I., Kalle, S., Werner, F., Jarving, I., Kudrjashova, M., Paju, A., Lopp, M., 2014. Heterogeneous platinum catalytic aerobic oxidation of cyclopentane-1,2-diols to cyclopentane-1,2-diones. **Tetrahedron**, 70, 3608-3613.
- Saghatforoush, L.A., Aminkhani, A., Ershad S., Karimnezhad, G., Ghammamy S., Kabiri, R., 2008. Preparation of Zinc (II) and Cadmium (II) Complexes of the Tetradentate Schiff Base Ligand 2-((E)-(2-(2-(pyridine-2-yl)-ethylthio)ethylimino)methyl)-4-bromophenol (PytBrsalH). **Molecules**, 13, 804-811.
- Schönberg, A., Badran, N., Starkowsky, N.A., 1953. Furo-chromones and -Coumarins. VII. Degradation of Visnagin, Khellin and Related Substances; Experiments with Chromic Acid and Hydrogen Peroxide; and a Synthesis of Eugenitin. **J. Am. Chem. Soc.**, 75(20), 4992-4995.
- Schönberg, A., Badran, N., Starkowsky, N.A., 1955. Furo-chromones and –Coumarins. IX. Reactions of Khellol Glucoside, Visnagin and Bergapten. **J. Am. Chem. Soc.**, 77, 1019-1021.
- Scovill, J.P., Klayman, D., and Franchino, F., 1982. 2-acetylpyridine thiosemicarbazones. 4. complexes with transition metals as antimalarial and antileukemic agents. **J. Med. Chem.**, 25, 1261.
- Shafaatian, B., Ozbakzaei, Z., Notash, B., Rezvani, S.A., 2015. Synthesis, characterization, single crystal X-ray determination, fluorescence and electrochemical studies of new dinuclear nickel(II) and oxovanadium(IV) complexes containing double Schiff base ligands. **Spectrochim. Acta A**, 140, 248-255.
- Shahabadi, N., Kashanian, S., Darabi, F., 2010. DNA binding and DNA cleavage studies of a water soluble cobalt (II) complex containing dinitrogen Schiff base ligand: The effect of metal on the mode of binding. **Eur. J. Med. Chem.**, 45(9), 4239-4245.

