

T.C.  
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

N- AMİNOPİRİMİDİN VE 1,2-DİBROMOETANDAN TÜREYEN BAZI  
YENİ ASIKLIK METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Metin ÇELEBİ  
DANIŞMAN: Doç. Dr. Mehmet SÖNMEZ

VAN-2006

T.C.  
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

N- AMİNOPİRİMİDİN VE 1,2-DİBROMOETANDAN TÜREYEN BAZI YENİ  
ASİKLİK METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Metin ÇELEBİ

VAN-2006

## KABUL ve ONAY SAYFASI

Doç.Dr. Mehmet. SÖNMEZ danışmanlığında, Metin ÇELEBİ tarafından hazırlanan N-Aminopirimidin ve 1,2-dibromoetandan Türeyen Yeni Asiklik Metal Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu isimli bu çalışma ..... /...../.....tarihinde aşağıdaki juri tarafından ..... Anabilim Dalı'nda ..... tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan:

İmza:

Üye:

İmza:

Üye:

İmza:

Üye :

İmza:

Üye:

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun...../...../.....Gün ve ..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

## ÖZET

### N- AMİNOPİRİMİDİN VE 1,2-DİBROMOETANDAN TÜREYEN BAZI YENİ ASIKLIK METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KAREKTERİZASYONU

ÇELEBİ, Metin

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Ocak 2006, 40 sayfa

1,2-Dibromoetan ile 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H primidin-2-on'un Fe(III), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Ni(II)'nin mevcudiyetinde  $N_2O_2$  ve ONO asiklik ligand yapısında,  $[DPANi(H_2O)_2] \cdot 2Cl \cdot H_2O$ ,  $[BPACd(H_2O)_4] \cdot 2Cl \cdot 3H_2O$ ,  $[BPACo_2(AcO)_2(H_2O)_2] \cdot 2AcO \cdot H_2O$ ,  $[DPAFe_2Cl_4(H_2O)_2] \cdot 2Cl$  ve  $[BPACrCl_2(H_2O)_2] \cdot Cl$  tiplerinde asiklik kompleksleri template olarak sentezlendi. Kompleksler elementel analiz, kondüktometri, IR, TGA ve UV/VIS spektrum değerleriyle karakterize edildi.

**Anahtar kelimeler:** Asiklik kompleks, Ligand, Template sentez.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ACYCLIC METAL COMPLEXES DERIVED FROM 1,2-DIBROMOETHAN AND N- AMINOPYRIMIDINE

ÇELEBİ, Metin

Master Thesis, Chemistry Mainsciense Branch

Supervisor : Assoc. Prof.Dr. Mehmet SÖNMEZ

January 2006, 40 Pages

The template synthesis of 1,2-dibromoethan and 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H primidin-2-on in the presence of Fe(III), Cr(III), Co(II), Cd(II) and Ni(II) result in the formation of acyclic complexes of the typs [DPANi(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2Cl.H<sub>2</sub>O, [BPACd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].2Cl.3H<sub>2</sub>O, [BPACo<sub>2</sub>(AcO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2AcO.H<sub>2</sub>O, [DPAFe<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2Cl and [BPACrCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].Cl are N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ONO acyclic ligands. The complexes have been characterized on the basis of elemental analyses, IR, TGA and UV/VIS spectral studies.

**Key words:** Acyclic complexes, Ligands, Template synthesis.

## ÖN SÖZ

Pirimidinamin ve kompleksleri üzerine yapılan çalışmalarda bu komplekslerin biyolojik ve endüstriyel öneme sahip oldukları tesbit edilmiştir. Pirimidinamin komplekslerinin biyokimyasal, analitik ve antimikrobik amaçlı olarak kullanımlarının artmasından dolayı bu tür maddeler ve kompleksleri üzerindeki araştırmalar oldukça artmıştır.

Primidin esaslı kompleksleşme reaksiyonları üzerine fazla çalışma yapılmamış ve yeni bir konu olması, türevlerinin; bakteriyel, fungusit, antiviral ve herbisit gibi özellikler göstermesi gibi böyle önemli bir konuyu bana yüksek lisans tez konusu olarak öneren ve çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübeleriyle bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam Doç.Dr. Mehmet SÖNMEZ'e sonsuz teşekkürleri bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında gerekli kolaylığı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı sayın Prof.Dr. Hasan CEYLAN hocama, her konuda yardımlarını gördüğüm Prof.Dr. Arif EYNULLAYEV hocama, Doç.Dr. Memet ŞEKERCİ'ye, kimya bölümü personeline, maddi ve manevi her türlü desteğini esirgemeyen çok değerli anneme ve ev arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez yazımı ve çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Eda GÖKIRMAK'a, merkezi laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını gördüğüm teknisyen Yunus GÜLTAKTI ve Cengiz DEMİR'e ayrıca teşekkür ederim.

Metin ÇELEBİ

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
1. 1. Koordinasyon Kimyası	1
1. 2. Makrosiklik Bileşikler	6
1. 3. Çalışmanın Amacı ve Önemi	7
2. MATERYAL ve METOD	8
2. 1. Materyal	8
2. 1. 1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler	8
2. 1. 2. Deneyleerde kullanılan araç ve cihazlar	8
2. 2. Metod	9
2. 2. 1. Pirimidinamin'in sentezi	9
2. 2. 2. [DPANi(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2Cl.H <sub>2</sub> O Kompleksinin sentezi	11
2. 2. 3. [BPACd(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].2Cl.3H <sub>2</sub> O Kompleksinin sentezi	11
2. 2. 4. [BPACo <sub>2</sub> (AcO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2CH <sub>3</sub> COO.H <sub>2</sub> O Kompleksinin sentezi	12
2. 2. 5. [BPACrCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].Cl Kompleksinin sentezi	13
2. 2. 7. [DPAFe <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2Cl Kompleksinin sentezi	13
3. BULGULAR	14
3. 1. IR Spektrumları	14
3. 2. UV Spektrumları	14
3. 3. Molar İletkenlik	14
3. 4. Geometrileri	15
4. TARTIŞMA ve SONUÇ	28
KAYNAKLAR	29
ÖZ GEÇMİŞ	32

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 1. 1. 1. Aromatik amin-Schiff bazı Uranil kompleksi	3
Şekil 1. 1. 2. Pirimidinamin-salisilaldehit Schiff bazı metal kompleksi	3
Şekil 1. 1. 3. Pirimidinamin-salisilaldehit Schiff bazı bakır kompleksi	4
Şekil 1. 1. 4. Pirimidintiyonamin-salisilaldehit Schiff bazı mononükleer metal kompleksi	4
Şekil 1. 1. 5. Pirimidintiyonamin-salisilaldehit Schiff bazı binükleer metal kompleksi	4
Şekil 1. 1. 6. Pirimidinamin-diasetil template mononükleer metal kompleksi	5
Şekil 1. 1. 7. Pirimidinamin-diasetil template binükleer metal kompleksi	5
Şekil 1. 2. 1. Ftalosiyanın bakır kompleksi	6
Şekil 1. 2. 2. Tetraza taç eter Ftalosiyanın metal kompleksi	7
Şekil 2. 1. 1. Benzalasetofenon Sentezi	9
Şekil 2. 1. 2. Benzalasetofenon dibromür Sentezi	9
Şekil 2. 1. 3. Dibenzoil metan Sentezi	10
Şekil 2. 1. 4. 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion Sentezi	10
Şekil 2. 1. 5. 1-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1H Pirimidin-2-on'un Sentezi	11
Şekil 2. 2. 1. PA-DBE Template mononükleer Nikel Kompleksi	11
Şekil 2. 2. 2. PA-DBE Template mononükleer Kadmiyum kompleksi	12
Şekil 2. 2. 3. PA-DBE Template binükleer Kobalt kompleksi	12
Şekil 2. 2. 4. PA-DBE Template mononükleer Krom kompleksi	13
Şekil 2. 2. 5. PA-DBE Template binükleer Demir kompleksi	13
Şekil 3. 1. PA'nın IR spektrumu	16
Şekil 3. 2. [DPANi(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2Cl.H <sub>2</sub> O Kompleksinin IR spektrumu	17
Şekil 3. 3. [DPANi(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2Cl.H <sub>2</sub> O Kompleksinin TGA grafiği	18
Şekil 3. 4. [BPACd(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].2Cl.3H <sub>2</sub> O Kompleksinin IR spektrumu	19
Şekil 3. 5. [BPACd(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].2Cl.3H <sub>2</sub> O Kompleksinin TGA grafiği	20
Şekil 3. 6. [BPACo <sub>2</sub> (AcO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2AcO.H <sub>2</sub> O Kompleksinin IR spektrumu	21
Şekil 3. 7. [BPACo <sub>2</sub> (AcO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2AcO.H <sub>2</sub> O Kompleksinin TGA grafiği	22
Şekil 3. 8. [DPAFe <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2Cl Kompleksinin IR spektrumu	23
Şekil 3. 9. [DPAFe <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2Cl Kompleksinin TGA grafiği	24

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 3. 1. Bileşiklerin analitik ve fiziksel verileri	25
Çizelge 3. 2. Bileşiklerin IR ve elektronik absorpsiyon verileri	26
Çizelge 3. 3. Bileşiklerin Termal analiz (TGA) sıcaklık değişimleri	27

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

cm	Santimetre
gr	Gram
mg	Miligram
ml	Mililitre
°C	Santigrat Derece Sıcaklığı
Δ	Sıcaklık Değişimi

### Kısaltmalar

DMF	Dimetil Formamit
DMSO	Dimetil Sülfoksit
dk	Dakika
EAV	Elektronik Absorpsiyon verileri
KBr	Potasyum Bromür
IR	İnfraret Spektrumu
ph	Fenil
TGA	Termal analiz metodu
AcO	Asetat
PA	Pirimidinamin
DPA	5-benzoil-1-(2-(5-benzoil-2-okso-4-fenilpirimidin-1(2H)-ylamino) etilamino)-4-fenilpirimidin-2(1H)-on
BPA	5-benzoil-1-(2-bromoetilamino)-4- fenilpirimidin-2(1H)-on

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Koordinasyon Kimyası

Koordinasyon bileşikleri diğer adıyla kompleks bileşikler; bir metal veya iyonunun ligand adı verilen, yüklü veya yüksüz elektron verici (donör) gruplarla oluşturduğu bileşiklerin genel adıdır. Ligand olarak bilinen çok sayıda grup olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunlardan en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür (Black ve Hartshorn, 1972). Elektron alan metalin elektron veren ligandla oluşturacağı bağ koordine kovalent bağ olup kovalent özellik gösterir. Koordinasyon kimyası Anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalıdır. Günlük hayatımızdaki kullanım alanlarının çokluğuyla önemleri günden güne artmaktadır. Bu alandaki çalışmalar, geçtiğimiz yüzyılın ilk on yılından itibaren büyük ivme kazanmıştır (Gündüz, 1994).

Bilinen ilk koordinasyon bileşiği Diesbach tarafından 18. yüzyılın başlarında sentezlenen Prusya mavisidir. Ancak, eski çağlarda boyar madde olarak; Arurolin ( $K_3[Co(NO_2)_6].6H_2O$  sarı) , Alizarin kırmızısı (1,2-dihidroksi-9,10-antrakinon'un kalsiyum ve alüminyum tuzları) ve tetraamin bakır(II) iyonu içeren çözeltilerin kullanıldığıda bilinmektedir (Miessler ve Tarr, 2002). Alfred Werner'in 1893 yılında kendi adıyla öne sürdüğü Werner teorileri, koordinasyon bileşiklerinin bağ yapılarını açıklamada önemli bilgiler içermektedir. Yirmi yıllık çalışmaları 1913 yılında kendisine Nobel ödülünü getirmiş ve Nobel ödülü alan ilk anorganik kimyacı olmuştur. Werner teorileri koordinasyon kimyasının temelini oluşturmuş, modern çalışmalar Werner kuramını geliştirse de pek değiştirememiştir (Gündüz, 1994).

