

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

**PIRİMİDİNTİYONAMİN VE PİRİMİDİNTİYONAMİNDEN TÜREYEN BAZI
SCHİFF BAZI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMALARI**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Mehmet GÜLCAN

DANIŞMAN: Doç.Dr. Mehmet SÖNMEZ

VAN -2010

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

**PİRİMİDİNTİYONAMİN VE PİRİMİDİNTİYONAMİNDEN TÜREYEN BAZI
SCHIFF BAZI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMALARI**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Mehmet GÜLCAN

VAN -2010

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'nın 2009-FBE D006 no'lu projesiyle desteklenmiştir.

KABUL VE ONAY SAYFASI

Doç.Dr.Mehmet SÖNMEZ danışmanlığında Mehmet GÜLCAN tarafından hazırlanan “Pirimidintiyonamin ve Pirimidintiyonaminden Türeyen Bazı Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Çalışmaları” isimli bu çalışma 24/06/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Arif EYNULLAYEV

İmza:

Üye : Doç.Dr.Mehmet SÖNMEZ

İmza:

Üye : Doç.Dr. M. Salih AĞIRTAŞ

İmza:

Üye : Yrd. Doç.Dr.Hasan ERGE

İmza:

Üye : Yrd. Doç.Dr.Hasan GENÇ

İmza:

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

İRİMİDİNTİYONAMİN VEİRİMİDİNTİYONAMİNDEN TÜREYEN BAZI SCHİFF BAZI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMALARI

GÜLCAN, Mehmet

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı : Doç.Dr.Mehmet SÖNMEZ

Haziran 2010, 162 sayfa

Bu çalışmada, 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (L_1H) bileşiği ve ondan türetilen yeni üç dişli ligandlar (L_2H , L_3H , L_4H) sentezlenmiştir. Bu ligandların Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Pd(II), Pt(II), Mn(II) metal tuzlarıyla oktahedral yapıda $[M(L_2)_2] \cdot nH_2O$, $[M(L_3)_2] \cdot nH_2O$, $[M(L_4)_2]$ ve $[M(L_4)_2] \cdot nH_2O$, karedüzlem yapıda $[M(L_1)_2]$, $[M(L_1)_2] \cdot nH_2O$, $[M(L_2)_2] \cdot H_2O$, $[M(L_2)]Cl_2$ ve $[M(L_4)_2] \cdot nH_2O$, trigonalbipiramit yapıda $[Cu_2(L_3)_2(CH_3COO)_2]$ ve $[Cu_2(L_4)_2(CH_3COO)_2]$, tetrahedral yapıda $[Cd(L_3)(CH_3COO)] \cdot H_2O$ genel formüllerinde kompleksleri sentezlenmiştir. Yeni sentezlenen ligandların yapıları element analizi, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, LC-MS, UV-Vis gibi spektral tekniklerle belirlenmiştir. Komplekslerin yapılarının belirlenmesinde de bahsedilen spektral tekniklerin yanında molar iletkenlik ve magnetik moment ölçümleri tekniklerinden de yararlanılmıştır.

Diğer taraftan sentezi gerçekleştirilen tüm bileşiklerin mikrodilüsyon metoduyla antibakteriyel ve antifungal incelemeleri yapılmış olup komplekslerin aktiviteleri ligandlara göre daha yüksek bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: N- aminopirimidin, metal kompleks, antimikrobiyal çalışma.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC STUDY OF THE SCHIFF BASE DERIVED FROM PYRIMIDINETHIONAMINE AND PYRIMIDINETHIONAMINE AND SOME THEIR METAL COMPLEXES

GÜLCAN, Mehmet

PhD, Chemistry Science

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

June 2010, 162 pages

In this study, 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1*H*pyrimidin-2-thione (L_1H) and a new tridentate compounds (L_2H , L_3H , L_4H) derived 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1*H*pyrimidin-2-thione were synthesized as a ligand. The complexes of these ligands were synthesized with metal salts of Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Pd(II), Pt(II), Mn(II) in the general formula of $[M(L_2)_2] \cdot nH_2O$, $[M(L_3)_2] \cdot nH_2O$, $[M(L_4)_2]$ and $[M(L_4)_2] \cdot nH_2O$ complexes were in the octahedral structure, $[M(L_1)_2]$, $[M(L_1)_2] \cdot nH_2O$, $[M(L_2)_2] \cdot H_2O$, $[M(L_2)]Cl_2$ and $[M(L_4)_2] \cdot nH_2O$ complexes were in the structure of square plane, $[Cu_2(L_3)_2(CH_3COO)_2]$ and $[Cu_2(L_4)_2(CH_3COO)_2]$ complexes were in the structure of trigonal bipyramidal, $Cd(L_3)(CH_3COO)] \cdot H_2O$ complex was in the tetrahedral structure. The structure of the newly synthesized ligands were determined with elemental analysis and spectral techniques such as IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, LC-MS, UV-Vis. In order to determine the spectral techniques above-mentioned molar conductivity, magnetic susceptibility measurements were used.

On the other hand, the investigation of antibacterial and antifungal activities of these compounds with microdilution method were made and it was found that the activities of complexes were higher than that of the ligands.

Key words: N-aminopyrimidine, metal complex, antimicrobial study.

ÖNSÖZ

Bu doktora tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Bilim Dalı doktora programında yapılmıştır. Bu tezde biyolojik ve endüstriyel öneme sahip oldukları tespit edilen Pirimidintiyonamin ve ondan türeyen çeşitli Schiff bazları ile geçiş metal komplekslerinin sentezi amaçlanmıştır. Daha sonra elde edilen bileşiklerin çeşitli spektral yöntemler kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır.

Doktora tezimi yöneten, tez konumun belirlenmesinden başlayarak çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, hoşgörü ve ilgisiyle bana her zaman destek veren, danışman hocam sayın Doç. Dr. Mehmet SÖNMEZ'e; huzurlu ve rahat bir laboratuvar ortamında çalışmamı sağlayan, Rektörümüz ve aynı zamanda bölüm başkanımız sayın Prof. Dr. Hasan CEYLAN'a; tez süresince çalışmalarımı izleyen, yönlendiren ve çalışmalarım ile ilgili bilgi ve önerilerinden her zaman faydalandığım, Tez İzleme Komitesi Üyeleri sayın Prof. Dr. Arif EYNULLAYEV'e; ve Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ'e; her aşamada yardımlarına müracaat ettiğim Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi kıymetli hocam sayın Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ'ye sonsuz şükranlarımı sunarım. Antimikrobiyal çalışmaların yapılmasını sağlayan Sinop Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü öğretim üyesi sayın Doç. Dr. İsmet BERBER'e; çalışmalarım süresince yardım ve dostluğunu gördüğüm, sayın Arş. Gör. Metin ÇELEBİ'ye; ölçüm ve analiz çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen sayın Uzm. Yunus GÜLTAKTI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında daima yanımda olarak beni destekleyen değerli eşime ve bugünlere gelmemde büyük emek ve çabaları olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 2009 FBE-D006 proje kapsamında değerlendiren ve destekleyen, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığına teşekkür ederim.

Mehmet GÜLCAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1.GİRİŞ	1
1.1. Koordinasyon Bileşikleri	1
1.1.1. Düşük koordinasyon sayıları	4
1.1.2. Dörtlü koordinasyon	5
1.1.3. Beşli koordinasyon	5
1.1.4. Altılı koordinasyon	6
1.1.5. Polimetallik kompleksler	6
1.2. Koordinasyon Bileşiklerinde Elektronik Geçişler	7
1.2.1. Ligant içi geçişler	9
1.2.2. d-d veya ligant alan geçişleri	10
1.2.3. Yük aktarım geçişleri	11
1.2.3.1. $L \rightarrow M$ yük aktarım geçişleri	12
1.2.3.2. $M \rightarrow L$ yük aktarım geçişleri	14
1.2.3.3. Değerlikler arası ($M \leftarrow L \rightarrow M'$) yük aktarım geçişleri	14
1.3. Koordinasyon Bileşiklerinin Manyetik Özellikleri	15
1.3.1. Manyetik özellikler	16
1.3.2. Spin manyetik moment ve koordinasyon bileşikleri	19
1.4. Schiff Bazları	22
1.4.1. Schiff bazlarının özellikleri	22
1.4.2. Schiff bazlarının oluşum mekanizması	24
1.4.3. Schiff bazlarının isimlendirilmesi	26
1.4.4. Schiff bazlarının metal kompleksleri	26
1.4.5. Schiff bazı komplekslerinin sınıflandırılması	27
1.4.5.1. N-O tipi Schiff bazları	27

1.4.5.2. O-N-O tipi Schiff bazları	28
1.4.5.3. O-N-S tipi Schiff bazları	28
1.4.5.4. N-N-O tipi Schiff bazları	29
1.4.5.5. O-N-N-O tipi Schiff bazları	30
1.4.5.6. N-N-N-N tipi Schiff bazları	30
1.4.5.7. Compartmental türündeki Schiff bazları	31
1.5. Pirimidin (1,3-Diazin)	31
1.5.1. Sentez	32
1.5.2. Pirimidinin reaksiyonları	33
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM	54
3.1. Materyal	54
3.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler	54
3.1.2. Deneylerde kullanılan araç ve cihazlar	54
3.2. Yöntem	55
3.2.1. Kimyasal sentez çalışmaları	55
3.2.2. Biyolojik çalışmalar	56
3.2.2.1. Antibakteriyel aktivitenin belirlenmesi	56
3.2.2.2. Antifungal aktivitenin belirlenmesi	56
3.2.3. Ligandların sentezi	57
3.2.3.1. 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1 <i>H</i> -pirimidin-2-tiyon (L ₁ H) sentezi	57
3.2.3.2. Pirimidintiyonamin 5-Bromo-2-hidroksibenzaldehit Schiff bazının (L ₂ H) sentezi	58
3.2.3.3. Pirimidintiyonamin 3-Metoksi-2-hidroksibenzaldehit Schiff bazının (L ₃ H) sentezi	59
3.2.3.4. Pirimidintiyonamin 5-Nitro-2-hidroksibenzaldehit Schiff bazının (L ₄ H) sentezi	60
3.2.4. Ligandların kompleksleri	60
3.2.4.1. PTA Ligandının (L ₁ H) kompleksleri	60
3.2.4.1.1. [Cu(L ₁) ₂] kompleksinin sentezi	60
3.2.4.1.2. [Ni(L ₁) ₂] Kompleksinin sentezi	61
3.2.4.1.3. [Co(L ₁) ₂].H ₂ O Kompleksinin sentezi	62
3.2.4.1.4. [Pd(L ₁) ₂].2H ₂ O kompleksinin sentezi	63

3.2.4.1.5. $[\text{Pt}(\text{L}_1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentezi	63
3.2.4.2. PTA-BrS ligandının (L_2H) kompleksleri	64
3.2.4.2.1. $[\text{Cu}(\text{L}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentezi	64
3.2.4.2.2. $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentezi	65
3.2.4.2.3. $[\text{Co}(\text{L}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentezi	65
3.2.4.2.4. $[\text{Pd}(\text{L}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentezi	66
3.2.4.2.5. $[\text{Pt}(\text{L}_2)_2] \cdot \text{Cl}_2$ kompleksinin sentezi	67
3.2.4.3. PTA-MTS ligandının (L_3H) kompleksleri	68
3.2.4.3.1. $[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ kompleksinin sentezi	68
3.2.4.3.2. $[\text{Ni}(\text{L}_3)_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentezi	69
3.2.4.3.3. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentezi	70
3.2.4.3.4. $[\text{Mn}(\text{L}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentezi	71
3.2.4.3.5. $[\text{Cd}(\text{L}_3)(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentezi	72
3.2.4.4. PTA-NTS ligandının (L_4H) kompleksleri	73
3.2.4.4.1. $[\text{Cu}_2(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ kompleksinin sentezi	73
3.2.4.4.2. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentezi	74
3.2.4.4.3. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2]$ kompleksinin sentezi	74
3.2.4.4.4. $[\text{Pd}(\text{L}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentezi	75
4. BULGULAR	77
4.1. Bileşiklerin Spektral Analizleri	77
4.1.1. L_1H ve kompleksleri	79
4.1.2. L_2H ve kompleksleri	81
4.1.3. L_3H ve kompleksleri	83
4.1.4. L_4H ve kompleksleri	85
4.2. Bileşiklerin Antimikrobiyal Çalışmaları	88
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	92
KAYNAKLAR	153
ÖZGEÇMİŞ	162

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Hemoglobin, Klorofil-a, Klorofil-b'nin kimyasal yapısı.	3
Şekil 1.2. Absorbans ile % Geçirgenlik arasındaki ilişki	8
Şekil 1.3. UV bölgede ortaya çıkan geçişler	9
Şekil 1.4. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleks iyonunun elektronik spektrumu	10
Şekil 1.5. MX_6 komplekslerinde dört ana $\text{L} \rightarrow \text{M}$ yük aktarım geçişi	13
Şekil 1.6. $[\text{M}(\text{CO})_6]$ komplekslerinde $\text{M} \rightarrow \text{L}$ yük aktarım geçişleri	15
Şekil 1.7. Çeşitli manyetizm tiplerinin şematik olarak gösterimi	16
Şekil 1.8. Bazı manyetizm çeşitlerinde manyetik duyarlılığın sıcaklığa bağlı olarak değişimi	17
Şekil 1.9. MnO kristalinde okso köprü ligandı aracılığı ile antiferromanyetik eşleşme.	19
Şekil 1.10. N-alkilsalisilaldiminlerin metal kompleksleri	22
Şekil 1.11. Bazı Schiff bazlarında görülen molekül içi hidrojen bağları	24
Şekil 1.12. İmin oluşumuna ait reaksiyonun mekanizması	25
Şekil 1.13. o-nitroanilin benzaldehit Schiff bazı oluşumuna aldehit oranının etkisi	25
Şekil 1.14. Schiff bazlarının isimlendirilmesi	26
Şekil 1.15. N-O tipi Schiff bazı Ag kompleksi	27
Şekil 1.16. Pirimidinamin-salisilaldehit Schiff bazı bakır kompleksi	28
Şekil 1.17. O-N-S tipi Schiff bazı Zn(II) kompleksi	29
Şekil 1.18. N-N-O tipi Schiff bazı Metal kompleksleri	29
Şekil 1.19. O-N-N-O tipi Schiff bazı mononükleer metal kompleksi	30
Şekil 1.20. N-N-N-N tipi Schiff bazı Fe kompleksi	30
Şekil 1.21. Metalleri yan yana tutabilen "Compartmental" ligand çeşitleri	31
Şekil 1.22. Pirimidin türevleri	32
Şekil 1.23. Pirimidin türevlerinin genel sentez metodu	32
Şekil 1.24. Pirimidinin elde reaksiyonu	33
Şekil 1.25. Pirimidinin reaksiyonları	34

Şekil 2.1. Pirimidinamin-salisilaldehit Schiff bazı mononükleer metal kompleksi	37
Şekil 2.2. Pirimidinamin-salisilaldehit Schiff bazı binükleer metal kompleksi	37
Şekil 2.3. Pirimidintiyonamin-salisilaldehit Schiff bazı mononükleer metal kompleksi	37
Şekil 2.4. Pirimidintiyonamin-salisilaldehit Schiff bazı binükleer metal kompleksi	38
Şekil 2.5. Pirimidintiyonamin 2-hidroksinaftaldehit Schiff bazı mononükleer metal kompleksi	38
Şekil 2.6. Pirimidintiyonamin 2-hidroksinaftaldehit Schiff bazı binükleer Cu(II) metal kompleksi	39
Şekil 2.7. 2,6-diformil-4-metilfenol ile N-aminopirimidin Schiff Bazı	39
Şekil 2.8. 2,6-diformil-4-metilfenol ile N-aminopirimidin Schiff bazı metal kompleksleri	40
Şekil 2.9. 2-((E)-(6-((E)-(2-hidroksifenilimino)metil)piridazin-3-metilenamino)fenol	40
Şekil 2.10. 5-((E)-(E)-3-((E)-(2,4-diokso-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-5-imino)metil)-2-hidroksi-5-metilbenzilidin)amino)pirimidin-2,4(1H,3H)-dion	41
Şekil 2.11. 5-hidroksi salisilaldehit p-aminoasetofenonoksim Schiff bazı metal kompleksi	41
Şekil 2.12. 4,6-diasetilrezorsinol etanolamin Schiff bazı	42
Şekil 2.13. 5-kloro-2-hidroksibenzofenon o-fenilendiamin 1:1 ve 1:2 Schiff Bazları	42
Şekil 2.14. Yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip Ru(III) kompleksi	43
Şekil 2.15. 2,3-diaminopiridin süstitüe salisilaldehit türevleri Schiff bazı metal kompleksleri	44
Şekil 2.16. Pirimidin halkası içeren Schiff bazları	45
Şekil 2.17. Polidentat Schiff Bazları ve metal kompleksleri	46
Şekil 2.18. Karışık ligand mononükleer Cu(II) kompleksleri	46
Şekil 2.19. Karışık ligand binükleer Cu(II) kompleksi	47
Şekil 2.20. 4-Amino-1,3-dimetil-2,6-pirimidindion'dan türeyen Schiff bazları	47

Şekil 2.21. N-(1-fenil-3-metil-4-propil-pirazolon-5)-salisiliden hidrazon	48
Şekil 2.22. Kalay(IV) Schiff baz ligandları	49
Şekil 2.23. Salen tipi Schiff bazı	49
Şekil 2.24. Salarg tipi Schiff bazı	49
Şekil 2.25. Mn-Salen ve Mn-Salarg kompleksleri	49
Şekil 2.26. Salen tipi Schiff bazı ve lüminesans özelliğe sahip Zn(II) kompleksi	50
Şekil 2.27. 3-aminobenzotriflorid 2-piridinkarboksaldehit Schiff bazı Cu(I) kompleksi	51
Şekil 2.28. Cu(I) kompleksleri ile katalizlenen Aminasyon reaksiyonu	52
Şekil 2.29. Homodinükleer Cu(II) ve heterodinükleer Cu(II)-M (Co(II), Mn(II)) kompleksleri	53
Şekil 3.1. 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion sentezi	58
Şekil 3.2. 1-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-tiyon'un (L ₁ H) sentezi	58
Şekil 3.3. Pirimidintiyonamin 5-Brom-2-hidroksibenzaldehit Schiff bazının (L ₂ H) sentezi	59
Şekil 3.4. Pirimidintiyonamin 3-Metoksi-2-hidroksibenzaldehit Schiff bazının (L ₃ H) sentezi	59
Şekil 3.5. Pirimidintiyonamin 5-Nitro-2-hidroksibenzaldehit Schiff bazının (L ₄ H) sentezi	60
Şekil 3.6. [Cu(L ₁) ₂] kompleksi	61
Şekil 3.7. [Ni(L ₁) ₂] kompleksi	62
Şekil 3.8. [Co(L ₁) ₂].H ₂ O kompleksi	62
Şekil 3.9. [Pd(L ₁) ₂].2H ₂ O kompleksi	63
Şekil 3.10. [Pt(L ₁) ₂].H ₂ O kompleksi	63
Şekil 3.11. [Cu(L ₂) ₂].4H ₂ O kompleksi	64
Şekil 3.12. [Ni(L ₂) ₂].3H ₂ O kompleksi	65
Şekil 3.13. [Co(L ₂) ₂].2H ₂ O kompleksi	66
Şekil 3.14. [Pd(L ₂) ₂].H ₂ O kompleksi	67
Şekil 3.15. [Pt(L ₂) ₂].Cl ₂ kompleksi	68
Şekil 3.16. [Cu ₂ (L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂] kompleksi	69
Şekil 3.17. [Ni(L ₃) ₂].2.5H ₂ O kompleksi	70
Şekil 3.18. [Co(L ₃) ₂].2H ₂ O kompleksi	71

Şekil 3.19. $[\text{Mn}(\text{L}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi	72
Şekil 3.20. $[\text{Cd}(\text{L}_3)(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi	72
Şekil 3.21. $[\text{Cu}_2(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ kompleksi	73
Şekil 3.22. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi	74
Şekil 3.23. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2]$ kompleksi	75
Şekil 3.24. $[\text{Pd}(\text{L}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksi	76
Şekil 5.1. Pirimidintiyonamin (L_1H) bileşiğinin IR spektrumu	97
Şekil 5.2. $[\text{Cu}(\text{L}_1)_2]$ kompleksinin IR spektrumu.	98
Şekil 5.3. $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2]$ kompleksinin IR spektrumu	99
Şekil 5.4. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu	100
Şekil 5.5. $[\text{Pt}(\text{L}_1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu	101
Şekil 5.6. $[\text{Pd}(\text{L}_1)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu	102
Şekil 5.7. $[\text{Pt}(\text{L}_1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu	103
Şekil 5.8. $[\text{Pd}(\text{L}_1)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu	104
Şekil 5.9. $[\text{Cu}(\text{L}_1)_2]$ kompleksinin LC-MS spektrumu	105
Şekil 5.10. $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2]$ kompleksinin LC-MS spektrumu	105
Şekil 5.11. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin LC-MS spektrumu	106
Şekil 5.12. $[\text{Pd}(\text{L}_1)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin LC-MS spektrumu	106
Şekil 5.13. $[\text{Pt}(\text{L}_1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin LC-MS spektrumu	107
Şekil 5.14. Pirimidintiyonamin (L_1H) bileşiğinin UV-vis spektrumu	107
Şekil 5.15. $[\text{Cu}(\text{L}_1)_2]$ kompleksinin UV-vis spektrumu	108
Şekil 5.16. $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2]$ kompleksinin UV-vis spektrumu	108
Şekil 5.17. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-vis spektrumu	109
Şekil 5.18. $[\text{Pt}(\text{L}_1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-vis spektrumu	109
Şekil 5.19. $[\text{Pd}(\text{L}_1)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-vis spektrumu	110
Şekil 5.20. L_2H ligandının IR spektrumu	111
Şekil 5.21. $[\text{Cu}(\text{L}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu	112
Şekil 5.22. $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu	113
Şekil 5.23. $[\text{Co}(\text{L}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu	114
Şekil 5.24. $[\text{Pt}(\text{L}_2)_2] \cdot \text{Cl}_2$ kompleksinin IR spektrumu	115
Şekil 5.25. $[\text{Pd}(\text{L}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu	116
Şekil 5.26. L_2H ligandının ^1H -NMR spektrumu	117

Şekil 5.27. L_2H ligandının ^{13}C -NMR spektrumu	118
Şekil 5.28. L_2H ligandının LC-MS spektrumu	119
Şekil 5.29. $[Cu(L_2)_2] \cdot 4H_2O$ kompleksinin LC-MS spektrumu	119
Şekil 5.30. $[Ni(L_2)_2] \cdot 3H_2O$ kompleksinin LC-MS spektrumu	120
Şekil 5.31. $[Co(L_2)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksinin LC-MS spektrumu	120
Şekil 5.32. $[Pt(L_2)_2] \cdot Cl_2$ kompleksinin LC-MS spektrumu	121
Şekil 5.33. $[Pd(L_2)_2] \cdot H_2O$ kompleksinin LC-MS spektrumu	121
Şekil 5.34. L_2H ligandının UV-vis spektrumu	122
Şekil 5.35. $[Cu(L_2)_2] \cdot 4H_2O$ kompleksinin UV-vis spektrumu	122
Şekil 5.36. $[Ni(L_2)_2] \cdot 3H_2O$ kompleksinin UV-vis spektrumu	123
Şekil 5.37. $[Co(L_2)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksinin UV-vis spektrumu	123
Şekil 5.38. $[Pt(L_2)_2] \cdot Cl_2$ kompleksinin UV-vis spektrumu	124
Şekil 5.39. $[Pd(L_2)_2] \cdot H_2O$ kompleksinin UV-vis spektrumu	124
Şekil 5.40. L_3H ligandının IR spektrumu	125
Şekil 5.41. $[Cu_2(L_3)_2(CH_3COO)_2]$ kompleksinin IR spektrumu	126
Şekil 5.42. $[Ni(L_3)_2] \cdot 2.5H_2O$ kompleksinin IR spektrumu	127
Şekil 5.43. $[Co(L_3)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksinin IR spektrumu	128
Şekil 5.44. $[Mn(L_3)_2] \cdot H_2O$ kompleksinin IR spektrumu	129
Şekil 5.45. $[Cd(L_3)(CH_3COO)] \cdot H_2O$ kompleksinin IR spektrumu	130
Şekil 5.46. L_3H ligandının ^1H -NMR spektrumu	131
Şekil 5.47. L_3H ligandının ^{13}C -NMR spektrumu	132
Şekil 5.48. $[Cd(L_3)(CH_3COO)] \cdot H_2O$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu	133
Şekil 5.49. L_3H ligandının LC-MS spektrumu	134
Şekil 5.50. $[Cu_2(L_3)_2(CH_3COO)_2]$ kompleksinin LC-MS spektrumu	134
Şekil 5.51. $[Ni(L_3)_2] \cdot 2.5H_2O$ kompleksinin LC-MS spektrumu	135
Şekil 5.52. $[Co(L_3)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksinin LC-MS spektrumu	135
Şekil 5.53. $[Mn(L_3)_2] \cdot H_2O$ kompleksinin LC-MS spektrumu	136
Şekil 5.54. $[Cd(L_3)(CH_3COO)] \cdot H_2O$ kompleksinin LC-MS spektrumu	136
Şekil 5.55. L_3H ligandının UV-vis spektrumu	137
Şekil 5.56. $[Cu_2(L_3)_2(CH_3COO)_2]$ kompleksinin UV-vis spektrumu	137
	138