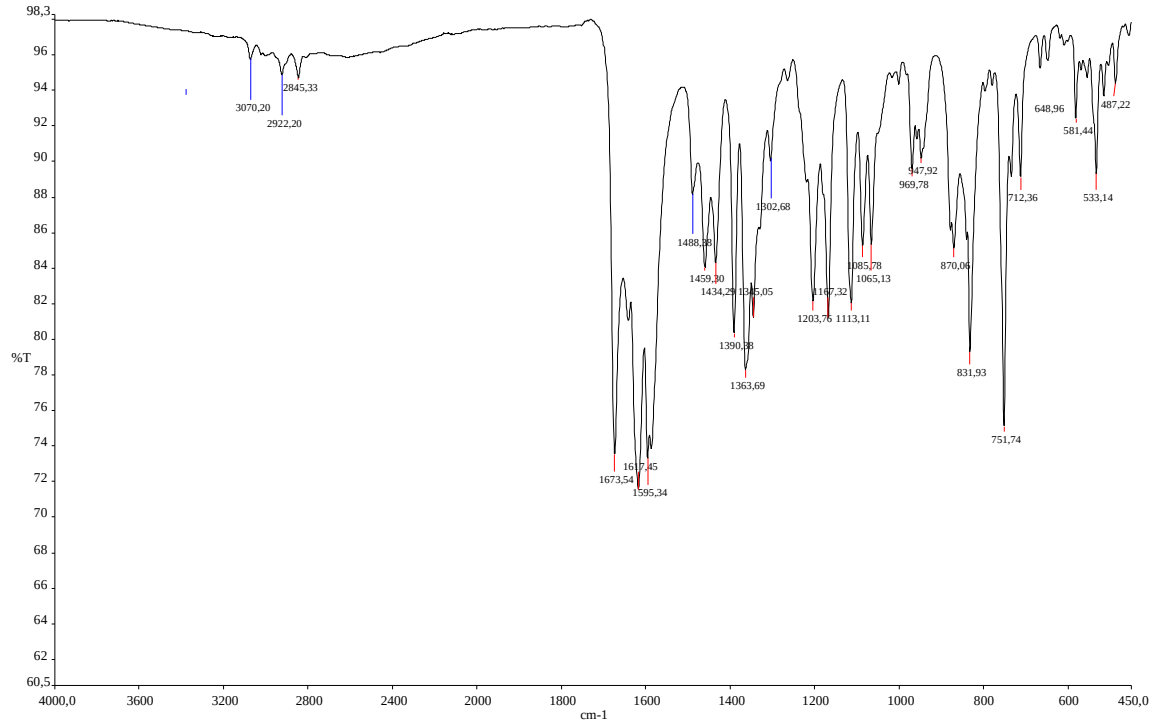
- Singh, M.S., Verma, R.K., Singh S., Gupta, A., 2012. Efficient synthesis of 13- to 20-membered Schiff base macrocycles *via* non-template method. **Indian Journal of Chemistry**, 51B, 866-870.
- Spath, E., W. Gruber, 1938. Die Konstitution des Kellins (aus Ammi visnaga) I. Mitteil über natürliche Chromone. **Ber.**, 71(1) 106-113.
- Spath, E., W. Gruber, 1941. Die Konstitution des Visnagins (aus Ammi visnaga) II. Mitteil über natürliche Chromone. **Ber.**, 74(8), 1492-1500.
- Tanker, N., Tanker, M., 1998. Farmakognozi. **Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları**, Ankara, Cilt 2, 406-407.
- Thangadurai, T.D., Gowr, M., Natarajan, K. 2002. Synthesis and Characterisation of Ruthenium(III) Complexes Containing Monobasic Bidentate Schiff Bases and Their Biological Activities, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 32, 329-343.
- W.H.O., 2007. Fructus Ammi visnagae, **Monographs on Selected Medicinal Plants**, Volume 3, 23-32, 2007.
- Yeap, G.Y., Ha, S.T., Ishizawa, N., Suda, K., Boey, P.L., Mahmood, W.A.K., 2003. Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of para substituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines. **Journal of Molecular Structure**, 658, 87-99.
- Youssef, N.S., El-Zahany, E.A., Barsoum, B.N., El-Seidy, A.M.A., 2009. Synthesis and characterization of copper(II), cobalt(II), nickel(II), and iron(III) with two diamine Schiff bases and catalytic reactivity of a chiral diamine cobalt(II) complex. **Transition Met. Chem.**, 34, 905-914.
- Zgorka, G., Dragan, T., Glowniak, K., Basiura, E., 1998. Determination of furanochromones and pyranocoumarins in drugs and Ammi visnaga fruits by combined solid-phase extraction–high-performance liquid chromatography and thin-layer chromatography–high-performance liquid chromatography. **J. Chromatogr. A.**, 797 (1-2), 305-309.

