

AĞUSTOS, 2014

DOKTORA – KİMYA BÖLÜMÜ

MECİT ÖZDEMİR

**GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI YENİ N-HETEROSİKLİK SCHIFF BAZLARI VE
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ: OKSİDATİF
RADİKAL TÜRLERİNE KARŞI ANTİOKSİDAN
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**KİMYA BÖLÜMÜ
DOKTORA TEZİ**

**MECİT ÖZDEMİR
AĞUSTOS 2014**

**Bazı Yeni *N*-Heterosiklik Schiff Bazları ve Metal
Komplekslerinin Sentezi: Oksidatif Radikal Türlerine
Karşı Antioksidan Özelliklerinin Araştırılması**

Gaziantep Üniversitesi

Kimya Bölümü

Doktora Tezi

Danışman

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Mecit ÖZDEMİR

Ağustos 2014

© 2014 [Mecit Özdemir]

T.C.
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA BÖLÜMÜ

Tezin Adı: Bazı Yeni *N*-Heterosiklik Schiff Bazları Ve Metal Komplekslerinin Sentezi:
Oksidatif Radikal Türlerine Karşı Antioksidan Özelliklerinin Araştırılması

Öğrencinin,

Adı Soyadı : Mecit ÖZDEMİR

Tez Savunma Tarihi : 12.08.2014

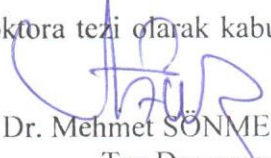
Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı


Doç. Dr. Metin BEDİR
FBE Müdürü

Bu tezin Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.


Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ
Enstitü ABD Başkanı

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ
Tez Danışmanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:

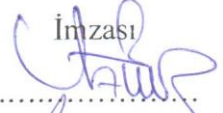
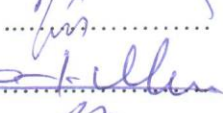
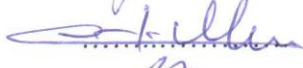
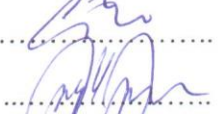
Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Prof. Dr. Mehmet TÜMER

Yrd. Doç. Dr. Hidayet MAZİ

Doç. Dr. Gülay ZENGİN

Yrd. Doç. Dr. Tuğba TAŞKIN TOK

İmzası

.....

.....

.....

.....

.....

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

Mecit ÖZDEMİR

ÖZET

BAZI YENİ N-HETEROSİKLİK SCHIFF BAZLARI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ: OKSİDATİF RADİKAL TÜRLERİNE KARŞI ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZDEMİR, Mecit

Doktora Tezi, Kimya Bölümü
Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ
Ağustos, 2014, 155 sayfa

Schiff bazları ilk kez 1864 yılında Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir. Genel olarak bakıldığında bu bileşikler birçok alanda kullanılmaktadır. Epoksidasyon reaksiyonlarında katalizör, iletken polimerlerin eldesinde monomer, antifungal, antibakteriyel, antimikrobiyal ve bazı oksidatif radikal türlerine karşı antioksidan olarak kullanıldıkları literatürde görülmüştür. Bugünlerde hala birçok Schiff bazları türevi sentezlenmeye devam edilmektedir. Bunların önemli bir kısmı organik sentezlerde yeni bileşiklerin tasarımında ara basamak olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada antioksidan özellik gösteren yeni beş tane (**L₁**, **L₂**, **L₃**, **HL₄** ve **L₅**) N-Heterosiklik bileşik türevleri ve onların Cu(II), Mn(II), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin karakterizasyonu için Elementel, FT-IR, NMR (¹H, ¹³C), LC-MS, UV-Vis. spektral analizler ve Magnetik moment ölçümleri alınarak yapılmıştır. Tek kristal yapıları elde edilen L₁ ve L₂ ligandlarının kesin yapıları X-ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Sentezlenen ligandlar ve metal komplekslerinin UV-Vis. ve EPR (Elektron Paramagnetik Rezonans) spektroskopik yöntemleri kullanılarak DPPH, Rhodamine TEMPO ve Hidroksil radikallerine karşı antioksidan özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışmalarda referans madde olarak Quercetin ve Vitamin C kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, sentezlenen ligandlar ve metal komplekslerinin antioksidan özellik gösterdikleri tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazları, kompleks, karakterizasyon, radikal, antioksidan aktivite

ABSTRACT

SYNTHESIS OF THE SOME NOVEL N-HETEROCYCLIC SCHIFF BASES AND THEIR METAL COMPLEXES: IVESTIGATION OF THEIR ANTIOKSIDANT PROPERTIES AGAINST THE OXIDATIVE RADICAL SPECIES

OZDEMIR, Mecit,
Ph. D. in Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ
August, 2014, 155 pages

Schiff bases were first synthesised in 1864 by Hugo Schiff and these compounds have been used in various research areas. In the literature, they have been observed in epoxidation reactions as a catalyst; in the synthesis of conductor polymers as a monomer; in biological applications as an antifungal, antibacterial and antimicrobial; and against some oxidative radical species as an antioxidant. Synthesis of Schiff bases continues to this day. A significant number of Schiff bases have been used in the organic synthesis and design of novel compounds.

In the current work, novel *N*-heterocyclic Schiff bases (**L₁**, **L₂**, **L₃**, **HL₄** and **L₅**), which have antioxidant potential, and their Cu(II), Mn(II), Co(II) and Ni(II) complexes were synthesised. The characterisation of those compounds was successfully carried out by Elemental, FT-IR, NMR (¹H, ¹³C), LC-MS and UV-Vis spectral analysis and magnetic moment measurements. The molecular structures of **L₁** and **L₂**, which were obtained as singlet crystal forms, were elucidated by means of X-ray analysis. The antioxidant properties of ligands and their metal complexes were carefully investigated using UV-Vis and electron paramagnetic resonance spectral methods toward DPPH, Rhodamine TEMPO and hydroxyl radical species. In this study, quercetin and vitamin C were used as controls. Consequently, it was found that *N*-heterocyclic ligands and their metal complexes exhibited antioxidant activity, as did the control group.

Key Words: Schiff bases, complexes, characterisation, radical, antioxidant activity

TEŞEKKÜR

Bu çalışma kapsamında öncelikle tez danışmanım Gaziantep Üniversitesi öğretim üyelerinden sayın Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ'e,

Tez izleme komitemde ve tezimin değerlendirilmesinde yer alan sayın Prof. Dr. Mehmet TÜMER'e, sayın Prof. Dr. E. Elçin ORUÇ EMRE'ye, sayın Doç. Dr. Gülay ZENGİN'e, sayın Yrd. Doç. Dr. Hidayet MAZI'ya ve sayın Yrd. Doç. Dr. Tuğba TASKIN TOK'a,

Doktora çalışmalarım sırasında bir yıl süreliğine 2012-2013 döneminde Ziyaretçi Araştırmacı olarak kabul edip antioksidan deneyleri yapabilmem için araştırma laboratuvarını kullanmama izin veren University of Massachusetts Dartmouth öğretim üyelerinden Dr. Maolin GUO'ya,

Yine doktora tez çalışmalarım kapsamında yardımlarını esirgemeyen bütün arkadaşlarıma,

Değerli eşim Merve ÖZDEMİR'e, annem Cennet ÖZDEMİR ve babam Ali ÖZDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi takdim ediyor, Allah(c.c.)'ünden onların yapmış oldukları iyiliklerin ve gayretlerimizin karşılıksız bırakılmamasını temenni ediyorum.

Bu çalışmamı kızım Feyza Betül ÖZDEMİR'e ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xvii
BÖLÜM I.....	1
GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.2. Schiff Bazlarının Sentezi.....	6
1.3. Schiff Bazları Metal Komplekslerinin Uygulama Alanları.....	7
1.3.1. Katalizör Olarak Aktiviteleri.....	8
1.3.2. Biyolojik Aktiviteleri	8
1.3.3. Polimerler	10
1.3.4. Boyalar	10
1.3.5. Misel Uygulamaları (Miscellaneous Applications).....	10
1.4. Antioksidan Çalışmalar	11
1.5. Metal Komplekslerinin Katalitik ve Biyolojik Uygulamalarının Önemi	12
BÖLÜM II	13
KAYNAK VE ÖZETLERİ	13
BÖLÜM III	42
MATERYAL VE METOD	42
3.1. Materyal.....	42
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	42
3.1.2. Kromatografik Analizler	42
3.1.3. Erime Noktası Tayinleri	43

3.1.4. Elementel Analizler (C, H, N tayini).....	43
3.1.5. Spektral Analizler.....	43
3.1.5.1. UV Görünür Bölge Spektrumları	43
3.1.5.2. FT-IR Spektrumları	44
3.1.5.3. ¹ H-NMR Spektrumları	44
3.1.5.4. ¹³ C-NMR Spektrumları	44
3.1.5.5. Magnetik Duyarlılık Ölçümleri	44
3.1.5.6. Elektrolitik İletkenlik Ölçümleri	44
3.1.5.7. EPR (Electron Paramagnetic Resonance) Ölçümleri	45
3.1.5.8. ICP-OES ile Metal İçeriklerin Tayini	45
3.1.5.9. Sentezlenen Bileşiklerin ESI-MS ve MS/MS Analizleri	45
3.1.5.10. Bileşiklerin X-Işını Yapısının Belirlenmesi	45
3.2. Metod.....	46
3.2.1. Yeni N-Heterosiklik Ligandların Sentezi	47
3.2.1.1. Birinci Ligand “L ₁ ”in Sentezi	47
3.2.1.2. İkinci Ligand “L ₂ ”nin Sentezi.....	50
3.2.1.3. Üçüncü Ligand “L ₃ ”ün Sentezi.....	53
3.2.1.4. Dördüncü Ligand “HL ₄ ”ün Sentezi	54
3.2.1.5. Beşinci Ligand “L ₅ ”in Sentezi	55
3.2.2. Metal Komplekslerin Sentezi	58
3.2.2.1. L ₁ ’in Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Sentezi.....	58
3.2.2.2. L ₂ ’nin Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Sentezi...	60
3.2.2.3. L ₃ ’ün Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Sentezi	62
3.2.2.4. HL ₄ ’ün Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Sentezi.	64
3.2.2.5. L ₅ ’in Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Sentezi.....	66
BÖLÜM IV	68
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	68
4.1. N-Heterosiklik Ligandların Sentezi	69
4.2. Yeni N-Heterosiklik Bileşiklerin Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi	72
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	72
4.4. Sentezlenen Ligandların ¹ H-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	76
4.5. Sentezlenen Ligandların ¹³ C-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	77
4.6. UV Görünür Bölge Spektrumlarının Değerlendirilmesi	78

4.7. Magnetik Duyarlılık Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	79
4.8. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrolitik İletkenliklerinin Değerlendirilmesi.....	81
4.9. Elementel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	81
4.10. Ligandlar ve Metal Komplekslerin Kütle Spektrometresinde (ESI-MS, MS/MS) Elde Edilen Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	82
4.11. Komplekslerin ICP-OES Metal İçeriklerinin Değerlendirilmesi.....	82
4.12. <i>N</i> -Heterosiklik Bileşikler ve Metal Komplekslerinin Antioksidan Çalışmaları	82
4.12.1. Sentezlenen Bileşiklerin UV Görünür Bölge Spektrometresi ile DPPH Radikaline Karşı Etki Çalışmaları.....	82
4.12.2. EPR Yöntemi ile DPPH ve Rodamin TEMPO Radikallerine Karşı İnhibisyon Çalışmaları	84
4.12.3. EPR Yöntemi ile Hidroksil Radikaline Karşı İnhibisyon Çalışmaları...	87
BÖLÜM V	89
SONUÇ VE ÖNERİLER	89
KAYNAKLAR	91
EKLER	104
ÖZGEÇMİŞ	152

TABLÖLAR LİSTESİ

SAYFA

Tablo 3.1.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	42
Tablo 3.2.2.1.1 L ₁ 'in Metal Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri	58
Tablo 3.2.2.1.2 L ₁ 'in Metal Komplekslerinin FT-IR karakteristik gerilme bantları ve UV Görünür Bölge Absorpsiyon verileri.....	58
Tablo 3.2.2.1.3 L ₁ 'in Metal Komplekslerinin Elementel ve ICP-OES Analiz Sonuçları	59
Tablo 3.2.2.1.4 L ₁ 'in Metal Komplekslerinin Muhtemel Yapıları ve Literatürdeki Yerleri.....	59
Tablo 3.2.2.2.1 L ₂ 'nin Metal Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri	60
Tablo 3.2.2.2.2 L ₂ 'nin Metal Komplekslerinin FT-IR karakteristik gerilme bantları ve UV Görünür Bölge Absorpsiyon Verileri.....	60
Tablo 3.2.2.2.3 L ₂ 'nin Metal Komplekslerinin Elementel ve ICP-OES Analiz Sonuçları.....	60
Tablo 3.2.2.2.4 L ₂ 'nin Metal Komplekslerinin Muhtemel Yapıları ve Literatürdeki Yerleri.....	61
Tablo 3.2.2.3.1 L ₃ 'ün Metal Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri	62
Tablo 3.2.2.3.2 L ₃ 'ün Metal Komplekslerinin FT-IR karakteristik gerilme bantları ve UV Görünür Bölge Absorpsiyon Verileri.....	62
Tablo 3.2.2.3.3 L ₃ 'ün Metal Komplekslerinin Elementel ve ICP-OES Analiz Sonuçları.....	62
Tablo 3.2.2.3.4 L ₃ 'ün Metal Komplekslerinin Muhtemel Yapıları ve Literatürdeki Yerleri.....	63
Tablo 3.2.2.4.1 HL ₄ 'ün Metal Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri	64
Tablo 3.2.2.4.2 HL ₄ 'ün Metal Komplekslerinin FT-IR karakteristik gerilme bantları ve UV Görünür Bölge Absorpsiyon Verileri.....	64
Tablo 3.2.2.4.3 HL ₄ 'ün Metal Komplekslerinin Elementel ve ICP-OES Analiz Sonuçları.....	64

Tablo 3.2.2.4.4 HL₄'ün Metal Komplekslerinin Muhtemel Yapıları	
ve Literatürdeki Yerleri.....	65
Tablo 3.2.2.5.1 L₅'in Metal Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri	66
Tablo 3.2.2.5.2 L₅'in Metal Komplekslerinin FT-IR spektrumunda karakteristik	
gerilme bantları ve UV Görünür Bölge Absorbsiyon verileri.....	66
Tablo 3.2.2.5.3 L₅'in Metal Komplekslerinin Elementel ve ICP-OES	
Analiz Sonuçları.....	66
Tablo 3.2.2.5.4 L₅'in Metal Komplekslerinin Muhtemel Yapıları	
ve Literatürdeki Yerleri.....	67
Tablo 4.1.1 N-Heterosiklik Bileşiklerin Molekül Yapısı ve Literatürdeki	
Yeri-I.....	70
Tablo 4.1.2 N-Heterosiklik Bileşiklerin Molekül Yapısı ve Literatürdeki	
Yeri-II.....	71
Tablo 4.3.1 N-Heterosiklik bileşikler ve metal komplekslerin FT-IR	
karakteristik gerilme bantları	75
Tablo 4.7.1 Kompleks Bileşiklerin μ_{ef} Değerleri	81

ŞEKİLLER LİSTESİ

SAYFA

Şekil 1.1.1 Diasetil/Diformilpiridin temelli Schiff bazlarının genel formülü.....	1
Şekil 1.1.2 Etilenin polimerizasyon tepkimesinde kullanılan piridin temelli metal kompleksi	2
Şekil 1.1.3 Piridin köprülü <i>N-N'-N</i> ligandlarının yapıları	4
Şekil 1.1.4 Doğal, yarı doğal ve doğal olmayan (sentezlenmiş) bazı Schiff bazları	5
Şekil 1.2.1 Benzaldehit ile Anilin arasındaki kondenzasyon tepkimesi	7
Şekil 1.2.2 DAP ile 2-Amino-Tiyofenin kondenzasyon tepkimesi	7
Şekil 2.1.1 2,6-Diasetil-piridin ile Amino asit L-Histidinin metil ester formuyla kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenen diimin Schiff bazı.....	13
Şekil 2.1.2 Kalıp etkisi yöntemi kullanılarak sentezlenen diimin Schiff bazı metal kompleksi.....	14
Şekil 2.1.3 2-Asetil-piridin ve 2-Formil-piridin kullanılarak sentezlenen Schiff bazı Rutenyum kompleks bileşikleri	14
Şekil 2.1.4 Kalıp etkisi kullanılarak 2,6-diformil-piridin-N-oksid ile 1,3-diaminopropanadan sentezlenen Schiff bazı Cu(II) ve Co(II) kompleksleri	15
Şekil 2.1.5 2,6-Bis(2-aminofenoksimetil) piridin ve dikarbonil gruplar kullanılarak sentezlenen makrosiklik bileşikler	15
Şekil 2.1.6 2-Piridil aldehit veya keton ile 1,2-diamino benzenin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen tetradentat diimin bileşikleri	16
Şekil 2.1.7 Metal kompleksleri için önerilen birinci yapı	17
Şekil 2.1.8 Metal kompleksleri için önerilen ikinci yapı	17
Şekil 2.1.9 Tridentat (<i>N-N'-N</i>) 2,6-piridil diminlerin Rutenyum kompleks bileşikleri.....	18
Şekil 2.1.10 2,6-Bis(imino) piridil ve bis(hidrazon) piridil kompleks bileşiklerinin yapıları	19
Şekil 2.1.11 Rutenyum kompleks bileşiklerin yapıları	19

Şekil 2.1.12 2,6-diasetil piridin ve 3,6-dioksaoktan-1,8-diaminin kondenzasyon tepkimesi sonucu sentezlenen Schiff bazı	20
Şekil 2.1.13 Schiff bazı türevleri	21
Şekil 2.1.14 2,6-Bis(imino)pirazinil ligandlarının ve komplekslerinin yeni bir serisinin sentezi.....	21
Şekil 2.1.15 1,3-Propandiamin ile 2-asetilpiridini metanol ortamında kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen Schiff bazı	22
Şekil 2.1.16 2,6-Diasetil piridin ve 2-aminobenzoil hidrazonun konden zasyon tepkimesi sonucu elde edilen Schiff bazı ligandı (H ₂ dapa)	22
Şekil 2.1.17 2,6-Bis[(imino)etil]piridin, kinolinaldimin ve tiyofenaldimin temelli ligandların demir(II) kompleksleri.....	23
Şekil 2.1.18 Nötral mono- ve di-nükleer Ru(II) komplekslerinin bir serisinin sentezi	24
Şekil 2.1.19 2-Asetil piridin-alanin Schiff bazı kompleksi.....	25
Şekil 2.1.20 2,6-Diasetil piridin ile sentezlenen oksim ve hidrazon Schiff bazlarının Ni(II) kompleksleri.....	25
Şekil 2.1.21 4-Amino-3-merkapt-6-metil-5-oxo-1,2,4-triazin ile 2-asetil-piridinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen Schiff bazı ligandının metal kompleksleri.....	26
Şekil 2.1.22 2-Asetil piridin ve 1,3-diaminopropan, asetil pirazin ve 1,3-diamino propan, 2-asetil piridin ve L-histidinin polidentat Schiff bazlarının metal kompleksleri	27
Şekil 2.1.23 Tridentat Schiff bazı ligandlarının yapıları.....	27
Şekil 2.1.24 2-Tiyofenkarboksaldehit ve 2- Amino piridinin kondenzasyon tepkimesiyle sentezlenen Schiff bazlarının Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri.....	28
Şekil 2.1.25 Metil izo-butil keton ile nikotinamit/2-amino-4-klorofenol ve 2-hidroksi asetofenon ile nikotinamit/isoniazid arasındaki kondenzasyon tepkimesi sonucu elde edilen Schiff bazları; VO(II) ve Co(II) kompleksleri.....	29
Şekil 2.1.26 Piridin 2-aldehit ile vinilanilinden sentezlenen Schiff bazı metal kompleksleri X= N=L ₁ , M=Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II)	30

Şekil 2.1.27 Furfuraldehit ve tiyofen-2-karboksaldehit ile vinilanilinden sentezlenen Schiff bazı metal kompleksleri $X=L_2=O$, $X=S=L_3$, $M=Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Mn(II)$	30
Şekil 2.1.28 3-AminobenzotriFlorür ve 3-amino-4-klorobenzotriFlorür ile 2-piridin karboksaldehitin kondenzasyonu ile elde edilen Schiff bazı ve bakır(I) kompleksleri.....	31
Şekil 2.1.29 2,6-Bis(2-hidroksifeniliminometil)piridin (H_2dhp) ligandı ile renyum(III)metal kompleksleri	31
Şekil 2.1.30 Diimin Schiff bazı metal kompleksleri.....	32
Şekil 2.1.31 Triazol Schiff bazı	33
Şekil 2.1.32 <i>N</i> -Metil-1,3-propandiamin ve <i>N,N</i> -dietil-1,2-etandiamin ile 2-asetil-piridin reaksiyonu ile oluşan Schiff bazı ve metal kompleksleri	34
Şekil 2.1.33 5-Metil-1-(2-piridil)pirazol-3-karbazit ile 2-formil-piridin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen Schiff bazı ligandı	34
Şekil 2.1.34 Azot ve sülfür donör atomlarını içeren tiyokarbohidrazon Schiff bazı ligandı ve bazı metal kompleksleri	35
Şekil 2.1.35 Üzerinde iki demir ve bir nikel atomu taşıyan yeni bir trimetalik heterotrinükleer katalizör	36
Şekil 2.1.36 2-Piridin-karboksaldehit ile 2-amino-4-kloro-fenol'ün reaksiyonu sonucu tridentat Schiff bazı(5-Cl-paph) ve $Cu(II)$ kompleksi	36
Şekil 2.1.37 Kalıp etkisiyle 2,6-diasetil piridin ile 1,2-diaminopropanın kondenzasyonu sonucu elde edilen Schiff bazı	37
Şekil 2.1.38 Diimin Schiff bazı metal kompleksleri.....	37
Şekil 2.1.39 Piridin-2-amin türevleri ile 2-formil-piridin/2-asetil-piridin reaksiyonu sonucu sentezlenen Schiff bazı ligandı ve metal kompleksleri	38
Şekil 2.1.40 <i>NNS</i> tridentat Schiff bazı ligandı	39
Şekil 2.1.41 2-Formil-piridin ile 2-(metiltiyo)-anilin kullanılarak elde edilen tridentat(pmtpm) Schiff bazı ve metal kompleksleri	39
Şekil 2.1.42 Schiff bazı metal kompleksleri	40
Şekil 2.1.43 2-Asetil-piridin ve 2,6-diasetil-piridin ile etilhidrazinoasetat hidroklorürün kondenzasyonu sonucu elde edilen Schiff bazı ve bazı metal kompleksleri	41

Şekil 2.1.44 2-Asetil-piridin ile asetik hidrazinin kondenzasyonu sonucu elde edilen Schiff bazı ligandı ve bazı metal kompleksleri	41
Şekil 3.2.1.1.1 2-Piridin karboksaldehit ile <i>N</i> -Aminopirimidinin kondenzasyon tepkimesiyle oluşturduğu Schiff Bazı Ligandı “ L₁ ”	47
Şekil 3.2.1.1.2 L₁ ’in ORTEP Kristal Yapısının iki farklı gösterimi.....	48
Şekil 3.2.1.1.3 L₁ ’in Gaz Fazında Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Haritası (a.u.).....	49
Şekil 3.2.1.1.4 L₁ ’in HOMO/LUMO Moleküler Orbitalleri ve Enerjileri.....	49
Şekil 3.2.1.2.1 2-Asetilpiridin ile <i>N</i> -Aminopirimidinin kondenzasyon tepkimesiyle oluşturduğu Ligand “ L₂ ”	50
Şekil 3.2.1.2.2 L₂ ’in ORTEP Kristal Yapısının iki farklı Gösterimi.....	51
Şekil 3.2.1.2.3 L₂ ’nin Gaz Fazında Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Haritası (a.u.).....	52
Şekil 3.2.1.2.4 L₂ ’nin HOMO/LUMO Moleküler Orbitalleri ve Enerjileri	52
Şekil 3.2.1.3.1 2,6-Diformil piridin ile <i>N</i> -Aminopirimidinin kondenzasyon tepkimesiyle oluşturduğu Schiff Bazı Ligandı “ L₃ ”	53
Şekil 3.2.1.4.1 6-Hidroksimetil-2-piridinkarboksaldehit ile <i>N</i> -aminopirimidin reaksiyonu sonucu ligand “ HL₄ ”ün eldesi.....	54
Şekil 3.2.2.5.1 2-Asetilpiridin ile aspartik asit dimetil esterinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu ligand “ L₅ ”nin eldesi.....	56
Şekil 4.1.1 <i>N</i> -Heterosiklik Schiff Bazı ligandı L₁ ’in Muhtemel Oluşum Reaksiyonu Mekanizması	71
Şekil 4.1.2 L₂ ’nin Muhtemel Oluşum Reaksiyon Mekanizması	72
Şekil 4.4.1 <i>N</i> -Heterosiklik ligandların moleküler yapıları.....	77
Şekil 4.7.1 Sentezlenen Komplekslerin Magnetik Duyarlılık Ölçümünde Kullanılan Formüller	80
Şekil 4.12.1.1 L₂ ’nin Cu(II) metal kompleksinin UV-Vis.yöntemi kullanılarak yapılan DPPH radikaline karşı antioksidan çalışması.....	84
Şekil 4.12.2.1 Değişik konsantrasyonlarda L₅ ’in Cu(II) kompleksinin DPPH radikali çözeltisine eklenmesi sonucu elde edilen EPR spektrumu	85

SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

g	: Gram
mmol	: Milimol
mg	: Miligram
M_w	: Molekül Ağırlık (g/mol)
n	: Elektronik Geçiş Türü
C	: Santigrad
δ	: Kimyasal Kayma
π	: Elektronik Geçiş Türü
λ_{max}	: Dalga boyu
K	: Kelvin
BM	: Magnetik Duyarlılık Birimi (Bohr Magneton)
^{13}C NMR	: Karbon 13 Nükleer Manyetik Rezonans
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
CHCl_3	: Kloroform
EtOH	: Etanol
MeOH	: Metanol
$\text{DMSO-}d_6$	: Dötero Dimetilsülfoksit
CDCl_3	: Dötero Kloroform
d	: İkili
d_d	: İkilinin ikilisi
s	: Güçlü
t	: Üçlü
w	: Zayıf
m	: Çoklu

FT-IR	: Kızıl Ötesi Spektrometresi
¹ H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
İTK	: İnce Tabaka Kromatografisi
MHz	: Megahertz
¹³ NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plasma-Optik Emisyon Spektrometresi
Ph	: Fenil
ppm	: Milyonda Bir
R	: Alkil Grubu
THF	: Tetrahidrofur
UV-Vis	: Ultraviyole Gönür Bölge Spektrometresi
DPPH	: 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
EPR(ESR)	: Elektron Paramagnetik Rezonans
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
Py	: Piridin
Pym	: Pirimidin
µg	: Mikro Gram
Eq	: Eşitlik (Formül)
ν	: Dalga Sayısı
µM	: Mikro Molar
Benz	: Benzoil
EN	: Erime Noktası
MS	: Kütle Spektrometresi

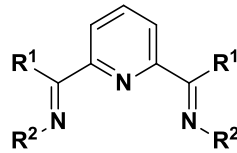
BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Schiff bazları ilk kez 1864 yılında Hugo Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilmiş ve azometin grubu içeren böyle bileşiklere “Schiff bazı” denilmektedir. Bu bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir. Schiff bazları, aminotiyoller, aminofenoller, amino asitler ve amino alkollere asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından da türetilbilir (Şener, 1999).

Yeni bir ligand hazırlanması, özgün özellikler ve yeni reaktivite gösteren metal komplekslerinin geliştirilmesinde en önemli adımdır. Schiff bazları, ligandların önemli bir sınıfını oluştururlar. Örneğin bu ligandlar ve metal kompleksleri, biyolojik, klinik, analitik ve endüstriyel uygulama alanlarına ilave olarak onların önemli rol aldığı kataliz ve organik sentez reaksiyonlarını içeren çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler. Genel şeması aşağıdaki gibi olan Schiff bazı ligandları zengin bir tarihe sahip olup başlangıçta ilk örneklerinin hazırlanması, piridinal hidrazonlar, Stoufer ve Busch tarafından olmuştur. Bu iki bilim adamını, son zamanlarda ilgi çeken, doymamış azot dörör atomlarının π -geri bağlanma özelliği motive etmiştir (Mohamed ve Abd el-Wahab, 2005).



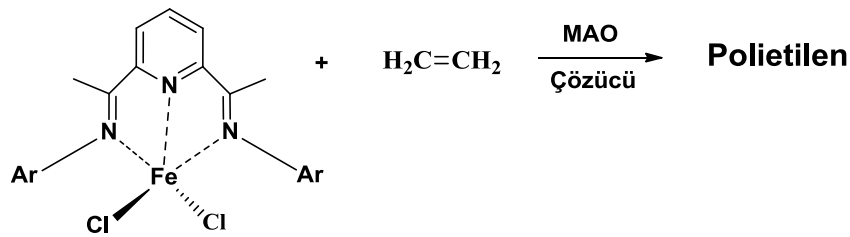
Şekil 1.1.1 Diasetil/Diformilpiridin temelli Schiff bazlarının genel formülü

Schiff bazları iyi bir azot dörör 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 koordinasyonlu kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970).

Schiff bazları $RCH=NR_1$ genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R_1 alkil veya aril sübstituentleridirler. Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-sübstitüe iminler kararsızdır. Ancak azometin veya Schiff bazları denenilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-sübstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdır (Oskay, 1990). Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım sahası oldukça geniştir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu Mn(II) ve Ru(II) şelatlarının özel koşullar altında suyun fotolizini katalizlediği, Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatları katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde başarı ile kullanılabileceği tespit edilmiştir (Birbiçer, 1998).

Yüksek verim ve saflıkta üretilen değerli ürünlere dünya çapındaki talep şiddetli bir şekilde yıldan yıla büyümektedir. Yeni katalizörler pahalı ürünlerin üretiminin yerine daha değerli eşyaların üretimlerini sağlarlar. Brookhart ve çalışma grubu Nikel(II) dimin komplekslerini sentezlemişler ve olefinlerin polimerizasyonunda katalizör olarak başarılı bir şekilde test etmişlerdir (Brookhart vd., 1995). 2,6-Bis(imino) piridin tipi katalizörler Gibson ve Wass tarafından “demir çağı” olarak tanımlanan polimerizasyon kimyasına girişe yol açmıştır.



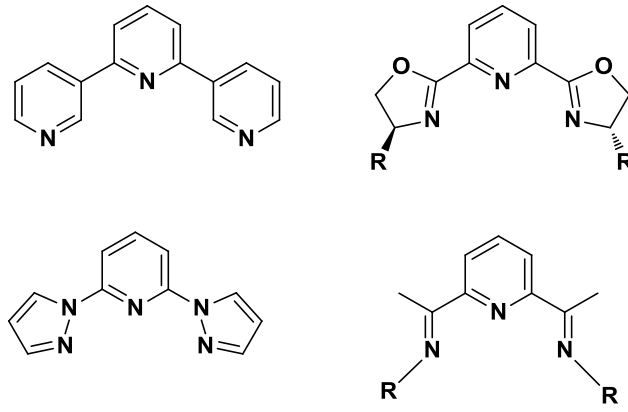
Şekil 1.1.2 Etilenin polimerizasyon tepkimesinde kullanılan piridin temelli metal kompleksi

Bu sistemlerin mevcut homojen katalizörler üzerine iki büyük avantajı; onların düşük maliyetlerinin olması ve kimyacıların komplekslerini türevlendirebilme kolaylığıdır. Yine burada en önemli şey, katalizörün yapısının katalitik etkinlikte anahtar rol oynamasıdır (Beaufort vd., 2006).

1970'lerin başında $(bipy)_2Fe(C_2H_5)_2$ kompleksi; akrilonitril, metil vinil keton ve metil metakrilat gibi polar monomerlerin homo polimerizasyonunda bir katalizör olarak kullanıldı. Fakat 1990'ların ortalarına kadar birkaç rapor edilen çalışma, olefinlerin ve etilenin homo ve kopolimerizasyonu için öncü katalizör olarak kullanışlı, geçiş metallerinin kompleksleri hakkında ortaya koyulmuştur. İleri sıra geçiş metal katalizörlerindeki son gelişme, fonksiyonel grup taşıyan monomerlerin polimerizasyonu için ilginç bir platform oluşturmuştur. Çünkü ileri sıra geçiş metalleri geri sıra geçiş metallerinden daha az oksofiliktirler ve bunun sonucu olarak Lewis bazlarına karşı daha reaktiftirler (Abu-Surrah ve Qaroush, 2007).

Multimetallik kompleksler, enzimler gibi bir bölgelerinde yüksek merkezi reaktif konsantrasyonlar oluşturması ve konformasyonca avantajlı aktif bölge substrat yakınlığı ve etkileşimleri en üstün etkinlik ve seçiciliği başarmak için ideal modellerdir. Bu özellikler temelinde multinükleer metallosenler, metalik merkezlerin birliktelik etkisiyle yeni ve çeşitli polimerizasyon katalizörleri sağlamak için rapor edilmiştir. İleri sıra geçiş metal temelli homojen katalizör sistemleri, onların eşsiz reaktif özellikleri ve sıra dışı katalitik etkinliklerinden dolayı olefinlerin polimerizasyon reaksiyonlarında son zamanlarda ilginç araştırma sahası olarak kabul edilmektedir (Bahuleyan vd., 2011).

Azot atomu içeren heterosiklik ligandlar, onların uygun halka süstitütleri seçilerek modifiye edilebilen sterik ve elektronik özelliklerinin çok yönlülüğü nedeniyle koordinasyon kimyası ve homojen kataliz tepkimelerinde büyük ilgi çekmektedirler. Son zamanlarda, şekil 1.1.3'te verildiği gibi düzlemsel tridentat piridin köprülü *N-N'-N* ligandlar sentezlenmiş ve Ru(II) kompleksleri çalışılmıştır.



Şekil 1.1.3 Piridin köprülü *N-N'-N* ligandlarının yapıları

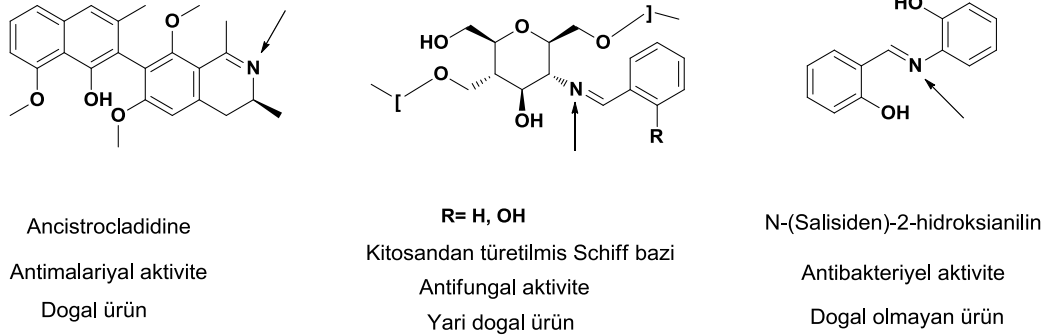
Yakın zamanda, *trans*- ve *cis*-[Ru(Cl)₂(PPh₃)₂{κ³-*N,N',N*-(R,R)-Ph-Pybox}] hazırlanmış ve yüksek etkiye sahip enantiyoselektif hidrojen tansferinde katalizör olarak kullanılmıştır. Rapor edilen bu bilgi araştırmacıları alkenlerin katalitik epoksidasyonunda iyi bir etkinliğe sahip bazı “*pydim*” türü ligandların Ru(II) komplekslerinin katalitik aktivitelerini çalıştırmaya sevk etmiştir (Dayan ve Çetinkaya, 2007).

Koordinasyon kimyasında üç dişli ligandların kullanımı, geçiş metalleri ana grup elementleri için şelat etkisi avantajıyla daha kararlı olmalarını sağlar. Bunu kanıtlayan *ONO* donor atom setine sahip üç dişli ligandların kararlı heterosiklik bileşikler oluşturmak için ana grup elementleriyle etkileştiği reaksiyonlar rapor edilmiştir (Barbara vd., 2005).

Schiff bazlarının sentezinin kolay olması, çok sayıda donor atom içermesi, donor atomlarının kombinasyonu ve kararlılıkları, radyofarmasötiklerin kullanımında, katalizör olarak, makrobiyolojik moleküller için model sistem olması gibi nedenler, Schiff bazlarının metallerle kompleks oluşumunda tercih edilen ligand sistemi yapmıştır (Potgieter vd., 2009).

Yıllar boyunca Schiff bazları, onların şelat oluşturu ligandlar olarak sert-yumuşak Lewis asit baz sınırları arasında önemli karakteristik özelliklere sahip olmaları yüzünden ana grup ve geçiş metalleri koordinasyon kimyasında spesifik bir rol oynarlar. Özellikle dört dişli Schiff bazı ligandlarının geçiş metali kompleksleri kataliz tepkimeleri uygulamaları ve biyomimetik enzim modelleri için iyi adaylardır (Souza vd., 2008).

Schiff bazları organik bileşiklerin en sık kullanılan kısmını oluşturur. Onlar pigment ve boya, katalizör, organik sentezlerde ara reaktifler ve polimer katkı maddeleri olarak kullanılmaktadır. Schiff bazları aynı zamanda geniş bir alanda biyolojik aktivite; *antifungal*, *antibakteriyal*, *antimalariya*, *antiproliferatif*, *antiinflamatuvar*, *antiviral* ve *antipiretik* özellikler göstermektedirler. İmin veya azometin grupları çeşitli yollarla doğal, yarı doğal veya doğal olmayan bileşiklerle hazırlanabilmektedir.



Şekil 1.1.4 Doğal, yarı doğal ve doğal olmayan(sentezlenmiş) bazı Schiff bazları

Bu tür bileşiklerdeki imin(azometin) gruplarının biyolojik aktivitelerinde önemli rol oynadığı gösterilmiştir (Da Silva vd., 2011).

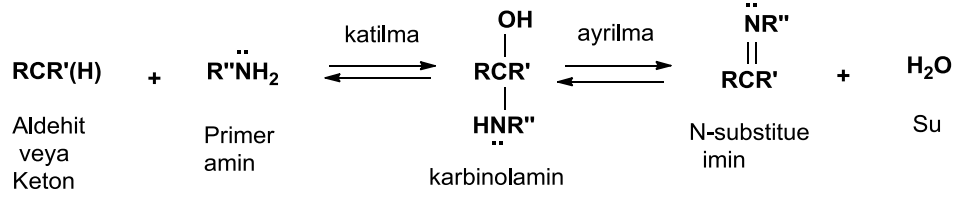
Geleneksel olarak aril halojenürlerin aminasyon tepkimelerinde çok uygun bir yol; aril halojenürlerin ve aminlerin C-N bağ oluşumu Pd-katalizi kullanılan reaksiyonlardır. Fakat reaktiflerin pahalılığı, son adımda sentez ortamında az miktarda bulunan Pd'nin giderilmesi ve elektronca zengin veya *orto*-süstitüe aril halojenürlerin C-N bağlanmalarındaki zorluklar bu metodun temel olumsuzluklarıdır. Bakırın aracılık ettiği *N*-arilleme reaksiyonu, ucuz maliyet ve çevre dostu doğasından dolayı söz konusu bileşiklerin sentezinde başka bir tercihtir. Sonuç olarak bakırın aracılık ettiği *Ullmann* kondenzasyonu, yüksek polariteli çözücüler, yüksek sıcaklık ve yüksek miktarlarda bakırın reaktiflerinin kullanım gereksinimine rağmen aril halojenür ve aminlerin C-N bağ oluşum (*coupling*) reaksiyonlarında güçlü bir metottur (Sawant vd., 2009). Alkollerin katalitik oksidasyonu, bu yolla sentezlenmiş ürünlerin geniş çapta olması nedeniyle önemli bir endüstriyel prosestir. Oksidasyon reaksiyonları için kullanılan üç doğal enzim sitokrom P-450, peroksidaz ve katalaz enzimleridir. Bu enzimlerin hepsi merkez ünitesinde demir(III)-porfirin yapısına sahiptir. Metalloporfirinler oksidasyon reaksiyonlarını katalizlerler; ama katalitik verim ticari finansal

kapasite açısından tatmin edici değildir. Buna ilave olarak metal-porfirinlerin sentezi kolay değildir ve bu sorun bilim adamlarını, oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmak üzere yeni kompleksler yapmak için diğer ligandları araştırmaya yöneltmiştir. Bunun sonucu olarak, “salen” tipi ligandlardan türetilmiş metal komplekslerin sentezi ve onların aktiviteleri üzerine çalışmalar daha büyük ivme kazanmıştır (Karvembu vd., 2003).

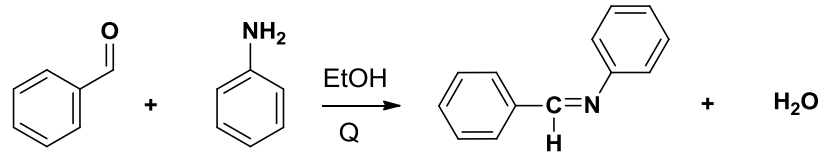
1.2. Schiff Bazlarının Sentezi

İminlerin ilk sentezi 19. yy’da Hügo Schiff tarafından olduğu rapor edilmiştir. Daha sonraları iminlerin sentezi için birçok metod tanımlanmıştır. Schiff tarafından sunulan klasik sentez yöntemi bir karbonil bileşiği ile bir aminin azeotropik destilasyon koşullarında kondenzasyon tepkimesini içerir. 20. yy.’ın sonlarına doğru ortamdaki suyun eliminasyonu için *in-situ* metod, tetrametil ortosilikat veya trimetil ortoformat gibi suyu tutucu çözücüler kullanılarak geliştirilmiştir. 2004 yılında Chakraborti ve arkadaşları bu metodların etkinliğinin, yüksek elektrofilik özellik taşıyan karbonil bileşikleri ve güçlü nükleofilik özelliğe sahip aminlerin kullanımına bağlı olduğunu ispat ettiler. Onlar, aldehitlerin karbonil grubunu aktive etmek, aminlerin nükleofilik ataklarını katalizlemek ve son adımda ortamda oluşan suyu elimine etmek için Bronsted-Lowry veya Lewis asitleri olarak bilinen maddelerin kullanımını alternatif olarak önermişlerdir. Schiff bazları sentezi için kullanılan Bronsted-Lowry veya Lewis asitlerine örnek olarak $ZnCl_2$, $TiCl_4$, $MgSO_4$ -PPTS, $Ti(OR)_4$, Alümina, H_2SO_4 , $NaHCO_3$, $MgSO_4$, $Mg(ClO_4)_2$, H_3CCOOH , HCl ve P_2O_5/Al_2O_3 verilebilir (Da Silva vd., 2011).

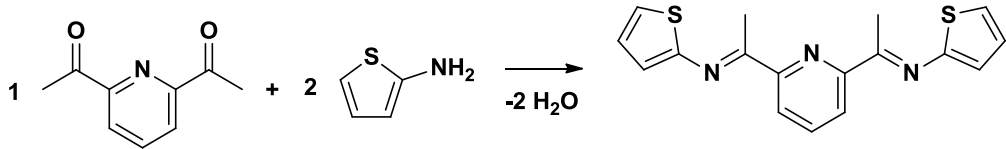
Primer aminler, RNH_2 veya $ArNH_2$ formüllü bileşikler olup aldehit veya ketonlarla nükleofilik katılma tepkimesi verirler. Tepkime iki basamaklıdır. Birinci basamakta amin, karbonil grubuna katılarak *karbinolamin* olarak bilinen bir tür verir. Karbinolamin meydana gelir gelmez dehidrasyona uğrayarak tepkime ürünü olan *N*-alkil veya *N*-aril-sübstitüe imini (*Schiff bazı*) verir.



İmin oluşumu tersinir tepkimedir. İmin oluşumu ve imin hidrolizi biyokimyasal süreçlerle ilişkisi dolayısıyla çok yaygın olarak çalışılmıştır (Atkins ve Carey, Org. Chem.). Schiff bazı oluşumuna örnekler:



Şekil 1.2.1 Benzaldehit ile anilin arasındaki kondenzasyon tepkimesi



Şekil 1.2.2 DAP ile 2-amino-tiyofenin kondenzasyon tepkimesi

Yukarıda verilen ikinci örneğe bakılacak olursa, kondenzasyon tepkime sitokiyometrisi 1 eş değer 2,6-diasetil-piridin(DAP)'e karşılık 2 eş değer 2-amino-tiyofenden tekimeye girdiği görülmektedir. 2 Eş değer su molekülü de açığa çıkmıştır. Diğer taraftan oluşan Schiff bazın yapısında 2 azometin (-C=N-) grubu oluşmuştur. Sonuç olarak bu yapı birden fazla donör atomuna sahip(çok dişli ligand) olup, geçiş metalleriyle şelat oluşturma kapasitesi vardır.

1.3. Schiff Bazları Metal Komplekslerinin Uygulama Alanları

Bulaşıcı hastalıklar dünyada ölümlere sebep olan temel nedenlerdir. Patojenik bakterilerin antibiyotiklere karşı dirençlerinin artması halk sağlığı için ciddi bir problem olmaktadır. Antimikrobiyal direnç bütün hastalığa neden olan enfeksiyonlarda önemli bir faktör oluyor. Doktorlar bazı bakteri enfeksiyonlarının hemen tedavi edilememelerinden dolayı endişe duymaktadırlar. Bu nedenler bakteriyel enfeksiyonlara kar-

şı mücadelede kullanılan (*etken madde*) yeni antibakteriyal (Schiff bazları) reaktiflerinin keşfedilmesi için önemli araştırma çalışmalarına yöneltmiştir. Schiff bazları, antimikrobiyal, antifungal ve antimalariyal olarak biyolojik etkinliklere sahip olup yapılarındaki azometin ($-C=N-$, imin) gruplarıyla karakterize edilirler (Amin vd., 2009).

Schiff bazlar, yıllar öncesinden bu yana dikkat çekmektedir. Schiff bazı ligandları, bir metali iyonlar veya molekül kümesi olarak çevreler, kompleks bileşiklerin hazırlanmasında kullanılırlar. Söz konusu bu bazlar, primer aminlerle aldehit ya da ketonların kondenzasyon tepkimesi sonucu oluşurlar ($RCH=NR^1$, R ve R^1 alkil/aril grupları) (Kumar vd., 2009). Schiff bazlarının birçok metal iyonlarıyla kompleks yapıları çalışılmaktadır. Çünkü bu yapılar (Metal-Schiff bazı kompleksleri) genellikle sıra dışı özellikler gösterirler (Mustafa vd., 2009). Bu özellikler biyolojik alanda (Tor vd., 1987), ziraat, ilaç ve endüstriyel kimyada (Kumar vd, 2009) geniş uygulama sahasının oluşması sonucunu doğurmuştur. Örneğin Cu(II) kompleksleri, romatizma ve ülser gibi bedensel hastalıkların tedavisinde etkili olduğu bilinmektedir (Tor vd., 1987).

1.3.1. Katalizör Olarak Aktiviteleri

Aromatik Schiff bazları veya metal kompleksleri oksidasyon, hidroliz, elektro redüksiyon ve parçalanma reaksiyonlarını katalizlerler. Bu tür tepkimelerde katalizör olarak kullanılırlar (Kumar vd., 2009).

1.3.2. Biyolojik Aktiviteleri

a) Antimikrobiyal Aktiviteleri

Genel olarak Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri patojenik bakterilere karşı antimikrobiyal etkinlik gösterirler. Bu özellikteki Schiff bazlarının yapılarında ben-zimidazol, quinazolinonlar, furaldehit, piridin, benzilditiyo karbazit gibi heterosiklik moleküller mevcuttur (Kumar vd., 2009).

b) Antifungal Aktiviteleri

Tiyazol ve benzotiyazol Schiff bazları antifungal aktivite özelliğine sahiptirler. Bu bazların yapısında metoksi, halojen ve naftil gruplarının bulunması halinde antifungal etkinlikleri artırdığı rapor edilmiştir (Kumar vd., 2009).

c) Antiviral Aktiviteleri

Bazı Schiff bazlarının kompleksleri özellikle Glisin-Salisaldehit Ag(I) kompleksleri *Cucumber mosaic* virüsüne karşı antiviral aktivite gösterdikleri bulunmuştur (Kumar vd., 2009).

d) İnsektisitler Üzerine Sinerjik Etkisi

Sülfan tiyazol ve salisaldehit ya da tiyofen 2-aldehitlerin kondenzasyonu ile oluşan Schiff bazlarının kompleksleri böceklerle karşı toksik etki göstermektedirler (Kumar vd., 2009).

e) Bitki Büyümesini Düzenleyici Olarak Aktiviteleri

N-Asetillenmiş bileşikler buğday, çavdar ve arpa fideleri ile büyüme engelleyici etki gösterirler. Schiff bazlar, *auxin* gibi kök büyümesinde etkili olan bitki hormonları üzerine etkili aktiviteleri vardır. Schiff bazlarının ester ve karboksilik asit türevleri bitki büyümesi düzenleyicisi hormonlar gibi etkili aktivite gösterirler. Tiyadiazol içeren Schiff bazları *auxin* ve *cytokin* hormonları üzerine çok iyi bir bitki büyüme düzenleyici aktiviteye sahiptir (Kumar vd., 2009).

f) Terapötik aktivitesi

Birçok Schiff bazları anti-inflammatör (iltihaplanmaya karşı), alerjik inhibitör (allergic inhibitory), analjesik (ağrı kesici) ve antioksidatif gibi aktivitelere sahiptir. Schiff bazlarının tiyazol türevleri özellikle analjesik ve anti-inflammatör aktivite gösterirler (Kumar vd., 2009).

g) Antitümör ve Sitotoksik aktiviteleri

Salisiliden antranilik asit antiülser aktivite ve onun Cu(II) ile yaptığı kompleksleri daha da artmış antiülser aktivite özelliği gösterirler. Bazı Schiff bazlar ve onların Cu, Ni, Zn ve Co içeren kompleksleri salisaldehyt, 2,4-dihidroksi benzaldehyt, glisin ve L-alanin kullanılarak sentezlenmiş olup bunların antitümör aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir. Bu sentezlenen metal komplekslerinin reaktiflik sırası **Ni > Cu > Zn > Co**'dır (Kumar vd., 2009).

1.3.3. Polimerler

Üç dişli Schiff bazlarıyla sentezlenen organokobalt kompleksleri emülsiyon polimerleşme ve dienil, vinil monomerlerinin kopolimerizasyonunda reaksiyon başlatıcısı olarak rol alırlar (Kumar vd., 2009).

1.3.4. Boyalar

Krom azometin kompleksleri, kobalt Schiff baz kompleksleri, simetrik olmayan kompleks krom boyları, derilere, yiyecek paketlerine, yünlere vb. hızlı bir şekilde renk verirler. Metal komplekslerini içeren azo grupları selüloz, polyester tekstil maddelerinin boyanmasında kullanılmaktadır. Bazı metal kompleksleri polifiberlerin yapılarında kullanılmaktadır. Salisaldehyt ve diamin kondenzasyonu ile elde edilen Schiff bazının kobalt kompleksi, ışık direnci ve stoklama kabiliyetinin yanında CO₂ gibi asidik gazların içerisinde bozunmama/parçalanmama gibi özelliklere sahiptir. Son zamanlarda sentezlenen dört dişli Schiff bazı doğal yiyecek örneklerinde bulunan nikelin belirlenmesinde boyar reaktif olarak rol oynamaktadır (Kumar vd., 2009).

1.3.5. Misel Uygulamaları (Miscellaneous Applications)

Spermin çekirdek zarındaki proteinler arasında oluşan Schiff bazlar kuyruk ve baş kısmını bağlıyor. Dört dişli Schiff bazı ve onun Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) ile oluşturulan metal kompleksleri amiloz üretimlerinde membran(zar) üzerinde miscellaneous etkisi gösterirler. Zn(II) ve Mn(II) kompleksleri membrandan amiloz taşınımını sağlarken, Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri bu taşınımı durduruyor(inhibe ediyor) (Kumar vd., 2009).

1.4. Antioksidan Çalışmalar

Reaktif oksijen türler (ROS) ve serbest radikal oluşumu insan metabolizmasının yarattılışında var olan bir olaydır. Hücre ölümü ve organ tahribatı sırasında, oksijen merkezli serbest radikaller ve diğer reaktif oksijen türler devamlı olarak üretilirler. Bununla beraber, organizmalar serbest radikal tahribatına karşı antioksidan bileşikler tarafından savunulurlar ve bu sebepten dolayı, insan vücudu oksidatif bozunmayı azaltmak için direnç kazanır. Hücreler aerobik metabolizma sonucu üzerinde bir veya daha çok ortaklanmamış elektron çifti içeren oksijen merkezli radikaller ($O_2\bullet$, $\bullet OH$, $NO\bullet$, $RO\bullet$, $ROO\bullet$) ve radikal olmayan moleküller(hidrojen peroksit, singlet oksijen, hipoklorik asit) içeren reaktif oksijen türler üretiliyorlar (Francik vd., 2011, Marxen vd., 2007, Yanga vd., 2002, Halliwell vd., 1989). Ek olarak, rutin metabolik faaliyetler sonucu üretilmiş süperoksit anyon (O_2^{2-}) ve hidroksil radikali ($OH\cdot$) şeklinde çok aktive olmuş oksijen türler karsinogenez, parkinson, kalp rahatsızlığı, kanser, ateroskleroz ve aerobik organizmalarda yaşlanma gibi birçok hastalığa yol açabiliyor (Liu vd., 2009, Chen vd., 2009). Antioksidanlar şimdilerde yukarıda söz konusu olan hastalıklar için aday ilaçlar olarak keşfediliyorlar (Zhang vd., 2011).

Biyoinorganik kimyanın alanı güncel olarak bilinenden daha popüler yeni ilaçların tasarımını içeren metal komplekslerinin ve onların biyolojik uygulamalarının araştırılmasına yönelik çalışmalar olmuştur. Schiff bazları tıp ve ilaç kimyasına yönelik araştırmalarda bu alandaki bileşiklerin önemli bir sınıfıdır (Sinha vd., 2008). Biyoinorganik kimyanın büyüyen bu alanı, Schiff bazı kompleksleri içerisinde önemli ilgi alanı olmaktadır. Antioksidanlar, organizmaları ve hücreleri oksidatif stres altında bozunmalarını önleme aktiviteleri çalışılmaktadır (Thalamuthu vd., 2014). Günümüzde, birçok disiplindeki araştırmacılar, hücreler üzerindeki oksidatif etkiyi azaltan veya önleyebilecek aktif bileşen içeren doğal yollarla veya oluşturulan bileşiklerin sentezine çok fazla ilgi duymaktadırlar (Fatimi vd.,1993, Al-Sha'alan vd., 2007, Alkan vd., 2008). Yaklaşık yirmi yıldan bu yana, Schiff bazı metal kompleksleri büyük bir ilgi odağı haline gelmiştir. Bu nedenle piridin türü halka içeren Schiff bazları da, onların biyolojik sistemlerdeki önemli rollerinden dolayı literatürde makul bir ilgi görmektedir (Asadi vd., 2013).

1.5. Metal Komplekslerinin Katalitik ve Biyolojik Uygulamalarının Önemi

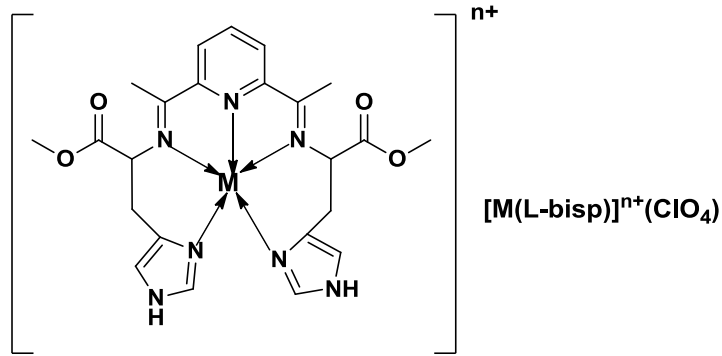
Şelat ve onun birçok benzeri yapılar farklı biyolojik prosesler ile küresel hastalıkların tedavisinde kullanılan yeni terapötik metodolojiler tasarımı için ümit verici bir araştırma sahasını ortaya çıkarmıştır (Chohan vd., 2010). *In vitro* biyolojik aktivite sonuçlarından elde edilen bulgular ve gözlemler kompleks yapıların çoğunlukla onların uygun Schiff bazlarından daha aktif olduğunu göstermiştir. Schiff bazlar ve metal-kompleksleri bakteri ve mantarlara karşı benzer aktiviteye sahiptir. Şelat, biyoaktif organik türlerin biyokimyasal potansiyelini artırabilir ya da azaltabilir. Metal komplekslerinin daha yüksek aktiviteye sahip olmaları metal iyonlarının normal hücre zarları(*membran*) üzerine etkisi yüzünden olabilir. Metal şelatları *polar* ve *nonpolar* özellikleri birlikte taşır. Bu özellikleri onları hücrelere ve dokulara nüfuz etmeleri için uygunluk kazanmalarına sebep olur. Değişen hidrofiliklik ve lipofiliklik, hücre duvarlarının geçirgenliğinin ve çözünürlüğünün azalmasına neden olur. Hücre duvarının bu özelliği kemoterapötiklerin hücre içindeki varlığını ve potansiyelini artırır (Mishra ve Soni, 2008).

Metal-Schiff bazı kompleks bileşiklerinin son zamanlarda keşfedilen biyolojik aktivitelerinin şelat oluşturmamış Schiff bazlarına oranla daha yüksek olması, bakteriyel enfeksiyonlara karşı antibakteriyal özellik, reaktif oksidatif türlere (ROS) karşı anti-oksidan özellik göstermeleri ve birçok organik sentez reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaları nedeniyle bilim çevrelerince üzerinde çalışılmış ve hızla çalışılmaya devam edilmektedir.

BÖLÜM II

KAYNAK VE ÖZETLERİ

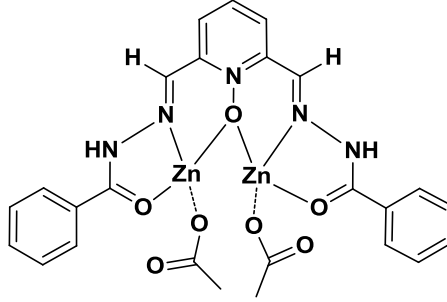
Casella vd. (1984), bu araştırmacılar, 2,6-diasetil-piridin ile amino asit *L*-Histidinin metil ester formuyla kondenzasyon reaksiyonu sonucu diimin Schiff bazı ligandını elde etmişlerdir. Elde edilen ligandı izole etmede yaşadıkları sorun nedeniyle Cu(I), Cu(II), Zn(II), Co(II) ve Fe(II) metal iyonlarının perklorat tuzları kullanılarak kalıp etkisiyle(template effect) metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Elde edilen komplekslerden[Zn(L-bisp)](ClO₄)₂ çinko(II) metal kompleksinin tek kristali elde edilmiş ve X-ray kristalografisi alınarak yapısı aydınlatılmıştır. Elementel analiz, IR, UV-Vis, ¹H NMR gibi spektroskopik yöntemleriyle bileşikler karakterize edilmiştir.Yapılan bu çalışmada sentezlenen kompleks bileşiklerin moleküler oksijen yakalama/etkileşim özellikleri çalışılmıştır.



Şekil 2.1.1 2,6-Diasetil-piridin ile Amino asit *L*-Histidinin metil ester formuyla kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenen diimin Schiff bazı (Casella vd., 1984)

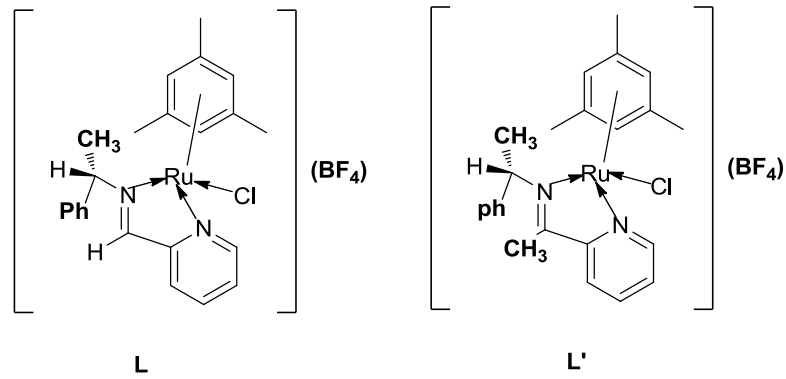
Xiaozeng vd. (1995), bu araştırmacılar kalıp etkisi(template effects) ile etanol içerisinde Zn(CH₃COO)₂.2H₂O varlığında kondenzasyon reaksiyonu sonucu binükleer [Zn₂L(CH₃COO)₂].CH₃COOH kompleks bileşiğini sentezlemişlerdir.