Şekil 5.57. $[\text{Ni}(\text{L}_3)_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-vis spektrumu	
Şekil 5.58. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-vis spektrumu	138
Şekil 5.59. $[\text{Mn}(\text{L}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-vis spektrumu	139
Şekil 5.60. $[\text{Cd}(\text{L}_3)(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-vis spektrumu	139
Şekil 5.61. L_4H ligandının IR spektrumu	140
Şekil 5.62. $[\text{Cu}_2(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ kompleksinin IR spektrumu	141
Şekil 5.63. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu	142
Şekil 5.64. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2]$ kompleksinin IR spektrumu.	143
Şekil 5.65. $[\text{Pd}(\text{L}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu	144
Şekil 5.66. L_4H ligandının ^1H -NMR spektrumu	145
Şekil 5.67. L_4H ligandının ^{13}C -NMR spektrumu	146
Şekil 5.68. $[\text{Pd}(\text{L}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu	147
Şekil 5.69. L_4H ligandının LC-MS spektrum	148
Şekil 5.70. $[\text{Cu}_2(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ kompleksinin LC-MS spektrumu	148
Şekil 5.71. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin LC-MS spektrumu	149
Şekil 5.72. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2]$ kompleksinin LC-MS spektrumu	149
Şekil 5.73. $[\text{Pd}(\text{L}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin LC-MS spektrumu	150
Şekil 5.74. L_4H ligandının UV-Vis spektrumu	150
Şekil 5.75. $[\text{Cu}_2(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ kompleksinin UV-Vis spektrumu	151
Şekil 5.76. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-Vis spektrumu	151
Şekil 5.77. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2]$ kompleksinin UV-Vis spektrumu	152
Şekil 5.78. $[\text{Pd}(\text{L}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-Vis spektrumu	152

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Spin manyetik momentler	21
Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklere ait fiziksel ve analitik veriler	78
Çizelge 4.2. Yeni sentezlenen maddelerin Gram (+), Gram (-) bakterilere karşı belirlenen MİK değerleri	89
Çizelge 4.3. Yeni sentezlenen maddelerin test edilen mayalara karşı belirlenen MİK değerleri	90

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

cm	: Santimetre
g	: Gram
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
nm	: Nanometre
°C	: Santigrad derece sıcaklığı
Δ	: Sıcaklık değişimi
δ	: Kimyasal kayma

Kısaltmalar

Aco	: Asetat
BM	: Bohr Magnetonu
BuOH	: Bütanol
D	: Diyamanyetik
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DNA	: Deoksiribonükleik asit
Dk	: Dakika
M	: Metal
L	: Ligand
LC-MS	: Likit Kromatografi-Kütle Spektromu
M	: Molarite
M_A	: Molekül ağırlığı
E.N.	: Erime Noktası
MeOH	: Metanol
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
IR	: İnfrared
Ph	: Fenil
PTA	: Pirimidintiyonamin

PTA-BrS	: Pirimidintiyonamin-5-bromo-2-hidroksibenzaldehit
PTA-MTS	: Pirimidintiyonamin-3-metoksi-2-hidroksibenzaldehit
PTA-NTS	: Pirimidintiyonamin-5-nitro-2-hidroksibenzaldehit
TBP	: Trigonalbipiramit
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: Thin Layer Chromatography (İnce tabaka kromatorafisi)
UV-vis	: Ultraviyole ve Görünür alan spektroskopisi

1. GİRİŞ

1.1. Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon bileşikleri, bir metal atomu veya iyonu ile bir veya daha çok ligandın oluşturduğu bileşiklerdir. Koordinasyon bileşiği adı yapmış olduğu "koordine kovalent bağ" dan ileri gelmektedir; önceleri bu bağın bir atomdan diğerine bir elektron çifti verilmesiyle oluştuğu düşünülmektedir. Koordinasyon bileşikleri genellikle liganttan metale bir elektron çifti verilmesi ile oluştuğundan, bu ismin verilmesi uygun düşmüştür. Koordine kovalent bağlar ile kovalent bağların özellikleri birbirinin aynıdır, sadece oluşumları farklıdır. Kovalent bağlarda, bağı oluşturan her bir atom birer elektron verir, bu iki bağın sadece formal elektron sayıları farklıdır. Koordinasyon bileşikleri aynı zamanda bir asit-baz katılma bileşiğidir, genellikle kompleks adı verilir, bir yükü varsa kompleks iyon adını alır (Miessler ve Tarr, 2002).

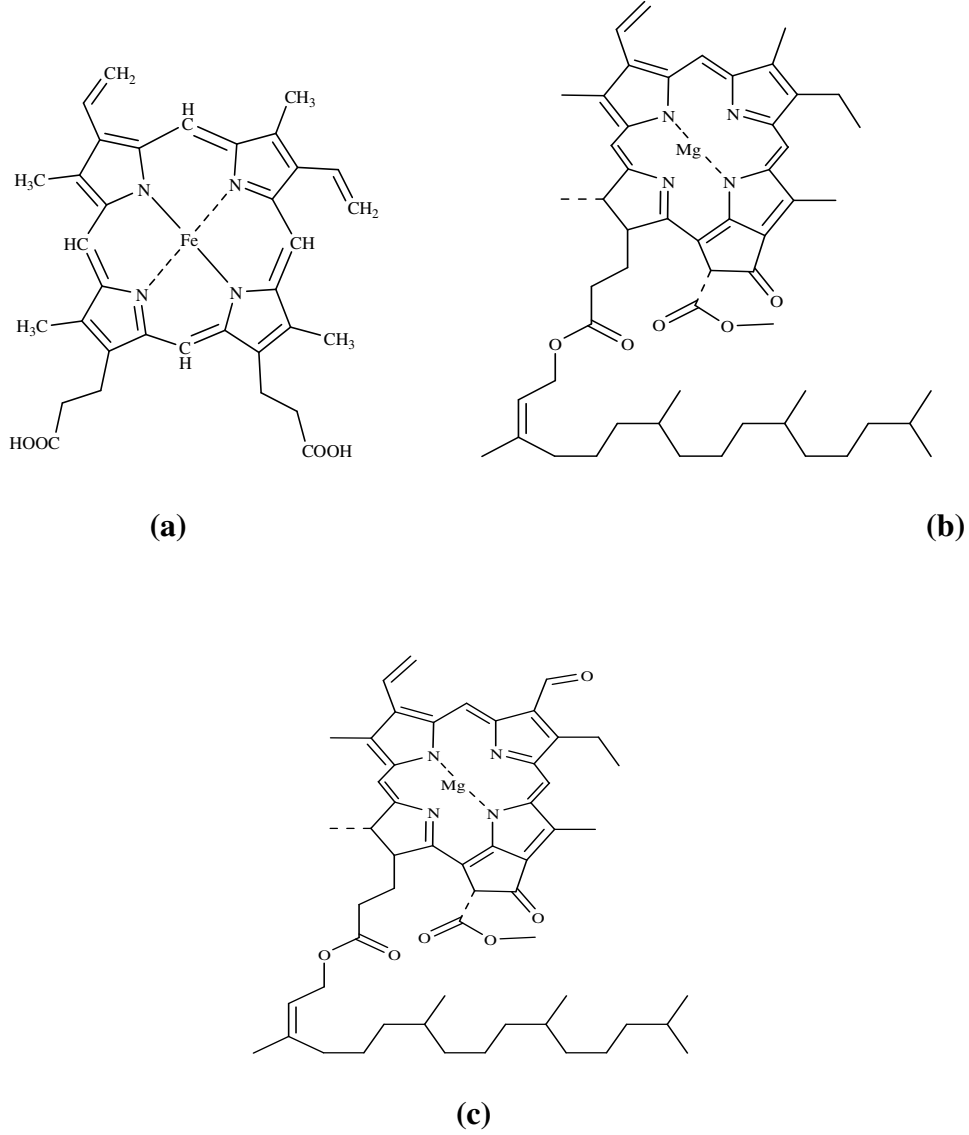
Koordinasyon bileşiklerine ait tepkimelerin açıklanması ve bağ kuramlarının Alfred Werner ile başladığı kabul edilmesine rağmen, bu bileşikler çok önceden bilinmekteydi. Eski çağlardan beri boyar madde olarak kullanılan koordinasyon bileşiklerine örnek olarak Prusya mavisi ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), Arurolin ($\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sarı) ve Alizarin kırmızısı (1,2-dihidroksi-9,10-antrakinon'un kalsiyum ve alüminyum tuzları) verilebilir. Bu bileşiklerin dikkat çekici renkleri ve tepkimelerdeki renk değişimleri eski literatürde açıklanmış ve sonraki çalışmalara temel oluşturmuştur. Bugün tetraamin bakır(II) iyonu (çözeltideki yapısı $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$) olarak bilinen koyu mavi renkli boyanın tarih önceki çağlardan beri bilinmekte olduğu kesindir (Miessler ve Tarr, 2002).

19. yüzyılın sonlarında kimyacılar, koordinasyon bileşiklerinin bağ yapılarını hala anlamış değillerdi. Alfred Werner'in 1893 yılında kendi adıyla öne sürdüğü teoriler koordinasyon bileşiklerinin bağ yapılarını açıklamada oldukça önemli bilgiler vermiş, Werner bu teoriler üzerinde yirmi yıl çalışmış ve 1913 yılında Nobel ödülünü alan ilk anorganik kimyacı olmuştur. Werner teorileri koordinasyon kimyasının temelini oluşturmuş, modern çalışmalar Werner kuramını geliştirmiş ancak pek değiştirememiştir (Gündüz, 1994).

Metal iyonlarının biyolojik sistemde pirol sistemleri ile meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörler yani enzimlerdir. Bu katalizörler bazen canlı için çok tehlikeli olabilecek reaksiyonları başlatırlar. Bu reaksiyonlar biyolojik bünyedeki hücre büyüme hızını değiştirerek günümüzde kanser olarak adlandırılan hastalıklara neden olurlar. Koordinasyon kimyası bu tür reaksiyonlara sebep olabilecek komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına ışık tutar (Serin, 1980).

Metal komplekslerinin elde edilmesi, saflaştırılması ve yapılarının belirlenmesi çok zor olmasına karşın koordinasyon kimyası hızla gelişmektedir. Bu gelişmenin en önemli sebebi, elde edilen kompleks yapıların yorumlanmasını kolaylaştıran yeni teorilerin ortaya çıkması ve anorganik bileşiklerin çok yaygın bir kullanım alanına sahip olmasıdır (Şekerci, 1997). Metal kompleksler günlük yaşamımızda; boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayiinde, tıpta biyolojik olayların açıklamasında, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha bir çok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Zigi ve Zhenhuan, 1990; Ramanchandrallah ve ark., 1989; Basolo ve Johnson, 1964).

Kompleks bileşiklerin incelenmesinde birçok pratik uygulamalar elde edilmiştir. Örneğin metalurji, analitik kimya, biyokimya, su saflaştırılması, tekstil boyaması, elektrokimya ve bakteriyoloji alanlarında gelişmeler sağlanmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin incelenmesi, kimyasal bağlar, bazı fiziksel özellikler (örneğin spektral ve manyetik özellikler), mineraller (minerallerin birçoğu kompleks bileşiklerdir) ve metabolik işlemler (kandaki hem grubu ve bitkilerdeki klorofil kompleks bileşikleridir) hakkındaki bilgilerimizi arttırmıştır (Mortimer, 1987).



Şekil 1.1. Hemoglobin (a), Klorofil-a (b), Klorofil-b (c)'nin kimyasal yapısı.

Bu komplekslerin yapısını üç faktör belirler:

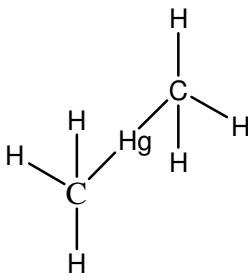
1. Merkezi metal atomu veya iyonunun büyüklüğü
2. Ligandlar arasındaki sterik etkileşimler
3. Elektronik etkileşimler

Genel olarak 5. veya 6. periyotta yer alan atom veya iyonların büyük yarıçapları bu element kompleksleri için daha büyük koordinasyon sayısının tercih edilmesini sağlar. Benzer sterik nedenlerle, hacimli ligantlar çoğu kez düşük koordinasyon sayısına yol açar. Aynı yatay sırada daha büyük atom yarıçapına sahip olan sol tarafta yer alan atomlar için yüksek koordinasyon sayıları daha yaygındır. Bu özellik, yalnızca az sayıda d-elektronuna sahip metal iyonları için daha yaygındır. Çünkü d-elektron sayısının

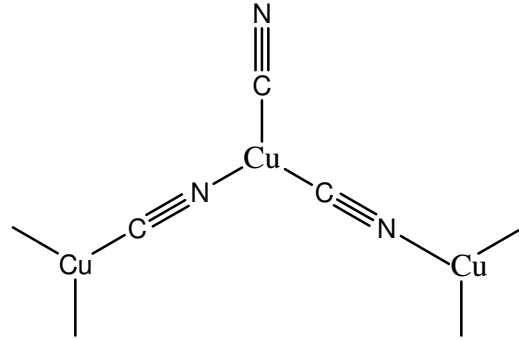
azlığı, metal iyonunun Lewis bazlarından daha fazla elektron almasına olanak sağlamaktadır ($[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{-4}$ gibi). d blokunun sağ tarafında yer alan özellikle $[\text{PtCl}_4]^{-2}$ örneğindeki gibi d-elektronlarınca zengin iyonlarda daha düşük koordinasyon sayısı gözlenir. Böyle atomlar, potansiyel ligantlar olan Lewis bazlarından elektron almaya daha az yatkındırlar. MnO_4^{-2} ve CrO_4^{-2} 'de olduğu gibi ligantlar merkez metal atomu ile çoklu bağlar oluşturabilir ve düşük koordinasyon sayıları ortaya çıkar, çünkü burada her bir ligant tarafından sağlanan elektronlar, daha fazla ligandın bağlanması olasılığını ortadan kaldırma eğilimindedir.

1.1.1. Düşük Koordinasyon Sayıları

İki koordinasyonlu en iyi bilinen kompleksler Cu(I), Ag(I), Au(I) ve Hg(II) gibi +1 ve +2 iyonlarının doğrusal bileşikleridir ve bunlar normal laboratuvar koşullarında çözelti oluşturur. Katı gümüş klorürün aşırı miktarda Cl^- iyonu bulunduran sulu çözeltilerde çözünmesinden sorumlu olan $[\text{AgI}_2]^-$ kompleksi, örneklerden birisidir. Diğer bir örnek, doğada bakterilerin $\text{Hg}^{+2}(\text{aq})$ üzerine etkisiyle oluşan zehirli $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$ kompleksidir.



$[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$

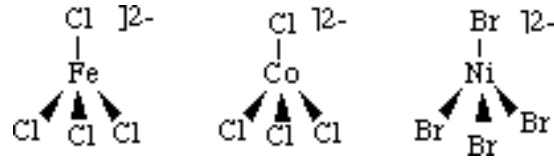


$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$

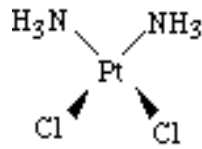
d-metal kompleksleri arasında üçlü koordinasyon nadirdir ve X bir halojen olmak üzere MX_3 bileşikleri daha yüksek koordinasyon sayılı ve ligandların ortaklaşa kullanıldığı, zincir veya ağ yapısındadır.

1.1.2. Dörtlü Koordinasyon

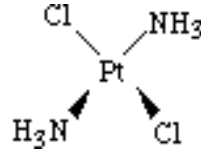
Çok sayıdaki bileşikte dörtlü koordinasyonla karşılaşılır. Merkezi atom küçük ve ligantlar büyük (Cl^- , Br^- ve I^- gibi) olduğunda büyük yüksek koordinasyon sayıları yerine düzgün dört yüzlü kompleksler tercih edilir, zira daha fazla metal-ligant bağı oluşumundan sağlanacak enerji avantajı ligant-ligant itmesi sonucunda ortadan kalkar.



Werner yapmış olduğu bir çalışmada, PtCl_2 'ün NH_3 ve HCl ile tepkimesinden oluşan bir dizi dört koordinasyonlu Pt(II) komplekslerini incelemiştir. MX_2L_2 formülündeki bir kompleks için, eğer bu bileşik düzgün dörtyüzlü ise yalnızca tek bir izomer beklenir, fakat kare düzlem yapıda ise (a) ve (b)'de gösterildiği gibi iki izomer beklenir. Werner elektrolit olmayan $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ formülünde iki tür izole etmeyi başardığından, bunların düzgün dörtyüzlü olamayacağı, yani kare düzlem yapıda olduğu sonucuna varmıştır.



(a) cis- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

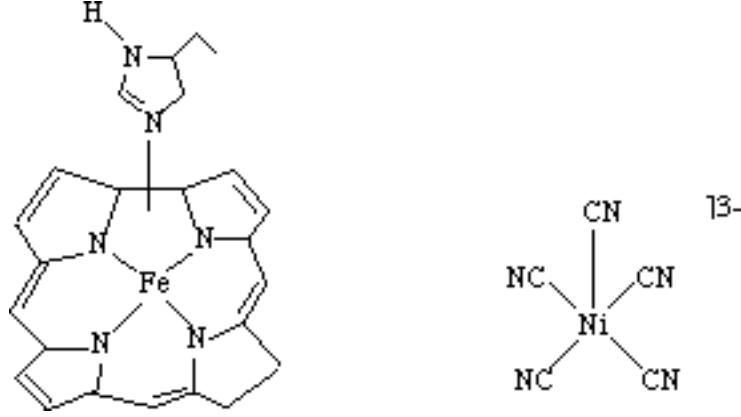


(b) trans- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

1.1.3. Beşli Koordinasyon

d-blokunun dört veya altı koordinasyonlu kompleksler kadar yaygın olmayan beş koordinasyonlu kompleksleri kare piramit veya üçgen bipiramit yapıdadır. Ancak bu ideal geometrilerden sapmalara da sıkça rastlanır. Üçgen bipiramit şekli ligant-ligant itmesini en aza indirir, fakat çok dişli ligantlarda sterik gerginlikler kare piramit yapıyı tercih ettirebilir. Örneğin, biyolojik açıdan önem taşıyan porfirinlerde kare piramit beşli koordinasyon görülür ki, burada ligand halkası kare düzlem yapıyı zorlarken beşinci

ligant düzlem üzerinden bağlanır. Aşağıdaki yapı (a), oksijen taşıyıcı proton olan miyoglobinin etkin merkezini gösterir.



(a) $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{-3}$ (Karepiramit yapı)

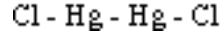
1.1.4. Altılı Koordinasyon

$d^0 - d^9$ iyonları için en yaygın görülen düzenlenme altılı koordinasyondur. 3d serilerinin M^{+3} iyonlarınca oluşturulan kompleksler genellikle düzgün sekizyüzlüdür. Altı koordinasyonlu komplekslerin geniş aralığından $[\text{Sc}(\text{OH}_2)_6]^{+3}$ (d^0), $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ (d^3), $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (d^6), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ (d^5) ve $[\text{RhCl}_6]^{-3}$ (d^6) örnekler verilebilir. Bazı f-bloku elementlerinin halojenleri de altılı koordinasyon gösterirken, büyük katyonlar ile özellikle 8 ve 9 gibi yüksek koordinasyon sayıları daha yaygın olduğu görülmektedir.

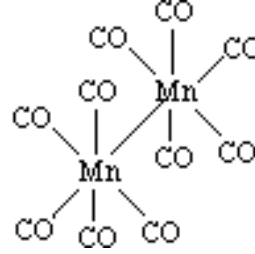
1.1.5. Polimetallik Kompleksler

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, birden fazla metal içeren polimetallik komplekslerin sentezi büyük ilgi çekmektedir. Bazı durumlarda metal atomları köprü görevi yapan ligantlarca bir arada tutulurken, bazılarında ise doğrudan metal-metal bağı bulundurulur. Diğer bir başka grupta da her iki tür bağlantı birlikte yer alır. Metal küresi terimi daha çok, doğrudan metal-metal bağı içeren polimetallik kompleksleri tanımlamak

için kullanılır. Metal-metal bağı içermeyen polimetallik kompleksler kafes kompleksler diye adlandırılır.



Civa(I) Klorür



[Mn₂(CO)₁₀] Kompleksi

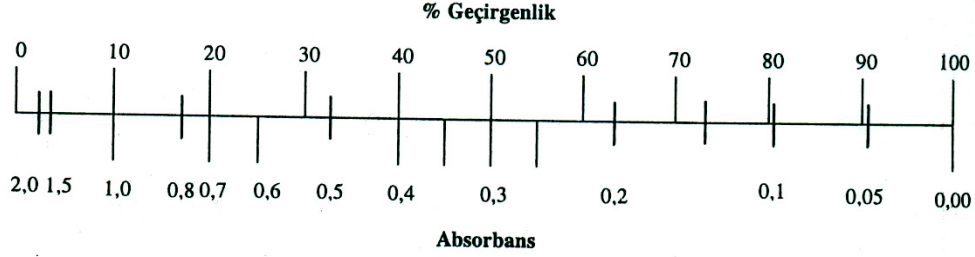
Farklı potansiyel verici atomlara sahip olan bir liganda ambidentat denir. Örneğin, tiyosiyanat iyonu (NCS⁻) metal atomuna azot atomundan bağlanarak izotiyosiyanato komplekslerini veya kükürt atomundan bağlanarak tiyosiyanato komplekslerini oluşturur. Ambidentat ligandlara bir örnek de NO₂'dir. M-NO₂ şeklindeki yapılarda ligant nitro, M-ONO şeklindekilerde ise nitrito olarak adlandırılır. Ambidentat ligantların varlığı aynı ligandın farklı atomlar üzerinden bağlandığı bağlanma izomerini ortaya çıkarır.

Çok dişli ligantların metali de içeren bir halka yapacak şekilde olduğu kompleks, şelat (Yunanca'da pençe) diye adlandırılır. Örneğin etilendiaminde her iki azot atomu da aynı metale bağlandığında beş üyeli bir halka ortaya çıkar. Altı dişli etilendiamin tetraasetat (EDTA) altı noktadan metale bağlanabilir ve beşli halkalar içeren düzenli bir yapı ortaya çıkar. Bu ligand sert sularda Ca⁺² iyonlarını tutmak için kullanılır (Shriver and Atkins, 1999).

1.2. Koordinasyon Bileşiklerinde Elektronik Geçişler

Bileşiklerin çoğu mor ötesi (UV) veya görünür bölge radyasyonunu absorplar (soğurur). Bir spektrometrenin küvetinde bulunan çözeltiye I₀, şiddetinde ışık gönderilirse, çözeltinin soğurması sonucu ışık çözeltiyi I şiddetinde terk eder. Soğurulan ışık miktarı birkaç şekilde ifade edilebilir. Bunlardan biri geçirgenlik ($T = I / I_0$) ve yüzde geçirgenliktir (% T = 100 T). Diğeri ise absorbanstır ($A = \log I_0 / I = \log 1 / T =$

$\log 100 / \%T = 2 - \log \%T$). $A = 2 - \log \%T$ eşitliği, yüzde geçirgenlik değerlerinden absorbansın hesaplanmasına imkan verir. Absorbans ile yüzde geçirgenlik arasındaki ilişki aşağıdaki şemada görülmektedir.



Şekil 1.2. Absorbans ile % Geçirgenlik arasındaki ilişki.

Eğer ışığın tümü herhangi bir soğurma olmaksızın çözeltiden geçerse, geçirgenlik %100 ve absorbans sıfırdır. Işığın tümü absorplanırsa geçirgenlik yüzdesi sıfır ve absorbans sonsuzdur.

Beer-Lambert yasasına göre,

$$A = \log I_0/I = \epsilon bc \text{ ve } \epsilon = A/bc$$

yazılabilir. Burada ϵ , molar absorpsiyon katsayısı ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), c , molar derişim (molL^{-1}) ve b , küvetin kalınlığı veya ışığın çözelti içinde kat ettiği yoldur (genellikle 1cm). Absorbans boyutsuz bir büyüklüktür ve $b = 1\text{cm}$ olarak alınır, geçiş yapan taneciklerin miktarı (c) ve ϵ ile doğru orantılıdır. Molar absorpsiyon katsayısı (c) ise soğuran maddenin cinsine ve ışığın dalga boyuna bağlı bir özelliktir. Molar absorpsiyon katsayısı 1 M çözeltinin absorpsiyonu olduğundan her bir bileşik için sabit değerlidir ve bu nedenle karşılaştırma yapmak için A 'dan daha kullanışlıdır.

Farklı moleküller farklı dalga boylu ışığı soğururlar. UV-görünür bölge spektrometresi kullanılarak kolaylıkla elde edilebilecek bir absorpsiyon spektrumunun dikey ekseninde A veya ϵ değerleri, yatay ekseninde ise ışığın dalga boyu (λ), dalga sayısı ($1/\lambda$) veya frekansı (ν) yer alır. Spektrumlarda, moleküllerdeki yapısal gruplara karşılık gelen çeşitli absorpsiyon bantları gözlenir.