ÖZGEÇMİŞ

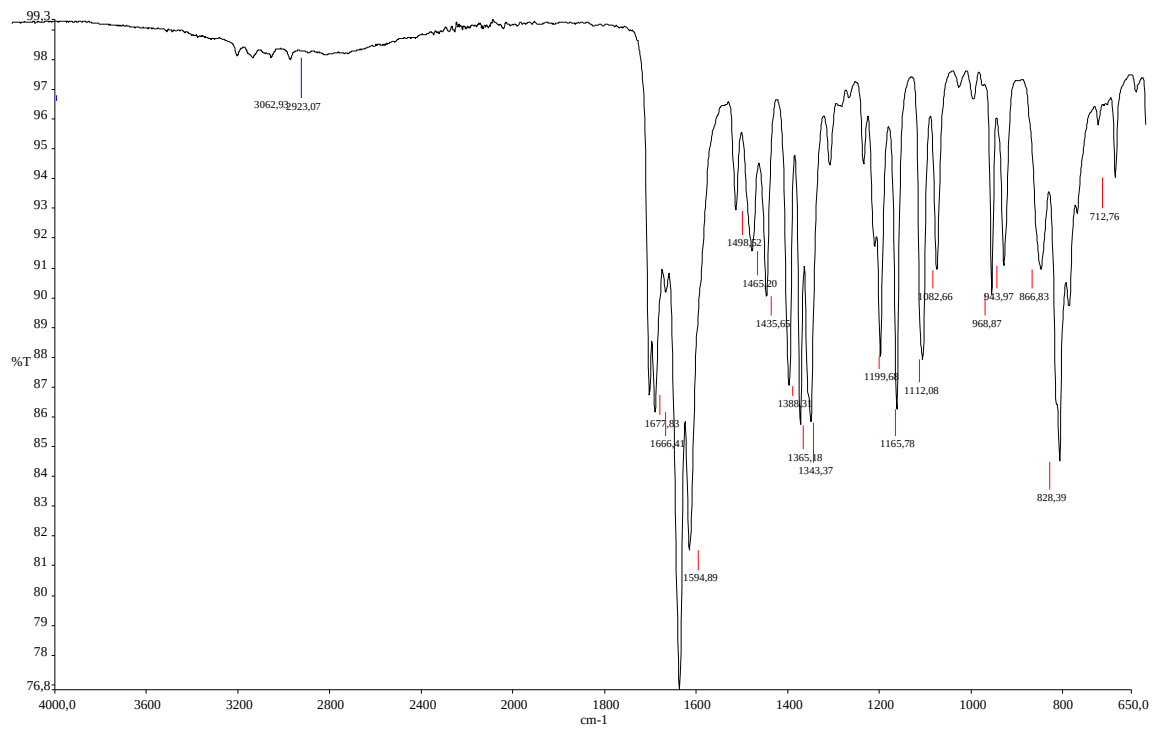
Yazar, 1990 yılında Antakya/Hatay’da doğdu. İlkokul, Ortaokul ve Lise öğrenimini aynı şehirde tamamladı. 2008 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ nü kazandı. Üniversiteden 2013 yılında mezun oldu. 2013 yılı güz döneminde Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2015 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Pedagojik Formasyon Eğitimini tamamladı.