Çeşitli tipte ligandların geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleksler konusunda ilk bilimsel çalışmalar yine A. Werner tarafından yapılmış ve koordinasyon kimyasının esas temelleri bu bilim adamının 1910'lu yıllardaki başarılı çalışmaları üzerine inşa edilmiştir. Bugün koordinasyon bileşiklerinin girmediği alan yok gibidir (Bekaroğlu, 1972).

Koordinasyon bileşiklerinin önemine binaen; yaşamın devamı için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti de akciğerlere taşıyan kandaki hemoglobinin hemin prostetik gurubu demirin pirrol sistemine bağlanarak oluşturduğu bileşik ile bitkilerin yeşil pigmenti olan ve fotosentez olayını katalizleyen klorofilinde de bir koordinasyon bileşiği olduğu vurgulanabilir. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemleri ile meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörler yani enzimlerdir. Bu katalizörler bazen canlı için çok tehlikeli olabilecek reaksiyonları başlatırlar. Bu reaksiyonlar biyolojik bünyedeki hücre büyüme hızını değiştirerek günümüzde kanser olarak adlandırılan hastalıklara neden olurlar. Koordinasyon kimyası bu tür reaksiyonlara sebep olabilecek komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına ışık tutarlar (Serin, 1980).

Metal komplekslerinin elde edilmesi, saflaştırılması ve yapılarının belirlenmesi çok zor olmasına karşın koordinasyon kimyası hızla gelişmektedir. Bu gelişmenin en önemli sebebi, elde edilen kompleks yapıların yorumlanmasını kolaylaştıran yeni teorilerin ortaya çıkması ve anorganik bileşiklerin çok yaygın bir kullanım alanına sahip olmasıdır (Şekerci, 1997). Metal kompleksler günlük yaşamımızda; boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayiinde, tıpta

biyolojik olayların açıklamasında, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha bir çok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Zigi ve Zhenhuan, 1990; Ramanchandrallah ve ark., 1989; Basolo ve Johnson, 1964).

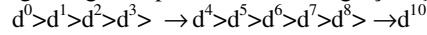
Anorganik kimyada önemli bir yeri olan koordinasyon bileşiklerinin; sayılarının fazlalığı, yapıları, renkleri, magnetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle oldukça geniş bir araştırma alanına sahiptir. Zira koordinasyon bileşikleri endüstride fazlasıyla kullanılmaktadır. Katalizörler, endüstride çok önemli bir yer işgal eder. Endüstride kullanılan alüminyum ve titan komplekslerinden oluşan ve düşük baskı etilen polimerizasyonu oluşturan Zeigle-Natta katalizörü, koordinasyon bileşiklerinin bu sahaya olan katkısına en güzel örnektir. Bütün bunlara bakıldığında koordinasyon bileşiklerinin önemi ve bu konuyu daha geniş olarak araştırmanın gerekliliği dikkat çekmektedir (Şekerci, 1997).

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir özelliği ise kararlı yapılar oluşturmalarıdır. Kararlılıkları özellikle termal açıdan kullanım alanlarını arttırmaktadır. Makrosiklik bileşik olan metalo ftalosiyaninler otomobil jeneratörlerinde 315.5-648 °C arasındaki sıcaklıklarda kaydırıcı olarak kullanılmaktadır. Kararlı olmaları metal ve ligandların yapısına bağlıdır. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığını etkileyen metalin yapısı ile ilgili faktörler şunlardır;

- a- Metal iyonunun büyüklüğü
- b- İyonun yükü
- c- İyonlaşma gerilimi

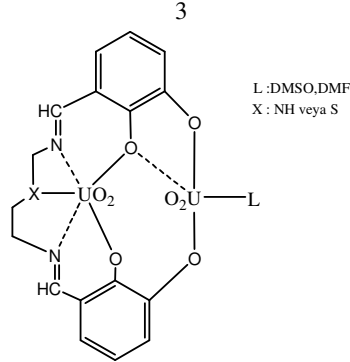
Kompleks yapılarda kararlılık yük/yarıçap oranına da bağlıdır. Bu oranın artması kararlılığı artırır. Çeşitli ligandlarla oluşan komplekslerin kararlılığı iyonlaşma geriliminin büyümesi ile artar (+1 ve +2 yüklü iyonlar için  $Li > Na > K > Rb > Cs$ ;  $Mg > Ca > Sr > Ba > Ra$  sırası geçerlidir). Metal yükünün komplekslerin kararlılığı üzerine etkisi, iyon yarıçapının kararlılık üzerine etkisinden daha belirgindir ( Basolo ve Johnson, 1964 ).

Komplekslerin kararlılığı sadece yük-yarıçap ilişkisine bağlı olmayıp aynı zamanda kristal alan kararlılık enerjisine de bağlıdır. +2 ve +3 Yüklü metallerin meydana getirdiği komplekslerin kararlılığı için aşağıdaki sıra geçerlidir.



Koordinasyon bileşiklerinin oluşum mekanizmalarını, yapılarını ve kararlılıklarını aydınlatmak için spektroskopik, potansiyometrik, analitiksel, magnetokimyasal, sterokimyasal, kinetik ve yeni bir teknik olan termal metotlar kullanılmaktadır. Elde edilen güvenilir kantitatif sonuçlar koordinasyon kimyası çalışanlarına yeni sentez ve uygulama alanlarının yolunu açmaktadır.

Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında (Costamagna ve Barraja, 1998) ve bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Cassellato ve Vigato, 1977). Ayrıca bu tür kompleksler tarım sahasında, polimer teknolojisinde ve anti-statik madde olarak kullanılmaktadır (Allan ve Carson, 1992). Yapıları spektroskopik, magnetik ve x-ray metodlarına aydınlatılan bileşiklerden birisi aşağıdaki gibidir (şekil 1.1.1).

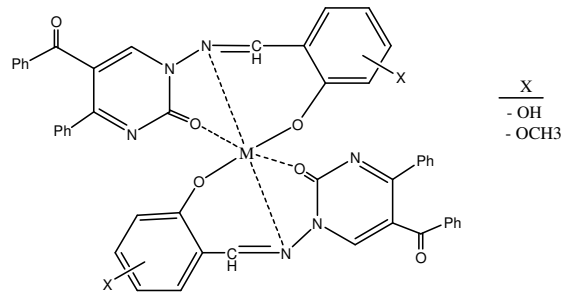


**Şekil 1.1.1.** Aromatik amin-Schiff bazı Uranil kompleksi.

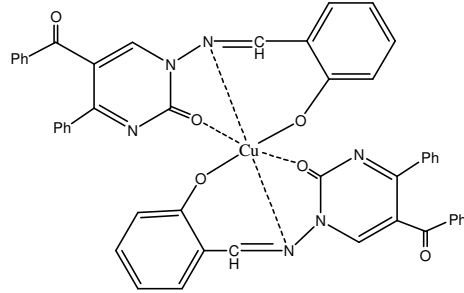
Purin ve pirimidin bazları DNA'nın yapısında yer alan halkalı organik bileşiklerdir. Pirimidin yapıları organik bileşiklerle sentezlenen kompleks bileşiklerin biyolojik öneme sahip oldukları tespit edilmiştir (Ferreira ve ark., 1961). Metal komplekslerinin biyokimyasal, analitik, antimikrobiyal amaçlı kullanılmalarının artmasından dolayı Pt(II), Ni(II), Ti(II) gibi metal kompleksler üzerine çalışmalar her geçen gün artmaktadır.

Diğer taraftan, pirimidin esaslı Schiff bazlarının kompleksleşme reaksiyonları üzerine son yıllarda daha fazla çalışma yapıldığı gözlenmektedir. 1970 yılından sonra yapılan çalışmalarda [1,2,4] triazolo-[1,5-a] pirimidin türevlerinin farmakolojik ve tarım uygulamalarında kullanıldığı tespit edildi (Tenor, S.F., Ludwig, R., 1971) ve bazı [1,2,4]-triazolo-[1,5-a] pirimidin-2-sülfonamidler hububat tarımında yabancı otların kontrolü için kullanılabilirliği ortaya konuldu (Jelich ve ark., 1998).

Yine pirimidinamin'in süstitüe salisilaldehitler kullanılarak Schiff bazları elde edilmiş ve bunların Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir (Levent, 2001). Sentezlenen komplekslerin yapıları spektral analizlerle karakterize edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları aşağıdaki gibidir (şekil 1.1.2 ve 3)

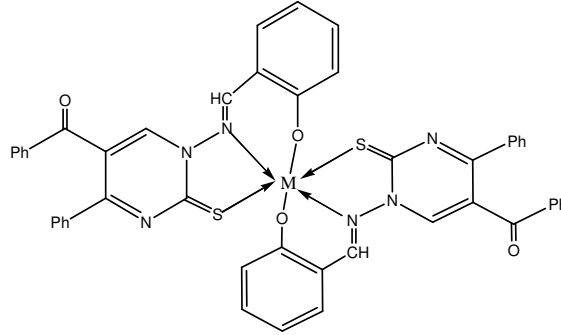


**Şekil 1.1.2.** Pirimidinamin-salisilaldehit Schiff bazı metal kompleksi.

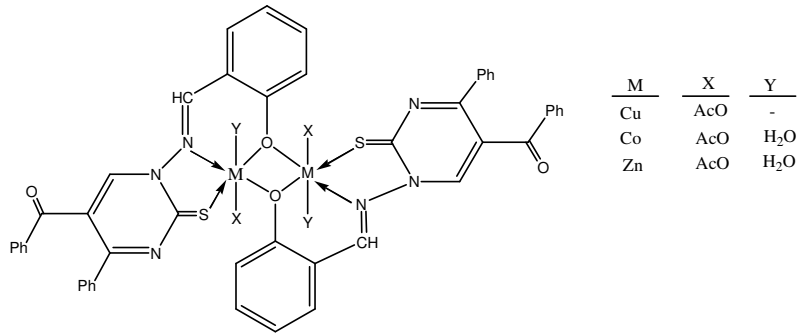


Şekil 1. 1. 3. Pirimidinamin-salisilaldehit Schiff bazı bakır kompleksi.

1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon bileşiğininde Schiff bazlarının mononükleer ve binükleer metal kompleksleri hazırlanarak (şekil 1.1.4 ve 5) spektral ve termal incelenmesi yapılmıştır (Sönmez ve Şekerci., 2003; Sönmez ve Şekerci., 2004).



Şekil 1. 1. 4. Pirimidintiyonamin-salisilaldehit Schiff bazı mononükleer metal kompleksi.

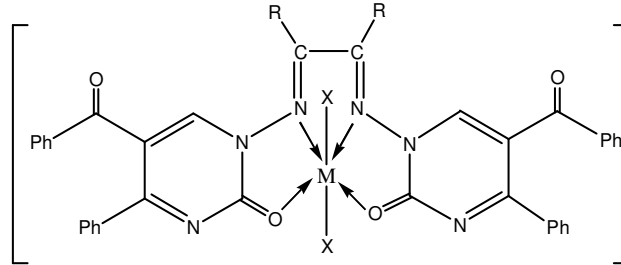


Şekil 1. 1. 5. Pirimidintiyonamin-salisilaldehit Schiff bazı binükleer metal kompleksi.