UV-görünür bölge radyasyonun soğurulması değerlik tabakasında bulunan elektronların uyarılması anlamını taşır. Bir atom veya molekül enerji absorplarsa

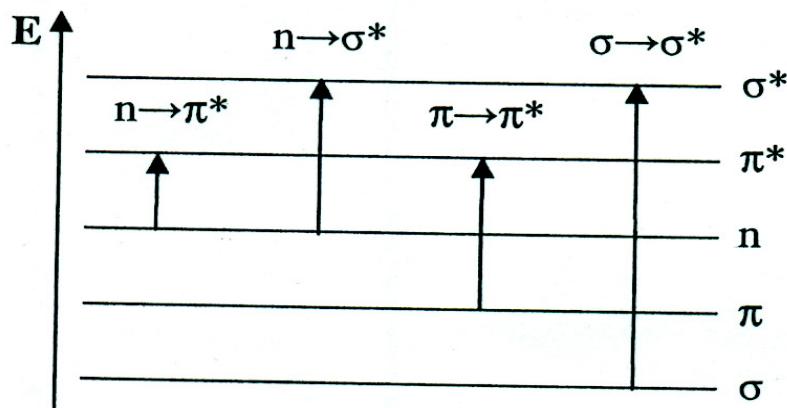
elektronlar temel halden uyarılmış hale geçiş yapar. Ayrıca moleküldeki atomlar birbirlerine göre dönme veya titreşim hareketleri de yapabilir. Bu hareketlerin de belirli enerji düzeyleri vardır.

Koordinasyon bileşiklerinde ligant içi geçişler, d - d geçişleri ve yük aktarım geçişleri olmak üzere üç tip elektronik geçiş görülür. Bu geçişler elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde enerji soğurulmasıyla gerçekleşiyorsa komplekslerde renkliliğe sebep olur.

1.2.1. Ligant İçi Geçişler

Bu geçişler, bağ (σ, π), karışık bağ (σ^*, π^*) ve bağ yapmayan (n) ligant molekül orbitalleri arasındaki elektron geçişi ile ilişkilidir. Genel olarak UV bölgede ortaya çıkan yüksek enerjili geçişlerdir. $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ türlerinde olabilen bu geçişler aşağıda gösterilmiştir:

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi yüksek enerjilidir ve tipik UV -görünür bölge spektrumunda (200 - 700 nm) gözlenmez. Ortaklaşılmamış elektron çiftleri bulunan atomları içeren doymuş bileşikler $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi verebilir. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişinden daha düşük enerjilidir (150 - 250 nm). π elektronu içeren moleküller doymamış karakterlidir.



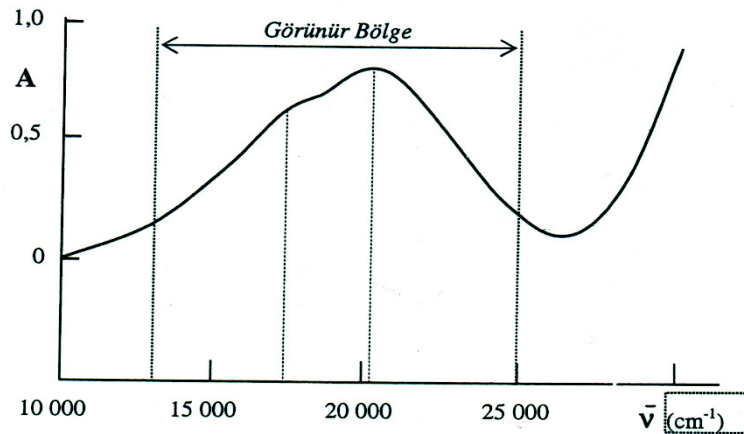
Şekil 1.3. UV bölgede ortaya çıkan geçişler.

Bu tip ligantlar $n \rightarrow \pi^*$ veya $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gösterebilir. Bu geçişlere ilişkin absorpsiyon pikleri 200 – 700 nm bölgesinde ortaya çıkar. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin molar absorpsiyon katsayıları 10 - 100 $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ arasında iken $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin 1000 - 10000 $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ arasındadır.

Bileşiklerin içinde çözündüğü çözücü de spektrumu etkileyebilir. Çözücü polarlığı arttıkça, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri daha düşük dalga boyuna kayar (*maviye kayma*). Çünkü ortaklaşmamış elektronların daha şiddetli solvasyonu, n orbitalinin enerjisini düşürür. Bazen de çözelti polarlığı arttıkça $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde *kırmızıya kayma* gözlenebilir. Çözücü ile çözünen arasındaki artan polarlaşma kuvvetleri, uyarılmış düzeyin (π^*) enerjisini uyarılmamış düzeyin (π) enerjisinden daha çok düşürdüğünden aralarındaki enerji farkını bir miktar azaltır.

1.2.2. d - d veya Ligant Alan Geçişleri

Koordinasyon bileşiklerinde gözlenen bu tip geçişler, KAT yaklaşımına göre metalin d orbitalleri arasında gerçekleşen elektronik geçişlerdir. Oktahedral komplekslerde metalin t_{2g} orbitallerinden e_g orbitallerine elektron geçişleri olur. Soğurulan enerji KAYE ile ilişkilidir. Aşağıdaki şekil 1.4’de verilen $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleks iyonunun elektronik spektrumu, esas itibariyle bir elektronun Δ_o kadar enerji soğurarak t_{2g} orbitallerinden e_g orbitallerine geçişiyle oluşmuştur.



Şekil 1.4. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleks iyonunun elektronik spektrumu.

Molekül Orbital Teorisi yaklaşımına göre ise bu geçişler metal/metal ağırlıklı t_{2g} orbitallerinden metal ağırlıklı e_g^* karşıt bağ molekül orbitallerine elektron geçişi ile ilişkilidir. Tetrahedral komplekslerde ise metalin e orbitallerinden t_2 orbitallerine elektron geçişi gözlenebilir. $d - d$ geçişleri elektromanyetik spektrumun yakın IR, görünür bölge ve UV bölgesinde ($10000 - 30000 \text{ cm}^{-1}$) gerçekleşebilir. Bazen ligant içi geçişler ve yük aktarım geçişleri tarafından kısmen örtülebilirler. $d-d$ geçişleri genellikle ligant içi geçişler ve yük aktarım geçişlerinden daha düşük enerjilidirler.

1.2.3. Yük Aktarım Geçişleri

$d-d$ elektronik geçişlerinde elektronlar metalin d orbitalleri karakterinde olan orbitaller arasında hareket eder, temel ve uyarılmış haller için kompleksteki yük dağılımı hemen hemen aynı kalır. Diğer önemli bir geçiş türünde ise elektron, ağırlıkça ligant orbitali karakterinde olan bir molekül orbitalinden, ağırlıkça metal orbitali karakterinde olan diğer bir molekül orbitaline veya tersine, daha çok metal etrafında yoğunlaşan bir molekül orbitalinden, daha çok ligantta yoğunlaşan diğer bir molekül orbitaline göç eder. Bu geçişler sonucu kompleksin temel ve uyarılmış hallerinin yük dağılımı arasında önemli farklılıklar ortaya çıktığından, bu ikinci tür geçişler yük aktarım geçişleri olarak adlandırılırlar. Yük aktarım geçişleriyle merkez atomu elektron kazandığı veya kaybettiği için, yük aktarım spektrumları redoks spektrumları olarak da anılır.

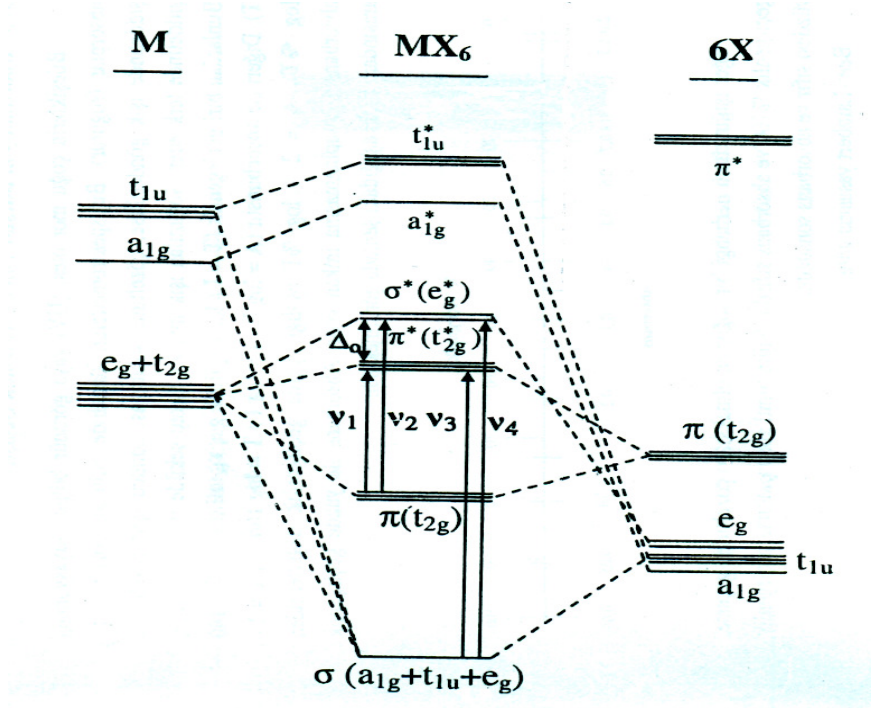
Yük aktarım geçişleri liganttan metale ($L \rightarrow M$) ve metalden liganta ($M \rightarrow L$) olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Ayrıca değerlikler arası geçiş ($M \leftarrow L \rightarrow M'$) olarak adlandırılabilen üçüncü tip yük aktarım geçişinden de söz edilebilir. Bu geçişlerin çoğu $d - d$ geçişlerinden daha yüksek enerjilidir. Genellikle spektrumun mor veya morötesi bölgesinde ortaya çıkarlar. Ayrıca büyük çoğunluğu orbital ve spin izini olduklarından yük aktarım bantları şiddetlidir. Molar absorpsiyon katsayıları (ϵ) $10^3 - 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ arasında veya daha büyüktür. Bu nedenlerle, yük aktarım geçişleri görünür bölgede oluşuyor veya morötesi bölgede oluşmakla birlikte görünür bölgeye de uzanıyorsa bileşiklerin koyu (keskin) renkli olmalarına yol açarlar. Yasaklı yük aktarım

geçişleri de mümkündür. Ancak bu zayıf şiddetli bantlar kuvvetli yük aktarım bantlarınca örtüldüklerinden nadiren gözlenirler. Şekil 1.4'de verilen $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleks iyonunun UV - görünür bölge spektrumunda 26000 cm^{-1} 'den sonra morötesi bölgede gözlenen bant yük aktarımına ilişkindir.

1.2.3.1. $L \rightarrow M$ Yük Aktarım Geçişleri

Oktahedral komplekslerde bu tür yük aktarım geçişleri diğerine oranla daha iyi anlaşılmış ve heksahalo komplekslerinde sistematik olarak araştırılmıştır. Genel olarak, metal atomunun yükseltgenme basamağı büyük (düşük enerjili boş orbitallere sahip) ve ligantlar da kolaylıkla yükseltgenebiliyorlarsa (nispeten yüksek enerjili ortaklaşmamış elektron çiftlerine sahiplerse) $L \rightarrow M$ yük aktarım geçişleri kolaylıkla gerçekleşir, yani daha düşük frekanslarda oluşurlar. Dolayısıyla bu tip geçişlerin enerjileri, ligantların metal iyonunu indirgeme eğilimlerini temsil ederler. Bu tür geçişler, ligant ağırlıklı σ - veya π -rnolekül orbitallerinden, metal ağırlıklı bağ yapmayan veya karşıt bağ molekül orbitallerine elektron geçişi ile ilişkilidir. Şekil 1.5' de oktahedral kompleksler için muhtemel 4 tip $L \rightarrow M$ geçişi verilmiştir. En düşük enerjili v_1 geçişi, t_{2g} simetrlili π - ve π^* - molekül orbitalleri arasındaki elektron geçiştir. Nispeten dar pikler oluşturan v_1 geçişleri, $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ gibi d^6 komplekslerinin spektrumlarında gözlenmez. Çünkü $\pi^* (t_{2g}^*)$ - molekül orbitalleri tamamen doludur. Daha yüksek enerjili v_2 tipi geçişleri ise, $\pi (t_{2g})$ - molekül orbitalinden $\sigma^* (e_g^*)$ - molekül orbitaline elektron geçişine ilişkindir ve geniş bantlar oluştururlar. σ simetrlili molekül orbitallerinden $\pi^* (t_{2g}^*)$ - molekül orbitallerine elektron geçişiyle ilgili v_3 geçişleri ise gözlenmemiştir. En yüksek enerjili v_4 geçişleri, σ -rnolekül orbitallerinden $\sigma^* (e_g^*)$ - molekül orbitallerine geçişe ilişkindir ve ancak bir kaç komplekste gözlenmiştir. v_4 geçişleri komplekslerin çoğunda gözlem aralığının dışına taşar.

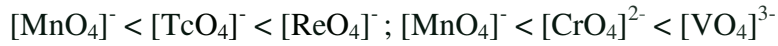
$L \rightarrow M$ geçişlerinin enerjileri, verilen bir metal iyonu için MCl_6 , MBr_6 , MI_6 sırasında azalır. Çünkü bu sıra halojen atomlarının iyonlaşma enerjilerinin azaldığı ve daha kolay elektron terk ederek yükseltgenebildikleri sıradır. Ayrıca metalin yükseltgenme basamağı arttıkça metal orbitalleri çekirdeğe daha çok yaklaştığından, ilgili komplekslerin $L \rightarrow M$ geçiş enerjileri de azalır.



Şekil 1.5. MX_6 komplekslerinde dört ana $L \rightarrow M$ yük aktarım geçişi.

$[MX_4]^{2-}$ yapılı tetrahalo tetrahedral metal komplekslerinde de kuvvetli $L \rightarrow M$ geçişleri gözlenir. $[HgCl_4]^{2-}$, $[HgBr_4]^{2-}$, ve $[HgI_4]^{2-}$ komplekslerinin $L \rightarrow M$ geçişlerinin enerjileri sırasıyla 43700, 40000 ve 30000 cm^{-1} 'dir. $[CrO_4]^{2-}$ ve $[MnO_4]^-$ gibi büyük yükseltgenme basamaklı metallerin tetraokso anyonlarında da $L \rightarrow M$ geçişleri bariz olarak gözlenir. Bu anyonlarda metalin d orbitallerinde elektron bulunmadığından d - d geçişleri gözlenmez. Ancak σ simetrlili bağ molekül orbitallerinden e ve t_2 simetrlili orbitallere görünür bölgede elektron geçişleri gerçekleşir ve oldukça koyu renklere sebep olurlar.

Aşağıda verilen tetrahedral komplekslerin $L \rightarrow M$ geçiş enerjilerinin azalma sırası da metal iyonunun indirgenme kolaylığını yansıtır.



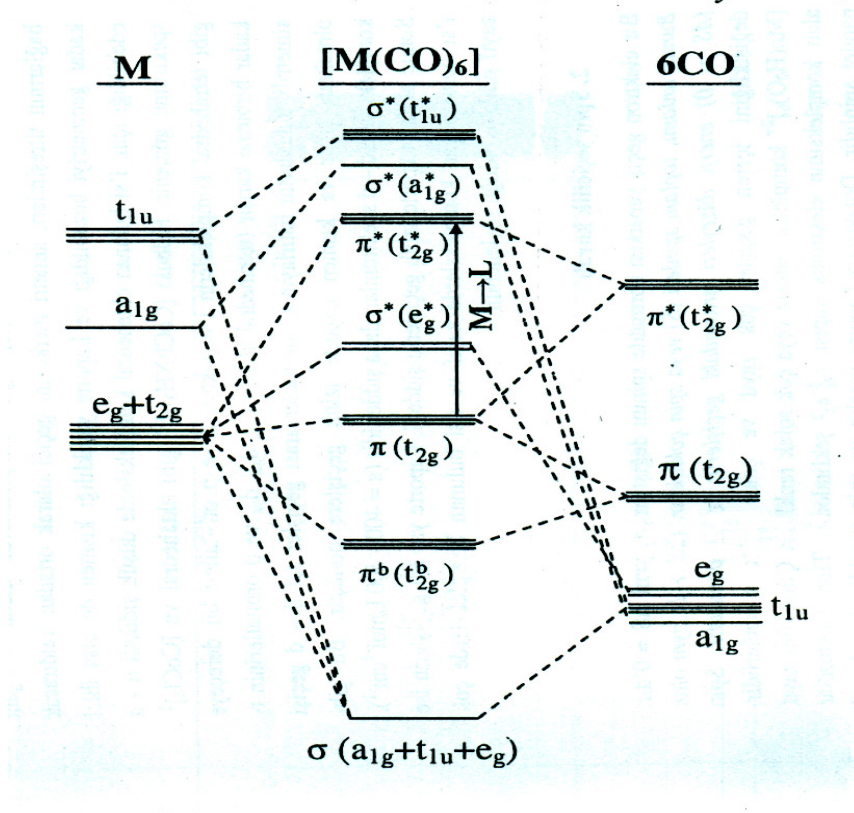
1.2.3.2. $M \rightarrow L$ Yük Aktarım Geçişleri

$M \rightarrow L$ yük aktarım geçişleri, metal ağırlıklı bağ yapmayan veya karşıt bağ molekül orbitallerinden, ligant ağırlıklı karşıt bağ molekül orbitallerine elektron geçişi anlamını taşır ve metalin ligantları indirgeme eğilimini yansıtır. Genel olarak, boş ve düşük enerjili π^* (t_{2g}^*) -karşıt bağ molekül orbitallerine sahip ligantları ve en yüksek enerjili dolu ligant orbitallerinden daha yüksek enerjili ve dolu orbitallere sahip olan düşük yükseltgenme basamaklı metal iyonu bulunan komplekslerde gözlenir, metal ne kadar düşük yükseltgenme basamaklı (d orbitalleri ne kadar yüksek enerjili) ise geçiş o kadar düşük enerjilidir. $M \rightarrow L$ yük aktarım geçişlerinin gözlemlendiği en iyi örnekler, ligant olarak piridin, bipyridin, fenantrolin gibi aromatik aminleri ve CO, CN^- gibi kuvvetli alan ligantlarını içeren oktahedral komplekslerdir. $[Cr(CO)_6]$ bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumunda 35800 ve 44500 cm^{-1} 'de ve $[Mo(CO)_6]$ kompleksinin spektrumunda 35000 ve 43000 cm^{-1} 'de şiddetli bantlar gözlenir. Bu bantlar, metal-ligant π - etkileşimi ile oluşan ve ağırlıkça metal karakterinde olan bağ molekül orbitallerinden, daha çok ligant karakterli olan karşıt bağ molekül orbitallerine elektron geçişine ilişkindir (Şekil 1.6). Bazı karbonil komplekslerinde her iki yük aktarımı da mümkündür.

1.2.3.3. Değerlikler arası ($M \leftarrow L \rightarrow M^1$) Yük Aktarım Geçişleri

Değerlikler arası ($M \leftarrow L \rightarrow M^1$) yük aktarım geçişi, farklı yükseltgenme basamaklı ve birbirine köprü ligantla bağlanmış iki komşu metal iyonu arasında, köprü ligant aracılığıyla gerçekleşen elektron geçişi anlamını taşır. Genel olarak minerallerde gözlenir ve özel parlak renklere sebep olur. Bu cins geçişlerde soğurulan ışığın etkisiyle, elektron, küçük yükseltgenme basamaklı metal iyonundan büyük yükseltgenme basamaklı metal iyonuna köprü ligandı kullanarak göç eder. Prusya mavisinde $[Fe^{2+} - CN - Fe^{3+}]$ spektrumun kırmızı bölgesindeki ışığı soğuran elektron, $Fe^{2+} (1) + Fe^{3+} (2) \rightarrow Fe^{3+} (1) + Fe^{2+} (2)$ tepkimesini gerçekleştirir ve bileşik koyu mavi renk kazanır. Benzer geçişler rutenyum kırmızısında $[Ru^{3+} - O - Ru^{4+} - O - Ru^{3+}]$, molibden mavisinde $[Mo^{4+} - O - Mo^{5+}]$ ve siyah altında $[Au^+ - Cl - Au^{3+}]$ da gözlenir. Bu tip

geçişlerde metal iyonları farklı cinsten de olabilir. Neptunit'in turuncu rengi $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ geçişinden, safir taşının mavi-mor rengi ise $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ve $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ geçişinden kaynaklanmaktadır (Ölmez ve Yılmaz, 2008).



Şekil 1.6. $[\text{M}(\text{CO})_6]$ komplekslerinde M→L yük aktarım geçişleri.

1.3. Koordinasyon Bileşiklerinin Manyetik Özellikleri

Manyetokimya maddelerin manyetik özellikleri ile ilgilenir. Bu alanda ilk çalışmalar Faraday tarafından başlatılmış, Curie, Weiss, Pascal ve Lewis tarafından geliştirilmiştir. 1945 yılından sonra manyetokimya, birçok bilim dalında önem kazanmıştır.

Bütün maddeler manyetik özelliğe sahiptir. Yani manyetik alan maddelere bazı yönlerden etki eder. Maddelerin manyetize olabilme kapasitesi veya bir maddeye manyetik alan tarafından etki eden kuvvetin ölçüsü manyetik duyarlık (manyetik

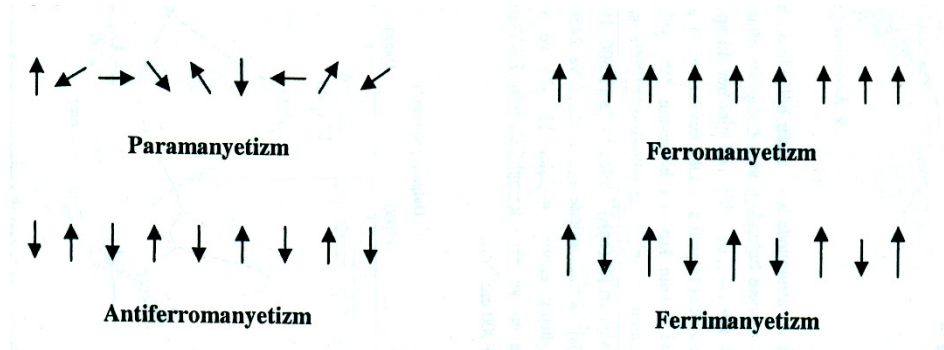
susseptibilite) ile verilir. Manyetik alanda maddeye etkiyen kuvvet, manyetik alan şiddeti ve manyetik duyarlık ile orantılıdır. Manyetik duyarlık, boyutsuz bir büyüklüktür ve Gouy terazisi, NMR ölçümleri, Faraday metodu gibi tekniklerle ölçülebilir. Manyetik duyarlık, hacim duyarlık (κ), gram duyarlık (ölgül duyarlık, χ , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ve molar duyarlık ($\chi_M \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$) olmak üzere sınıflandırılabilir. Bu duyarlıklar arasındaki ilişkiler aşağıda verilmiştir:

$$\chi = \kappa / \rho \qquad \chi_M = \kappa M / \rho = \chi M$$

Burada ρ ; maddenin yoğunluğu, M ise mol ağırlığıdır.

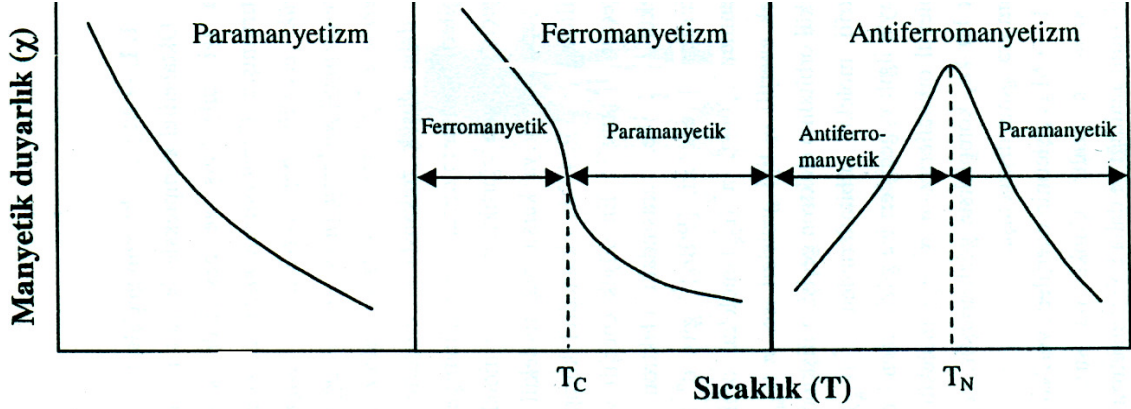
1.3.1. Manyetik Özellikler

Maddelerin manyetik özellikleri sekiz sınıfa ayrılmakla birlikte bunlardan beşine (diyamanyetizm, paramanyetizm, ferromanyetizm, antiferromanyetizm ve ferrimanyetizm) daha çok rastlanır. Bu özellikler maddelerin farklı atomik ve kristal yapılarına bağlıdır. Manyetik özelliklerin büyüklükleri ve sıcaklığa bağımlılıkları birbirinden farklıdır. Şekil 1.7'de çeşitli manyetizm tiplerinin şematik olarak gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.7. Çeşitli manyetizm tiplerinin şematik olarak gösterimi.

Şekil 1.8.'de ise, bazı manyetizm tiplerinde manyetik duyarlıkların sıcaklığa bağlı olarak değişimleri görülmektedir.



Şekil 1.8. Bazı manyetizm çeşitlerinde manyetik duyarlılığın sıcaklığa bağlı olarak değişimi, T_C = Curie sıcaklığı, T_N = Neel sıcaklığı.