EKLER

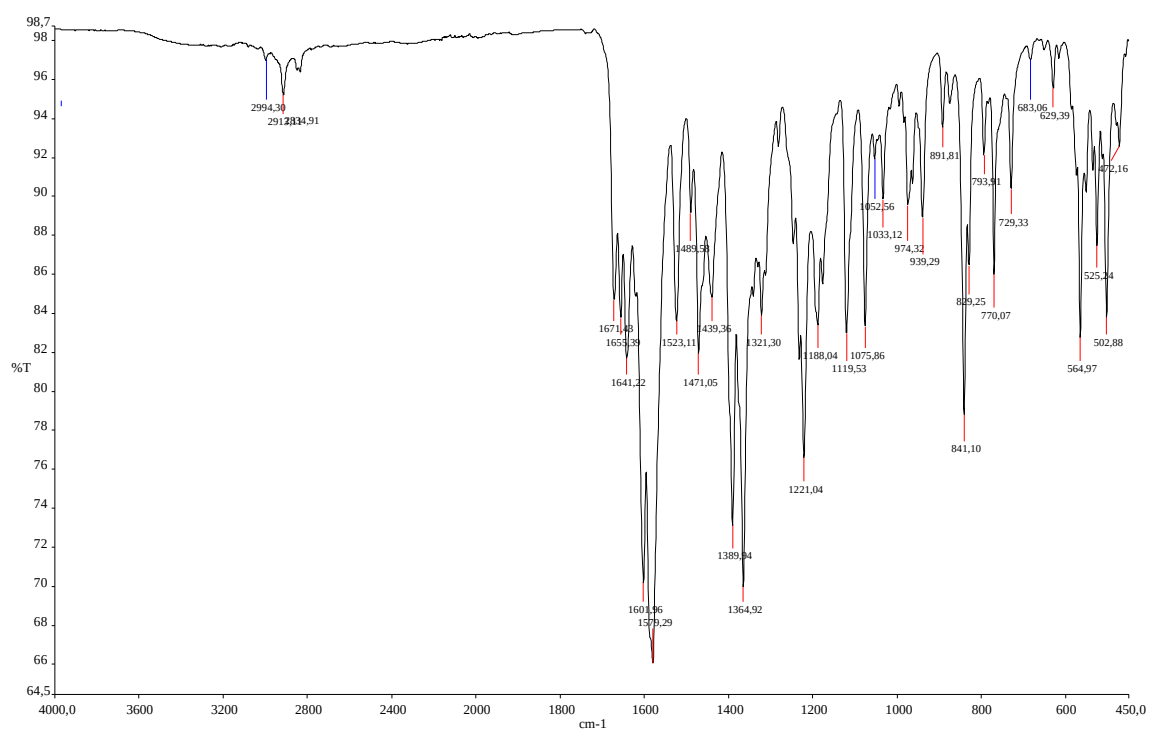
Ek 1. H₂L¹'in FT-IR Spektrumu



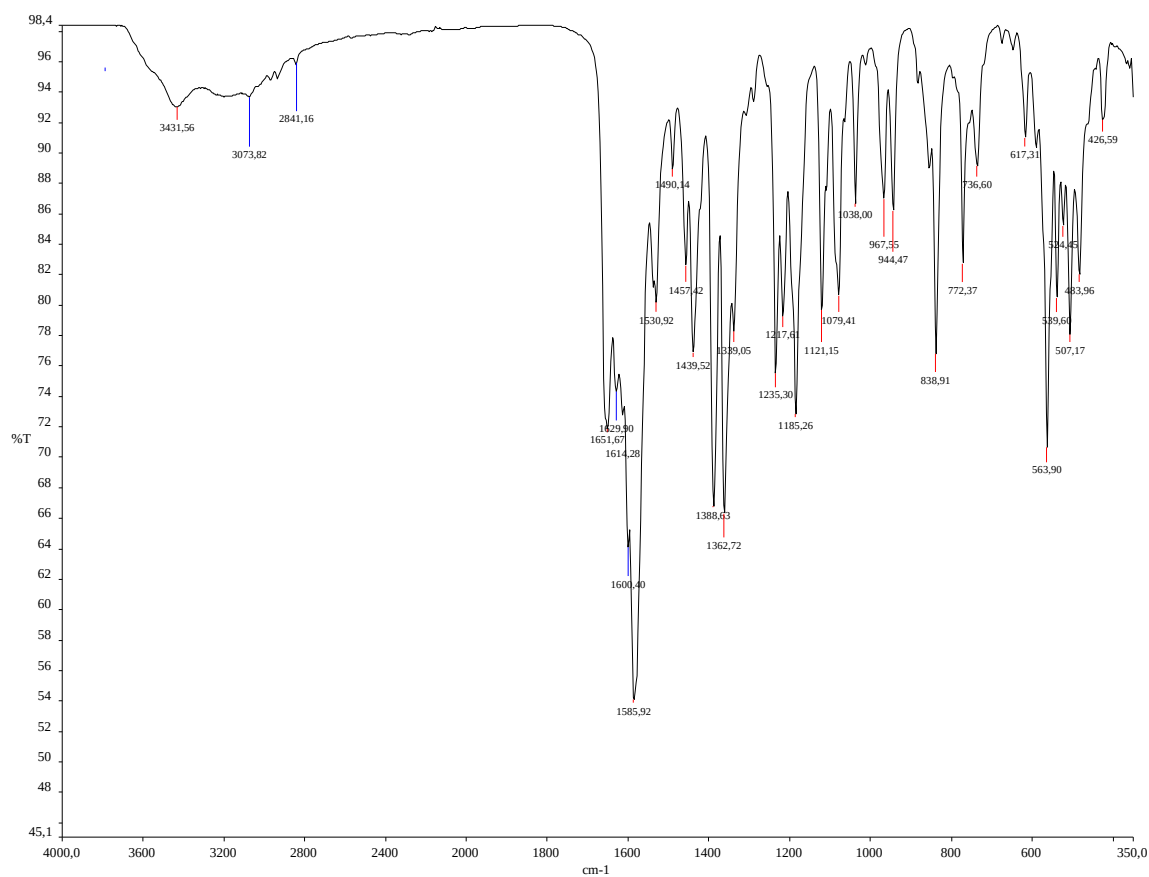