Elementel, FT-IR, Erime noktası tayini ve kompleks bileşiğin uygun kristal formu elde edilerek X-Ray analizleri yapılarak sentezlenen bileşik analiz edilmiştir. Bulunan sonuçlara göre yapının binükleer ve trigonal-bipiramidal yapıdan bozulmuş bir geometrik yapıya sahip olabileceği önerilmiştir.



Şekil 2.1.2 Kalıp etkisi yöntemi kullanılarak sentezlenen diimin Schiff bazı metal kompleksi (Xiaozeng vd., (1995))

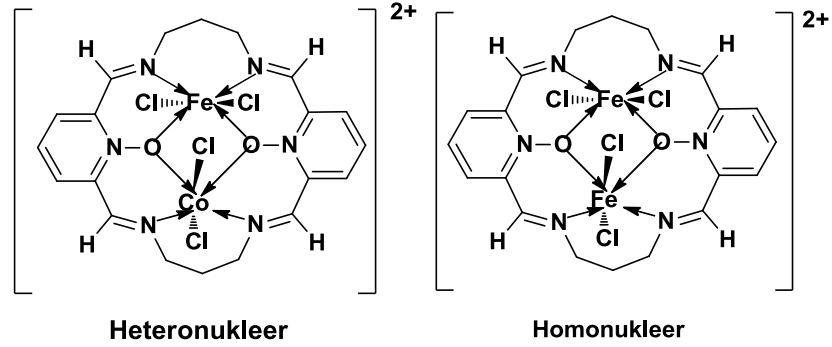
Davies vd. (1997), bu araştırmacılar, piridin-2-karboksaldehit ve 2-asetilpiridini S-1-feniletilamin ile reaksiyona sokarak iki tane Schiff bazı(L, L') elde etmişlerdir. Daha sonra bu ligandlar $[\text{Ru}(\text{mes})\text{Cl}_2]_2$ ile muamele edilerek diastereometrik tuzlar $[\text{Ru}(\text{mes})\text{Cl}(\text{L}/\text{L}')][\text{BF}_4]$ sentezlenmiştir. Kompleks bileşiklerin molekül yapıları, NMR ve X-ray difraksiyon yöntemlerini kullanarak aydınlatılmıştır.



Şekil 2.1.3. 2-Asetil-piridin ve 2-Formil-piridin kullanılarak sentezlenen Schiff bazı Rutenyum kompleks bileşikleri (Davies vd., (1997))

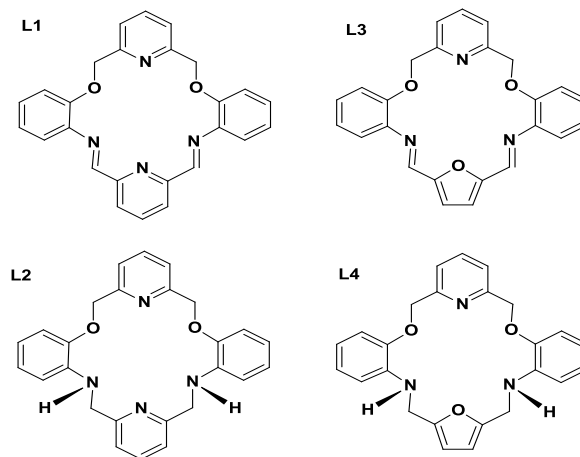
Zhou vd. (1998), bu araştırmacılar, 2,6-diformil-piridin-N-oksit ile 1,3-diaminopropanın $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının varlığında kalıp etkisi(template effect) ile dinükleer $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ ve $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{III}}$ kompleks bileşiklerini sentezle-

mişlerdir. Elementel analiz, FT-IR, Mossbauer spektrumları ve Elektrokimyasal özellikleri araştırılarak bu bileşiklerin karakterizasyonları yapılmıştır.



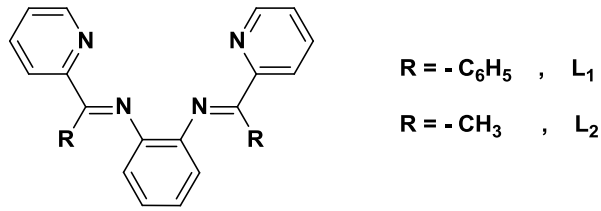
Şekil 2.1.4 Kalıp etkisi kullanılarak 2,6-diformil-piridin-N-oksit ile 1,3-diaminopropandan sentezlenen Schiff bazı Cu(II) ve Co(II) kompleksleri (Zhou vd., 1998)

Platas vd. (1998), bu araştırmacılar, 2,6-bis(2-aminofenoksimetil) piridin ile çeşitli organik dikarbonil bileşiklerinden türetilmiş 18 üyeli hekzadentat (N_4O_2 ve N_3O_3) Schiff bazlarını kalıp etkisi(template effect) prosedürüne uygun bir şekilde mononükleer Lantanit kompleksleri elde edilmiştir. Metal tuzların yokluğunda bu makrosiklik bileşiklerin oluşmadığı gözlenmiştir. Sentezlenen bu bileşikler, Elementel analiz, Molar iletkenlik, Kütle spektrometresi, UV-Vis., IR, 1H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterizasyonları yapılmıştır.



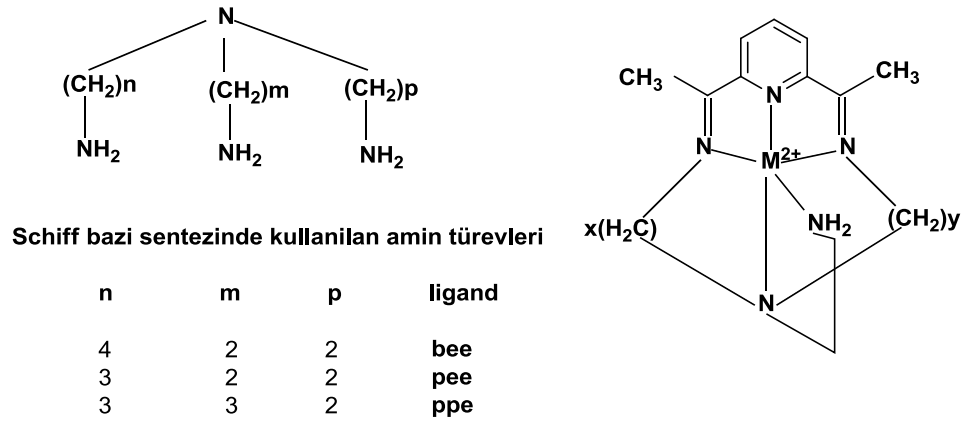
Şekil 2.1.5 2,6-bis(2-aminofenoksimetil) piridin ve dikarbonil gruplar kullanılarak sentezlenen makrosiklik bileşikler (Platas vd., 1998)

Garoufis vd. (1999), bu araştırmacılar, 2-piridil aldehit veya keton ile 1,2-diamino benzenin kondenzasyon reaksiyonu sonucu potansiyel olarak tetradentat(N_4) 1,2-bis(2'-piridilbenzilenimino) benzen(L_1) ve 1,2-bis(2'-piridiletilenimino) benzen(L_2) Schiff bazlarının metal komplekslerini $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzu varlığında $[Ni(L_1)Cl_2]$ ve $[Ni(L_2)Cl_2]$ kompleks bileşiklerini kalıp etkisiyle(template effect) sentezlemişlerdir. Daha sonra elde edilen bu kompleks bileşikler, 1,4-fenildiizosiyannür (phdi) ile muamele edilerek polimerik bileşik $[Ni(L_{1/2})(phdi)]_n Cl_{2n}$ elde edilmiştir. Elementel analiz, IR, UV-Vis, Magnetik sussebtibilite, iletkenlik ölçümleri ve uygun kristali elde edilen $[Ni((L_1)Cl_2]$. EtOH kompleks bileşiğin X-ray analizi yapılarak ligand ve kompleks bileşiklerin yapıları aydınlatılmıştır. Analiz sonuçlarına göre, nikelin altı koordinasyon yaptığı, ligandların tetradentat olduğu, kompleks geometrisinin oktahedral yapının bozulmuş hali olduğu, ligandın metale düzlemsel bağlandığı ve iki klorun ise trans pozisyonundan metale bağlandığı bulunmuştur.

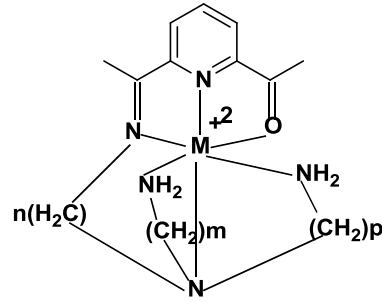


şekil 2.1.6 2-Piridil aldehit veya keton ile 1,2-diamino benzenin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen tetradentat diimin bileşikleri(Garoufis vd., 1999)

Keypour ve Salehzadeh (1999), bu araştırmacılar *N*-(2-aminoetil)-1,3-propandiamin ve 2,6-diasetil piridinin kondenzasyonu sonucu sentezlemiş oldukları Schiff bazıyla Ni(II) ve Cu(II) metal komplekslerini oluşturmuşlardır.



Şekil 2.1.7 Metal kompleksleri için önerilen birinci yapı

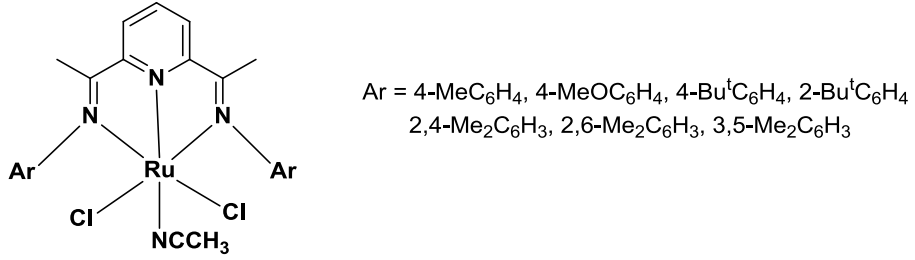


Şekil 2.1.8 Metal kompleksleri için önerilen ikinci yapı

Tripodal tetraaminler, *bee*, *pee* ve *ppe* literatürde olan metotlar kullanılarak hazırlanmıştır. *Bee* kullanılarak hazırlanan komplekslerin elementel, IR, ^{13}C NMR, ^1H NMR gibi spektral analizleri yapılmıştır. IR spektrumuna bakıldığında piridinle amin arasında oluşan spesifik azometin($-\text{C}=\text{N}-$) absorpsiyon bandı, karbonil($-\text{C}=\text{O}$) gruplarının absorpsiyon bantlarının olmayışı makrosiklik yapının oluştuğunu göstermiştir. Elektronik absorpsiyon verileri ve magnetik moment ölçümleri kompleksin yapısının(geometrisi) muhtemelen kare piramidal olduğu kanaatini doğurmuştur.

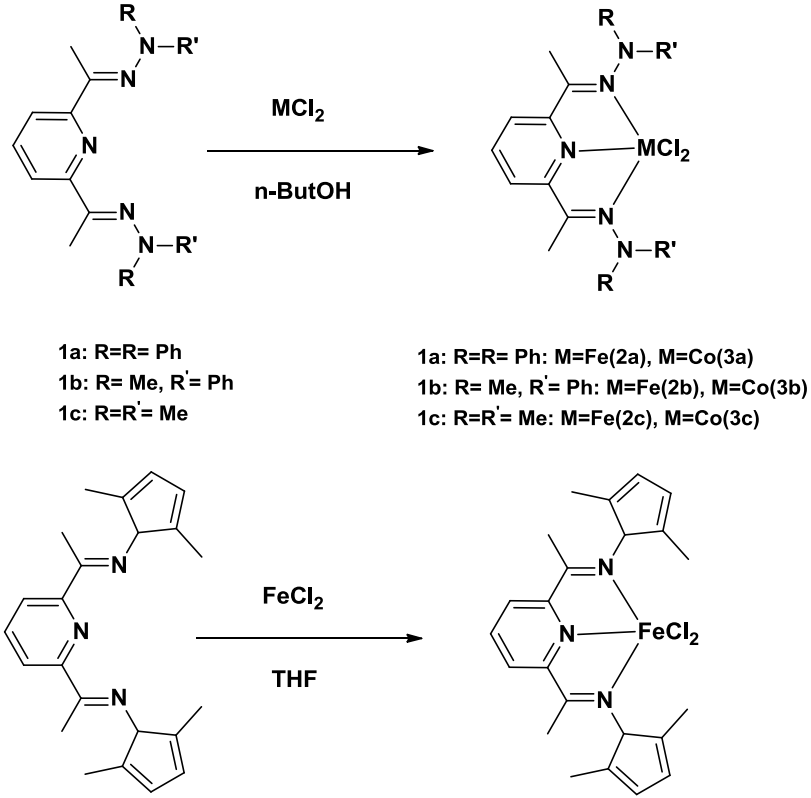
Çetinkaya vd. (1999), bu araştırmacılar, tridentat $N-N'-N$ ligandlarla, 2,6-piridil diaminler, $[\text{Ru}(\text{II})\text{Cl}_2(\text{p-cymene})]_2$ in süstitüsyon reaksiyonuyla gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak kompleksler 6 koordinasyonlu olmak için asetonitril gibi dönör gruplar olarak şekillenmişler, iyodosil benzen (PhIO) varlığında siklohekzenin epoksidasyo-

nunda yeterli aktivite gösterdiği saptanmıştır. Sentezlenen bu komplekslerden birinin X-Ray’i alınarak molekül yapısı belirlenmiştir.



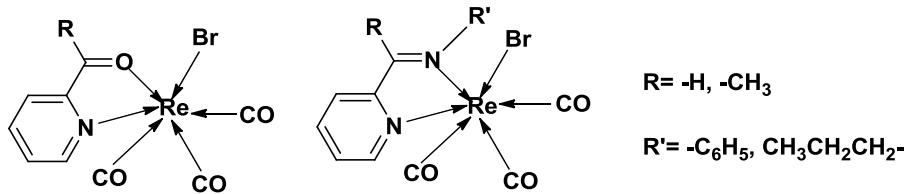
Şekil 2.1.9 Tridentat (*N-N'-N*) 2,6-piridil diminlerin Rutenyum kompleks bileşikleri
(Çetinkaya vd., 1999)

Britovsek vd. (2001), bu araştırmacılar, 2,6-bis(imino)piridil ve bis(hidrazon)piridil ligandlarını sentezleyip onların demir(II) ve kobalt(II) komplekslerini oluşturmuşlar. ¹³C NMR, ¹H NMR, FT-IR, Elementel analiz, Magnetik moment ölçümleri ve uygun kristal yapıları elde edilen kompleks bileşiklerin X-ray kristalografileri alınarak yapılar aydınlatılmıştır. Elde edilen bu kompleks bileşikler etilenin oligamerizasyon ya da polimerleşme reaksiyonunda MAO ile birlikte katalizör olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak, iki katalizörün birlikte kullanılmasıyla reaksiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte yeni sentezlenen katalizöre bağlı substituentlerin de etkili olduğu gözlenmiştir.



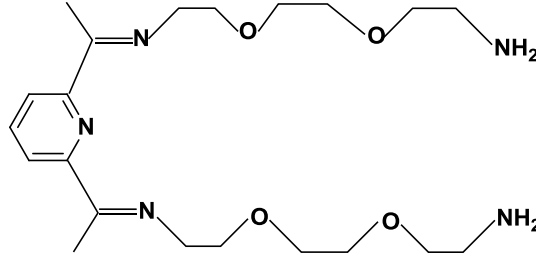
Şekil 2.1.10 2,6-Bis(imino)piridil ve bis(hidrazon)piridil kompleks bileşiklerinin yapıları (Britovsek vd., 2001)

Wang vd. (2003), bu araştırmacılar, $[\text{Net}_4]_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$ renyum(I) metal iyonu ile 2-asetil-piridin ve 2-formil-piridin su veya metanol ortamında koordinasyon kimyasını çalışmışlar. Daha sonra elde ettikleri aldehit/keton renyum kompleks bileşiklerinin aromatik ve alifatik aminlere karşı imin oluşturma reaktivitelerini araştırmışlardır. Sentezlenen dört tane Schiff bazı metal kompleks bileşikleri, yapılan elementel analiz, FT-IR, ^1H NMR analizleri ve uygun singlet kristalleri elde edilip X-ray kristalografileri alınarak yapıları karakterize edilmiştir.



Şekil 2.1.11 Renyum kompleks bileşiklerin yapıları (Wang vd., 2003).

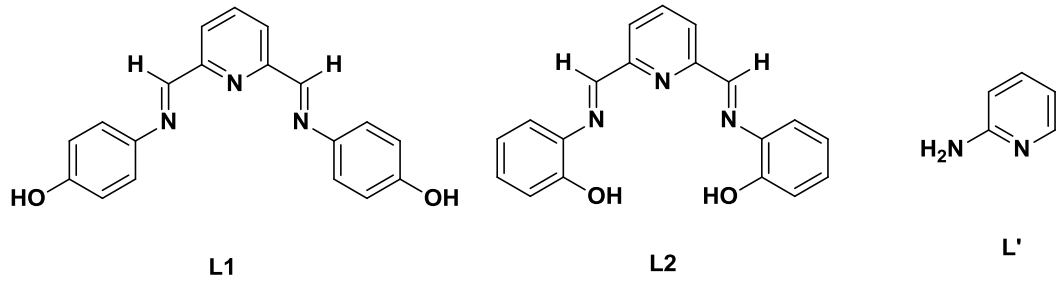
Nawrocka ve Patroniak (2004), bu araştırmacılar, 2,6-diasetil piridin ve 3,6-dioksaoktan-1,8-diamin kondenzasyon tepkimesi sonucu Schiff bazını sentezlemişlerdir. Bu araştırmacılar sentezlenen molekülle daha sonra Lantanit(III) iyonları (La^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} , Eu^{+3} , Gd^{+3} , Tb^{+3} , Dy^{+3} , Ho^{+3}) ile metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Komplekslerin yapıları mikroanaliz, termogravimetrik ve spektroskopik analizlerle yapıları aydınlatılmıştır.



Şekil 2.1.12 2,6-Diasetil piridin ve 3,6-dioksaoktan-1,8-diaminin kondenzasyon tepkimesi sonucu sentezlenen Schiff bazı (Nawrocka ve Patroniak, 2004)

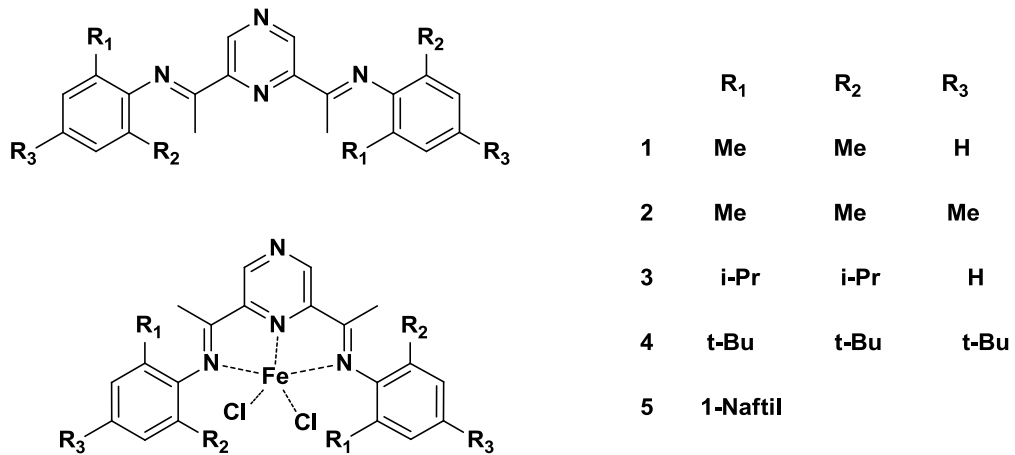
Bu araştırmacılar, portakal sarısı rengindeki katı halinde orta derecede DMSO içinde çözündüklerini gözlemlemişlerdir. IR, ^1H NMR, FAB kütle spektroskopisi, Termogravimetrik ve Elementel analizler yaparak yapı tayinini yapmışlardır. Komplekslerin IR spektrumları alınarak bu verilerden piridin halkasındaki “N”, azometin ($-\text{C}=\text{N}-$) “N” ler, eterik ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) “O” lar ve terminal amino ($\text{H}_2\text{N}-$) gruplarının “N” leri ile metallerle koordinasyon oluşturduğu saptanmıştır.

Mohamed ve Wahab(2005), bu araştırmacılar, 2,6-piridindikarboksaldehit bis(o-hidroksifenilimin), 2,6-piridindikarboksaldehit bis(p-hidroksifenilimin) ligandları ile 2-amino piridin ligandlarını kullanarak, karışık ligand komplekslerin sentezini ve karakterizasyonlarını yapmışlardır. Ligandlar ve onların geçiş metal kompleksleri elementel analiz, IR, katı reflektans, magnetik moment, molar iletkenlik ve termal analiz(TGA) yapılarak karakterize edilmiştir. Komplekslerin genel formülü $\text{MX}_2(\text{L}_1/\text{L}_2)(\text{L}').n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co(II)}$, Ni(II) , Cu(II) ve Zn(II) , $\text{X} = \text{Cl}^-$ veya Br^-) olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.1.13 Schiff bazı türevleri (Mohamed ve Wahab, 2005)

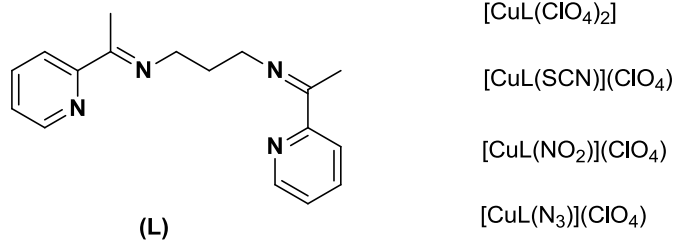
Beaufort vd. (2006), bu araştırmacılar, 2,6-bis(imino)pirazinil ligandlarının yeni bir serisinin sentezini, $[Ar-N=C-Pyz-C=N-Ar]$, $Ar =$ Naftil, 2,6-dimetil fenil, 2,6-diizopropilfenil, 2,4,6-trimetil fenil ve onların demir(II) komplekslerini diasetilpirazinden başlayarak tanımlamışlardır. Sentezlenen bu metal komplekslerinin etilenin polimer reaksiyonunda katalizör potansiyeline sahip olduğu rapor edilmiştir.



Şekil 2.1.14 2,6-Bis(imino)pirazinil ligandlarının ve komplekslerinin yeni bir serisinin sentezi (Beaufort vd., 2006)

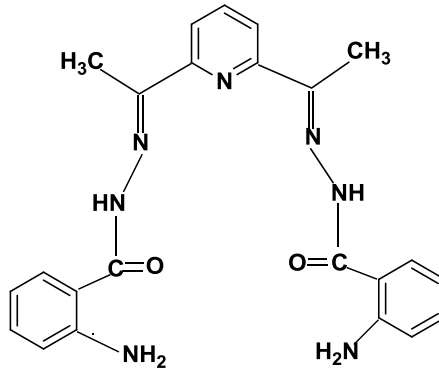
Chattopadhyay vd. (2006), bu araştırmacılar, 1,3-propandiamin ile 2-asetilpiridin metanol ortamında kondenzasyon reaksiyonu sonucu simetrik yapıda, tetradentat Schiff bazını sentezlemişlerdir. Elde edilen ligand çözücü ortamından izole edilemediği için yine metanol içerisinde çözülmüş ve üzerine $Cu(ClO_4)_6 \cdot 6H_2O$ ilave edilerek $[CuL(ClO_4)_2]$ kompleks bileşiği sentezlenmiştir. Daha sonra bazı anyonlar kullanılarak (N_3^- , SCN^- , NO_2^-) bu kompleks bileşiğin anyon seçiciliği araştırılmıştır. Sentezlenen bütün bu bileşiklerin uygun kristal yapıları oluşturularak X-ray analizleri, FT-

IR, Elementel analizleri, UV-Vis ve Magnetik moment ölçümleri yapılarak karakterize edilmiştir.



Şekil 2.1.15 1,3-Propandiamin ile 2-asetilpiridini metanol ortamında kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen Schiff bazı(Chattopadhyay vd., 2006)

Gudasi vd. (2006), bu araştırmacılar 2,6-diasetil piridin ve 2-aminobenzoil hidrazonun kondenzasyon tepkimesi sonucu bis(2-aminobenzoil hidrazon) 2,6-diasetil piridin Schiff bazını sentezlemişlerdir. Bu ligand ile daha sonra Mn(II), Cd(II) ve VO(IV) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Elementel analizler, iletkenlik ölçümleri, magnetik özellikleri, IR, H NMR, UV-Vis ve EPR gibi spektral analizleri yapılarak yapı tayinleri yapılmıştır.

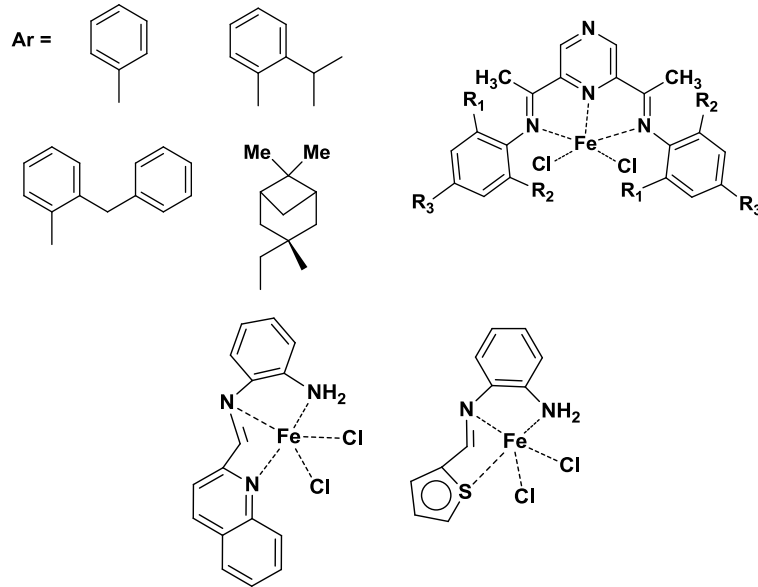


Şekil 2.1.16 2,6-Diasetil piridin ve 2-aminobenzoil hidrazonun kondenzasyon tepkimesi sonucu elde edilen Schiff baz ligandın molekül yapısı (H₂dapa) (Gudasi vd., 2006)

IR spektral çalışmaları ligandın piridin azotu “N”, 2 tane azometin(-C=N-) azotu “N” ve 2 tane karbonil oksijeninden(-C=O) “O” olmak üzere 5 tane koordinasyon oluşturduğunu göstermiştir. Diğer taraftan, 6 koordinasyonlu [VO(H₂dapa)]SO₄.H₂O ve 7

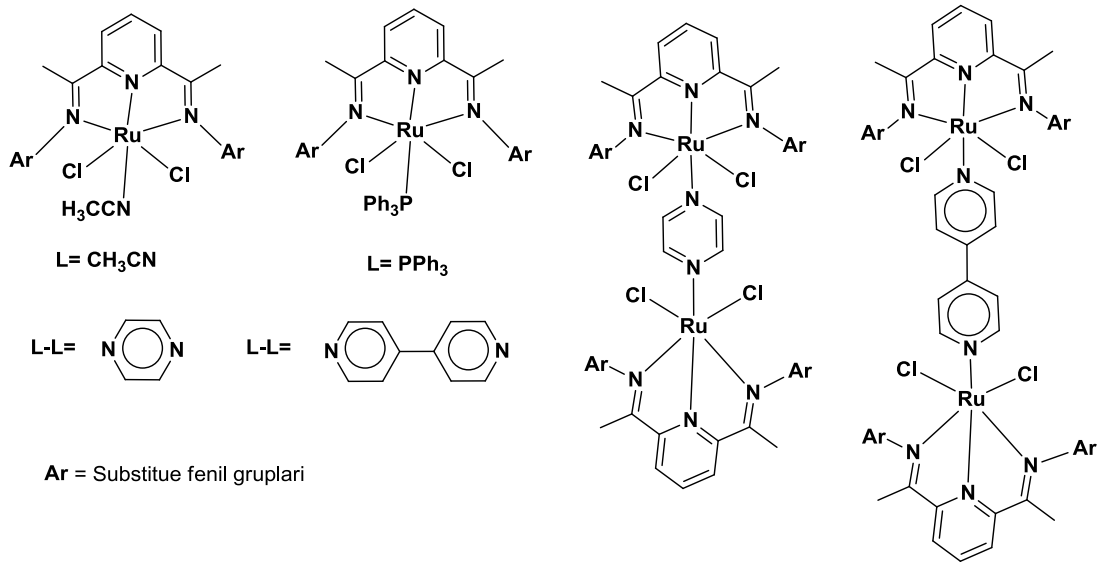
koordinasyonlu $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{dapa})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{dapa})(\text{Cl}_2)].\text{H}_2\text{O}$ kompleks yapılarının oluştuğu önerilmiştir. Mn(II) ve Cd(II) komplekslerinin geometrisi pentagonal bipiramidal olduğunu X-Ray kristal yapı tayinleri sonucu saptamışlardır. Bu araştırmacılar bütün sentezlemiş oldukları komplekslerin yaygın organik çözücülerde çözünmediğini; ama etanol, DMF ve DMSO gibi çözücülerde çözündüğünü gözlemlemişlerdir.

Abu-Surrah ve Qaroush (2007), bu araştırmacılar tarafından 2,6-bis[(imino)etil]piridin, kinolinaldimin ve tiyofenaldimin temelli ligandların demir(II) komplekslerinin bir serisini *tert*-butil akrilat(t-BA)'nın polimerizasyonu için etkin kompleksler olarak gösterilmiştir. Metil alumin oksan(MAO) ile etkinleştirildikten sonra, kompleksler yüksek polimerizasyon etkinliği ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler sentezine uygunluk göstermiştir. 2,6-Bis[(imino)etil]piridin demir(II) temelli katalizörlerle *ter*-butilakrilatın polimerizasyonunda, hacimli uç alifatik süstitüentler, aromatik gruplara kıyaslandığında polimerizasyon etkinliği istenen etkiye sahip olduğu gösterilmiştir. Bu katalizör sistemi aynı zamanda kinolinaldimin ve tiyofenaldimin temelli katalizörlerden daha etkin olmuştur.



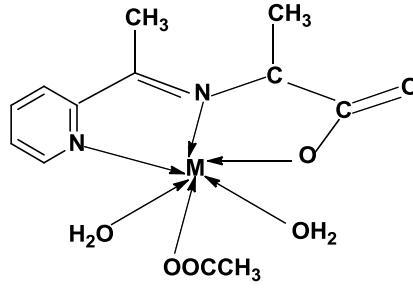
Şekil 2.1.17 2,6-Bis[(imino)etil]piridin, kinolinaldimin ve tiyofenaldimin temelli ligandları ve demir(II) kompleksleri (Abu-Surrah ve Qaroush, 2007)

Dayan ve Çetinkaya (2007), bu araştırmacılar, nötral *mono-* ve *di-*nükleer Ru(II) komplekslerinin bir serisini; [pydimCl₂RuL] (pydim= piridin-2,6-diimin; L= MeCN; L=PPh₃) ve [pydimCl₂Ru(L-L)RuCl₂pydim] (L-L= pirazin, L-L= 4,4'-bipiridin) uygun *p-cymene* rutenyum diklorür, *pydim* ve yardımcı ligandlar L ve L-L ile sıralı olarak sentezlemiştir. *Pydim*-Ru(II) kompleksleri, hidrojen kaynağı olarak 2-propanolün kullanıldığı KOH'lu ortamda asetofenonun transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Tepkime verimi 82 °C'de 5 dk sürede % 93 olarak elde edilmiştir.



Şekil 2.1.18 Nötral *mono-* ve *di-* nükleer Ru(II) komplekslerinin bir serisinin sentezi (Dayan ve Çetinkaya, 2007)

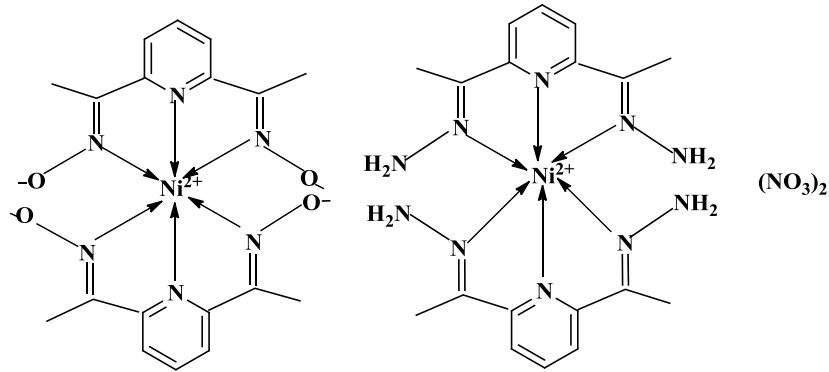
Hosny (2007), bu araştırmacı 2-asetil piridin ve alaninin kondenzasyon tepkimesi sonucu Schiff bazını sentezlemiştir. Daha sonra Co(II), Ni(II) ve Zn(II) geçiş metalleriyle komplekslerini oluşturmuştur. Elementel analiz, FTIR, UV-Vis, MS, H-NMR spektral analizler, TGA, iletkenlik ve magnetik süssebtilibite ölçümleri yaparak komplekslerin yapı tayinlerini yapmıştır. Bulunan sonuçlara dayanarak izole edilen kompleks bileşiklerin geometrisinin oktahedral olacağı kanısına varmıştır. IR spektral analiz sonuçları liganın mononegatif 3 dişli piridil azotu, azometin (-C=N-) grubunun azotu ve karboksilat oksijeninin (bir OH⁻¹ grubuyla deprotonize olduktan sonra) metal iyonlarıyla koordinasyon yaparak kompleks bileşikleri oluşturduğunu göstermiştir.



Şekil 2.1.19 2-Asetil piridin-alanin Schiff bazı kompleksi (Hosny, 2007)

Hosny sentezlemiş olduğu komplekslerin renkli ve yaygın organik çözücülerde çözüldüğünü suda ise tamamen çözünmediğini gözlemlemiştir. Schiff baz-ligand 1:1 oranda metallerle kompleks oluşturduğunu ve genel fomüllerinin $[ML(H_2O)_2(AcO)]H_2O$ olduğunu önermiştir.

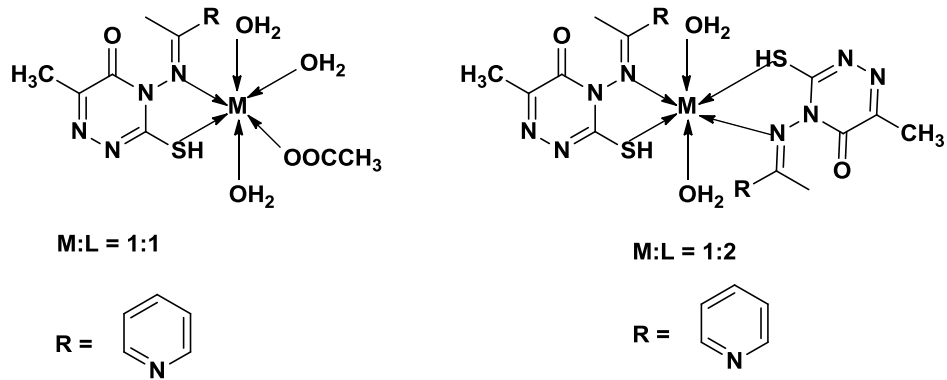
Azaz vd. (2007), 2,6-diasetil piridin, hidrazin ve hidroksiaminlerle kondenzasyon tepkimesini gerçekleştirmişlerdir. Bu araştırmacılar daha sonra sentezlenen 2,6-diasetil piridin hidrazon ve 2,6-diasetil piridin oksimlerin Ni(II) ile metal komplekslerini oluşturmuşlardır. Elementel analiz, IR, elektronik spektra ve X-ray kristalografisi analizleriyle elde edilen komplekslerin karakterizasyonu yapılmıştır. Kompleks $[NiL_2](NO_3)$ bileşik, tetragonal sıkı istiflenme yapısında kristallenmiştir. Kompleks bileşikte, beklenen koordinasyon yapısına uygun olarak, 6 azot atomu merkez Ni(II) metaline bağlanmış bozulmuş oktahedral geometrik bir yapıda olduğu saptanmıştır.



Şekil 2.1.20 2,6-Diasetil piridin ile sentezlenen oksim ve hidrazon Schiff bazlarının Ni(II) kompleksleri (Azaz vd., 2007)

Bu araştırmacılar sentezledikleri Schiff bazı ve metal komplekslerinin, *E.Coli*, *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Proteus vulgaris* gibi patojenik bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerini araştırmışlardır. Bu inceleme sonucunda, Ni(II) komplekslerinin serbest liganda göre mikroorganizmalara karşı daha yüksek aktivite gösterdiğini saptamışlardır.

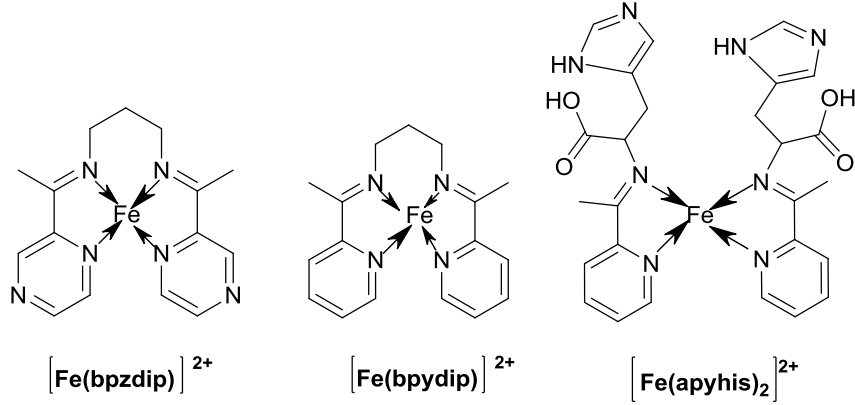
Singh vd. (2007), bu araştırmacılar, 4-amino-3-merkapt-6-metil-5-oxo-1,2,4-triazin ile 2-asetil-piridinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu Schiff bazı ligandı elde edip bazı metal iyonlarıyla (Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)) 1:1 ve 1:2 (M:L) oranlarında metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Elementel analiz, iletkenlik ölçümleri, FT-IR, UV-Vis, ^1H NMR, Magnetik moment ve Termal analizler yapılarak elde edilen bileşiklerin yapıları aydınlatılmıştır. Cu(II) kompleksi için kare düzlem, Ni(II), Co(II) ve Zn(II) kompleksleri için oktahedral geometri önerilmiştir. Daha sonra sentezlenen ligand ve onun metal komplekslerinin *in vitro* koşullarda gram (+) ve gram (-) bakterilerine karşı antibakteriyal aktiviteleri araştırılmış ve ligandın metal komplekslerinin kendisinden daha etkili olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.1.21 4-Amino-3-merkapt-6-metil-5-oxo-1,2,4-triazin ile 2-asetil-piridinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen Schiff bazı ligandının metal kompleksleri (Singh vd., 2007)

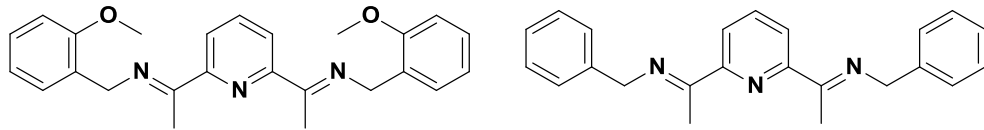
Souza vd. (2008), bu araştırmacılar, 2-asetil piridin ve 1,3-diaminopropan, asetil pirazin ve 1,3-diamino propan, 2-asetil piridin ve *L*-histidinin polidentat Schiff bazlarını oluşturmuşlar. Daha sonra bu ligandların demir(II) komplekslerini sentezleyip, spektroskopik ve elektrokimyasal özelliklerini rapor etmişlerdir. Yine sentezlenen bu

kompleksler, bis(dimin)-demir(II) kromofor gruplar pirazin, piridin veya imidazol ile *II*-alıcı özelliklerin aksine özellik sergiledikleri saptanmıştır.



Şekil 2.1.22 2-Asetil piridin ve 1,3-diaminopropan, asetil pirazin ve 1,3-diamino propan, 2-asetil piridin ve *L*-histidinin polidentat Schiff bazlarının metal kompleksleri (Souza vd., 2008)

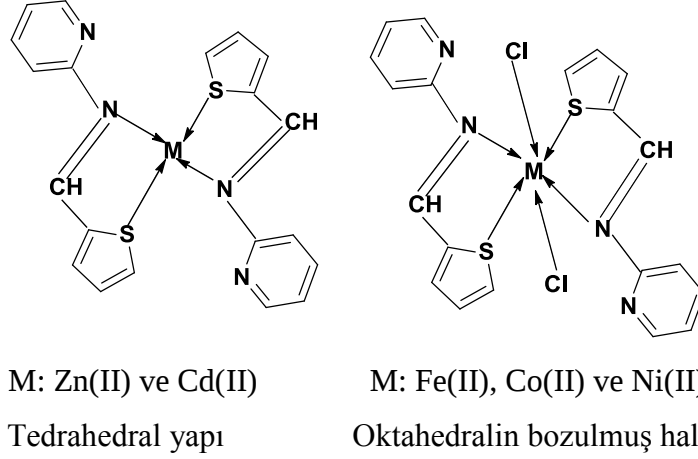
Retcher vd. (2008), katalitik aktivite çalışmalarında, 50 °C’de asetonitril içerisinde demir(II) veya demir(III) tuzu (ligand eklenmeksizin) varlığında 1,5 eş değer dihidrojen peroksit(% 30 sulu çözelti) ile sikloheksanın reaksiyonundan yüksek verimde sikloheksanol (Cy-OH) ve sikloheksanon (Cy=O) oluşturmuşlardır(% 87’den yüksek CyH, Cy-OH ve Cy=O’ya dönüşmüştür). Tridentat Schiff bazı ligandının eklenmesi, başlıca 2,6-bis-[1-(benzilimino)etil]piridin, % 93 gibi açık bir şekilde verimdeki artışa öncülük ettiği tespit edilmiştir.



Şekil 2.1.23 Tridentat Schiff bazı ligandlarının yapıları (Retcher vd., 2008)

Spinu vd. (2008), 2-Tiyofenkarboksaldehit ve 2- Amino piridinin kondenzasyon tepkimesiyle Schiff bazlarını ve daha sonra Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerini sentezlemişlerdir(ML_2Cl_2). Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, magnetik ve spektroskopik ölçümler yapılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen veriler ışığında, metal komplekslerinin sitokiyometrisinin 1:2 (metal-

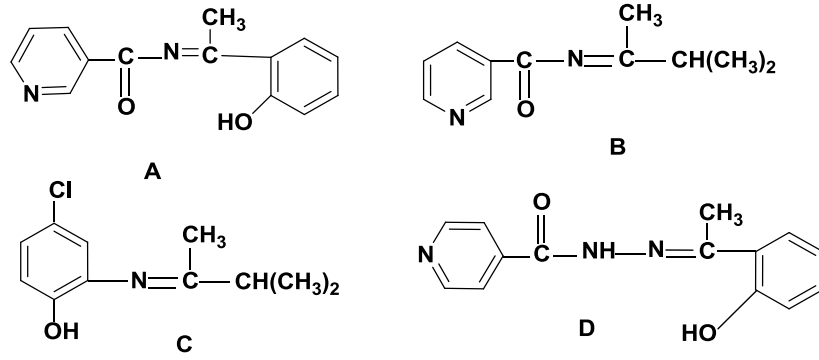
ligand) olduğunu saptamışlardır. IR ve NMR spektral analizleri sonucu merkez metal atomuna ligandın bağlanması azometin azotu(-C=N-) ve tiyofen halkasındaki kükürt atomu üzerinden olduğu tespit edilmiştir.



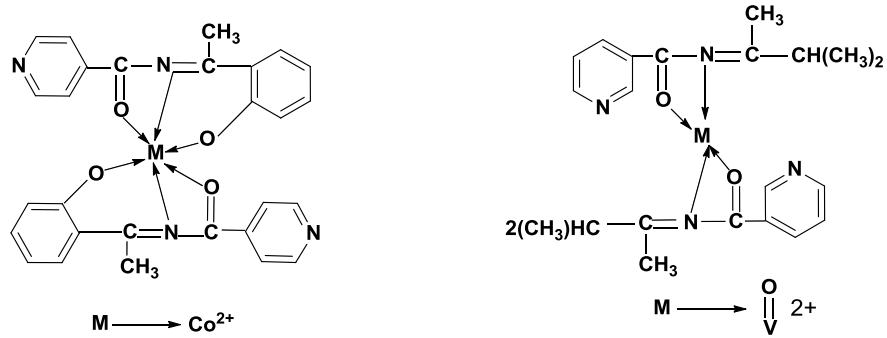
Şekil 2.1.24 2-Tiyofenkarboksaldehit ve 2- Amino piridinin kondenzasyon tepkimesiyle sentezlenen Schiff bazlarının Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri (Spinu vd., 2008)

Magnetik süsbehtilibite ve ESR spektral incelemeleri sonucu Fe(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin yapısını oktahedralin bozulmuş hali Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri için ise tetrahedral yapıda olduklarını saptanmıştır. Bu araştırmacılar sentezledikleri Schiff bazı ve onun metal komplekslerinin *in vitro* antibakteriyal aktiviteleri *E.Coli*, *Staphylococcus* ve *Pseudomonas* gibi bazı patojenik bakteriler üzerinde denemiştir. Elde edilen sonuçlar, metal şelatlarının kompleks oluşturmamış Schiff bazlarına kıyasla daha fazla antibakteriyal etkiye sahip olduklarını göstermiştir.

Mishra ve Soni(2008), bu araştırmacılar metil izo-butil keton ile nikotinamit/2-amino-4-klorofenol ve 2-hidroksi asetofenon ile nikotinamit/isoniazid arasındaki kondenzasyon tepkimesi sonucu oluşan Schiff bazlarla VO(II) ve Co(II) ile 2, 3 dişli metal komplekslerini sentezlemiştir. Sentezlenen ürünlerin yapılarını belirlemek için fizikokimyasal karakterizasyonlar yapılmıştır.



A: 3 dişli ligand, B: 2 dişli ligand, C: 2 dişli ligand, D: 2 dişli ligand



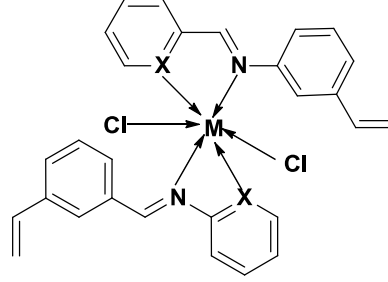
Co(II)-ScB kompleksi(oktahedral geometri) VO(IV)- ScB kompleksi(karepiramidal/trigonal bipiramidal)

Şekil 2.1.25 Metil *izo*-butil keton ile nikotinamit/2-amino-4-klorofenol ve 2-hidroksi asetofenon ile nikotinamit/isoniazid arasındaki kondenzasyon tepkimesi sonucu elde edilen Schiff bazları; VO(II) ve Co(II) kompleksleri (Mishra ve Soni, 2008)

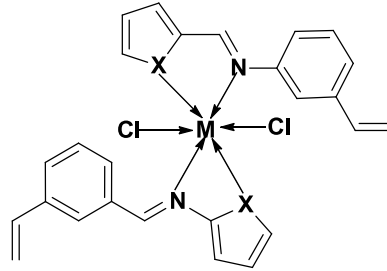
Yapı karakterizasyonu için elementel analiz, IR, kütle, UV-Vis, TGA, X-ray analizleri yapılmıştır. XRD analizleri, çalışılmış bütün komplekslerin tetragonal kristal sisteme uygun şekilde kristallendiklerini göstermiştir. Bazı komplekslerin patojenik bakteri/fungilere; *E.Coli*, *S.aureous*, *S.fecalis*, *A.niger*, *T.polysporum*'a karşı antimikrobiyal aktiviteleri araştırılmıştır. Bu araştırmacılar, sentezlemiş oldukları bütün metal-Schiff bazı komplekslerinin antimikrobiyal aktivitelerinin kompleksleşmemiş Schiff bazlarına göre daha yüksek olduğunu bulmuşlardır.

Mittal vd. (2009), bu araştırmacılar biyolojik aktiviteye sahip piridin-2-aldehit, furfuraldehit ya da tiyofen-2-karboksaldehit ile vinil anilinin kondenzasyonu sonucunda sentezledikleri Schiff bazlarıyla Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Mn(II) ile metal kompleks-

lerini oluşturmışlardır. Daha sonra fiziksel, spektral ve analitik özellikleri incelenerek metal komplekslerinin yapı karakterizasyonu yapılmıştır. Yapılan bütün bu analizler sonucu M^{2+} merkez atomuna bağlanma azometin(-C=N-) azotu, piridin “N”u, tiyofen “S”ü ve furan “O” atomu üzerinden ve geometrisinin de oktahedral yapıda olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.1.26 Piridin-2-aldehit ile vinilanilinden sentezlenen Schiff bazı metal kompleksleri $X = N=L_1$, $M = Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Mn(II)$ (Mittal vd., 2009)

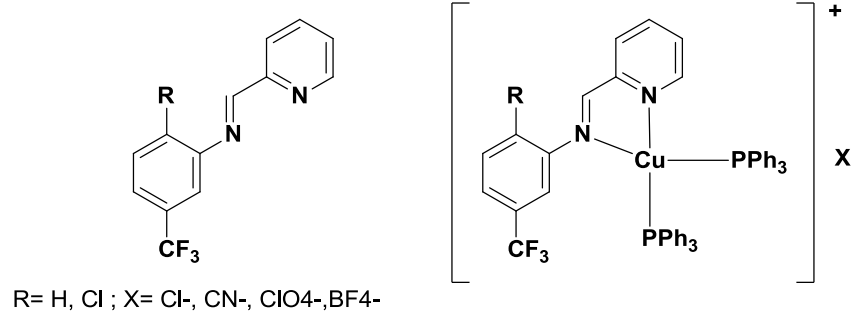


Şekil 2.1.27 Furfuraldehit ve tiyofen-2-karboksaldehit ile vinilanilinden sentezlenen Schiff bazı metal kompleksleri $X = L_2 = O$, $X = S = L_3$, $M = Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Mn(II)$ (Mittal vd., 2009)

Yapılan analizler sonucunda, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ ve $Mn(II)$ komplekslerinin, Schiff bazlarıyla iki dişli ligand olarak metallerle kararlı şelatlar oluşturduğu ve bu yapıların geometrisinin oktahedral geometride olduğu önerilmiştir. Komplekslerinin antibakteriyel ve antifungal aktivitelerini bakteri türlerinden *E.Coli*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella* ve *Pseudomonas*, fungal türlerinden *Candida albicans* ya da *Candida krussei* üzerinde denemişlerdir.

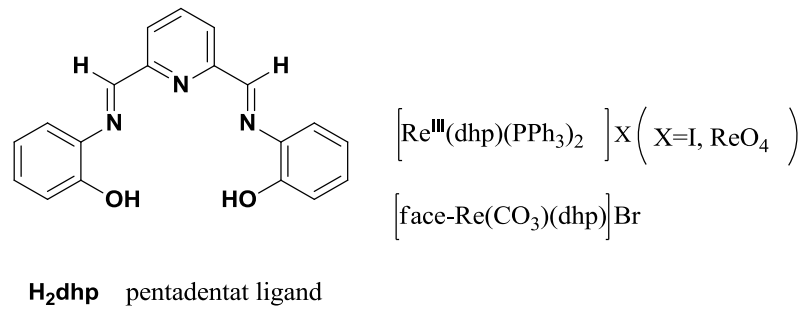
Sawant vd. (2009), Schiff bazı bakır(I) komplekslerinin bir serisini $[Cu(L_1)(PPh_3)_2]X$, $[Cu(L_2)(PPh_3)_2]X$ 3-aminobenzotriflorür ve 3-amino-4-

klorobenzotriflorür ile 2-piridin karboksaldehitin reaksiyonuyla sentezlemişler ve arkasından ligandların metal komplekslerini oluşturmuşlardır. Bu Schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin yapıları elementel analiz, IR, UV-Vis ve ^1H NMR spektral çalışmaları yapılarak karakterize edilmiştir. Bu komplekslerin katalitik aktiviteleri iyodobenzenin düşük sıcaklıkta aminasyon tepkimesi için katalizör olarak test edilmiş ve bütün komplekslerin aktif olduğu bulunmuştur.



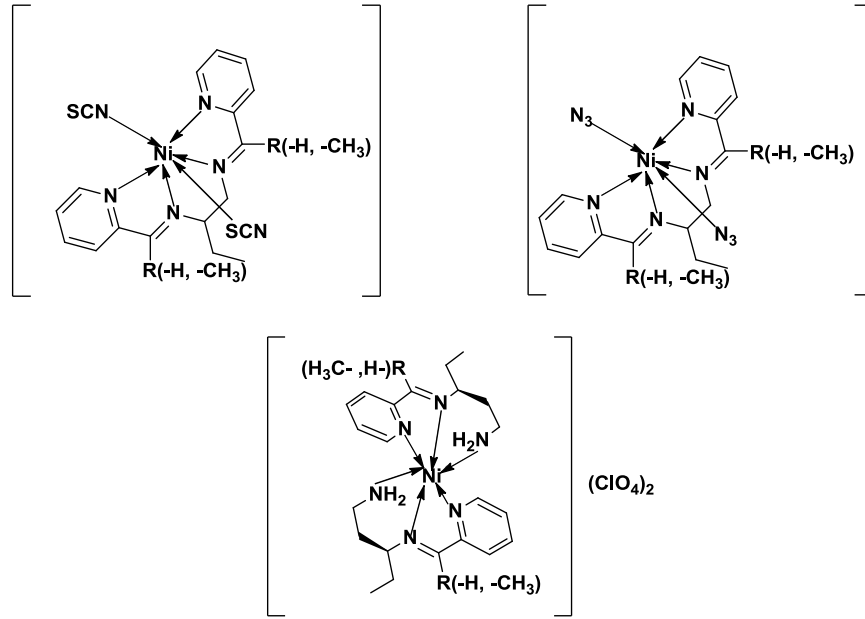
Şekil 2.1.28 3-Aminobenzotriflorür ve 3-amino-4-klorobenzotriflorür ile 2-piridinkarboksaldehitin kondenzasyonu ile elde edilen Schiff bazları ve bakır(I) kompleksleri (Sawant vd., 2009)

Potgieter vd. (2009), renyum metalinin radyoaktif nükleid özelliği nedeniyle başlıca radyoterapide uygulama potansiyeline sahiptir. Bu da son zamanlarda renyum koordinasyon kimyasında önemli bir ilgi odağı haline getirmiştir. Bu araştırmacılar yaptıkları bu çalışmada 2,6-bis(2-hidroksifeniliminometil) piridin (H_2dhp) ligandı ile renyum(III) metal komplekslerini sentezlemişlerdir.



Şekil 2.1.29 2,6-Bis(2-hidroksifeniliminometil)piridin (H_2dhp) ligandı ile renyum(III) metal kompleksleri (Potgieter vd., 2009)

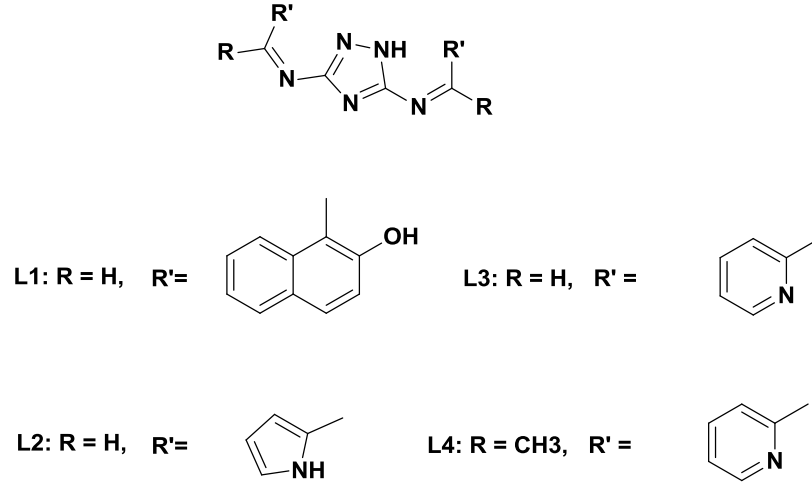
Chattopadhyay vd. (2009), bu araştırmacılar, Ni(II) perklorat, Nikel(II) tiyosiyanat ve Ni(II) klorür tuzlarını ilk önce 1,3-diaminopentane ile metanol ortamında etkileştirerek, reaksiyon ortamına 2-asetil-piridin veya 2-formil-piridin eklenerek uygun kompleks bileşikler sentezlenmiştir. Nikelin perklorat tuzu ile yapılan denemede *monoimin*(tridentat) Schiff bazı oluşumu gözlenmiştir. Tiyosiyanat ile yapılan denemede ise *diimin*(tetradentat) Schiff bazı oluşumu gözlenmiştir. Klorür tuzuyla yapılan deney sonucunda ise imin oluşumu gözlenmemiştir. $[\text{Ni}(\text{L}_1/\text{L}_2)](\text{ClO}_4)_2$ kompleks bileşik $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya NaN_3 ile muamele edildiğinde tetradentat Schiff bazının kompleks bileşikler $[\text{Ni}(\text{L}_1/\text{L}_2)(\text{SCN})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{L}_1/\text{L}_2)(\text{N}_3)_2]$ elde edilmiştir. Sentezlenen bu yapıların karakterizasyonları, Elementel analiz, FT-IR, UV-Vis spektral analiz, Magnetik moment ölçümleri ve uygun kristalleri elde edilen kompleks bileşiklerin X-ray kristalografileri alınarak yapılmıştır.



Şekil 2.1.30 Diimin Schiff bazları metal kompleksleri (Chattopadhyay vd., 2009)

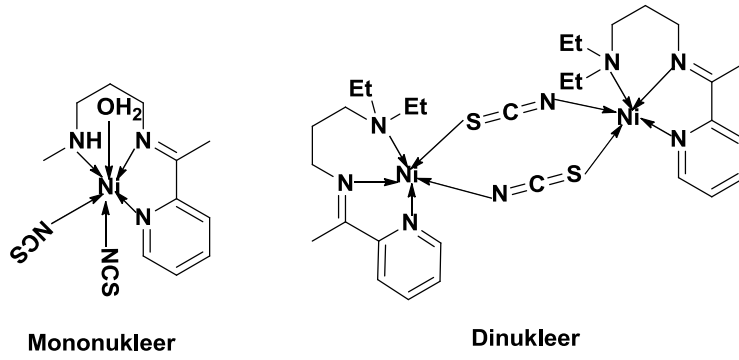
Chohan vd. (2010), bu araştırmacılar, oksovanadyum(IV) komplekslerinin yeni bir serisini 3,5-diamino-1,2,4-triazol ile 2-hidroksi-1-naftaldehit, pirol-2-karbaldehit, piridin-2-karbaldehit ve asetil piridin-2-karbaldehitin reaksiyonundan türeyen triazol Schiff bazlarının yeni bir sınıfını tasarlamışlar ve sentezlenmiştir. Fiziksel (magnetik süsbehtilibite, molar iletkenlik), spektral (IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, MS ve UV-Vis) ve analitik veriler, sentezlenen Schiff bazları ve metal komplekslerinin yapıları-

nı aydınlatmıştır. Bu Schiff bazları baskın olarak iki dişli ligand olarak davranıp ve vanadyum(IV) metale stokiometrik oran olarak 1:2 (M:L) koordine oldukları ve komplekslerin geometrilerinin kare piramidal yapıda olduğu bulunmuştur. Daha sonra bu ligandlar ve metal komplekslerinin *in vitro* antibakteriyal ve antifungal aktiviteleri araştırılmış ve ligand-vanadyum(IV) metal komplekslerinin kompleks oluşturmamış ligandlardan daha yüksek aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir.