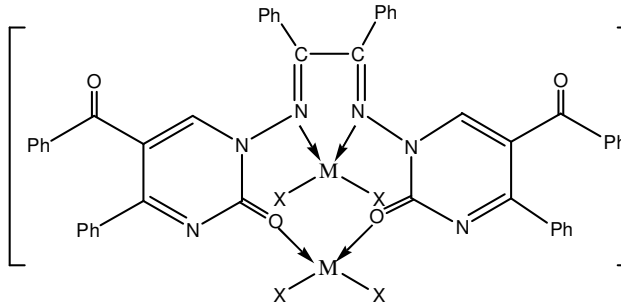
Pirimidin türevi bileşikler biyolojik ve tıbbi açıdan önemli bileşiklerdir. Bunların bakteriyel, fungusit, antiviral ve herbisit özellikleri bulunmaktadır (Cheng, 1969; Hayashi ve ark., 1998). 5,7-dimetil-1,2,4-triazol-[1,5-a] gibi bazı pirimidin Ru(III) kompleksleri sentezlenerek antitümör özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir (Salas ve ark., 1999; Navarro, ve ark., 1998 ). Ayrıca burada adı geçen pirimidin türevinin kompleksleri sentezlenmiş ve biyolojik aktiviteleri incelenmiştir (Salas ve ark., 1999).

Pirimidin esaslı Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde, özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır (Behrens ve ark., 1996). Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı da tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması hususunda araştırmalar devam etmektedir (Taguchi ve ark., 1988).

Diasetil veya benzilin, 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on ile template çalışmaları yapılarak (şekil 1.1.f ve g) asiklik yapıda  $N_2O_2/ONO$  yapısında Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri elde edilmiştir (Sönmez ve Şekerci., 2004; Sönmez, 2004). Bu bileşikler elementel analiz, IR ve elektronik absorpsiyon spektrumları yöntemleri ile karakterize edilerek termal incelemeleri yapılmıştır. Sentezlenen komplekslerin yapıları aşağıdaki gibidir.



Şekil 1. 1. 6. Pirimidinamin-diasetil template mononükleer metal kompleksi.



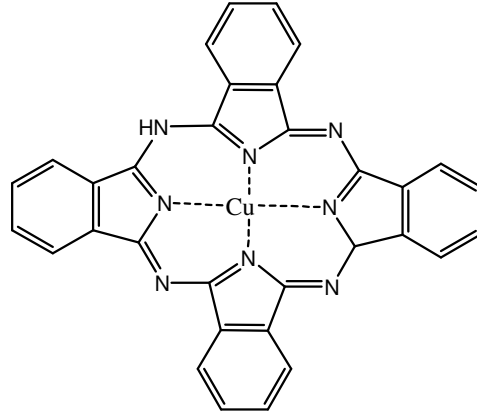
Şekil 1. 1. 7. Pirimidinamin-diasetil template binükleer metal kompleksi.

## 1.2. Makrosiklik Bileşikler

Makrosiklik üzerindeki çalışmalar 1967 yılından itibaren hızla artmıştır. Makrosiklikler, alkali ve toprak alkali metallere ve hatta organik moleküllerle bile kompleks oluşturmakta, bu özelliklerinden dolayı da biyolojik sistemlerde önemli bir model olarak kullanılmaktadırlar (Pedersen, 1967). Makrosiklik bileşiklerin uygulamaları arasında; Kimyasal sensör, membran, radyo izotoplarının hareketsizleşmesi, faz transfer katalizörleri (Basolo ve Jhonson, 1964) sayılabilir.

Makrosiklik bileşiklerin alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı gösterdikleri kuvvetli kompleks oluşturma kabiliyeti, eterdeki oksijenin yerine S ve N atomlarının girmesi ile büyük ölçüde azalır, kararlılık  $O > NR > NH > S$  donör atomlarının sıralamasına göre azalır (Frensdorff, 1995).

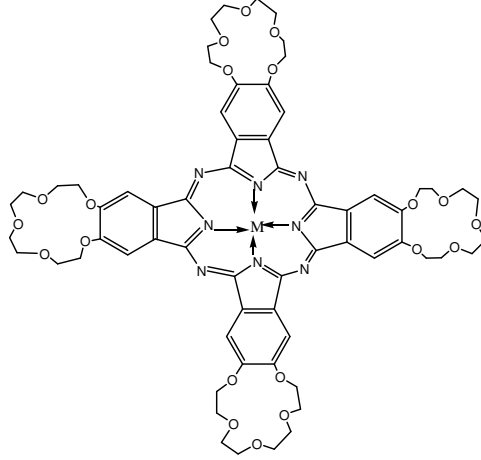
Teknolojik ürünler sınıfına giren metalli ve metalsiz ftalosiyanimler (şekil 1.2.1) günümüzde oldukça önem kazanmıştır. Ftalosiyanimler 20. yüzyılın başlarında tesadüfen bulunmuş (Braun ve 1907; Forest, 1962), 1930'lu yıllarda yapıları aydınlatılmıştır. Ftalosiyanimler pigment, boyar madde, gaz sensör, moleküler elektronik, sıvı kristal, iyon elektronik, non-lineer optik, ve fotodinamik terapi aracı olarak çok geniş kullanım alanı bulmuşlardır (Rosenthal ve Ben-hur, 1989).



Şekil 1. 2. 1. Ftalosiyanim bakır kompleksi.

Ftalosiyanimler özellikle spektral, elektronik davranışları ve elektriksel özelliklerinden dolayı son zamanlarda büyük ilgi çekmişlerdir. Çeşitli metal atomlarının merkezi boşluğa yerleştirilmesi ve periferik pozisyonlara fonksiyonel grupların ilave edilmesi bu tür bileşiklerin kullanım alanlarını daha da genişletmiştir. Düzlemsel yapıları ve keskin renkleri bu tür bileşiklere üstün özellikler kazandırmıştır. Ayrıca geçiş metallerinin merkezi boşlukta yer alması moleküler düzenlemenin kontrol edilmesi ve değiştirilmesi için yeni yollar sunar (Gürsoy ve Bekaroğlu, 2000).

Taç eter ve tetraza gruplarını içeren simetrik ftalosiyaninlerde sentezlenmiştir (Koray ve ark., 1986).



Şekil 1. 2. 2. Tetraza taç eter Ftalosiyanin metal kompleksi.

### 1. 3. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Pirimidin halkası içeren bileşikler pek çok biyolojik sistemde önemli rol oynarlar. Nükleik asitlerde, vitaminlerin birçoğunda, koenzim ve antibiyotiklerde yer alan pirimidin halkası, metal iyonları için potansiyel bağlanma bölgesini oluşturmaktadır. Bu nedenle ilgili bileşiklerin koordinasyon özellikleri hakkında edinilecek bilgi, biyolojik sistemlerde metal iyonlarının rolünün anlaşılması açısından çok önemlidir (Simo ve ark., 2000). Nükleik asitlerin yapısında yer alan pirimidin [sitozin, timin, urasil] bazlarının ligand görevini üstlenerek metallerle vermiş olduğu komplekslerin kimyası, biyoorganik kimya alanında çalışan araştırmacıları büyük ölçüde ilgilendirmektedir.

Pirimidinamin türevleri ile ilgili pek fazla çalışma yapılmamış olması son yıllarda bu bileşiklere ve bunların geçiş metal komplekslerine olan ilgiyi arttırmıştır. Amin grubu ihtiva eden kompleks bileşiklerinin canlıların yaşamı için önemi büyüktür (Brunner ve ark., 1990; Khokhar ve ark., 1994). Pirimidin türevli bileşiklerle Schiff bazlarının kompleksleri sentezlenmiştir (Sönmez ve Şekerci, 2002). Pirimidin türevlerini içeren geçiş metal katyonu komplekslerinin nükleik asitlerde; urasil sitozin ve timin gibi özel tipleri vardır (Kriss ve Yatsimirski, 1968; Ferreira ve ark., 1961).

Bu çalışmada biyolojik aktiflikleri bulunan pirimidinamin türevlerinden 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on ligandının 1,2-dibromoetan ve Ni(II), Co(II), Cd(II), Fe(III), Cr(III) metal tuzlarıyla oluşturduğu kompleksler sentezlenerek karakterize edilmiştir. Karakterizasyonda temel analiz metodları kullanılmıştır.

## 2. MATERYAL ve METOD

### 2. 1. Materyal

#### 2. 1. 1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler

Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler, analitik saflıkta olup Merck, Fluka, Sigma ve Aldrich gibi firmaların maddeleridir. Benzaldehit, asetofenon, Br<sub>2</sub>, Dibenzoil metan, okzalil klorür, semikarbazit hidroklorür, sodyum asetat, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, toluen, n-bütanol, ksilen ve dietileter kullanılmıştır. Bu maddelerden dibenzoil metan ve okzalilklorür, Furandion'un sentezi için kullanılırken, diğere kimyasallar organik reaksiyonlarda kullanılan temel kimyasal maddelerdir. Komplekslerin sentezinde; Ni(II), Co(II), Cd(II), Fe(III) ve Cr(III)'ün asetat veya klorür tuzları kullanılmıştır.

Ayrıca saflaştırma işlemlerinde ve organik preparatların hazırlanmasında, preparatif organik kimyada çözücü olarak kullanılan her türlü organik çözücü denenmiş ve kullanılmıştır.

#### 2. 1. 2. Deneyleerde kullanılan araç ve cihazlar

Deneyleerde kullanılan araç ve cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

- Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı
- Bibby Rotary Evaporatör RE 110 marka rotavapor
- Nüve FN 300 marka etüv (0-250<sup>0</sup>C)
- Mido/2/AL marka etüv (0-250<sup>0</sup>C)
- DC Alufolien kieselgen 60 F 254 merk TLC levhaları
- Chiltern Hotplate Magnetic stirrer HS 31 marka magnetik ısıtıcılar
- Ligandların ve komplekslerin analizleri aşağıdaki üniversite laboratuvarlarında alınmıştır.

IR spektrumları Yüzüncü Yıl Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarında;

- Shimadzu FTIR (8000)

Elementel analiz sonuçları, İnönü üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarlarında

- Leco 932 CHNS-O

Mağnetik Süseptibilite ölçmeleri Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde;

- Standart olarak Hg[Co(SCN)<sub>4</sub>] kullanıldı.

İletkenlik ölçümü YYÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde;

Ultraviöle-Visible (UV-VİS) spektrofotometrik ölçümler YYÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde tamamlanmıştır.

## 2. 2. Metod

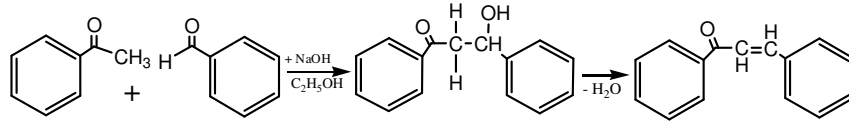
Çalışmamızda çıkış maddeleri olarak sentezleri gerçekleştirilen bazı organik bileşiklerin sentezi ilgili literatür verileri doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Diğer taraftan, yeni sentezlenmesi amaçlanan ligandlar için kullanılan birçok organik reaksiyon yöntemlerine rağmen serbest ligand eldesi gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle makrosiklik ve asiklik yapıda kompleks sentezinde son yıllarda sıkça kullanılan template (kalıp etki) metodu kullanılmıştır. Yeni sentezlerde, sıcaklık, zaman, konsantrasyon, kullanılan çözücü ve reaksiyona giren maddelerin yapısı gibi etkenler göz önünde bulundurularak, en uygun reaksiyon şartları bulunmaya çalışıldı. Bunun için her reaksiyon için benzen, toluen, ksilen, DMSO, THF, alkol vb. gibi değişik çözücüler kullanılarak, sıcaklık ve zaman taramaları yapıldı. Reaksiyonun gidişi TLC ile takip edildi. Her türlü ortamda çalışılmasına rağmen netice alınmayan denemeler de oldu.