Ek 2. H₂L²'in FT-IR Spektrumu



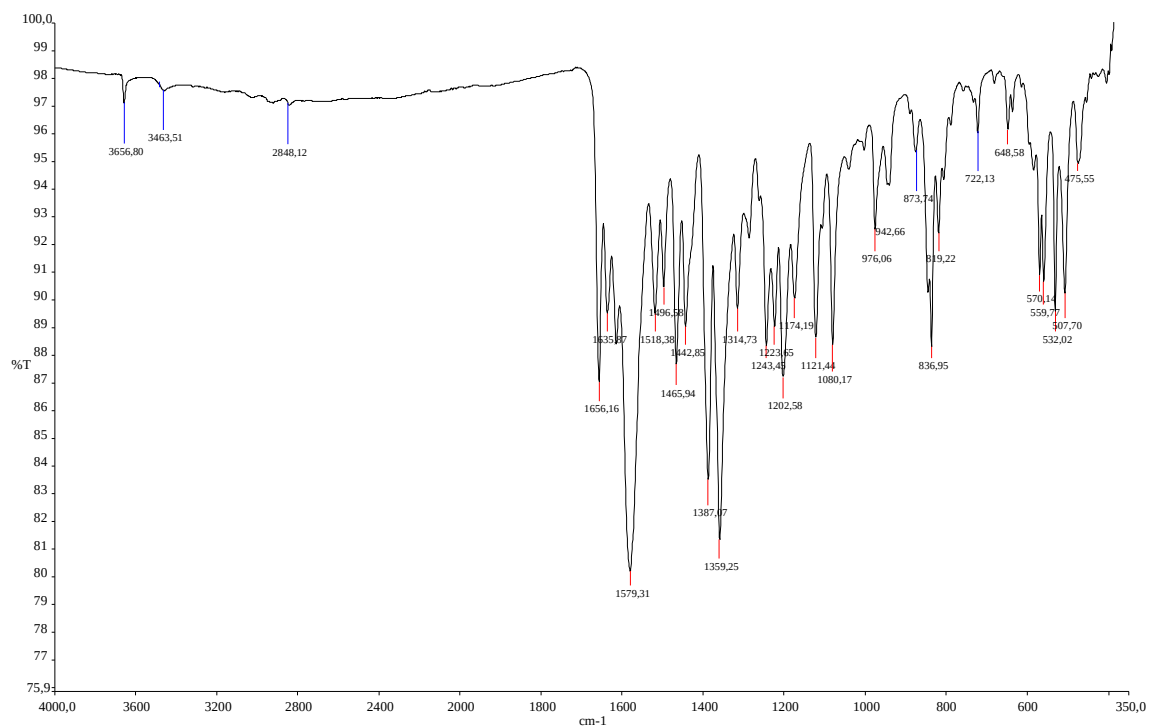
Ek 3. [CuL¹]Metal Kompleksinin FT-IR Spektrumu