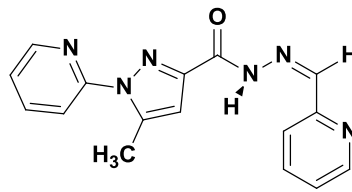
Şekil 2.1.31 Triazol Schiff bazları (Chohan vd., 2010)

Bhowmik vd. (2010), bu araştırmacılar, *N*-metil-1,3-propandiamin ve *N,N*-dietil-1,2-etandiamin ile 2-asetil-piridini metanol ortamında seyreltik olarak reaksiyona sokarak iki farklı Schiff bazı ligandlarını (L_1 ve L_2) elde etmişlerdir. Bu tridentat ligandlar metanol içerisinde çözülmüş Nikel(II) tiyosiyanat metal tuzuyla etkileştirilerek $[\text{Ni}(L_1)(\text{SCN})_2(\text{OH}_2)]$ ile $[\text{Ni}(L_2)(\text{SCN})_2]$ *mono*- ve *di*- nükleer kompleks bileşikleri elde edilmiştir. Sentezlenen bu yapıların karakterizasyonları, Elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, Magnetik ölçüm analizleri ve uygun kristal yapıları elde edilen bileşiklerin X-ray kristalografileri alınarak yapılmıştır.



Şekil 2.1.32 *N*-Metil-1,3-propandiamin ve *N,N*-dietil-1,2-etandiamin ile 2-asetil-piridin in metanol ortamında reaksiyonu sonu oluşan Schiff bazları ve metal kompleksleri (Bhowmik vd., 2010)

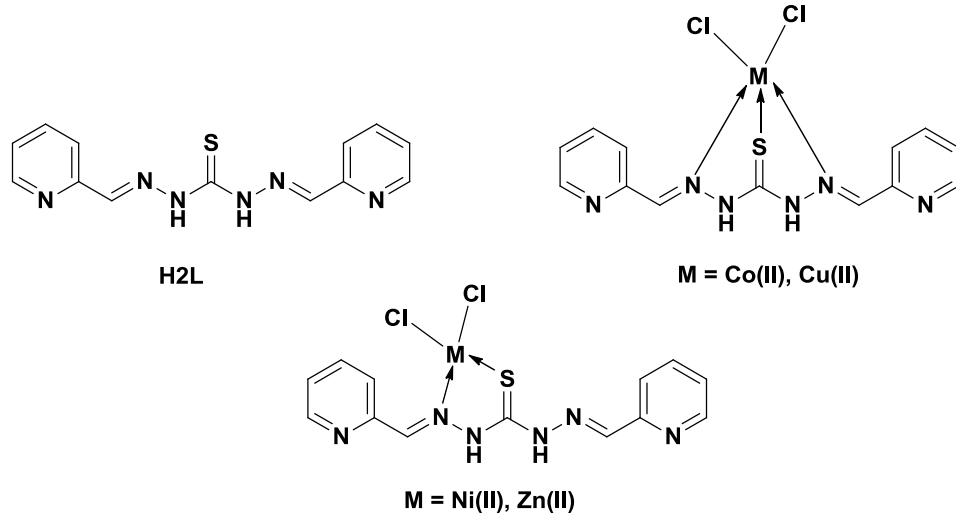
Das vd. (2010), bu araştırmacılar, pirazol türevi ligandların koordinasyon davranışlarını aktif olarak çalışmışlardır. Bu çalışmada 1:1 oranında 5-metil-1-(2-piridil)pirazol-3-karbazit ile 2-formil-piridin in kondenzasyon reaksiyonunu gerçekleştirerek yeni bir Schiff bazı ligandını (L) sentezlemişlerdir. Elde edilen ligand (L) ile $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CdI_2 (1:1) ve $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2:1) metanol içerisinde reaksiyona sokularak $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$, $[\text{Cd}(\text{L})\text{I}_2]$ ve $[\text{Zn}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{DMF}$ sırasıyla metal kompleksleri sentezlenmiştir. Elementel analiz, IR, UV-Vis, Magnetik moment ölçümleri ve uygun kristal yapıları elde edilen kompleks yapıların X-ray'leri alınarak yapı karakterizasyonları yapılmıştır. Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin oktahedralden bozulma bir geometride, Cd(II) kompleksi ise kare piramidal geometrinin bozulmuş hali oldukları önerilmiştir.



(L)

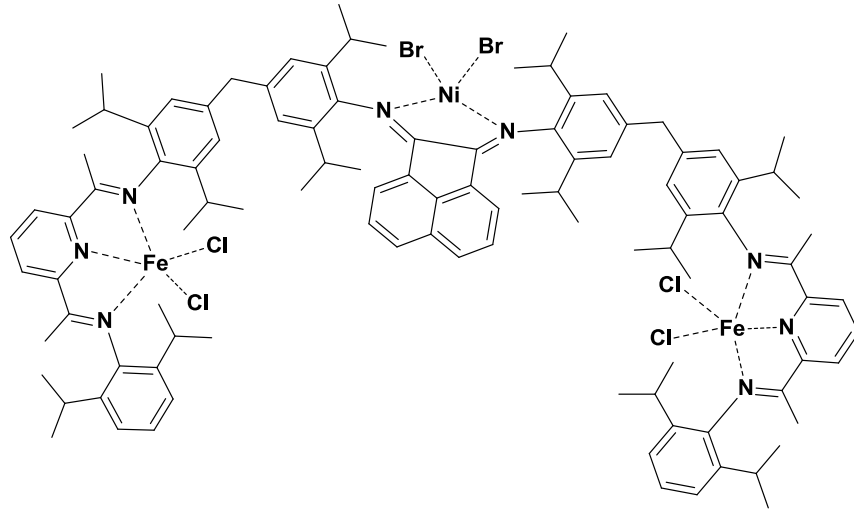
Şekil 2.1.33 5-Metil-1-(2-piridil)pirazol-3-karbazit ile 2-formil-piridin in kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen Schiff bazı ligandı (Das vd., 2010)

Tiwari vd. (2011), bu araştırmacılar, azot ve sülfür donor atomlarını içeren tiyokarbohidrazon Schiff bazı ligandını piridin-2-karbaldehit ve tiyokarbahidrazitin kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlemişlerdir. Daha sonra genel formülü $[MCl_2H_2L].nH_2O$ ($M = Ni, Co, Cu$ ve Zn) olan bir metal kompleksleri serisini sentezlemişlerdir. Bu metal kompleksleri ve ligand UV-Vis, FT-IR, 1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi ve kütle spektroskopisi, fizikokimyasal karakterizasyon ve iletkenlik ölçümleri yapılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen ligand ve ligandın metal kompleksleri *Escherichia coli* DNA'sı üzerinde biyolojik aktiviteleri denenmiştir. Ligand ve metal komplekslerinin *E.Coli* DNA'sı ile etkileşimleri sulu ortamda UV-Vis spektroskopik ölçümler ve bağlanma sabiti (K_b) hesaplanarak araştırılmış ve ligand-metal komplekslerinin ligandın kendisinden daha iyi etkileştiği gözlemlenmiştir.



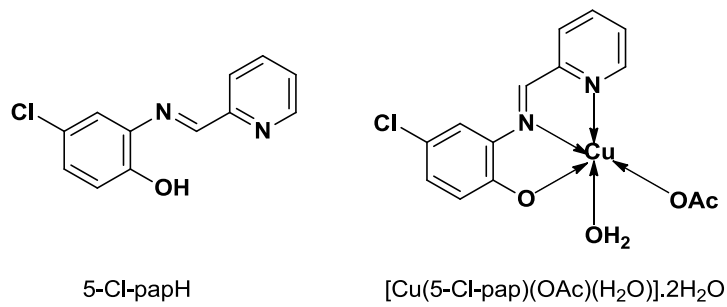
Şekil 2.1.34 Azot ve sülfür donor atomlarını içeren tiyokarbohidrazon Schiff bazı ligandı ve bazı metal kompleksleri (Tiwari vd., 2011)

Bahuleyan vd. (2011), bu araştırmacılar, genel formülü $\{(2,6-C_{12}H_{17})N=C-(C_7H_9N)[FeCl_2]C-N=C-(C_{23}H_{34})-C\}_2=N-C-(C_{10}H_6)-C=N[NiBr_2]$ olan üzerine iki demir ve bir nikel atomu taşıyan yeni bir trimetalik heterotrinükleer katalizörü başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Kıyaslamak için *mono*-metalik $Ni(II)$ ve *bi*-metalik $Fe(II)$ kompleksleri aynı zamanda araştırılmıştır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda monometalik $Ni(II)$ ve homonükleer bimetalik $Fe(II)$ analoglarından, birbirine komşu metallerin birlikte iş birliği yapma etkilerinden dolayı heteronükleer trimetalik kompleksler daha yüksek katalitik aktivite ve uzun süre kullanılabilirlik göstermişlerdir.



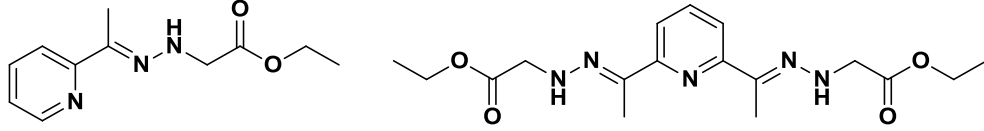
Şekil 2.1.35 Üzerinde iki demir ve bir nikel atomu taşıyan yeni bir trimetalik heterotrinükleer katalizör (Bahuleyan vd., 2011)

Qiqo vd. (2011), bu araştırmacılar yaptıkları bir çalışmada 2-piridin-karboksaldehit ile 2-amino-4-kloro-fenol'ün reaksiyonu sonucu tridentat Schiff bazı(5-Cl-paph) sentezlemişlerdir. Daha sonra $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılarak tridentat ligand ile bakır(II) kompleks bileşiği hazırlanmıştır ($[\text{Cu}(\text{5-Cl-pap})(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Elementel analiz, ^1H NMR, IR, UV-Vis, ESI-MS spektroskopik yöntemleri ve kompleks bileşiğin uygun kristal formu elde edilerek X-ray diffraksiyon analizi yapılarak ligand ve kompleks karakterize edilmiştir. Yine yapılan bu çalışmada bakır(II) kompleks bileşiğinin bazı biyolojik aktiviteleri incelenmiştir.



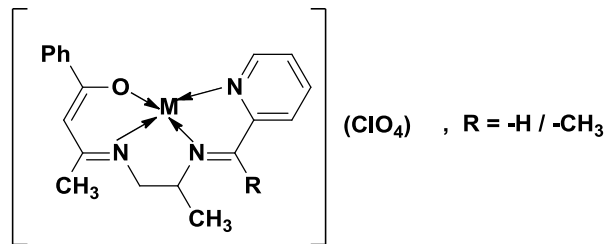
Şekil 2.1.36 2-Piridin-karboksaldehit ile 2-amino-4-kloro-fenol'ün reaksiyonu sonucu tridentat Schiff bazı(5-Cl-paph) ve Cu(II) kompleksi (Qiqo vd., 2011)

Filipovic vd. (2011), bu araştırmacılar, zincirin her bir diimin bölgesinde bir metil grubu taşıyan 6 azot donor atomu bulunan ligandların Sr(II) ve Ca(II) komplekslerini 2,6-diasetil piridin ile 1,2-diamino propanın metal-kalıp etkisiyle sentezlemişlerdir. Sekiz koordinasyonlu kompleksin $[Sr(CF_3SO_3)_2(C_{24}H_{30}N_6)]$ moleküler yapısını X-Ray Kristalografisi olarak yayınlamışlar.



Şekil 2.1.37 Kalıp etkisiyle 2,6-diasetil piridin ile 1,2-diamino propanın kondezasyonu sonucu elde edilen Schiff bazları (Filipovic vd., 2011)

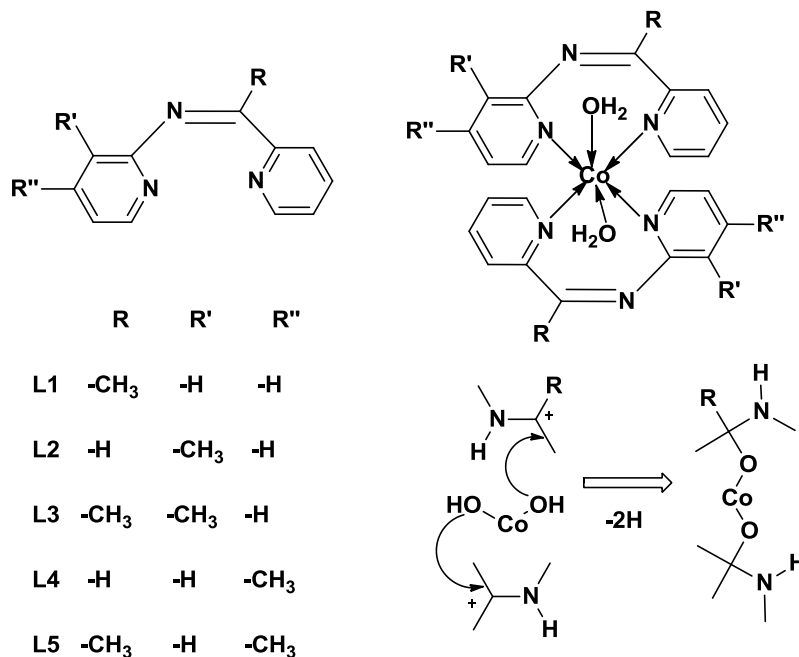
Bhowmik vd. (2011), bu araştırmacılar, 1,2-diaminopropan ve 1-fenil-butan-1,3-dion'u 1:1 oranında kloroform ortamında çok seyreltik olarak hazırlayıp bir geri soğutucu altında reflüks ederek tepkimeye sokmuşlardır. Reaksiyon sona erdiğinde çözücü uçurulup elde edilen ürün tekrar metanol ortamında çözölmüş ve üzerine eş-değer miktarda 2-formilpiridin/2-asetilpiridin ilave edilmiştir. Sonra reaksiyon ortamına $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O / Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ tuzlarının metanolde hazırlanan çözeltileri eklenerek $[CuL_1(ClO_4)]$, $[CuL_2(ClO_4)]$, $[NiL_1(ClO_4)]$ ve $[NiL_2(ClO_4)]$ kompleks bileşikleri elde edilmiştir. Sentezlenen bu yapıların uygun kristal yapıları elde edilerek X-ray analizleri, Elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis spektrumları alınarak karakterizasyonları yapılmıştır.



Şekil 2.1.38 Diimin Schiff bazı metal kompleksleri (Bhowmik vd., 2011)

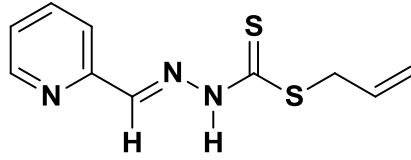
Padhi vd. (2011), bu araştırmacılar, piridin-2-amin türevleri ile 2-formil-piridin ve 2-asetil-piridin'in reaksiyonu sonucu beş tane (L_1 , L_2 , L_3 , L_4 , L_5) Schiff bazı ligandı sentezlemişlerdir. Sonra sentezlenen ligandlar ile $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuzu kullanılarak

kobalt kompleksleri elde edilmiştir. Bir su molekülü imin grubuyla etkileşerek alkol grubu oluşmuş olup, proton ayrılması sonucu metale bağlanma alkoksi oksijeni üzerinden olmuştur. $[\text{Co}(\text{L}_1\text{O})_2]\text{NO}_3$, $[\text{Co}(\text{L}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{L}_3\text{O})_2]\text{NO}_3$, $[\text{Co}(\text{L}_4\text{O})_2]\text{NO}_3$, $[\text{Co}(\text{L}_5\text{O})_2]\text{NO}_3$ kompleks bileşikleri izole edilmiş, Elementel analiz, FT-IR, X-ray yöntemleri kullanılarak yapı aydınlatılması yapılmıştır.



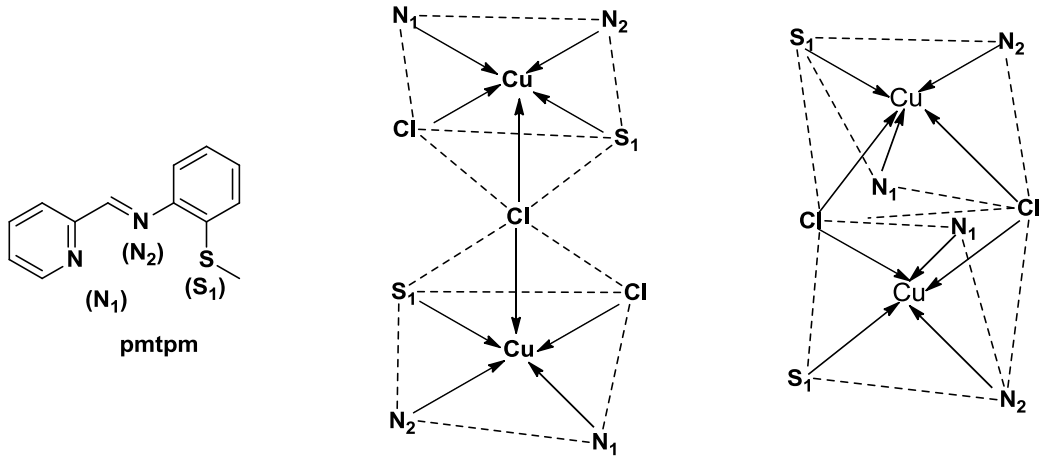
Şekil 2.1.39 Piridin-2-amin türevleri ile 2-formil-piridin/2-asetil-piridin reaksiyonu sonucu sentezlenen Schiff bazı ligandı ve metal kompleksleri (Padhi vd., 2011)

Takjoo vd. (2011), bu araştırmacılar, yeni bir NNS tridentat ligand Schiff bazı S-allil ditiyokarbazit ile piridin-2-karboks aldehitin metanol ortamındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Sentezlenen bu ligand ile bazı metal kompleksler ($\text{Mn}(\text{L})_2$, $[\text{Co}(\text{L})_2]\text{NO}_3$, $\text{Ni}(\text{L})_2$) oluşturulmuştur. Elementel analiz, ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR, UV-Vis Spektral analizler ve komplekslerin uygun singlet kristalleri oluşturularak X-ray kristalografileri alınarak yapıları aydınlatılmıştır. Bağlanmanın piridin halkasındaki azot (N), azometin azotu ($-\text{N}=\text{C}-$) ve allilik (S)'den bağlandığı gözlenmiştir.



Şekil 2.1.40 NNS Tridentat ligand Schiff bazı ligandı (Takjoo vd., 2011)

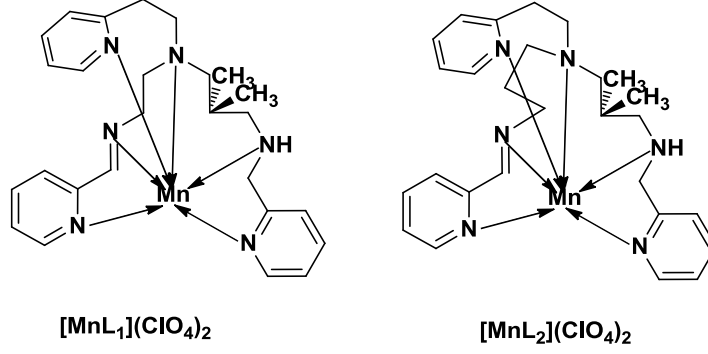
Roy vd. (2011), bu araştırmacılar, 2-formil-piridin ile 2-(metiltiyo)-anilin'in metanol ortamında kondenzasyon reaksiyonu sonucu tridentat(pmtpm) Schiff bazını sentezlemişler. Elde edilen ligand ile μ -Cl köprülü binükleer $[(pmtpm)Cu(Cl)]_2 \mu$ -Cl ClO_4 ve di μ -Cl köprülü binükleer $[(pmtpm)Cu_2 (\mu$ -Cl) $_2](ClO_4)_2$ bakır(II) kompleksleri oluşturulmuştur. Sentezlenen ligand ve metal kompleksleri, Elementel analiz, IR, UV-Vis, H NMR, EPR analizleri ve uygun kristal yapıları elde edilerek X-Ray kristalografisi alınarak yapıları aydınlatılmıştır. Kompleks bileşiklerin geometrik yapılarının kare piramidin bozulmuş hali olduğu önerilmiştir.



Şekil 2.1.41 2-Formil-piridin ile 2-(metiltiyo)-anilin kullanılarak elde edilen tridentat(*pmtpm*) Schiff bazı ve metal kompleksleri (Roy vd., 2011)

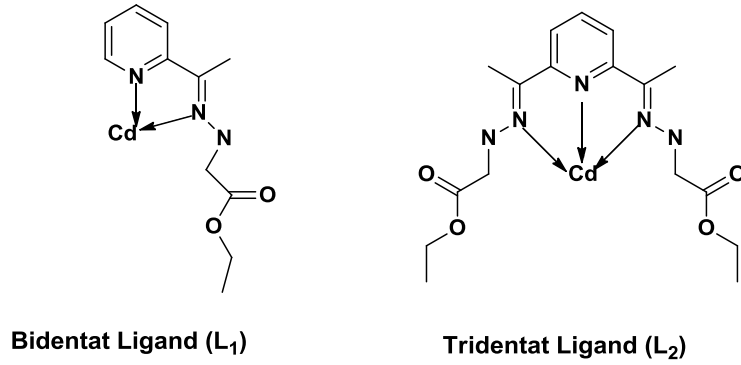
Keypour vd. (2011), bu araştırmacılar, ilk önce iki tane pentadentat amini (3,7-bis(2-piridilmetil)-5,5-dimetil-3,7-diazaheptan-1-amin(1), 4,8-bis(2-piridilmetil)-6,6-dimetil-4,8-diaza-oktan-1-amin(2)) sentezlemişler. Daha sonra bu aminler(1,2) ile $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ve $Ni(ClO_4) \cdot 6H_2O$ metal tuzları varlığında 2-formil-piridin kullanılarak kalıp etkisiyle(template effect) bazı metal kompleksleri elde edilmiştir($[MnL_1](ClO_4)_2$, $[MnL_2](ClO_4)_2$). Nikel(II) tuzu kullanılarak da pentadentat

amin(1) ile $[\text{Ni}(1)(\text{MCN})](\text{ClO}_4)_2$ kompleks bileşikler de sentezlenmiştir. Elementel analiz, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, iletkenlik ölçümleri ve uygun kristalleri elde edilen $[\text{Ni}(1)(\text{MCN})](\text{ClO}_4)_2$ ve $[\text{MnL}_1](\text{ClO}_4)_2$ kompleks bileşiklerinin X-ray kristalografileri alınarak yapıları aydınlatılmıştır. Yapılan bu çalışmada uygulama olarak, sentezlenen ligand ve metal komplekslerin antibakteriyal aktiviteleri araştırılmıştır.



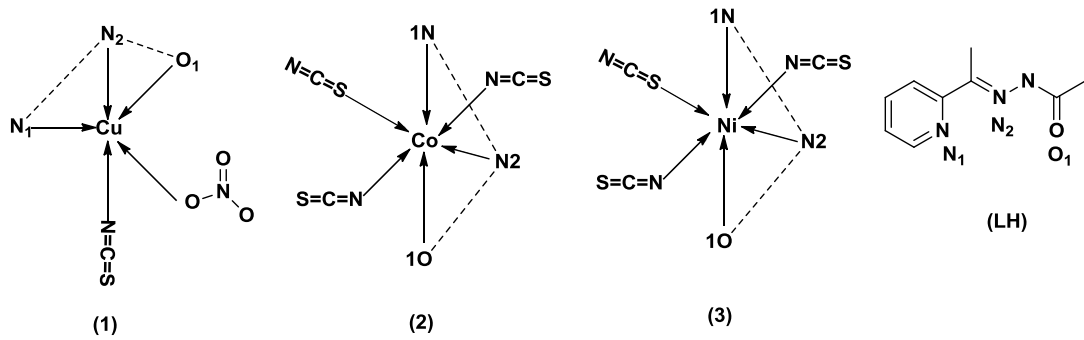
Şekil 2.1.42 Schiff bazı metal kompleksleri (Keypour vd., 2011)

Filipovic vd. (2012), 2-Asetil-piridin ve 2,6-diasetil-piridin ile etilhidrazinoasetat hidroklorürün kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde ettikleri ligandların iki yeni metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Kompleks yapıların X-ray kristalografi sonuçlarına göre 2-asetil-piridin ile elde edilen ligandın bidentat, 2,6-asetil-piridin ile elde edilen simetrik ligandın tridentat olduğu bulunmuştur. Ligandların yapılarındaki oksijen atomunun $\text{Cd}(\text{II})$ metal iyonuna koordine olmadığı saptanmıştır. Daha sonra bu iki $\text{Cd}(\text{II})$ kompleks bileşiklerinin sitotoksik potansiyellerinin olduğu yapılan araştırmalar sonucu gözlenmiştir. Sentezlenen ligandlar ve metal komplekslerin yapıları, FT-IR, Elementel analiz, ^1H NMR spektroskopik analiz, iletkenlik ölçümleriyle aydınlatılmıştır.



Şekil 2.1.43 2-Asetil-piridin ve 2,6-diasetil-piridin ile etilhidrazinoasetat hidroklorürün kondenzasyonu sonucu elde edilen Schiff bazları ve bazı metal kompleksleri (Filipovic vd., 2012)

Datta vd. (2012), bu araştırmacılar, metanol ortamında 2-asetil-piridin ile asetik hidrazinin kondenzasyonu sonucu N' -[1-(piridin-2-il)etiliden]asetohidrazid(LH) Schiff bazı ligandını elde etmişlerdir. Daha sonra $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($M = Cu(II), Co(II), Ni(II)$) ve tiyosiyanat varlığında $[CuLH(NO_3)(\mu_{1,3}-NCS)]_n \cdot nH_2O$ (1), $[CoLH(NCS)(\mu_{1,3}-NCS)]_n$ (2) ve $[NiLH(NCS)(\mu_{1,3}-NCS)]_n$ (3) üç koordinasyon bileşiklerini elde etmişlerdir. Elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, EPR Spektroskopik yöntemleri ve uygun kristalleri elde edilip X-ray kristalografileri alınarak yapılar aydınlatılmıştır. Yapılan bu çalışmada sentezlenen ligand ve metal komplekslerin bazı kanser hücrelerine karşı biyolojik aktiviteleri araştırılmıştır.



Şekil 2.1.44 2-Asetil-piridin ile asetik hidrazinin kondensasyonu sonucu elde edilen Schiff bazı ligandı ve bazı metal kompleksleri (Datta vd., 2012)

BÖLÜM III

MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler Sigma & Aldrich ve Merck firmasından satın alınmış olup aşağıdaki Tablo 3.1.1.1’de belirtilmiştir. Tabloda belirtilmeyen *N*-Amino pirimidin, Aspartik asit dimetil ester, Rhodamin TEMPO, 2,6-diformil piridin ve 6-hidroksi piridin aldehit laboratuvar ortamında sentezlenmiştir. Ek olarak antioksidan çalışmalar yapılırken kullanılan radikaller, asetat tamponu (pH=5.5), aktifleştirilmiş mangan dioksit (MnO₂) ve diğer bazı kimyasallar kullanılırken Dr. Guo Hocanın araştırma laboratuvarından faydalanılmıştır.

Tablo 3.1.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Adı	Firma Adı
Semikarbazit. HCl, Sodyum asetat, Asetofenon, Etil alkol, Dietil Eter, Kalsiyum klorür, Dibenzoilmetan, Okzalil klorür, Toluen, Bütanol, Asetik asit(glacial), Hidroklorik asit, 2-Formil-Piridin, Asetonitril, Metanol Kloroform,	Merck
2-Asetil-Piridin, 2,6-Diasetil-Piridin, 2,6-Bis(Hidroksimetil)-piridin, Aspartik Asit, CoCl ₂ .6H ₂ O, Cu(AcO) ₂ .H ₂ O, NiCl ₂ .6H ₂ O, MnCl ₂ .4H ₂ O	Aldrich

3.1.2. Kromatografik Analizler

Yapılan sentez çalışmalarında reaksiyonun gidişatını gözlemleyebilmek ve reaksiyon sırasında oluşan ürünlerin saflık derecesini ölçebilmek için TLC(İnce Tabaka Kromatografisi)’den yararlanılmıştır.

TLC kromatografisinde 0-25 mm kalınlığında silikajel 60 F₂₅₄ (Sigma&Aldrich) ile kaplanmış 20x20 cm boyutlarında adsorban özelliği taşıyan kromatografik plaklar kullanılmıştır.

Çözücü sistemi olarak ise;

ÇS-1: Diklorometan

ÇS-2: Diklorometan-Metanol (10:1)

ÇS-3: Etil Asetat/Hekzan(1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5) kullanılmıştır.

Numuneler uygun çözücülerde çözülerek TLC plağı üzerinde belirlenen noktalara enjekte edilmiştir. Çözücü TLC plakası üzerinde kuruduktan sonra plaka tanka yerleştirilmiştir. Tank içerisindeki çözücü plaka üzerinde ilerlerken numuneleri de peşinde sürüklemiştir. Çözücü üst çizgiye ulaştığında TLC plak'ı tanktan çıkarılıp kuruması beklenmiş daha sonra ise 254 nm dalga boyundaki UV ışığı altında incelenmiştir. Numuneler farklı yürümelerine göre (polarlık, apolarlık vb.) başlangıç reaktiflerinin hareketleri referans alınarak reaksiyonun bitip bitmediği ya da numunelerin saflığı araştırılmıştır.

3.1.3. Erime Noktası Tayinleri

Sezgezlenen bileşiklerin erime noktalarının tayini, *EZ-Melt Automated Melting Point Apparatus* marka (SRS) cihaz ile ISOLAB marka kapiler mikrotüpler kullanılarak yapılmış olup, sonuçlar olduğu şekliyle sunulmuştur.

3.1.4. Elementel Analizler (C, H, N tayini)

Sentezlenen bileşiklerin elementel analizleri (C, H, N) Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarlarındaki *Thermo Scientific Flash 2000* model elementel analiz cihazıyla yapılmıştır.

3.1.5. Spektral Analizler

3.1.5.1. UV Görünür Bölge Spektrumları

UV Görünür bölge spektrumları, Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarındaki *PG Instrument T-80 + Model UV-VIS* Spektrofotometre ile 190-650 nm aralığında alınmıştır.

3.1.5.2. FT-IR Spektrumları

İnfrared (IR) analizleri, Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarındaki *Perkin Elmer FTIR* (8000) model spektrometresinde (4000-650 cm^{-1}) yapılmıştır.

3.1.5.3. ^1H -NMR Spektrumları

Sentezlenen ligandların ^1H -NMR spektrumları, University of Massachusetts Dartmouth (UMASSD) Kimya & Biyokimya bölümünde *Bruker (DPX-400 MHz) High Performance Digital FT-NMR*(400 MHz) spektrometre cihazıyla yaklaşık 15-25 mg arasında alınan maddenin $\text{DMSO-}d_6$ veya CDCl_3 içersindeki çözeltisinden alınmıştır. Piklerin kimyasal kayma değerleri ppm cinsinden, etkileşme sabitleri de Hz cinsinden verilmiştir.

3.1.5.4. ^{13}C -NMR Spektrumları

Sentezlenen ligandların ^{13}C -NMR spektrumları, University of Massachusetts Dartmouth (UMASSD) Kimya & Biyokimya bölümünde *Bruker High Performance Digital FT-NMR* (400 MHz) spektrometre cihazıyla yaklaşık 15-25 mg arası maddenin $\text{DMSO-}d_6$ veya CDCl_3 çözücüsünde çözülerek alınmıştır. Piklerin kimyasal kayma değerleri ppm cinsinden verilmiştir.

3.1.5.5. Magnetik Duyarlılık Ölçümleri

Sentezlenen metal komplekslerinin ve standart maddenin oda sıcaklığında magnetik duyarlılık ölçümleri Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarındaki *Sherwood Scientific* model magnetik duyarlılık cihazıyla yapılmıştır.

3.1.5.6. Elektrolitik İletkenlik Ölçümleri

Sentezlenen bileşiklerin elektrolitik iletkenlik ölçümleri Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarındaki *Thermo Scientific electron corporation* model multiparametre cihazıyla yapılmıştır.

3.1.5.7. EPR (Electron Paramagnetic Resonance) Ölçümleri

Sentezlenen bileşikler ve metal komplekslerinin antioksidan aktiviteleri, University of Massachusetts Dartmouth (UMASSD) Kimya & Biyokimya bölümünde bulunan *Bruker E-Scan spectrometer* model EPR (ESR) cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.1.5.8. ICP-OES ile Metal İçeriklerin Tayini

Sentezlenen kompleks bileşiklerin bakır(II), nikel(II), kobalt(II) ve mangan(II) metal içerikleri, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Toprak Analiz Laboratuvarındaki bulunan *Perkin Elmer marka ICP-OES* (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi) cihazı kullanılarak tayin edilmiştir.

3.1.5.9. Sentezlenen Bileşiklerin ESI-MS ve MS/MS Analizleri

Sentezlenen *N*-heterosiklik bileşiklerin ESI-MS analizleri, University of Massachusetts Dartmouth (UMASSD) Kimya & Biyokimya bölümünde bulunan *Liquid Chromatography/Mass Spectrometry (LC/MS)*, komplekslerin MS/MS analizleri ise Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarındaki *AB Sciex 3200 QTRAP LC/MS/MS System* model cihazlar kullanılarak yapılmıştır.

3.1.5.10. Bileşiklerin X-Işını Yapısının Belirlenmesi

X-ışını verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan X-ışınları laboratuvarında, STOE IPDS-II difraktometresi ile toplanmıştır. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla X-AREA ve X-RED32 programları kullanılmıştır. Toplanan verilere gerekli düzeltmeler uygulandıktan sonra, SHELXS97 programı ile uygun yöntemler kullanılarak çözülecek ve atomik parametreler de SHELXL97 programı ile en küçük kareler yöntemi uygulanarak arıtılmıştır. Yapı çözümü ve arıtım işlemi tamamlandıktan sonra moleküler çizimler için DIAMOND-Crystal and Molecular Structure Visualization (Kristal ve Moleküler Yapı Görüntüleme Programı) ve ORTEP-3 programı, hesaplamalar için ise PLATON, WinGX ve PARST95 programları kullanılmıştır. Kimyasal diyagramlar ise *ChemBioDraw Ultra 12* programı ile oluşturulmuştur.

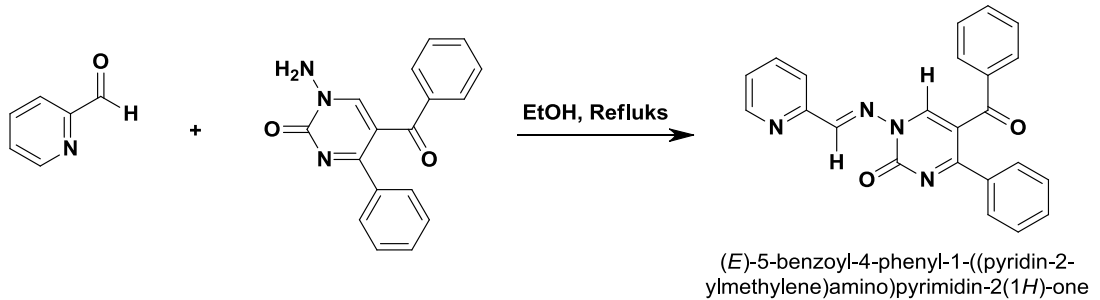
3.2. Metod

Daha önceki yapılan çalışmalara bakıldığında piridin temelli aldehit ya da ketonlarla birçok çalışma yapıldığı gözlenmiştir. Bunlar 2-formil piridin, 2-asetil piridin, 2,6-diformil piridin ve 2,6-diasetilpiridin ile alifatik, aromatik ya da heterosiklik pirimer aminler kullanılarak Schiff bazlarının sentezi, metal-komplekslerinin oluşturulması ve bazı metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin ve kısmen de katalitik özelliklerinin araştırılması şeklinde olmuştur. Doktora tezi kapsamında yapılan bu çalışmada, 2-formil piridin, 2-asetil piridin, 2,6-diformil piridin, 6-hidroksimetil-piridin-2-karbaksaldehit, 2,6-diasetilpiridin ile *N*-amino pirimidinin veya aspartik asit dimetil esterinin kondenzasyon tepkimesi sonucu beş adet yeni *N*-heterosiklik Schiff bazı ligandları (**L**₁, **L**₂, **L**₃, **HL**₄, **L**₅) sentezlenmiştir. CoCl₂.6H₂O, Cu(AcO)₂.H₂O, NiCl₂.6H₂O ve MnCl₂.4H₂O tuzları kullanılarak her bir ligandın dört farklı metal kompleksi sentezlenmiştir.

3.2.1. Yeni *N*-Heterosiklik Ligandların Sentezi

3.2.1.1. Birinci Ligand “L₁”in Sentezi

Literatürdeki verilere göre sentezlenmiş olan *N*-aminopirimidin (Akçamur vd., 1989)’den 2 mmol alınarak bir 100 ml’lik balon içerisinde 25 ml EtOH içerisinde çözüldü. Üzerine 2-formil piridin (2 mmol) yine aynı çözücüde çözünmüş hali eklendi. Reaksiyon ortamına katalizör olarak 5 damla asetik asit ilave edildi. Daha sonra bu karışım magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde bir geri soğutucu altında 6 saat reflüks edildi. Reaksiyonun gidişatı İTK ile izlendi. Reaksiyon sonlandırıldığında balon düzeneğe çıkartılarak oda sıcaklığında soğuması için bırakıldı. Soğuyan çözelti içerisinde sarı renkli katılar oluşmaya başladı. Oluşan katı maddeler süzülüp, kristallendirildi ve kurumaya bırakıldı. Bu ligandın X-ışını analizi için tek kristal yapıları EtOAc/Hekzan ortamında difüzyon yöntemiyle elde edilmiştir. Elde edilen katı ürün açık sarı renkli, erime noktası 193-195 °C aralığında olup tepkime verimi % 85 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.2.1.1.1 2-Piridin karboksaldehit ile *N*-Aminopirimidinin kondenzasyon tepkimesiyle oluşturduğu ligand “L₁”in eldesi

Elementel Analiz (CHN): Hesaplanan: C % 72,62, H % 4,24, N % 14,73 Bulunan: C % 72,17 H % 4,21 N % 15,01.

ESI-MS: Ligand L₁; m/z: 381[M+H]⁺, m/z: 380.3[M]⁺, m/z: 336.6[M-H₂NCO]⁺, m/z: 229[M-C₆H₄N₃O₂]⁺ moleküler iyon piki(M: 380.3) ve onun uygun m/z parçalanma ürünleri şekilde görülmektedir(Ek 3.1).

¹H-NMR (CDCl₃-d, δ ppm): 7.22-7.32 (m, pirimidin halkasına bağlı fenilin orto, meta ve para hidrojenleri, H12, H16, H13, H15, H14); 7.60-7.8.5 (m, pirimidin halkasına bağlı benzoil -C=O-Ph orto, meta ve para hidrojenleri, H19, H23, H20, H22,

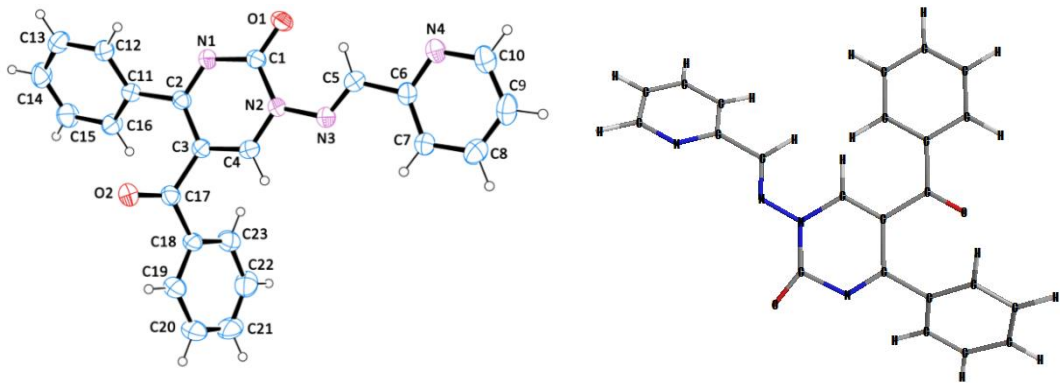
H21); 7.90-8.03 (t, 2H, py-H, H8, H9, H10), 8.46 (s, 1H, pirimidin-H, H4), 8.76-.877 (d, 1H, py-H, -HC=N-, H10), 9.93 (s, 1H, -CH=N hidrojeni, H5) (Ek 3.2).

¹³C-NMR (CDCl₃-d, δ ppm): 116 (benzoil (C=O) grubunun pirimidin halkasına bağlı olduğu karbon, C3); 123 (pirimidin halkasındaki hidrojenin bağlı olduğu karbon, C4); 128-129,31 (pirimidin halkasına bağlı fenil grubunun orto, meta ve para konumundaki karbonlar, C12, C16, C13, C15, C14); 129.67 (pirimidin halkasına bağlı fenil ve benzoil grubunun karbonları, C11, C18); 136.02-136.84 (pirimidin halkasına bağlı benzoil grubunun orto, meta ve para konumundaki karbonlar, C19, C23, C20, C22, C21); 150-152 (piridin halkasındaki karbonlar, C6, C7, C8, C9, C10); 163 (azometin C=N grubuna ait karbon atomu, C5); 171 (pirimidin halkasındaki karbonil karbonu, C1); 191.5 (pirimidin halkasına bağlı benzoil grubunun(-C=O) karbon atomu, C17) (Ek 3.3).

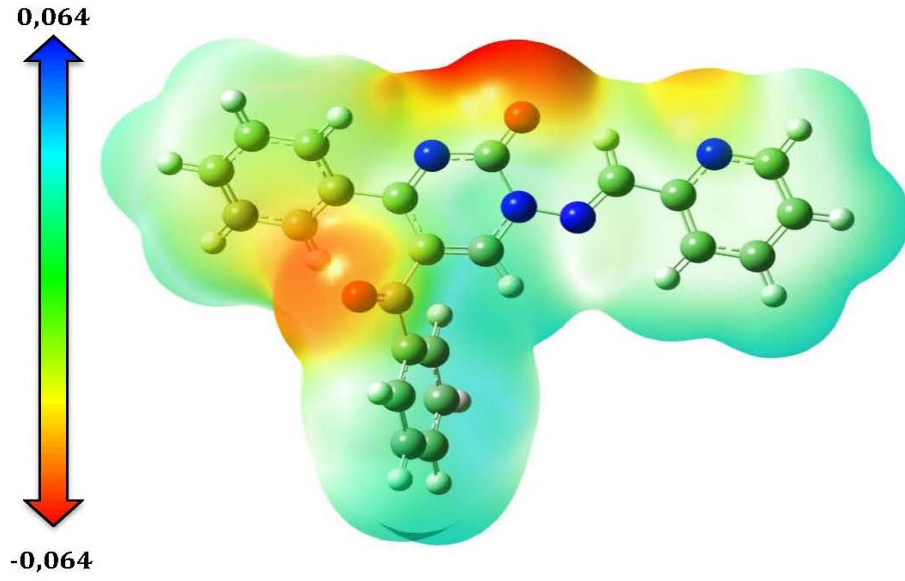
UV (MeOH): 291; 1,985(λ_{max} nm, Abs.), 250; 1,85(λ_{max} nm, Abs.)

FTIR (cm⁻¹): 3062 (piridin halkasına ait Aromatik C-H gerilme bandı); 1679 (benzoile grubundaki karbonile ait (C=O(benz) gerilme bandı); 1656 (pirimidin halkasındaki karbonil grubuna ait (C=O(pym) gerilme bandı); 1621 (azometin grubunun (C=N) gerilme bandı); 1595-1445 (aromatik halka C=N(py) ve C=C gerilme bantları); 1260-1177 (aromatik halka düzlem içi =C-H eğilme bantları); 907-904 (piridin halkasındaki düzlem dışı =C-H eğilme bandı); 698-784 (aromatik halka düzlem dışı =C-H salınma titreşim bantları) (Ek 3.4).

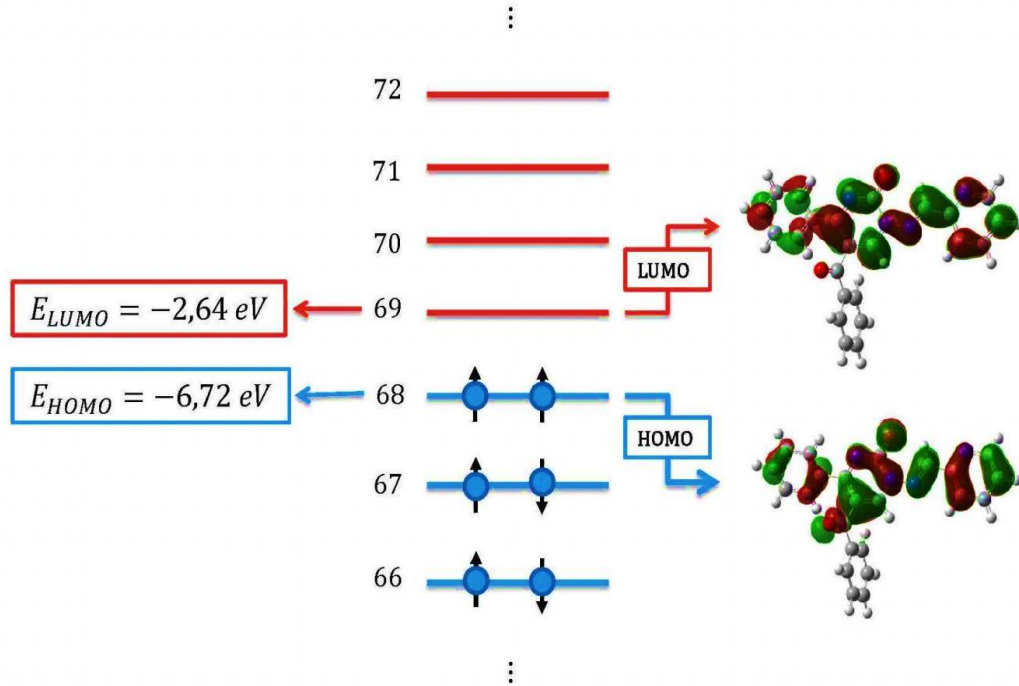
Tablo 3.2.1.1.1 N-Heterosiklik Schiff bazı ligand “L₁”in kristal veri ve yapısal bulguları (Ek 3.5)



Şekil 3.2.1.1.2 L₁’in ORTEP Kristal Yapısının iki farklı gösterimi



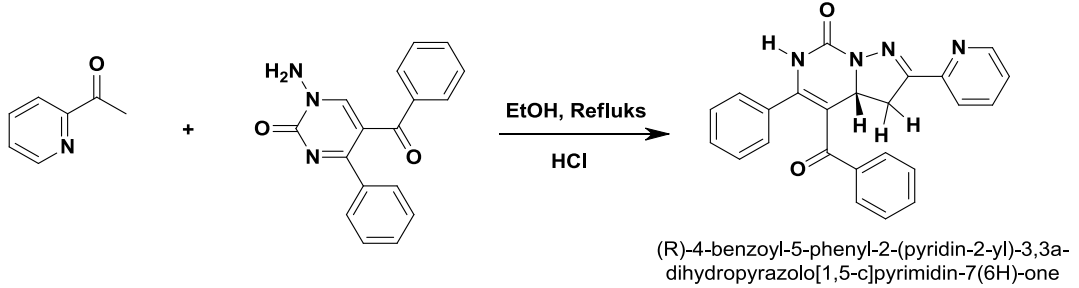
Şekil 3.2.1.1.3 L_1 'in Gaz Fazında Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Haritası
(a.u.)



Şekil 3.2.1.1.4 L_1 'in HOMO/LUMO Moleküler Orbitaleri ve Enerjileri

3.2.1.2. İkinci Ligand “L₂”nin Sentezi

Bu ligand sentezlenirken genel olarak L₁’deki prosedür takip edildi. Burada farklı olarak keton grubu 2-asetil-piridin kullanılmış olup reaksiyon süresi 4 saat tutulup ve katalizör olarak hidroklorik asitin aşırısı reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Bu ligandın X-ışını analizi için tek kristal yapıları EtOAc/Hekzan ortamında difüzyon yöntemiyle elde edilmiştir. Elde edilen katı ürün açık sarı renkli, erime noktası 254-256 °C aralığında olup tepkime verimi % 60 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.2.1.2.1 2-Asetilpiridin ile *N*-Aminopirimidinin kondenzasyon tepkimesiyle oluşturduğu ligand “L₂”nin eldesi

Elementel Analiz (CHN): Hesaplanan: C % 73,08, H % 4,60, N % 14,20 Bulunan: C % 72,43, H % 4,59, N % 14,10.

ESI-MS: Ligand L₂; m/z: 395.1[M+H]⁺, m/z: 388.9[M-CH₃]⁺, m/z: 199.1[M-C₁₃H₁₂N₂O₂]⁺ moleküler iyon piki(M+H: 394.1+1) ve onun uygun m/z parçalanma ürünleri şekilde görülmektedir (Ek 3.6).

¹H-NMR (CDCl₃-d, δ ppm): 3.06-3.14 (m, 1H, pirimidin halkasındaki hidrojen, H3), 4.0-4.07 (m, 2H, pirazol halkasındaki C-H, H2A, H2B), 5.30 (s, 1H, pirimidin halkasındaki -N-H, H1), 7.05-7.18 (m, pirimidin halkasına bağlı fenilin orto, meta ve para hidrojenleri, H24, H20, H23, H21, H22); 7.20-7.30 (m, pirimidin-C=O-Ph grubundaki orto meta ve para hidrojenleri, H18, H14, H17, H15, H16); 7.47-7.52 (m, 1H, piridin halkası meta konumundaki hidrojen, H10); 7.71-7.75 (td, 1H, piridin halkasındaki para konumundaki hidrojen, H9); 8.23-8.25 (dt, 1H, piridin halkasındaki meta konumundaki hidrojen, H11), 8.56-8.58 (d, 1H, piridin halkasındaki orto konumundaki hidrojen, H11) (Ek 3.7).

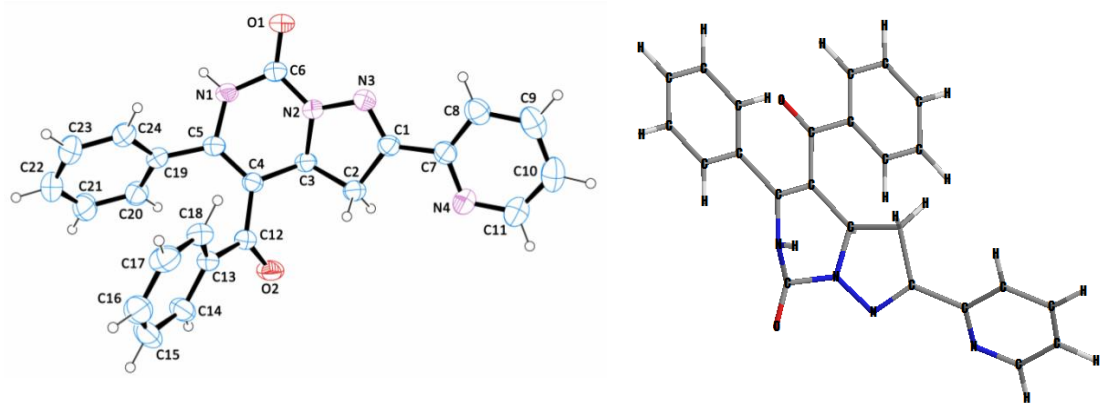
¹³C-NMR (CDCl₃-d, δ ppm): 40.00 (çözücüye ait karbon atomları); 53.47 (pirazol halkasındaki karbon, C3); 59.36 (pirazol halkasındaki ikinci karbon, C2); 110 (piri-

midin halkasındaki benzoil substituentinin bulunduğu karbon, C4); 121 (pirimidin halkasına bağlı fenil grubunun bağlı olduğu karbon, C5); 127-129 (fenil grubundaki orto, meta ve para konumundaki karbonlar, C24, C20, C23, C21, C22); 129,27-132,88 (benzoil grubundaki orto, meta ve para konumundaki karbonlar, C18, C14, C17, C15, C16); 136,27 (fenil grubunun karbonu, C19); 138,52 (benzoil grubunun karbonu, C13); 145,69-149,32 (piridin halkasının karbonları, C7, C8, C9, C10, C11); 150,35 (azometin -C=N- grubuna ait karbon atomu, C1); 160 (pirimidin halkası üzerindeki karbonil (C=O) karbonu, C6); 159 (pirimidin halkasındaki fenil grubunun bağlı olduğu karbon(4C)); 194.87 (pirimidin halkasına bağlı benzoil karbonil(-C=O) karbonu, C12) (Ek 3.8).

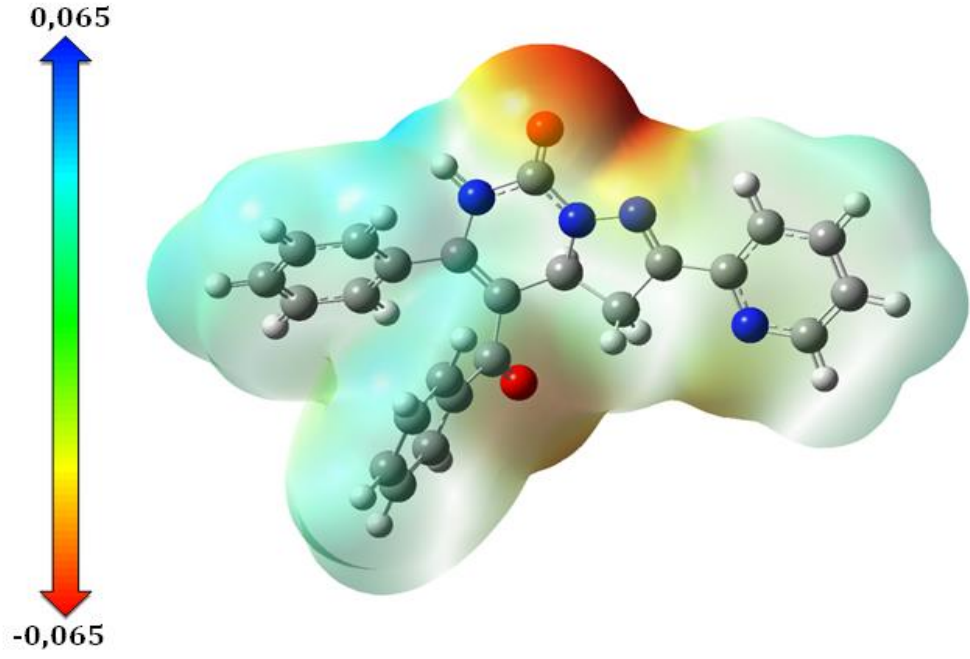
UV (MeOH):307; 2,73(λ_{max} nm, Abs.), 238; 2,48(λ_{max} nm, Abs.)

FTIR (cm⁻¹): 3200 (pirimidin halkasındaki amin hidrojenine ait gerilme bandı, -N-H); 3059 (piridin halkasına ait Aromatik C-H gerilme bandı); 2925 (pirimidin halkasındaki -C-H gerilme bandı); 1693 (benzoile grubundaki karbonile ait(C=O(benz)) gerilme bandı); 1649 (pirimidin halkasındaki karbonile ait (C=O(pym) gerilme bandı); 1611 (azometin grubunun (C=N) gerilme bandı); 1596-1447 (aromatik halka C=N(py) ve C=C gerilme bantları); 1260-1172 (aromatik halka düzlem içi =C-H eğilme bantları); 1022-894 (piridin halkasındaki düzlem dışı =C-H eğilme bandı); 694-774 (aromatik halka düzlem dışı =C-H salınma titreşim bantları) (Ek 3.9).

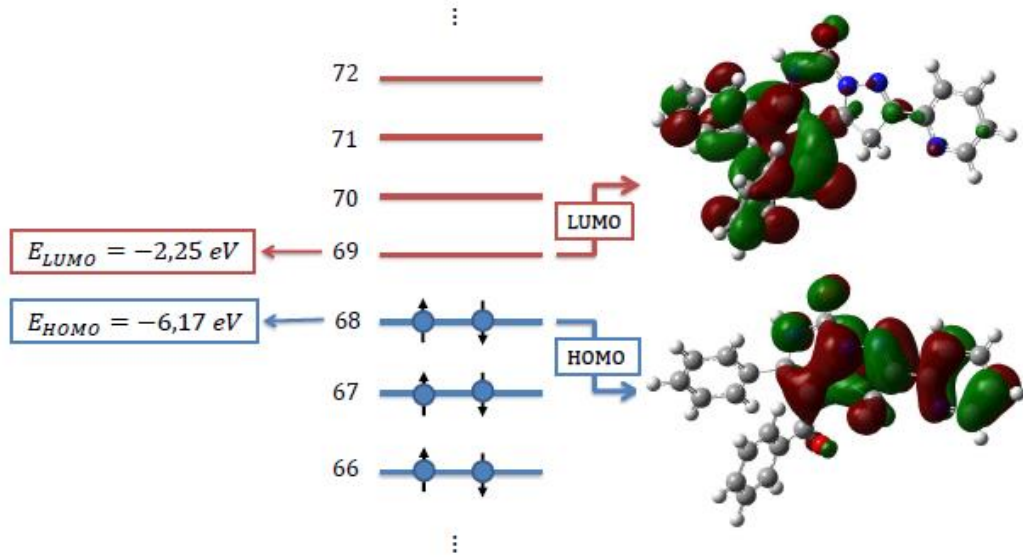
Table 3.2.1.2.1 N-Heterosiklik ligand “L₂”in kristal veri ve yapısal bulguları (Ek 3.10)



Şekil 3.2.1.2.2 L₂'nin ORTEP Kristal Yapısının iki farklı Gösterimi



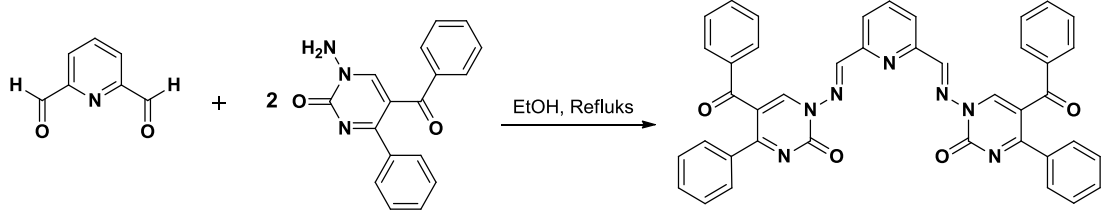
Şekil 3.2.1.2.3 L_2 'nin Gaz Fazında Moleküler Elektrostatik Potensiyel (MEP) Haritası (a.u.)



Şekil 3.2.1.2.4 L_2 'nin HOMO/LUMO Moleküler Orbitalleri ve Enerjileri

3.2.1.3. Üçüncü Ligand “L₃”ün Sentezi

Bu ligand sentezlenirken genel olarak L₁’deki prosedür takip edildi. Farklı olarak *N*-aminopirimidin ile literatürdeki verilere göre sentezlenen (Artali vd., 2007) 2,6-diformil-piridin’den 2:1 oranında alınıp reaksiyon süresi 8 saat tutulmuştur. Elde edilen ürün sarı renkli katı, erime noktası 110-113 °C aralığında olup tepkime verimi % 65 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.2.1.3.1 2,6-Diformil piridin ile *N*-Aminopirimidinin kondenzasyon tepkimesiyle oluşturduğu ligand “L₃”ün eldesi

Elementel Analiz (CHN): Hesaplanan: C % 67,08, H % 4,24, N % 13,31 Bulunan: C % 66,80 H % 4,21, N % 12,91

ESI-MS: Ligand L₃; m/z: 736.1 [MCH₃OH+Na]⁺, m/z: 605 [C₄₂H₃₁N₇O₅Na-(ph-C=O+CH₃OH)]⁺, m/z: 463 [M-C₁₅H₈O₄]⁺ moleküler iyon piki ve onun diğer uygun m/z parçalanma ürünleri şekilde görülmektedir(441, 411, 257, 181) (Ek 3.11).