Sentezlenen metal komplekslerinin yapı aydınlatmasında ise, elementel analiz, IR, UV-VIS, iletkenlik ölçümü ve magnetik susseptibilite ölçümlerinden faydalanıldı. Sentezlenen komplekslerdeki fonksiyonel grupların tesbit edilmesi ve yapının aydınlatılması yukarıda adı geçen spektroskopik analizlerden elde edilen spektrumların yorumlanarak değerlendirilmesinde bazı yardımcı kitaplardan ve ilgili makalelerden yararlanıldı. (Nakamoto, 1986; Lever, 1984; Günzler ve Böck, 1975; Merilt ve Settle, 1981).

### 2. 2. 1. N-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1H pirimidin-2-on'un (PA) Sentezi

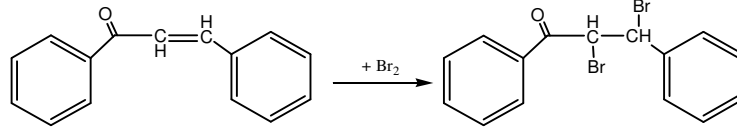
Literatürde verildiği üzere furandion ve asetofenon semikarbazon sentezlendi (Ziegler ve ark., 1967; Ott ve ark., 1976; Dikmen ve Ergener, 1984). Yine literatürde verildiği gibi bu iki maddenin toluende reaksiyonundan elde edilen amino-alkilpirimidin-2-on türevi sentezlendi, sonra bu maddenin de hidrolizinden çıkış maddesi olarak kullandığımız beyaz renkli 1-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-on elde edildi. Ligand olarak kullanılan PA'nın sentezi için uygulanan deneysel yöntemler aşağıdaki gibidir:

**1. Kademe:** Destile asetofenon ve destile benzaldehit NaOH ve C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ortamında soğukta reaksiyona sokularak benzalasetofenon elde edildi (Dikmen ve Ergener, 1984).



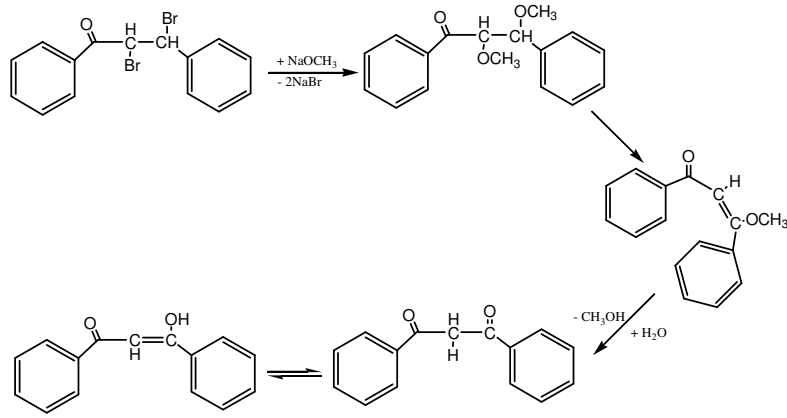
Şekil 2. 1. 1. Benzalasetofenon Sentezi.

**2. Kademe:** Elde edilen benzalasetofenon  $\text{CCl}_4$ 'te çözüldükten sonra soğukta damla damla brom ilave edilerek benzalasetofenon dibromür elde edildi (Dikmen ve Ergener, 1984).



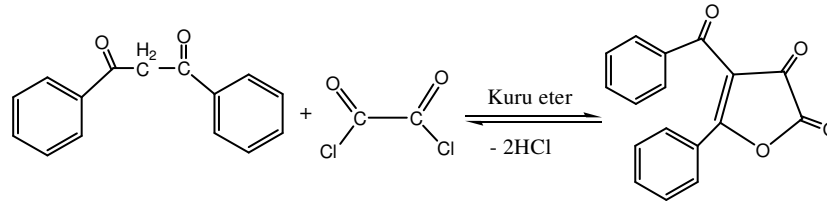
Şekil 2. 1. 2. Benzalasetofenon Dibromür Sentezi.

**3. Kademe:** Benzalasetofenon dibromür  $\text{NaOCH}_3$  ile metanol ortamında reaksiyona sokularak dibenzoil metan sentezlendi (Ziegler ve ark., 1967; Ott ve ark., 1976).



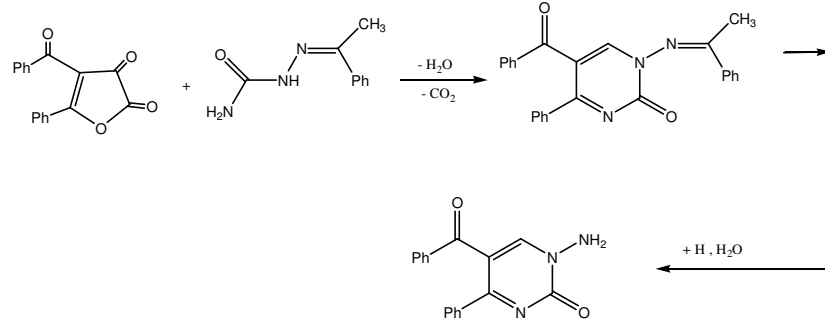
Şekil 2. 1. 3. Dibenzoil metan Sentezi.

**4. Kademe:** Dibenzoil metan okzalil klorür ile reaksiyona sokularak 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion elde edildi (Ziegler ve ark., 1967; Ott ve ark., 1976).



Şekil 2. 1. 4. 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion Sentezi.

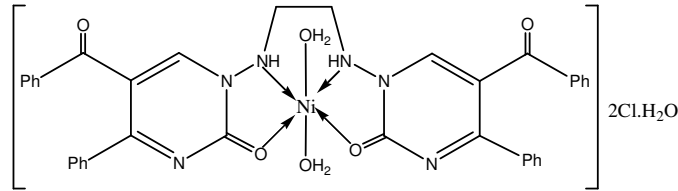
**5. Kademe:** Elde edilen furandion, toluende geri soğutucu altında asetofenon semikarbazon ile reaksiyona sokularak 1-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-on elde edildi (Altural ve ark., 1989).



**Şekil 2. 1. 5.** 1-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1H Pirimidin-2-on' un Sentezi.

### 2. 2. 2. [DPANi(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2Cl.H<sub>2</sub>O Kompleksinin sentezi

2 mmol (588 mg) pirimidinamin sıcakta 30 ml metanolde çözüldü, açık sarı olan bu çözeltiliye 10 ml metanolde 1 mmol (0,045 ml) 1,2-dibromoetan çözümlenerek yavaş yavaş ilave edildi. Renk değişimi olmadı. 10 dakika sıcakta geri soğutucu altında karıştırıldı. 15 ml metanolde 1 mmol (256 mg) NiCl<sub>2</sub>.7H<sub>2</sub>O çözümlenerek ilk çözeltiliye bir anda ilave edildi. Çözelti açık yeşil rengini aldı. 3 saat geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyona son verilerek 1 gece kendi haline bırakıldı. Çözücü evaporatörden alındı. Açık yeşil renkli kompleks dietileterde kendine getirilerek vakumda süzülür. Süzülen kompleks metanol ve dietileterle birkaç kez yıkandıktan sonra desikatörde kurumaya bırakıldı (Verim % 45).

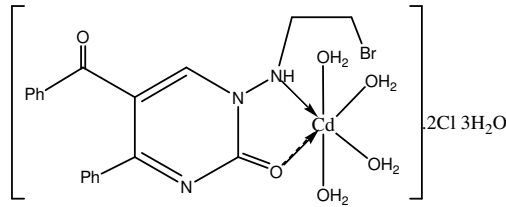


**Şekil 2. 2. 1.** PA-DBE Template mononükleer Nikel kompleksi.

### 2. 2. 3. [BPACd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].2Cl.3H<sub>2</sub>O Kompleksinin sentezi

1 mmol (294 mg) pirimidinamin sıcakta 30 ml metanolde çözüldü, açık sarı olan bu çözeltiliye 10 ml metanolde 1 mmol (0,045 ml) 1,2-dibromoetan çözümlenerek

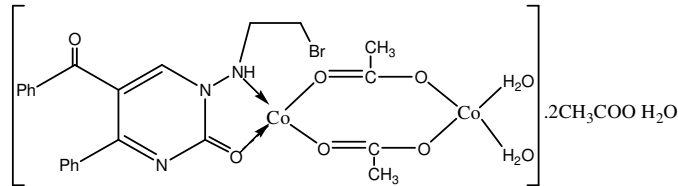
yavaş yavaş ilave edildi. Renk değişimi olmadı. 10 dakika sıcakta geri soğutucu altında karıştırıldı. 15 ml metanolde 1 mmol (309 mg)  $\text{CdCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  çözülerek ilk çözeltiliye bir anda ilave edildi. Çözeltilide renk değişimi olmadı. 3 saat geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyona son verilerek 1 gece kendi haline bırakıldı. Çözücü evaporatörden alındı. Açık sarı renkli kompleks dietileterde kendine getirilerek vakumda süzüldü. Süzülen kompleks metanol ve dietileterle birkaç kez yıkandıktan sonra desikatörde kurumaya bırakıldı (Verim % 40).



Şekil 2. 2. 2. PA-DBE Template mononükleer Kadmiyum kompleksi.

#### 2. 2. 4. $[\text{BPACo}_2(\text{AcO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{AcO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin sentezi

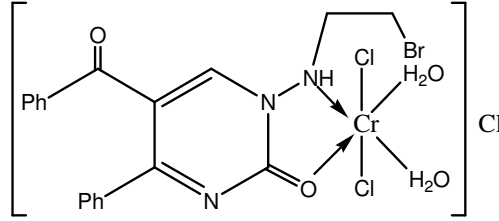
1 mmol (294 mg) pirimidinamin sıcakta 30 ml metanolde çözüldü, açık sarı olan bu çözeltiliye 10 ml metanolde 1 mmol (0,045 ml) 1,2-dibromoetan çözülerek yavaş yavaş ilave edildi. Renk değişimi olmadı. 10 dakika sıcakta geri soğutucu altında karıştırıldı. 15 ml metanolde 2 mmol (498 mg)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  çözülerek ilk çözeltiliye bir anda ilave edildi. Çözelti pembe rengini aldı. 3 saat geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyona son verilerek 1 gece kendi haline bırakıldı. Çözücü evaporatörden alındı. Çürük vişne renkli kompleks dietileterde kendine getirilerek vakumda süzüldü. Süzülen kompleks metanol ve dietileterle birkaç kez yıkandıktan sonra desikatörde kurumaya bırakıldı (Verim % 45).



Şekil 2. 2. 3. PA-DBE Template binükleer Kobalt kompleksi.