Manyetik alan tarafından zayıfça itilen maddelere, diyamanyetik maddeler denir. Diyamanyetik maddelerin elektronları eşleşmiştir ve manyetik duyarlılıkları negatif değerlidir. Elektronların orbital hareketinden kaynaklanan diyamanyetizm tüm maddelerde rastlanan ortak bir özelliktir. Ancak bağıl olarak küçük olan bu özellik, paramanyetik maddelerde maskelenir. Diyamanyetik maddelerin manyetik duyarlılığı sıcaklığa çok az bağımlıdır ve büyüklüğü cgs birimi cinsinden yaklaşık 10^{-6} mertebesinde. Bazı maddeler ise manyetik alan tarafından çekilirler. Bu maddeler, artan duyarlıklarına göre, antiferromanyetik maddeler, paramanyetik maddeler ve ferromanyetik maddeler olarak sıralanabilir. Bu cins maddelerde eşleşmemiş elektron bulunur ve duyarlılıkları pozitif değerlidir. Paramanyetizm eşleşmemiş elektronların spin ve orbital hareketinden kaynaklanır. Tek elektron sayısı arttıkça paramanyetik özellik de artar. Paramanyetik maddelerin duyarlılığı yaklaşık 10^{-4} mertebesinde ve duyarlılık, sıcaklık artışıyla aşağıda verilen Curie- Weiss Kanununa göre azalır:

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)}$$

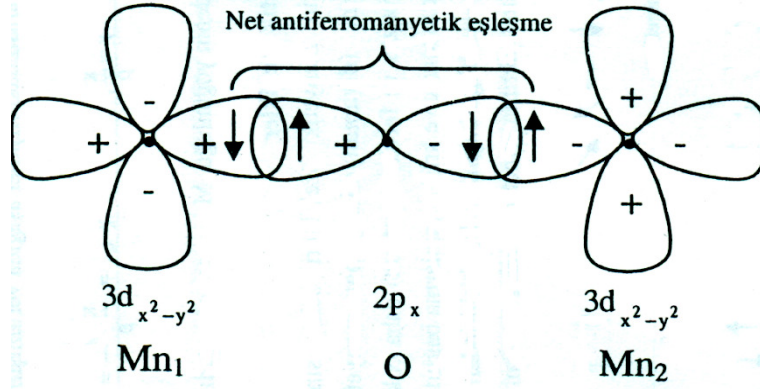
Burada C; Curie sabiti, θ ; Weiss sabiti ve T ise mutlak sıcaklıktır.

Fe, Co, Ni ve bazı lantanit elementleri ferromanyetiktir ve belirli bir sıcaklığın (Curie sıcaklığı) altında kalıcı manyetik özelliğe sahiptirler. Bu tür maddelerin manyetik duyarlılıkları çok büyük ($\sim 10^2$) olduğundan diğer manyetik etkileri maskelerler. Sıcaklık arttıkça, ferromanyetik maddelerin duyarlılığı Curie sıcaklığına (T_C) kadar hızla azalır ve bu sıcaklıktan sonra ferromanyetik madde paramanyetik maddeye dönüşür. Çeşitli geçiş

metalleri ile bileşiklerinde gözlenen ferromanyetizm, paralel spinli elektron içeren kristal örgülerinden kaynaklanır ve paramanyetizmin özel bir hali olarak düşünülebilir. Ferromanyetik maddelerde tüm manyetik momentler aynı yönde düzenlendiğinden birbirlerinin etkisini artırır.

Manyetik momentler (spinler) birbirlerine göre zıt spinli düzenlenmekle birlikte bileşke manyetik moment belirli bir değere sahipse, bu tür maddelere ferrimanyetik maddeler denir. Ferrimanyetizm, doğal olarak ferromanyetizme benzer.

Ters spinli elektron içeren iki komşu kristal örgüsünden kaynaklanan antiferromanyetizm ise oldukça küçük ($\sim 10^{-5}$ - 10^{-7}) manyetik duyarlılıktır. Manyetik momentlerin yarısı diğer yarısı ile ters düzenlenmiştir ve yaklaşık olarak sıfır net manyetik moment gözlenir. Sıcaklığın artışıyla antiferromanyetik maddenin manyetik duyarlılığı Neel sıcaklığına (T_N) kadar artar ve bu sıcaklıktan itibaren antiferromanyetik madde paramanyetik hale dönüşür. Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} ve Gd^{3+} gibi iyonların çeşitli basit tuzlarında, birkaç geçiş elementi bileşiğinde ve bazı koordinasyon bileşiklerinde gözlenen antiferromanyetizm, komşu metal atomları üzerinde bulunan zıt yönlü manyetik momentlerin (spinlerin), ligandın dolu bir orbitali aracılığı ile eşleştirilmesine dayanır. Bu olaya süper değişim adı verilir. Örnek olarak Neel sıcaklığı $-151^\circ C$ olan MnO verilebilir. Süper değişim, $-151^\circ C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda, Mn^{2+} iyonlarının yarı dolu e_g orbitalleri ile oksit iyonunun (O^{2-}), dolu 2p orbitallerinin σ -etkileşimiyle gerçekleşir (Şekil 1.9). σ -etkileşimi ile oksit iyonunun bir elektronu Mn_1 'in elektronu ile ters spinli olarak eşleşirken, oksit iyonunun diğer elektronu da Mn_2 'nin elektronu ile zıt spinli olarak eşleşir. Sonuçta Mn^{2+} iyonlarının elektronları antiferromanyetik olarak eşleştirilmiş olur ve MnO 'ten beklenenden daha düşük bir manyetik momentle karşılaşılır.



Şekil 1.9. MnO kristalinde okso köprü ligandı aracılığı ile antiferromanyetik eşleşme.

Ferromanyetizm ve antiferromanyetizme yol açan düşük sıcaklıklardaki (sırasıyla Curie ve Neel sıcaklıklarının altındaki sıcaklıklar) spin yönelmeleri, daha yüksek sıcaklıklarda termik hareketlilikle ortadan kalktığından, bu sıcaklıkların üstünde ferromanyetik ve antiferromanyetik maddeler paramanyetik maddelere dönüşürler. Ayrıca, manyetik momentlerin yönlenmesiyle ilgili olduklarından, ferromanyetizm ve antiferromanyetizm çözelti halinde gözlenmezler.

Manyetik duyarlık ölçümleri yapılarak aşağıdaki formülle maddelerin manyetik momentleri bulunabilir:

$$\mu = \sqrt{\frac{3 \cdot k \cdot \chi_M \cdot T}{N}}$$

Burada μ , Bohr manyetonu ($\mu_B = \text{BM}$) cinsinden manyetik momenttir. $1\mu_B = eh/4\pi m = 9,274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ (veya JT^{-1})'dir. k ; Boltzman sabiti, χ_M ; ölçülen molar manyetik duyarlık ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$), T ; mutlak sıcaklık, N ; Avogadro sayısıdır. Sayısal değerler yerine konulursa,

$$\mu = 2.83 \sqrt{\chi_M \cdot T}$$

eşitliği ele geçer.

1.3.2. Spin Manyetik Moment ve Koordinasyon Bileşikleri

Hareketli elektrik yükleri çevrelerinde bir manyetik alan oluştururlar. Bunun gibi, hareket eden negatif yüklü bir parçacık olan elektron da çevresinde bir manyetik

alan oluşturarak manyetik momente sahip olur. Elektronun orbitalde ve kendi ekseninde etrafında olmak üzere iki tür hareketi bulunduğundan orbital açısal momentumu ve spin açısal momentumu vardır. Bu açısal momentum vektörleri doğrultusunda orbital ve spin manyetik moment vektörleri oluşur. Manyetik momentler birbirleriyle etkileşerek atom veya molekülün enerji düzeyini tanımlayan toplam momenti meydana getirirler. Yani herhangi bir atom veya iyonun manyetik özellikleri bu iki momentin birleşiminden kaynaklanır.

Elektronun kendi ekseninde etrafındaki hareketinin spin yönüne (+ 1/2 veya - 1/2) bağlı olarak meydana gelen spin manyetik momentlerin yönü farklıdır. Bu anlamda elektronun çevresinde oluşturduğu manyetik alan, spin yönüne bağlı olan mıknatıs manyetik alanı gibi düşünülebilir. Bu nedenle ters spinli iki elektron birbirini elektrostatik olarak iterken manyetik olarak çeker. Paralel spinli iki elektron ise birbirlerini hem elektrostatik hem de manyetik olarak iter.

Dalga mekaniğine göre bir elektronun spin manyetik momenti (μ_s), BM cinsinden,

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)}$$

eşitliği ile verilir. s; elektronun spin kuantum sayısının mutlak değeridir. Bu eşitliği kullanarak bir elektronun spin manyetik momenti,

$$\mu_s = 2\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)} = \sqrt{3} = 1.73 \text{ BM}$$

olarak bulunur.

H, Cu^{2+} , ClO_2 gibi eşleşmemiş (tek) elektron sayısı bir olan herhangi bir atom, iyon veya molekülün sadece elektron spininden gelen manyetik momenti de 1,73 BM olacaktır. Ancak orbital katkısı bu momenti artırabilir veya azaltabilir.

Geçiş metalleri iyonlarında birden yediye kadar sayıda tek elektron bulunabilmektedir. Bir iyonun toplam spin kuantum sayısı (S), elektronların spin kuantum sayılarının toplamından bulunur. Örnek olarak Mn(II) iyonunun 5 tane, Gd(III) iyonunun 7 tane tek elektronu vardır ve toplam spin kuantum sayıları sırasıyla $S=5(1/2)= 5/2$ ve $S = 7(1/2) = 7/2$ 'dir. Herhangi bir atom veya iyonun spin manyetik momenti (μ_s), bir elektron için verilen eşitlikteki s yerine S değerleri konularak hesaplanabilir:

$$\mu_s = 2\sqrt{S(S+1)}$$

Her bir tek elektronun spin kuantum sayısı $s = 1/2$ olduğuna göre, atom veya iyonda n tane tek elektron varsa, $S = n \times 1/2 = n/2$ 'dir. S 'nin bu değeri yukarıdaki eşitlikte yerine konulursa;

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$$

eşitliği ele geçer. Çizelge 1.1.'de n ve S 'ye bağlı olarak spin manyetik momentin alabileceği değerler verilmiştir.

Çizelge 1.1. Spin manyetik momentler

n	S	μ_s (BM)
1	1/2	1,73
2	1	2,83
3	3/2	3,87
4	2	4,90
5	5/2	5,92
6	3	6,93
7	7/2	7,94

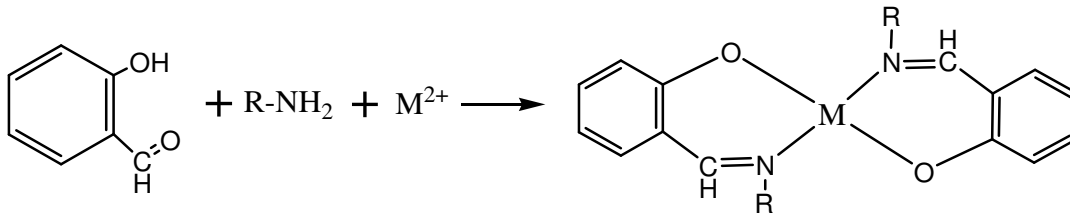
Koordinasyon bileşiklerinde manyetik duyarlık aracılığı ile deneysel olarak ölçülen manyetik moment, $\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$ formülünden hesaplanan spin manyetik momentle karşılaştırılır. Hesaplanan manyetik moment, komplekslerin farz edilen yapısı ve bağ tipi değişince önemli oranda değiştiğinden, hesaplanan ve ölçülen manyetik momentlerin karşılaştırılması, bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında önem taşır. Birinci sıra geçiş elementlerinin birçok bileşiğinin toplam spin kuantum sayısı (S), yalıtılmış gaz halindeki iyonununki ile aynıdır. Bu katyonların $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ dışındaki oktahedral akua komplekslerinin ve florürlerinin yüksek spinli, siyano komplekslerinin ise düşük spinli kompleksler olduğu manyetik moment değerlerinden anlaşılabilir. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ kompleksinin manyetik momenti $\mu_d = 2,3$ BM olduğundan, $S = 1/2$ ve $n = 1$ 'dir, kompleks zayıf paramanyetiktir. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleks iyonunun ölçülen manyetik momenti 5,3 BM'dir. Komplekste 5 tane tek elektron bulunmalı ve bu yüksek

spin kompleksinin elektron yapısı lig $t_{2g}^3 e_g^2$ şeklinde olmalıdır. Kompleks kuvvetli paramanyetik özellik gösterir.

Bazı hallerde bileşiklerdeki tek elektron sayısı biliniyorsa, Değerlik Bağı Teorisi ve Kristal Alan Teorisi kullanılarak kompleksin geometrisi, metalin yükseltgenme basamağı, oktahedral komplekslerin iç orbital-dış orbital hali belirlenebilir (Ölmez ve Yılmaz, 2008).

1.4. Schiff Bazları

Aldehit ve ketonların uygun reaksiyon şartlarında primer aminlerle kondenzasyonu sonucu meydana gelen ve yapılarında $-CH=N$ bulunan bileşiklere “Schiff bazları” denir. Genel olarak yapılarında $-CH=N$ bulunan bileşiklere “azometin ya da imin bileşikleri” ve $-CH=N$ bağından oluşan fonksiyonel gruba da “Azometin grubu” denir. Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir. Salisilaldehit ile stokiometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle, alkollü veya sulu-alkollü ortamda, az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında ısıtılması sonucu N-alkil salisilaldiminlerin metal kompleksleri elde edilmiştir (Schiff, 1869).



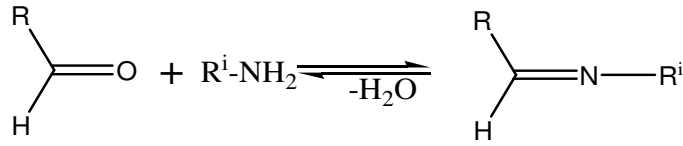
Şekil 1.10. N-alkilsalisilaldiminlerin metal kompleksleri.

1.4.1. Schiff Bazlarının Özellikleri

Azometin grubundaki azot atomuna elektron salıcı bir alkil ya da aril grubu bağlandığında azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Azot atomunda $-OH$ taşıyan

oksimler, -NH taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil ya da aril sübstütientini taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok daha dayanıklıdır.

Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil veya N-aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazları, hidrolize karşı pek dayanıklı değildir. Özellikle düşük pH'larda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır.

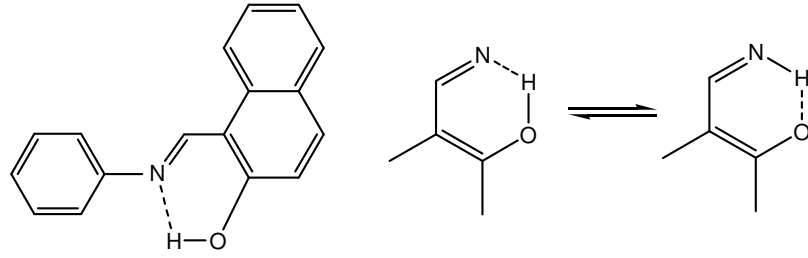


Reaksiyon iki yönlüdür ve denge genel olarak hissedilir bir hızla gerçekleşir. Reaksiyon azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle (hidroksilamin, semikarbazit, hidrazin vb.) yapıldığı takdirde tek yönlüdür. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle izole edilebilir (Dede, 2007).

Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde daha çok susuz ortamda çalışılır. Reaksiyon sonucu meydana gelen su, azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken, reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehit ve dialkil ketonlardan Schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Buradan diaril ve alkilaril ketiminler hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklı olduğu sonucu çıkarılabilir (Pratt ve Kamlet, 1961).

Aldehitler primer aminlerle kolayca Schiff bazı verebildikleri halde, ketonlardan Schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekir. Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazlarını elde edebilmek için, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir (Billman ve Tai, 1958; Patai, 1970, Dede, 2007).

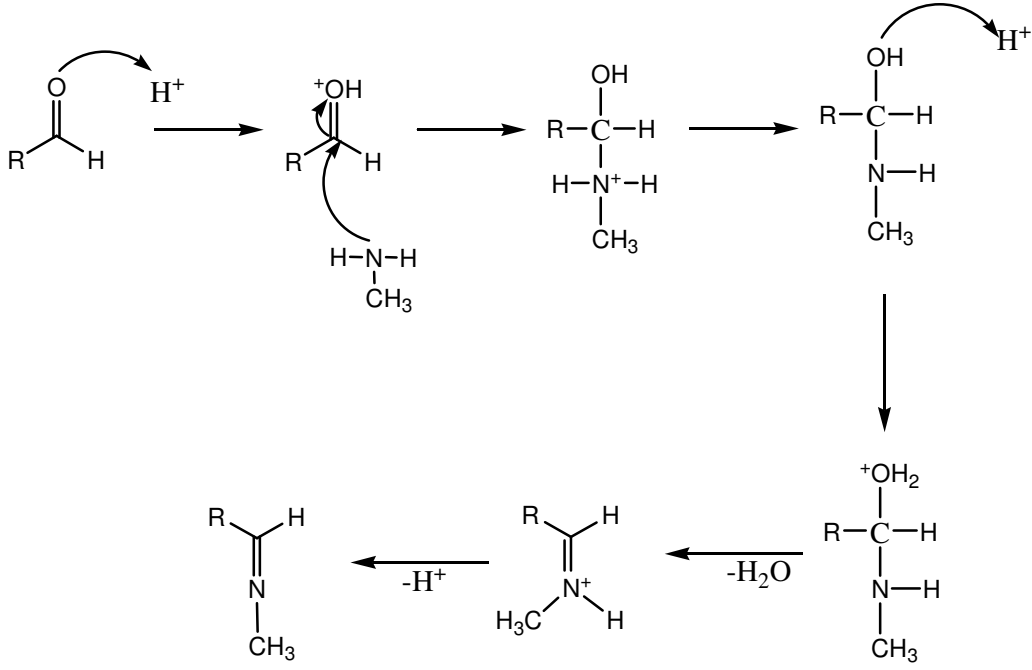
Schiff bazlarında bulunan molekül içi hidrojen bağları hakkında Chearetti, polar çözücülerde molekül içi hidrojen bağı oluşmasının ve molekül içi hidrojen bağı açılmasının mümkün olduğunu açıklamıştır (Şekil 1.11). Burada temel olarak naftalin ve fenantrolin türevleri örneklendirilmiştir. Bu moleküllerin özellikle sıcaklık ve çözücü değişiminde NH/OH tautomerik dengesinin önemli oranda etkilendiği belirtilmiştir (Patai, 1970; Dede, 2007).



Şekil 1.11. Bazı Schiff bazlarında görülen molekül içi hidrojen bağları.

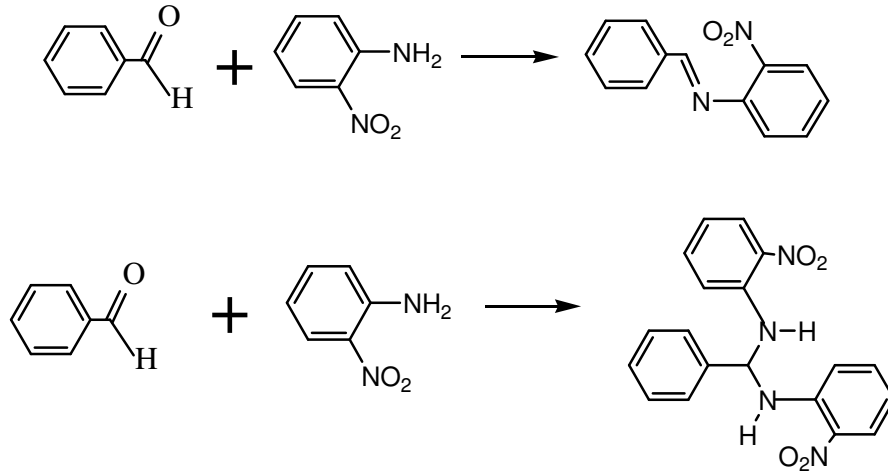
1.4.2. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Eğer imin oluşumu için önerilen mekanizma dikkate alınırsa neden asit katalizörün gerekli olduğu anlaşılabilir. Önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf ayrılan bir grubu (-OH), iyi ayrılan bir gruba (H₂O) çevirir. Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi de önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Hidronyum iyon derişimi çok az ise, tepkime yine yavaşlar; çünkü protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. En uygun koşul 4-5 arasındaki bir pH değeridir (Şekil 1.12) (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 1.12. İmin oluşumuna ait reaksiyonun mekanizması.

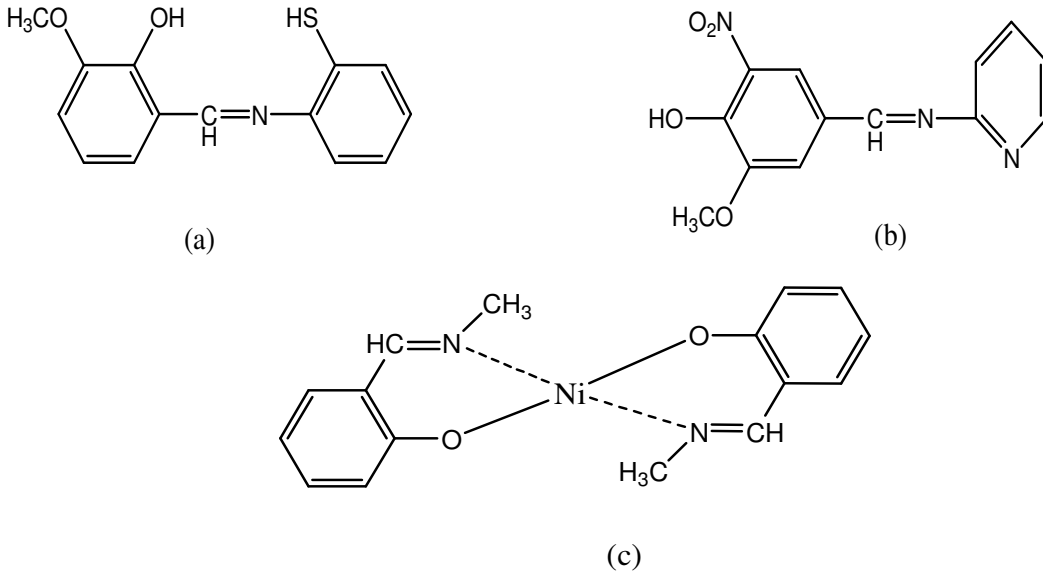
Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehit/amin oranının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin o-nitroanilin benzaldehit ile molar oranındaki reaksiyonundan (Şekil 1.13.) Schiff bazı meydana gelirken, o-nitroanilinin aşırısı ile yapıldığında ise Schiff bazı oluşmamaktadır (Öztürk, 1998).



Şekil 1.13. o-nitroanilin benzaldehit Schiff bazı oluşumuna aldehit oranının etkisi.

1.4.3. Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi

Literatürde, Schiff bazlarının farklı isimlendirilme yöntemleri kullanılmıştır. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilaldiimin, benzilaldiimin, imino veya salisiliden anilin şekillerinde isimlendirilmiştir (Özbülül, 2006).



Şekil 1.14. Schiff bazlarının isimlendirilmesi.

- (a) 3-metoksisalisiliden-2-aminotiyofenol
- (b) N-(pridil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-nitrobenzaldimin
- (c) Bis(N-metilsalisilaldiimin) Ni(II)

1.4.4. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Ligandlar, merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. İmin yapısındaki azot atomu çiftlenmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır. (Dede, 2007).

Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi de π -orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesi

olabilir. Sonuç olarak, azot atomunun da bulunduğu bu grup hem σ -donör hem de π -donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının nedenidir (Canpolat, 2003).

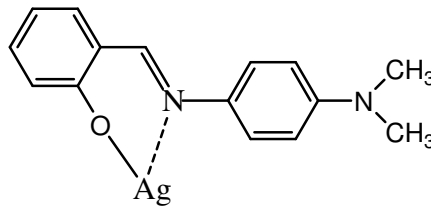
Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör, molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup bulundurmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ki, bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır (Öztürk, 1998).

1.4.5. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması

Schiff bazlarının metal komplekslerinin sınıflandırılması, bileşiğin sahip olduğu donör atomlar dikkate alınarak yapılır. Buna göre en çok rastlanan metal kompleksleri: N-O, O-N-O, O-N-S, N-N-O, O-N-N-O, N-N-N-N donör atom sistemine sahip olanlardır. (Dede, 2007). Bu türden Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerine ait örnekler aşağıda gösterilmiştir.

1.4.5.1. N-O Tipi Schiff Bazları

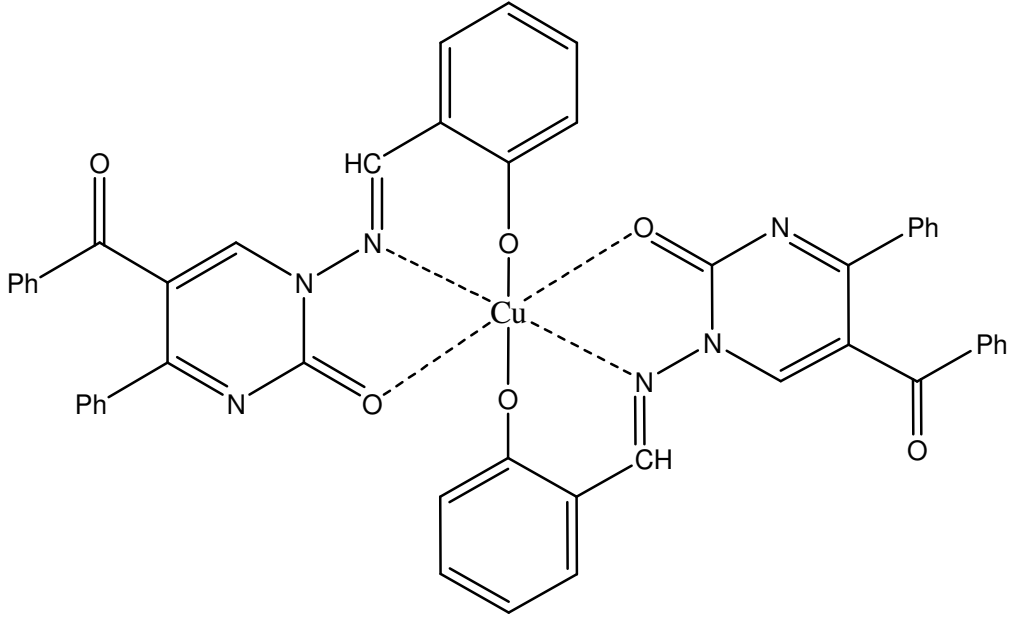
p-N,N'-dimetilanilinin Salisilaldehit Schiff bazı, Ag^+ iyonu ile iki dişli N-O tipinde kompleks oluşturur (Erk ve Baran, 1990).