¹H-NMR (CDCl₃-d, δ ppm): 1.25 ve 5.42 (çözücüden kaynaklanan pik); 7.21-7.29 (m, 5H, pirimidin halkasına bağlı fenilin orto, meta ve para hidrojenleri); 7.32-7.38 (m, 5H, pirimidin halkasına bağlı -C=O-Ph grubunun orto, meta ve para hidrojenleri); 7.50 (s, 1H, kloroforma ait hidrojen); 7.53-7.65 (t, 1H, piridin para konumundaki hidrojen); 7.9-8.35 (m, 2H, piridin meta konumundaki hidrojenler); 9.90 (s, 2H, azometin gruplarına ait hidrojenler) (Ek 3.12).

¹³C-NMR (CDCl₃-d, δ ppm): 50, 77 (çözücüye ait karbon atomları); 116,77-116,99 (benzoil grubunun bağlı olduğu pirimidin karbonları); 117,3-129,2 (pirimidin halkasına bağlı fenil gruplarının karbonları); 129,68-136,56 (pirimidin halkasına bağlı benzoil grubuna ait fenillerin karbonları); 150.38-152,37 (piridin halkasına ait karbonlar); 162 (azometin C=N grubuna ait karbon atomları); 171-172 (pirimidin halka-

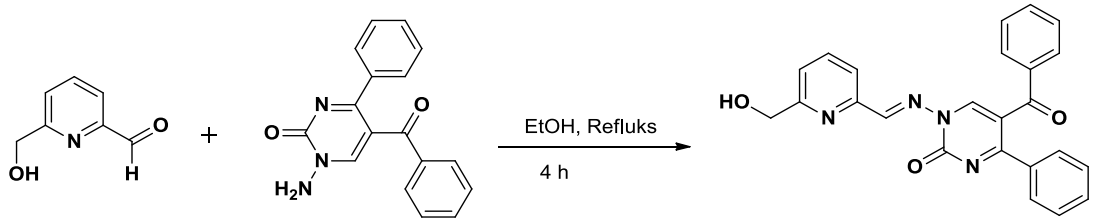
sı üzerindeki karbonil (C=O) karbonları); 191-192 (pirimidin halkasına bağlı benzoil karbonil(-C=O) karbonları) (Ek 3.13).

UV (MeOH): 259;2.52($\lambda_{\max}$ nm, Abs.)

FTIR (cm⁻¹): 3075 (piridin ve fenil halkası aromatik yapıya ait C-H gerilme bandı); 1680 (benzoil grubundaki karbonile ait (C=O(benz)) gerilme bandı); 1655 (pirimidin halkasındaki karbonile ait C=O(pym) gerilme bandı); 1637 (azometin grubunun (-C=N-) gerilme bandı); 1597-1415 (aromatik halka C=N(py) ve C=C gerilme bantları); 1260 ve 1172 (aromatik halka düzlem içi =C-H eğilme bantları); 904 (piridin halkasındaki düzlem dışı =C-H eğilme bandı); 695 ve 776 (aromatik halka düzlem dışı =C-H salınma titreşim bantları) (Ek 3.14).

3.2.1.4. Dördüncü Ligand “HL₄”ün Sentezi

Bu ligand sentezlenirken genel olarak L₁'deki prosedür takip edildi. Farklı olarak literatürdeki verilere göre sentezlenen (Artali vd., 2007) aldehit grubu, 6-hidroksimetil-piridin-2-karboksaldehit kullanılmış olup reaksiyon süresi 4 saat tutulmuştur. Elde edilen açık sarı renkli ürün kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı. Ürün açık sarı renkli katı, erime noktası 142-144 °C aralığında olup verim % 68 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.2.1.4.1 6-Hidroksimetil-2-piridinkarboksaldehit ile N-Aminopirimidin reaksiyonu sonucu ligand “HL₄”ün eldesi

Elementel Analiz (CHN): Hesaplanan: C % 70,2 H % 4,42, N % 13,65 Bulunan: C % 69,40, H % 4,18, N % 13,21

ESI-MS: Ligand HL₄; m/z: 411.2 [M+H]⁺, m/z: 287.6[M-C₇H₉NO]⁺, m/z: 276.8[M-C₇H₈N₂O]⁺, m/z: 135[M-C₁₇H₁₁N₂O₂]⁺, moleküler iyon piki(m/z 410.2 M⁺) alınan ESI-MS spektrumunda gözlenememiş olup, fakat [M+H]⁺ ve molekülün spesifik

parçalanma sonucu oluşan iyon ürünleri uygun m/z pikleri şeklinde gözlenmiştir (Ek 3.15).

¹H-NMR (CDCl₃-d, δ ppm): 2.17 (s, 1H, piridin halkasına bağlı hidroksimetilin hidrojeni O-H); 4.84 (s, 2H, piridin halkasına bağlı hidroksimetil grubunun hidrojenleri -CH₂-); 7.26-7.43 (m, 5H, pirimidin halkasına bağlı fenil grubunun hidrojenleri); 7.52-7.74 (m, 5H piridin halkasına bağlı benzoil grubunun hidrojenleri); 7.79 (d, 1H, piridin halkasına 5.C'dan bağlı hidrajen); 7.88 (t, 1H, piridin halkasının para konumundaki hidrojen); 8.0 (d, 1H, piridin halkasında 3.C'den bağlı hidrojen), 8.44 (s, 1H, pirimidin halkasındaki C=C-H hidrojeni); 9.90 (s, 1H, azometin grubu hidrojeni, -CH=N-) (Ek 3.16).

¹³C-NMR (CDCl₃-d₆, δ ppm): 49.9-77.4 (çözücüye ait karbon atomları); 64 (alifatik metil karbonu); 116 (benzoil grubunun bağlı olduğu pirimidin karbonu); 128.3-128.4 (fenil gruplarındaki orto ve para konumundaki karbonlar); 128.5 (pirimidin halkasına bağlı fenil grubunun meta konumundaki karbon); 129.2-129.7 (pirimidin halkasına bağlı benzoil grubunun orto ve para konumundaki karbonlar); 129.7 (pirimidin halkasına bağlı benzoil grubunun meta konumundaki karbon); 131.1 (pirimidin halkasındaki tek hidrojenin bağlı olduğu karbon); 133.5 (pirimidin halkasına bağlı fenil karbonu); 136.46 (benzoil grubunun birinci karbonu); 136.5 (azometin C=N grubuna ait karbon atomu); 150-160 (piridin halkasındaki karbonlar); 162 (pirimidin halkasındaki fenil grubunun bağlı olduğu karbon); 172 (pirimidin halkası üzerindeki karbonil karbonu, C=O); 192 (pirimidin halkasına bağlı benzoil karbonil karbon atomu, -C=O) (Ek 3.17).

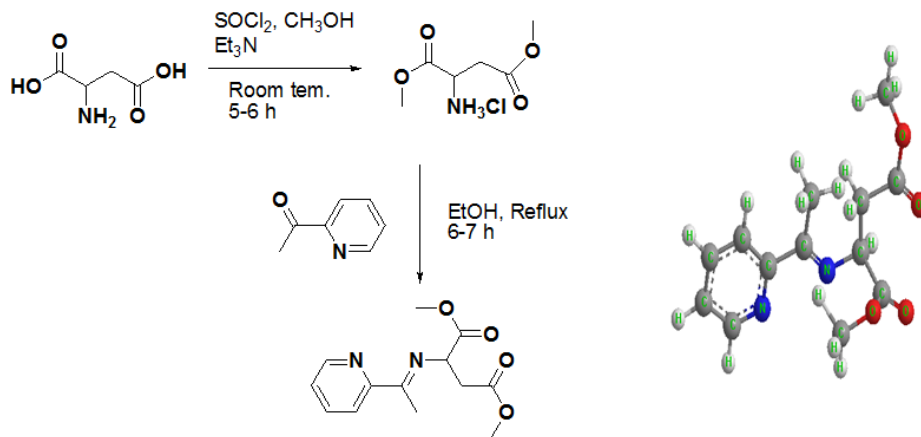
UV (MeOH): 259; 1,73(λ_{max} nm, Abs.), 220; 1,52(λ_{max} nm, Abs.)

FTIR (cm⁻¹): 3060 (molekül yapısındaki aromatik C-H gerilme titreşimi); 2968 (piridine bağlı alifatik metilen grubunun -C-H titreşimi); 1680 (benzoil grubundaki karbonile ait(C=O(benz)) gerilme bandı); 1656 (pirimidin halkasındaki karbonile ait (C=O) gerilme bandı); 1636 (azometin grubunun (-C=N-) gerilme bandı); 1598-1474 (aromatik halka C=N(py) ve C=C gerilme bantları); 1362 ve 1274 (aromatik halka düzlem içi =C-H eğilme bantları); 1057-908 (piridin halkasındaki düzlem dışı =C-H eğilme bandı); 696-723 (aromatik halka düzlem dışı =C-H eğilme titreşim bantları) (Ek 3.18).

3.2.1.5. Beşinci Ligand “L₅”nın Sentezi

Ligand L₅'in sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci basamakta aspartik asit dimetil esteri literatürdeki verilere göre sentezlenmiştir (Moran vd., 2003). 100 ml'lik bir balona 2.5 g (15.4 mmol) aspartik asit alındı. Üzerine 50 ml metanol eklenerek çözünmesi sağlandı. Magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde yaklaşık 30 dk karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon ortamına 3 ml (40 mmol) tiyonil klorür (SOCl₂) ilave edildi. Balondaki bu karışım geri soğutucu altında 48 saat 25 °C'de bir magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde ısıtıldı. Reaksiyon sonlandırılarak gerekli ayırma ve saflaştırma işlemleri yapılarak aspartik asit dimetil esterinin hidroklorür tuzu, beyaz renkte yağmsı-katı olup yüksek verimle elde edildi.

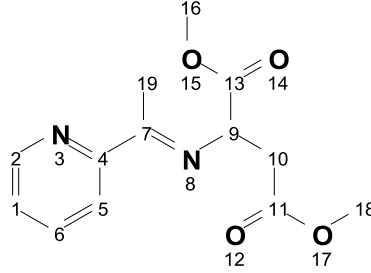
İkinci basamakta ise 100 ml'lik bir balona 1.97 g (10 mmol) aspartik asit dimetil esterinin hidroklorür tuzu alınarak 25 ml etanolde çözöldü. Sonra bir kaç damla trietilamin ilave edildi. Üzerine 1.21 g (10 mmol) 2-asetilpiridin 25 ml etanolde çözölmüş hali ilave edildi. Bir geri soğutucu altında karıştırılarak 4-5 saat reflüks edildi. Daha sonra reaksiyon soğumaya bırakıldı. Çözöcü olarak kullanılan etanol evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen açık sarı renkli ürün kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı. Elde edilen ürün koyu kiremit renkli, polar bir çözöcöde çözöndüğünde sarı renk veren, yağmsı-sıvı olup verim % 70 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.2.1.5.1 2-Asetilpiridin ile aspartik asit dimetil esterinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu ligand “L₅”in eldesi

Elementel Analiz (CHN): Hesaplanan: C % 59.08, H % 6.10, N % 10.60, Bulunan: C % 58.25, H % 5.90, N % 10.31.

ESI-MS: Ligand “L₅”in ESI-MS spektrumu aşağıda gösterilmiştir. m/z = 265.4 [(M+H)⁺, temel pik] ve diğer moleküler iyonun parçalanma pikleri m/z: 204, 191, 173, 145 ve 121 sırasıyla gözlenmiştir (Ek 3.19).



Schiff bazı ligand “L₅”

¹H-NMR (CDCl₃-d, δ ppm): 8.70 (d, 1H, piridin halkasındaki 6C hidrojeni); 8.04 (d, 1H, piridin halkasındaki 5C hidrojeni); 7.85-7.48 (t, 2H, piridin halkasındaki 1C ve 6C hidrojenleri); 3.66–3.75 (m, 3H, aspartik asit üzerindeki C9 ve C10 hidrojenleri); 2.74 (s, 6H, aspartik asit ester grubunun metil hidrojenleri); 2.50 (s, 3H, azometin grubuna bağlı metil hidrojenleri) (Ek 20).

¹³C-NMR (CDCl₃-d, δppm): Ligandın ¹³C NMR spektrumu yapıyı doğrulamaktadır. 17 (aspartik asit dimetil ester grubunun 11C); 171 (aspartik asit dimetil ester grubunun 13C); 153,5 (imin grubunun bulunduğu C7); 148–121 (piridin halkasındaki karbonlar C1, C2, C4, C5, C6); 25 (imin grubuna bağlı metil karbonu, C19); 38, 51, 52, 53 (aspartik asit metil esterinin karbonları, C9, C10, C16, C18) (Ek 3.21).

UV (MeOH): 269; 0,62(λ_{max} nm, Abs.), 230; 0,88(λ_{max} nm, Abs.)

FTIR (cm⁻¹): 3054 (piridin halkasındaki aromatik C-H gerilme bandı); 2953 (aspartik asitte ester grubunun O-CH₃ hidrojenlerinin gerilme bandı); 1734 (aspartik asit dimetil esterin metilene komşu karbonil grubuna ait (C=O(1)) gerilme bandı); 1697 (aspartik asit dimetil esterin amin grubuna komşu karbonil grubuna ait (C=O(2)) gerilme bandı); 1639 (azometin grubunun (–C=N–) gerilme bandı); 1617-1435 (piridin halkasındaki aromatik C=N ve C=C gerilme bantları); 1237 ve 1199 (piridin halkasının aromatik =C-H’in düzlem içi eğilme bantları).

3.2.2. Metal Komplekslerin Sentezi

3.2.2.1. L₁'in Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Sentezi

100 ml'lik bir balon içerisine L₁ ve metal tuzlarından 1:1 mol oranında alınarak 40 ml MeOH içerisinde sıcakta çözündü (Kobalt(II) tuzu kullanılırken 5 ml suda çözülerek balon içerisine ilave edildi). Yaklaşık 6-9 saat arasında bir geri soğutucu altında reflüks yapıldı. Reaksiyon bitiminde ortamdaki çözücü düşük basınç altında evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen katı maddeler önce eterle daha sonra soğuk metanol-su (1:3) karışımı ile yıkandı. Son durumda elde edilen ürünler etüvde 40 °C'de düşük basınç altında kurutuldu. Elde edilen kompleksler katı, genel olarak organik polar çözücülerde (Aseton, MeOH, EtOH, DMF, DMSO) çözünmekte, fakat apolar çözücülerde çözünmemektedir.

Tablo 3.2.2.1.1 L₁'in Metal Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri

Kodu	Kapalı Formüller	% Verim	EN (°C)	Renk	Mag. Mom. (μ _{eff} , BM)	İletkenlik (μS/cm)
1a	C ₂₇ H ₂₂ CuN ₄ O ₆	60	<136	Yeşil	1,57	2
1b	C ₂₃ H ₂₀ Cl ₂ MnN ₄ O ₄	50	<265	Sarı	5,4	103
1c	C ₄₆ H ₃₆ Cl ₂ NiN ₈ O ₆	60	<220	Yeşil-Sarı	3,76	85
1d	C ₄₆ H ₃₆ Cl ₂ CoN ₈ O ₆	73	<120	Yeşil-Sarı	5.29	112

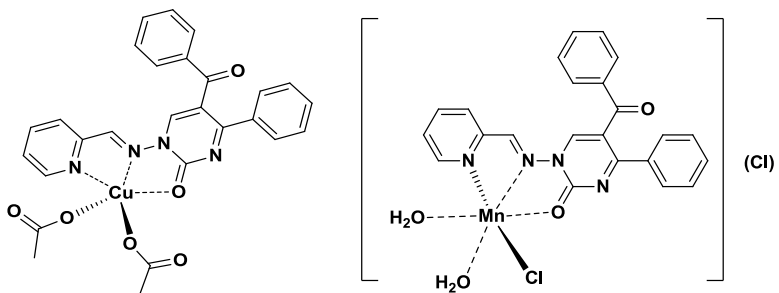
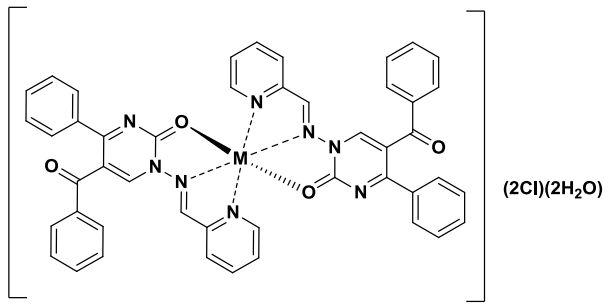
Tablo 3.2.2.1.2 L₁'in Metal Komplekslerinin FT-IR spektrumunda karakteristik gerilme bantları (cm⁻¹) ve UV Görünür Bölge Absorpsiyon verileri (λ_{max} nm, Abs.)

Kodu	ν _{C=N} (py)	ν _{C=O} (benz,)	ν _{C=O} (pym)	ν _{C=N} (azom.)	λ _{max} nm, Abs.
1a	1573	1736	1649	1606	250;0,81, 291; 0,85
1b	1594	1679	1655	1620	252; 0,83, 288; 0,88,
1c	1586	1736	1646	1600	259; 0,93 288;0,89
1d	1593	1736	1635	1613	250; 1,85, 291;1,98

Tablo 3.2.2.1.3 L₁'in Metal Komplekslerinin Elementel ve ICP-OES Analiz Sonuçları

Kodu	Elementel Anal. Hesaplanan (Bulunan)			ICP-OES (ppm)
	% C	% H	% N	
1a	57,7(57,2)	3,95(4,11)	9,97(10,2)	4(3,94)
1b	49,3(48,8)	3,24(3,36)	10(10,13)	4(3,92)
1c	59,8(58,8)	3,9(3,74)	11,9(12,1)	4(4,16)
1d	59,6(58,86)	3,92(4,11)	12,1(11,6)	4(3,4)

Tablo 3.2.2.1.4 L₁'in Metal Komplekslerinin Muhtemel Yapıları ve Literatürdeki Yerleri

Kodu	Molekül Yapısı	Literatür
1a, 1b		Orijinal
1c, 1d	 M= Ni(II), Co(II)	Orijinal

3.2.2.2. L₂'nin Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Sentezi

L₂'nin metal kompleksleri sentezlenirken genel olarak L₁'in metal komplekslerinin sentezinde uygulanan prosedür takip edilmiştir. Farklı olarak reaksiyon süresi 5-10 saat arasında tutulmuştur.

Tablo 3.2.2.2.1 L₂'nin Metal Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri

Kodu	Kapalı Formüller	% Verim	EN (°C)	Renk	Mag. Mom. (μ _{eff} , BM)	İletkenlik (μS/cm)
2a	C ₂₈ H ₂₄ CuN ₄ O ₆	55	<190	Açık Yeşil	2,1	2,7
2b	C ₂₄ H ₂₀ Cl ₂ MnN ₄ O ₃	50	<243	Gri	4,2	60
2c	C ₄₈ H ₄₄ Cl ₂ NiN ₈ O ₈	60	<183	Koyu Yeşil	3,95	75
2d	C ₄₈ H ₃₆ Cl ₂ CoN ₈ O ₄	64	<240	Sarı	5,2	115

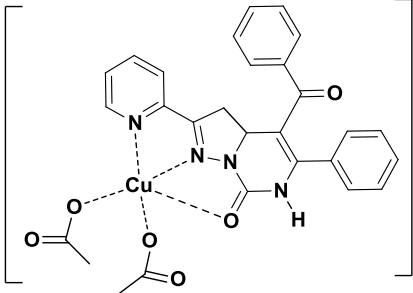
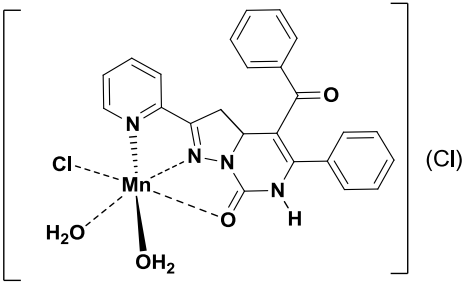
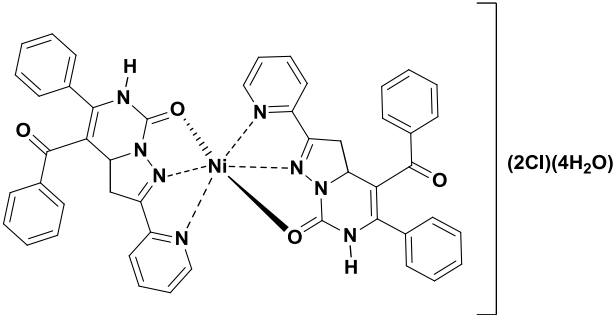
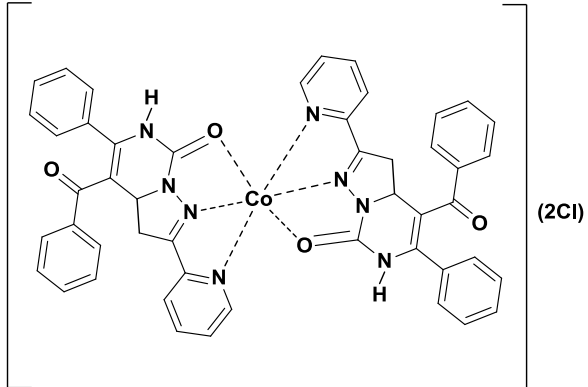
Tablo 3.2.2.2.2 L₂'nin Metal Komplekslerinin FT-IR spektrumunda karakteristik gerilme bantları(cm⁻¹) ve UV Görünür Bölge Absorpsiyon Verileri (λ_{max} nm, Abs.)

Kodu	ν _{C=N} (py)	ν _{C=O} (benz,)	ν _{C=O} (pym)	ν _{C=N} (azom.)	λ _{max} nm, Abs.
2a	1572	1693	1630	1608	234; 1,10, 300; 1,44
2b	1595	1692	1635	1610	233; 0,74, 301;1,01
2c	1575	1685	1618	1600	238; 2,47, 306; 2,72
2d	1573	1687	1618	1596	238; 2,48, 309; 2,74

Tablo 3.2.2.2.3 L₂'nin Metal Komplekslerinin Elementel ve ICP-OES Analiz Sonuçları

Kodu	Elementel Anal. Hesaplanan (Bulunan)			ICP-OES (ppm)
	% C	% H	% N	
2a	58,4(58,9)	4,2(3,96)	9,74(10,1)	4(3,98)
2b	53(54,3)	3,85(4)	10(10,6)	4(3,95)
2c	58,2(59,2)	4,48(4,26)	13,3(11,6)	4(3,97)
2d	62,1(60,7)	3,95(4,14)	12,2(11,2)	4(3,6)

Tablo 3.2.2.2.4 L₂'nin Metal Komplekslerinin Muhtemel Yapıları ve Literatürdeki Yerleri

Kodu	Molekül Yapısı	Literatür
2a		Orijinal
2b		Orijinal
2c		Orijinal
2d		Orijinal

3.2.2.3. L₃'ün Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Sentezi

L₃'ün metal kompleksleri sentezlenirken genel olarak L₁'in metal komplekslerinin sentezinde uygulanan prosedür takip edilmiştir. Farklı olarak reaksiyon süresi 5-9 saat arasında tutulmuştur.

Tablo 3.2.2.3.1 L₃'ün Metal Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri

Kodu	Kapalı Formüller	% Verim	EN (°C)	Renk	Mag. Mom. (μ _{eff} , BM)	İletkenlik (μS/cm)
3a	C ₄₅ H ₃₉ CuN ₇ O ₁₁	65	170	Koyu Kahve	1,68	7
3b	C ₄₁ H ₃₃ Cl ₂ MnN ₇ O ₇	65	160	Sarı	5,7	53,6
3c	C ₄₁ H ₂₃ Cl ₂ NiN ₇ O ₄	66	110	Koyu Sarı	4,66	0,8
3d	C ₈₂ H ₄₆ Cl ₂ CoN ₁₄ O ₈	72	155	Açık Kahve	5,1	0,6

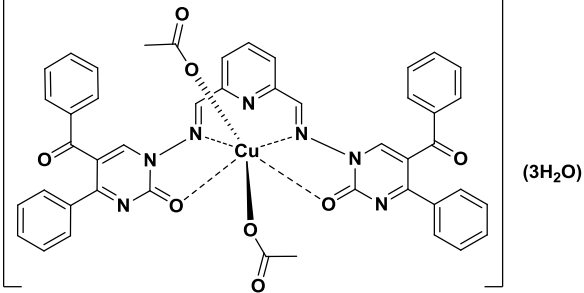
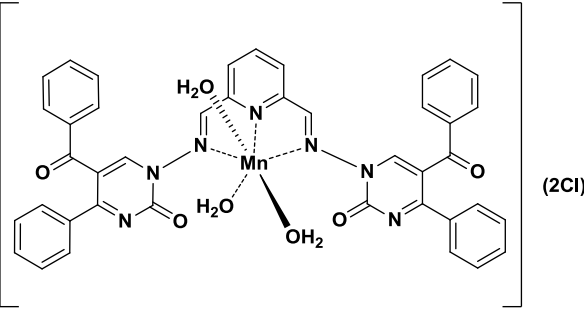
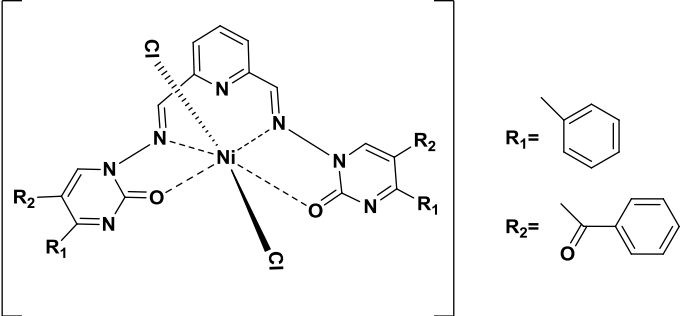
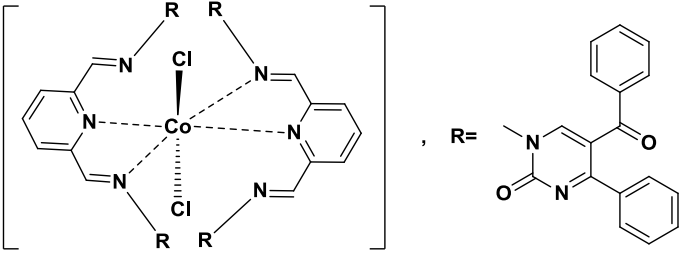
Tablo 3.2.2.3.2 L₃'ün Metal Komplekslerinin FT-IR spektrumunda karakteristik gerilme bantları (cm⁻¹) ve UV Görünür Bölge Absorpsiyon Verileri (λ_{max} nm, Abs.)

Kodu	ν _{C=N} (py)	ν _{C=O} (benz.)	ν _{C=O} (pym)	ν _{C=N} (azom.)	λ _{max} nm, Abs.
3a	1597	1680	1652	1610	258, 2,52
3b	1594	1681	1655	1633	259; 2,61
3c	1595	1676	1648	1620	258; 2,56
3d	1594	1677	1653	1634	259; 2,52

Tablo 3.2.2.3.3 L₃'ün Metal Komplekslerinin Elementel ve ICP-OES Analiz Sonuçları

Kodu	Elementel Anal. Hesaplanan(Bulunan)			ICP-OES (ppm)
	% C	% H	% N	
3a	58,9(57,8)	4,26(4,1)	10,66(9,9)	4(4,2)
3b	57,1(56,8)	3,86(3,68)	11,3(11,1)	4(3,9)
3c	62,8(61,3)	4,5(4,21)	13,1(12,5)	4(3,6)
3d	69,2(68,6)	3,85(4,4)	11,8(13,5)	4(3,2)

Tablo 3.2.2.3.4 L₃'ün Metal Komplekslerinin Muhtemel Yapıları ve Literatürdeki Yerleri

Kodu	Molekül Yapısı	Literatür
3a		Orijinal
3b		Orijinal
3c		Orijinal
3d		Orijinal

3.2.2.4. HL₄'ün Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Sentezi

HL₄'ün metal kompleksleri sentezlenirken genel olarak L₁'in metal komplekslerinin sentezinde uygulanan prosedür takip edilmiştir.

Tablo 3.2.2.4.1 HL₄'ün Metal Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri

Kodu	Kapalı Formüller	% Verim	EN (°C)	Renk	Mag. Mom. (μ _{eff} , BM)	İletkenlik (μS/cm)
4a	C ₂₆ H ₂₄ CuN ₄ O ₇	60	<180	Açık Kahve	1,89	1,6
4b	C ₂₄ H ₂₃ Cl ₂ MnN ₄ O ₆	60	<182	Açık Sarı	4,92	82,5
4c	C ₂₄ H ₂₉ Cl ₂ NiN ₄ O ₉	70	<170	Fıstık Yeşili	3,28	120
4d	C ₂₄ H ₂₉ Cl ₂ CoN ₄ O ₉	76	<115	Zümrüt Yeşili	4,76	59,5

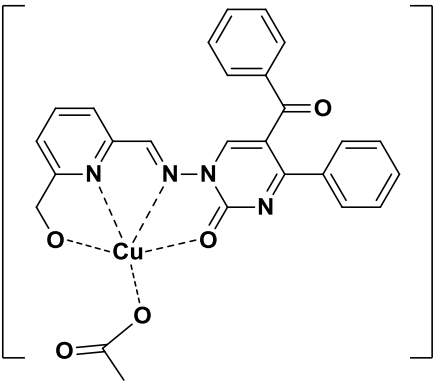
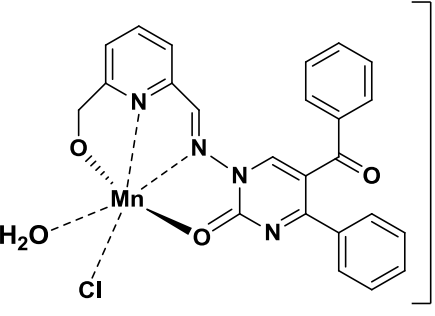
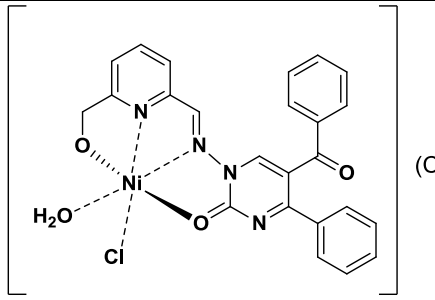
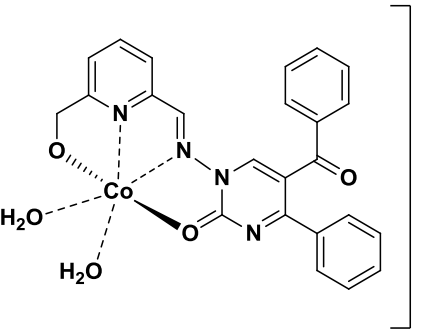
Tablo 3.2.2.4.2 HL₄'ün Metal Komplekslerinin FT-IR spektrumunda karakteristik gerilme bantları (cm⁻¹) ve UV Görünür Bölge Absorpsiyon Verileri (λ_{max} nm, Abs.)

Kodu	ν _{C=N} (py)	ν _{C=O} (benz,)	ν _{C=O} (pym)	ν _{C=N} (azom.)	λ _{max} nm, Abs.
4a	1583	1680	1652	1604	259, 1,81
4b	1586	1681	1633	1601	259; 0,93, 288;0,89
4c	1592	1683	1637	1601	259; 1,84
4d	1575	1682	1634	1593	259; 1,84

Tablo 3.2.2.4.3 HL₄'ün Metal Komplekslerinin Elementel ve ICP-OES Analiz Sonuçları

Kodu	Elementel Anal. Hesaplanan (Bulunan)			ICP-OES (ppm)
	% C	% H	% N	
4a	54,9(55,1)	4,26(3,96)	9,86(10,1)	4(4,4)
4b	48,8(48,6)	4,1(3,96)	9,48(9,2)	4(3,96)
4c	44,5(43,8)	4,52(4,25)	9,06(8,86)	4(4,12)
4d	44,2(43,5)	4,54(4,36)	9,11(8,76)	4(3,7)

Tablo 3.2.2.4.4 HL₄'ün Metal Komplekslerinin Muhtemel Yapıları ve Literatürdeki Yerleri

Kodu	Molekül Yapısı	Literatür
4a	 (2H₂O)	Orijinal
4b	 (Cl)(2H₂O)	Orijinal
4c	 (Cl)(5H₂O)	Orijinal
4d	 (2Cl)(4H₂O)	Orijinal

3.2.2.5. L₅'in Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Sentezi

L₅'in metal kompleksleri sentezlenirken genel olarak L₁'in metal komplekslerinin sentezinde uygulanan prosedür takip edilmiştir. Farklı olarak elde edilen bakır(II) kompleksi katı olup diğer kompleksler katı-sıvı arasında bir fazda elde edilmiştir.

Tablo 3.2.2.5.1 L₅'in Metal Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri

Kodu	Kapalı Formüller	% Verim	EN (°C)	Renk	Mag. Mom. (μ _{eff} , BM)	İletkenlik (μS/cm)
5a	C ₂₁ H ₂₈ Cu ₂ N ₂ O ₁₂	65	<80	Koyu Kahve	1.75	1,4
5b	C ₁₃ H ₂₀ MnN ₂ O ₆	75	-	Gri	-	76
5c	C ₁₃ H ₂₀ NiN ₂ O ₆	60	-	Zeytin Yeşili	-	62,5
5d	C ₁₃ H ₂₀ CoN ₂ O ₆	72	-	Koyu Yeşil	-	67

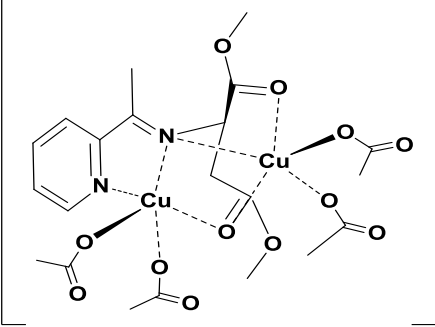
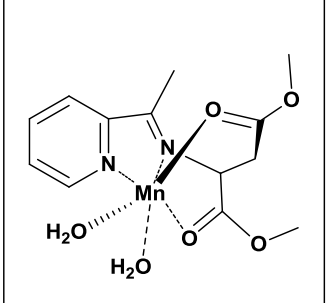
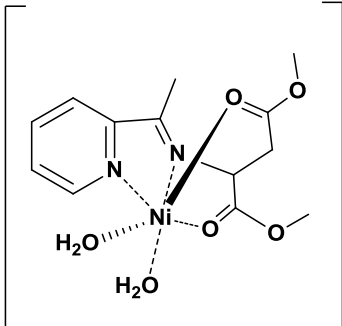
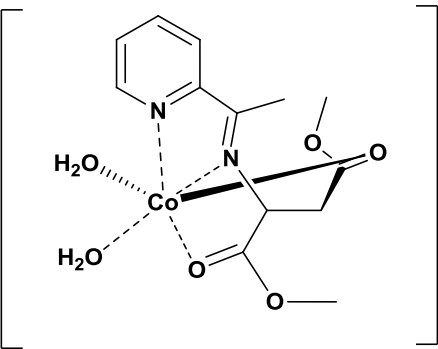
Tablo 3.2.2.5.2 L₅'in Metal Komplekslerinin FT-IR spektrumunda karakteristik gerilme bantları (cm⁻¹) ve UV Görünür Bölge Absorpsiyon Verileri (λ_{max} nm, Abs.)

Kodu	ν _{C=N} (py)	ν _{C=O} (benz.)	ν _{C=O} (pym)	ν _{C=N} (azom.)	λ _{max} nm, Abs.
5a	1580	1725	1668	1601	230; 0,88, 317; 0,20
5b	1575	1719	1665	1626	230; 0,82, 269; 0,57
5c	1601	1727	1660	1636	230; 0,91, 268; 0,64
5d	1597	1727	1653	1626	230; 0,91 269; 0,64

Tablo 3.2.2.5.3 L₅'in Metal Komplekslerinin Elementel ve ICP-OES Analiz Sonuçları

Kodu	Elementel Anal. Hesaplanan(Bulunan)			ICP-OES (ppm)
	% C	% H	% N	
5a	45(44,6)	4,8(4,25)	5,6(5,4)	4(4,6)
5b	35,1(36,6)	4,95(4,81)	6,32(6,45)	4(3,93)
5c	34,8(34,5)	4,5(4,8)	6,24(6,36)	4(3,91)
5d	33,5(33,1)	5,19(5,1)	6,03(5,8)	4(3,3)

Tablo 3.2.2.5.4 L₅'in Metal Komplekslerinin Muhtemel Yapıları ve Literatürdeki Yerleri

Kodu	Molekül Yapısı	Literatür
5a		Orijinal
5b	 (2Cl).(H₂O)	Orijinal
5c	 (2Cl).(H₂O)	Orijinal
5d	 (2Cl).(2H₂O)	Orijinal

BÖLÜM IV

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Schiff bazları günümüzde anorganik kimyacılar tarafından üzerinde en çok çalışılan alanlardan biridir. Schiff bazları üzerine yaklaşık yüz yılı aşan bir süre çalışılmış ve bu alanda çalışılmaya devam edilmektedir. Schiff bazlarının kendileri olduğu gibi kompleks formları da yoğun olarak çalışılmaktadır. Daha önce de bahsedildiği üzere Schiff bazları ve metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri; antikanser, antimikrobiyal, antioksidan, antifungal gibi özelliklerinin yanında birçok kimyasal reaksiyonlarda katalizör, ligandların kendileri birçok iletken polimerlerde monomer, bazı metal iyonlarını tayin etmek için sensör olarak kullanılması şeklinde birçok alanda ön plana çıktıkları gözlenmiştir.

Yapılan bu doktora tez çalışması kapsamında beş tane Schiff bazı ligandları ve bunların bakır(II), mangan(II), nikel(II) ve kobalt(II) olmak üzere dört farklı metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu heterosiklik bileşiklerin sentezinde hem aldehit ve ketonlar hem de amin grupları özellikle seçilmiştir. Amin grubu olarak *N*-aminopirimidin ve aspartik asit dimetil esteri kullanılmıştır. Aldehit ve keton grubu olarak ise piridinin aldehit ve keton türevleri olan 2-formil-piridin, 2-asetil-piridin, 6-hidroksimetil-piridin aldehit, 2,6-diformil-piridin ve 2,6-diasetil-piridin seçilmiştir. Sentezlenen Schiff bazları, bu iki önemli yapıyı bünyelerinde barındırmaları nedeniyle daha da önemli hale gelmiştir. *N*-Amin grubunda pirimidin halkasının olması biyolojik uygulamalar için önem arz etmektedir.

Bu bilgiler ışığında tez çalışması kapsamında, sentezlenen bileşiklerin antioksidan aktiviteleri Hidroksil, DPPH ve Rhodamin TEMPO radikallerine karşı, iki doğal antioksidan Quercetin ve Vitamin C kontrol grubu olarak kullanılarak araştırılmıştır. Diğer taraftan bu çalışmada metal tuzlarının etkinliği de araştırılmış ve kayda değer bir aktivitelerinin olmadığı bulunmuştur. Etkinlik sıralaması yapılacak olursa genel

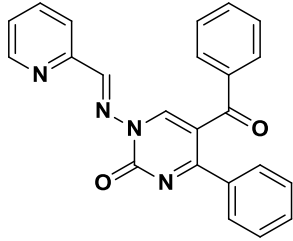
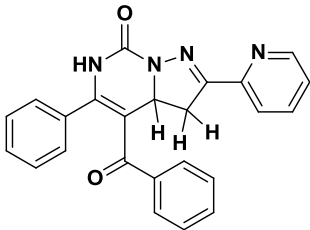
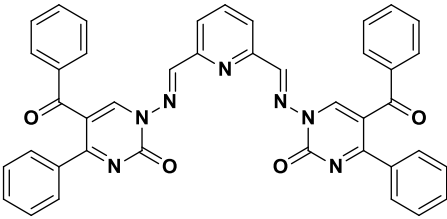
olarak kontrol gruplar > kompleks bileşikler > Schiff bazı ligandları >> metal tuzları şeklinde olduğu saptanmıştır.

Sonuç olarak tez çalışması kapsamındaki bu bileşikler başarıyla sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve antioksidan özellikleri değişik teknikler uygulanarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen bileşikler, antioksidan özellik gösterdikleri tespit edilmiştir.

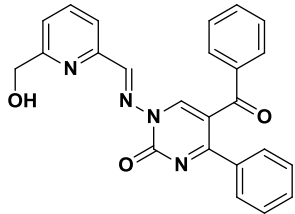
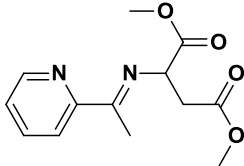
4.1. N-Heterosiklik Ligandların Sentezi

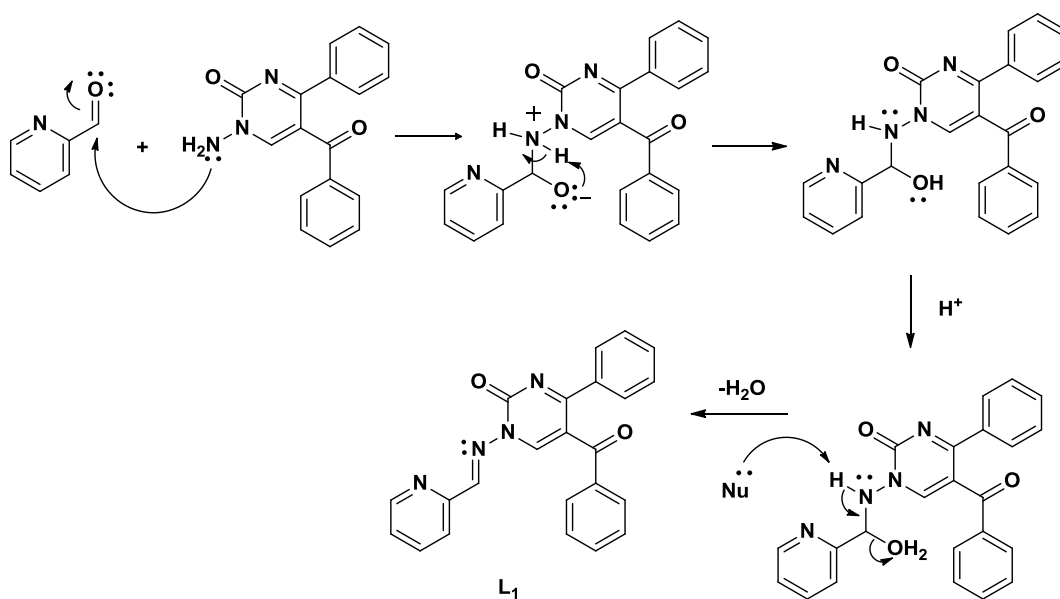
Bu çalışmadaki bileşiklerin sentezi için kullanılan başlangıç maddelerinden *N*-aminopirimidin 3 basamakta, aspartik asit dimetil esteri ise tek basamakta sentezlenmiştir. 6-Hidroksimetil-piridin-2-aldehit ve 2,6-Diformil-piridin ise 2,6-bis(hidroksimetil)piridinden yola çıkılarak sentezlenmiştir. Diğer aldehit ve keton grupları ise ticari olarak Sigma&Aldrich ve Merck gibi ticari firmalardan satın alınmıştır. Toplam beş tane (**L**₁, **L**₂, **L**₃, **L**₄ ve **L**₅) yeni ligand sentezlenmiştir. Reaksiyon koşulları genel olarak amin grubu ile keton ya da aldehit grubunun etanolde çözülmüş hallerinin muhtelif sürelerde reflüks edilmesi şeklinde olmuştur. Yeni bileşik "**L**₂" ise bir istisnayı oluşturmaktadır. Bu ligand sentezlenirken diğer sentez şartlarında reaksiyon gerçekleşmemesi üzerine farklı reaksiyon koşulu uygulanmıştır. Şöyle ki: *N*-aminopirimidin ve 2-asetil piridin önce etanolde çözülmüş ve hidroklorik asit ilavesi ile ortamın pH'ı 3-4 arasına ayarlanmış sonra 4 saat reflüks yapılarak elde edilmiştir. Sentezlenen *N*-heterosiklik ligandlarının yapısı Elementel analiz, NMR(¹H, ¹³C), FT-IR, ESI-MS, UV-Vis, gibi spektral yöntemlerle aydınlatılmıştır. Analiz sonuçları incelendiğinde "**L**₂" heterosiklik bileşiği imin (-C=N-) oluşumu üzerinden bu gruba bağlı metilin pirimidin halkasındaki karbona atak yaparak siklik katılma reaksiyonu sonucu pirazol halkasına dönüştüğü saptanmıştır. Bu durum bileşiğin X-ışını ve NMR(¹H, ¹³C) spektral analizleri yardımıyla doğrulanmıştır. Ligandlar tamamen orijinal olup moleküler yapıları Tablo 4.1.1 ve 4.1.2'de verilmiştir.

Tablo 4.1.1 N-Heterosiklik Bileşiklerin Molekül Yapısı ve Literatürdeki Yeri-I

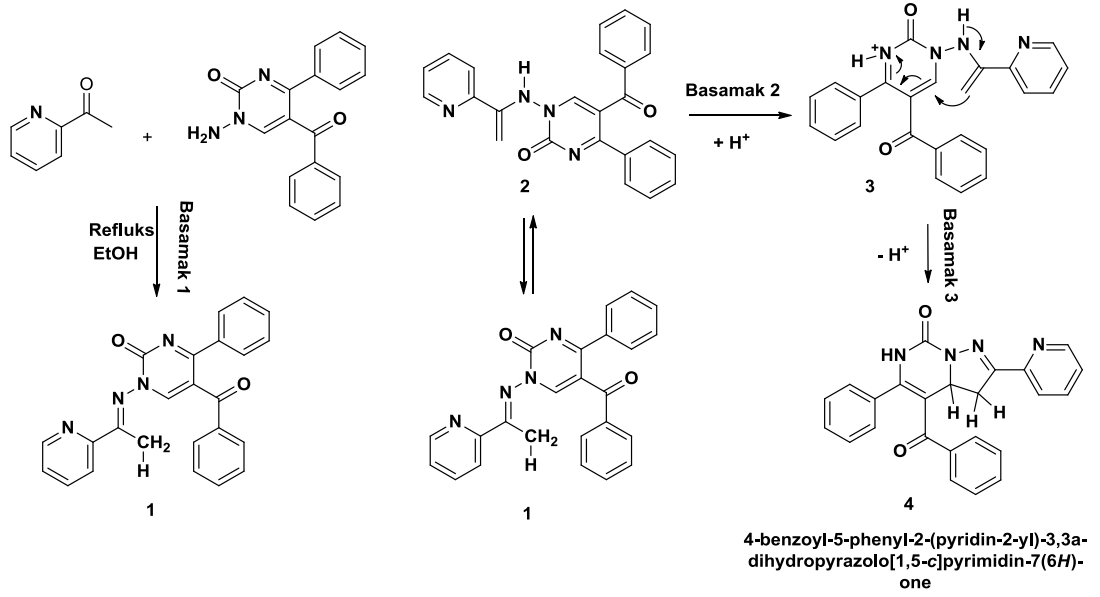
Kod Adı	Molekül Yapısı	Literatür
(L ₁)		Orijinal
(L ₂)		Orijinal
(L ₃)		Orijinal

Tablo 4.1.2 *N*-Heterosiklik Bileşiklerin Molekül Yapısı ve Literatürdeki Yeri-II

Kod Adı	Molekül Yapısı	Literatür
(HL ₄)		Orijinal
(L ₅)		Orijinal



Şekil 4.1.1 *N*-Heterosiklik Schiff bazı Ligandı “**L₁**”in Muhtemel Oluşum Reaksiyonu Mekanizması



Şekil 4.1.2 L₂'nin Muhtemel Oluşum Reaksiyonu Mekanizması

4.2. Yeni N-Heterosiklik Bileşiklerin Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi

Sentezi gerçekleştirilen ligandların Cu(II), Co(II), Mn(II) ve Ni(II) metal tuzları kullanılarak uygun çözücü ve sıcaklık şartlarında toplamda yirmi farklı metal kompleksi elde edilmiştir. Metal komplekslerinin yapıları ise Elementel analiz, IC-OES Metal içerik analizleri, FT-IR, Tandem MS, UV-Vis, İletkenlik, Magnetik moment ölçümleri ve Erime noktası tayinleri aydınlatılmıştır.

4.3. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada sentezlenen yeni N-heterosiklik bileşikler ve komplekslerine ait karakteristik FT-IR bantları üst üste karşılaştırılarak verilmiştir (Ek 4.1-5). Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları incelenerek oluşan bileşiklerin yapısal karakterizasyonunda, fonksiyonel gruplar (ν_{Ar-H} , $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=N}$ ve $\nu_{C=C}$)'in titreşim frekanslarındaki değişiklikler dikkate alınarak çözümlene yapılmıştır (Raman vd., 2012).

Literatürde aromatik halkanın C-H gerilme titreşim frekansı $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlendiği kaydedilmiştir (Sobkowiak vd.,1984). Sentezi gerçekleştirilen ligandların Tablo 4.3.1'de verildiği üzere IR spektrumlarında aromatik C-H gerilme titreşimleri, literatürde yer aldığı gibi $\sim 3065\text{ cm}^{-1}$ de spesifik gerilme bantları göstermişlerdir (Smith, 1999).

Genel olarak karbonil grubu içeren bileşikler $1665-1760\text{ cm}^{-1}$ aralığında karakteristik gerilme frekanslarına sahiptirler. Karbonil grubunun bu ayırt edici özelliği onun tanınmasını diğer bileşiklere kıyasla daha da kolaylaştırmıştır (Pastorelli vd.,2013). Yine bu çalışmada yapısında *N*-aminopirimidin olanlar pirimidin halkasının ve benzoil grubunun karbonilleri sırasıyla 1656 ve 1710 dolaylarında gerilme bantları, $\nu_{\text{C=O}}$, vermişlerdir. Schiff bazlarının karakteristik gerilme bantlarından bir diğeri ise azometin($\nu_{\text{C=N}}$)'dir. Daha önce yapılan çalışmalarda kaydedilen bu gerilme bandı genellikle $1600\text{ ile }1635\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında değişmektedir (Gonzalez-Arellano vd.,2004). Burada sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları da literatürde verilen değerlere tam bir uygunluk göstermektedir. Sentezlenen bileşiklerde azometin gerilme bantları $1600\text{ ile }1636\text{ cm}^{-1}$ civarında olmuştur. Bu veri, hedef yeni heterosiklik bileşiklerin başarılı bir şekilde oluştuğunun bir kanıtıdır.

Piridin halkasının yapısında bulunan imin (C=N) gerilme bantları $1570-1610\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenmiştir (Tablo 4.3.1). Metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarına bakıldığında bu değer daha düşük frekanslara kaydığı tespit edilmiştir. Bu da halka yapısındaki “N” dönor atomunun metale koordine olması sonucu meydana gelmiştir (Sharma ve Chandra, 2011).

Aromatik hidrokarbonlarda halka yapılarında bulunan C=C gerilme bantları $1535-1575\text{ cm}^{-1}$ ve $1400-1500\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir (Onchoke vd.,2006). Yine bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin söz konusu bu bantları literatür verilerine uygun bir şekilde $1556-1574\text{ cm}^{-1}$ ve $1476-1415\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Aromatik bileşiklerin düzlem içi C-H gerilme bantları $1250-1000\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında olduğu daha önceki yapılan çalışmalarda verilmiştir (Onchoke vd.,2006). Aromatik bölgedeki bu bantlar, sentezlenen bileşikler için $1270-1070\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmüştür. Aromatik bileşikler için düzlem dışı bükülme bantları genellikle 900 cm^{-1} nin aşağısında görülmektedir. Teksubstitue halkalar tipik olarak iki farklı $770-730\text{ cm}^{-1}$ ve $710-690\text{ cm}^{-1}$ frekans aralıklarında düzlem dışı bükülme bantlarına sahiptir. Bu bantlar genellikle şiddetli ve keskin bantlardır (Tabei ve Saitou,1969). Yine burada sentezlenen bileşiklerin sözkonusu düzlem dışı bükülme bantları, daha önce yapılmış literatür çalışmalarına uygun olarak FT-IR spektrumlarında gözlenmiştir.

Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapılarındaki en önemli fonksiyonel gruplardan biri olan azometin ($-C=N-$) grubunun FT-IR titreşim bantları 1596 ile 1636 cm^{-1} aralığında değişmektedir (**L**₁: 1621 , **L**₂: 1611 , **L**₃: 1637 , **HL**₄: 1636 , **L**₅: 1617 cm^{-1}). Bu değerler daha önce yapılan çalışmalardaki bulunan azometin grubuna ait FT-IR gerilme titreşimleriyle uyumlu oldukları tespit edilmiştir (Sönmez, vd., 2010). Bu bileşiklerin metal komplekslerine bakıldığında bu değerler yaklaşık olarak $5-25\text{ cm}^{-1}$ daha düşük değerlere kaydığı gözlenmektedir. Bu da metalin azometin grubundaki azot üzerinden koordine olduğunun göstergesidir (Tablo 4.3.1).

Bu çalışmada iki farklı amin grubu olarak *N*-aminopirimidin ve aspartik asit dimetil ester bileşikleri kullanılmıştır. Sentezlenen ligandlarda (**L**₁, **L**₂, **L**₃, **HL**₄), *N*-aminopiridimidinin yapısında bulunan karbonil gruplarından benzoil karbonili $1679-1693\text{ cm}^{-1}$ ve pirimidin karbonil grubu ise $1649-1656\text{ cm}^{-1}$ aralığında gerilme bandına sahip olduğu gözlenmiştir. Burada kullanılan *N*-aminopirimidin karbonil titreşim bantları daha önceki yapılan çalışmalardaki değerlerle uyumlu olduğu bulunmuştur (Sönmez vd.,2010). Bu ligandların metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarına bakılacak olursa bu değerlerin benzoil karbonili için hiç değişmediği(Sönmez vd., 2010) ve pirimidin halkası karbonili için ise **3b** ile **3d** bileşiklerinde değişmediği diğerlerinde ise daha düşük değerlere kaydığı gözlenmiştir (Sönmez ve Şekerci, 2007). Bu bulgulara dayanarak *N*-aminopirimidin yapısındaki **3b** ile **3d** komplekslerindeki pirimidin halkasındaki karbonil gruplarının kompleks oluşumu sırasında metallere bağlanmadığı düşünülmektedir (Tablo 4.3.1). Aspartik asit dimetil esterinin kullanıldığı yeni bileşiğin (**L**₅) karbonil grupları sırasıyla 1733 ve 1698 cm^{-1} de FT-IR spektrumunda gerilme bantları göstermiştir. Elde edilen **5a**, **5b**, **5c** ve **5d** kompleks bileşiklerinin FT-IR spektrumlarına bakılacak olursa hem birinci ($7-15\text{ cm}^{-1}$) hem de ikinci karbonilin ($29-44\text{ cm}^{-1}$) titreşim frekanslarının daha düşük değerlere kaydığı gözlenmiştir. Bu nedenle sentezlenen Schiff bazı ligandi **L**₅'in yapısındaki karbonillerin kompleks oluşumu sırasında metallere koordine oldukları tespit edilmiştir (Tablo 4.3.1).