### 2. 2. 5. [BPACrCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].Cl Kompleksinin sentezi

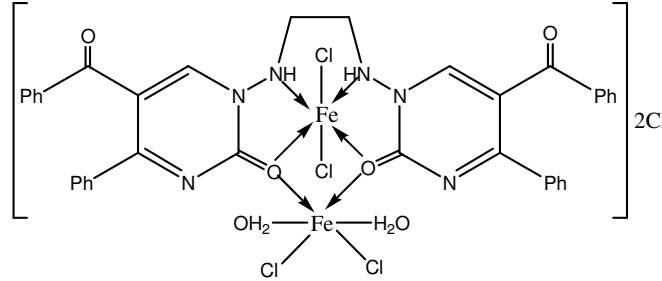
1 mmol (294 mg) pirimidinamin sıcakta 30 ml metanolde çözüldü, açık sarı olan bu çözeltiye 10 ml metanolde 1 mmol (0,045 ml) 1,2-dibromoetan çözülerek yavaş yavaş ilave edildi. Renk değişimi olmadı. 10 dakika sıcakta geri soğutucu altında karıştırıldı. 15 ml metanolde 1 mmol (286 mg) CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O çözülerek ilk çözeltiye bir anda ilave edildi. Çözelti çimen yeşili rengini aldı. 3 saat geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyona son verilerek 1 gece kendi haline bırakıldı. Çözücü evaporatörden alındı. Yeşil renkli kompleks dietileterde kendine getirilerek vakumda süzülür. Süzülen kompleks metanol ve dietileterle birkaç kez yıkandıktan sonra desikatörde kurumaya bırakıldı (Verim%45).



Şekil 2. 2. 4. PA-DBE Template mononükleer Krom kompleksi.

### 2. 2. 6. [DPAFe<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2Cl Kompleksinin sentezi

2 mmol (588 mg) pirimidinamin sıcakta 30 ml metanolde çözüldü, açık sarı olan bu çözeltiye 10 ml metanolde 2 mmol (0,045 ml) 1,2-dibromoetan çözülerek yavaş yavaş ilave edildi. Renk değişimi olmadı. 10 dakika sıcakta geri soğutucu altında karıştırıldı. 15 ml metanolde 2 mmol (541 mg) FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O çözülerek ilk çözeltiye bir anda ilave edildi. Çözelti kahve-yeşil arası renk aldı. 3 saat geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyona son verilerek 1 gece kendi haline bırakıldı. Çözücü evaporatörden alındı. Kahve renkli kompleks dietileterde kendine getirilerek vakumda süzülür. Süzülen kompleks metanol ve dietileterle birkaç kez yıkandıktan sonra desikatörde kurumaya bırakıldı (Verim % 45).



Şekil 2. 2. 5. PA-DBE Template binükleer Demir kompleksi.

### 3. BULGULAR

Pirimidinamin ile 1,2-dibromoetan'ın metal tuzlarıyla alkollü ortamdaki template reaksiyonlarından sırasıyla [DPANi(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2Cl.H<sub>2</sub>O, [BPACd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].2Cl.3H<sub>2</sub>O, [BPACo<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2CH<sub>3</sub>COO.H<sub>2</sub>O, [BPACrCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].Cl ve [DPAFe<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2Cl kompleksleri sentezlenmiştir. Tüm bileşiklerin yapısı elementel analiz, erime noktaları tayini, IR ve elektronik absorpsiyon spektrumları yardımı ile belirlenmiştir.

#### 3.1. IR Spektrumları

Tüm bileşiklerin, KBr kullanılarak disk hazırlanmak suretiyle alınan IR spektrumlarında, PA spektrumu ile komplekslerinki karşılaştırıldığı zaman bazı farklılıklar gözlenmektedir. Genel olarak, PA'nin IR spektrumunda karbonil (C=O) ve amin (NH<sub>2</sub>) gruplarının titreşim bandlarının, komplekslerin spektrumlarında farklılaştığı gözlenmektedir. Bu değişiklikler öncelikle, pirimidinamin ile 1,2-dibromoetan'ın template kondenzasyonu sonucu NH<sub>2</sub> piklerinin farklı dalga boylarına kaymasıyla sonuçlanmaktadır. Diğer taraftan, PA yapısında bulunan karbonil gruplarının titreşim bandlarındaki değişiklikler ise kompleks oluşumunda, bu karbonil gruplarının metal atomu ile koordinasyona katıldığını gösteren önemli sonuçlardır. Ayrıca pirimidinaminin spektrumlarında gözlenmeyen bazı yeni bandların da oluştuğu gözlenmektedir (Çizelge 3. 2). 495-445 cm<sup>-1</sup> de gözlenen bandlar metal-azot, 450-431 cm<sup>-1</sup> de gözlenen bandlar metal-oksijen titreşim bandlarından ileri gelmektedir.

#### 3.2. UV spektrumları

Sentezlenen tüm kompleks bileşiklerin, çözücüleri metanol olduğundan dolayı elektronik absorpsiyon spektrumları metanol çözücüsü kullanılarak alınmıştır. Pirimidinamin halka gurubuna ve karbonil gruplarına ait n→π\* ve π→π\* geçişlerini gösteren bandlar düşük dalga boyunda (220-350 nm) gözlenen azometin halka guruplarından kaynaklanan n→π\* geçişleri de bu bölgede absorpsiyon yapmaktadırlar. Bu bandların kompleks oluşumuna bağlı olarak tüm komplekslerde daha düşük dalga boylarına kaydığı görülmüştür (Çizelge 3. 2). Ni(II) kompleksinin 576 nm, Cd(II) kompleksinin 646 nm, Cr(III) kompleksinde 558, 628 nm'deki d→d geçişlerine ait absorpsiyon bandları dalga boyunda gözlenmiştir. Co(II), kompleksinin 846 nm, Fe(III), kompleksinin 856 nm'deki zayıf absorpsiyon bandları göstermeleri d→d geçişlerinden ileri gelmektedir. Zayıf absorpsiyon bandı, yapılarının binükleer olması sonucu metal – metal etkileşimi ile açıklanabilir.

#### 3.3. Molar İletkenlik

Çözücü olarak metanol kullanılıp, komplekslerin 10<sup>-3</sup> molarlık çözeltileri hazırlandıktan sonra yapılan molar iletkenlik ölçümlerinde; tüm metal

komplekslerinin molar iletkenlik değerleri 66-106  $\text{Smol}^{-1}\text{cm}^2$  aralığında olup iletkenlik özelliği gösterdikleri tespit edilmiştir (Çizelge 3. 1). Kompleks bileşiklerin oluşunu sırasında koordinasyon küresinin içinde veya dışında her hangi bir halojen iyonunun bulunması iletkenlik özelliğinin artmasına bir katkı sağlamaktadır.

### 3. 4. Geometrileri

Komplekslerin geometrilerini tespit etmek için magnetik süsseptibilite ölçümleri (oda sıcaklığında Gauy metodu kullanılarak) yapılmıştır. 1/2 metal-ligand oranında sentezlenen Ni(II) kompleksi bidentat olarak  $[\text{DPANi}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  genel formunda düzenlendiği ve magnetik süsseptibilite değerleri 2.80-3.10 BM aralığında olup bozuk oktahedral geometride ve mononükleer yapıda olduğu düşünölmektedir. Co(II) kompleksinin  $\mu_{\text{eff}}$  değeri 2.30 BM oranında olduğu ve bu değerin binükleer yapılar için karakteristik olduğu tespit edilmiştir. Yapının tetrahedral geometriye sahip olduğu düşünölmektedir. Cd(II) kompleksi diamagnetik olup  $[\text{BPACd}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  genel formunda, oktahedral yapıda olduğu tahmin edilmektedir. Cr(III) kompleksi  $[\text{BPACrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{Cl}$  yapısı ve 1.30 BM değeriyle oktahedral geometride olduğu tespit edilmiştir. Fe(III) kompleksinin ise 3.90 BM değeriyle binükleer yapıya ve oktahedral geometriye sahip olduğu düşünölmektedir.

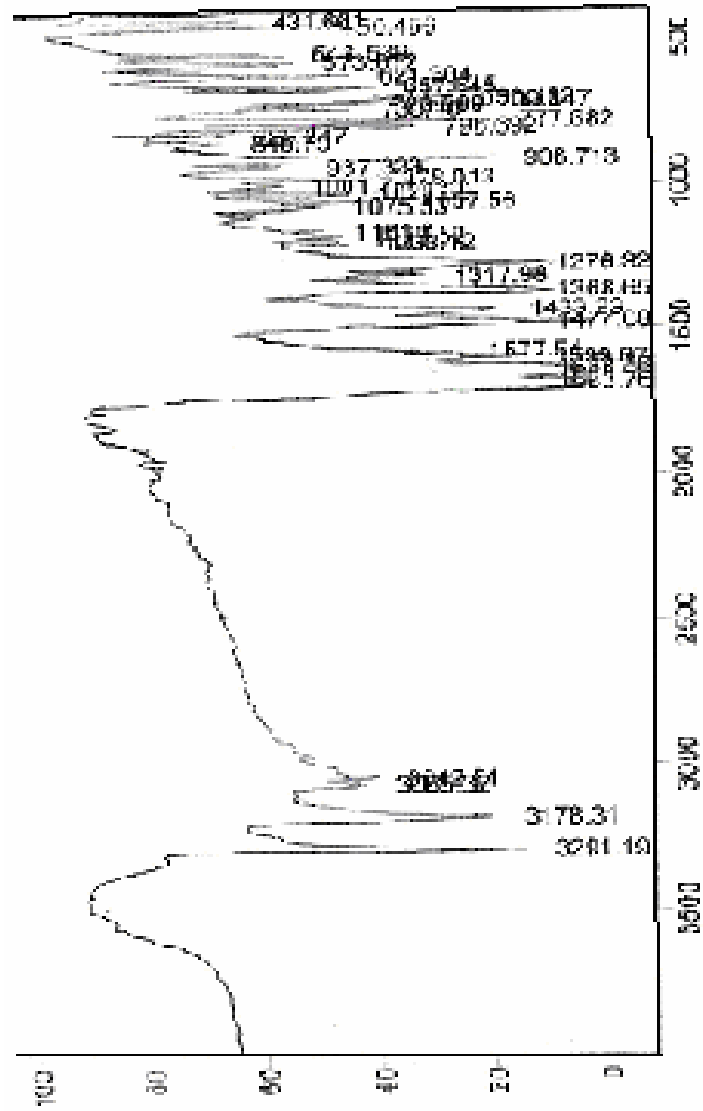
### 3. 5. Termal Analizleri

Komplekslerin termal kararlılıkları TGA metodu kullanılarak araştırıldı. TGA eğrileri 10-850  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında,  $\text{N}_2$  ortamında 10  $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  'lık bir ısıtma hızında elde edildi.

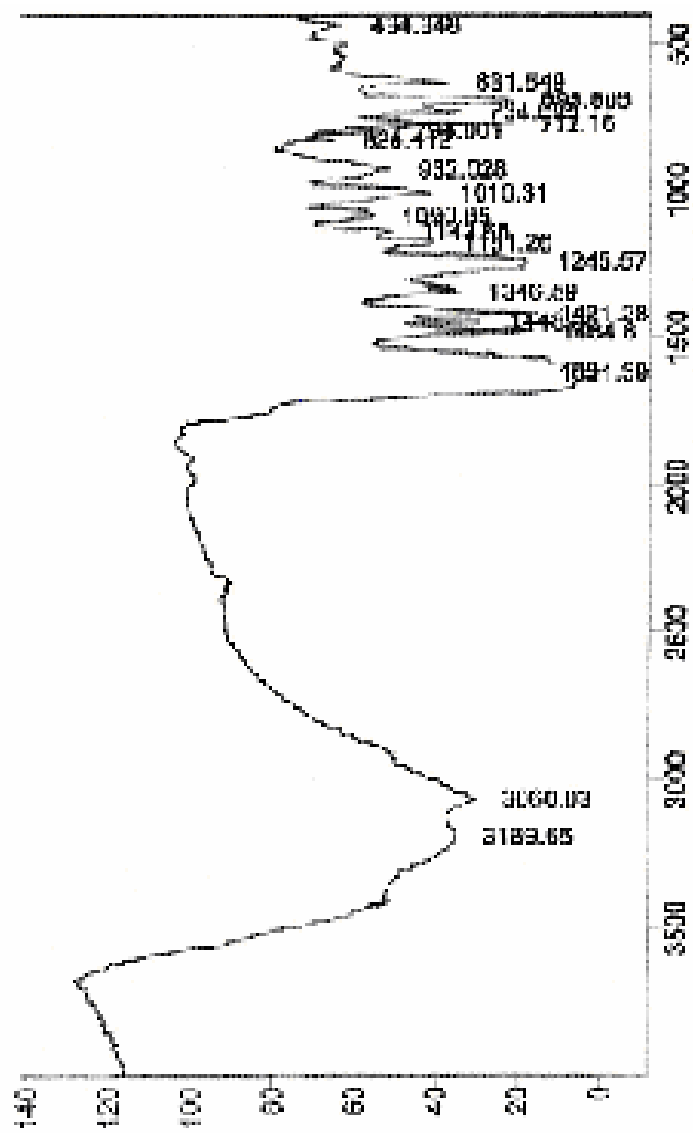
Ni(II) kompleksi 30  $^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar kararlı haldedir ve bozunma bu sıcaklıkta başlayıp 715  $^{\circ}\text{C}$  civarında sona ermektedir. Ni(II) kompleksi dört basamakta bozundu ve 1 mol NiO artık olarak üretildi. Sıcaklık aralıkları çizelge 3. 3 'te verilmiştir. Dört basamaklı Nikel kompleksinin bozunması tersinir değildir.