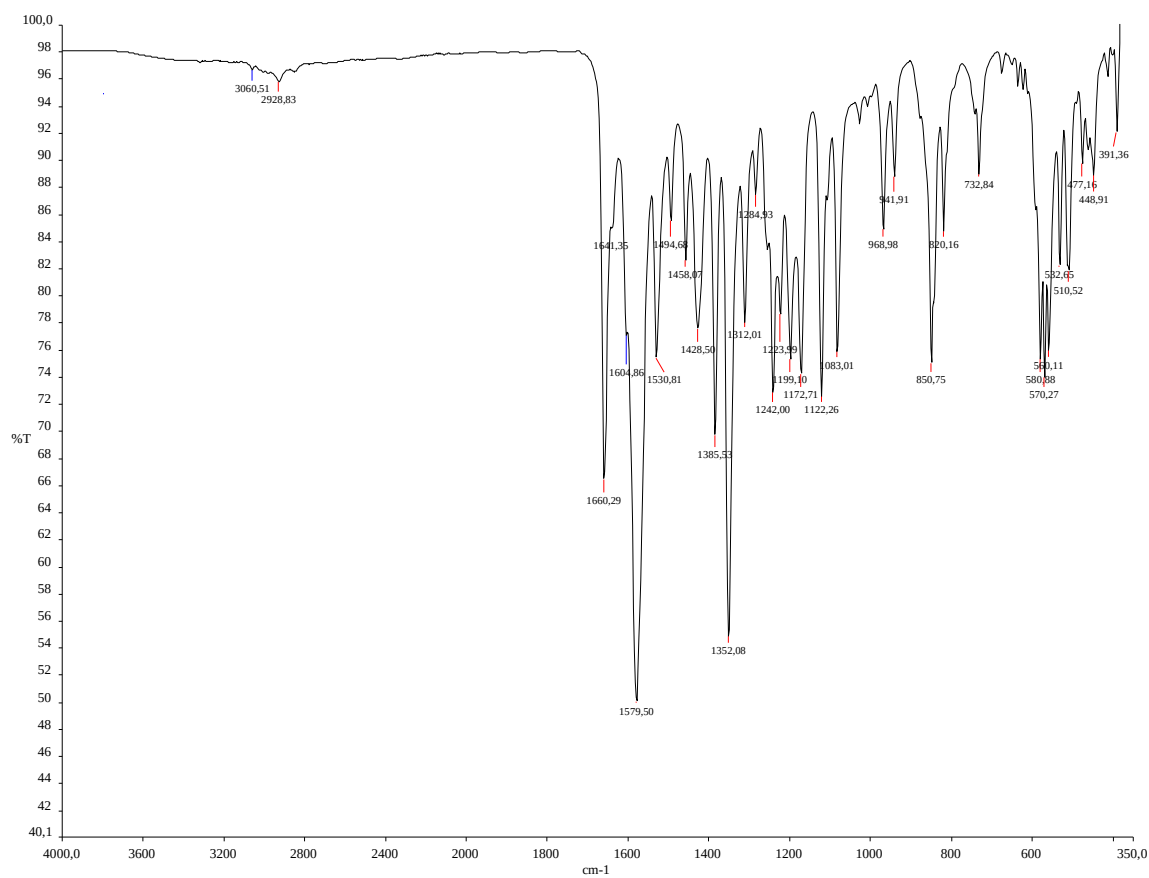
Ek 4. [FeL¹] Metal Kompleksinin FT-IR Spektrumu



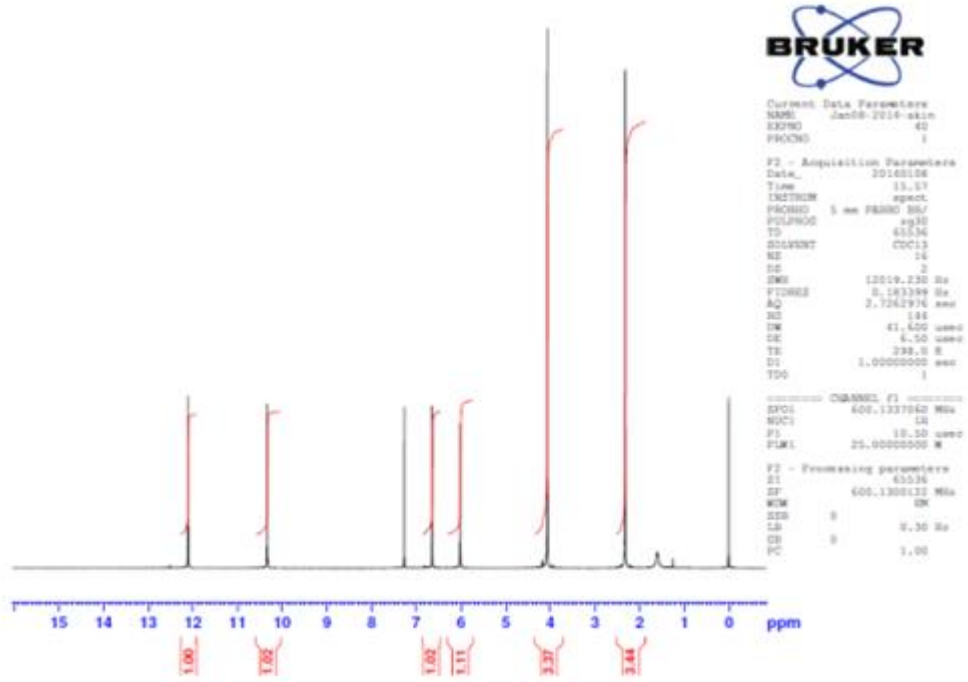
Ek 5. $[\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Metal Kompleksinin FT-IR Spektrumu