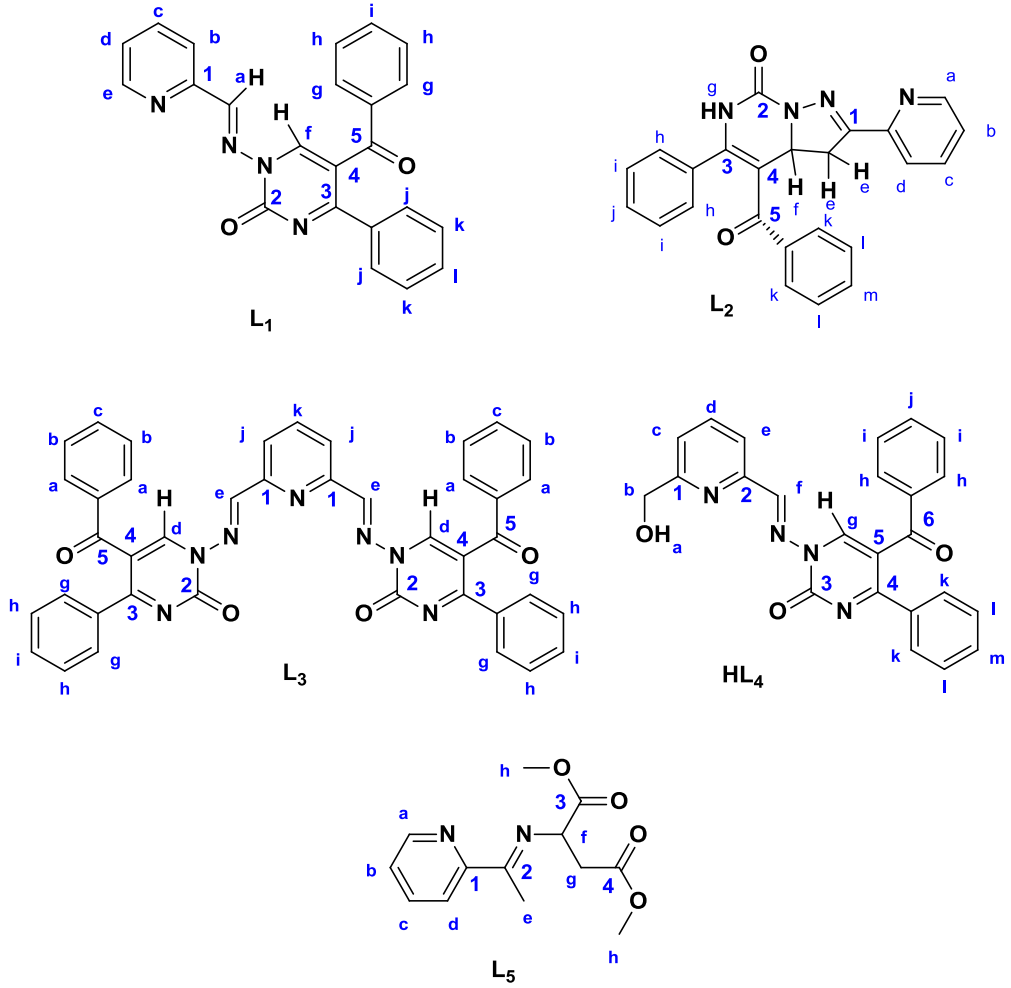
Tablo 4.3.1 N-Heterosiklik Bileşikler ve Metal Komplekslerin FT-IR Spektrumunda Karakteristik Gerilme Bantları

Kod	$\nu_{C=N}(py, cm^{-1})$	$\nu_{C=O}(benz, cm^{-1})$	$\nu_{C=O}(pym, cm^{-1})$	$\nu_{C=N}(azom., cm^{-1})$	Ar-C=C(cm^{-1})
L ₁	1595	1679	1656	1622	1574-1435
1a	1573	1736	1649	1606	1536-1435
1b	1594	1679	1655	1620	1574-1435
1c	1586	1736	1646	1600	1577-1435
1d	1593	1736	1635	1613	1574-1435
L ₂	1596	1693	1649	1611	1577-1447
2a	1572	1693	1630	1608	1482-1446
2b	1595	1692	1635	1610	1576-1444
2c	1575	1685	1618	1600	1491-1416
2d	1573	1687	1618	1596	1445-1411
L ₃	1597	1680	1655	1637	1575-1415
3a	1597	1680	1652	1610	1546-1447
3b	1594	1681	1655	1633	1575-1425
3c	1595	1676	1648	1620	1575-1415
3d	1594	1677	1653	1634	1473-1420
HL ₄	1598	1680	1656	1636	1575-1474
4a	1583	1680	1652	1604	1574-1406
4b	1586	1681	1633	1601	1476-1415
4c	1592	1683	1637	1601	1480-1415
4d	1575	1682	1634	1593	1490-1415
Kod	$\nu_{C=N}(py, cm^{-1})$	$\nu_{C=O}(1, cm^{-1})$	$\nu_{C=O}(2, cm^{-1})$	$\nu_{C=N}(azom., cm^{-1})$	Ar-C=C(cm^{-1})
L ₅	1617	1734	1697	1567	1567-1435
5a	1580	1725	1668	1601	1557-1476
5b	1575	1719	1665	1626	1556-1403
5c	1601	1727	1660	1636	1445-1314
5d	1597	1727	1653	1626	1558-1374

4.4. Sentezlenen Ligandların ¹H-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu tez çalışması kapsamında sadece sentezlenen ligandların ¹H NMR spektrumları alınmıştır. Kompleks bileşiklerin paramagnetik davranış göstermeleri nedeniyle ¹H NMR ölçümleri alınamamıştır. Ek 3.2, Ek 3.7, Ek 3.12, Ek 3.16 ve Ek 3.20’de verilen spektrum verileri önerilen yapıları desteklemektedir. Yine burada iki farklı amin grubu taşıyan ligandların spektrumları incelendiğinde, amin grubuna ait 2-3 ppm arasındaki kimyasal kaymanın kaybolduğu görülmektedir. Diğer taraftan **L₁** ve **L₃** bileşikleri sentezlenirken kullanılan aldehit grubu hidrojenlerinin 10-10.5 ppm arasındaki kimyasal kaymasının azometin grubunun oluşmasıyla daha düşük değerlere kaydığı görülmektedir (**L₁** için $\delta_{\text{Ha}}=9.93$ ppm, **L₃** için $\delta_{\text{He}}=9.90$ ppm). *N*-Aminopirimidin kullanılarak elde edilen **L₁**, **L₃** ve **HL₄** bileşiklerinin spektrumları incelendiğinde, pirimidinin yapısında bulunan hidrojenin kayması (δ_{Hf} , δ_{Hh} , δ_{Hd} ve δ_{Hg}) 8.4-8.5 ppm arasında olduğu görülmektedir. Bu değer *N*-aminopirimidin yapısındaki pirimidin hidrojenine ait kimyasal kayma ($\delta=8.51$ ppm) ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Yine bu bileşiklerin yapısındaki pirimidin halkasına bağlı fenil grubunun hidrojenlerinin kimyasal kayması (δ_{Hj} , δ_{Hk} , δ_{Hl} , δ_{Hk} , δ_{Hl} , δ_{Hm} , δ_{Hg} , δ_{Hh} , δ_{Hl} , δ_{Hk} , δ_{Hl} ve δ_{Hm}) 7.2-7.35 ppm, benzoil grubuna ait aromatik hidrojenlerin ise (δ_{Hg} , δ_{Hh} , δ_{Hi} , δ_{Hk} , δ_{Hl} , δ_{Hm} , δ_{Ha} , δ_{Hb} , δ_{Hc} , δ_{Hh} , δ_{Hi} ve δ_{Hj}) 7.6-7.8 ppm arasında olduğu daha önceki yapılan çalışmalara (Avaji vd., 2009) uygun bir şekilde bulunmuştur. Aynı spektrumlarda piridine ait hidrojenlerin kimyasal kayması (δ_{Ha} , δ_{Hb} , δ_{Hc} , δ_{Hd} , δ_{He} , δ_{Hh} , δ_{Hi} , δ_{Hj} ve δ_{Hk}) ise genel olarak daha yukarıda ve 7.85-8.15 ppm arasında literatüre (Abu-Hussena ve Linertb, 2009) uygun şekilde tespit edilmiştir. Halka kapanması sonucu pirazol türevi yapı oluşturan **L₂**’nin H_e iki hidrojenin komşu H_f hidrojenini üçe yarması 3.06-3.14 ppm aralığında kimyasal kayma göstermiştir. Diğer taraftan H_f ’nin H_e ’yi ikiye yarması sonucu kimyasal kayması 4.0-4.07 ppm’de gözlenmiştir. Yine **L₂**’nin yapısında bulunan pirimidin halkasındaki N-H hidrojenin (H_g) tekli yarılmalarının kimyasal kayması 5.3 ppm’de gözlenmiştir. Bu çalışma kapsamında sentezlenen **L₅** ligandındaki amin grubu olarak aspartik asit dimetil esteri kullanılmıştır. Bu bileşiğin ¹H NMR spektrumlarına bakıldığında piridine bağlı metil grubu hidrojenlerinin kimyasal kaymaları (δ_{He}) 1.7 ppm’de (Chandra ve Sharma, 2009), aspartik asite ait metilen grubunun hidrojenlerinin kimyasal kayması (δ_{Hg}) 2.16 ppm’de, aynı yapı-

daki tek hidrojenin (δ_{Hf}) 2,82 ppm’de ve ester grubuna ait metil gruplarının kimyasal kayması (δ_{Hh}) 3.75 ppm de rezonans yaptığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.4.1 N-Heterosiklik ligandların moleküler yapıları

4.5. Sentezlenen Ligandların ¹³C-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada sentezlenen ligandların ¹³C NMR spektrumları incelendiğinde bileşiklerin yapılarındaki karbon sayısı ile spektrumlarda sayılan karbon sayıları uyumlu bulunmuştur. Ek 3.3, Ek 3.8, Ek 3.13, Ek 3.17 ve Ek 3.21’deki spektrum sonuçları önerilen yapıları desteklemektedir. N-Aminopirimidin kullanılarak hazırlanan L₁, L₂, L₃ ve HL₄ bileşiklerinin spektrumları incelendiğinde; pirimidin halkasında benzoil grubunun bağlı olduğu karbonun $\delta_{\text{C4}}=116$ ppm’de, pirimidin halkasında tek hidrojenin olduğu karbonun $\delta_{\text{Cd,f,g}}=123$ ppm’de, pirimidin halkasına bağlı fenil grubu kar-

bonlarının $\delta_{Cj,k,l,h,i,j,g,h,i,k,l,m}=126-130$ ppm arasında, benzoil grubuna ait aromatik yapının karbonlarının kimyasal kayma (δ) piklerinin $\delta_{Cg,h,i,k,l,m,a,b,c,h,i,j}=135-137$ ppm arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu bileşiklerin yapılarındaki azometin karbonlarının $\delta_{Ca,1,e,f}=160$ ppm civarında kayma pikleri gözlenmiştir. Yine bileşiklerin yapılarında bulunan karbonil grupları da ^{13}C NMR'larına bakıldığında beklenen aralıkta kimyasal kayma (δ) vermişlerdir. Pirimidin halkasındaki karbonilin ^{13}C NMR kimyasal kaymaları $\delta_{C2,3}=165-171$ ppm aralığında gözlenmiştir. Bu değer daha önceki çalışmalarla doğrulanmaktadır (Tsuchiya vd., 1995). Benzoil karbonil grubunun kimyasal kaymaları $\delta_{C5,6}=191$ ppm bulunmuş olup bu değer yine literatür (Koca vd., 2014) verileriyle doğrulanmaktadır. Diğer taraftan aspartik asit dimetil ester ile sentezlenen L_5 ligandının ise $\delta_{Ce}=26$ ppm'de azometin grubuna komşu metil karbonları, $\delta_{Cg}=37$ ppm'de amin grubundaki metilen karbonu, $\delta_{Ch}=52$ ppm'de ester yapısının metil karbonları, $\delta_{Cf}=60$ ppm'de amin grubundaki tek hidrojenin bulunduğu karbon, $\delta_{C2}=156$ ppm'de ise azometin karbonları (Sundararajana vd., 2014) ve son olarak da $\delta_{C3,4}=170-171$ ppm civarında karbonil gruplarına ait görülen kimyasal kayma (δ) pikleri, daha önce yapılan çalışmalara (Trabocchi vd., 2012) uygunluk göstermektedir.

4.6. UV Görünür Bölge Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışma kapsamında sentezlenen ligandlar (MeOH) ve metal kompleks bileşiklerinin (DMSO) UV Görünür bölgedeki spektral ölçümleri 1mM'lık çözeltileri hazırlanarak 190-650 nm dalga boyları arasında yapılmıştır (Ek 4.13-17). Elde edilen spektrumlara genel olarak bakıldığında; ligandların iki absorpsiyon piki verdiği görülmüştür. Bunlardan birincisi 230 nm dalga boylarındaki absorpsiyon, aromatik (piridin ve fenil grupları) yapıdaki $\pi-\pi^*$, 270 nm dalga boylarındaki geçiş ise yapılarda bulunan azometin ve karbonil gruplarındaki $n-\pi^*$ ve $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerden kaynaklanmıştır. Sentezlenen metal komplekslerinin UV-Vis spektrumları incelendiğinde $n-\pi^*$ ve $\pi-\pi^*$ geçişleri 280-360 nm arasındaki absorpsiyonlara denk gelmektedir. Yine 230 ve 270 nm'ler arasındaki bantlar ise sırasıyla fenil ve piridin halkasına ait $\pi-\pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Bazı kompleks bileşiklerinin spektrumlarında 350-450 nm aralığında, yük transfer ve zayıf d-d geçişleri gözlenmektedir. Bazı kompleksler-

de ligandlar arası elektronik geçiş ve yük transfer geçişleri yasaklı zayıf d-d* elektronik geçişlerini maskeleyiği için d-d* geçişleri gözlenememiştir.

Ek 4.13-17’da sentezlenen ligandlar ve metal komplekslerinin aynı şekil üzerinde UV Görünür bölge spektrumlarının karşılaştırılmış halleri görülmektedir. Ligandların vermiş olduğu n- π^* ve $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerinin, metal komplekslerde çok az da olsa daha düşük dalga boylarına kaydığı gözlenmektedir. Bu nedenle ligandın metalle koordinasyon yaparken azometin azotu, piridin azotu ve pirimidin üzerindeki karbonil oksijeni üzerinden koordine olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan bu ligandlar ile Cu(II) iyonunun yapmış olduğu komplekslerin spektrumuna bakıldığında yeni bir bandın (350-450 nm) ortaya çıktığı gözlenmektedir. Bunun ise Cu(II) metal iyonu ile ligand arasındaki yük transfer geçişleri ve zayıf $^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g}$ geçişinden kaynaklandığı varsayılmaktadır.

4.7. Magnetik Duyarlılık Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Standart maddenin magnetik duyarlılık ölçümlerinden C_{BAL} değeri bulunmuştur. Sonra her bir numune için 25 °C’de magnetik duyarlılık ölçümleri alınarak BM cinsinden değerleri hesaplanmıştır. Sentezlenen bileşiklerden **L₅**’in Co(II), Ni(II) ve Mn(II) kompleksleri yağimsı-katı olduklarından magnetik moment ölçümleri yapılamamıştır. Diğer kompleks bileşiklerin magnetik moment değerleri Tablo 4.7.1’de verilmiştir.

Cu(II) komplekslerinden **1a**, **2a**, **3a**, **4a** ve **5a** (Tablo 4.8.1) bileşikleri için ölçülen magnetik moment değerleri sırasıyla 1.57, 2.1, 1.68, 1.89 ve 1.75 BM olarak bulunmuştur. **1a** ve **3a** Mononükleer bakır(II) komplekslerinin magnetik moment değerlerinin literatürde verilen normal değerden ($\mu_{ef}=1.73$ BM) düşük bulunması bu bileşiklerin kısmi antiferromagnetik özellik göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. **2a** ve **4a** Bileşiklerinin “ μ_{ef} ” değerleri ise normal değerden büyük bulunmuş olup bunun merkez atom bakır(II)’ın spin-orbital etkileşiminden kaynaklandığı tespit edilmiştir(Emam vd, 2014). **5a**’nın ise magnetik moment değeri literatürdeki verilere uyumlu bulunmuştur (Zaydouns vd., 1995).

1b, **2b**, **3b** ve **4b** Mononükleer mangan(II) komplekslerinin magnetik moment değerleri $\mu_{ef}=5.4$, 4.2, 5.7 ve 4.92 BM olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerlerin litera-

türde verilen oktahedral Mn(II) komplekslerinin magnetik moment değerleriyle (4.7-5.5 BM) uyumlu olduğu ve bu değer oktahedral Mn(II) kompleksleri için karakteristik olduğu bilinmektedir (Casellato vd., 2004, Guidote vd., 2001). **2b**'nin “ μ_{ef} ” değeri az da olsa normal değerden düşük olduğu bulunmuş olup bunu bu kompleks bileşiğin kısmi antiferromagnetik özellik göstermiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

1c, 2c, 3c ve 4c Mononükleer Ni(II) kompleksleri magnetik moment değerleri “ μ_{ef} ” sırasıyla 3.76, 3.95, 4.06 ve 3.28 BM olduğu ve daha önceki yapılan çalışmalara göre oktahedral Ni(II) kompleksleriyle (3.2-4.10 BM) uyumlu olduğu ve bu değer oktahedral Ni(II) kompleksleri için spesifik olduğu bilinmektedir (Casellato vd., 2004, Nakao vd., 2008, Aljahdali ve EL-Sherif, 2013).

1d, 2d, 3d ve 4d Mononükleer Co(II) komplekslerinin magnetik moment değerleri “ μ_{ef} ” sırasıyla 5.29, 5.2, 5.1 ve 4.76 BM oldukları bulunmuş olup ve daha önceki yapılan çalışmalarda rapor edilen yüksek spin oktahedral kobalt(II) kompleksleriyle (4.2-5.2 BM) uyumlu olduğu ve bu değer oktahedral kobalt(II) kompleksleri için karakteristik olduğu bilinmektedir (Satpathy vd, 1995, Aljahdali ve EL-Sherif, 2013).

$$C_{\text{BAL}} = \frac{C_{\text{Tüp}}}{(R-R_0)} \quad X_g = \frac{C_{\text{BAL}} \times l(\text{cm}) \times (R-R_0)}{10^9 \times m} \quad X_m = X_g \times M_A$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84 \cdot \sqrt{X_m \cdot T \text{ (°K)}}$$

Şekil 4.7.1 Komplekslerin Magnetik Duyarlılık Ölçümünde Kullanılan Formüller

Tablo 4.7.1 Kompleks Bileşiklerin μ_{eff} Değerleri

Kod	μ_{eff}	Kod	μ_{eff}
1a	1.57	3a	1.68
1b	5.4	3b	5.7
1c	3.76	3c	4.06
1d	5.29	3d	5.1
2a	2.1	4a	1.89
2b	4.2	4b	4.92
2c	3.95	4c	3.28
2d	5.2	4d	4.76
5a	1.75		

4.8. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrolitik İletkenliklerinin Değerlendirilmesi

Sentezlenen *N*-heterosiklik ligandlar ve metal komplekslerinin elektrolitik iletkenlikleri oda sıcaklığında ve 1×10^{-3} M konsantrasyonlarda, DMSO çözücüsünde ölçülmüştür. Ligandların iletkenlikleri 0.48-1.212 $\mu\text{S/cm}$ aralığında değişmektedir. Sentezlenen bileşiklerden; ligandlar, bakır kompleksleri ve L_3 'ün nikel ve kobalt komplekslerinin elektrolitik özellik taşımadıkları görülmüştür. Bu çalışmada elde edilen diğer kompleksler ise (53-212 $\mu\text{S/cm}$) elektrolitik iletkenlik göstermektedirler.

4.9. Elementel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin karakterizasyonuna en önemli katkı sağlayan analizlerden biri de C, H, N elementel analiz işlemidir. Yapılan bu analiz sonuçları incelendiğinde teorik hesaplamalarla, bulguların birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

4.10. Ligandlar ve Metal Komplekslerin Kütle Spektrometresinde (ESI-MS, MS/MS) Elde Edilen Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin karakterizasyonuna en önemli katkı sağlayan analizlerden biri yine ESI-MS ve MS/MS analiz işlemleridir. Ligandların ESI-MS analiz sonuçları bölüm üçte verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde genel olarak moleküler iyon pik ve parçalanma ürünleri görülmektedir (m/z oranlarına göre). Metal komplekslerin Tandem kütle (MS/MS) analizleri yapılmış olup spektrumların bazıları Ek 4.6-11’de verilmiştir. Ek 4.12’de ise kompleks bileşiklerin moleküler iyon ve parçalanma ürünlerinin m/z oranlarına göre değerleri tablo halinde sunulmuştur. Elde edilen sonuçlara bakıldığında bulgular, muhtemel metal komplekslerinin yapılarını doğruladığı tespit edilmiştir.

4.11. Komplekslerin ICP-OES Metal İçeriklerinin Değerlendirilmesi

Bu çalışmada sentezlenen metal komplekslerin metal içeriklerinin analizi yaş yakma yöntemiyle numuneler hazırlanmış ve ICP-OES cihazı ile yapılmıştır. Bu yöntemle ilk önce metal kompleksleri tartılıp deney tüplerine alınarak ve üzerine 1 mL der HNO_3 / 3mL der HCl ilave edilmiştir. Daha sonra bir su banyosunda bir tam gün boyunca ısıtılmıştır. Tamamen parçalanma olduktan sonra bu parçalanma ürünleri 15 ml hacme sahip konik tüplere alınıp deiyonize su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerdeki metal iyonu derişimi 4 ppm olacak şekilde yapılmıştır. Cihazda analize başlanmadan önce Cu(II) , Mn(II) , Co(II) ve Ni(II) için standart kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Analiz sonuçlarına bakıldığında, kompleks bileşiklerin metal iyon içerikleri hesaplanan değerlerle iyi bir uyuma sahip oldukları görülmüştür.

4.12. N-Heterosiklik Bileşikler ve Metal Komplekslerinin Antioksidan Çalışmaları

4.12.1. Sentezlenen Bileşiklerin UV Görünür Bölge Spektrometresi ile DPPH Radikaline Karşı Etki Çalışmaları

Sentezlenen ligandlar ve metal kompleksleri kullanılarak serbest DPPH radikaline karşı etkisi (*scavenging effects*) çalışılmıştır (Harinath vd.,). Antioksidan özellikleri araştırılan bu maddelerin dozları 20, 40, 80, 160, 200 ve 400 $\mu\text{g/ml}$ olarak ayarlan-

mıştır. 3 ml örneklerden alınarak, 1 ml 400 µg/ml DPPH radikalinin metanol çözeltisine ilave edilmiştir. Daha sonra 30 dk karanlık bir ortamda 37 °C de bekletilmiştir. Bu süre sonrası numunelerin absorbans ölçümleri 517 nm de kontrol gruba karşı yapılmıştır. Bütün denemeler 3 tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Yapılan bu çalışmada DPPH çözeltisi günlük hazırlanıp kullanılmıştır. Sentezlenen bu bileşiklerin kullanılan radikallere karşı etkisi araştırılırken referans grup olarak quercetin ve vitamin C kullanılmıştır. Buna ek olarak kompleks bileşiklerin yapısında bulunan metallerin tuzları da kullanılarak karşılaştırma yapılmıştır. Sentezlenen bu bileşiklerin DPPH radikaline karşı yapılan antioksidan çalışmaları metanol ve asetat tamponlu-metanol (pH= 5.5) olmak üzere iki farklı ortam kullanılmıştır. % DPPH antioksidan etkisi (*scavenging activity*) aşağıda verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

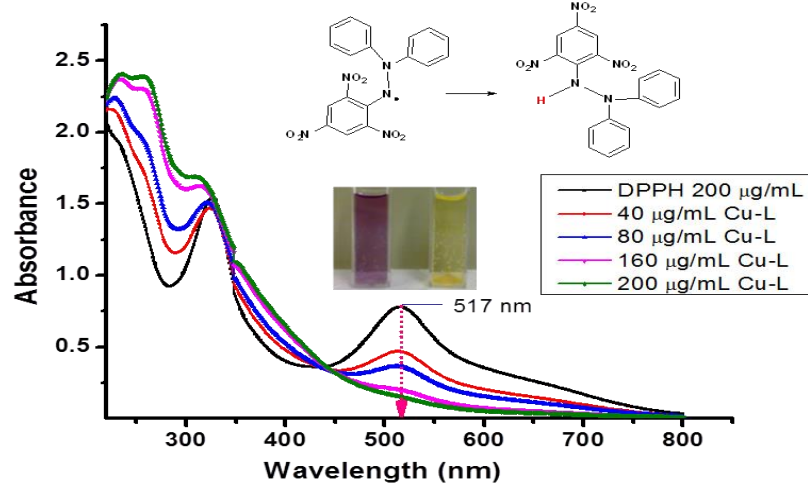
$$\% \text{ DPPH radikaline karşı etkisi} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

A_0 = DPPH radikalinin absorbansı (antioksidan madde dışında kalan diğer bütün içerik bileşenleri)

A = Antioksidan maddenin ilavesi sonrası cihazda okunan absorbans değeri

L₁, L₂, L₃, HL₄, L₅ ve metal komplekslerinin DPPH radikaline karşı antioksidan çalışmaları literatürde verildiği gibi yapılmıştır.

Ek 4.18, Ek 4.19 ve Ek 4.20'deki şekilde de görüldüğü gibi referans olarak kullanılan quercetin ve vitamin C'ye kıyaslandığında **L₁, L₂** ve **L₃**'ün bakır(II) komplekslerinin, **L₁, L₂, L₃** ve diğer metal kompleksleri ile metal tuzlarından daha yüksek antioksidan etkiye sahip olduğu görülmektedir. Ek olarak bileşik **L₂**'nin bakır kompleksinin quercetinden çok az da olsa daha etkili olduğu bulunmuştur. Asetat tamponun (pH= 5.5) kullanıldığı çalışmadaki sonuçlar birbirine benzemektedir.



Şekil 4.12.1.1 L_2 'nin Cu(II) kompleksinin UV-Vis. Yöntemi kullanılarak yapılan DPPH radikaline karşı antioksidan çalışması (Vitamin C ve Quercetin kontrol gruplar)

Ek 4.21'deki şekilde de görüldüğü gibi referans olarak kullanılan quercetin ve vitamin C ye kıyaslandığında HL_4 'ün bakır kompleksinin, HL_4 ve diğer metal kompleksleri ile metal tuzlarından daha fazla antioksidan etkiye sahip olduğu görülmektedir. Asetat tamponun kullanıldığı çalışmada ise kısmen bakır kompleksinin aktivitesinin arttığı ve quercetinden biraz daha yüksek olduğu görülmektedir.

Ek 4.22'deki şekilde de görüldüğü gibi referans olarak kullanılan quercetin ve vitamin C ye kıyaslandığında L_5 'nin nikel(II) kompleksinin, referans maddeler, L_5 ve diğer metal kompleksleri ile metal tuzlarından daha yüksek antioksidan etkiye sahip olduğu görülmektedir. Asetat tamponun kullanıldığı çalışmadaki sonuçlarda kayda değer bir artış görülmemekte olup birbirine benzemektedir.

4.12.2. EPR Yöntemi ile DPPH ve Rodamin TEMPO Radikallerine Karşı İnhibisyon Çalışmaları

Tez kapsamında sentezlenen beş farklı ligand ve dört geçiş metal komplekslerinin antioksidan çalışmaları serbest radikal DPPH ve Rhodamin TEMPO'ya karşı EPR (Electron Paramagnetic Resonance) yöntemi kullanılarak yapılmıştır (Corona-Bustamante vd., 2010). DPPH ve Rhodamin TEMPO stok çözeltiler derişimleri 400 µg/mL olacak şekilde metanolde çözülerek hazırlanmıştır. Sentezlenen bütün bileşik-

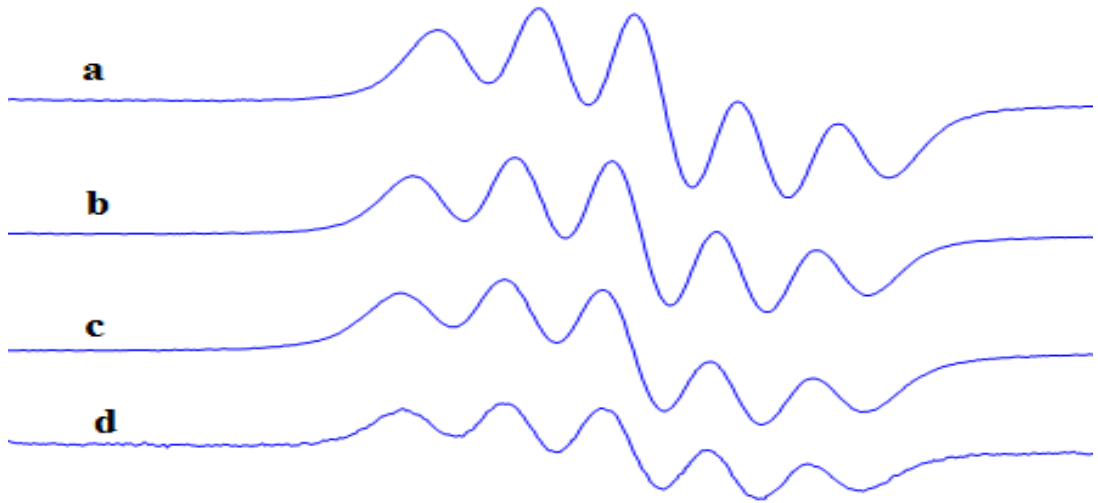
lerin konsantrasyonları ise 20, 40, 80, 160, 200 ve 400 µg/ml olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu çalışmada *Bruker E-Scan* model EPR kullanılmıştır. Çalışma koşulları ise, modülasyon frekansı; 100 kHz; modülasyon genliği; 0.197 mT; tarama alanı; 349.7 mT; analiz süresi, 11 s; mikrodalga gücü, 4 mW; mikrodalga frekansı, 9.78 GHz. Bütün spektrum okumaları oda koşullarında 15 dk bir yapılmıştır. İnhibisyon değerleri aşağıda verilen eşitlik kullanılarak 3 tekrür ile yapılmıştır. **Eq. (1)**

$$\text{İnhibisyon oranı} = \frac{\text{ref} - \text{sample}}{\text{ref} - \text{bg}}$$

ref: sadece DPPH veya Rhodamin TEMPO'nun sinyali

sample: radikal çözeltilerine antioksidan ilavesi sonrası okunan sinyal

bg: sadece metanolden kaynaklanan arkaplan sinyali



Şekil 4.12.2.1 Değişik konsantrasyonlarda L_5 'in Cu(II) kompleksinin DPPH radikali ortamına eklenmesi sonucu elde edilen ESR (EPR) spektrumu: a) Referans sinyali, DPPH 400µg/mL; (b) 80 µg/mL; (c) 200 µg/mL; (d) 400 µg/mL.

L_1 , L_2 , L_3 , HL_4 , L_5 ve metal komplekslerinin DPPH ve Rhodamin TEMPO radikallerine karşı antioksidan çalışmaları literatürde verildiği gibi yapılmıştır.

Ek 4.23'deki şekilde de görüldüğü gibi referans olarak kullanılan quercetin ve vitamin C ye kıyaslandığında L_1 'in bakır kompleksinin, L_1 ve diğer kompleksleri ile

metal tuzlarından DPPH radikaline karşı daha yüksek inhibisyon oranına sahip olduğu görülmektedir. Rhodamin TEMPO radikali kullanıldığında ise mangan kompleksi ve mangan tuzu bu radikale karşı referans quercetin, L_1 ve metal komplekslerinden daha yüksek inhibisyon oranına sahip olduğu görülmektedir.

Ek 4.24'deki şekilde de görüldüğü gibi referans olarak kullanılan quercetin ve vitamin C ye kıyaslandığında L_2 'nin kobalt kompleksinin, referans olarak kullanılan quercetin, L_2 ve diğer kompleksleri ile metal tuzlarından DPPH radikaline karşı daha yüksek inhibisyon oranına sahip olduğu görülmektedir. Rhodamin TEMPO radikali kullanıldığında ise mangan tuzu bu radikale karşı referans quercetin, L_2 ve komplekslerinden daha yüksek inhibisyon oranına sahip olduğu görülmektedir.

Ek 4.25'teki şekilde de görüldüğü gibi referans olarak kullanılan quercetin ve vitamin C ye kıyaslandığında L_3 'ün bakır kompleksinin, L_3 ve diğer kompleksleri ile metal tuzlarından DPPH radikaline karşı daha yüksek inhibisyon oranına sahip olduğu görülmektedir. Rhodamin TEMPO radikali kullanıldığında ise mangan kompleksi ve mangan tuzu bu radikale karşı referans quercetin, L_3 ve komplekslerinden daha yüksek inhibisyon oranına sahip olduğu görülmektedir.

Ek 4.26'deki şekilde de görüldüğü gibi referans olarak kullanılan quercetin ve vitamin C ye kıyaslandığında HL_4 'ün bakır kompleksinin, HL_4 ve diğer kompleksleri ile metal tuzlarından DPPH radikaline karşı daha büyük inhibisyon oranına sahip olduğu görülmektedir. Rhodamin TEMPO radikali kullanıldığında ise nikel kompleksi bu radikale karşı referans quercetin, HL_4 ve kompleks bileşiklerinden daha yüksek inhibisyon oranına sahip olduğu görülmektedir. Yine metal tuzlarından mangan bu radikale karşı diğer HL_4 ve kompleksleriyle kıyaslandığında daha yüksek etki göstermiştir.

Ek 4.27'deki şekilde de görüldüğü gibi referans olarak kullanılan quercetin ve vitamin C ye kıyaslandığında L_5 'nin bakır kompleksinin, L_5 ve diğer kompleksleri ile metal tuzlarından DPPH radikaline karşı daha büyük inhibisyon oranına sahip olduğu görülmektedir. Rhodamin TEMPO radikali kullanıldığında ise nikel kompleksi ve mangan tuzu bu radikale karşı referans quercetin ve diğer sentezlenen L_5 ve kompleksleriyle kıyaslandığında daha yüksek etki göstermiştir.

Genel olarak metal kompleksleri DPPH ve Rhodamin TEMPO radikallerine karşı etkili olduğu gibi sentezlenen bu beş tane orijinal liganlar da makul bir etki göstermişlerdir.

4.12.3. EPR Yöntemi ile Hidroksil Radikaline Karşı İnhibisyon Çalışmaları

Bu çalışmada, ligandlar ve metal komplekslerinin Hidroksil radikaline (HO[•]) karşı antioksidan aktiviteleri (*scavenging activity*) EPR metodu kullanılarak yapılmıştır (Zhou vd., 2006). Hidroksil radikali fenton reaksiyonu sonucu üretilmiştir. Hazırlanışı: 10 µL 3 mM taze hazırlanmış FeSO₄, 80 µL 0.75 mM EDTA, 15 µL 1 M DMPO (5,5-dimetyl-N-oxide pyrroline), 15 µL 0.5 mM H₂O₂ ve 30 µL ligand veya metal kompleksi ilave edilerek yapılmıştır. Kontrol grubu olarak ise ligand veya kompleks bileşiğin olmadığı çözelti kullanılmıştır. Bütün spektrumu alınan çözeltilerin son hacimleri 2 ml olmuştur. EPR ölçümleri oda sıcaklığında 15 dk da bir yapılmıştır. Bruker E-Scan spectrometer kullanılmış olup, spektrometrik ayarlar, mikrodaga gücü; 12.17 mW, alan modülasyon frekansı; 86 kHz, modülasyon genişliği; 3.06 G, tarama sayısı; 64, uygulanan mıknatıs gücü; 3472.00 G . İnhibisyon oranları EPR sinyallerinin iki kere integrali alınarak ve aşağıda verilen eşitlik kullanılarak yapılmıştır. Eq.(1):

$$\text{İnhibisyon oranı} = \frac{\text{ref} - \text{sample}}{\text{ref} - \text{bg}}$$

ref: sadece DPPH ya da Rhodamin TEMPO'nun sinyali

sample: radikal çözeltilerine antioksidan ilavesi sonrası okunan sinyal

bg: sadece metanolden kaynaklanan arkaplan sinyali

Burada yapılan hidroksil radikali inhibisyon çalışmalarında elde edilen sonuçlara genel olarak incelendiğinde, sentezlenen yeni bileşiklerin metal komplekslerinin daha etkili olduğu görülmüştür. Serbest N-heterosiklik ligandların da Ek 4.23-27 incelendiğinde, önemli derecede etkili oldukları görülmektedir. Bu çalışmada kontrol amaçlı kullanılan metal tuzlarının kayda değer bir inhibisyon etkisi göstermedikleri gözlenmiştir. Yine burada yapılan hidroksil radikali inhibisyon çalışmalarında referans olarak vitamin C ve quercetin kullanılmıştır.

Elde edilen sonuçlara topluca bakıldığında metal komplekslerinin hidroksil radikali-ne karşı etkileri arasında önemli bir fark olmamakla birlikte, **L₁**, **HL₄**, **L₅** ve metal kompleksleriyle yapılan çalışmada mangan(II) komplekslerinin az da olsa bu ligand-lar ve diğer metal komplekslerinden daha yüksek inhibisyon aktivitesi gösterdikleri saptanmıştır. **L₂**, **L₃** ve metal kompleksleriyle yapılan çalışmada bakır(II) kompleks-lerinin, bu ligandlar ve diğer metal komplekslerinden az da olsa daha yüksek inhibis-yon aktivitesi gösterdikleri bulunmuştur.

BÖLÜM V

SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu tez çalışması kapsamında başlangıç maddesi olarak *N*-aminopirimidin ile Aspartik asit dimetil esteri (Amin grupları); 2-formilpiridin, 2-asetilpiridin, 2,6-diformil-piridin, 6-hidroksimetil-piridin-2-karboksaldehit ve 2,6-diasetil-piridin (Adehit ve keton grupları) kullanılmıştır. Sentezlenen beş farklı orijinal ligand ile Cu(II), Mn(II), Co(II) ve Ni(II) geçiş metal iyonlarıyla 20 yeni kompleks bileşik eldesi sağlanmıştır. Bu yeni 5 ligand sentezlenirken genel olarak aynı reaksiyon şartlarında; etanol içerisinde bir kaç damla asetik asit katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Sadece ligand “L₂” sentezlenirken katalizör olarak HCl kullanılmış olup reaksiyon ortamının pH’ı 3-4 arasında tutulmuştur. Yapılan analizler sonucu bu orijinal ligandın muhtemel olarak Schiff bazı oluşum mekanizması üzerinden halka kapanması gerçekleşerek pirazol yapısına dönüştüğü tespit edilmiştir.

Başlangıçta tasarlandığı üzere bu bileşikler başarılı bir şekilde hazırlanmış ve yapılarında bulunan piridin ve pirimidin halkası (L₁, L₂, L₃ ve HL₄) bu bileşiklerin biyolojik aktivitelerini artıracakı düşünülmüştür. Aynı şekilde bir amino asitin dimetil esteri olan aspartik asit ile “L₅” yine bu amaçla sentezlenmiştir.

Bu çalışmada sentezlenen ligandlar ve metal komplekslerinin (Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Co(II)) uygulama olarak antioksidan çalışmaları yapılmıştır. Radikal tür olarak DPPH, Rhodamin TEMPO ve Hidroksil kullanılmıştır. DPPH ticari olarak Sigma & Aldrich ve Merck gibi firmalardan satın alınmıştır. Rhodamin TEMPO ise laboratuvar ortamında sentezlenmiştir. Hidroksil radikali ise uygun reaksiyon şartları oluşturularak elde edilmiştir (*Fenton reaksiyonu*). Antioksidan çalışmaları iki farklı teknikle yapılmıştır. Bunlar UV-Vis ve EPR yöntemleridir. UV-Vis ile yapılan çalışmaların sonuçları % DPPH yakala etkisi (% *DPPH scavenging effects*) olarak

aktiviteleri grafiğe geçirilmiştir. EPR ile yapılan çalışmalar DPPH, Rhodamin TEM-PO ve Hidroksil radikallerinin inhibisyon oranı (*inhibition ratio*) olarak aktiviteler grafiğe geçirilmiştir (Ek 4.18-4.27).

Sonuçlara bakılacak olursa metal komplekslerinin bu radikallere karşı aktiviteleri genelde referans olarak kullanılan *Quercetin* ve *Vitamin C*'den düşük ama ligandların kompleks yapmamış serbest hallerinden daha yüksek bulunmuştur. Komplekslerin kendi içerisinde ise Cu(II) komplekslerinin çoğunlukta daha fazla antioksidan aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Yine bu çalışmada sadece metal tuzlarının, antioksidan özelliklerinin olup olmadığını belirlemek için onların çözeltileri hazırlanıp aynı metotlarla denenmiş ve kayda değer bir etkilerinin olmadığı gözlemlenmiştir.

Burada elde edilen sonuçlar dikkate alınarak değerlendirildiğinde sonraki çalışmalar için şu öneriler yapılabilir:

- i. Öncelikle ligandlar sentezlenirken giriş reaktiflerinden aldehit veya ketonlar hidroksil grubu içerenlerle yer değiştirilebilir.
- ii. Yine burada ticari olarak satın alınan aldehit veya keton gruplarının yerine bazı tıbbi aromatik bitkilerden doğal olarak izole edilenler kullanılabilir.
- iii. *N*-aminopirimidin yapısında bulunan karbonil oksijeni yerine (pym-C=O) 'S' sübstitüe grubu kullanılabilir.
- iv. Sentez aşamasında katalizör olarak kullanılan asetik asit yerine verimi artırabilmek için farklı asitler de denenebilir.
- v. Elde edilen bileşikler pirazol ve pirimidin gibi *N*-heterosiklik halka içerdiklerinden dolayı antikanser, antimikrobiyal ve antifungal gibi biyolojik aktiviteleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Abu-Hussena, A.A.A., Linert, W. (2009). Redox, thermodynamic and spectroscopic of some transition metal complexes containing heterocyclic Schiff base ligands. *Spectrochimica Acta Part A*. **74**: 214–223.
- Abu-Surrah, A. S., Qaroush, A. K. (2007). Polymerization of vinyl monomers via MAO activated iron (II) dichloro complexes bearing bis (imino) pyridine-, quinolinaldimine and thiophenaldimine-based tridentate nitrogen ligands. *European Polymer Journal*. **43**: 2967-2974.
- Akbaş, E., Sönmez, M., Anıl, B., Aslanoglu, F. (2008). Synthesis and Spectral Studies of Pyranone Derivative and Its Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) Complexes. *Russian Journal of General Chemistry*. Vol. **78**, No. 6, pp. 1277–1282.
- Akçamur, Y., Altural, B., Sarıpınar, E., Kollenz, G. (1989). A Simple Synthesis of Functionalized 1*H*-Pyrimidines: Reaction of Cyclic Oxalyl Compound. *Monatshefte für Chemie*. **120**:1015-1020.
- Aljahdali, M., EL-Sherif, A. A. (2013). Synthesis, characterization, molecular modeling and biological activity of mixed ligand complexes of Cu(II), Ni(II) and Co(II) based on 1,10-phenanthroline and novel thiosemicarbazone. *Inorganica Chimica Acta*, **407**: 58–68.
- Alkan, M., Yüksek, H., Gursöy-Kol, O., Calapoğlu, M. (2008). Synthesis, acidity and antioxidant properties of some novel 3,4-disubstituted-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one derivatives. *Molecules*. Vol. **13**, no. 1, pp. 107–121.

Al-Sha'alan, N. H. (2007). Antimicrobial activity and spectral, magnetic and thermal studies of some transition metal complexes of a Schiff base hydrazone containing a quinoline moiety. *Molecules*. vol. **12**, no. 5, pp. 1080–1091.

Amin, R., Krammer, B., Kader, N.A., Verwanger, T., El-Ansary, A. (2009). Antibacterial effect of some benzopyrone derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 1-7.

Artali, R., Botta, M., Cavallotti, C., Giovenzana, G. B., Palmisano, G., Sisti, M. (2007). Novel functionalized pyridine-containing DTPA-like ligand. Synthesis, computational studies and characterization of the corresponding Gd(III) complex. *Org. Biomol. Chem.* 5: 2441–2447.

Asadi, M., Torabi, S., Mohammadi, K. (2013). Synthesis, characterization, and thermodynamics of some new unsymmetrical Co(III) Schiff base complexes derived from 2,3-diaminopyridine. *MonatshChem*. DOI 10.1007/s00706-013-1045-0.

Atkins, C. R., Carey, F.A. (2008). Say. 301-302. Organic Chemistry. *A Brief course & second edition*. University of Virginia. USA

Avaji, P. G., Kumar, C.H.V., Patil, S. A., Shivananda, K.N., Nagarajub, C. (2009). Synthesis, spectral characterization, in-vitro microbiological evaluation and cytotoxic activities of novel macrocyclic bis hydrazone. *European Journal of Medicinal Chemistry*. **44**: 3552–3559.

Azaz, A.D., Celen, S., Namlı, H., Turhan, O. Kurtaran, R. (2007). Synthesis, crystal structure and biological activity of the nickel (II) complex of 2, 6-diacetylpyridinedihydrazone. *Transition Metal Chemistry*. **32**: 884-888.

Bahuleyan, B. K., Lee, K. J., Lee, H. S., Liu, Y., Zhou, W., Kim, I. (2011). Trinuclear Fe (II)/Ni (II) complexes as catalysts for ethylene polymerizations. *Catalysis Today*. **164**: 80-87.

Barba, V., Vazquez, J., Lopez, F., Santillan, R., Farfan, N. (2005). Mono-and diboronates derived from tridentate ONO ligands and arylboronic acids. *Journal of Organometallic chemistry*. **690**: 2351-2357.

Birbiçer, N. (1998). Say.13.5-J. P.ÇÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü. Şubat. Doktora Tezi. Adana.

Corona-Bustamante, A., Viveros-Paredes, J.M., Flores-Parra, A. et al. (2010). Antioxidant activity of butyl- and phenylstannoxanes derived from 2-, 3- and 4-pyridinecarboxylic acids. *Molecules*. vol. **15**, no. 8, pp. 5445–5459.

Beaufort, L., Benvenuti, F., Noels, A. F. (2006). Iron(II)–ethylene polymerization catalysts bearing 2,6-bis(imino)pyrazine ligands: Part II. Catalytic behaviour, homogeneous and heterogeneous insights. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **260**: 210-214.

Benetollo, F., Bombieri, G., Samaria, K. M., Vallarino, L. M., Williams, J. W. (2001). Isomerism in calcium and strontium complexes of six-nitrogen-donor macrocyclic ligands with peripheral methyl substituents, and crystal structure of $[\text{Sr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_6)]$. *Polyhedron*. **20**: 3143-3148.

Bhowmik, P., Chattopadhyay, S., Drew, M.G.B., Diaz, C., Ghosh, A. (2010). Synthesis, structure and magnetic properties of mono- and di-nuclear nickel(II) thiocyanate complexes with tridentate N3 donor Schiff bases. *Polyhedron*. **29**: 2637-2642.

Britowsek, G.J.P., Gibson, V.C., Kimberley, B.S., Mastroianni, S., Solan, G.A., White, A.J.P., Williams, D.J. (2001). Bis(imino)pyridyl iron and cobalt complexes: the effect of nitrogen substituents on ethylene oligomerisation and polymerisation. *Dalton Transactions*. **10**: 1639-1644.

Casella, L., Silver, M.E., Ibers, J.A. (1984). Biological and Synthetic Dioxygen Carriers. *Inorg. Chem*. **23**: 1409-1418.

Casellato, U., Tamburini, S., Tomasin, P., Vigato, P.A. (2004). Cyclic and acyclic compartmental Schiff bases, their reduced analogues and related mononuclear and heterodinuclear complexes. *Inorganica Chimica Acta*. **357**: 4191–4207.

Chandra, S., Sharma, A. K. (2009). Nickel(II) and copper(II) complexes with Schiff base ligand 2,6-diacetylpyridine bis(carbohydrazone): Synthesis and IR, mass, ¹H NMR, electronic and EPR spectral studies. *Spectrochimica Acta Part A*. **72**: 851–857.

Chen, W., Sun, S., Cao, W., Liang, Y., Song, J. (2009). Antioxidant property of quercetin–Cr(III) complex: The role of Cr(III) ion. *Journal of Molecular Structure*. **918**: 194–197.

Chonan, Z. H., Sumrra, S. H., Youssoufi, M. H., Hadda, T. B. (2010). Metal based biologically active compounds: Design, synthesis, and antibacterial/antifungal /cytotoxic properties of triazole-derived Schiff bases and their oxovanadium(IV) complexes. *European Journal of Medicinal Chemistry*. **45**: 2739-2747.

Chattopadhyay, S., Drew, M.G.B., Ghosh, A. (2006). Synthesis, characterization, and anion selectivity of copper(II) complexes with a tetradentate Schiff base ligand. *Inorganica Chimica Acta*. **359**: 4519-4525.

Chattopadhyay, S., Chakraborty, P., Drew, M.G.B., Ghosh, A. (2009). Nickel(II) complexes of terdentate or symmetrical tetradentate Schiff bases: Evidence of the influence of the counter anions in the hydrolysis of the imine bond in Schiff base complexes. *Inorganica Chimica Acta*. **362**: 502-508.

Çetinkaya, B., Çetinkaya, E., Brookhart, M., White, P.S. (1999). Ruthenium(II) complexes with 2,6-pyridyl-diimine ligands: synthesis, characterization and catalytic activity in epoxidation reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **142**: 101-112.

Das, K., Mandal, T.N., Roy, S., Eupta, S., Barik, A.K., Mitra, P., Rheingold, A.L., Kar, S.K. (2010). Syntheses, characterization, X-ray crystal structures and emission properties of copper(II), zinc(II) and cadmium(II) complexes of pyridyl–pyrazole

derived Schiff base ligand – Metal selective ligand binding modes. *Polyhedron*. **29**: 2892-2899.

Datta, A., Liu, P.H., Huang, J.H., Garribba, E., Turnbull, M., Machura, B., Hsu, C.L., Chang, W.T., Pavec, A. (2012). End-to-end thiocyanato-bridged zig-zag polymers of Cu^{II}, Co^{II} and Ni^{II} with a hydrazone ligand: EPR, magnetic susceptibility and biological study. *Polyhedron*. **44**: 77-87.

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**: 1-8.

Dikmen, C., Ergener, L. (1984). Say. 106. *Organik Kimya Lab.* Çağlayan Basımevi, İstanbul.

Davies, D.L., Fawcett, J., Krafczyk, R., Russell, D.R. (1997). Arene ruthenium complexes with chiral Schiff bases derived from pyridine-2-carboxaldehyde or 2-acetylpyridine. *Journal of organometallic Chemistry*. vol. **545**: 581-585.

Dayan, O., Çetinkaya, B. (2007). Mono- and binuclear ruthenium(II) complexes containing pyridine-2,6-diimine (Pydim) ligands: Synthesis, characterization and catalytic activity in the transfer hydrogenation of acetophenone. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **271**: 134-141.

Emam, S. M., El Sayed, I. T., Nassar, N. (2014). Transition metal complexes of neocryptolepine analogues. Part I: Synthesis, spectroscopic characterization, and in vitro anticancer activity of copper(II) complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, xxx.

Fatimi, J., Lagorce, J. F., Duroux, J. L., Chabernaude, M. L., Buxeraud, J., Raby, C. (1993). 1, 4, 5, trialkyl-imidazole system anti-inflammatory properties of new substituted derivatives. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*. **42**(3): 698–701.

Filipovic, N., Todorovic, T., Radanovic, D., Divjakovic, V., Markovic, R., Pajic, I., Andelkovic, K. (2012). Solid state and solution structures of Cd(II) complexes with two *N*-heteroaromatic Schiff bases containing ester groups. *Polyhedron*. vol. **31**, Pages 19–28

Francik, R., Kazek, G., Cegla, M., Stepniewski, M. (2011). Antioxidant activity of β -carboline derivatives. *Acta Poloniae Pharmaceutica- drug Research*. **68**: 185-189.

Garoufis, A., Kasselouri, S., Raptopoulou, C.P., Terzis, A. (1999). Synthesis, spectroscopic studies and solid state electrical conductivity of Ni(II) polymeric complexes. The crystal structure of the complex [Ni(L1)Cl₂].EtOH where L1=1,2-bis(2'-pyridylbenzylideneimino)benzene. *Polyhedron*. **18**: 585-591.

González- Arellano, C., et al. (2004). Easy Synthesis of New Chiral Tridentate Schiff Bases and Their Use as [N, N, O] Ligands for Ni and Pd Complexes– Catalytic Behaviour versus Hydrogenation Reactions. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **9**: 1955-1962.

Gudasi, K.B., Patil, S.A., Vadavi, R.S., Shenoy, R.V., Nethaji, M., Bligh, S.W.A. (2006). Synthesis and spectral investigation of manganese(II), cadmium(II) and oxovanadium (IV) complexes with 2,6-diacetylpyridine bis(2-aminobenzoylhydrazon): Crystal structure of manganese (II) and cadmium(II) complexes. *Inorganica Chimica Acta*. **359**: 3229-3236.

Halliwel, B. and Gutteridge, J. M. C. (1989). *Free Radical in Biology and Medicine*, 2nd ed. Clarendon Press. Oxford University Press. Oxford.

Harinath, Y., Reddy, D.H.K., Kumar, B.N., Apparao, C., Sessaiah, K. (2013). Synthesis, spectral characterization and antioxidant activity studies of a bidentate Schiff base, 5-methyl thiophene-2-carboxaldehyde-carbohydrazone and its Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **101**: 264-272.

Hosny, N.M. (2007). Synthesis, Characterization, Theoretical Calculations and Catalase-like Activity of Mixed Ligand complexes Derived from Alanine and 2-

Acetylpyridine. *Journal of Coordination Chemistry*. vol. **60**, No. 24, 2755-2764.

Karvembu, R., Hemalatha, S., Prabhakaran, R., Natarajan, K. (2003). Synthesis, characterization and catalytic activities of ruthenium complexes containing triphenylphosphine/triphenylarsine and tetradentate Schiff bases. *Inorganic Chemistry Communications*. **6**: 486-490.

Keypour, H., Salehzadeh, S. (2000). Nickel(II) and Copper(II) Complexes of Macrocyclic and Acyclic Schiff-Base Ligands Derived from New Asymmetrical Tripodal Tetraamines and 2,6-Diacetylpyridine. *Transition Metal Chemistry*. **25**: 205-208.

Keypour, H., Ahmadi, M., Rezaivala, M., Chehregani, A., Golbedaghi, R., Blackman, A.G. (2011). Synthesis and characterization of two new asymmetrical branched amines and related Mn(II) and Ni(II) Schiff base complexes containing pyridine moieties. Crystal structures of Mn(II) and Ni(II) complexes and their antibacterial properties. *Polyhedron*. **30**: 1865-1870.

Koca, I., Sert, Y., Gümüş, M., Kani, I., Çırak Ç. (2014). Synthesis, spectroscopic and theoretical studies of ethyl (2E)-3-amino-2-([(4-benzoyl-1,5-diphenyl-1H-pyrazol-3-yl) carbonyl]amino}carbonothioyl)but-2-enoate butanol solvate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **118**: 816–827.

Kumar, S., Dhar, D.N., Saxena, P.N. (2009). Applications of metal complexes of Schiff bases a review. *Journal of Scientific & Industrial Research*. Vol. **68**, pp. 181-187.

Liu, Y. C., Yang, Z. Y. (2009). Crystal structures, antioxidation and DNA binding properties of Eu(III) complexes with Schiff-base ligands derived from 8-hydroxyquinoline-2-carboxyaldehyde and three aroylhydrazines. *Journal of Inorganic Biochemistry*. **103**: 1014–1022.

Marxen, K., Vanselow, K.H., Lippemeier, S. (2007). Determination of DPPH Radical Oxidation Caused by Methanolic Extracts of Some Microalgal Species by Linear Regression Analysis of Spectrophotometric Measurements. *Sensors*. **7**, 2080-2095.

Mishra, A.P., Soni, M. (2008). Synthesis, Structural, and Biological Studies of Some Schiff Bases and Their Metal Complexes. *Hindavi Publishing Corporation Metal-Based Drugs*. Vol., Article ID 875410, 7 pages.

Mittal, P., Joshi, S., Panwar, V., Uma, V. (2009). Biologically active Co (II), Ni (II), Cu (II) and Mn(II) Complexes of Schiff bases derived from vinyl aniline and heterocyclic aldehydes. *International Journal of Chem Tech Research*. Vol. 1, No.2, pp 225-232.

Mohamed, G. G., Abd El-Wahab, Z. H. (2005). Mixed ligand complexes of bis(phenylimine) Schiff base ligands incorporating pyridinium moiety. Synthesis, characterization and biological activity. *Spectrochimica Acta Part A*. **61**: 1059-1068.

Moran, W. J., Goodenough, K. M., Raubo, P., Harrity, J. P. A. (2003). A Concise Asymmetric Route to *Nuphar* Alkaloids. A Formal Synthesis of (-)-Deoxynupharidine. *Org. Lett*. Vol. 5, No. 19.

Mustafa, I.M., Hapipah, M.A., Abdulla, M.A., Ward, T.R. (2009). Synthesis, structural characterization, and anti-ulcerogenic activity of Schiff base ligands derived from tryptamine and 5-chloro, 5-nitro, 3,5-ditertiarybutyl salicylaldehyde and their nickel(II), copper(II), and zinc(II) complexes. *Polyhedron*. **28**: 3993-3998.

Nakao, Y., Sato, T., Mori, W., Goto, S., Issiki, M., Fujii, M., Shiro, M., Tanaka, R., Matsumoto, K. (2008). Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Dinuclear Nickel(II) Complexes Containing N,N,N',N'-Tetrakis[(1-methyl-2-benzimidazolyl)methyl]-2-hydroxy-1,3-diaminopropane and a Thiocyanate Ion. *Chugokugakuen J*. Vol. 7, pp. 11-17.

Nawrocka, J., Patroniak, V. (2004). The template synthesis and characterization of new mono- and dinuclear Schiff base complexes of lanthanide(III) ions. *Journal of Alloys and Compounds*. **380**: 159-162.

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

Onchoke, K. K., Christopher M. H., and Prabir K. D. (2006). Structure and vibrational spectra of mononitrated benzo [a] pyrenes. *The Journal of Physical Chemistry A*. **110**(1): 76-84.

Qiao, X., Ma, Z.Y., Xie, C.Z., Xue, F., Zhang, Y.W., Xu, J.Y., Qiang, Z.Y., Lou, J.S., Chen, G.J., Yan, S.R. (2011). Study on potential antitumor mechanism of a novel Schiff Base copper(II) complex: synthesis, crystal structure, DNA binding, cytotoxicity and apoptosis induction activity. *Journal of Inorganic Biochemistry*. **105**: 728-737.

Patai, S. (1970). Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. pp. 238-47. Wiley. New York. USA.

Padhi, S.K., Sahu, R., Manivannan, V. (2011). Syntheses and Structures of Cobalt(III) Alcoholate Complexes Formed by Addition of a Water Molecule Across 2-Pyridyl Substituted Imine Function. *Inorganica Chimica Acta*. **367**: 57-63.

Patel, N.H., Parekh, H.M., Patel, M.N. (2005). Synthesis, characterization and biological evaluation of manganese(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II), and cadmium(II) complexes with monobasic (NO) and neutral (NN) Schiff bases. *Transition Metal Chemistry*. **30**: 13-17.

Pastorelli, G., Shashoua, Y., & Richter, J. (2013). Hydrolysis of Baltic amber during thermal ageing—an infrared spectroscopic approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. vol **106**, pp. 124-128.

Platas, C., Bastida, R., Blas, A.D., Fenton, D.E., Macias, A., Rodriguez, A., Blas, T.R. (1998). Complexes of lanthanide(III) ions with 18-membered Schiff-base macrocycles. *Polyhedron*. vol. **17**, no 10, pp. 1759-1765.

Potgieter, K., Mayer, P., Gerber, T. I. A., Booysen, I. N. (2009). Coordination behaviour of the multidentate Schiff base 2,6-bis(2-hydroxyphenyliminomethyl) pyridine towards the fac-[Re(CO)₃]⁺ and [ReO]³⁺ cores. *Polyhedron*. **28**: 2808-2812.

Raman, N. Sobha, S., Selvaganapathy, M., Mahalakshmi, R. (2012). DNA binding mode of novel tetradentate amino acid based 2-hydroxybenzylidene-4-

aminoantipyrine complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **96**: 698–708.

Retcher, B., Costa, J. S., Tang, J., Hage, R., Gamez, P., Reedijk, J. (2008). Unexpected high oxidation of cyclohexane by Fe salts and dihydrogen peroxide in acetonitrile. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **286**:1-5.

Roy, S., Mitra, P., Patra, A.K. (2011). Cu(II) complexes with square pyramidal (N₂S)CuCl₂ chromophore: Jahn-Teller distortion and subsequent effect on spectral and structural properties. *Inorganica Chimica Acta*. **370**: 247-253.

Satpathy, K.C., Panda, A.K., Mahapatra, A., Mishra, B. (1995). Dinuclear Metal Complexes, Part IX, Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes with a Schiff base Derived from 3-formylsalicylic Acid and Carbohydrazide. *Asian Journal of Chemistry*. Vol. 7, No. 2: 243-252.

Sawant, S. K., Gaikwad, G. A., Sawant, V. A., Yamgar, B. A., Chavan, S. S. (2009). Synthesis, characterization and catalytic study of Schiff base copper(I) complexes for the amination of aryl halide. *Inorganic Chemistry Communications*. **12**: 632-635.

Sinha, D., Tiwari, A. K., Singh, S., Shukla, G., Mishra, P., Chandra, H., Mishra, A. K. (2008). Synthesis, Characterization and biological activity of Schiff base analogues of indole-3-carboxaldehyde. *European Journal of Medicinal Chemistry*. **43**: 160-165.

Singh, K., Barwa, M.S., Tyagi, P. (2007). Synthesis and characterization of cobalt (II), nickel (II), copper (II) and zinc (II) complexes with Schiff base derived from 4-amino-3-mercapto-6-methyl-5-oxo-1, 2, 4-triazine. *European Journal of Medicinal Chemistry*. **42**: 394-402.

Sharma, A. K., Chandra, S. (2011). Complexation of nitrogen and sulphur donor Schiff base ligand to Cr(III) and Ni(II) metal ions: Synthesis, spectroscopic and anti-pathogenic studies. *Spectrochimica Acta Part A*. **78**: 337–342.

Smith, B. C. (1999). *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*. CRC press. Boca Raton. FL. USA.

Sobkowiak, M., Reisser, E., Given, P., & Painter, P. (1984). Determination of aromatic and aliphatic CH groups in coal by FT-IR: 1. Studies of coal extracts. *Fuel*. **63**(9), 1245-1252.

Sönmez , M., Çelebi , M., Berber, I. (2010). Synthesis, spectroscopic and biological studies on the new symmetric Schiff base derived from 2,6-diformyl-4-methylphenol with *N*-aminopyrimidine. *European Journal of Medicinal Chemistry*. **45**: 1935–1940.

Sönmez, M., Şekerci, M. (2007). The template synthesis, spectral characterization and thermal behaviour of new binuclear Schiff base complexes derived from *N*-aminopyrimidine with 2,3-butandion. *J. Serb. Chem. Soc.* **72**(3) 259–264.

Sönmez, M., Çelebi, M., Yardımcı, Y., Senturk, Z. (2010). Palladium(II) and platinum(II) complexes of a symmetric Schiff base derived from 2,6,diformyl-4-methylphenol with *N*-aminopyrimidine: Synthesis, characterization and detection of DNA interaction by voltammetry. *European Journal of Medicinal Chemistry*. **45**: 4215-4220.

Souza, V. R., Rechengberg, H. R., Bonacin, J. A., Toma, H. E. (2008). Spectroscopic and electrochemical properties of iron(II) complexes of polydentate Schiff bases containing pyrazine, pyridine and imidazole groups. *Spectrochimica Acta Part A*. **71**:1296-1301.

Spinu, C., Pleniceanu, M., Tigae, C. (2008). Biologically Active Transition Metal Chelates with 2-Thiophenecarboxaldehyde-Derived Schiff base: Synthesis, Characterization, and Antibacterial Properties. *Turk J Chem*. **32**: 487-493.

Sundararajana, M.L., Jeyakumar, T., Anandakumarana, J., Selvanb, B. K. (2014). Synthesis of metal complexes involving Schiff base ligand with methylenedioxy moiety: Spectral, thermal, XRD and antimicrobial studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **131**: 82–93.

Şener, K. (1999). Bazı tridentat Schiff bazları ve geçiş metal şelat komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü.

Xiaozeng, L., Genglin, W., Daizheng, L., Shiping, Y., Zonghui, J. (1995). Synthesis and crystal structure of a binuclear zinc(II) complex of 2,6-diformylpyridine *N*-oxide bis (benzoylhydrazone). *Polyhedron*. vol. **14**, No. 4 pp 511-514.

Tabei, K., Saitou, E. (1969). The Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectra of Aromatic Azomethines. *Bulletin of The Chemical Society of Japan*. vol. **42**, 1440-1443.

Takjoo, R., Centore, R., Hakimi, M., Beyramabadi, S.A., Morsali, A. (2011). S-allyl-3-(2-pyridyl-methylene)dithiocarbazate ligand and its manganese(II), cobalt(III) and nickel(II) complexes. *Inorganica Chimica Acta*. **371**: 36-41.

Temel, H., Çakır, Ü., Uğraş, H.İ., Şekerci, M. (2003). The synthesis, characterization and conductance studies of new Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes with the Schiff base derived from 1,2-bis-(o-aminophenoxy)ethane and salicylaldehyde. *Journal of Coordination Chemistry*. **56**: 943-951.

Thalamuthu, S., Annaraj, B., Neelakantan, M.A. (2014). A systematic investigation on biological activities of a novel double zwitterionic Schiff base Cu(II) complex. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **118**: 120-129.