Fe(III) kompleksi 23  $^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar kararlı haldedir ve bozunma bu sıcaklıkta başlayıp 695  $^{\circ}\text{C}$  civarında sona ermektedir. Fe(III) kompleksi dört basamakta bozundu ve 1 mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  artık olarak üretildi. Sıcaklık aralıkları çizelge 3. 3 'te verilmiştir. Dört basamaklı Demir kompleksinin bozunması tersinir değildir.

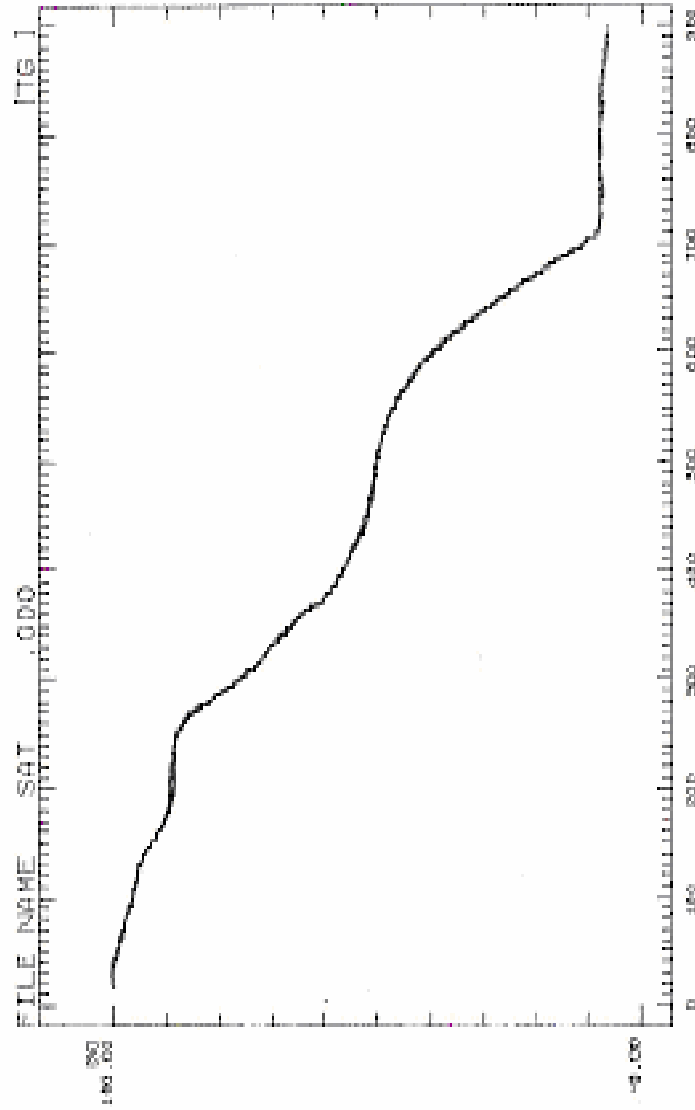
Cd(II) kompleksi 53  $^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar kararlı haldedir ve bozunma bu sıcaklıkta başlayıp 575  $^{\circ}\text{C}$  civarında sona ermektedir. Cd(II) kompleksi dört basamakta bozundu ve 1 mol CdO artık olarak üretildi. Sıcaklık aralıkları çizelge 3. 3 'te verilmiştir. Dört basamaklı Kadmiyum kompleksinin bozunması tersinir değildir.



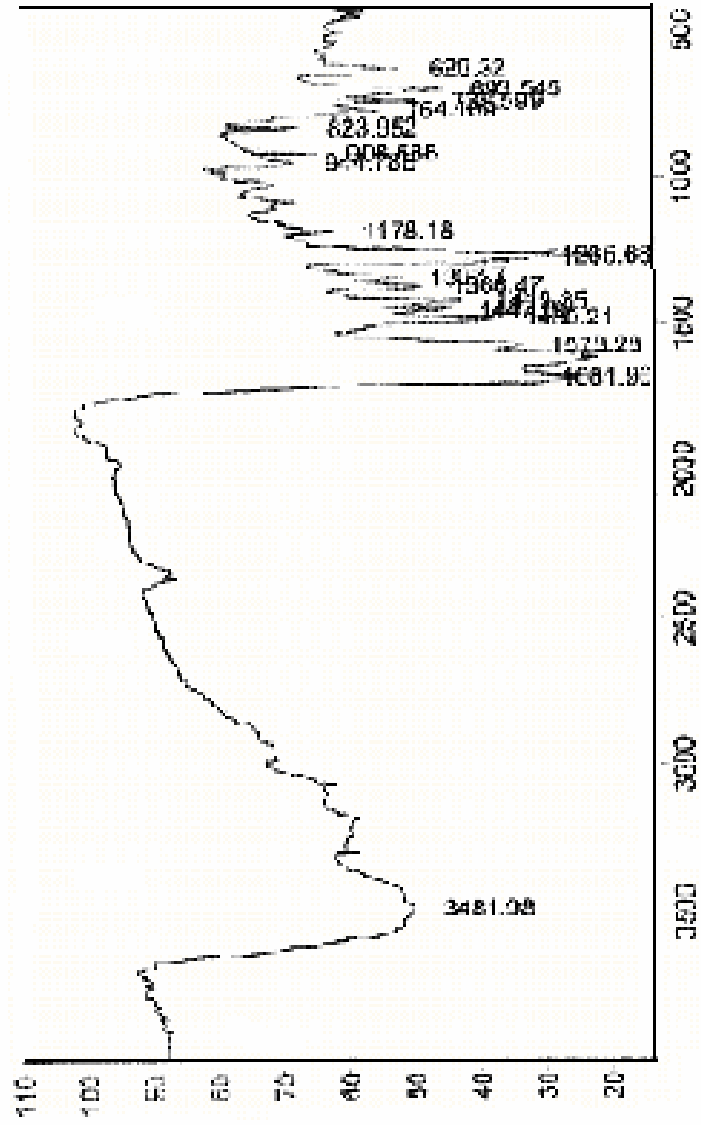
Şekil 3. 1. PA'nın IR spektrumu.



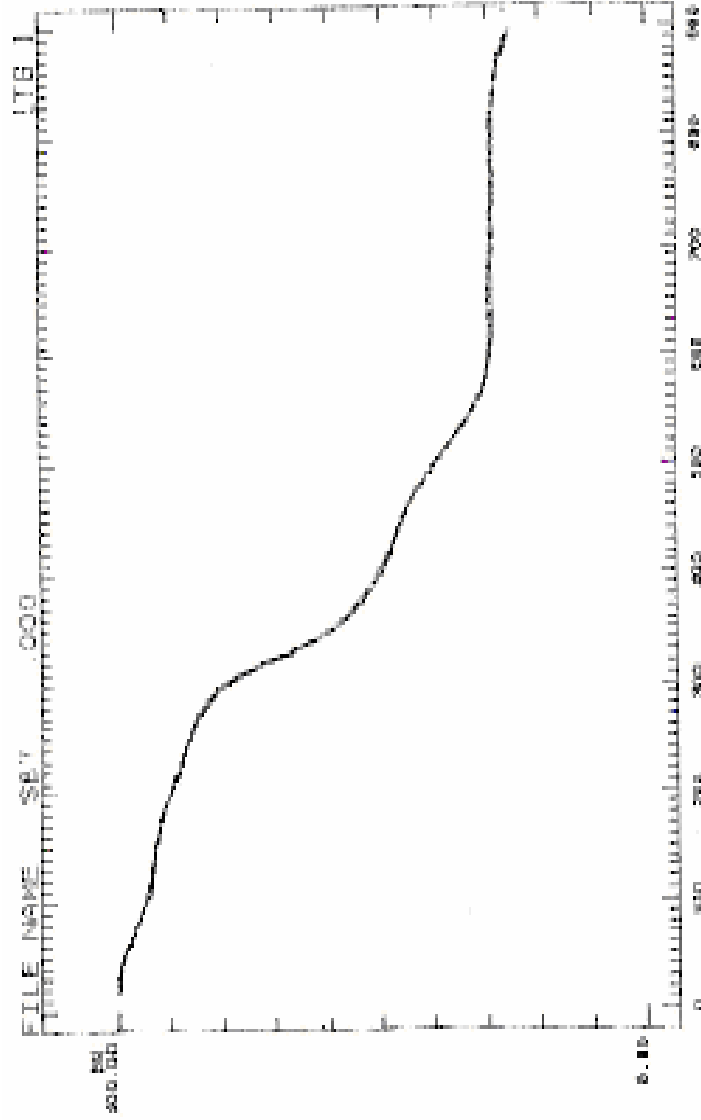
Şekil 3. 3. [DPANi(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2Cl.H<sub>2</sub>O Kompleksinin IR spektrumu.



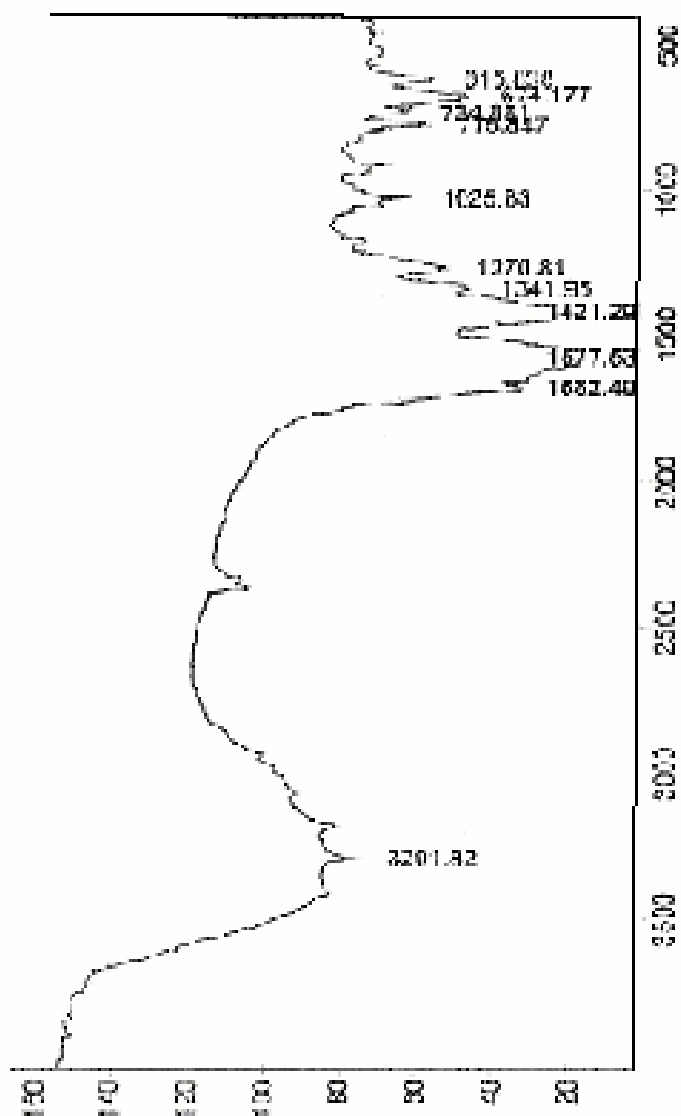
Şekil 3. 4.  $[\text{DPANi}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  Kompleksinin TGA grafiği.