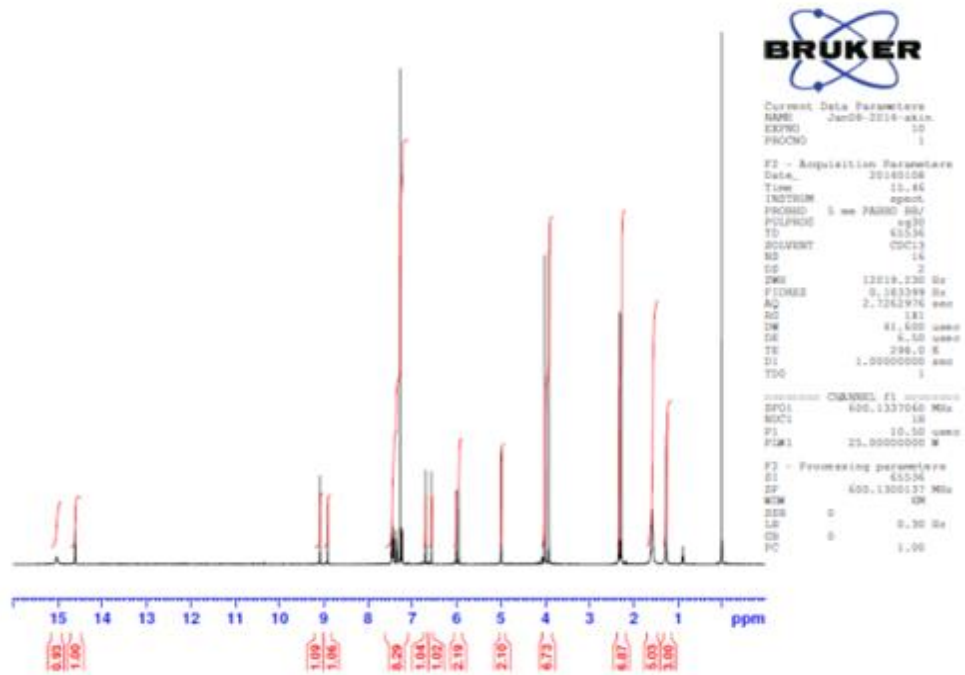
Ek 6. $[\text{FeL}^2]$ Metal Kompleksinin FT-IR Spektrumu



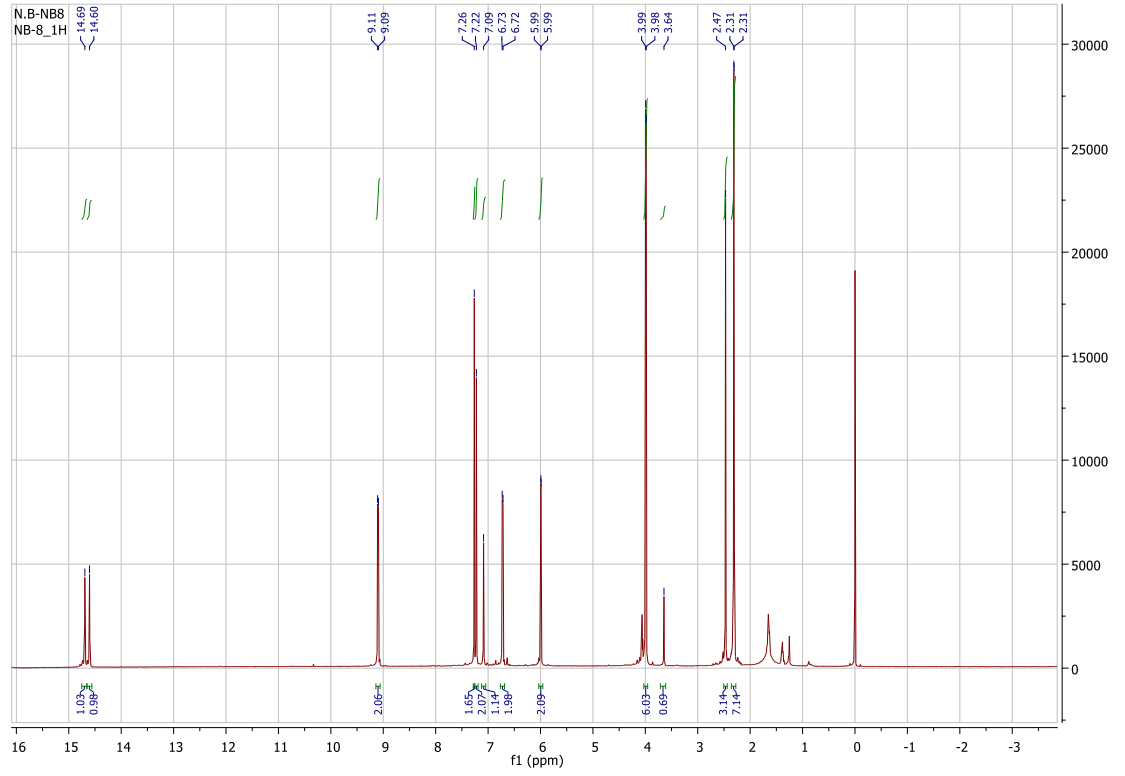
Ek 7. A¹ Hidroksialdehit Türevinin ¹H-NMR Spektrumu