Tiwari, A. D., Mishra, A. K., Mishra, S. B., Mamba, B. B., Maji, B., Bhattacharya, S. (2011). Synthesis and DNA binding studies of Ni(II), Co(II), Cu(II) and Zn(II) metal complexes of N1,N5-bis[pyridine-2-methylene]-thiocarbohydrazone Schiff-base ligand. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **79**(5): 1050-1056.

Tor, Y., Libman, J., Shanzer, A., Lifsan, S. (1987). Biomimetic ferric ion carriers. A chiral analog of enterobactin. *J. Am. Chem. Soc.* **109**(21): 6517-6518.

Trabocchi, A., De Bernardis, F., Arancia, S., Navarra, P., Cauda, R., Cassone, A., Guarnaa, A. (2012). Bicyclic peptidomimetics targeting secreted aspartic protease 2 (SAP2) from *Candida albicans* reveal a constrained inhibitory chemotype. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. **20**: 7206–7213

Tsuchiya, K., Takahashi, A., Takeda, N., Asakawa, N., Kuroki, S., Ando, I., Shoji, A., Ozaki, T. (1995). Hydrogen-bonding effect on ^{13}C NMR chemical shifts of amino acid residue carbonyl carbons of some peptides in the crystalline state. *Journal of Molecular Structure*. **350**: 233-240.

Wang, W., Spingler, B., Alberto, R. (2003). Reactivity of 2-pyridin aldehyde and 2-acetyl pyridine coordinated to $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ with alcohols and amines: metal mediated Schiff base formation and dimerization. *Inorganica Chimica Acta*. **355**, 386-393.

Yanga, J.H., Linb, H.C., Maub, J.L. (2002). Antioxidant properties of several commercial mushrooms. *Food Chem*. **77**:229-235.

Zaydouns, S., Idrissi, M. S., Zrineh, A., Agricole, B., Lagranage, C. G. (1995). Transition Metal Complexes of 1, 2, 4-Triazole: Electronic and Magnetic Studies. *Polyhedron*, 14(11): 1477-1486.

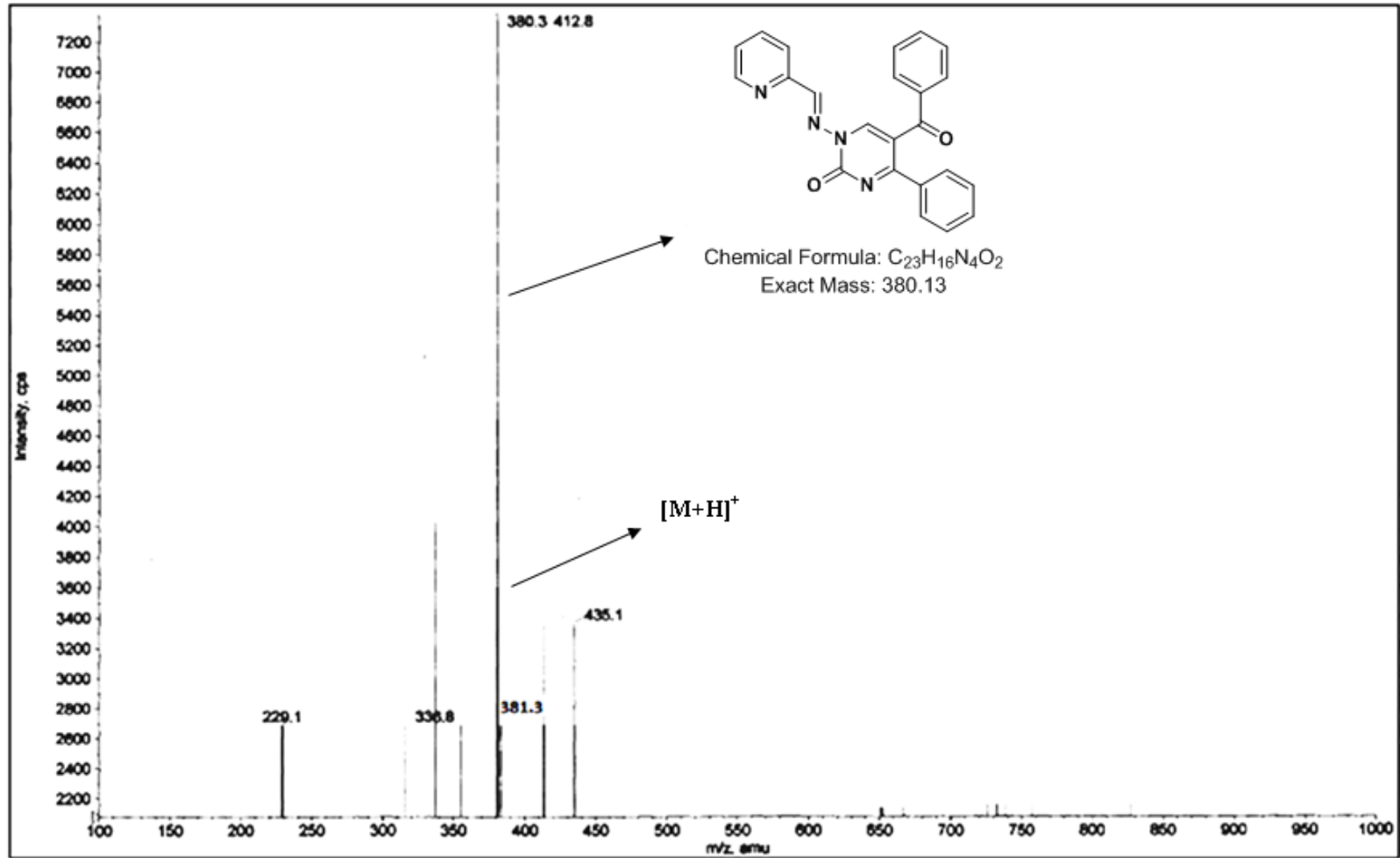
Ziegler, E., Eder, M., Belegatis, C., Prewedourkis, E. (1967). Reactionen von Forandion mit o-nucleophien. *Monatshefte für Chemie*. **98**: 2249-2251.

Zhang, Y., Zou, B., Chen, Z., Pan, Y., Wang, H., Liang, H., Yi, X. (2011). Synthesis and antioxidant activities of novel 4-Schiff base-7-benzyloxy-coumarin derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. **21**(2): 6811–6815.

Zhou, Y., Ge, Y., Wang, M., Liu, J. (1998). Preparation and electrochemical behavior of a macrocyclic heterodinuclear FeIII CoIII complex. *Supramolecular Science*. **5**(5-6): 515-517.

Zhou, K., Yin, J.-J., Yu, L. L. (2006). ESR determination of the reactions between selected phenolic acids and free radicals or transition metals. *Food Chemistry*. **95**: 446–457.

EKLER

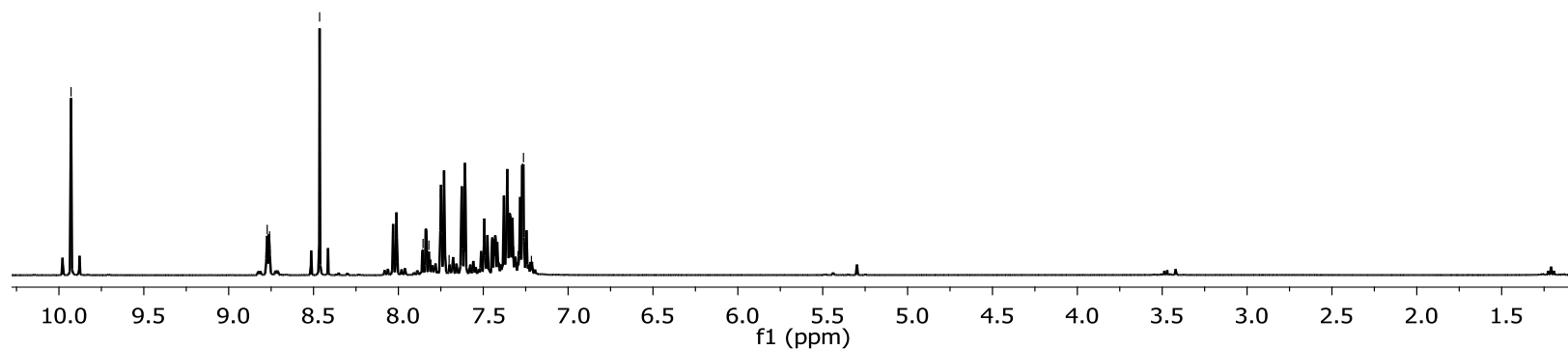
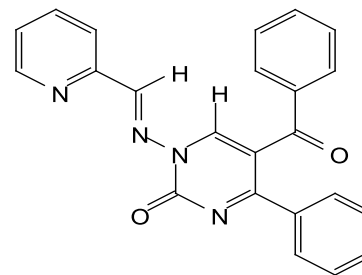


Ek 3.1 L₁'in ESI Kütle Spektrumu

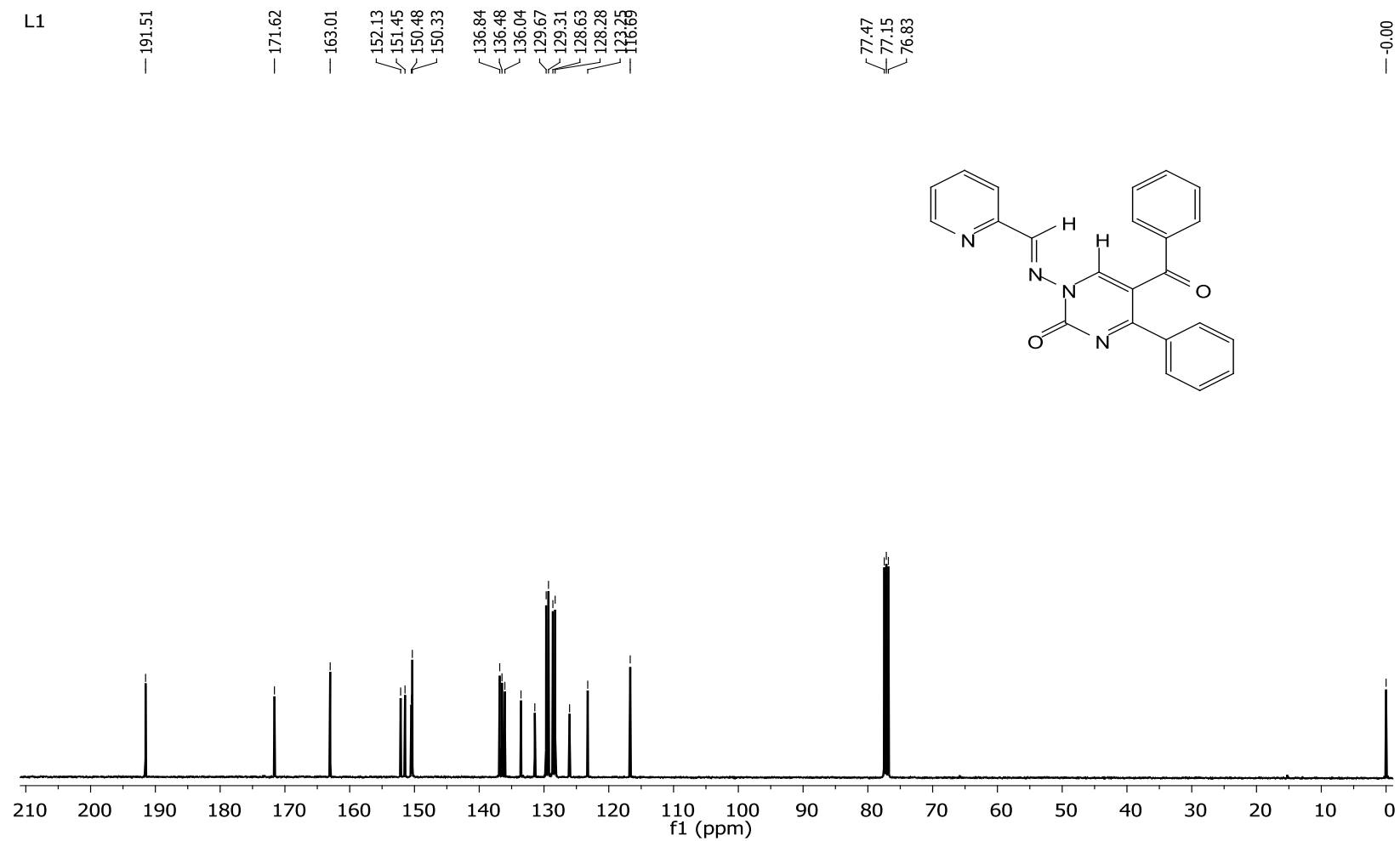
L1
— 9.93

8.77 8.76
— 8.46

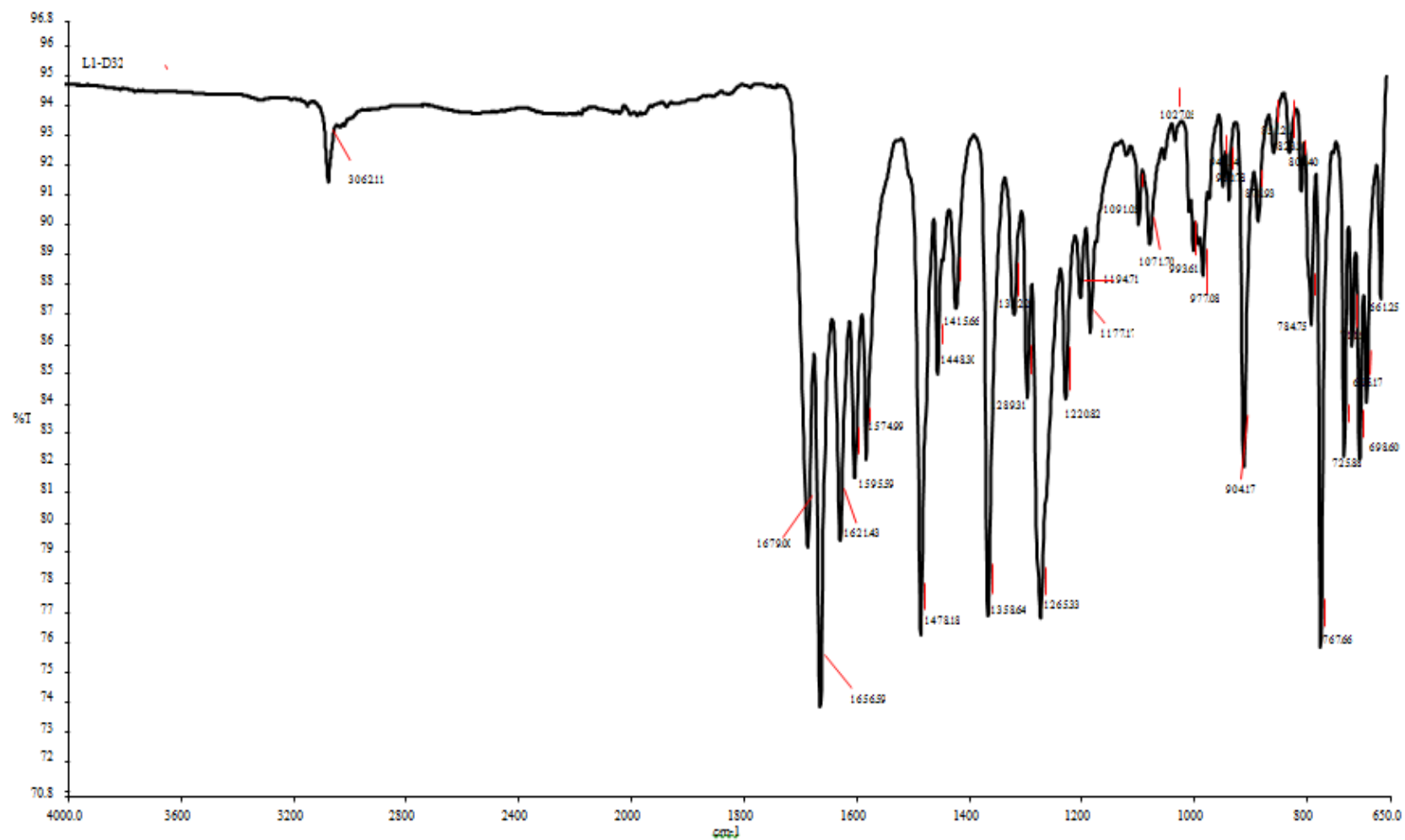
8.03
8.01 7.85
7.82 7.75
7.69 7.52
7.30 7.26 7.22



Ek 3.2 L₁'in ¹H NMR Spekrumu (CDCl₃-d, δ ppm)



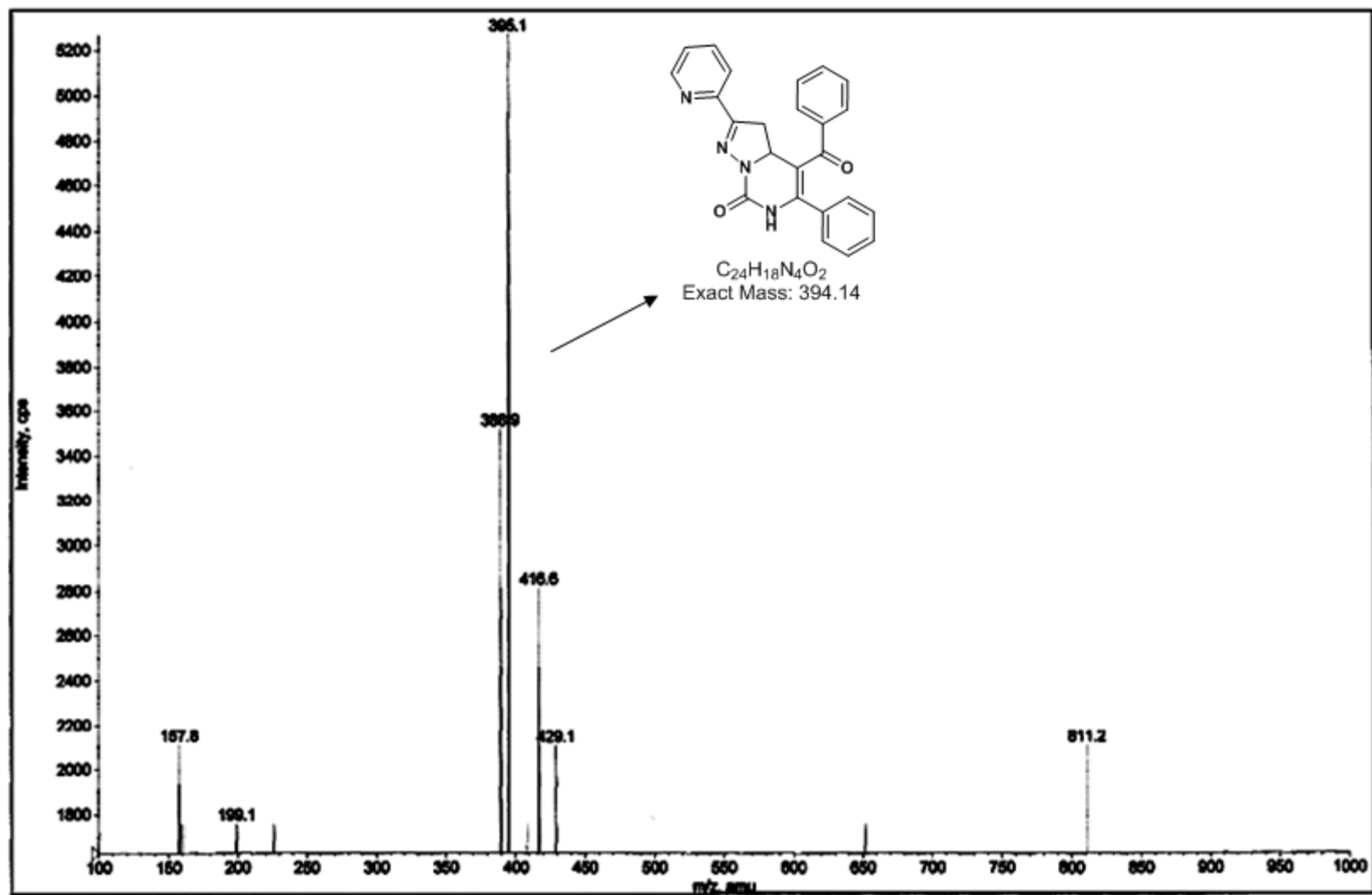
Ek 3.3 L₁'in ¹³C NMR Spekrumu (CDCl₃-d, δ ppm)



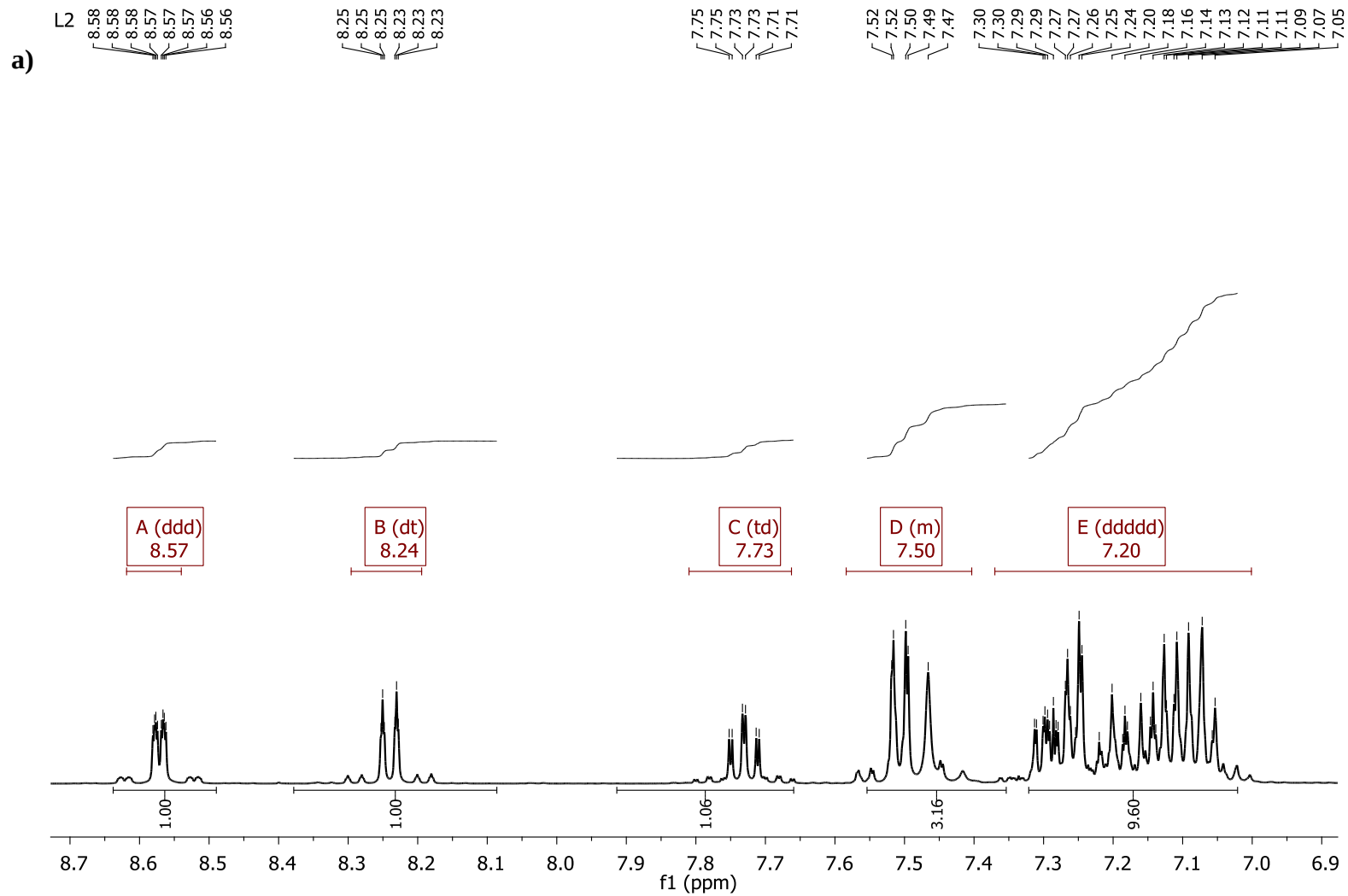
Ek 3.4 L₁'in FT-IR spektrumu

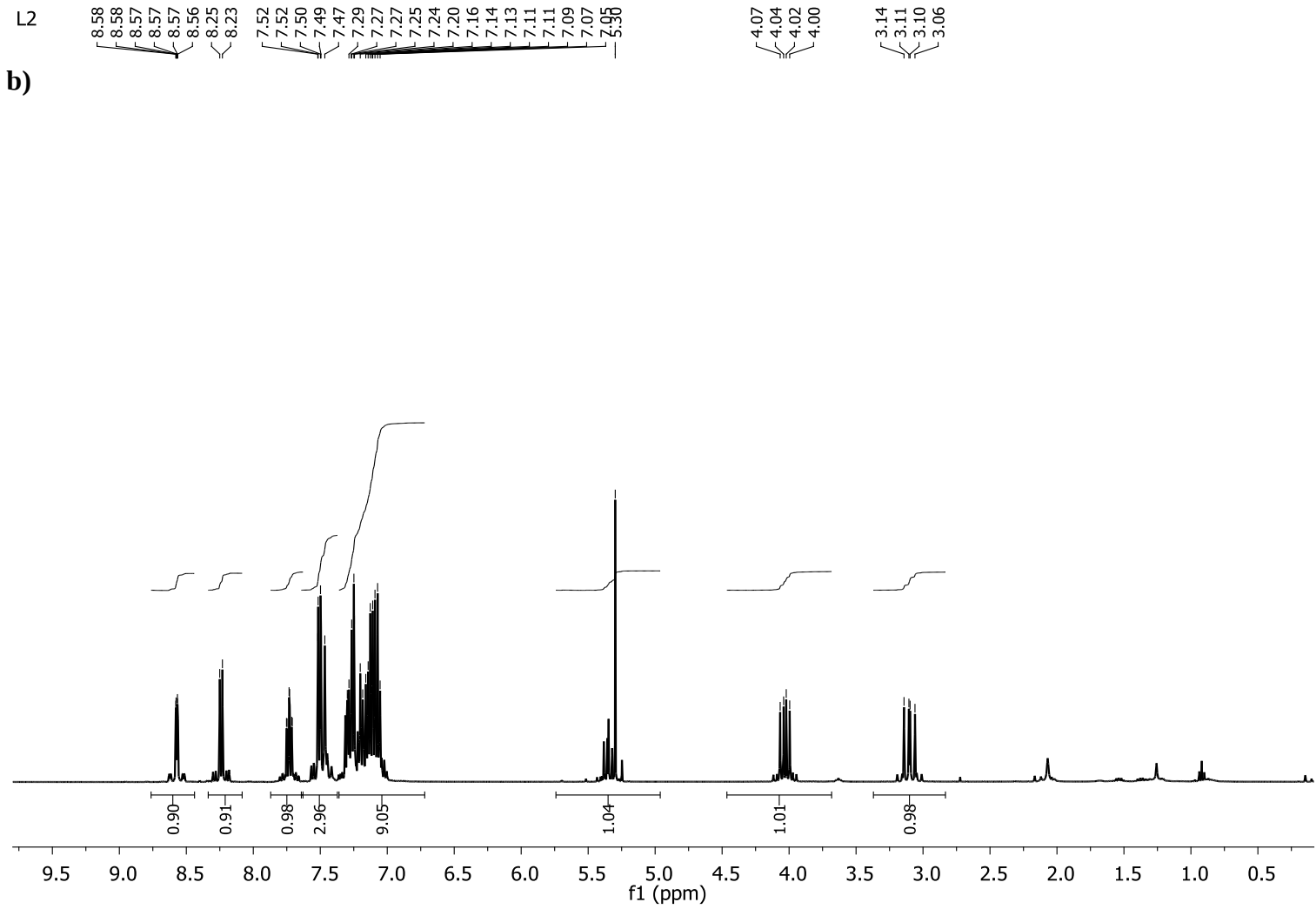
CCDC deposition no.	983000
Kimyasal formülü	2(C ₂₃ H ₁₆ N ₄ O ₂), CH ₂ Cl ₂
Formül ağırlığı	845.72
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073 Mo K α
Kristal sistemi	Monoclinic
Uzay grubu	C 2/c
Birim hücre parametreleri	
$a \neq b \neq c$ (Å)	13.6857(14), 9.8689(7), 30.392(3)
$\alpha = \gamma \neq \beta$ (°)	90.00, 92.291(8)
Hacim (Å ³)	4101.6(7)
Z	4
Hesaplanan yoğunluk (Mg/m ³)	1.370
μ (mm ⁻¹)	0.215
F ₀₀₀	1752
Kristal boyut (mm)	0.030 $\times$ 0.320 $\times$ 0.450
h_{min}, h_{max}	-16, 16
k_{min}, k_{max}	-11, 11
l_{min}, l_{max}	-33, 36
Veri toplamak için aralık (°)	2.6 $\leq \theta \leq$ 25
Ölçülmüş refleksiyonlar	12797
Bagımsız/gözlenmiş refleksiyonlar	3598
Düzeltilme metodu	Full-matrix least-squares on F ²
$wR(F^2)$	0.115
R _{int}	0.076
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e/ Å ³)	0.26, -0.32

Ek 3.5 L₁'in kristal veri ve yapısal bulguları

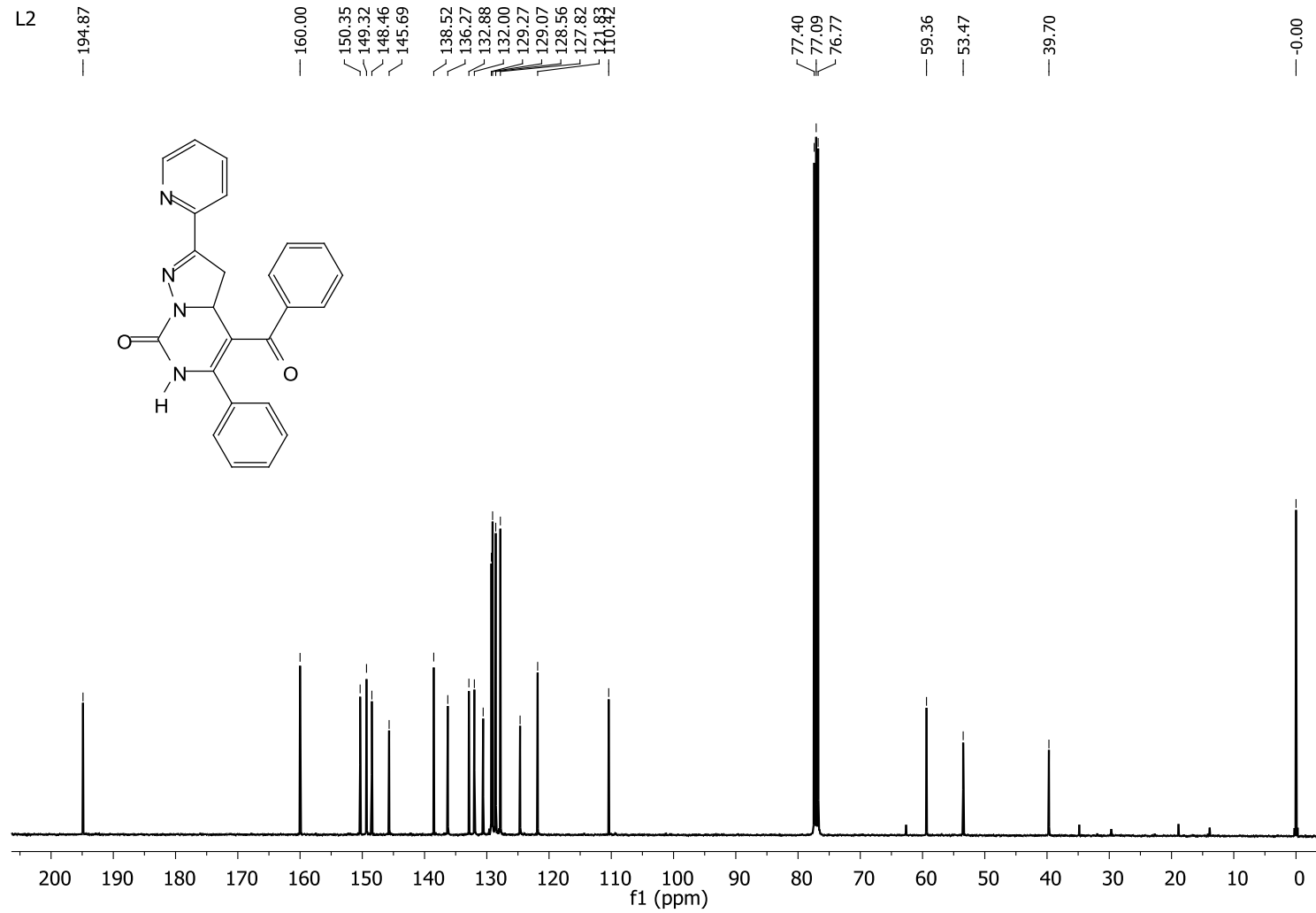


Ek 3.6 **L₂**'nin ESI Kütlesel spektrumu

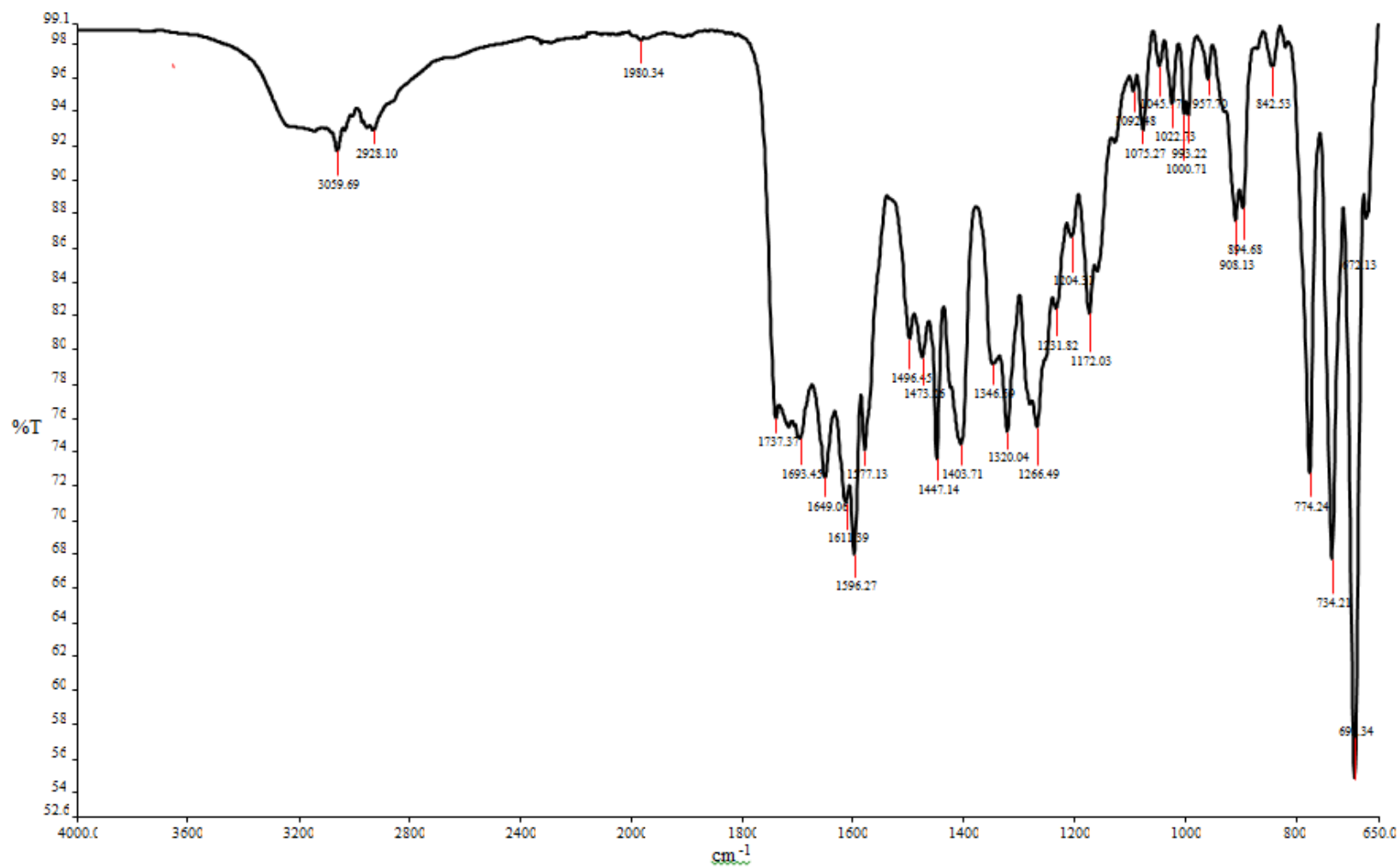




Ek 3.7 6a ve 6b L₂'nin ¹H NMR Spekrumu (CDCl₃-d, δ ppm)



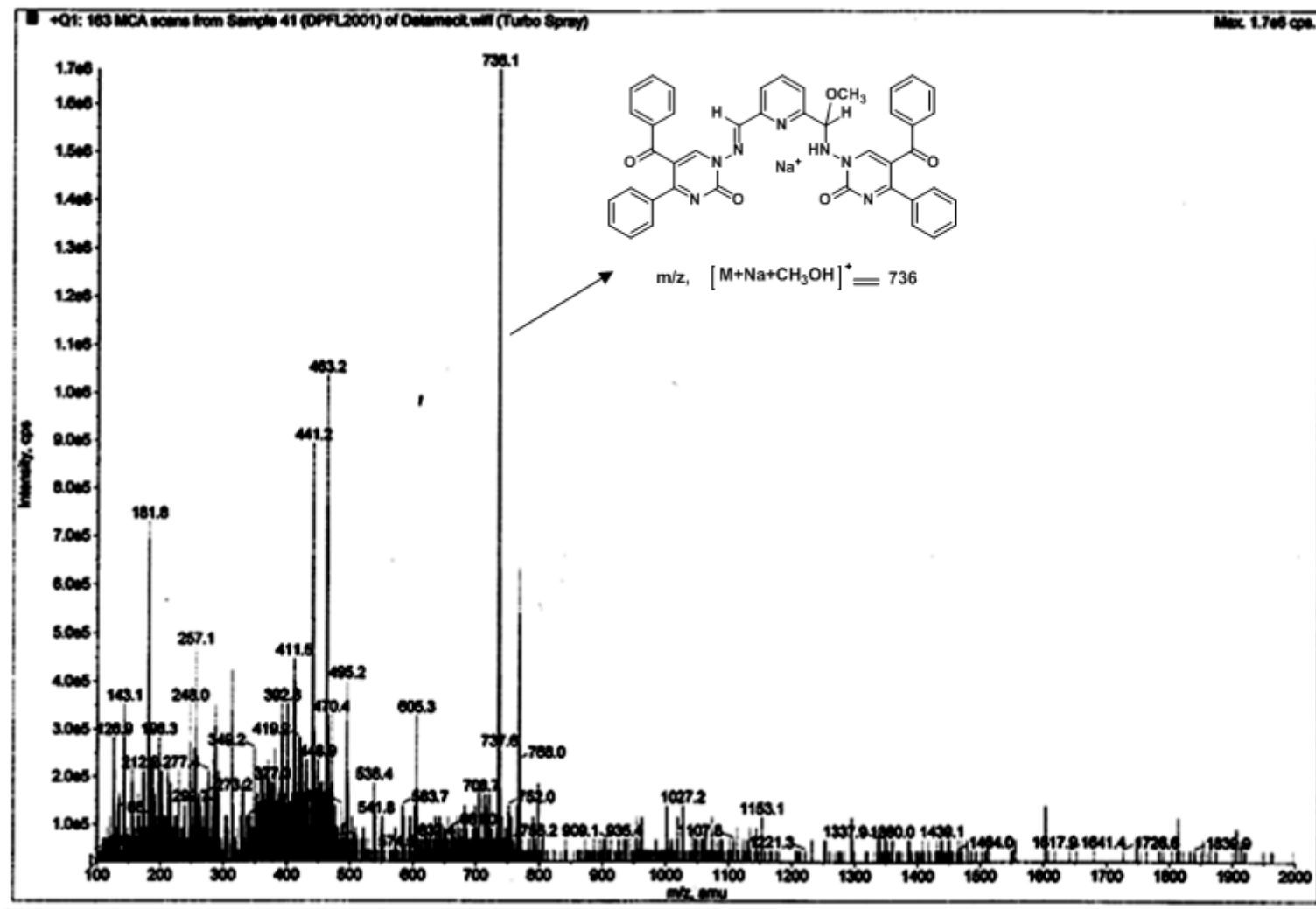
Ek 3.8 L₂'nin ¹³C NMR Spekumu (CDCl₃-d, δ ppm)



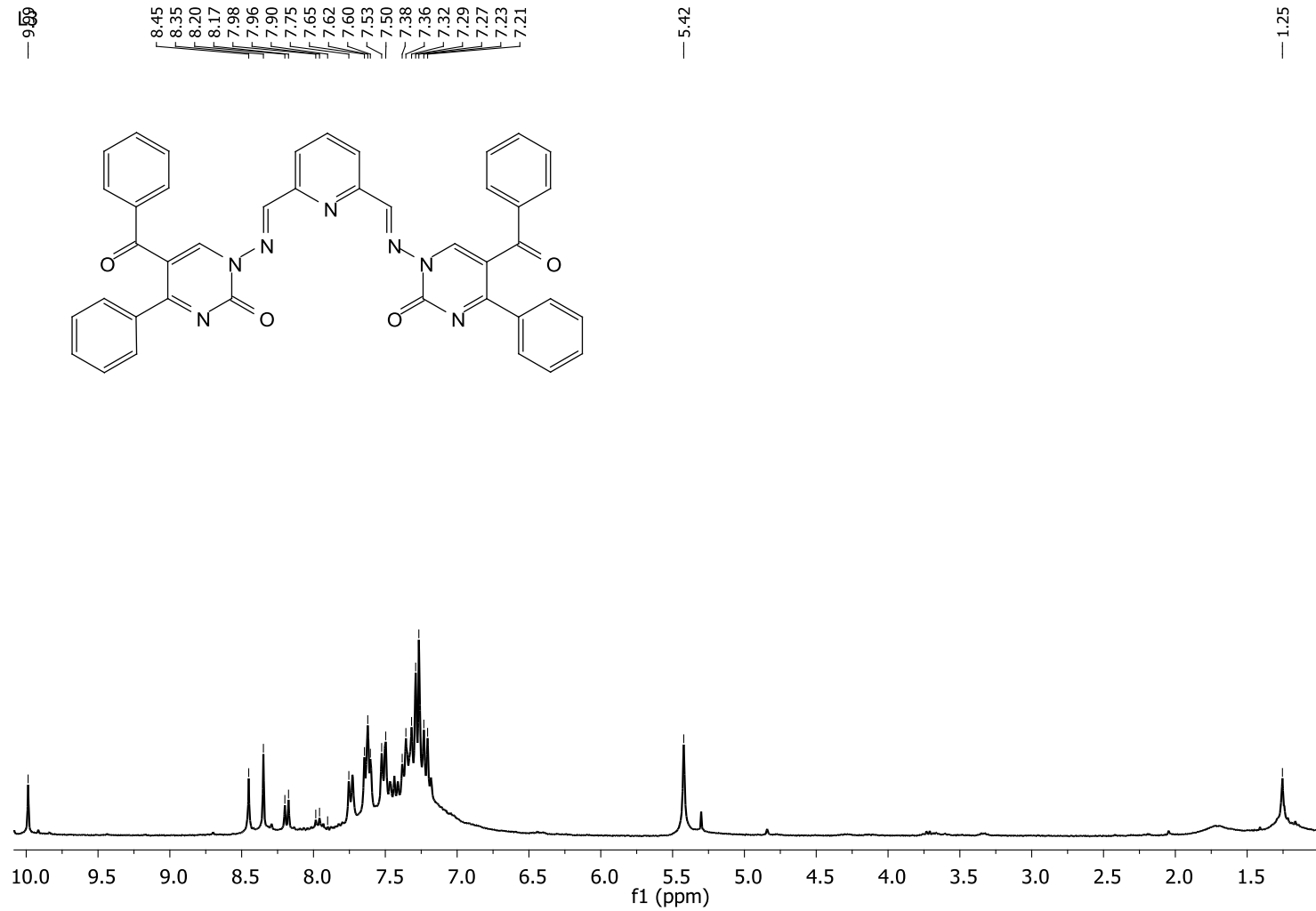
Ek 3.9 L₂'nin FT-IR spektrumu

CCDC deposition no.	995206
Kimyasal formülü	$C_{24}H_{18}N_4O_2$
Formül ağırlığı	394.42
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073
Kristal sistemi	Monoclinic
Uzay grubu	$P 2_1/n$
Birim hücre parametreleri	
$a \neq b \neq c$ (Å)	6.1402 (3), 21.4470 (15), 15.0049 (8)
$\alpha = \gamma \neq \beta$ (°)	90, 97.407 (4)
Hacim (Å ³)	1959.5 (2)
Z	4
Hesaplanan yoğunluk (Mg/m ³)	1.337
μ (mm ⁻¹)	0.09
F ₀₀₀	824
Kristal boyut (mm)	0.560 x 0.297 x 0.100
h_{min}, h_{max}	-7, 7
k_{min}, k_{max}	-26, 23
l_{min}, l_{max}	-18, 18
Veri toplamak için aralık (°)	26.0, 1.7
Ölçülmüş refleksiyonlar	20046
Bağımsız/gözlenmiş refleksiyonlar	3867
Düzeltilme metodu	Full-matrix least-squares on F ²
$wR(F^2)$	0.096
R _{int}	0.100
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e/ Å ³)	0.14, -0.12

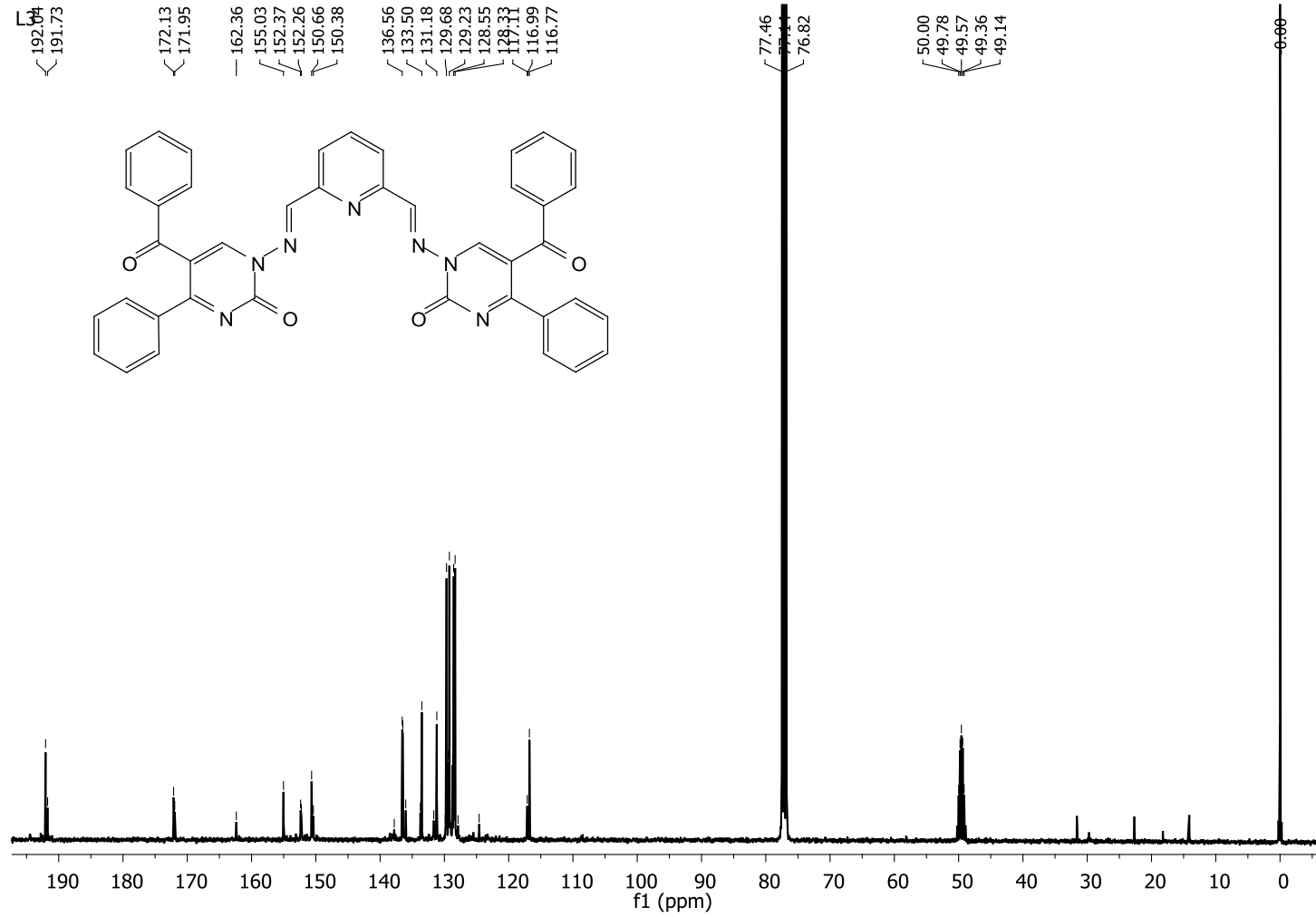
Ek 3.10 L₂'nin kristal veri ve yapısal bulguları



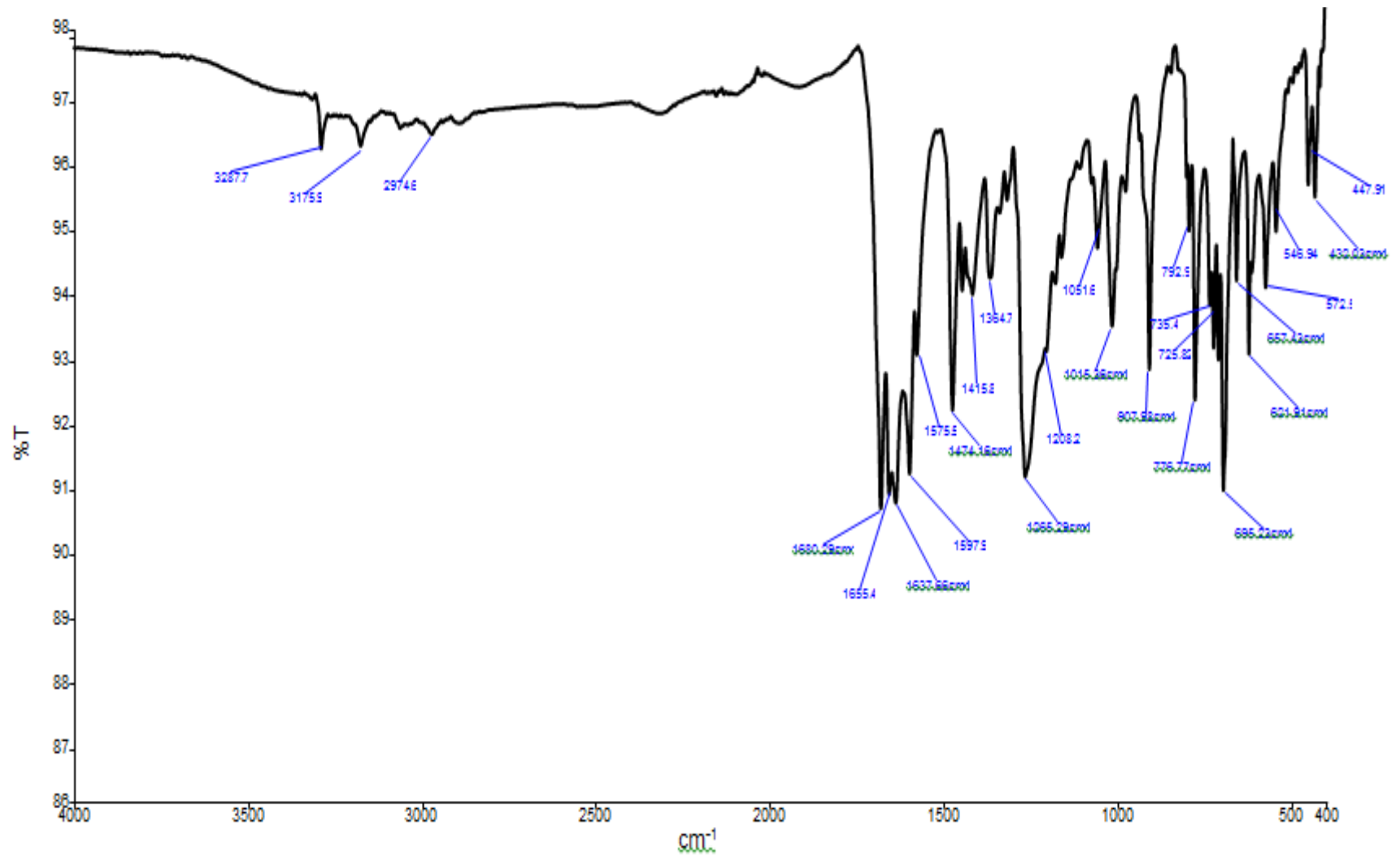
Ek 3.11 L₃'ün ESI Kütle spektrumu



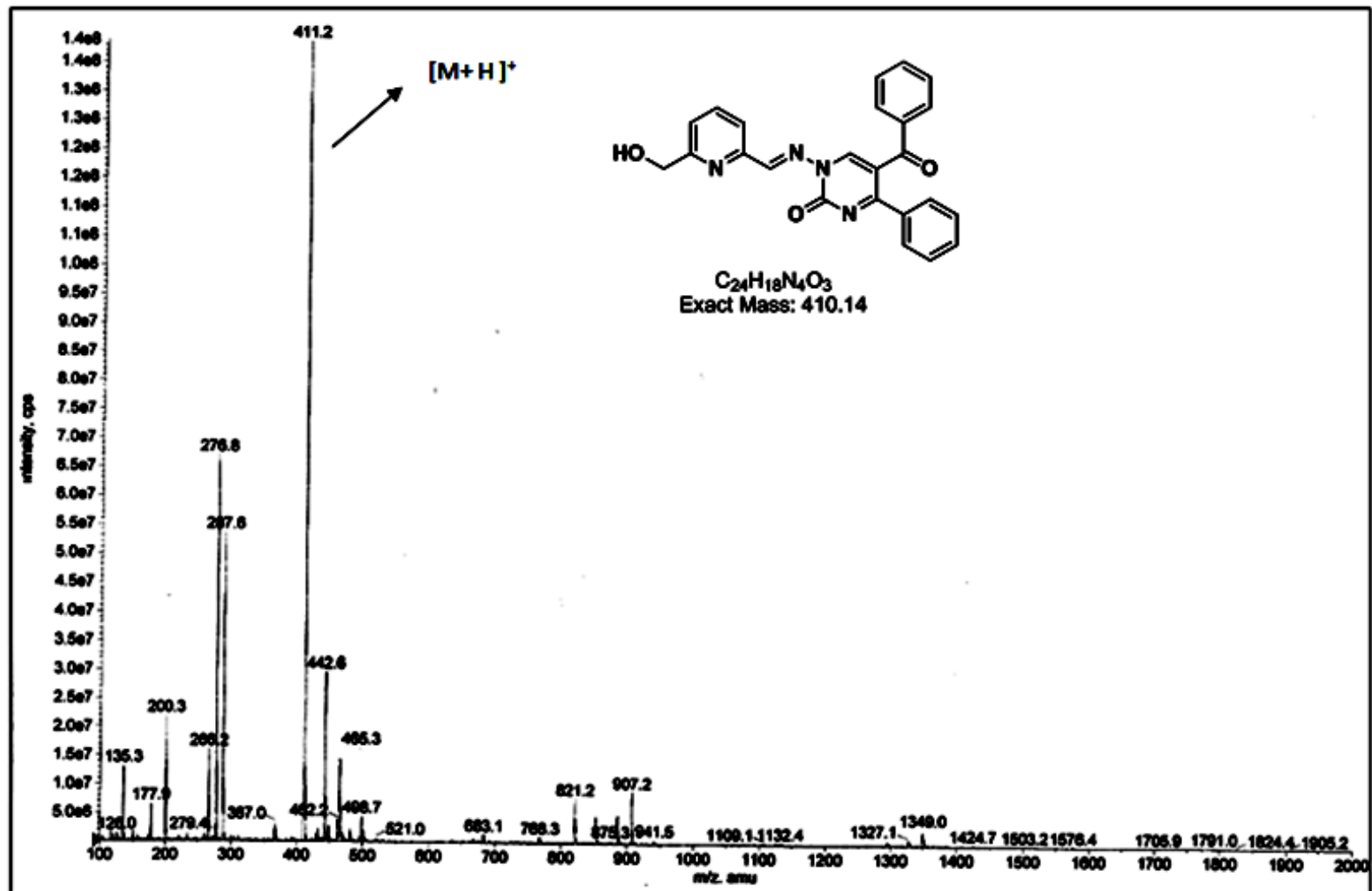
Ek 3.12 L₃'ün ¹H NMR Spektrumu (CDCl₃-d, δ ppm)



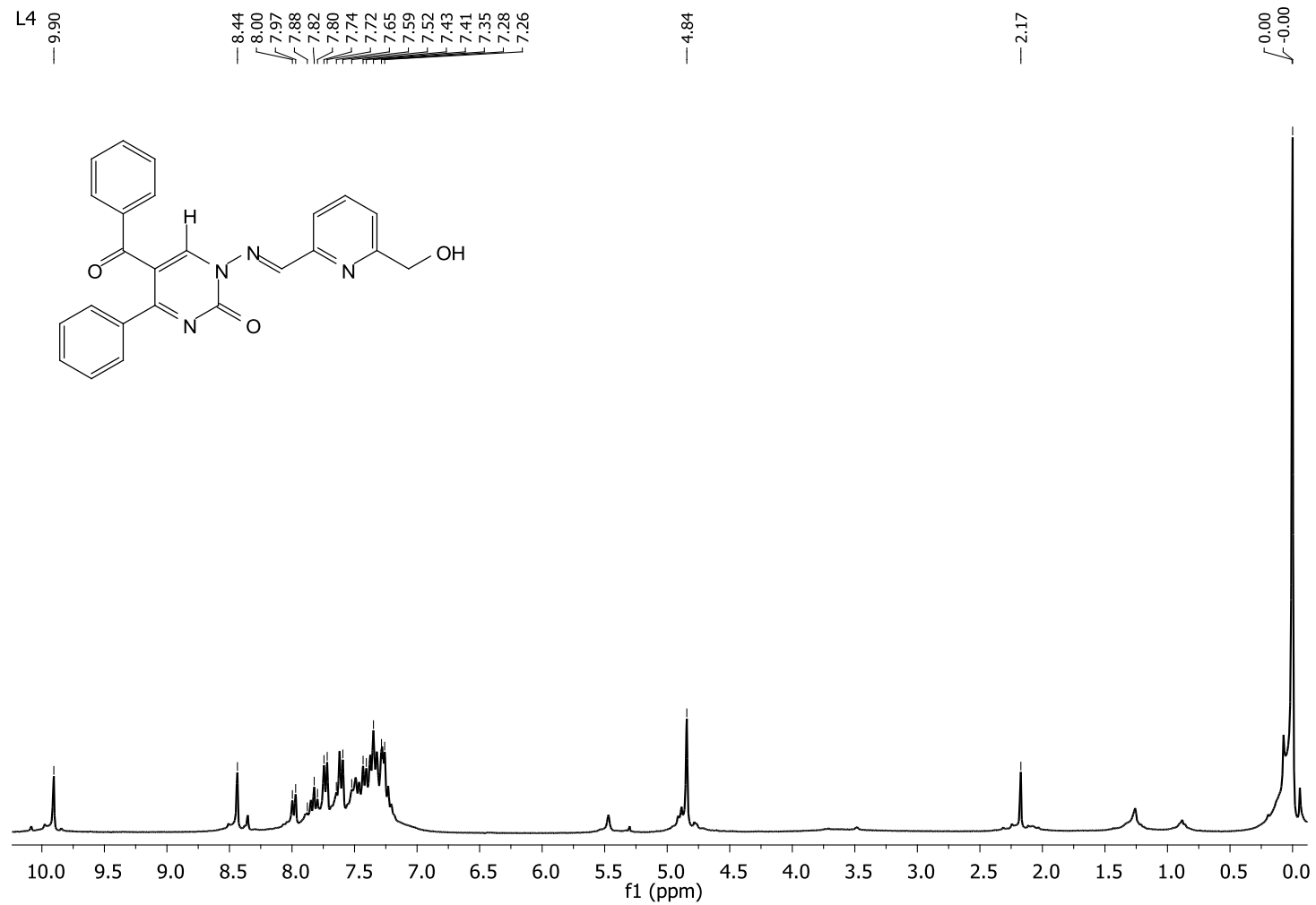
Ek 3.13 L₃'ün ¹³C NMR Spektrumu (CDCl₃-d, δ ppm)