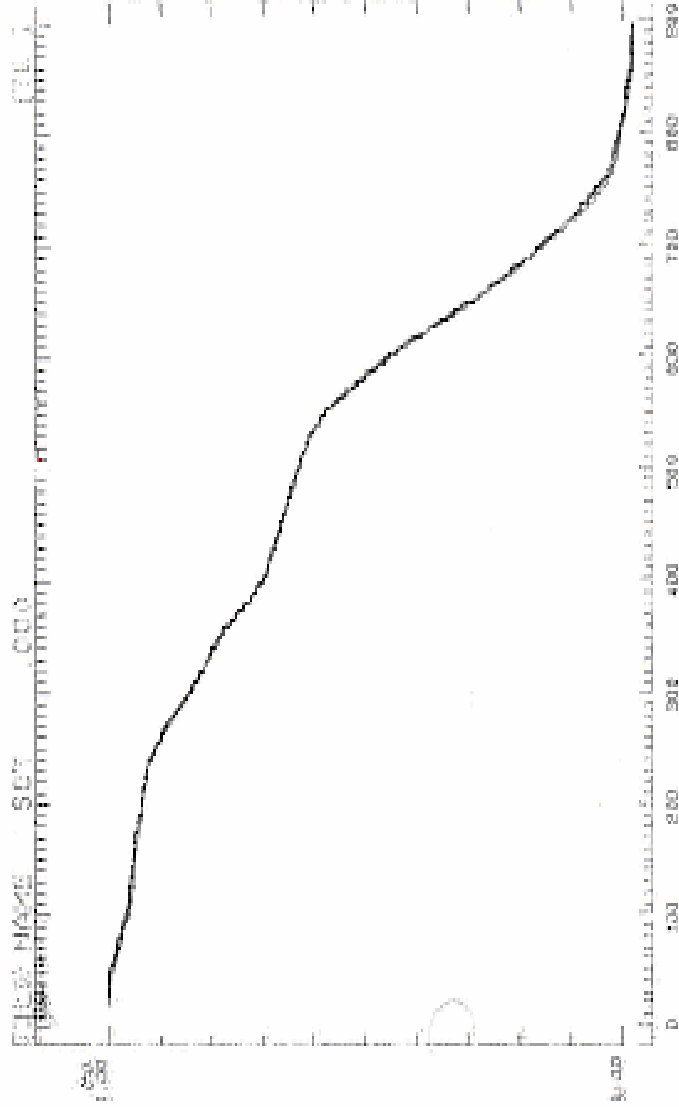
Şekil 3. 5.  $[\text{BPACd}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Kompleksinin IR spektrumu.



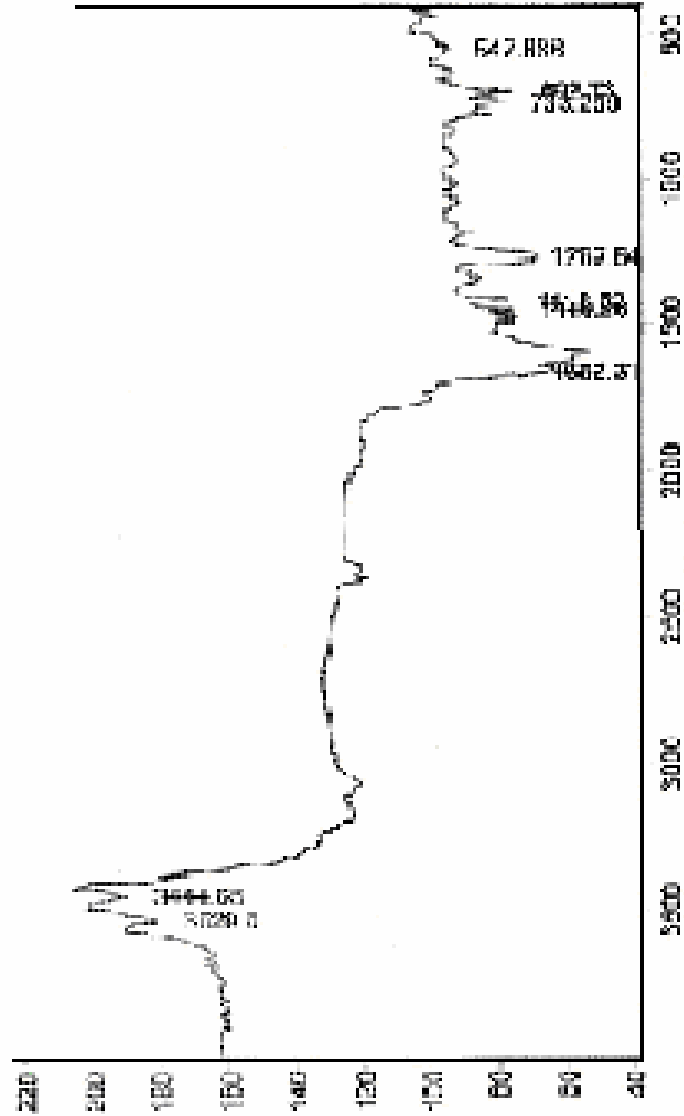
Şekil 3. 6.  $[BPACd(H_2O)_4].2Cl.3H_2O$  Kompleksinin TGA grafiği.



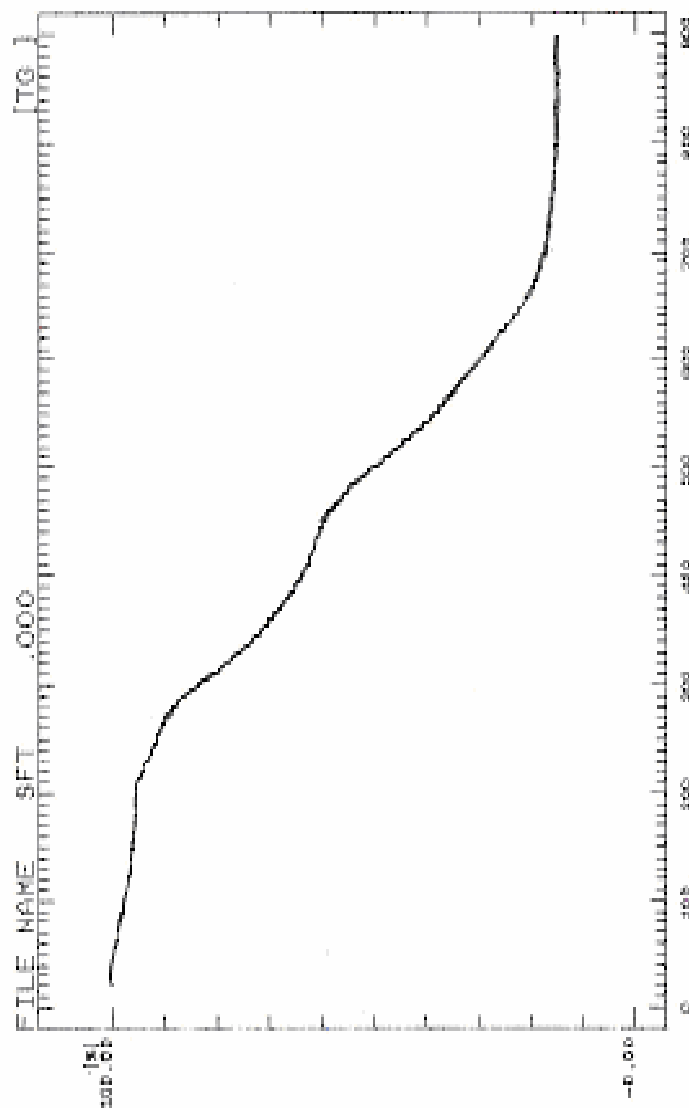
Şekil 3. 7.  $[\text{BPACo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  Kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 3. 8.  $[\text{BPACo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  Kompleksinin TGA grafiği.



Şekil 3. 9. [DPAFe<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2Cl Kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 3. 10.  $[DPAFe_2Cl_4(H_2O)_2] \cdot 2Cl$  Kompleksinin TGA grafiği.

Çizelge 3. 1. Bileşiklerin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	$\mu_{\text{eff}}$	Renk	M. P. (°C)	Bulunan (Hsp) %			$\Delta m$ S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>
				C	N	H	
PA	--	Açık sarı	210	--	--	--	--
[DPANi(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2Cl.H <sub>2</sub> O	2.84	Açık yeşil	132	54.37(54.00)	9.99(10.55)	4.71(4.37)	106.6
[BPACo <sub>2</sub> (AcO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2AcO.H <sub>2</sub> O	2.30	Çürük vişne	210	40.38(40.19)	4.95(5.21)	4.21(4.22)	94.0
[BPACd(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].2Cl.3H <sub>2</sub> O	-	Sarı	260	32.30(32.24)	5.69(5.94)	3.96(4.24)	84.4
[BPACrCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].Cl	1.31	Yeşil	330	38.32(38.45)	6.93(7.08)	4.18(3.38)	66.4
[DPAFe <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2Cl	3.90	Koyu kahve	168	44.38(44.58)	8.17(8.67)	3.33(3.30)	102.5

Çizelge 3. 2. Bileşiklerin IR ve elektronik absorpsiyon verileri

Bileşik	C=O	N-H	M – O	M – N	OH/H <sub>2</sub> O	$\lambda$ (max)
PA	1638-1683	3173-3291	-	-	-	-
[DPANi(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2Cl.H <sub>2</sub> O	1621	3060-3189	485	434	1485	576
[BPACo <sub>2</sub> (AcO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2AcO.H <sub>2</sub> O	1681	3100-3291	470	437	3476	846
[BPACd(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].2Cl.3H <sub>2</sub> O	1680	3150-3205	465	435	3481	646
[BPACrCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].Cl	1670	3100-3221	454	432	3453	558, 628
[DPAFe <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2Cl	1662	3105-3201	480	445	3444-3529	564

Çizelge 3. 3. Bileşiklerin Termal (TGA) Analizleri Sıcaklık Değişimleri

Bileşik	Kütle kaybı yok	I. Basamak	II. Basamak	III. Basamak	IV. Basamak	Artık Teo(Den) %
[DPANi(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2Cl.H <sub>2</sub> O	0-30	30-120	120-270	270-515	515-710	9,1
[BPACo <sub>2</sub> (AcO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2AcO.H <sub>2</sub> O	0-45	45-217	217-390	390-565	565-800	
[BPACd(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].2Cl.3H <sub>2</sub> O	0-32	32-100	100-295	295-420	420-675	29,3
[BPACrCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].Cl	0-30	30-435	435-465	465-890	-	16,8
[DPAFe <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2Cl	0-47	47-100	100-290	290-455	455-580	28,7

#### 4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on ve 1,2-dibromoetan'ın template olarak Ni(II), Co(II), Cd(II), Fe(III), Cr(III) metal tuzlarıyla oluşturduğu mononükleer ve binükleer kompleksler sentezlenerek karakterize edilmiştir. Komplekslerin yapıları elementel analiz, magnetik süsseptibilite, kondüktometri ve IR ile aydınlatılmıştır.