Şekil 1.15. N-O tipi Schiff bazı Ag kompleksi.

1.4.5.2. O-N-O Tipi Schiff Bazları

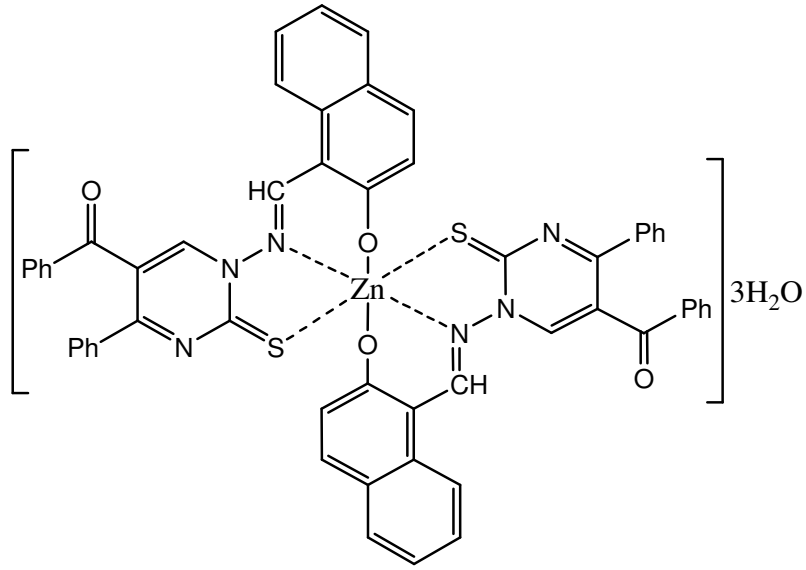
Pirimidinamin'in süstitüe salisilaldehitler kullanılarak Schiff bazları elde edilmiş ve bunların Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir (Levent, 2001).



Şekil 1.16. Pirimidinamin-salisilaldehit Schiff bazı bakır kompleksi.

1.4.5.3. O-N-S Tipi Schiff Bazları

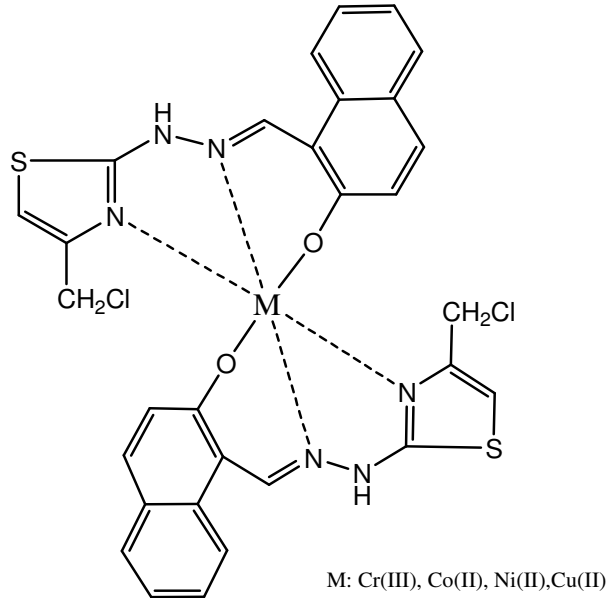
Pirimidintiyonamin bileşiğinin 2-hidroksinaftaldehit ile kondenzasyonu sonucu elde edilen Zn(II) kompleksi ONS tipi olarak değerlendirilebilir (Sönmez ve ark., 2009).



Şekil 1.17. O-N-S tipi Schiff bazı Zn(II) kompleksi.

1.4.5.4. N-N-O Tipi Schiff Bazları

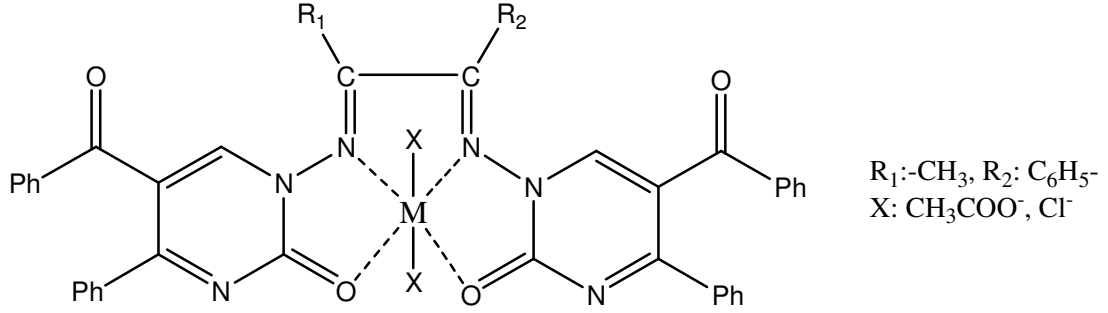
4-Klorometil-2-(2-Hidoksinaftilidenhidrazin) tiyazol ve onun Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) kompleksleri (Şekil 1.18) örnek verilebilir (Saydam ve Yılmaz.,2005).



Şekil 1.18. N-N-O tipi Schiff bazı Metal kompleksleri.

1.4.5.5. O-N-N-O Tipi Schiff Bazları

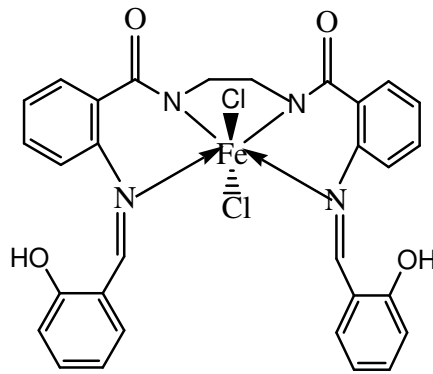
Diasetil veya benzilin, 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on ile template çalışmaları yapılarak (Şekil 1.19) asiklik yapıda N_2O_2 yapısında Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri elde edilmiştir (Sönmez, 2004).



Şekil 1.19. O-N-N-O tipi Schiff bazı mononükleer metal kompleksi.

1.4.5.6. N-N-N-N Tipi Schiff Bazları

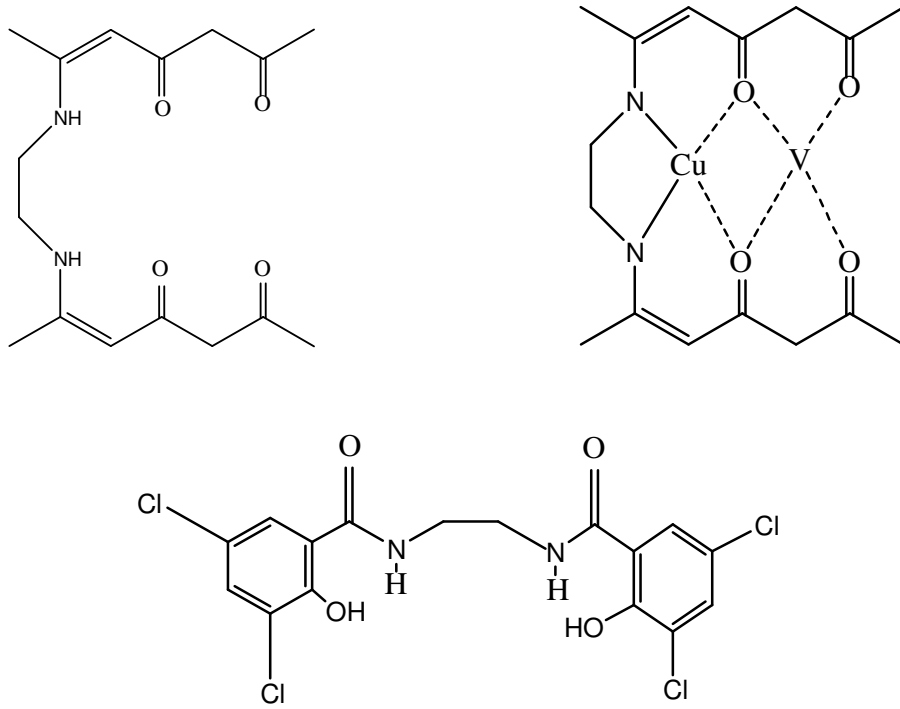
Bu gruba N,N'-bis(2-aminobenzoil)etilendiamin ile salisilaldehitten oluşan N,N'-bis(2-salisilideniminobenzoil)etilendiamin'in Fe²⁺ kompleksi örnek olarak verilebilir (Dede, 2007).



Şekil 1.20. N-N-N-N tipi Schiff bazı Fe kompleksi.

1.4.5.7. Compartmental Türündeki Schiff Bazları

Ayrıca Schiff baz ligandları Mn(II)-Mn(II) ya da Mn(II)-Mn(III) metalleri gibi iki metali bir arada tutabilirler. Metalleri yan yana tutabilen ligand çeşitleri “Compartmental” olarak adlandırılır (Şekil 1.21). Bu tip ligandlar 1,3,5-triketonların α,ω -etilendiaminlerle kondensasyonu sonucu elde edilebilir (Dede, 2007).

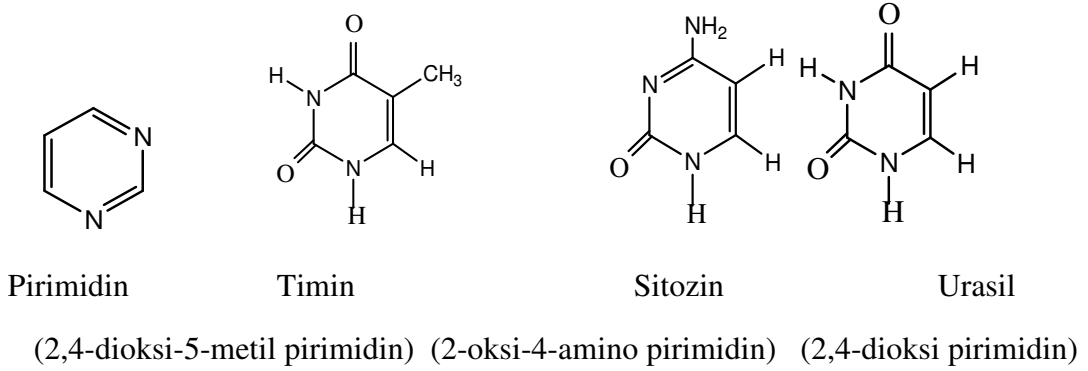


Şekil 1.21. Metalleri yan yana tutabilen “Compartmental” ligand çeşitleri.

1.5. Pirimidin (1,3-Diazin)

Pirimidin, diazinler olarak adlandırılan altılı halkada iki azot içeren heterosiklik bileşiklerdendir. Diazinlerin en önemli özellikleri elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarına karşı çok dirençli olmalarıdır. Nitrolanma ve sülfolanma reaksiyonlarını vermezler, halojenlenmeleri ise çok sınırlıdır. Pirimidin türevleri olan urasil, timin ve sitozin (Şekil 1.22.) ve bunun imidazol bitişik halkalı türevleri olan purinler yani adenin

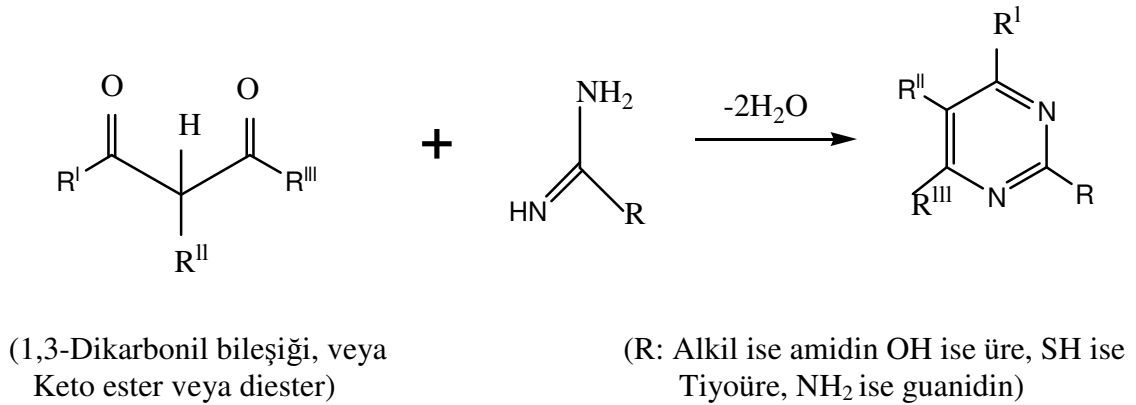
ve guanin yaşamın özünü oluşturan nükleik asit bazlarında bulunurlar. Keza kahve ve çayın etkin bileşiği olan kafein, bir purin türevidir; ayrıca B₁ vitamininde pirimidin halkası vardır. Pirimidin, k.n.: 124°C olan renksiz bir sıvıdır; zayıf bir bazdır. Doğada en yaygın bulunan bir heterosiklik halka sistemidir; başta nükleik asit bazları olmak üzere, ayrı veya bitişik halkalı olarak, B grubu vitaminlerinden tiyamin, riboflavin ve folik asitte ve kimi alkaloidlerde bulunur.



Şekil 1.22. Pirimidin türevleri.

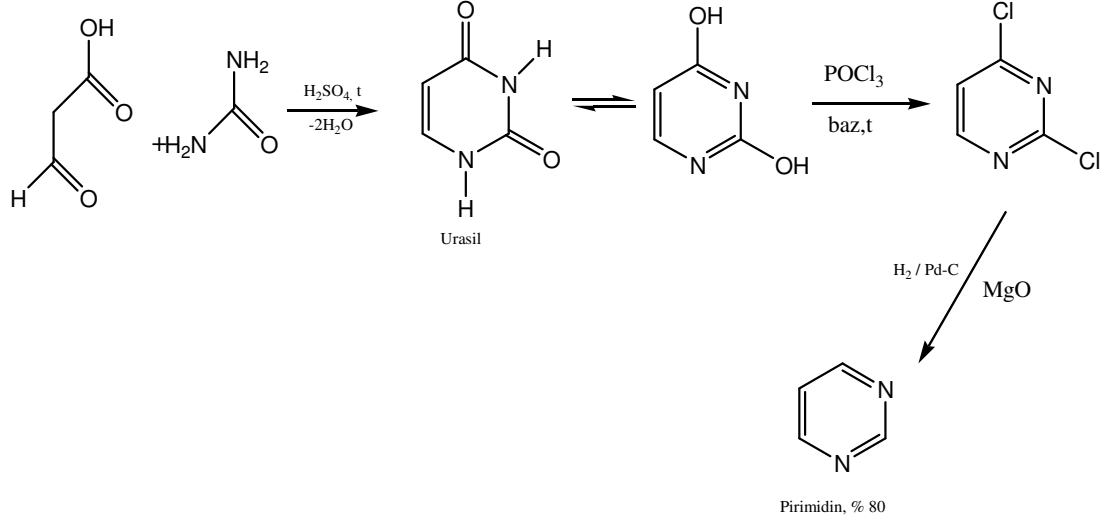
1.5.1. Sentez

Pirimidin halka sistemi genel olarak, 1,3-dikarbonil bileşiği ile iminoamitler yani amidinler veya üre veya tiyoüre ya da guanidinin kondenzasyonu ile elde edilebilirler. Amidinlerle 2-alkil, üre ile 2-hidroksitiyoüre, 2-tiyol ve guanidin ile 2-amino pirimidin türevleri sentezlenebilir.



Şekil 1.23. Pirimidin türevlerinin genel sentez metodu.

Pirimidinin kendisini elde etmek için (Şekil 1.24) malik asit, üre ve sülfürik asitle ısıtılarak (ara ürün olarak malenik asit-aldehit üzerinden) önce urasil elde edilir; bu madde de POCl_3 ile klorürleştirilir ve indirgenir (Tüzün, 1996).



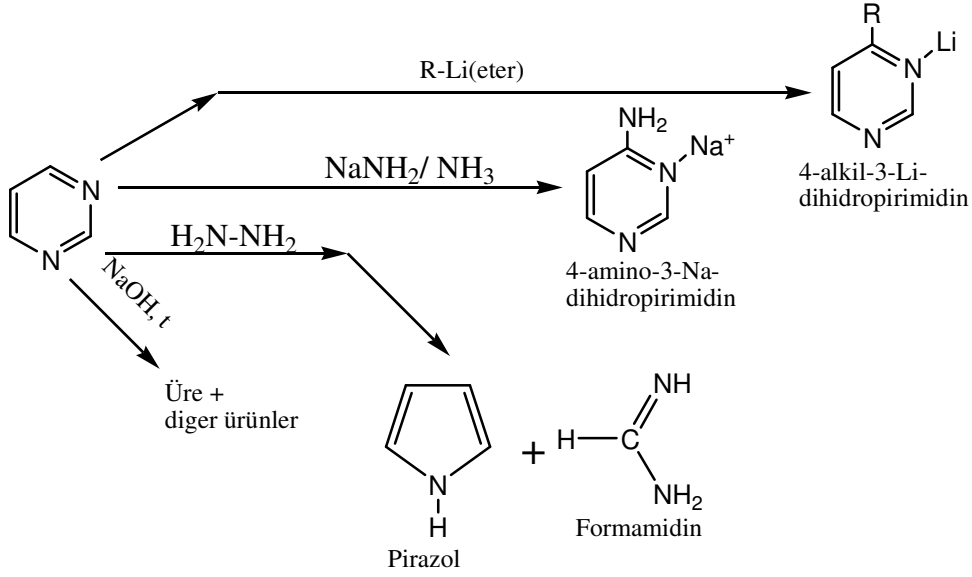
Şekil 1.24. Pirimidinin Elde Reaksiyonu.

1.5.2. Pirimidinin Reaksiyonları

Pirimidin halkası indirgenlere ve yükseltgenlere karşı dirençlidir; halkada -OH veya - NH_2 bulunan türevleri daha da kararlıdır.

Elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonları çok sınırlıdır. Pirimidin nitrolanamaz ve sülfolanamaz, klor veya brom sıcakta etkiyerek 5-klor veya brom pirimidin meydana gelir.

Nükleofilik reaktifler, katılma-ayrılma türü reaksiyonla halkayı parçalar. Örneğin; NaOH ile halka açılarak, yükseltgen ortamda üre (veya üre türevi) meydana gelir. Hidrazin ile pirazole dönüşür, NaNH_2 veya organometalik reaktifler ile (metal katyonu 3- yerine bağlanarak) 3,4-katılması verirler (Şekil 1.25).



Şekil 1.25. Pirimidinin reaksiyonları.

4-alkil (veya aril)-3-Li-dihidropirimidin, $KMnO_4$ ile 4-alkil (veya aril) pirimidine dönüştürülebilir. Pirimidin metil iyodürle, N-metil-pirimidinyum katyonunu verir.

Yükseltgenlerin Etkisi: Pirimidin halkası asitli ortamda $KMnO_4$ veya derişik HNO_3 gibi yükseltgenlere karşı dayanıklıdır. Bu koşullarda halkadaki karbonlara bağlı alkil grupları yükseltgenerek pirimidin karboksilik asitler meydana gelir (yan zincirin yakılması). Bazik yükseltgenler halkayı parçalar.

İndirgenlerin Etkisi: Pirimidin halkası indirgenemez, indirgen ortamlarda ve katalitik hidrojenleme ile halka parçalanır (Tüzün, 1996).

DNA ve RNA'nın yapı taşlarını oluşturması nedeniyle pirimidin, pek çok biyolojik sistemde önemli rol oynar. Antibakteriyel, antifungal, antiviral ve antitümör etkiye sahip pek çok tıbbi değeri olan bileşik, pirimidin halkası içermektedir. Bu bileşiklerin, metal kompleksleri halinde kullanılmaları farmakolojik özelliklerini oldukça geliştirmektedir. Nükleik asitlerde, vitaminlerin birçoğunda, koenzim ve antibiyotiklerde yer alan pirimidin halkası, metal iyonları için potansiyel bağlanma bölgesini oluşturmaktadır. Bu nedenle ilgili bileşiklerin koordinasyon özellikleri hakkında edinilecek bilgi, biyolojik sistemlerde metal iyonlarının rolünün anlaşılması açısından çok önemlidir (Simo ve ark., 2000).

Pirimidinlerin metal kompleks çalışmaları yalnızca biyoanorganik bakış açısından değil aynı zamanda ilgili komplekslerin elektrokimyasal ve katalitik özellikleri açısından da önemlidir (Cini ve ark., 2002). Çünkü metal komplekslerin antitümör etkisi ya da biyolojik sistemlerde metal-nükleik asit etkileşmesi genellikle pek çok redoks işleme dayalıdır. Biyolojik önemi olan bileşiklerin üzerinde yapılan elektrokimyasal çalışmalar onların *in vitro* redoks mekanizmaları ile farmakolojik davranışları ya da başka bir deyişle yapı-etki ilişkileri arasında pek çok benzerlik olduğunu ortaya koymaktadır (Mas ve ark., 1995; Monzon ve Yudi, 2001). Voltametrik yöntemlerin kullanıldığı bu tür araştırmalardan elde edilen bilgiler, aynı zamanda yeni sentezlenen organik bileşiklerin tıp ve eczacılıkta kullanılabilirliği için en uygun yapının ve fonksiyonel grubun önceden belirlenmesine ve *in vivo* davranışlarının anlaşılmasına olanak sağlar (Changzheng ve ark., 1999; Süzen ve ark., 2001). Bir çok araştırmacı; pirimidin bazlarının ve onların nükleotidlerinin (sitidin, timidin, üridin) değişik metal iyonları ile oluşturdukları kompleksleri sentezleyip yapılarını aydınlattıktan sonra kimyasal yapılarıyla farmakolojik etki mekanizmaları arasındaki ilişkiyi elektrokimyasal olarak incelemişlerdir (Santra ve ark., 1999; Battistuzzi ve ark., 2000; Nag ve ark., 2001; Cini ve ark., 2002; Singh ve Singh, 2004).

Bu çalışmada pirimidintiyonamin türevlerinden hem ligand hem de diğer ligandların sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılan 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (PTA) bileşiği ilgili literatür ışığında sentezlenmiştir. Daha sonra bu bileşiğin 5-Bromosalisilaldehit, 3-Metoksalisilaldehit ve 5-Nitrosalisilaldehit bileşikleriyle kondenzasyonu sonucu Schiff bazları elde edilmiştir. Çıkış maddesi ve Schiff bazlarının Cu(II), Ni(II), Co(II), Pt(II), Pd(II), Mn(II) ve Cd(II) metal tuzlarıyla oluşturduğu kompleksler sentezlenerek karakterize edilmiştir. Karakterizasyonda temel analiz metodları kullanılmıştır. Son olarak tüm ligand ve komplekslerin biyolojik aktiviteleri incelenmiştir.

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Pirimidin halkalı organik bileşikler ve komplekslerinin antimikrobiyal öneme sahip oldukları bilinmektedir (Ferreira ve ark., 1961). Bu nedenle, Pirimidintiyon ve Schiff bazı kompleksleri üzerine önceki yıllarda bir çok çalışma yapılmış olup, bu çalışmalarla ilgili elde edilen kompleks bileşiklerin, genellikle endüstriyel, farmakolojik ve biyolojik öneme sahip oldukları tespit edilmiştir. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında da kullanılmaktadır (Costamagna ve Barraja, 1998; Raper, 1997).

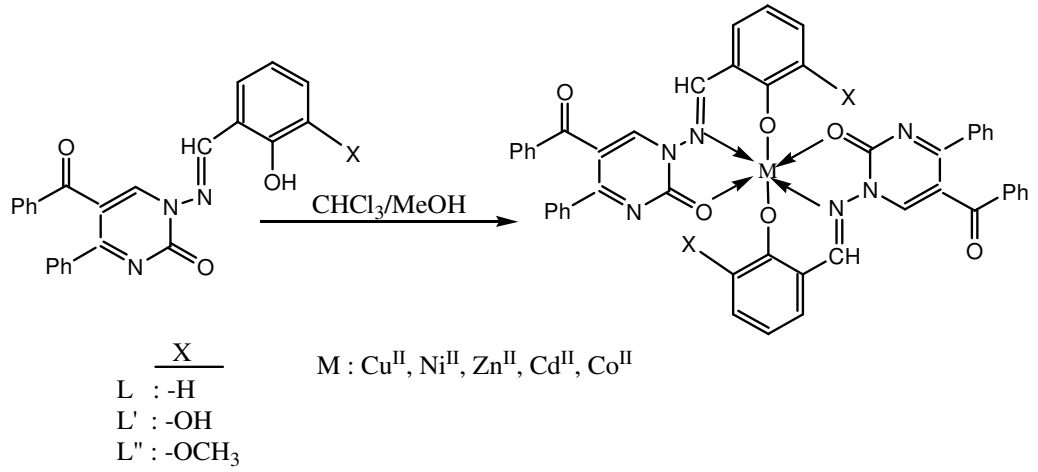
Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde, özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır (Bahrens ve ark., 1996).

Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı da tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması hususunda araştırmalar devam etmektedir (Taguchi ve ark., 1988).

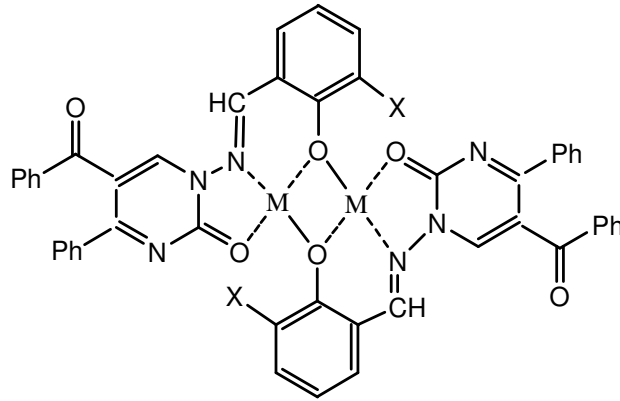
Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Casellato ve Vigato, 1977). Ayrıca bu tür kompleksler tarım sahasında, polimer teknolojisinde ve anti-statik madde olarak kullanılmaktadır (Allan ve Carson, 1992).

Pirimidin esaslı Schiff bazlarının kompleksleşme reaksiyonları üzerine son yıllarda daha fazla çalışma yapıldığı gözlenmektedir. 1970 yılından sonra yapılan çalışmalarda [1,2,4]-triazola-[1,5-a] pirimidin türevlerinin farmokolojik ve tarım uygulamalarında kullanıldığı tespit edilmiştir (Tenor ve Ludwing, 1971) ve bazı [1,2,4]-triazolo-[1,5-a] pirimidin-2-sülfonamidler hububat tarımında yabancı otların kontrolü için kullanılabileceği ortaya konulmuştur (Jelich ve ark., 1998).

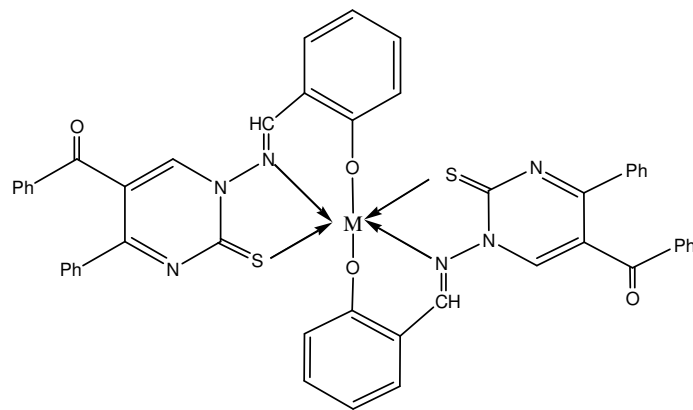
N-aminopirimidin ve pirimidintiyonamin bileşiklerinin çeşitli aldehitlerle Schiff bazı metal kompleksleri sentezlenerek yapıları spektral yöntemlerle aydınlatılmıştır. (Sönmez ve Şekerci, 2002; 2003, Sönmez, 2004, Sönmez ve ark., 2004; 2009).



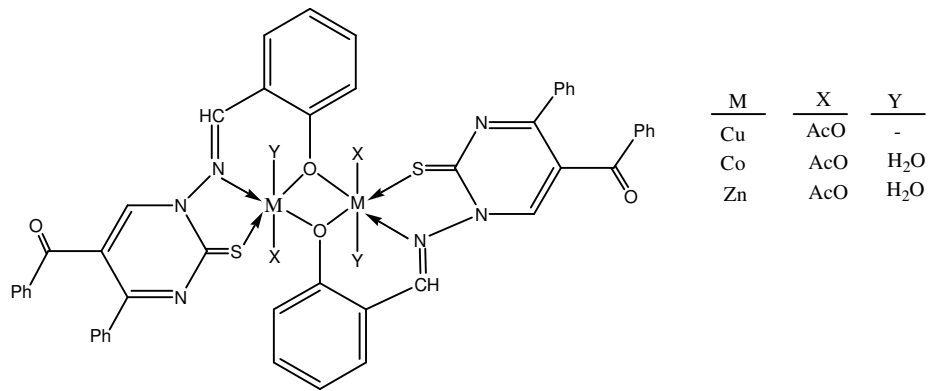
Şekil 2.1. Pirimidinamin-salisilaldehit Schiff bazı mononükleer metal kompleksi.



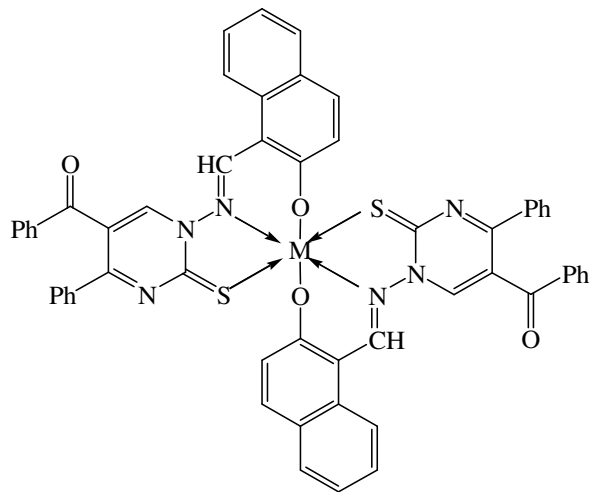
Şekil 2.2. Pirimidinamin-salisilaldehit Schiff bazı binükleer metal kompleksi.



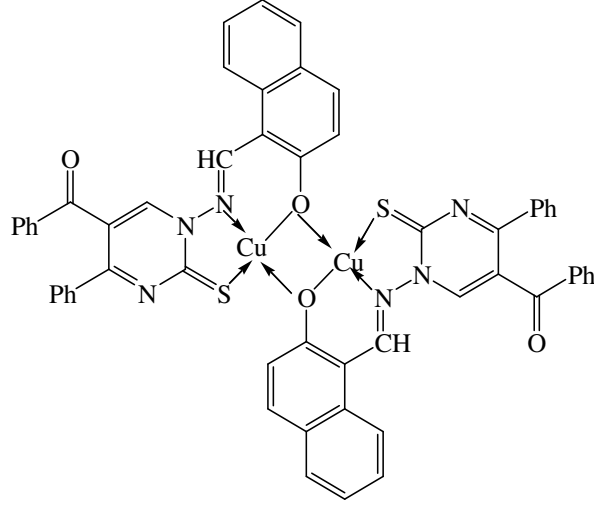
Şekil 2.3. Pirimidintiyonamin-salisilaldehit Schiff bazı mononükleer metal kompleksi.



Şekil 2.4. Pirimidintiyonamin-salisilaldehit Schiff bazı binükleer metal kompleksi.

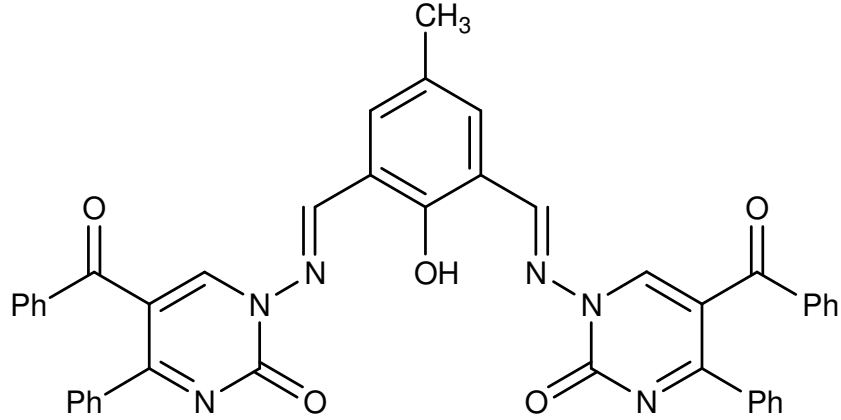


Şekil 2.5. Pirimidintiyonamin 2-hidroksinaftaldehit Schiff bazı mononükleer metal kompleksi.



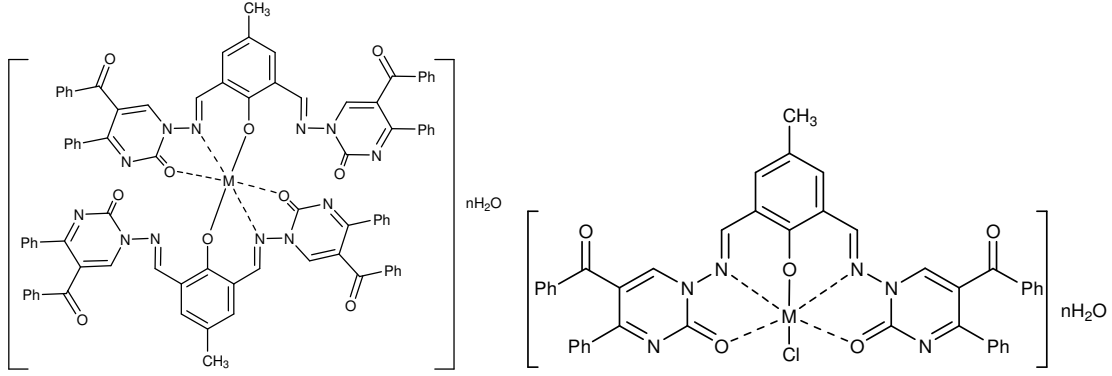
Şekil 2.6. Pirimidintiyonamin 2-hidroksinaftaldehit Schiff bazı binükleer Cu(II) metal kompleksi.

2,6-diformil-4-metilfenol ile N-aminopirimidin 2:1 oranında kondenzasyonundan elde edilen yeni bir asiklik simetrik Schiff bazı ligandı ve Cu(II), Ni(II), Co(II) gibi metal kompleksleri sentezlenerek yapıları çeşitli spektral yöntemlerle belirlenmiştir (Sönmez ve ark., 2010).



Şekil 2.7. 2,6-diformil-4-metilfenol ile N-aminopirimidin Schiff Bazı.

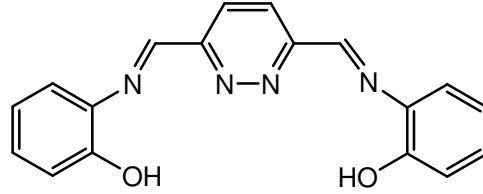
Yapılan antimikrobiyal çalışmalarda özellikle Co(II) kompleksinin oldukça yüksek antibakteriyel ve antifungal aktivite gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 2.8. 2,6-diformil-4-metilfenol ile N-aminopirimidin Schiff bazı Metal kompleksleri.

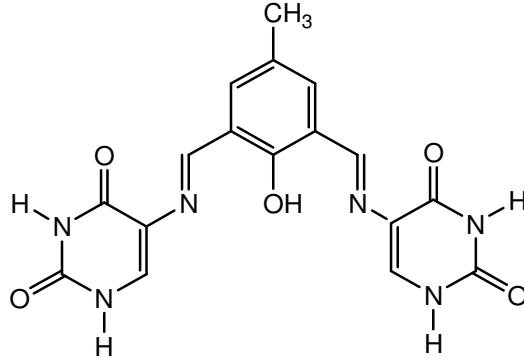
N-Alkil veya arilsalisilaldimin olarak bilinen, alkil veya arilaminler ile salisilaldehitin kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazlarının yapısı, pridoksal ve B₆ vitaminlerinin yapısı için model olarak kullanılabilmektedir (Tümer, 1996).

3,6-Diformilpiridazin ve o-aminofenolden türeyen Schiff bazı ve Schiff bazı metal kompleksleri sentezlenerek yapıları çeşitli spektral yöntemlerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen Schiff bazlarının yapıları aşağıda verilmiştir (Sally ve ark., 2003).



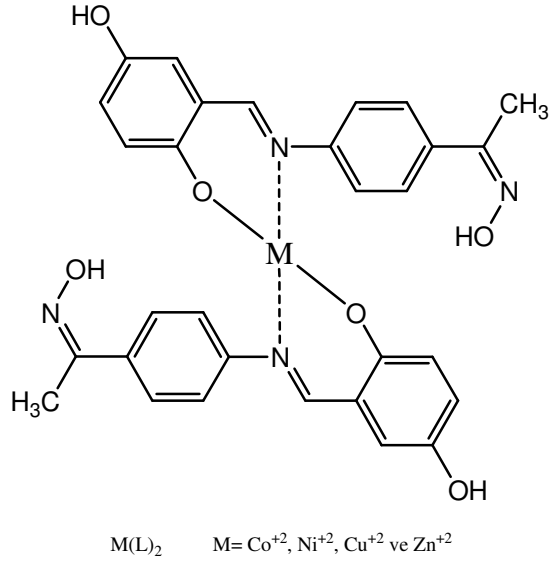
Şekil 2.9. 2-((E)-(6-((E)-(2-hidroksifenilimino)metil)piridazin-3-))metilenamino)fenol.

5-Aminourasil ve 2,6-diformil-4-metilfenolden türeyen Schiff bazı ve metal komplekslerinin biyolojik aktivite gösterdikleri ortaya konulmuş olup sentezlenen Schiff bazlarının yapıları NMR, UV, IR ve EPR gibi spektral yöntemlerle aydınlatılmıştır (Francisco ve ark., 2003).



Şekil 2.10. 5-((E)-((E)-3-((E)-(2,4-diokso-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-5- imino)metil)-2- hidroksi-5-metilbenzilidin)amino)pirimidin-2,4(1H,3H)-dion.

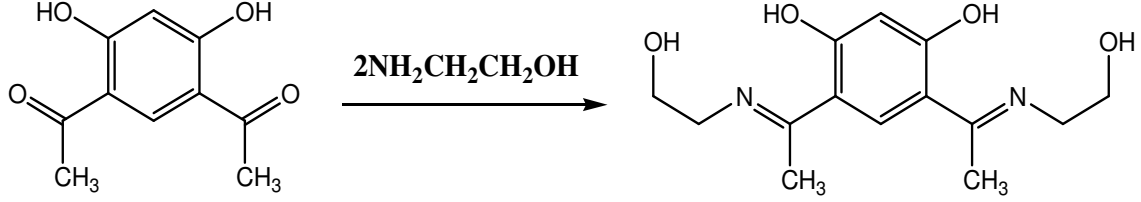
5-hidroksi salisilaldehit ile p-aminoasetofenonoksim etanol ortamında Schiff bazı sentezlenmiştir. Elde edilen ligandın aşağıda gösterildiği gibi tetrahedral geometriye sahip metal kompleksleri sentezlenerek yapıları çeşitli spektral yöntemlerle aydınlatılmıştır (Canpolat ve Kaya, 2005).



Şekil 2.11. 5-hidroksi salisilaldehit p-aminoasetofenonoksim Schiff bazı metal kompleksi.

4,6-diasetilrezorsinol ile etanolaminin mutlak etanol ortamındaki kondenzasyonundan NOO tipinde yeni Schiff bazı sentezlenmiş ve bu ligandın çeşitli metal tuzları ile farklı geometrilere sahip mononükleer ve dinükleer kompleksleri

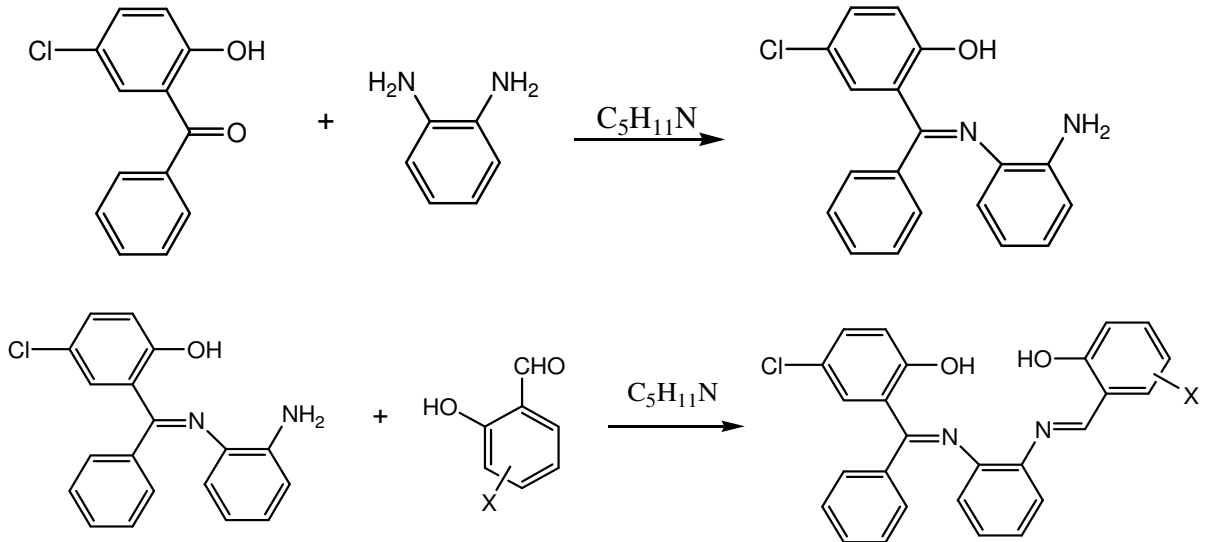
sentezlenerek spektral ve mağnetik özellikleri incelenmiştir. Ligandın sentezi ve yapısı aşağıda gösterilmiştir (Shebl, 2009).



Şekil 2.12. 4,6-Diasetilrezorsinol etanolamin Schiff Bazı.

Benzer şekilde 4,6-diasetilrezorsinol ile etilendiamin, o-fenilendiamin, o-aminofenol gibi amin bileşiklerinin kondenzasyonundan OON, NNO ve ONNO tiplerinde Schiff bazları elde edilmiş olup bu ligandların çeşitli geometrilerdeki kompleksleri sentezlenmiştir (Emara ve Abou-Hussen, 2006; Emara ve Adly, 2007).

5-kloro-2-hidroksibenzofenon ile o-fenilendiamin, piperidin varlığında reflaks edildiğinde keton miktarının arttırılmasına bağlı olarak farklı Schiff bazları elde edilmiştir. 1:1 oranında kullanıldıklarında elde edilen aşağıdaki Schiff bazı daha sonra farklı salisilaldehit türevleriyle etkileştirilerek yeni simetrik olmayan Schiff baz ligandları sentezlenmiştir.

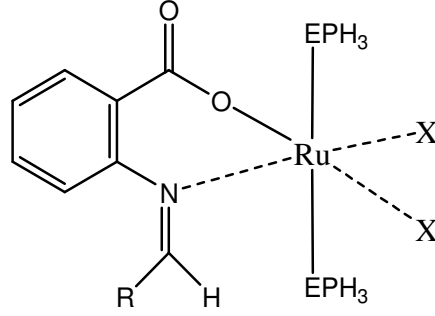


Şekil 2.13. 5-Kloro-2-hidroksibenzofenon o-fenilendiamin 1:1 ve 1:2 Schiff Bazları.

Bu ligandların Cu(II) ve Ni(II) tetrahedral kompleksleri elde edilerek kristal yapıları incelenmiştir (Atkins ve ark., 1985).

Ligand olarak Schiff bazı bulunduran geçiş metal kompleksleri çok sayıda reaksiyonda katalizör görevi gördüğünden dolayı son yıllarda büyük bir çalışma alanı bulmuştur. (Thangadurai ve Natarajan, 2000).

Schiff bazlarının ligand olarak kullanıldığı Ru(III) komplekslerinin yüksek antibakteriyel aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir (Thangadurai ve ark., 2002).



E= P veya As, X= Cl veya Br

Şekil 2.14. Yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip Ru(III) kompleksi.

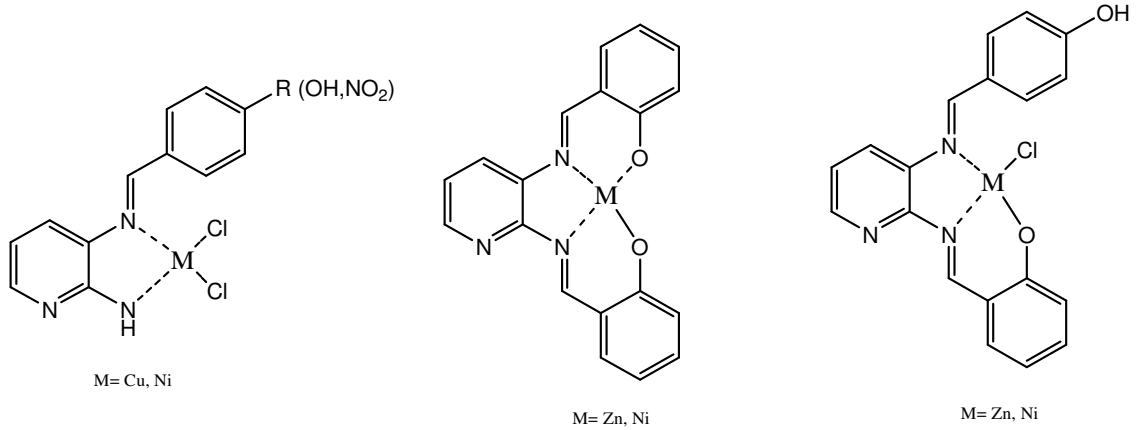
Krom ve kobalt iyonlarının simetrik ve asimetrik Schiff baz komplekslerinin boyar madde özelliği taşıdığı görülmüştür. Bu komplekslerin deri, yiyecek ambalajları ve yün gibi yüzeylerde hızlı bir şekilde renklenmeye sebep olduğu gözlenmiştir. Ayrıca aromatik Schiff bazları ve onların metal komplekslerinin oksitlenme, hidroliz, elektro-indirgenme ve bozunma reaksiyonlarını katalizlediği tespit edilmiştir (Kumar ve ark., 2009).

Triptofan ve Salisilaldehitten türeyen Co(III) kompleks bileşiklerinin siyanohidrin bileşiklerinin sentezinde katalitik aktivite göstererek ürün verimini arttırdığı görülmüştür (Belokon ve ark., 2004).

Furilglioksal ve p-toluidin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazının Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis ve Proteus vulgaris bakterilerine karşı antibakteriyel aktivite gösterdikleri görülmüştür (Saxena ve Shrivastava, 1987). Tridentat Schiff bazları ve metal komplekslerinin E. coli, S. aureus, B. subtilis ve B. pumpilis gibi bakterilere karşı antibakteriyel aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir (Chohan ve Zahid, 1999; Chohan ve ark., 2002).

Schiff bazları ve komplekslerinin antitümör, antiülser ve sitotoksik (hücreler için toksik etkiye sahip) aktiviteler gösterdiği görülmüştür. Salisilaldehit, 2,4-dihidroksi benzaldehit, glisin ve L-alanin'den türeyen Schiff bazlarının Cu, Ni, Zn ve Co içeren metal komplekslerinin antitümör aktivite gösterdikleri gözlenmiştir (Kumar ve ark., 2009).

2,3-diaminopiridin ile salisilaldehit, 4-hidroksibenzaldehit, 4-nitrobenzaldehyt gibi aldehitler kullanılarak karışık Schiff bazları ve geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen aşağıdaki komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldıktan sonra antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır. Yapılan incelemede metal komplekslerinin serbest ligantlara göre daha yüksek antibakteriyel aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir (Jeewoth ve ark., 1999).

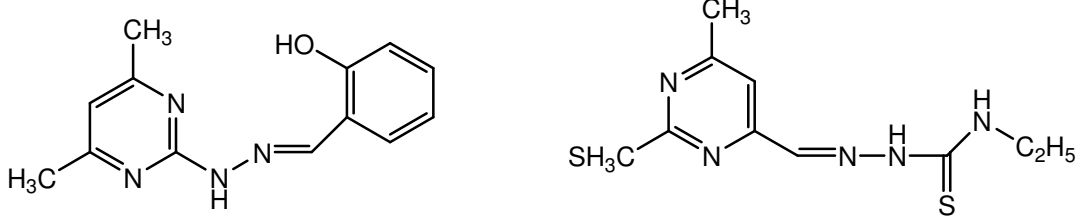


Şekil 2.15. 2,3-Diaminopiridin süstitüe salisilaldehit türevleri Schiff bazı metal kompleksleri.

2-Hidroksi-4-metoksibenzaldehit (p-metoksisalisilaldehit) ile 2-dietilaminoetilamin'in kondenzasyon ürünü olan tridentat NNO tipinde Schiff bazı ile Cd(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları X-ışınları difraksiyonu ve diğer spektral yöntemlerle aydınlatılmıştır. Çalışmada ayrıca dinükleer ve polinükleer Cd(II) komplekslerinin floresans özellikleri de incelenmiştir. Dinükleer Cd(II) kompleksi düşük floresans özelliği gösterirken polinükleer Cd(II) kompleksinin liganda kıyasla güçlü floresans özelliği gösterdiği gözlenmiştir (Basak ve ark., 2008).