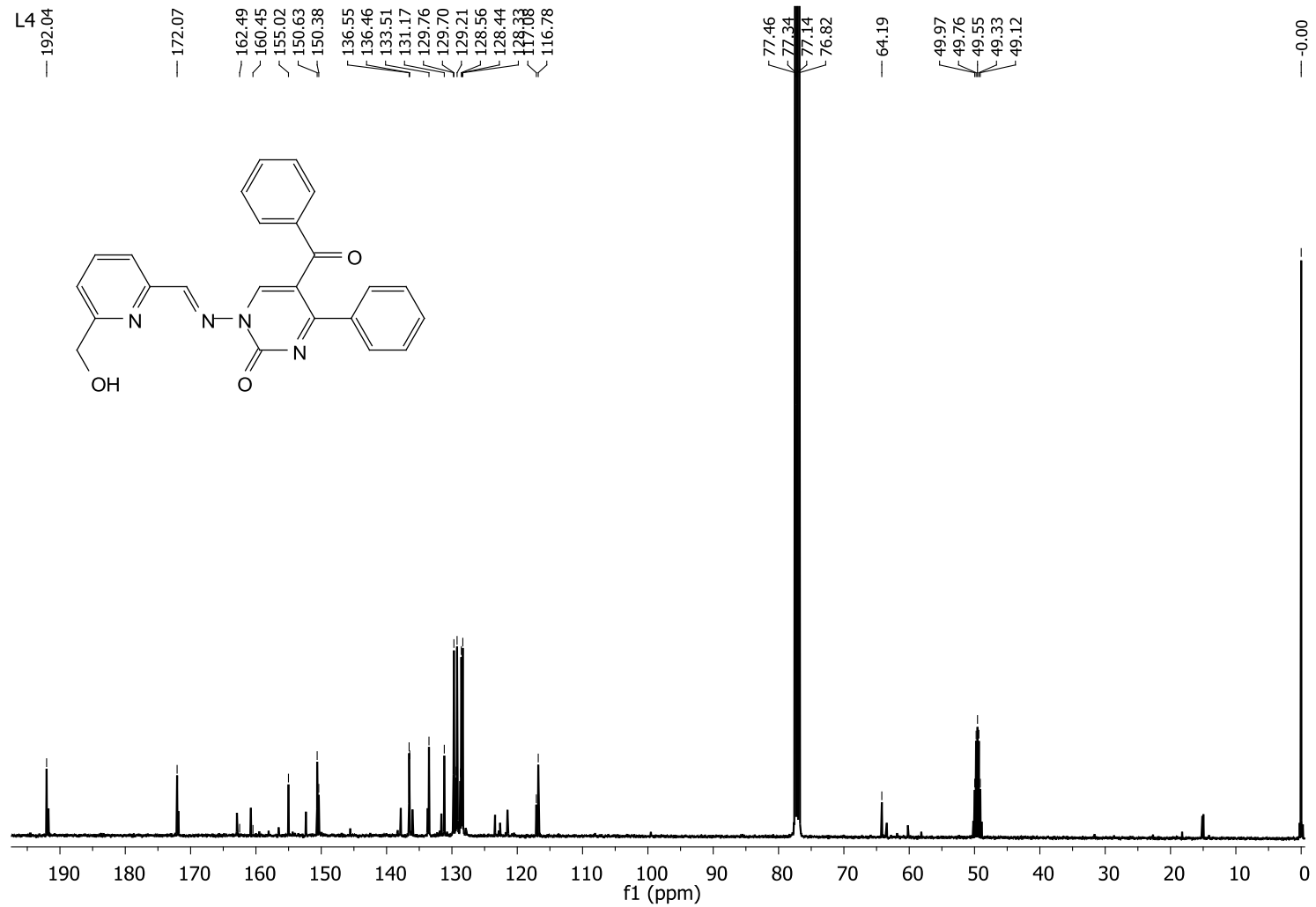
Ek 3.14 L₃'ün FT-IR spektrumu



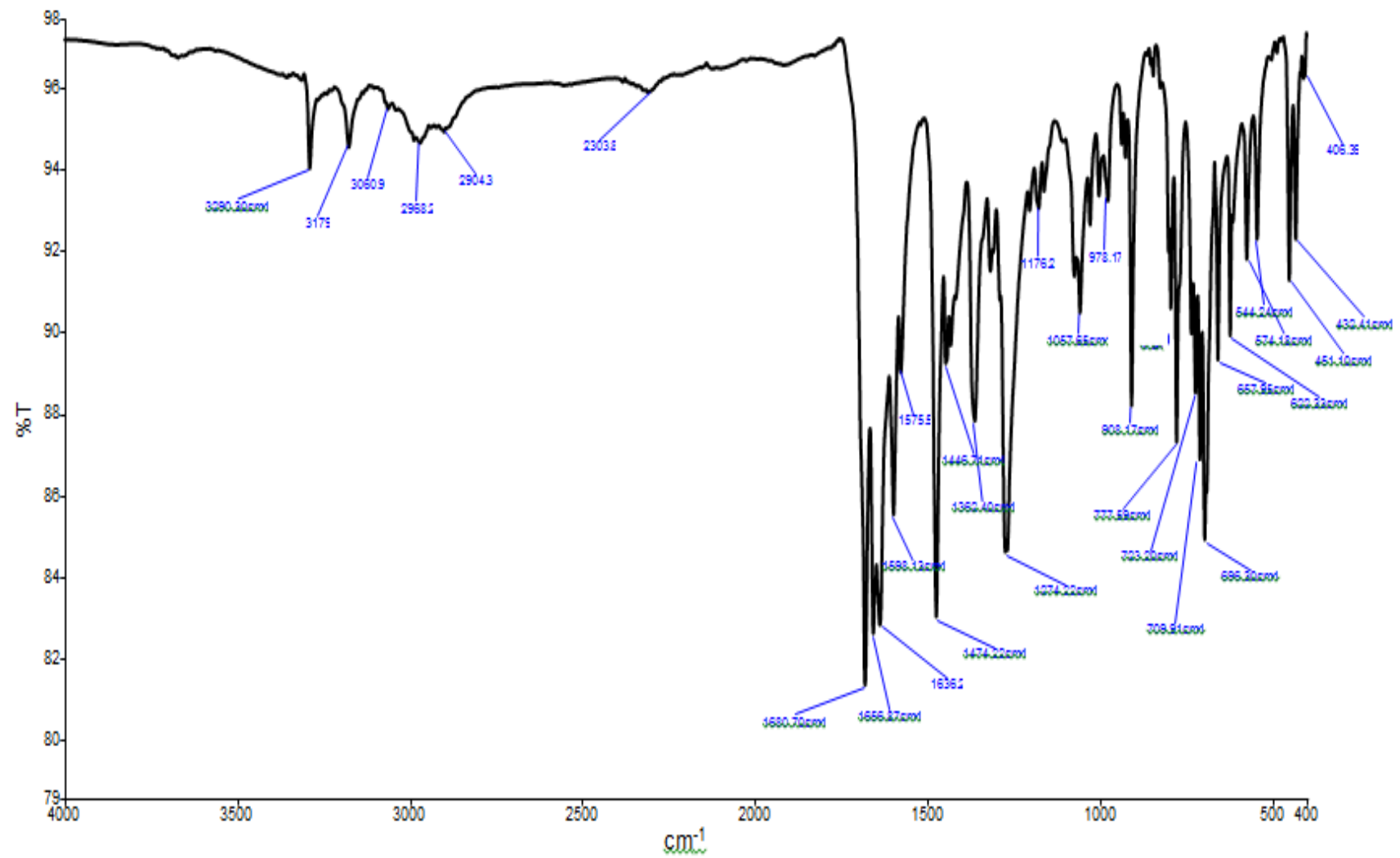
Ek 3.15 HL₄'ün ESI Kütle Spektrumu



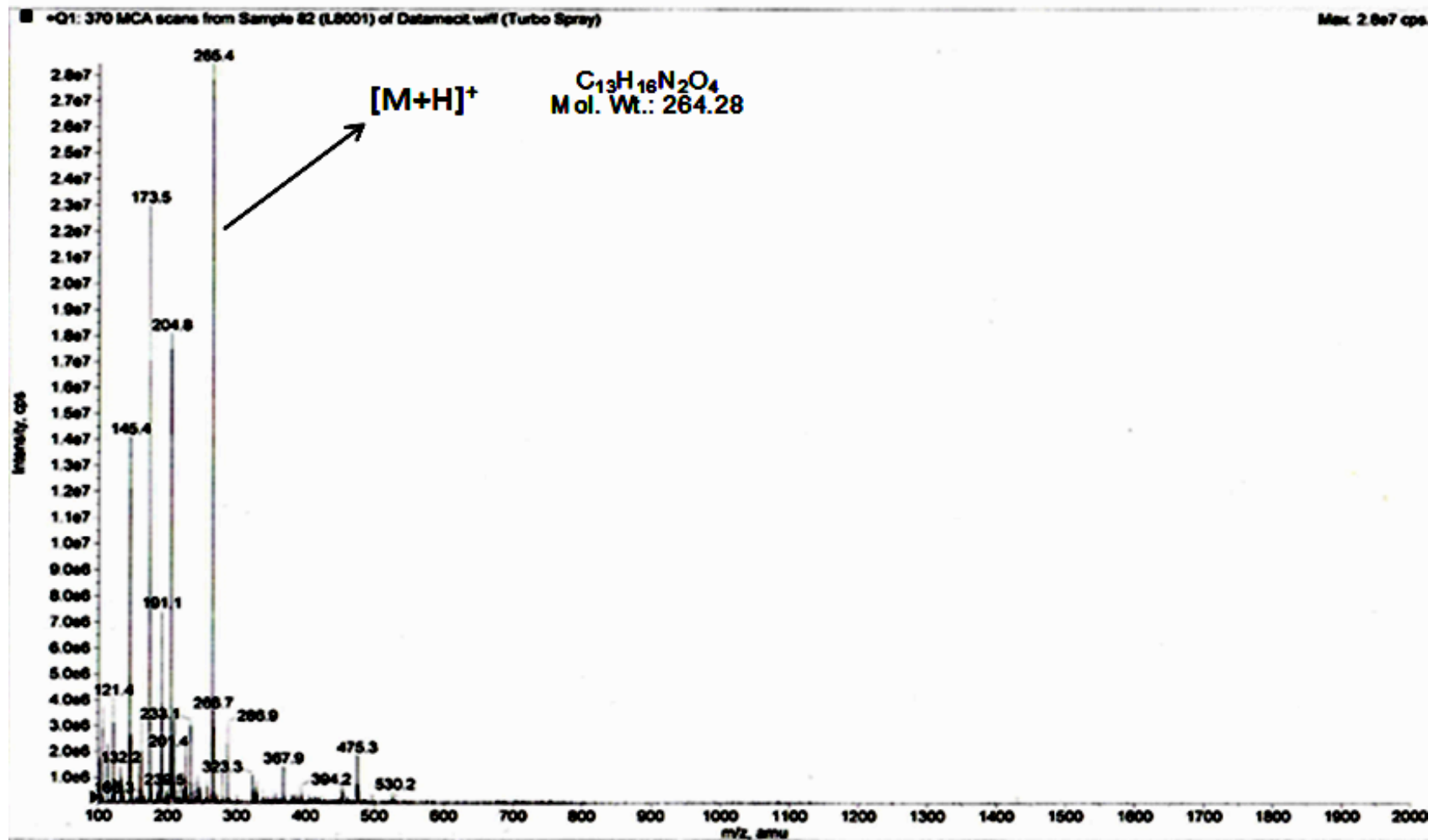
Ek 3.16 HL₄'ün ¹H NMR spectrumu (CDCl₃-d, δ ppm)



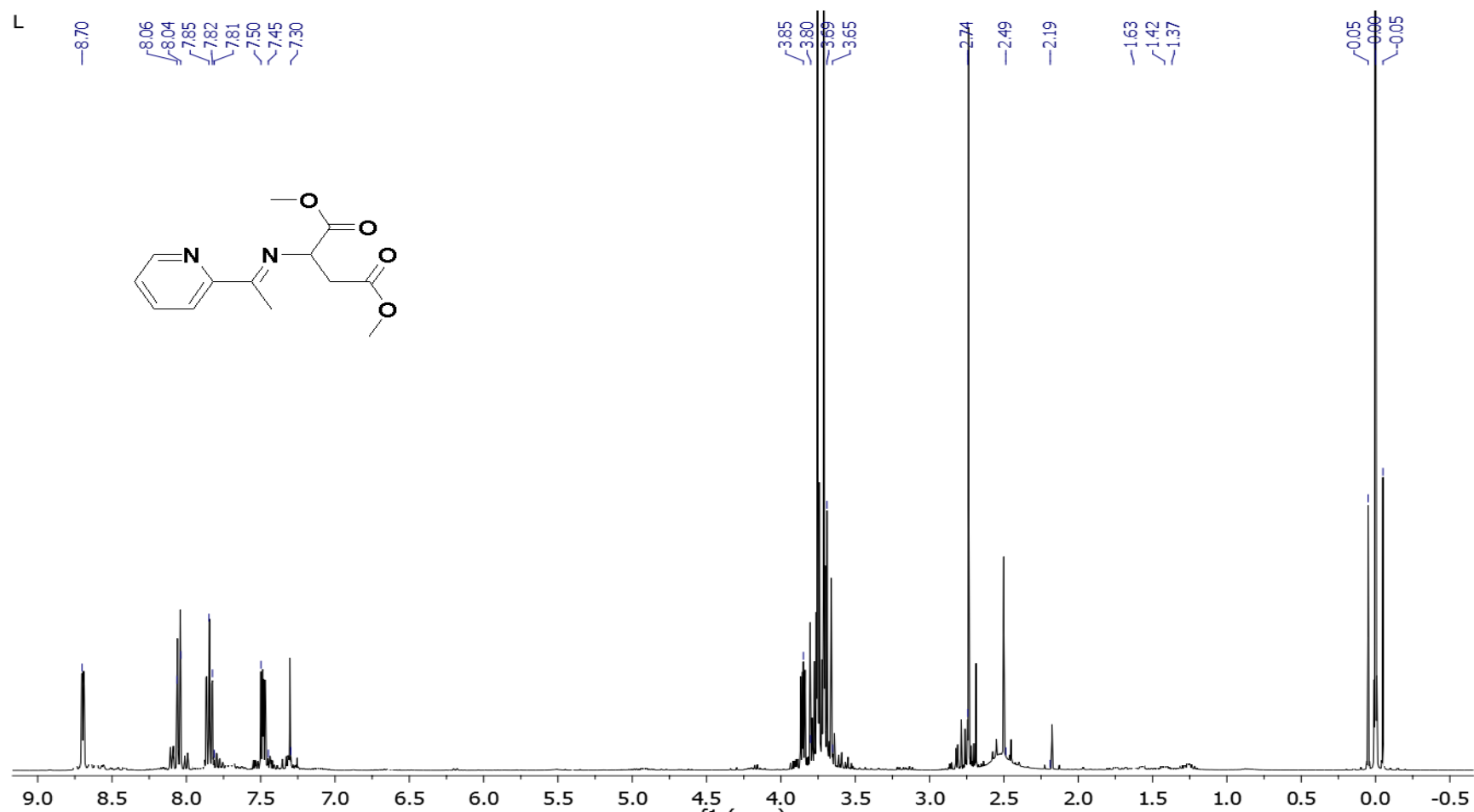
Ek 3.17 HL₄'ün ¹³C NMR spectrumu (CDCl₃-d, δ ppm)



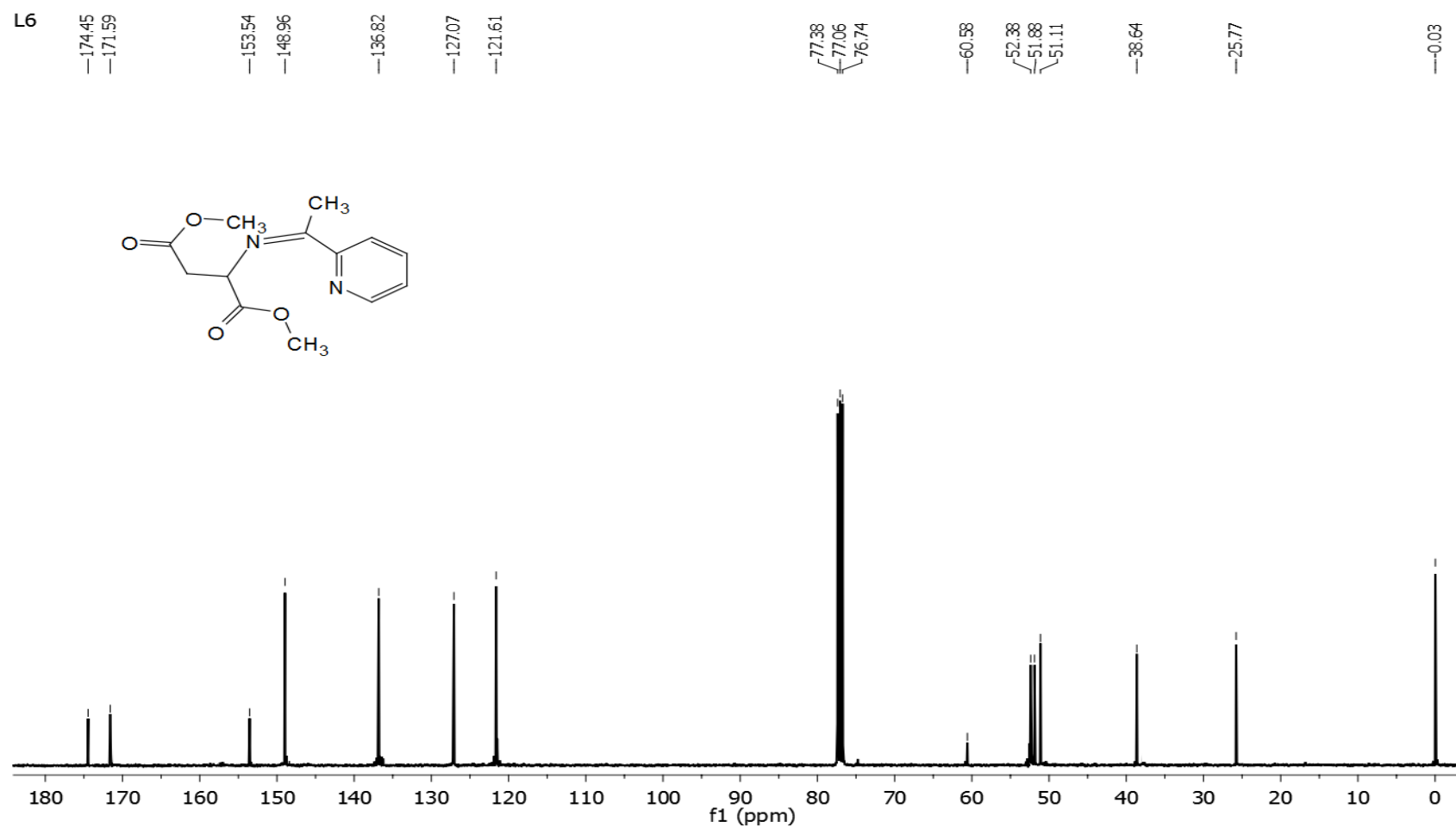
Ek 3.18 HL₄'ün FT-IR spektrumu
122



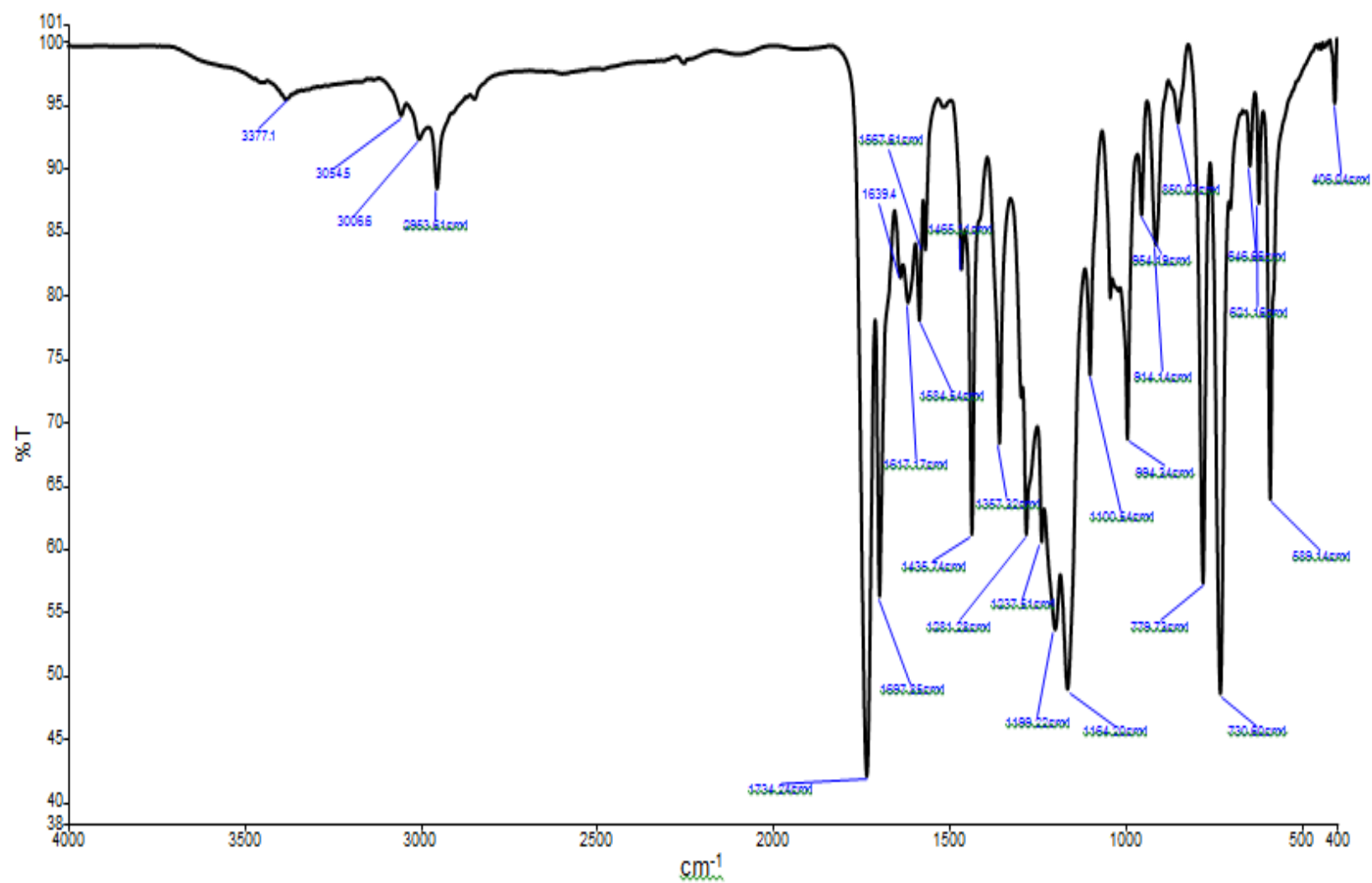
Ek 3.19 L₅'in ESI Kütüle Spektrumu



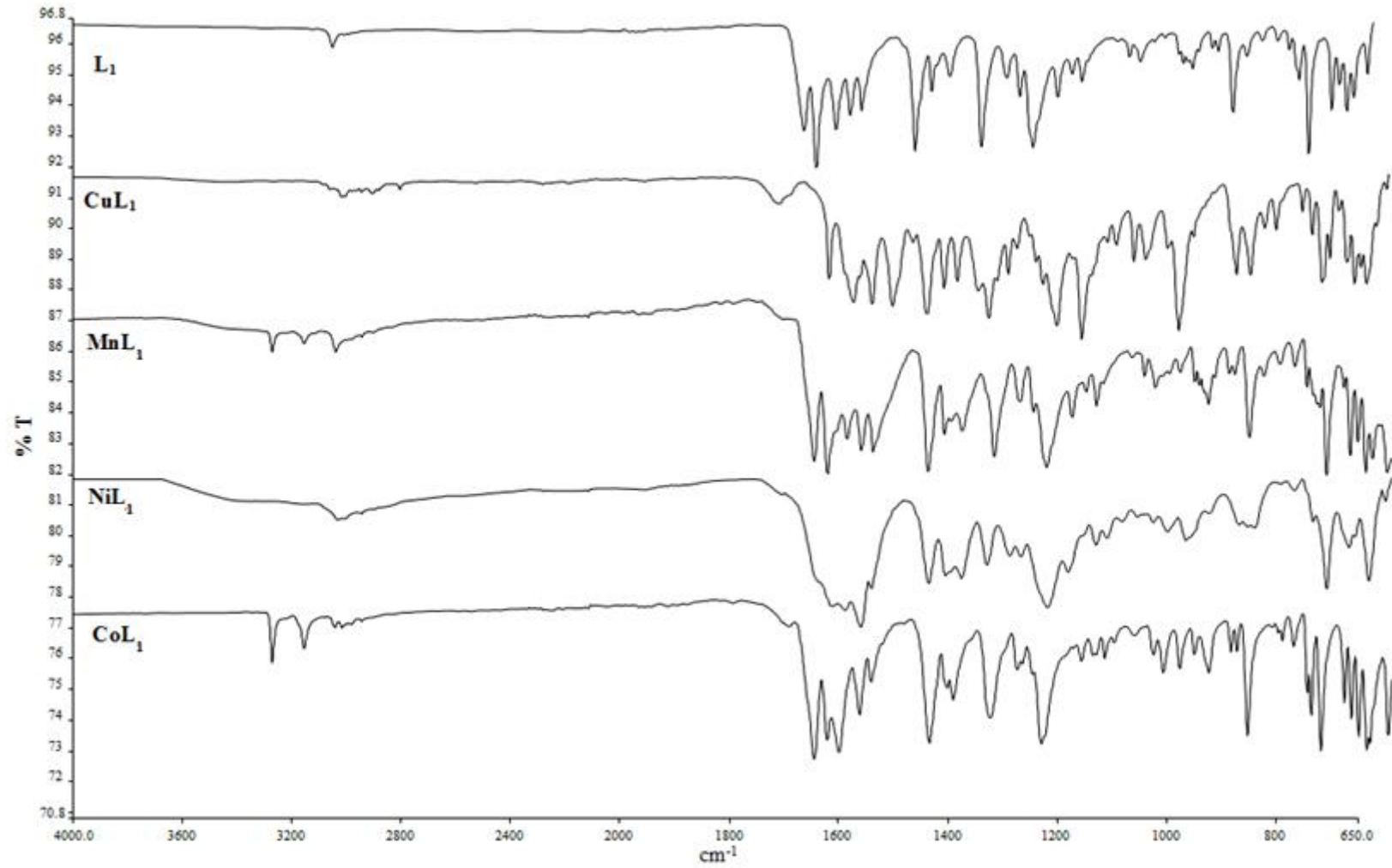
Ek 3.20 L₅'in ¹H NMR spectrumu (CDCl₃-d, δ ppm)



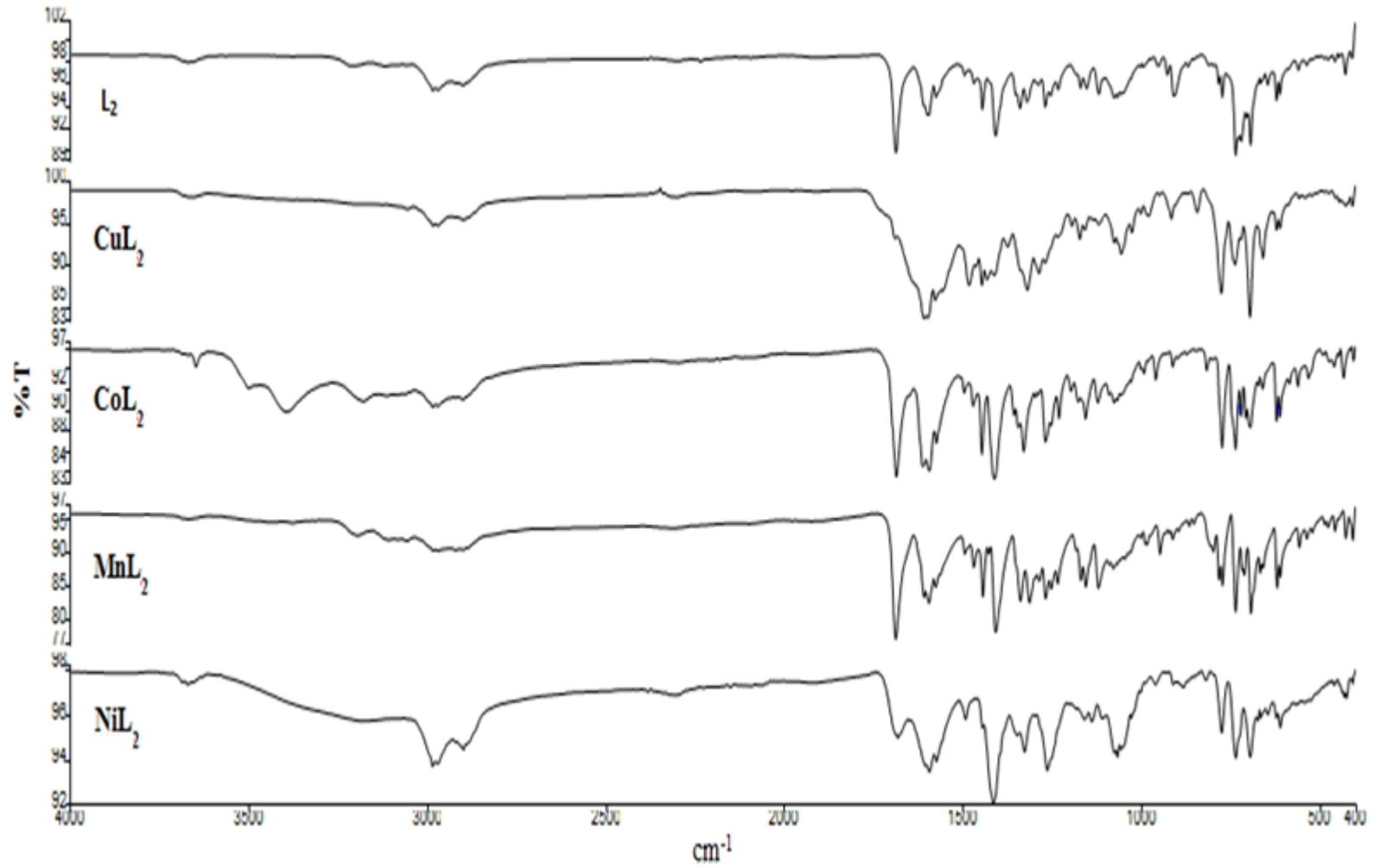
Ek 3.21 L₅'in ^{13}C NMR spectrumu (CDCl₃-d, δ ppm)



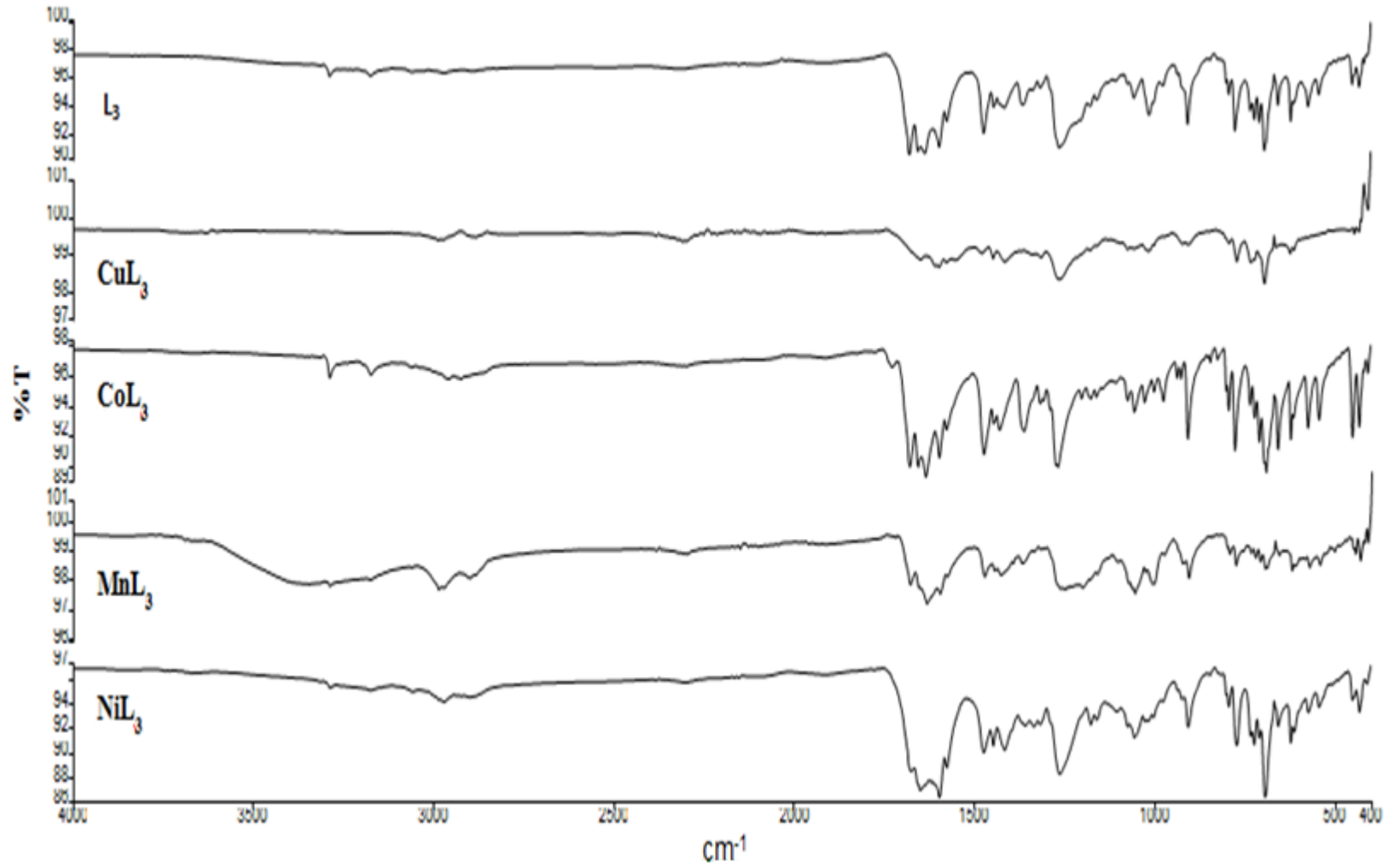
Ek 3.22 L₅'in FT-IR spektrumu



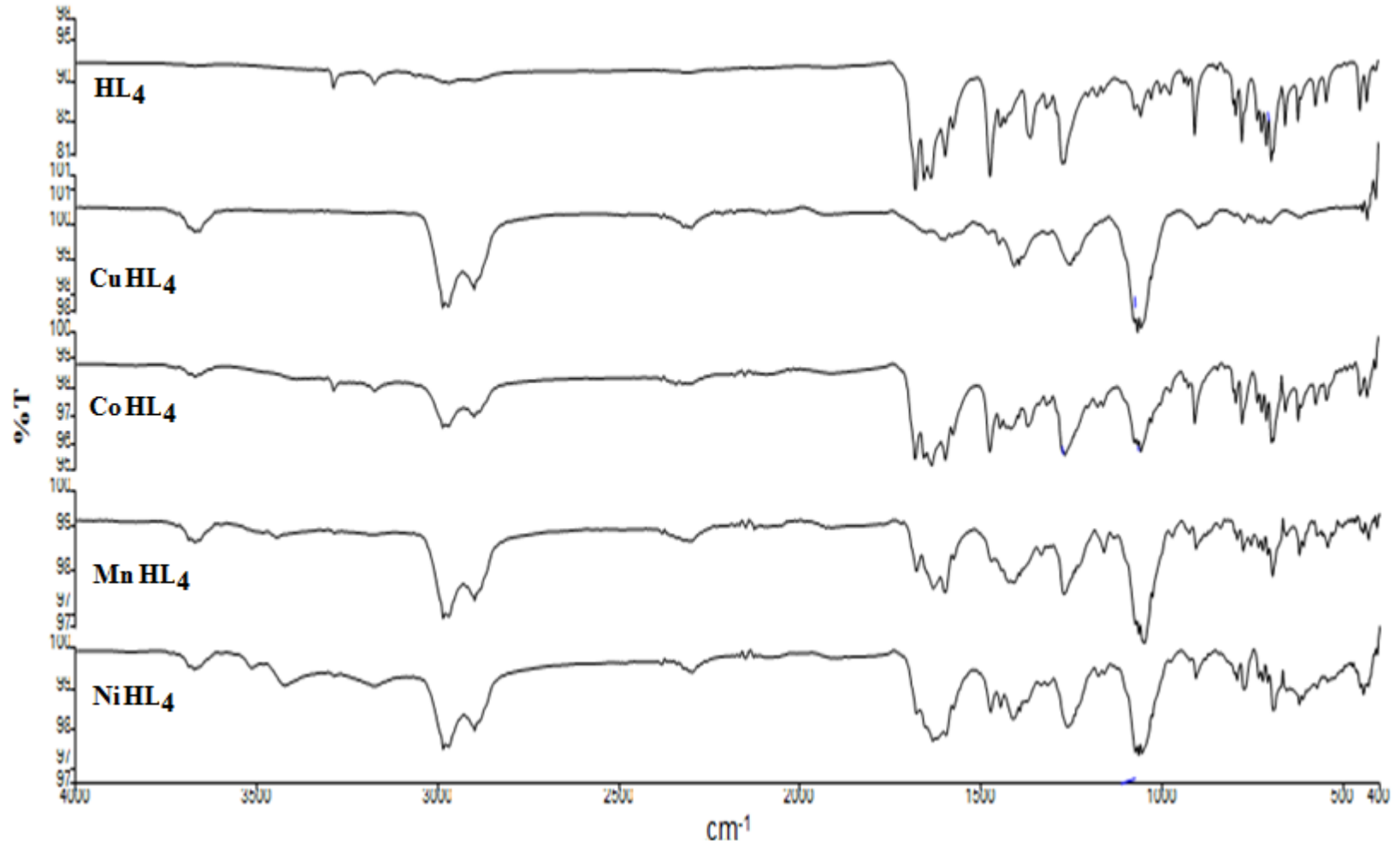
Ek 4.1 L_1 ve Cu(II), Mn(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin FT-IR spektrumları



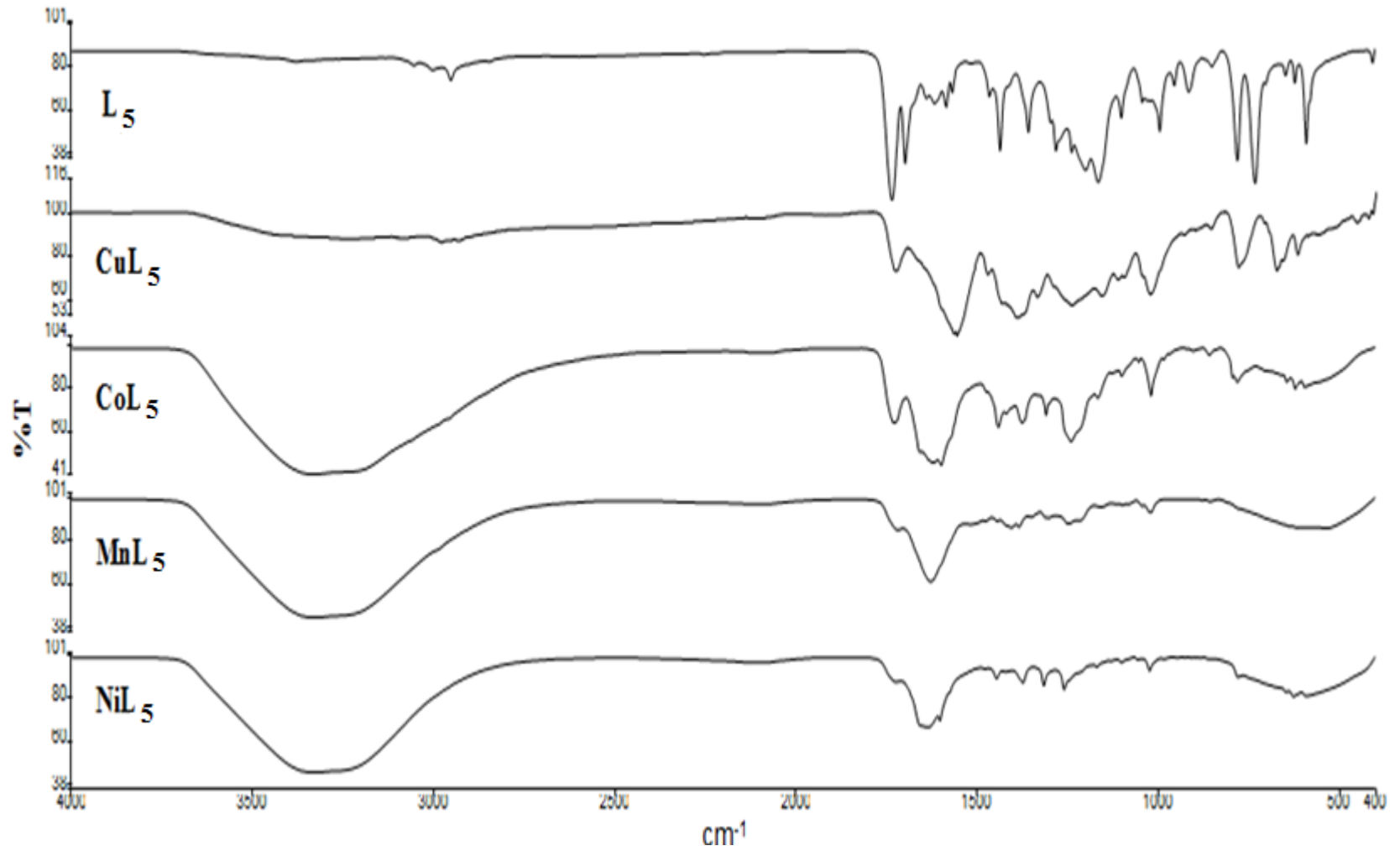
Ek 4.2 L₂ ve Cu(II), Mn(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin FT-IR spektrumları



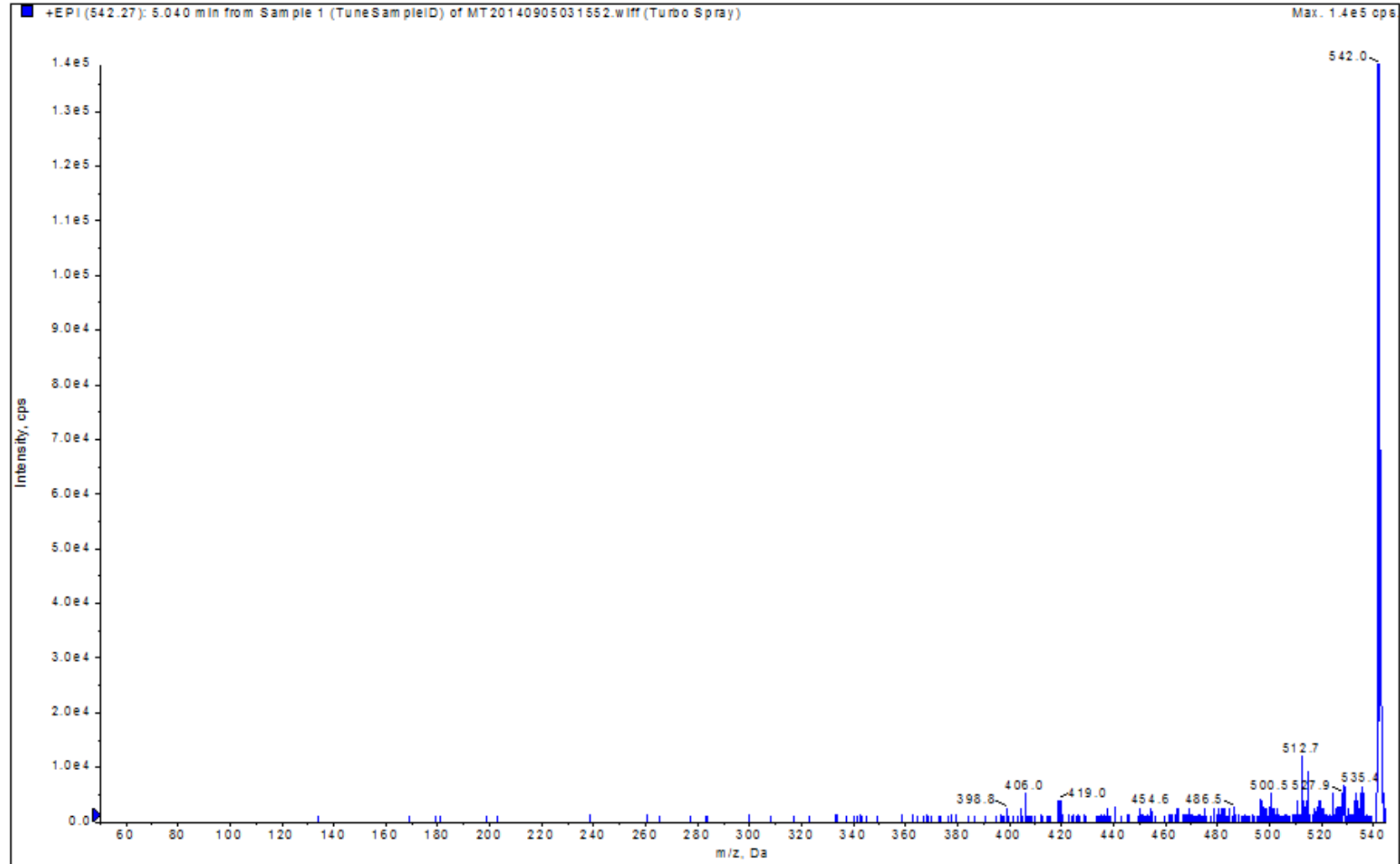
Ek 4.3 L₃ ve Cu(II), Mn(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin FT-IR spektrumları



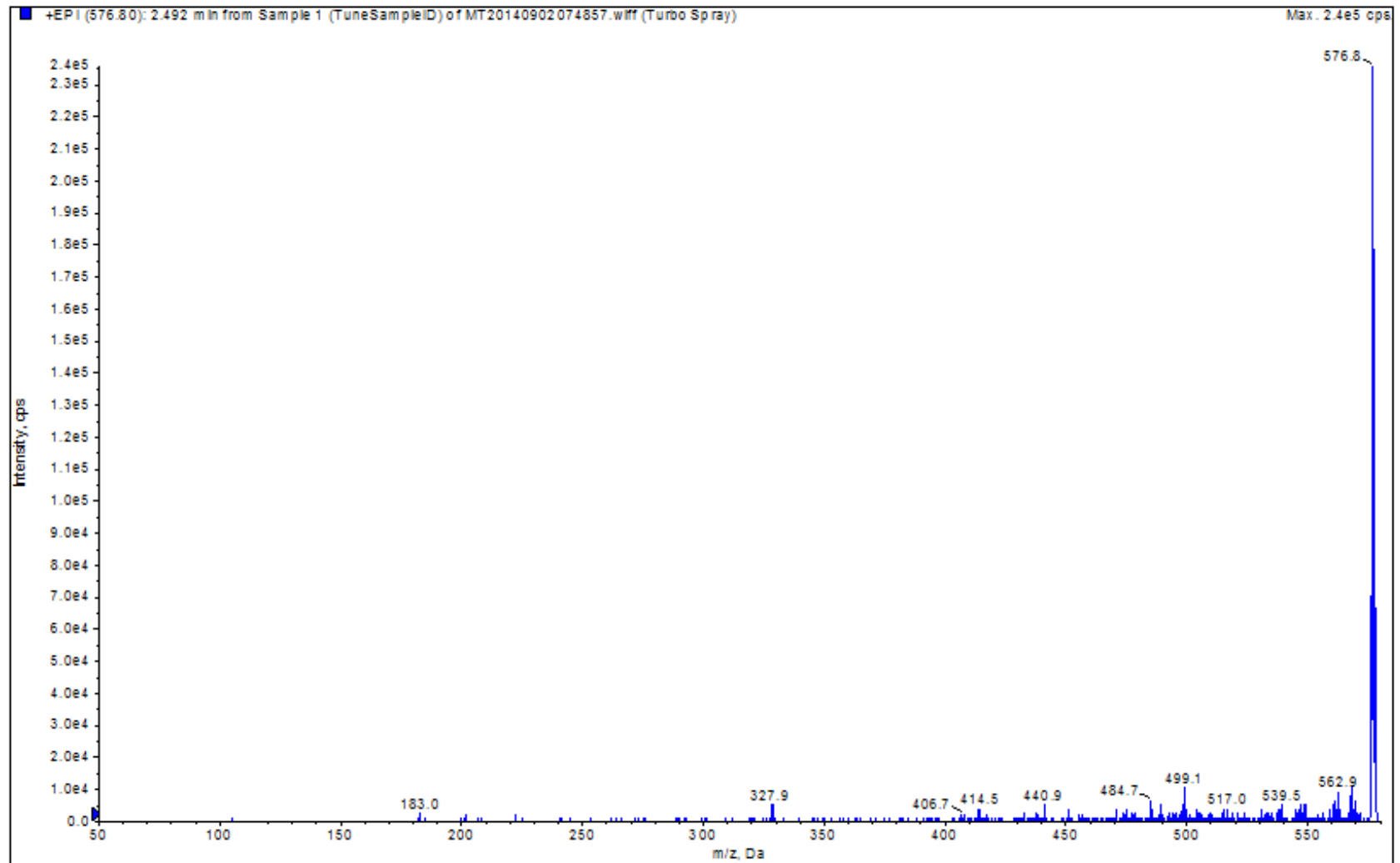
Ek 4.4 HL₄ ve Cu(II), Mn(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin FT-IR spektrumları



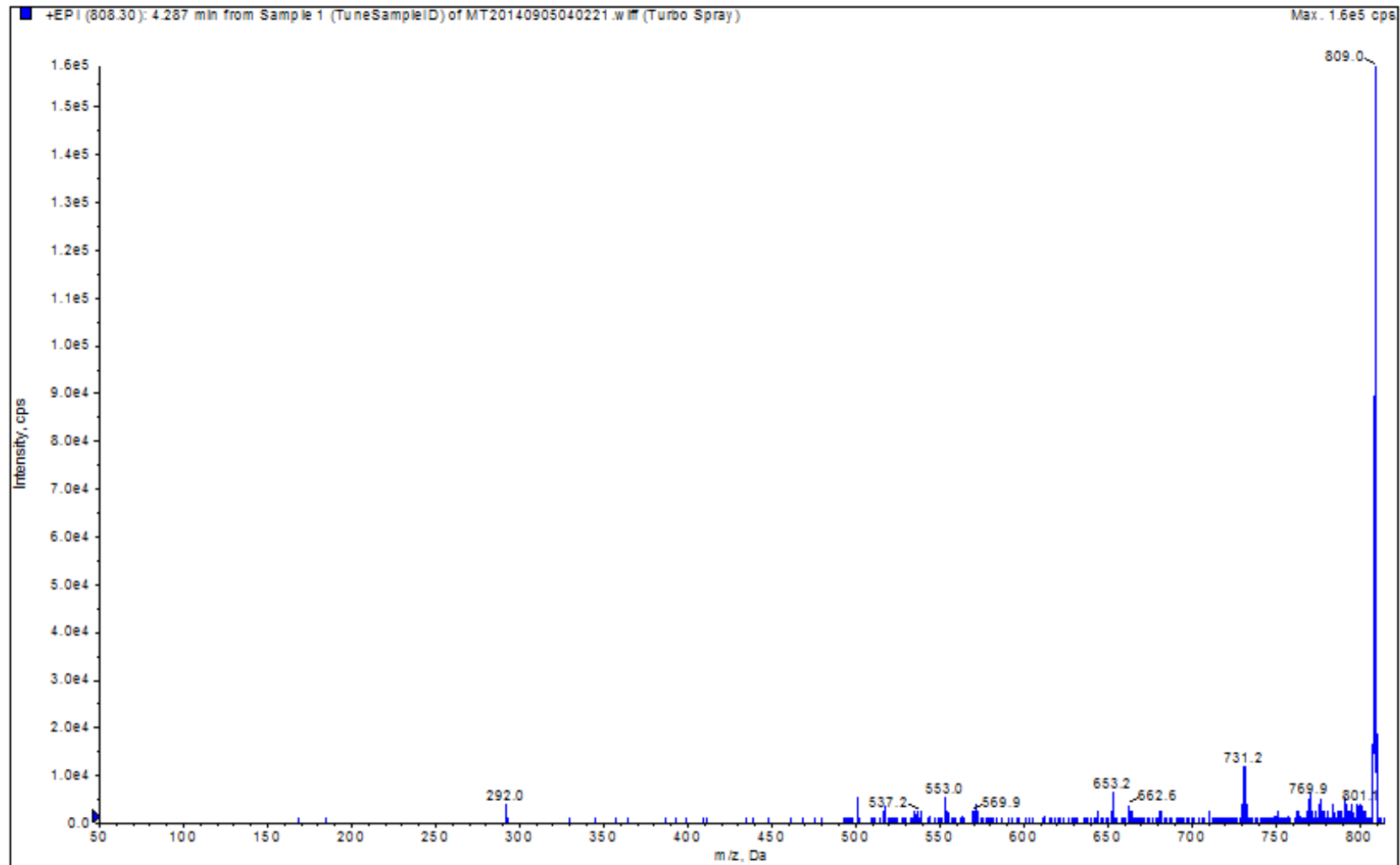
Ek 4.5 L_5 ve Cu(II), Mn(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin FT-IR spektrumları



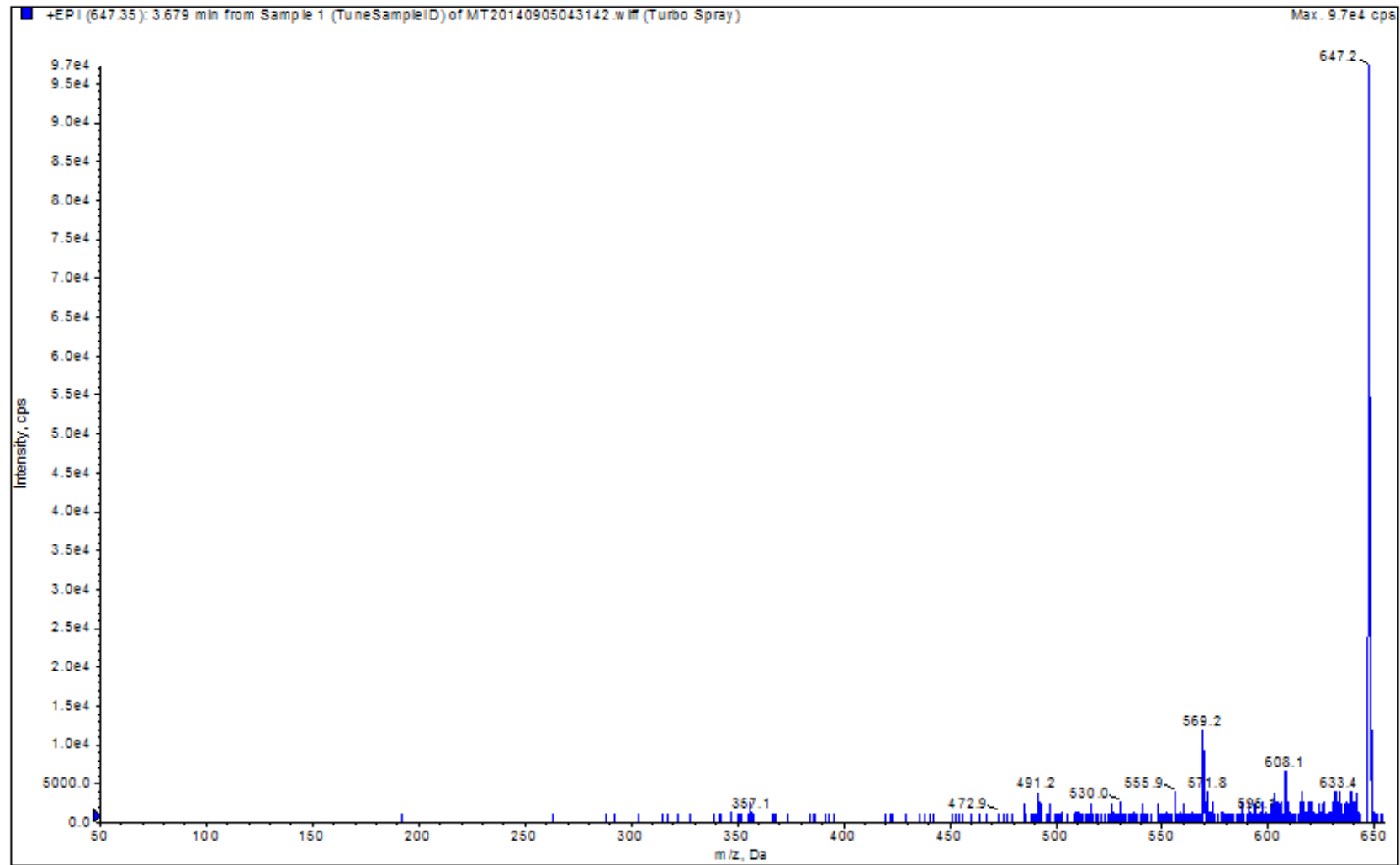
Ek 4.6 L_1 'in Mn(II) kompleksinin Tandem MS spektrumu



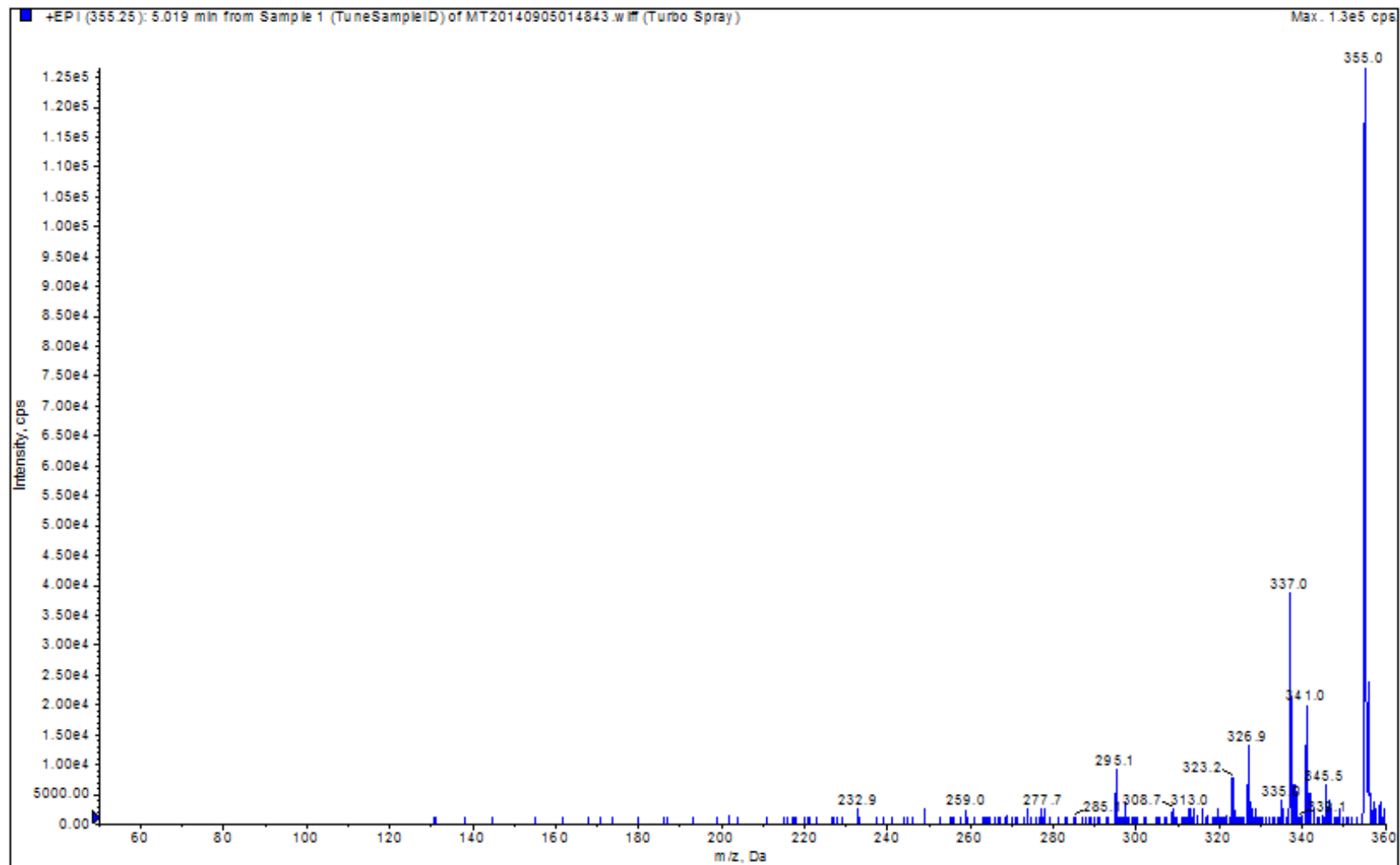
Ek 4.7 L_2 'nin Cu(II) kompleksinin Tandem MS spektrumu