Bütün komplekslerin ve pirimidinamin'in çözünürlüğüne bakılmıştır. Ligand oluşumunda kullanılan PA'in hemen bütün organik çözücülerde sıcakta çözünürken, komplekslerinin ise dimetilsülfoksit, kloroform ve metanolde oda koşullarında iyi çözündükleri tespit edilmiştir.

Kompleks yapıların oluştuğu, IR spektroskopisi ile tespit edilmiş, IR spektrumlarında meydana gelen band kaymalarından ligandın hangi donör atomlar üzerinden koordinasyona girdiği belirlenmiş ve elde edilen sonuçların literatürlerle uygunluğu tartışılmıştır.

Pirimidinamine ait NH<sub>2</sub> titreşimleri 3291 ve 3173 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Ni(II), Co(II), Cd(II), Cr(III) ve Fe(III) komplekslerinde düşük enerjiye kayan -NH titreşimleri sırasıyla 3060-3189 cm<sup>-1</sup>; 3100-3291 cm<sup>-1</sup>; 3150-3205 cm<sup>-1</sup>; 3100-3221 cm<sup>-1</sup> ve 3105-3201 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.

Liganda ait NH<sub>2</sub> grubunun varlığını gösteren ve 3297-3176 cm<sup>-1</sup> bölgesindeki karakteristik gerilme titreşimlerinin, metal komplekslerinde daha düşük enerjili bölgeye kaydığı gözlenmiştir. Bu kayma NH<sub>2</sub>'deki N atomu ile metal atomu arasında metal-N bağının oluştuğunun bir göstergesidir. Komplekslerde gözlenen bu durum, azotun elektronlarının metal atomu tarafından çekilmesi ile NH<sub>2</sub> bağının zayıflaması, pirimidinamin ve 1,2-dibromoetan'ın kondenzasyonu sonucu NH oluşumu ile düşük enerjiye kayması şeklinde açıklanabilir.

Pirimidinamine ait IR spektrumunda 1638 -1683 cm<sup>-1</sup> civarlarında gözlenen karbonil gruplarına (C=O) ait eğilme titreşimleri Ni(II), Cd(II), Co(II), Fe(III), Cr(III) komplekslerinde 1621-1670 cm<sup>-1</sup> aralığına kaydığı net olarak görülebilmektedir. Pirimidinamin ve komplekslerdeki aromatik halkaya ait pikler yaklaşık aynı bölgede 3058-3067 cm<sup>-1</sup> absorpsiyon yapmaktadırlar.

UV değerlerinde Co(II), Fe(III), komplekslerinin zayıf absorpsiyon bandları göstermeleri yapılarının binükleer olması sonucu metal – metal etkileşimi ile açıklanabilir. Tüm komplekslerin iyonik yapıda oldukları molar iletkenlik değerlerinden anlaşılmaktadır.

## KAYNAKLAR

- Akçamur, Y., Altural, B., Sarıpınar, E., Kollenz, G., 1989. A Simple Synthesis of Functionalized 1H-Pyrimidines. *Reaction of Cyclic Oxalyl Compound, Monats. Für.Chem.*, **120**:1015-1020.
- Allan, J., Carson, R., 1992. The Thermal, Spectral and Magnetic Studies of Succinic Acid Compounds and of Some Transition Metal Ions. *Thermochemica Acta*, **158**: 91-98.
- Basolo, F., Johnson, R., 1964. *The Metal Complex Coordination Chemistry*. New York, 50-60.
- Behrens, N.P., Olmos, A., Blum, S.E.C., 1996. Coordination Behaviour of 2-guanidino benzimidazole Towards Cobalt (II), nickel(II), copper(II) and zinc(II). *Transition Met. Chem.*, **21**:31-37.
- Bekaroğlu, Ö., 1972. *Koordinasyon Kimyası*. Kurtuluş Matbası, İstanbul.
- Black, D.S.C., Hartshorn, A., 1972. *Coordination Chemistry*. New York, 219-274.
- Braun, A., Tcherniak, J., 1907. *Dtsch. Chem. Ges*, 40, pp. 2709.
- Brunner, H., Hankofer, P., Treittinger, B., 1990, *Chem. Ber.*, 123, 1029-1038.
- Casellato, U., Vigato, P.A., 1977. Transition Metal Complexes with Binucleating Ligands. *Coordination Chemistry Rev.*, **23**: 31-117.
- Castamagna, J., Barraja, N.P., 1998. Copper(II) Complexes with Aminosugar Derives Schiff Bases as Ligands. *Inorg. Chem. Acta*, **273**:191-195.
- Cheng, C.C., 1969, *Prog. Med. Chem.*, 67.
- Dikmen, C., Ergener, L., 1984. *Organik Kimya Lab*. Çağlayan Basımevi, İstanbul. 106.
- Ferreira, R., Ben-Zui, E., Yamane, T., Vasilenas, J., Davitson, N., 1961, *Advanced in Chemistry of Coordination Compounds*, Ed. S. Kirschner, New York.
- Frensdorff, H.K., 1995. Stability Constants of Cyclic Polyether Complexes with Univalent Cations. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**: 600-606.
- Forest, W., 1962. *Ullmanns Enzyklopedia der Technischen Chemie*; Urban & Schwarzenberg, München, Bd, 13, pp. 697.
- Gündüz, T., 1994. *Koordinasyon Kimyası*. Bilge Yayıncılık, Ankara, 2-4.
- Günzler, H., Böck, H., 1975. *IR Spectroscopie*, Taschentext. 150-200.
- Gürsoy, S., Bekaroğlu, Ö., 2000. 13- Üyeli Diokzoditiyo makrosiklik Grupları içeren Ftalosiyanimler. *XIV. Ulusal Kimya Kongresi*. 10-15 Eylül 2000, Diyarbakır. 42.
- Hayashi, H., Mizuguchi, H., Kagamiyama, H., 1998. The Imine-Pyridine Torsion of the Pyridoxal-5 Schiff Base of Aspartate Amino Transferase. *Biochemistry*, **43**: 15076-15085.
- Jelich, K., Kraemer, W., Santel, H.J., 1998. Effects of Pyrimidine Complexes on Plants. *Ger. Offen. DE: Chem. Abs.*, **109**: 3640.
- Khokhar, A.R., Shamsuddin, S., Quanyon, X., 1994, *Inorganica Acta*, 219, 293-297.
- Koray, A.R., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö., 1986. Preparation of a Novel Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties. *J. C. Soc. Chem. Commun.*, **10**; 932.
- Kriss, E.E., Yatsimirski, K.B., 1968, *Zhurn. Neorg. Khim.*, **13**, 2370.

- Levent, A., 2001, *Sübstitüe Salisilaldehitlerin 1-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1H Pirimidin-2-On İle Schiff Bazlarının Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*, (yüksek lisans tezi) Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Lever, A.B.P., 1984, *Inorganic Electronic spectroscopy*, Elsevier; Amsterdam.
- Mc Nair-Scott, D.B., Ulbricht, T.L.V., Rogers, M.L., Chu, E., Rose, C., 1959, *Canser Res.*, 19, 15.
- Merilt, W., Settle, D., 1981. *Instrumental Methods of Analysis*, Sixth edition, D. Van Nostrand Comp., New York.
- Miessler, G.L., Tarr, D.A., 2002, *Inorganic Chemistry*, Çev. Ed.: Nurcan KARACAN, Perihan GÜRKAN, *Palme Yayıncılık*, Ankara.
- Nakamoto, K., 1986. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience: New York.
- Navarro, J.A.R., Sala, J.M., Romero, M.A., Vilaplana, R., Gonzalez-Vilchez, F., Faure, R., 1998, *J. Med. Chem.*, 41, 332-338.
- Ott, W., Kollenz, G., Ziegler, E., 1976. Umzotzung von Furandion mit o-Phenylendiamin. *Synthesis*, 7: 477-478.
- Önal, Z., Altural, B., 2002, 1-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-Tiyon Bileşiminin Bazı 1,3-Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonları, *XIII. Ulusal Kimya Kongresi*, Samsun.
- Pedersen, C.S., 1967. Poyethers and Their Complexes with Metal Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 89: 7017-7036.
- Ramanchandrallah, A., Nagaswara, P., Ramalah, M. 1989.Ssynthesis and characterzation of Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Complexes of a New Series of Tetratentade Binucleating Schiff Base Ligands.*Indian Journal of Chem.* 28: 319-313.
- Rosenthal, J., Ben-hur, E., 1989. *Phthalocyanines, properties and Application*, ed. Leznoff. C.C., Weinheim, ch. 6, Vol 1.
- Salas, J.M., Romero, M.A., Sanchez, M.P., Quiros, M., 1999, *Coordination Chemistry Reviews*, 193-195, 1119-1142.
- Serin, S., 1980. *1,3-difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri, Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları* (doktora tezi) K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Sönmez, M., Şekerci, M., 2003. Synthesis, Characterization and Thermal Investigation of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) Schiff Base Complexes From 1-Amino-4-Benzoyl-5-Phenyl-1H-Pyrimidine-2-on with Salicylaldehyde, *Inorg. Met-Org. Chem.*, 33, 9, 1689-1700 (2003).
- Sönmez, M. 2004. Template Synthesis of Fe(III) and Cr(III) Acyclic Complexes Derived From Diacetyl or Benzil and 1-Amino-5-Benzoyl-4-Phenyl-1H-Pyrimidine-2-one. *Inorg. Met-Org. Chem.*, 34, 4, 741-733 (2004).
- Sönmez, M., Şekerci, M., 2002, (SN) Donör Grup Taşıyan Schiff Baz Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *XVI. Ulusal Kimya Kongresi*, Konya.

- Şekerci, M., 1997. *1,3-Dioksasikloalkan Alkilamino Grupları İçeren Ligandların Metal Komplekslerinin Sentezi*, (doktora tezi), F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Taguchi, T., Sugiura, M., Hamata, Y., 1988. In vivo Formation of a Schiff Base of Aminoguanidine with Pyridoxal Phosphate. *Biochemical Pharmacology*, **55**: 1667-1671.
- Tenor, S. F., Ludwing, R., 1971. Bioactivity of Cupper and Zinc Complexes Schiff Base Derived From Salicylaldehyde or Acetylacetone. *Pharmazie*, **26**: 534-539.
- Ziegler, E., Eder, M., Belegatis, C., Prewedourkis, E., 1967. Reactionen von Forandion mit o- nucleophien. *Monats. Chem.*, **98**: 2249-2251.
- Zigi, G., Zhenhuan, Y., 1990. Synthesis, Characterisation and Anti-Cancer Activity of L-Alanin Schiff Base Complexes of Copper(II), Zinc(II), Nickel(II) and Cobalt(II). *Synth. React. Inorg. Med.-Org. Chem.*, **20**: 335-344.

## ÖZ GEÇMİŞ

1976 yılında Van'ın Erciő ilçesinde doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Atatürk İlköğretim okulunda, lise öğrenimini Erciő Lisesinde tamamladı. 1998 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi (YYÜ) Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2002 yılında bölüm birincisi olarak mezun oldu. Aynı yıl YYÜ Fen-Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. 2005 yılında YYÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevliliği sınavını kazanarak Arş. Gör. kadrosuna atandı. Halen aynı Fakültede Arş.Gör. olarak çalışmaktadır.