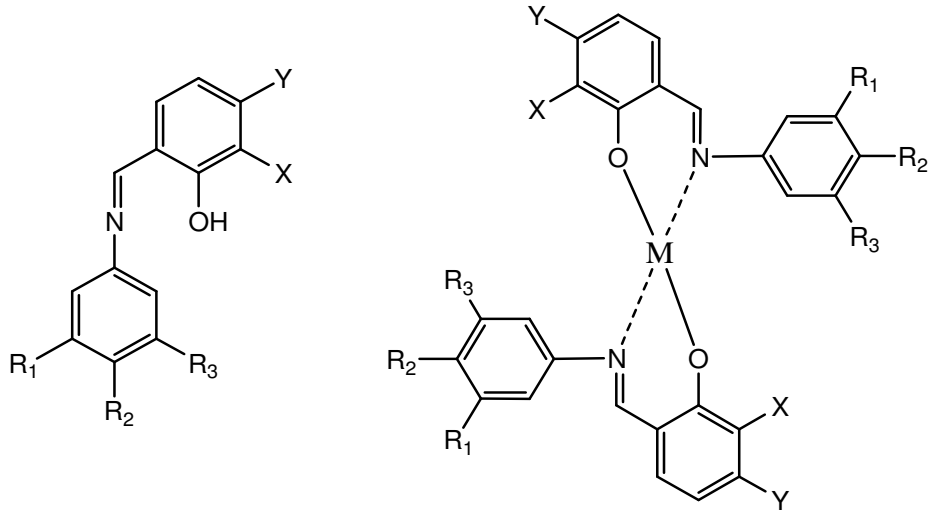
Pirimidin halkası içeren Schiff bazlarının sentezi ile ilgili bir çalışmada elde edilen ligandların Cu(II) nitrat tuzu kullanılarak kare piramit geometriye sahip

kompleksler elde edilmiş ve bu komplekslerin manyetik özellikleri incelenmiştir (Gupta ve ark., 2008).



Şekil 2.16. Pirimidin halkası içeren Schiff bazları.

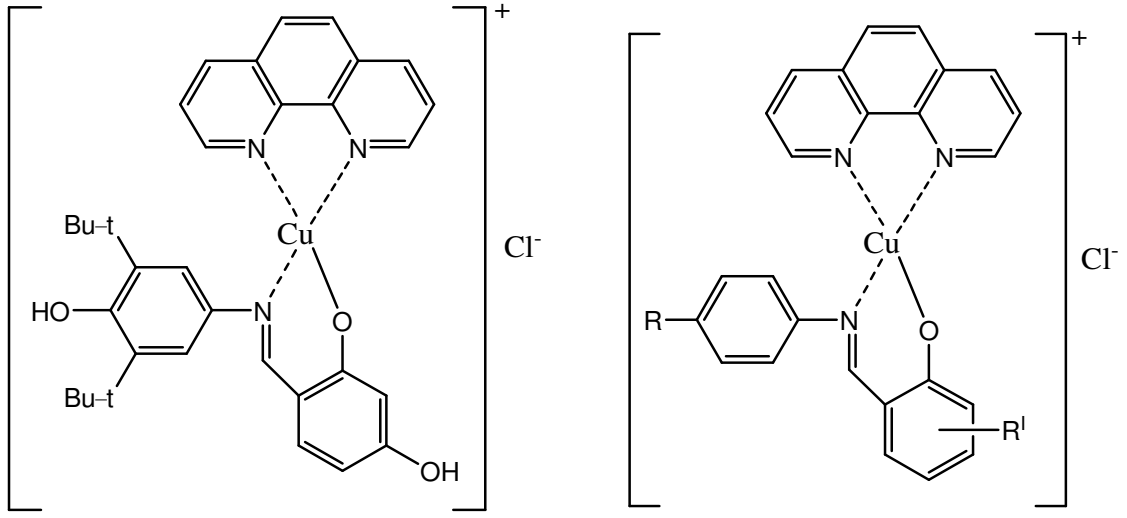
Karbonil bileşikleri ile çeşitli amin türevlerinin etanol ortamındaki reaksiyonundan elde edilen ve yapıları aşağıda gösterilen polidentat Schiff baz ligandlarının sentezi yapılarak Cd(II) ve Cu(II) kompleksleri elde edilmiş, ligant ve komplekslerin antifungal aktiviteleri incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada bazı komplekslerin bakterilere karşı etki göstermediği, bazılarının ise etkili olduğu görülmüştür. Bununla birlikte hem ligandların hem de Cd(II) ve Cu(II) komplekslerinin *B. megaterium* bakterisine karşı etkili olduğu gözlenmiştir. Ayrıca ligant ve komplekslerinin potansiyometrik özellikleri incelenerek kararlılık sabitleri de bulunmuştur (Gölcü ve ark., 2005).



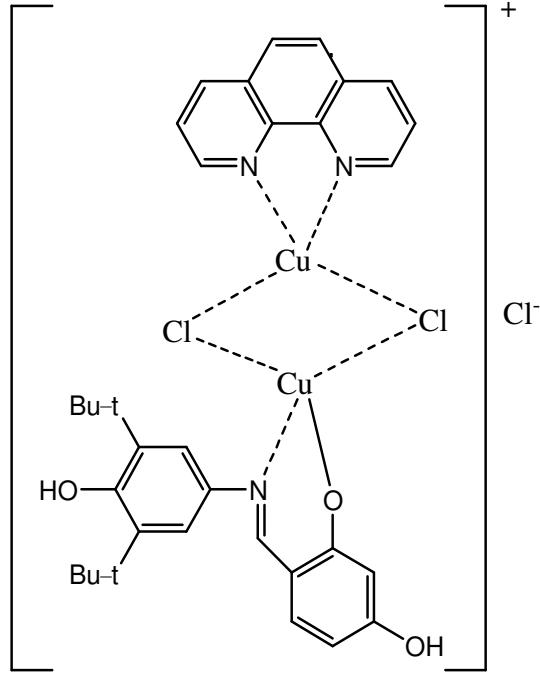
M= Cu(II) ve Cd(II)

Şekil 2.17. Polidentat Schiff bazları ve metal kompleksleri.

Çeşitli amin bileşikleri ile salisilaldehit türevlerinin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazları ve 1,10-fenantrolin bileşikleri kullanılarak karışık ligand mononükleer ve binükleer Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen ligand ve komplekslerin antimikrobiyal açıdan etkili bileşikler olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Tümer ve ark., 1999).

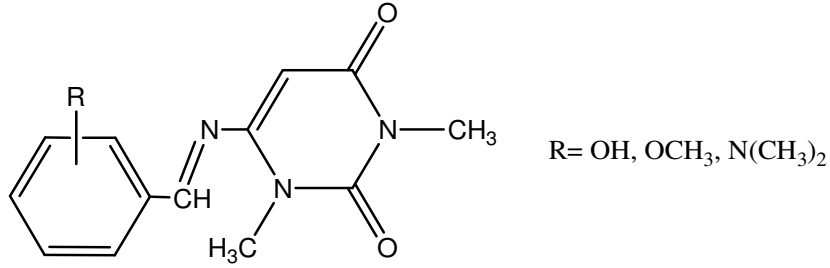


Şekil 2.18. Karışık ligand mononükleer Cu(II) kompleksleri.



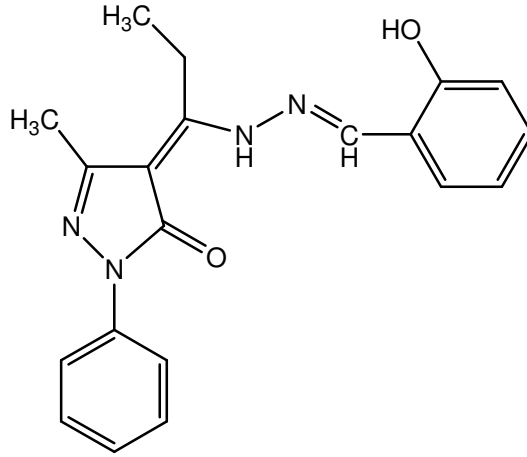
Şekil 2.19. Karışık ligand binükleer Cu(II) kompleksi.

4-Amino-1,3-dimetil-2,6-pirimidindion'dan türeyen Schiff bazları ve Co(II), Ni(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Yapılan antimikrobiyal çalışmalarda komplekslerin geniş spektrumlu aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir (Abd El-Wahab, 2008).



Şekil 2.20. 4-Amino-1,3-dimetil-2,6-pirimidindion'dan türeyen Schiff bazları.

Schiff bazları ve metal kompleksleri farmasötik kimyada önemli bir yer edinmiştir. 1-Fenil-3-metil-4-propil-pirazolon-5 ve salisilidenhidrazon bileşiklerinin reaksiyonu ile elde edilen ve bir Schiff bazı yapısına sahip olan bileşiğin Cu(II) asetat tuzu ile kompleksi sentezlenmiştir.

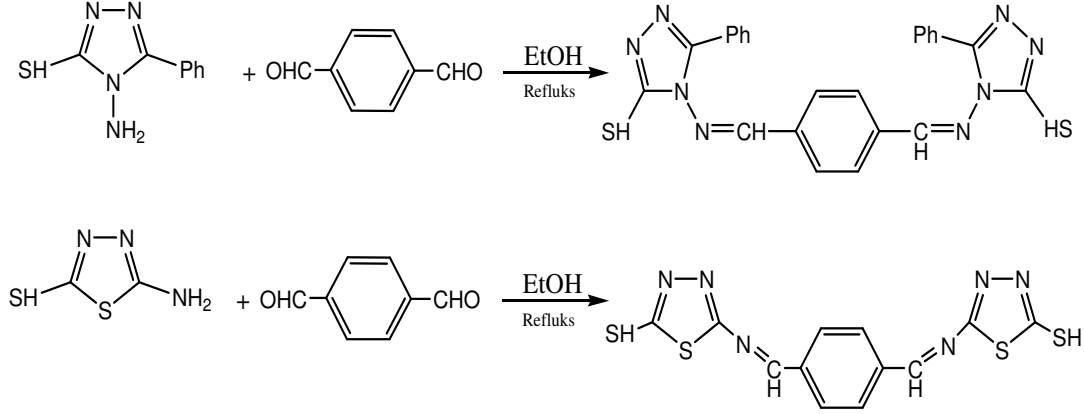


Şekil 2.21. N-(1-fenil-3-metil-4-propil-pirazolon-5)-salisiliden hidrazon.

Elde edilen ligand ve kompleksin kristalografik özellikleri incelenmiştir. Çalışmada ayrıca ilgili bileşiklerin antikanser aktiviteleri de araştırılmıştır. Bu anlamda ligand ve Cu(II) kompleksinin yumurtalık ile ilgili kanser hücreleri (OVCAR3) ve karaciğer

kanser hücrelerine (Hep-G2) karşı mükemmel etki gösterdikleri tespit edilmiştir (Zhang ve ark., 2010).

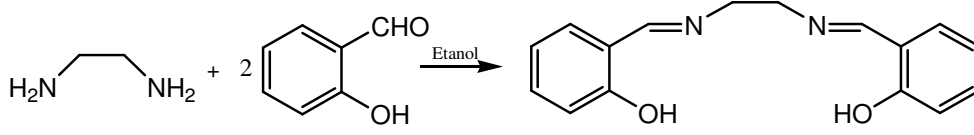
Çeşitli heterosiklik yapılardan türeyen Schiff bazlarının sitotoksik, antikonsulvant (çizgili kasların şiddetli kasılmasını engelleyen), antikanser ve antifungal aktivitelere sahip oldukları tespit edilmiştir. Kalay(IV) Schiff baz ligandları organik sentez, kataliz, medikal kimya ve biyoteknoloji gibi alanlarda potansiyel uygulamalara sahiptir. 4-amino-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiyol ve 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol bileşiklerinin p-ftalaldehit'in azot atmosferinde gerçekleşen kondenzasyonundan türeyen Schiff bazlarının Sn(IV) tuzları ile sekiz farklı yapıda trinükleer kompleksleri elde edilmiş ve karakterize edilmiştir (Zhang ve ark., 2009).



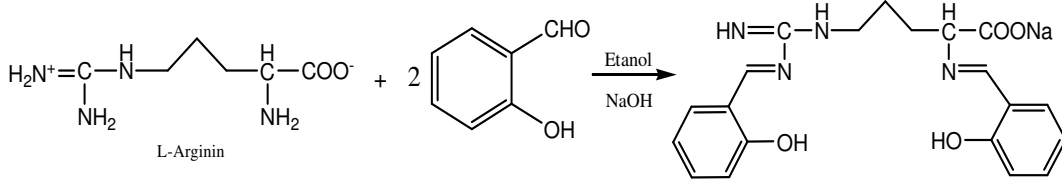
Şekil 2.22. Kalay(IV) Schiff baz ligandları.

N ve O atomlarını kullanarak elde edilen Schiff bazı metal kompleksleri metalosalenler olarak bilinir. Bu metalosalenler yapısal ve fonksiyonel özelliklerinden dolayı metaloporfirinlerin elde edilmesinde kullanılırlar. Birinci sıra geçiş metalleri arasında Mn(III) salen tipi kompleksleri, Mn elementinin sahip olduğu çeşitli yükseltgenme basamaklarından dolayı çok etkili bulunur. Diaminoetan ve L-arginin (suda kolay eriyebilen esansiyel bir amino asit) bileşiklerinin salisilaldehit ile

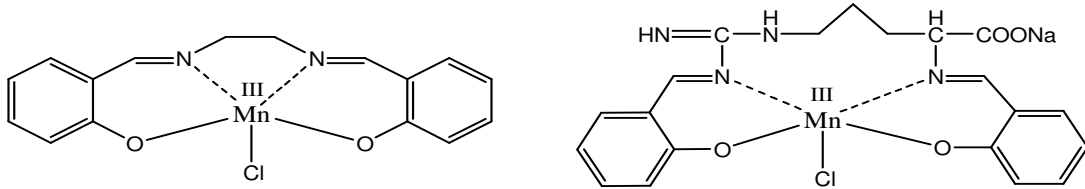
reaksiyonundan elde edilen sırasıyla Salen ve Salarg tipi Schiff bazlarının Mn kompleksleri elde edilerek fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir (Roy, 2009).



Şekil 2.23. Salen tipi Schiff bazı.



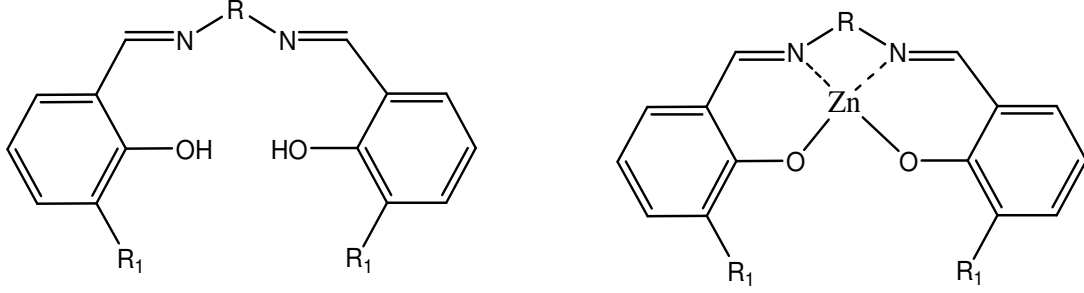
Şekil 2.24. Salarg tipi Schiff bazı.



Şekil 2.25. Mn-Salen ve Mn-Salarg kompleksleri.

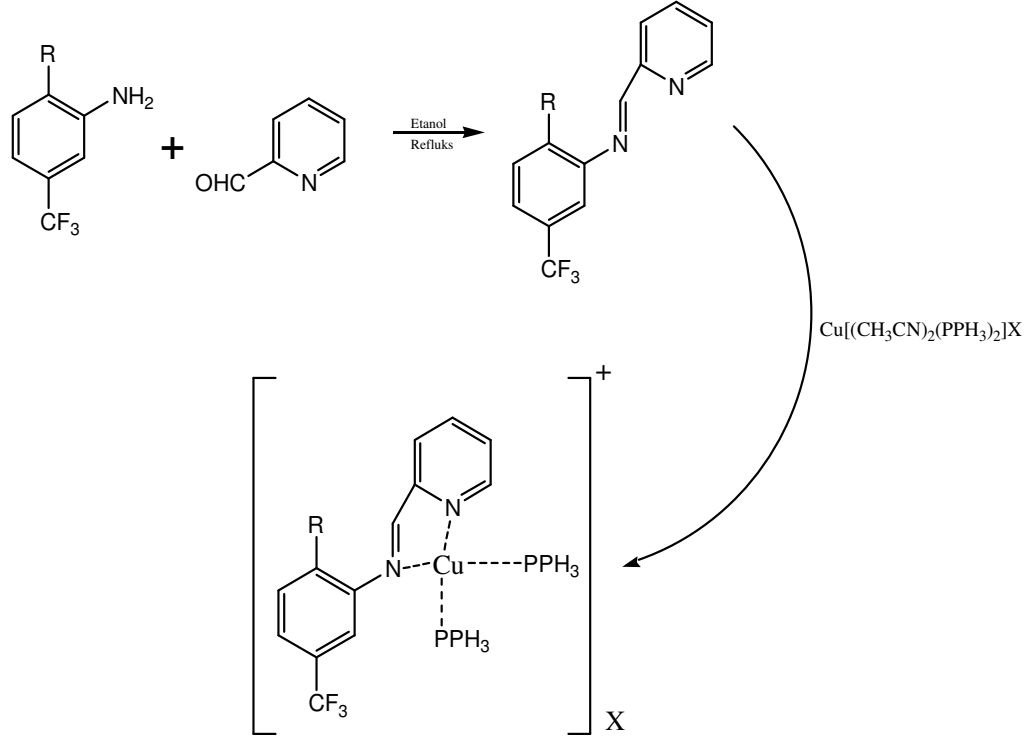
Duyarlı kemosensörlerin gelişimi çevresel bilim ve analitik kimyada olduğu kadar klinik biyokimyadaki potansiyel uygulamalarından dolayı son yıllarda geniş araştırma alanı bulmuştur. Özellikle Zn(II) kemosensörler bu anlamda önemlidir. Kumarin Schiff bazı Zn(II) kompleksleri bu tür özellikleri incelenmiş ve floresans etki gösterdikleri tespit edilmiştir (Li ve ark., 2009). Salen tipli çinko kompleksleri organik ışık yayan diyotlarda (OLEDs) algılama materyali olarak kullanılabilir. Etilendiamin veya fenilendiamin'in çeşitli salisilaldehit türevleri ile kondenzasyonu sonucu elde edilen salen tipi Schiff bazlarının Zn(II) kompleksleri elde edilerek bu bileşiklerin

elektronik özellikleri ile hem geçiş hem de luminesans (ısı oluşturmada ışık saçılması) özellikleri incelenmiştir (Vladimirova ve ark., 2009).

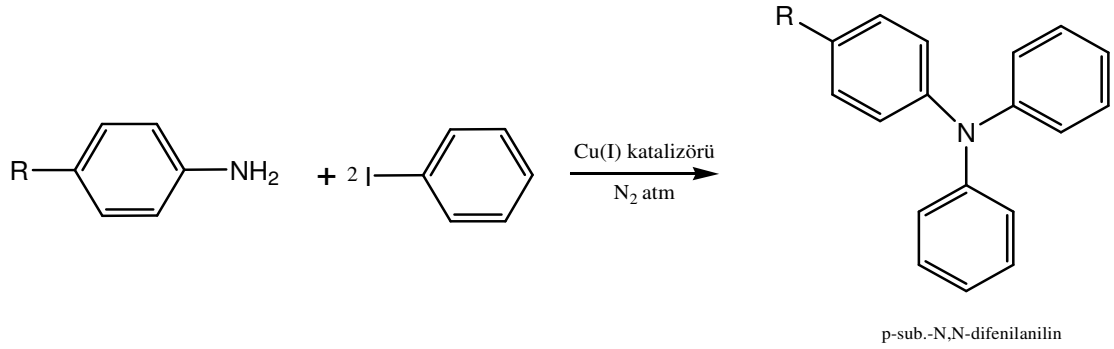


Şekil 2.26. Salen tipi Schiff bazı ve lüminesans özelliğe sahip Zn(II) kompleksi.

Pd, özellikle doğal ürünlerin, farmakolojik ara ürünlerin, iletken polimerlerin, zirai amaçlı ilaçların ve sıvı kristallerin elde edilmesinde geniş bir şekilde kullanılan Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck reaksiyonlarında olduğu gibi C-C bağı reaksiyonları için katalitik aktivite gösterir. Diizopropilanolin ile 5-metil-3-(R-1-ilmetil)-salisilaldehit etanol ortamında farklı Schiff bazlarına dönüşürler. Bu ligandların Pd(II) tuzları ile yapmış oldukları kompleksler Suzuki ve Heck reaksiyonlarında katalitik amaçlı kullanılmışlardır. Hava, nem ve sıcaklık faktörlerine karşı kararlı olan bu palladyum katalizörlerinin ilgili reaksiyonlarda iyi katalitik aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir (Cui ve ark., 2010). Benzer şekilde 3-aminobenzotriflorid ve 3-amino-4-klorobenzotriflorid bileşiklerinin 2-piridinkarboksaldehit ile etkileşiminden elde edilen Schiff bazları Cu(I) komplekslerinin aromatik halojenür bileşiklerinin aminasyonu reaksiyonlarında katalitik etki göstererek aminasyon verimini büyük ölçüde etkilediği tespit edilmiştir (Sawant ve ark., 2009).



ekil 2.27. 3-aminobenzotriflorid 2-piridinkarboksaldehit Schiff bazı Cu(I) kompleksi.



Şekil 2.28. Cu(I) kompleksleri ile katalizlenen Aminasyon reaksiyonu.

Kiral Schiff baz metal kompleksleri biyoinorganik kimya, asimetrik kataliz, malzeme bilimi gibi alanlarda büyük öneme sahip oldukları için uzun sürelerden beri araştırılmaktadır. Bu bileşik tipleri dielektrik (yalıtkan) moleküller için iyi birer adaydırlar. 1H-imidazol-4-karbaldehit ile (S,S)-1,2-diaminosikloheksan bileşiklerinin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının Cu(II) ve Ni(II) metal kompleksleri elde edilerek, bu komplekslerin değişik frekans ve sıcaklıklarda dielektrik özellikleri

Şekil 2.29. Homodinükleer Cu(II) ve heterodinükleer Cu(II)-M (Co(II), Mn(II)) kompleksleri.

DNA ile bu komplekslerin etkileşimi elektroforez (bir sıvı içinde asılı duran - koloidal- yüklü katı taneciklerin uygulanan bir elektrik alanının etkisiyle hareket etmeleri) kullanılarak araştırılmıştır. Homo ve heterodinükleer bakır komplekslerinin DNA sarmal zincirini yardığı gözlemlenmiş, böylece dinükleer Cu(II) komplekslerinin güçlü yarıcı aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir (Dede ve ark., 2009).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler, analitik saflıkta olup Merck, Fluka, Sigma ve Aldrich gibi firmaların ürünleridir. Bu çalışmada ayrıca Dibenzoil metan, okzalil klorür, tiyosemikarbazit, sodyum asetat, P₂O₅, toluen, n-bütanol, ksilen, etanol, ve dietileter kullanılmıştır. Bu maddelerden dibenzoil metan ve okzalilklorür, Furandion'un sentezi için kullanılırken, diğer kimyasallar organik reaksiyonlarda kullanılan temel kimyasal maddelerdir. Komplekslerin sentezinde; Ni(II), Co(II), Pd(II), Cu(II), Mn(II), Cd(II) 'ın asetat tuzları, Pt(II)'nin ise klorür tuzu kullanılmıştır.

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

3.1.2. Deneylerde Kullanılan Araç ve Cihazlar

Deneylerde kullanılan araç ve cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

- Stuart SMP3 marka erime noktası tayin cihazı
- Heidolph laborota 4011 digital marka evaporatör
- Nüve FN 300 marka etüv (0-2500C)
- Mido/2/AL marka etüv (0-2500C)
- DC Alufolien kieselgen 60 F 254 merk TLC levhaları
- Heidolph MR 3002 marka magnetik ısıtıcılar

Ligandların ve komplekslerin analizleri aşağıdaki üniversite laboratuvarlarında alınmıştır.

IR spektrumları YYÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- Bio-Rad-Win-IR Spektrofotometre

Ultraviole-Visible (UV-VİS) spektrofotometrik ölçümleri, YYÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- UV-1700 Shimadzu

NMR'lar, İnönü Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarlarında;

-Bruker 300 MHz ultrashielded TM

Elementel analizler, İnönü Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarlarında;

- Leco 932 CHNS-O

LC-MS spektrumları, İnönü Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarlarında;

-Agilent LC/MSD 1100 spektrometre

Mağnetik Süsseptibilite ölçümleri, YYÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde;

-Magnetic Susseptibilite Balance Mark 1 cihazı ile ($\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ standart olarak kullanıldı)

İletkenlik ölçümü, YYÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde;

-IQ Scientific Instruments Multimeter

3.2. Yöntem

3.2.1. Kimyasal Sentez Çalışmaları

Çalışmamızda çıkış maddeleri olarak sentezleri gerçekleştirilen bazı organik bileşiklerin sentezi ilgili literatür verileri doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Diğer taraftan, yeni sentezlenmesi amaçlanan ligandlar için kullanılan birçok organik reaksiyon yöntemleri kullanılarak serbest ligand eldesi için; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, kullanılan çözücü ve reaksiyona giren maddelerin yapısı gibi etkenler göz önünde bulundurularak, en uygun reaksiyon şartları bulunmaya çalışıldı. Bunun için her reaksiyon için benzen, toluen, ksilen, asetonitril, DMSO, THF, alkol vb. gibi değişik çözücüler kullanılarak, sıcaklık ve zaman taramaları yapıldı. Reaksiyonun gidişi TLC ile takip edildi. Her türlü ortamda çalışılmasına rağmen netice alınmayan denemeler de oldu.

Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin yapı aydınlatmasında ise, elementel analiz, IR, ^1H ve ^{13}C -NMR UV-vis, LC-MS, iletkenlik ölçümü ve mağnetik susseptibilite ölçümlerinden faydalanıldı. Sentezlenen komplekslerdeki fonksiyonel grupların tespit edilmesi ve yapının aydınlatılması yukarıda adı geçen spektroskopik analizlerden elde edilen spektrumların yorumlanarak değerlendirilmesinde bazı

yardımcı kitaplardan ve ilgili makalelerden yararlanıldı (Nakamoto, 1997; Lever, 1984; Günzler ve Böck, 1975).