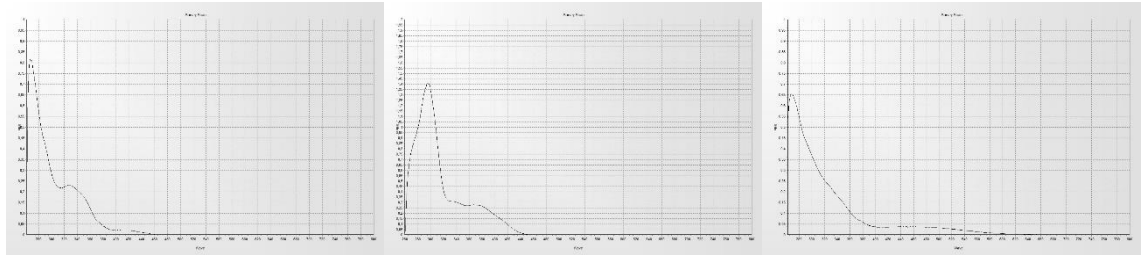
Ek 8. H₂L¹ Ligandının ¹H-NMR Spektrumu



Ek 9. H₂L² Ligandının ¹H-NMR Spektrumu



Ek 10. a) H₂L¹ Ligandının UV-Vis Absorpsiyon Spektrumu (DMSO); b) CuL¹ Metal Kompleksinin Absorpsiyon UV-Vis Spektrumu (DMSO); c) FeL¹ Metal Kompleksinin Absorpsiyon UV-Vis Spektrumu (DMSO)

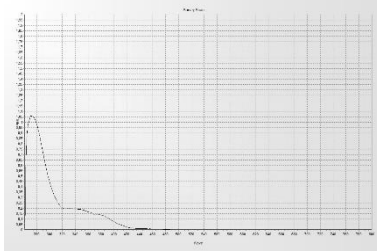


a

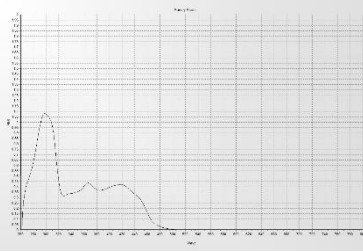
b

c

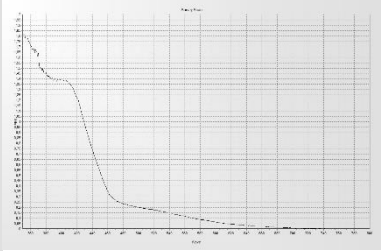
Ek 12. a) H_2L^2 Ligandının UV-Vis Absorpsiyon Spektrumu (DMSO); b) $[CuL^2(H_2O)_2]$ Ligandının UV-Vis Absorpsiyon Spektrumu (DMSO); c) FeL^2 Ligandının UV-Vis Absorpsiyon Spektrumu (DMSO)



a



b



c