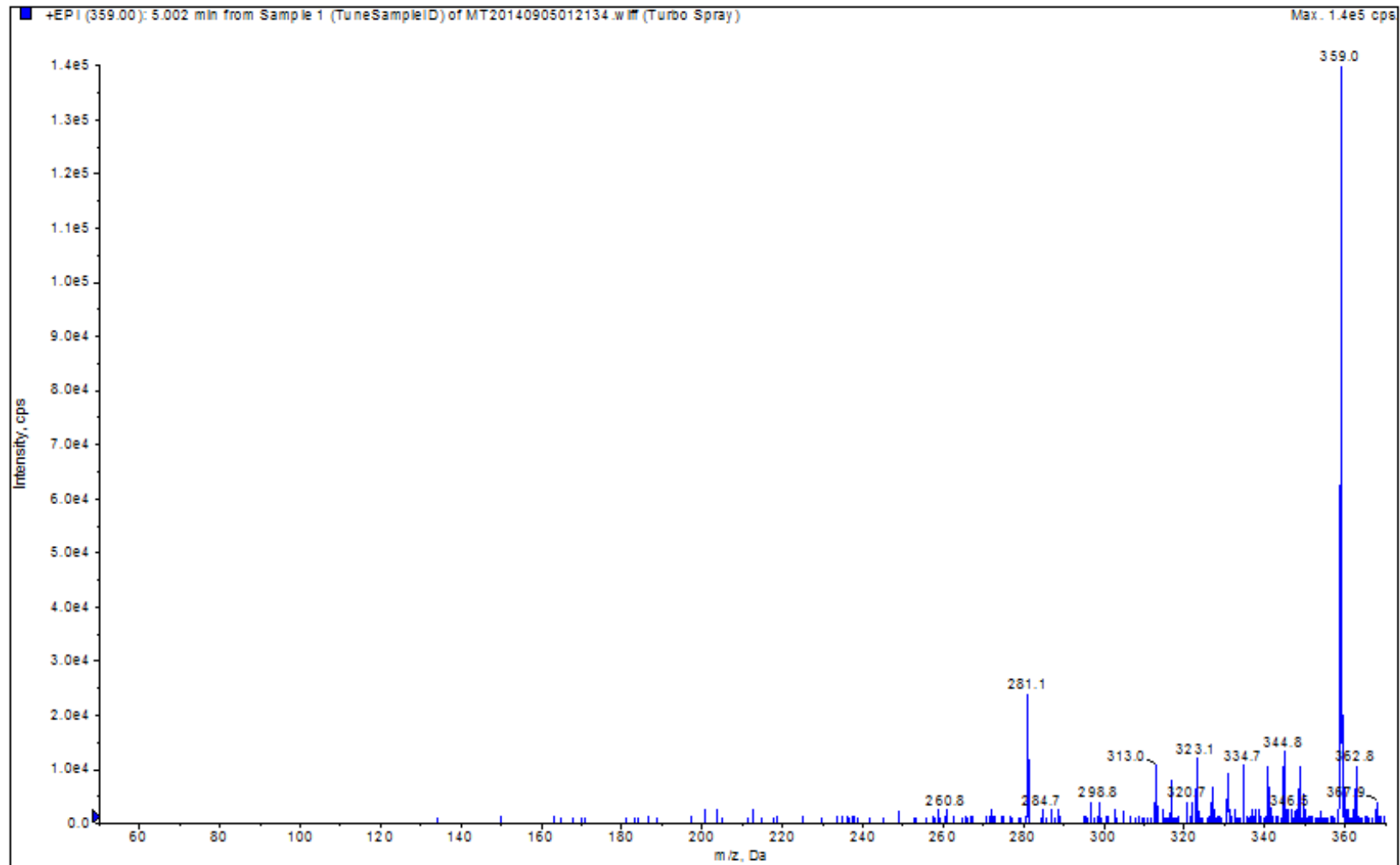
Ek 4.8 L₃'ün Ni(II) kompleksinin Tandem MS spektrumu



Ek 4.9 L₄'ün Co(II) kompleksinin Tandem MS spektrumu



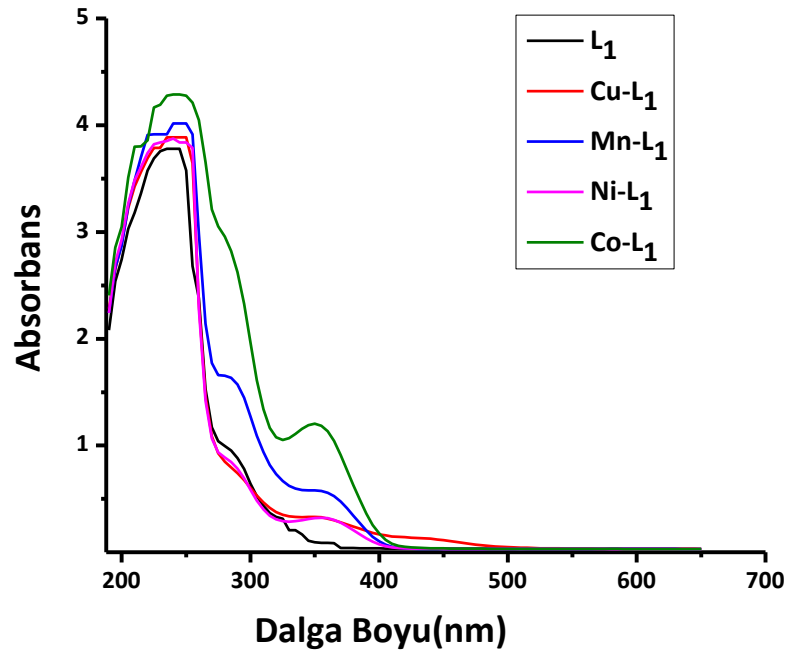
Ek 4.10 L₅'in Mn(II) kompleksinin Tandem MS spektrumu



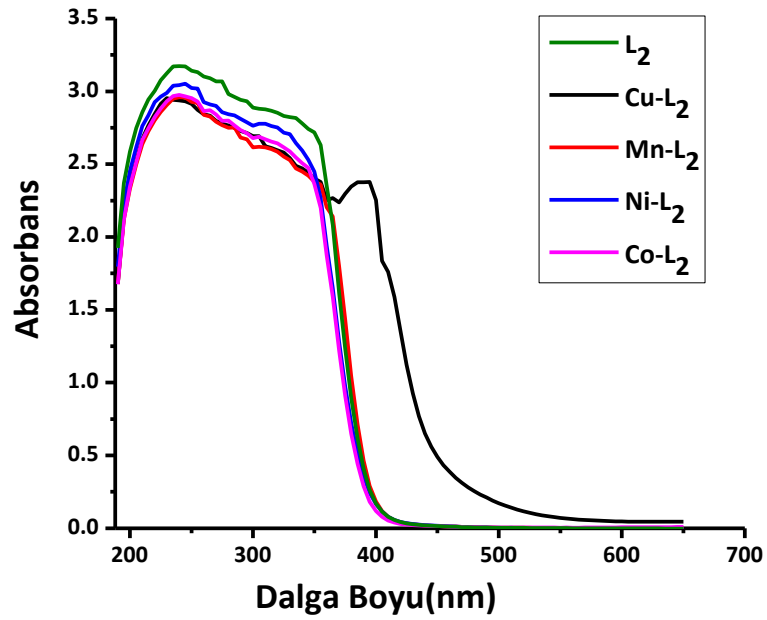
Ek 4.11 L₅'in Ni(II) kompleksinin Tandem MS spektrumu

Ek 4.12 Metal komplekslerinin Kapalı formülleri, Molekül ağırlıkları ve Tandem MS'deki Moleküler iyonlaşma ve parçalanma ürünleri (**m/z**, Oranlarına göre)

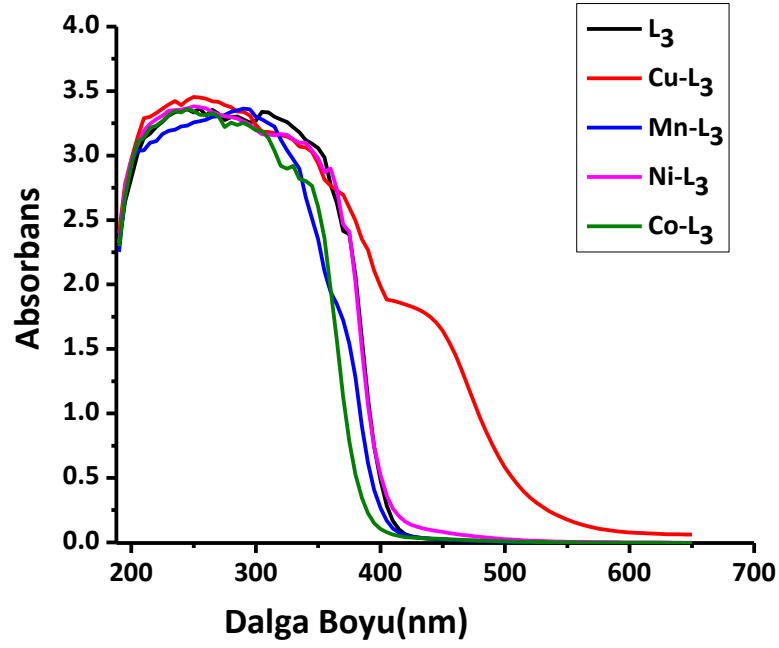
Kod	Kapalı Formül	M _w (g.mol ⁻¹)	MS/MS'de Moleküler iyon ve parçalanma ürünleri (m/z)
1a	C ₂₇ H ₂₂ CuN ₄ O ₆	562,03	562, 555, 547, 534, 516, 492, 475
1b	C ₂₃ H ₂₀ Cl ₂ MnN ₄ O ₄	542,27	543, 542, 534, 512, 486, 454, 398
1c	C ₄₆ H ₃₆ Cl ₂ NiN ₈ O ₆	926,43	927, 926, 912, 896, 854, 810
1d	C ₄₆ H ₃₆ Cl ₂ CoN ₈ O ₆	926,67	927, 926, 919, 884, 856, 810, 754
2a	C ₂₈ H ₂₄ CuN ₄ O ₆	576,06	576, 562, 539, 499, 440, 406, 327
2b	C ₂₄ H ₂₀ Cl ₂ MnN ₄ O ₃	556,30	557, 556, 542, 514, 489, 450, 420, 398
2c	C ₄₈ H ₄₄ Cl ₂ NiN ₈ O ₈	990,51	991, 990, 962, 885, 811, 745, 610
2d	C ₄₈ H ₃₆ Cl ₂ CoN ₈ O ₄	918,69	919, 904, 898, 876, 842, 728, 525
3a	C ₄₅ H ₃₉ CuN ₇ O ₁₁	917,38	918, 917, 802, 852, 826, 816, 761, 740
3b	C ₄₁ H ₃₃ Cl ₂ MnN ₇ O ₇	861,59	868, 861, 854, 816, 786, 771, 744
3c	C ₄₁ H ₂₃ Cl ₂ NiN ₇ O ₄	808,3	809, 808, 801, 769, 731, 653, 569, 553, 537
3d	C ₈₂ H ₄₆ Cl ₂ CoN ₁₄ O ₈	1491,4	1491, 1484, 1451, 1256, 1165, 1080
4a	C ₂₆ H ₂₄ CuN ₄ O ₇	568,04	568, 567, 553, 540, 526, 510, 490, 466, 402
4b	C ₂₄ H ₂₃ Cl ₂ MnN ₄ O ₆	589,31	589, 587, 579, 527, 511, 496, 468, 339
4c	C ₂₄ H ₂₉ Cl ₂ NiN ₄ O ₉	647,11	647, 646, 633, 615, 569, 534, 491
4d	C ₂₄ H ₂₉ Cl ₂ CoN ₄ O ₉	647,35	647, 633, 608, 569, 555, 491, 357
5a	C ₂₁ H ₂₈ Cu ₂ N ₂ O ₁₂	627,55	628, 613, 597, 573, 761, 539, 495
5b	C ₁₃ H ₂₀ MnN ₂ O ₆	355,25	355, 345, 341, 337, 323, 255
5c	C ₁₃ H ₂₀ NiN ₂ O ₆	359,04	361, 360, 359, 344, 334, 323, 313, 281
5d	C ₁₃ H ₂₀ CoN ₂ O ₆	359,07	358, 357, 343, 325, 310, 283, 256, 235



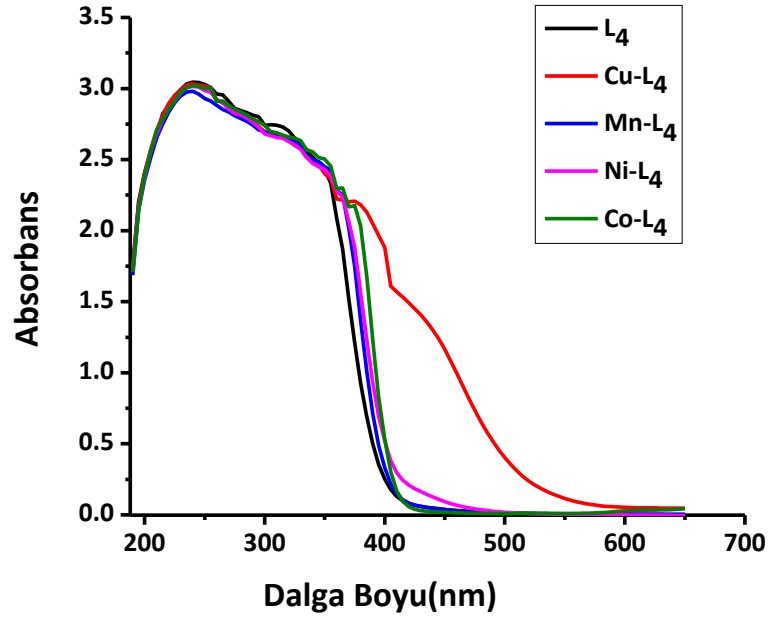
Ek 4.13 L₁ ve Cu(II), Mn(II), Co(II) ve Ni(II) geçiş metal komplekslerinin DMSO içerisinde 190-650 nm dalga boyları arasında UV Görünür Bölge Spektrumları



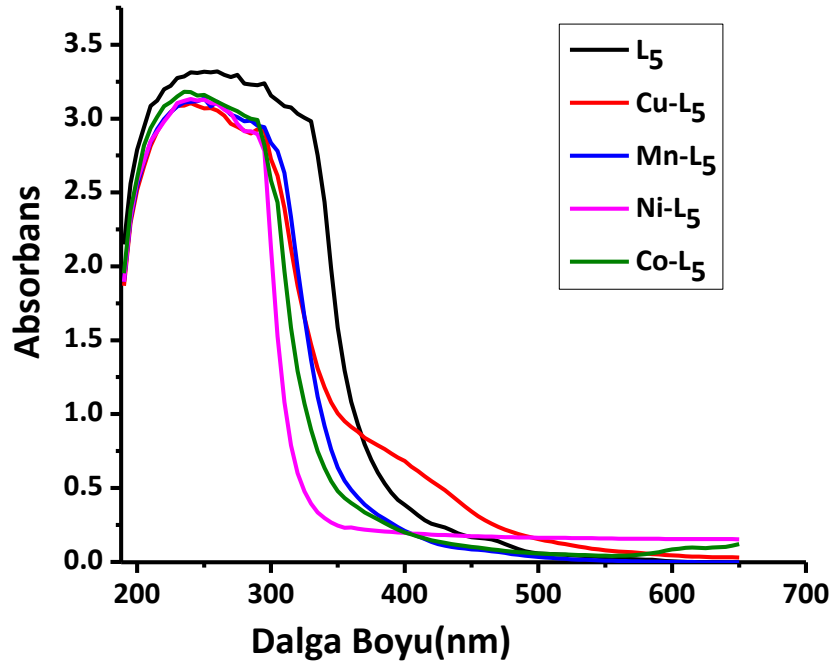
Ek 4.14 L₂ ve Cu(II), Mn(II), Co(II) ve Ni(II) geçiş metal komplekslerinin DMSO içerisinde 190-650 nm dalga boyları arasında UV Görünür Bölge Spektrumları



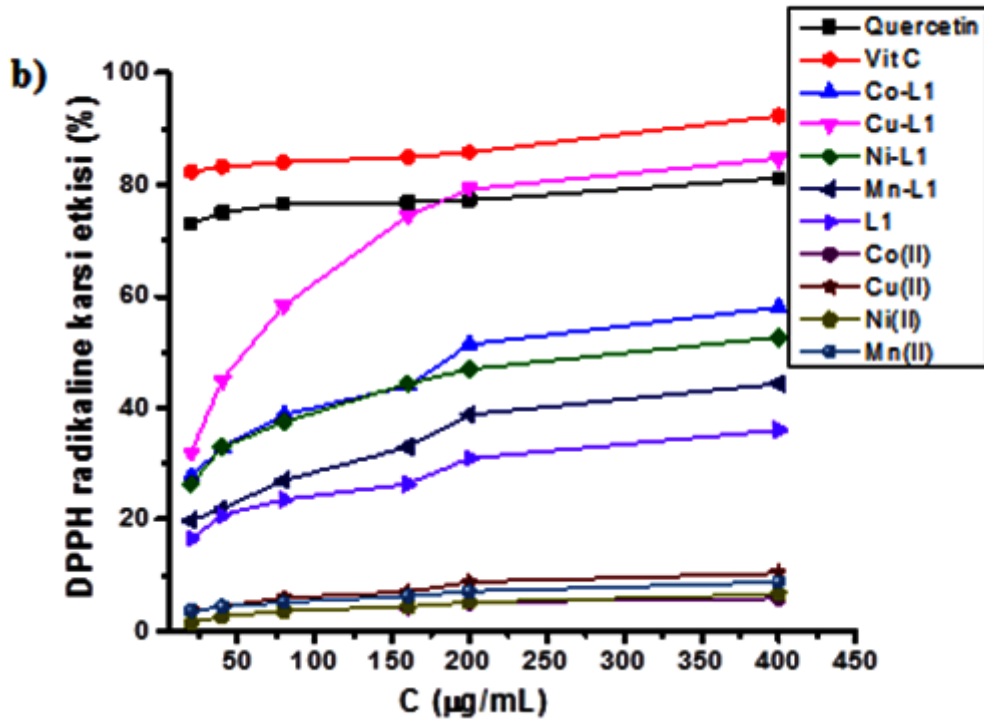
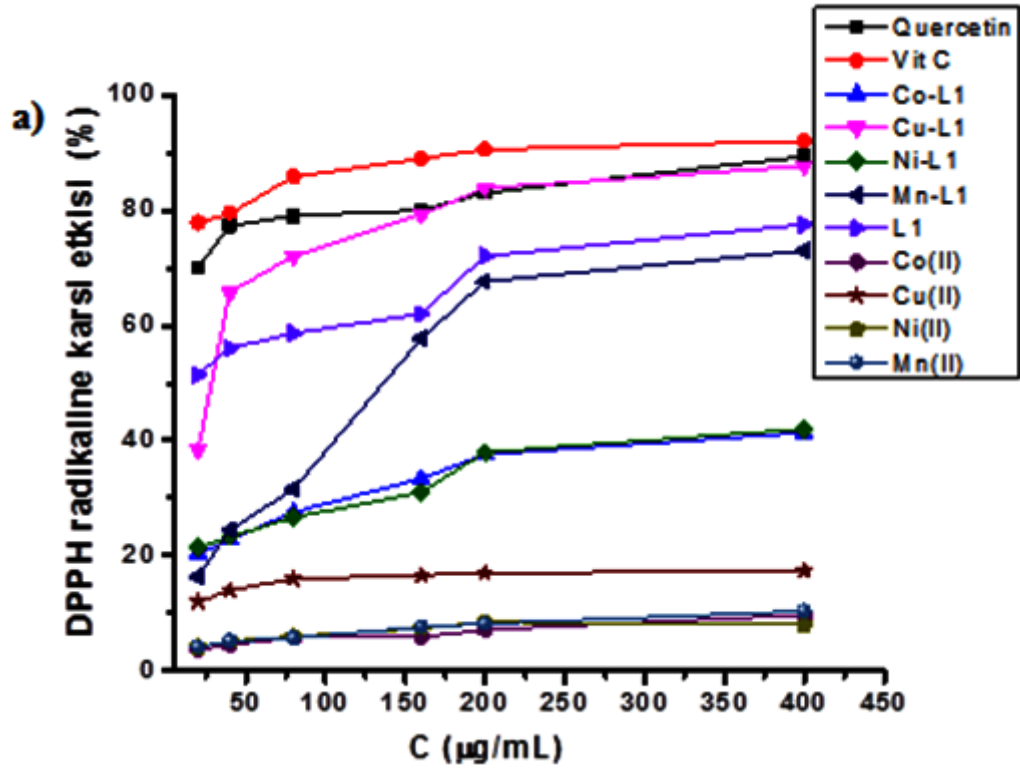
Ek 4.15 L₃ ve Cu(II), Mn(II), Co(II) ve Ni(II) geçiş metal komplekslerinin DMSO içerisinde 190-650 nm dalga boyları arasında UV Görünür Bölge Spektrumları



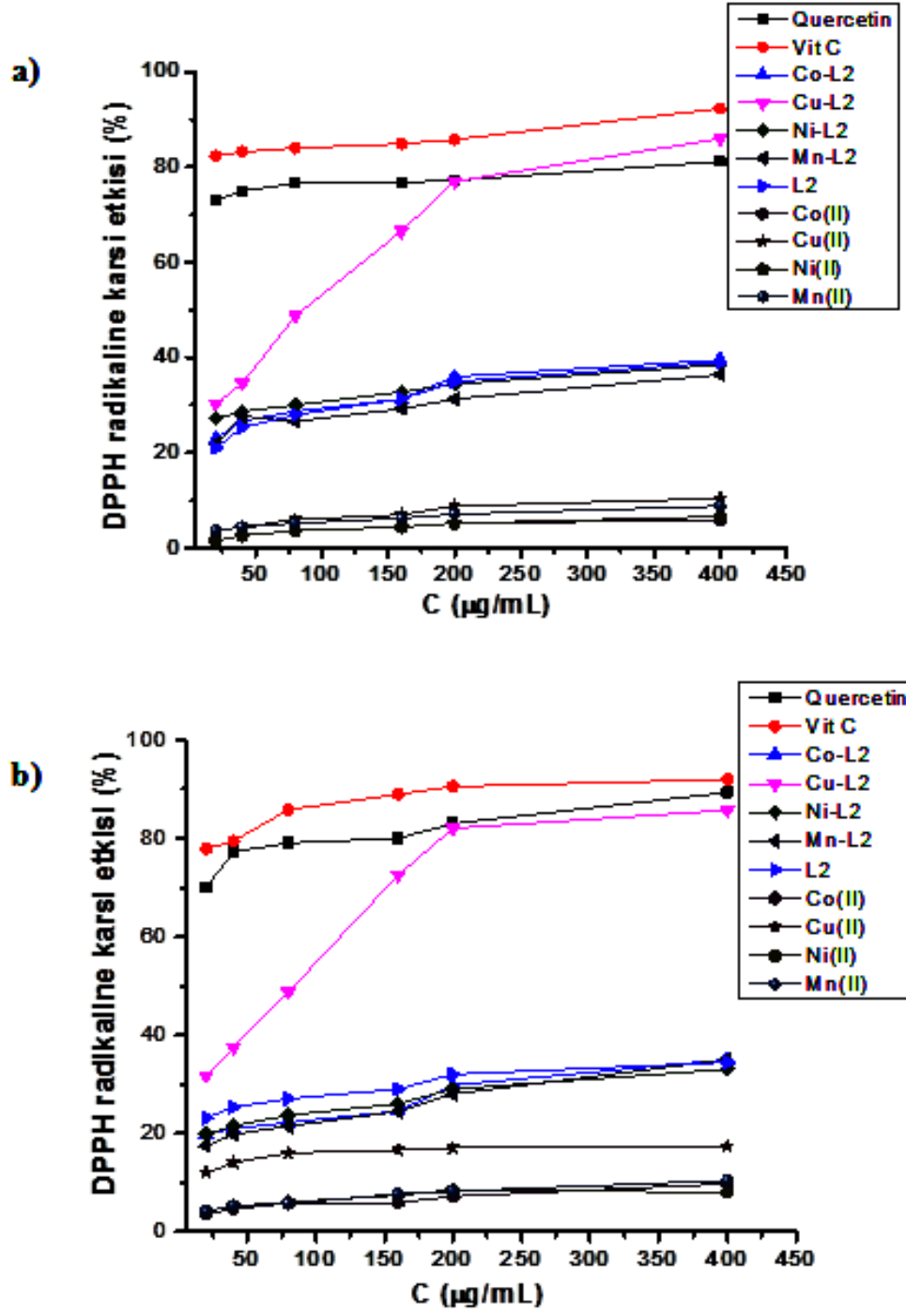
Ek 4.16 L₄ ve Cu(II), Mn(II), Co(II) ve Ni(II) geçiş metal komplekslerinin DMSO içerisinde 190-650 nm dalga boyları arasında UV Görünür Bölge Spektrumları



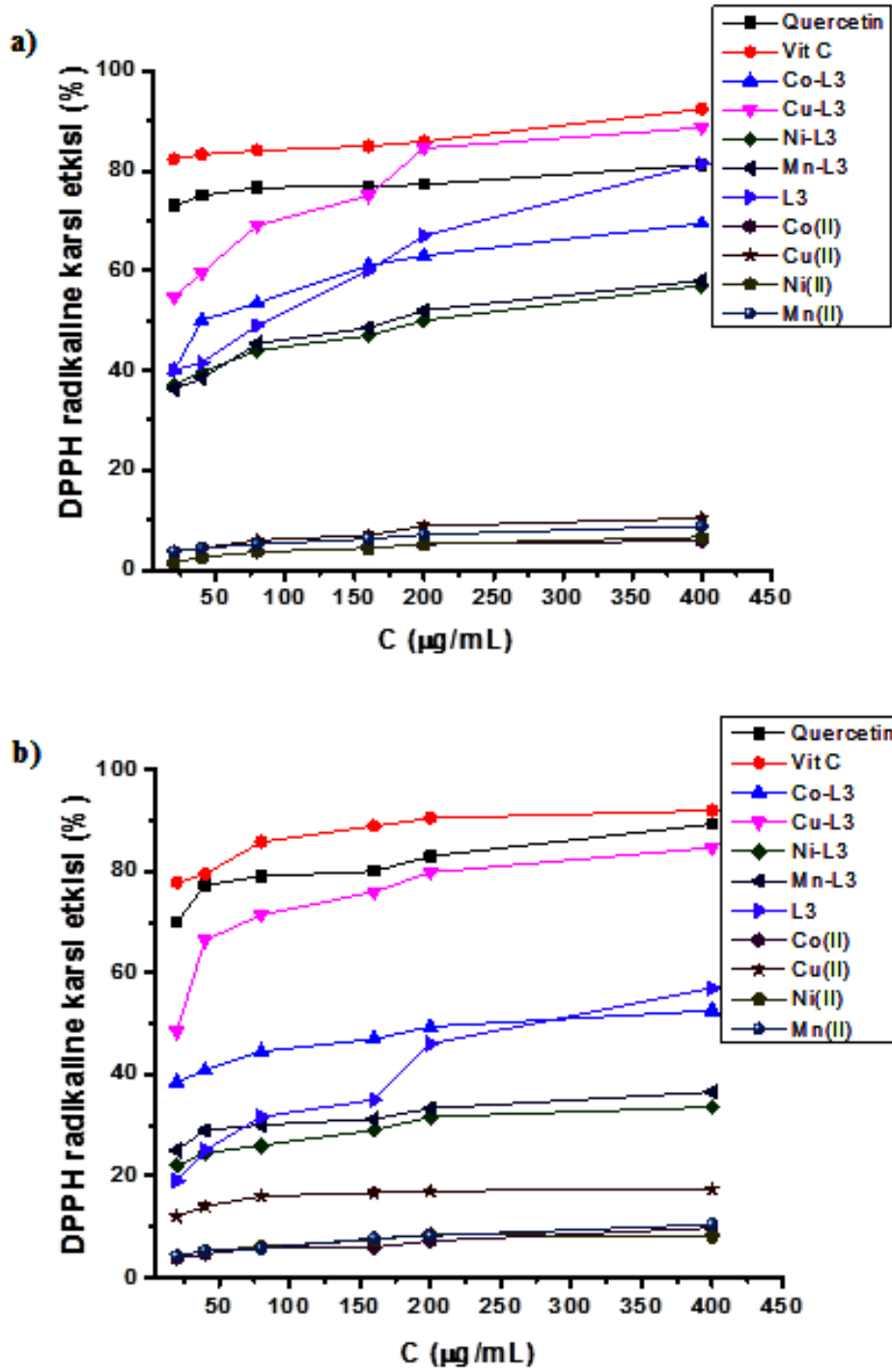
Ek4.17 L₅ ve Cu(II), Mn(II), Co(II) ve Ni(II) geçiş metal komplekslerinin DMSO içerisinde 190-650 nm dalga boyları arasında UV Görünür Bölge Spektrumları



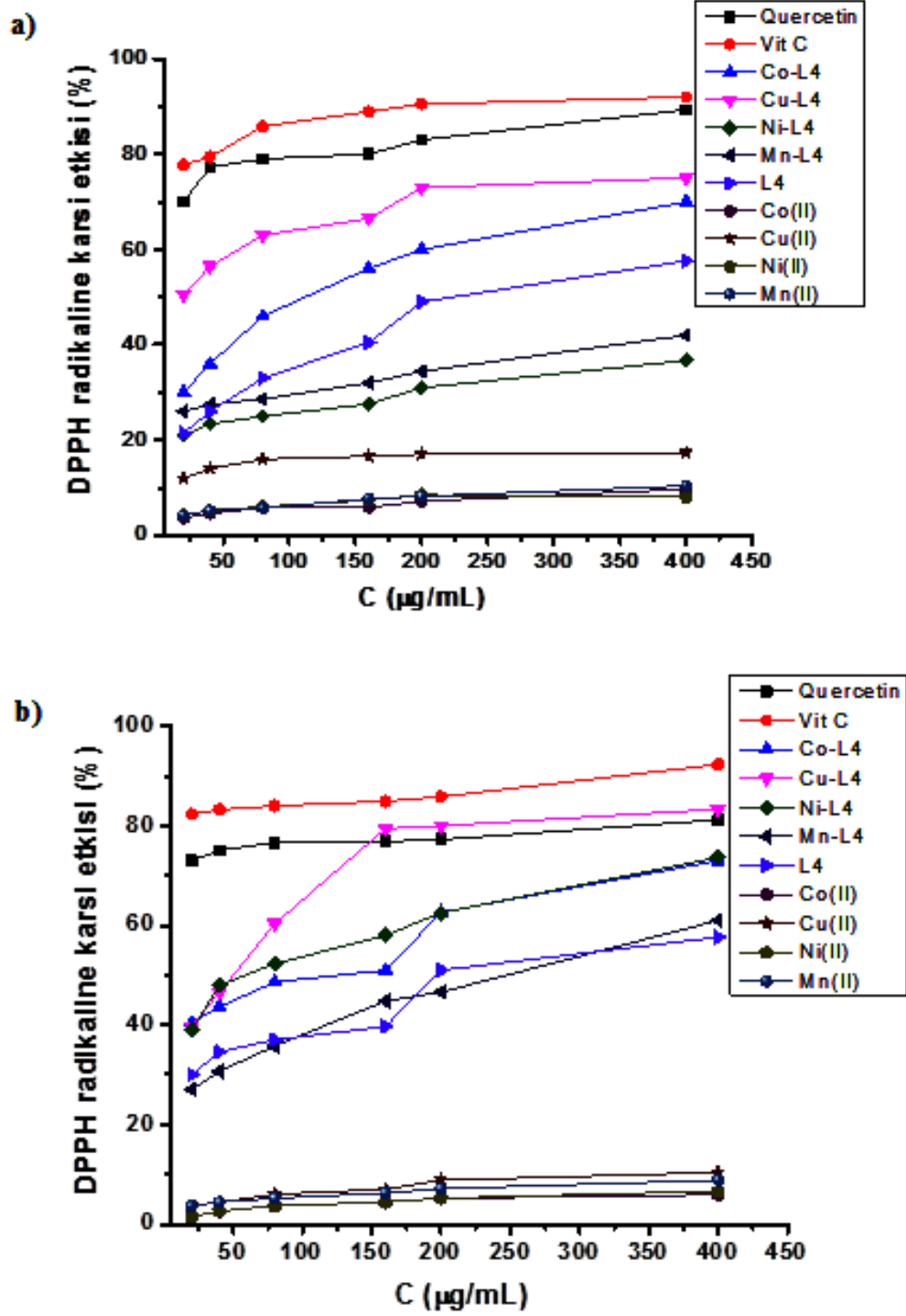
Ek 4.18 L₁ ve metal komplekslerinin DPPH radikalline karşı; metanol(a), metanol-astat tamponu (pH=5.5) ortamında aktiviteleri



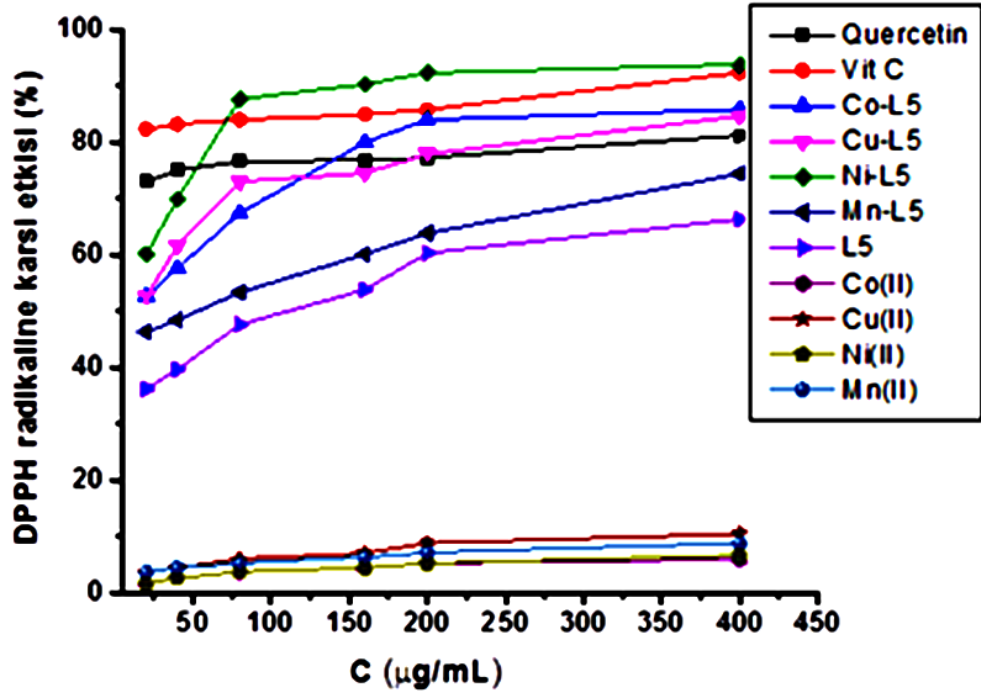
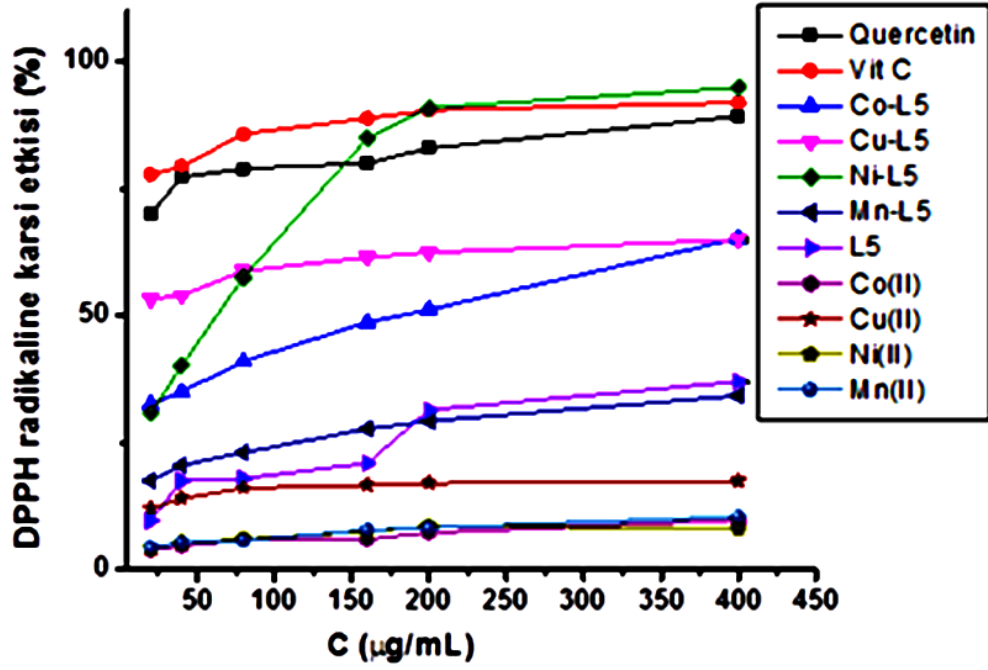
Ek 4.19 L₂ ve metal komplekslerinin DPPH radikaline karşı; metanol(a), metanol-astat tamponu (pH=5.5) ortamında aktiviteleri



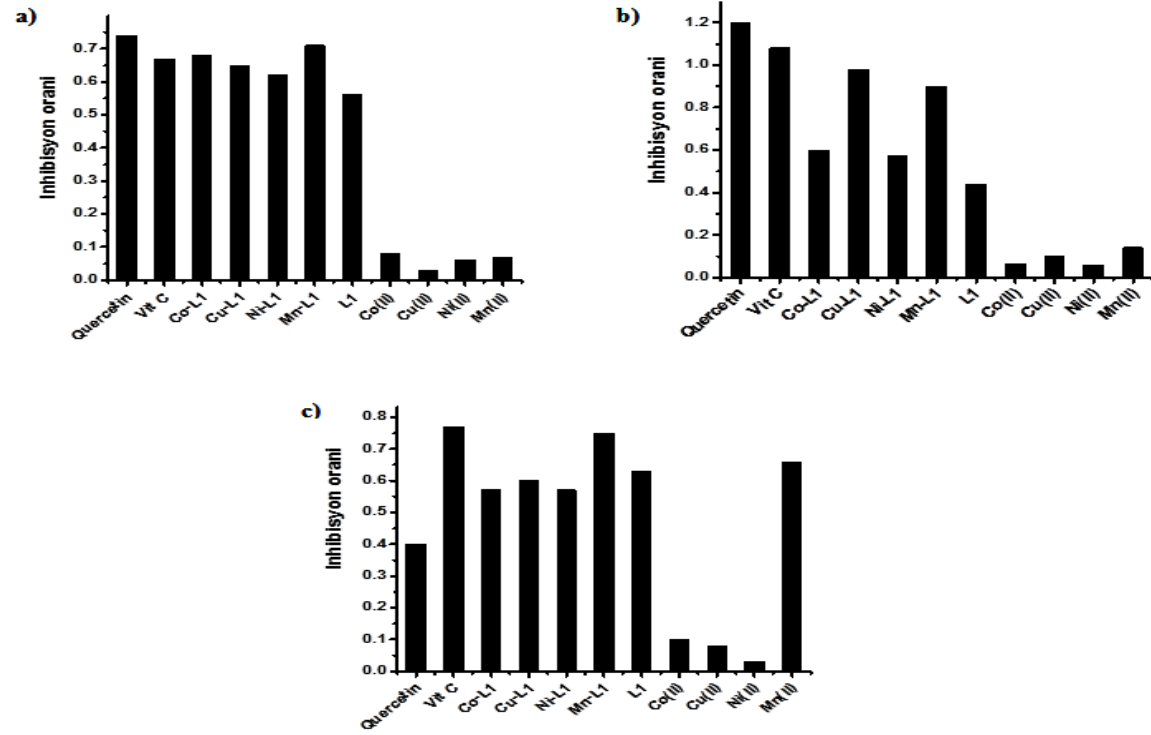
Ek 4.20 L₃ ve metal komplekslerinin DPPH radikaline karşı; metanol(a), metanol-astat tamponu (pH=5.5) ortamında aktiviteleri



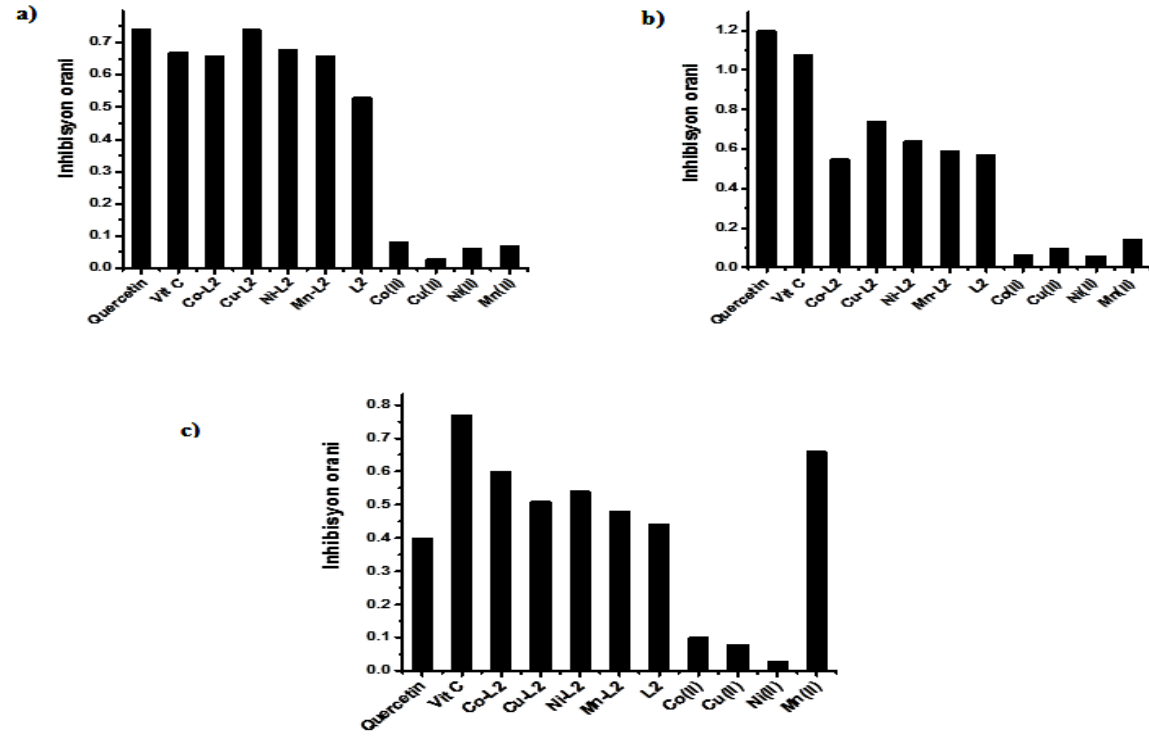
Ek 4.21 HL₄ ve metal komplekslerinin DPPH radikaline karşı; metanol(a), metanol-astat tamponu (pH=5.5) ortamında aktiviteleri



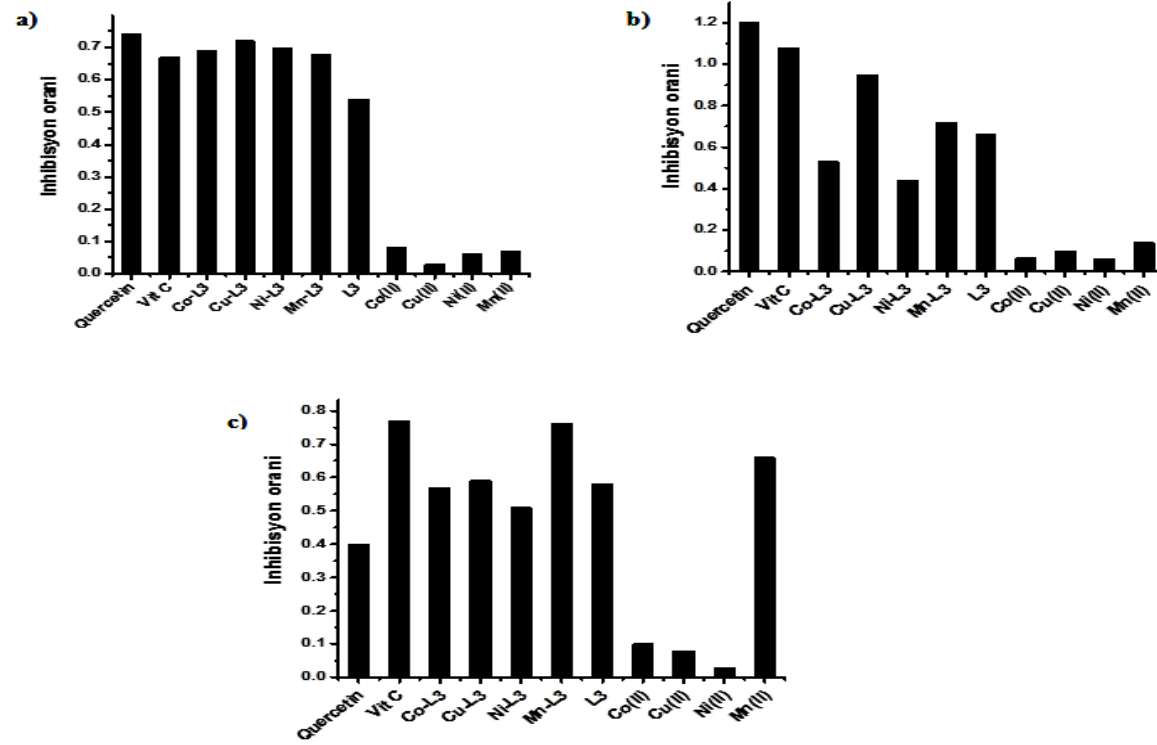
Ek 4.22 L_5 ve metal komplekslerinin DPPH radikaline karşı; metanol(a), metanol-astat tamponu (pH=5.5) ortamında aktiviteleri



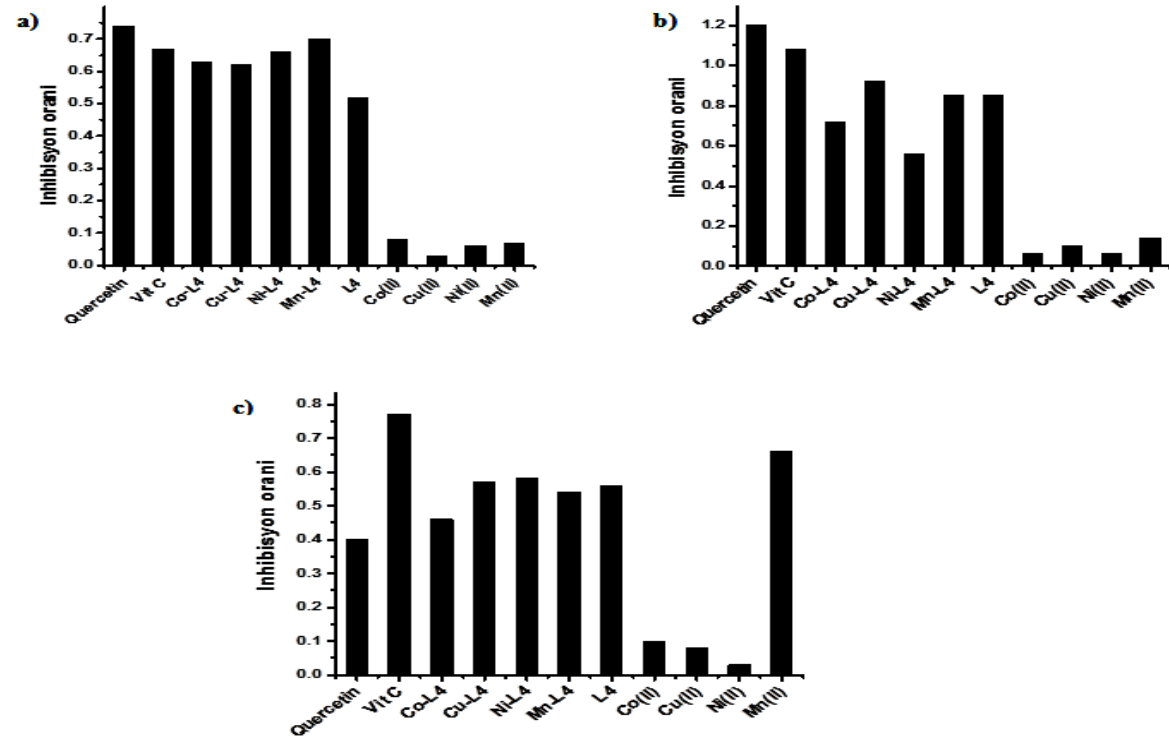
Ek 4.23 L₁ ve Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Mn(II), metal komplekslerinin EPR metodu kullanılarak Hidroksil (a), DPPH (b) ve Rhodamin TEMPO (c) radikallerine karşı inhibisyon aktiviteleri



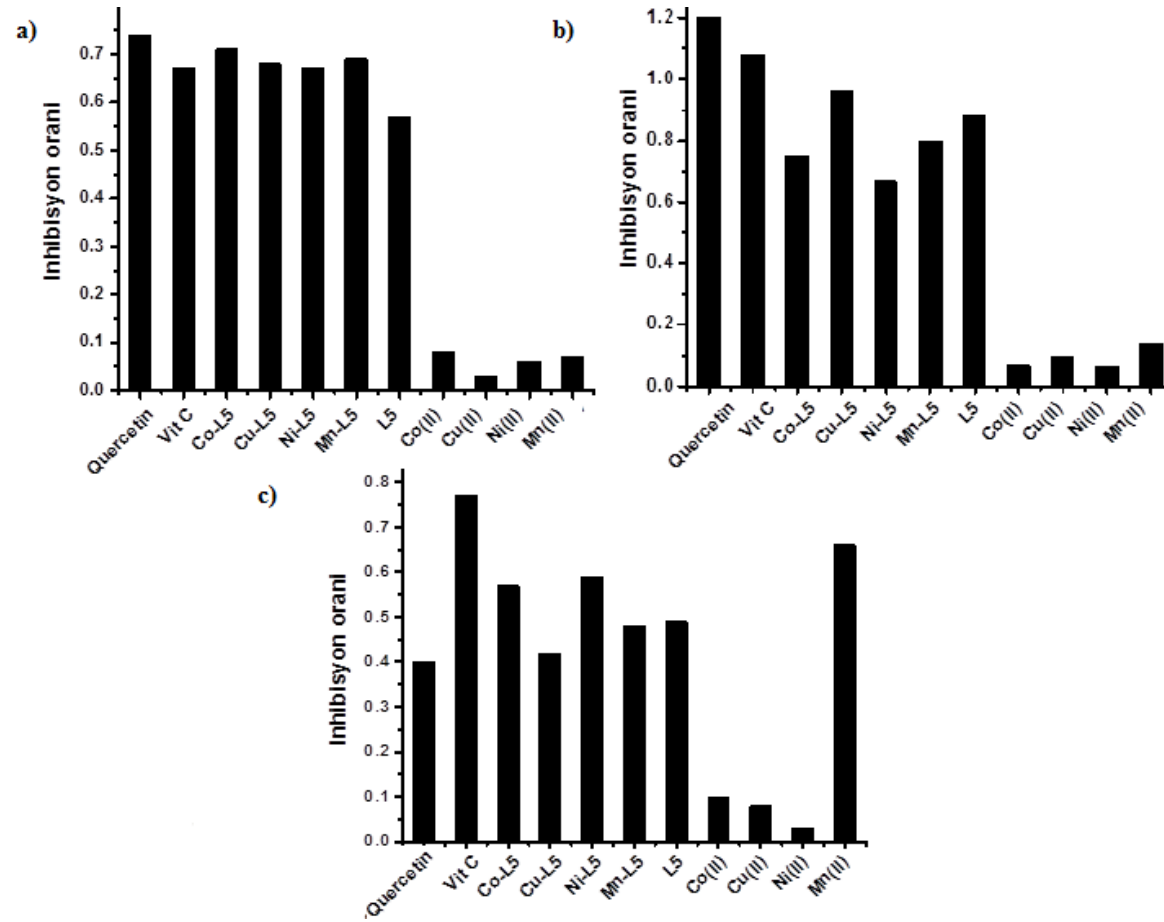
Ek 4.24 L₂ ve Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Mn(II), metal komplekslerinin EPR metodu kullanılarak Hidroksil (a), DPPH (b) ve Rhodamin TEMPO (c) radikallerine karşı inhibisyon aktiviteleri



Ek 4.25 L₃ ve Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Mn(II), metal komplekslerinin EPR metodu kullanılarak Hidroksil (a), DPPH (b) ve Rhodamin TEMPO (c) radikallerine karşı inhibisyon aktiviteleri



Ek 4.26 HL₄ ve Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Mn(II), metal komplekslerinin EPR metodu kullanılarak Hidroksil (a), DPPH (b) ve Rhodamin TEMPO (c) radikallerine karşı inhibisyon aktiviteleri



Ek 4.27 L₅ ve Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Mn(II), metal komplekslerinin EPR metodu kullanılarak Hidroksil (a), DPPH (b) ve Rhodamin TEMPO (c) radikallerine karşı inhibisyon aktiviteleri

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı ve Soyadı : Mecit ÖZDEMİR
Uyruğu : TC
Doğum yeri ve Tarihi : Kahramanmaraş-15.06.1982
Evlilik Durumu : Evli
Telefon : 0 348 822 23 50
Fax : 0 348 822 23 51
Email : mecitozdemir@kilis.edu.tr

EĞİTİM BİLGİLERİ

	Mezun olduğu okul	Mezuniyet yılı
Yüksek Lisans	Çukurova Üniversitesi	2008
Lisans	Çukurova Üniversitesi	2004
Lise	Kahramanmaraş İ.H.L	1999

İŞ TECRÜBESİ

	Görevi
2007-2009	V.H.K.İ. Gör. Üsküdar/ İstanbul
2009-	Arş. Gör. Kilis 7 Aralık Üniversitesi

YAYINLAR

A. SCI, SSCI, SCI–Expanded ve AHCI kapsamındaki dergilerde yayınlanmış makaleler

A1. Serhan Uruş, **Mecit Özdemir**, Gökhan Ceyhan, Mehmet Tümer Chemically Modified Silica Gel With an Azo-Schiff Base Ligand and Its Metal Complexes With Cu(II), Co(II), Ni(II) and Mn(II): Applications as Catalysts on the Oxidation of Cyclohexane Under Microwave Power, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, (2012) 42(3): 382-391.

A2. **Mecit Özdemir**, Mehmet Sönmez, Antioxidant Activity & Characterization of New Metal Complexes Derived from Schiff base ligand prepared with condensation reaction from 2-Asetyl-pyridine and Aspartic acid dimethyl ester, *Asain Journal of Chemistry*, (2014) (Accepted Manuscript).

A3. **Mecit Özdemir**, Mehmet Sönmez, Fatih Şen, Muharrem Dinçer, Namık Özdemir, A novel one-pot synthesis of heterocyclic compound (4-benzoyl-5- phenyl-2-(pyridin-2-yl)-3,3a-dihydropyrazolo[1,5-c]pyrimidin-7(6H)-one):Structural(X-ray and DFT) and spectroscopic (FT-IR, NMR, UV and Mass) characterization, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (Underreview, March, 2014)

A4. **Mecit Özdemir**, Catalytic Activities of Novel Silica-Supported Multifunctional Schiff BaseLigand & Metal Complexes under Microwave Irridation, *Inorganica Chimica Acta*, (Accepted manuscript, April 2014)

A5. **Mecit Özdemir**, Mehmet Sönmez, Fatih Şen, Muharrem Dinçer, Namık Özdemir, A facile synthesis of N-heterocyclic Schiff base "(E)-5-benzoyl-4-phenyl-1-((pyridin-2-ylmethylene)amino)pyrimidin-2(1H)-one" and characterization (Experimental and Theoretical) studies, *Journal of Chemical Crystallography*, (Submitted, August 2014).

B. Ulusal Bildiriler

B1. Serhan Uruş, **Mecit Özdemir**, Gökhan Ceyhan and Mehmet Tümer, Silika-Destekli Azo-Schiff bazı Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi, Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi, III. Ulusal Anorganik Kimya kongresi, 19-20 Mayıs **2011** Çanakkale, Türkiye.

B2. **Mecit Özdemir**, Serhan Uruş, Gökhan Ceyhan and Mehmet Tümer, Silika-Destekli Salisilalimin İçeren Azo-Schiff bazı ligandı Ve Komplekslerinin Sentezi, Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi, 25. Ulusal Kimya Kongresi, 27-02 Temmuz **2011** ErzurumTürkiye.

B3. Tuğçe Erkenez, Serhan Uruş, Gökhan Ceyhan, Savaş Purtaş, Mehmet Tümer, **Mecit Özdemir**, Synthesis of Bis-Diazo Aryl Aldehydes, Immobilization on Silica-gel and Investigation of Solid Phase Extraction Properties, XXVI Ulusal Kimya Kogresi, 1-6 Ekim, **2012**, Muğla, Türkiye.

C. Uluslararası Bildiriler

C1. **Mecit Özdemir**, Serkan Alpman, Serkan Koldaş, Murat Türk and E. Sultan Giray, Friedel-Crafts alkylation in sub-critical water, ICOC 2007, 5-9 June **2007** Erzurum, Turkey.

C2. **Mecit Özdemir**, Muhittin Kulak, Feridun Koçer, Mehmet Sönmez, Antimicrobial and Antioxidant Activities of New Metal Complexes Derived from Schiff Base Ligands Prepared from 2-Acetylpyridine and 2-Formylpyridine condensation Reaction of *N*-Aminopyrimidine, 10th International Symposium on Pharmaceutical Science, June, 26-29, **2012**, Ankara, Turkey.

C3. **Mecit Özdemir**, Yei Zhang, and Maolin Guo, Turn-On Fluorescence Sensors for Imaging Labile Fe³⁺ in Living Cells, Sima XI Research Exhibition, April 23-24, **2013**, New Bedford, USA.

C4. **Mecit Özdemir**, Mehmet Sönmez, Synthesis and Antioxidant Studies of Newly Synthesized Metal Complexes with *N*-Aminopyrimidine Based on Pyridine Aldehyde Derivatives, 2th International BAU Drug Design Congress, 17-20 April, **2014**, Turkey.

C5. Mecit Özdemir, Mehmet Sönmez, Antioxidant Activity & Characterization of Novel Metal Complexes Derived from Schiff base ligand prepared with condensation reaction from 2-Asetyl-pyridine and Aspartic acid dimethyl ester, 2th International BAU Drug Design Congress, 17-20 April, **2014**, Turkey.

C6. Mecit Özdemir, Mehmet Sönmez, Synthesis, Antioxidant Assays of Novel Heterocyclic Ligand & Metal Complexes, International Symposium on Metal Complexes, PAVIA 8/12 June, ISMEK, **2014**, Italy.

YABANCI DİL BİLGİSİ

İngilizce (iyi derecede)