3.2.2. Biyolojik Çalışmalar

3.2.2.1. Antibakteriyal Aktivitenin Belirlenmesi

Araştırmada, yeni sentezlenen bileşiklerin Minimal İnhibitör Konsantrasyonları (MIC) Claus'un yöntemine göre gerçekleştirildi. Çalışmada 4 Gram pozitif (*Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *S. aureus* ATCC 25923, *Bacillus cereus* ATCC 7064 ve *Micrococcus luteus* ATCC) ve 1 adet Gram negatif (*E. coli* ATCC 4230) insan patojeni referans bakteri kullanıldı. Antibakteriyal aktivite tayini için her bakteri uygun besi yerlerine (Müller Hinton Broth, LB Broth ve NYSM Broth) ekildi ve bir gece 37°C'de geliştirildi. Sonra bir gecelik kültürlerden her bakteri için uygun besi yerlerine (Müller Hinton Agar, LB Agar ve NYSM Agar) çizgi ekimler yapıldı ve 24 saat 37°C'de geliştirildi. Gelişen kültürler öze ile steril serum fizyolojik solüsyonu içerisinde toplandı ve plaka sayım yöntemi kullanılarak mililitredeki hücre sayısı $(1-2) \times 10^3$ olan stok solüsyonlar hazırlandı. Sonra test edilecek her maddeden başlangıç konsantrasyonu $1280 \mu\text{g ml}^{-1}$ olacak şekilde uygun besi yerinde mikrodilüsyon yöntemi kullanılarak seri dilüsyonlar hazırlandı. Daha sonra her bakteri için hazırlanmış dilüsyon serilerine stok bakteri kültürlerinden 100 μl aşılama yapıldı ve seriler 37°C'de 24 saat geliştirildikten sonra üremenin olmadığı MIC konsantrasyonları belirlendi.

3.2.2.2. Antifungal Aktivitenin Belirlenmesi

Çalışmada, yeni sentezlenen bileşiklerin antifungal etkilerini belirlemek için de NCCLS'nin önermiş olduğu standart yöntem kullanıldı (2002). Antifungal aktivite tayini için Refik Saydam Hıfzısıhha Araştırma Enstitüsü'nden temin edilen 3 adet (*Candida albicans* ATCC 14053, *C. krusei* ATCC 6258 ve *C. parapsilosis* ATCC 22019) insan patojeni referans maya kullanıldı. Antifungal aktivite tayini için her maya suşundan Sabouraud Dextrose Broth (Sigma) besi yerine ekimler yapıldı ve 37°C'de bir

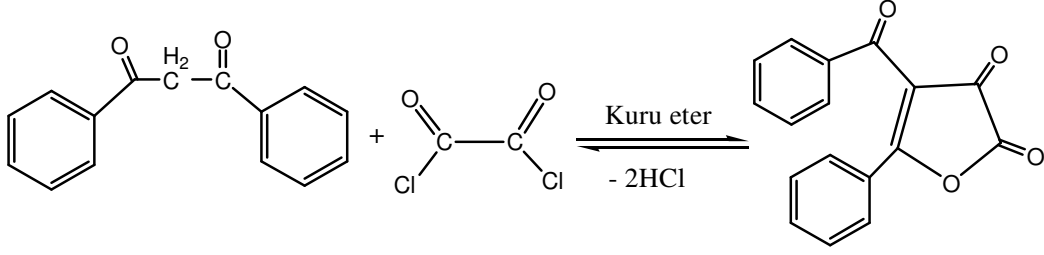
gece geliştirildi. Sonra bir gecelik kültürlerden Sabouraud Dexrose Agar (Sigma) besi yerine çizgi ekim yapıldı ve 24 saat 37°C’de geliştirildi. Daha sonra gelişen kültürler öze ile toplanarak steril serum fizyolojik solüsyonu içerisinde toplandı ve plaka sayım yöntemi kullanılarak mililitredeki hücre sayısı $(1-2) \times 10^3$ olan stok solüsyon hazırlandı. Sonra test edilecek her maddeden başlangıç konsantrasyonu $1280 \mu\text{g mL}^{-1}$ olacak şekilde RPMI 1640 (Sigma) standart besi yerinde mikrodilüsyon yöntemi kullanılarak seri dilüsyonlar hazırlandı. Daha sonra hazırlanmış dilüsyon serilerine stok bakteri kültürlerinden 100 μL aşılama yapıldı ve seriler 37°C’de 24 saat geliştirildikten sonra üremenin olmadığı MIC konsantrasyonları belirlendi.

3.2.3. Ligandların Sentezi

3.2.3.1. 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1*H*-pirimidin-2-tiyon (L_1H) Sentezi

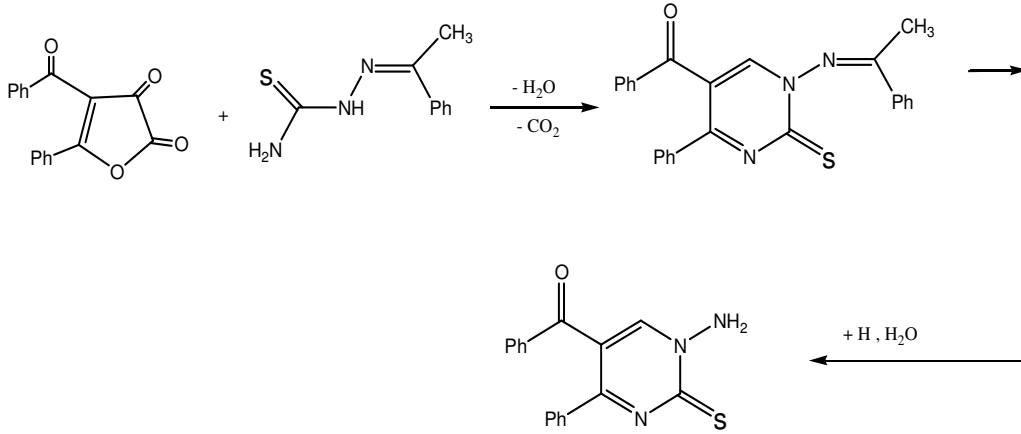
Hem ligand olarak kullanılan hem de diğer ligandların sentezlerinde çıkış maddesi olarak kullanılan 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1*H* pirimidin-2-tiyon bileşiğinin (L_1H) sentezi gerçekleştirildi. Bunun için ilk olarak literatürde verildiği üzere furandion ve asetofenon tiyosemikarbazon sentezlendi (Ziegler ve ark., 1967; Ott ve ark., 1976; Dikmen ve Ergener, 1984). Yine literatürde verildiği gibi bu iki maddenin toluende reaksiyonundan elde edilen amino-alkilpirimidin-2-tiyon türevi sentezlendi. Elde edilen maddenin de hidrolizinden çıkış maddesi olarak kullandığımız sarı renkli 1-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1*H*-Pirimidin-2- tiyon (Altural ve ark., 1989) elde edildi. Elde edilen bileşiklerin saflaştırılması yapıldıktan sonra, erime noktası ve TLC yardımıyla literatür verileriyle uyumlu oldukları görülmüştür. Ligand olarak da kullanılan PTA’nın sentezi için uygulanan deneysel yöntemler aşağıdaki gibidir:4

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



Şekil 3.1. 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion sentezi.

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

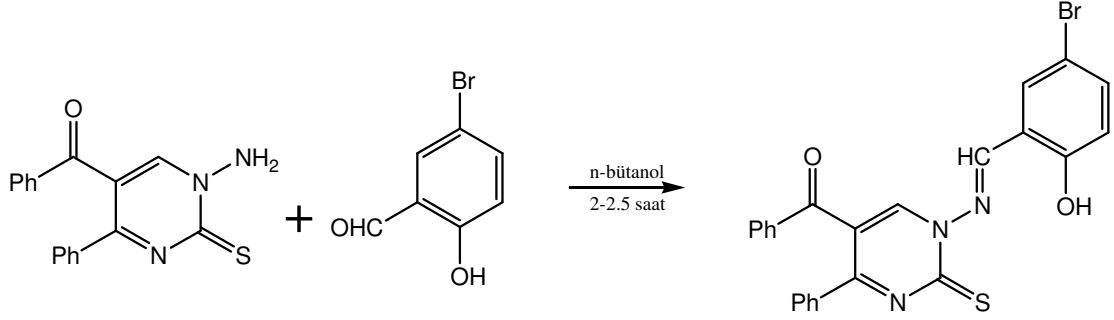


Şekil 3.2. 1-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-tiyon' un (L₁H) sentezi.

3.2.3.2. Pirimidintiyonamin 5-Brom-2-hidroksibenzaldehit Schiff Bazının (L₂H) Sentezi

1mmol PTA sıcakta 30 ml n-bütanolde çözüldü. Açık sarı çözelti üzerine 15 ml n-bütanolde çözülen 1mmol 5-Brom-2-hidroksibenzaldehit ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 2-2.5 reflaks edildi. Bu süre içerisinde çözeltinin rengi turuncuya dönüştü. Reaksiyona son verilip çözelti soğumaya bırakıldı. Çözücü evaporatörden uzaklaştırılıp katı kısım eterle muamele edildi. Turuncu renkli katı kısım krozeden süzülerek alınıp P₂O₅ ortamında desikatörde kurutuldu. Krozeden süzülüp alınan

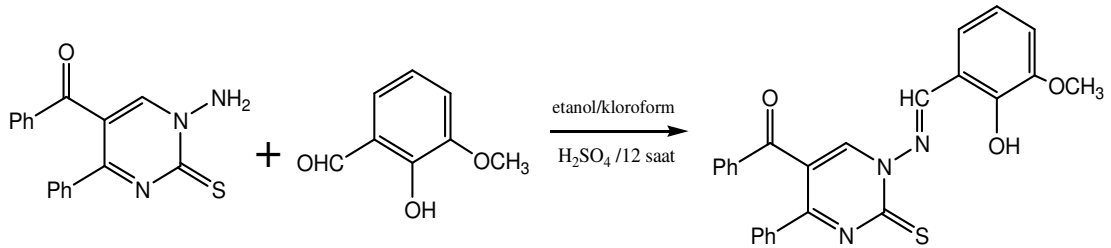
turuncu renkli çökelek bütanol ve eterle yıkanarak alındı. Elde edilen turuncu renkli ligand (L_2H) Asetonitrilden kristallendirildi. M_A : 491 g/mol, verim % 60.



Şekil 3.3. Pirimidintiyonamin 5-Brom-2-hidroksibenzaldehyt Schiff bazının (L_2H) sentezi.

3.2.3.3. Pirimidintiyonamin 3-Metoksi-2-hidroksibenzaldehyt Schiff Bazının (L_3H) Sentezi

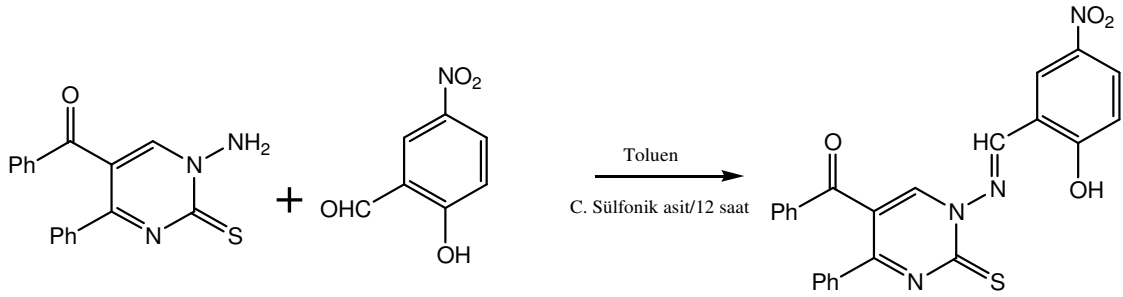
1mmol PTA sıcakta 30 ml etanol-kloroform (7:3) karışımında çözüldü. Açık sarı çözelti üzerine 15 ml etanol-kloroform (7:3) karışımında çözülen 1mmol 3-Metoksi-2-hidroksibenzaldehyt ilave edildi. Karışım üzerine birkaç damla H_2SO_4 ilave edilerek çözelti geri soğutucu altında yaklaşık 12 saat reflaks edildi. Bu süre içerisinde çözeltinin rengi turuncuya dönüştü. Reaksiyona son verilip çözelti soğumaya bırakıldı. Çözücü evaporatörden uzaklaştırılıp katı kısım eterle muamele edildi. Mat turuncu renkli ligand (L_3H) krozeden süzülerek alınan katı etanolden kristallendirildi ve P_2O_5 ortamında desikatörde kurutuldu. M_A : 442 g/mol, verim % 70.



Şekil 3.4. Pirimidintiyonamin 3-Metoksi-2-hidroksibenzaldehyt Schiff bazının (L_3H) sentezi.

3.2.3.4. Pirimidintiyonamin 5-Nitro-2-hidroksibenzaldehit Schiff Bazının (L_4H) Sentezi

1mmol PTA sıcakta 30 ml toluen içerisinde çözüldü. Açık sarı çözelti üzerine 15 ml toluende çözülen 1 mmol 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit ilave edildi. Karışım üzerine yaklaşık 10 mg camphor sülfonik asit ilave edilerek çözelti geri soğutucu altında yaklaşık 12 saat reflaks edildi. Bu süre içerisinde çözeltinin rengi kırmızıya dönüştü. Reaksiyona son verilip çözelti soğumaya bırakıldı. Reaksiyona girmediği tespit edilen çökelti süzülerek alındı ve çözücü evaporatörden uzaklaştırılıp katı kısım eterle muamele edildi. Koyu kırmızı renkli ligand (L_4H) krozeden süzülerek etanol ve metanol ile yıkandı. P_2O_5 ortamında desikatörde kurutuldu. M_A : 456 g/mol, verim % 60.



Şekil 3.5. Pirimidintiyonamin 5-Nitro-2-hidroksibenzaldehit Schiff bazının (L_4H) sentezi.

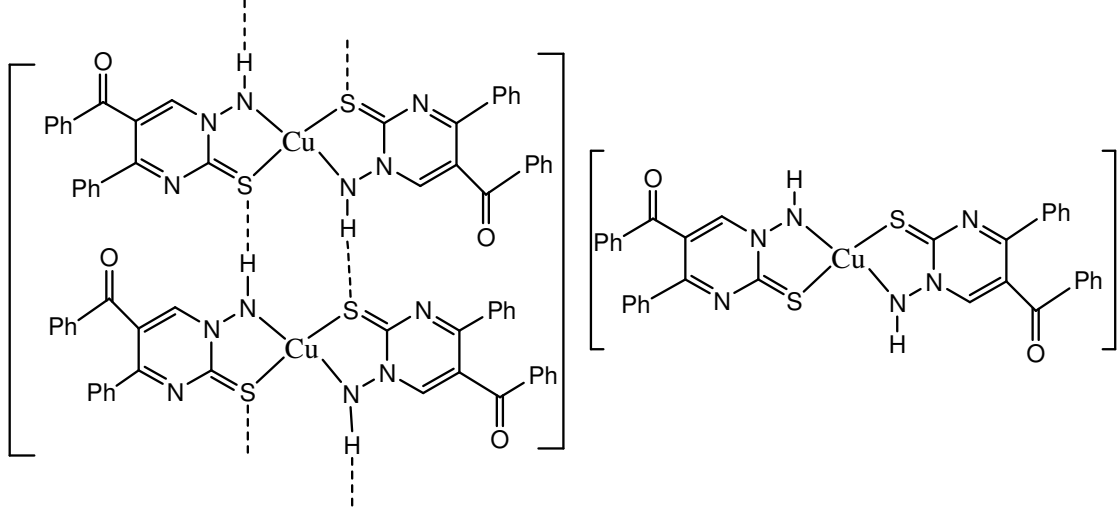
3.2.4. Ligandların Kompleksleri

3.2.4.1. PTA Ligandının (L_1H) Kompleksleri

3.2.4.1.1. $[Cu(L_1)_2]$ Kompleksinin Sentezi

1 mmol (307 mg) ligant sıcakta 30 mL 1:1 kloroform/metanol karışımında çözüldü, bu sarı çözeltiye 10 mL metanolde 0,5 mmol $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ çözülerek yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti altın sarısı renk aldı ve bulanma gözlemlendi. 10 dakika sıcakta karıştırılıp soğukta bekletildi. Oluşan parlak koyu sarı renkli çökelek krozedan

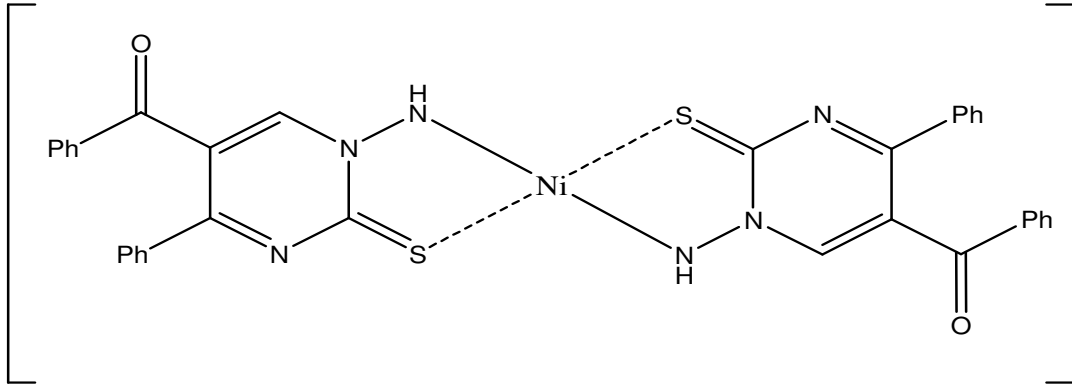
süzülüp alındı. Sıcak metanol ile yıkayıp desikatörde kurutuldu. M_A : 676 g/mol, verim % 76.



Şekil 3.6. $[Cu(L_1)_2]$ kompleksi.

3.2.4.1.2. $[Ni(L_1)_2]$ Kompleksinin Sentezi

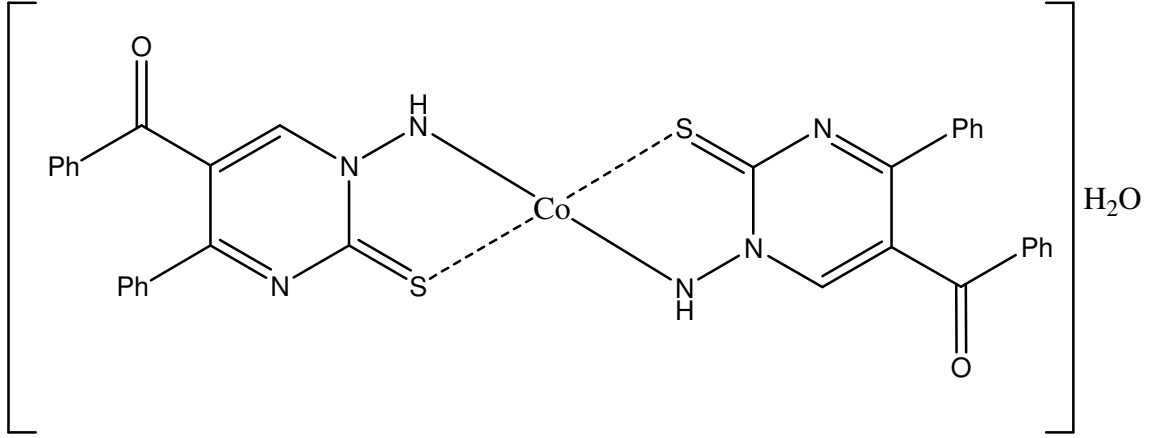
1 mmol (307 mg) ligant sıcakta 30 mL 1:1 kloroform/metanol karışımında çözüldü, sarı renkli çözeltiye 10 mL metanolde çözülen 0,5 mmol $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti mor renk aldı ve bulanma gözlemlendi. 10 dakika sıcakta karıştırılıp soğukta bekletildi. Oluşan mor çökelek krozedden süzülüp alındı. Sıcak metanol ile yıkayıp desikatörde kurutuldu. M_A : 671 g/mol, verim % 88.



Şekil 3.7. $[Ni(L_1)_2]$ kompleksi.

3.2.4.1.3. [Co(L₁)₂].H₂O Kompleksinin Sentezi

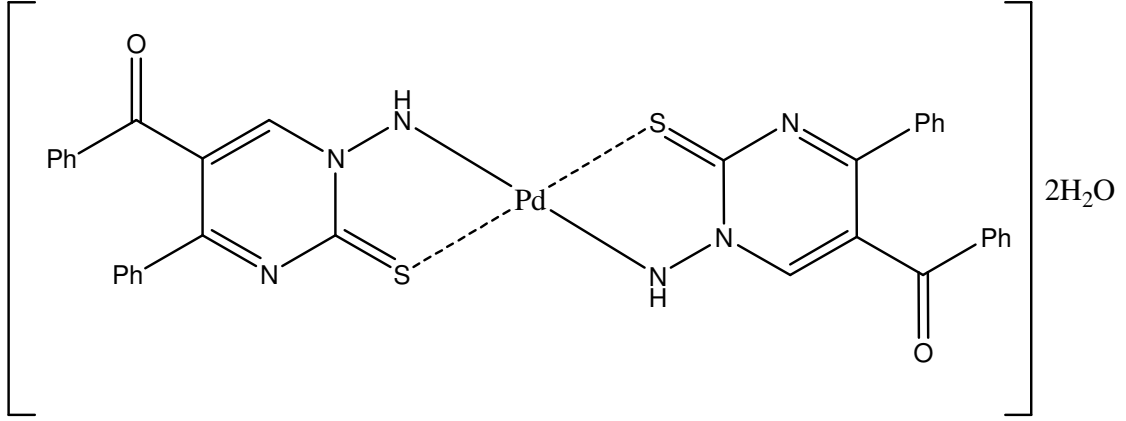
1 mmol (307 mg) ligant sıcakta 30 mL 1:1 kloroform/metanol karışımında çözüldü, sarı renkli çözeltiye 10 mL metanolde çözülen 0,5 mmol Co(CH₃COO)₂.4H₂O yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti lacivert renk aldı ve bulanma gözlemlendi. 10 dakika sıcakta karıştırılıp soğukta bekletildi. Oluşan parlak lacivert renkli çökelek krozedden süzülüp alındı. Sıcak metanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. M_A: 690 g/mol, verim % 88.



Şekil 3.8. [Co(L₁)₂].H₂O kompleksi.

3.2.4.1.4. [Pd(L₁)₂].2H₂O Kompleksinin Sentezi

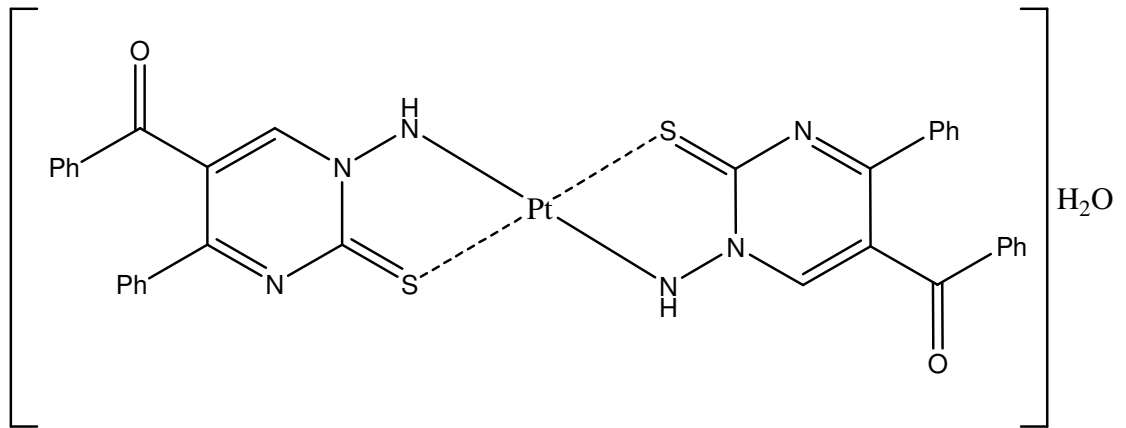
1 mmol (307 mg) ligant sıcakta 30 mL 1:1 kloroform/metanol karışımında çözüldü, sarı renkli çözeltiye 10 mL metanolde çözülen 0,5 mmol Pd(CH₃COO)₂ yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti vişne renk aldı ve bulanma gözlemlendi. 10 dakika sıcakta karıştırılıp soğukta bekletildi. Oluşan morumsu kırmızı çökelek krozedden süzülüp alındı. Metanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. M_A: 756.06 g/mol, verim % 84.



Şekil 3.9. $[Pd(L_1)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksi.

3.2.4.1.5. $[Pt(L_1)_2] \cdot H_2O$ Kompleksinin Sentezi

1 mmol (307 mg) ligant sıcakta 30 mL 1:1 kloroform/metanol karışımında çözüldü, sarı renkli çözeltiye 5 mL HCl çözeltisi içerisinde çözülen 0,5 mmol $PtCl_2$ tuzu yavaş yavaş ilave edildi. Tuz ilavesinden sonra karışım geri soğutucu altında yaklaşık 30 saat reflaks edildi. Oluşan koyu kahve renkli katı kroze yardımıyla süzülerek alındı. Sıcak metanol ve saf su ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. M_A : 825.82 g/mol, verim % 49.

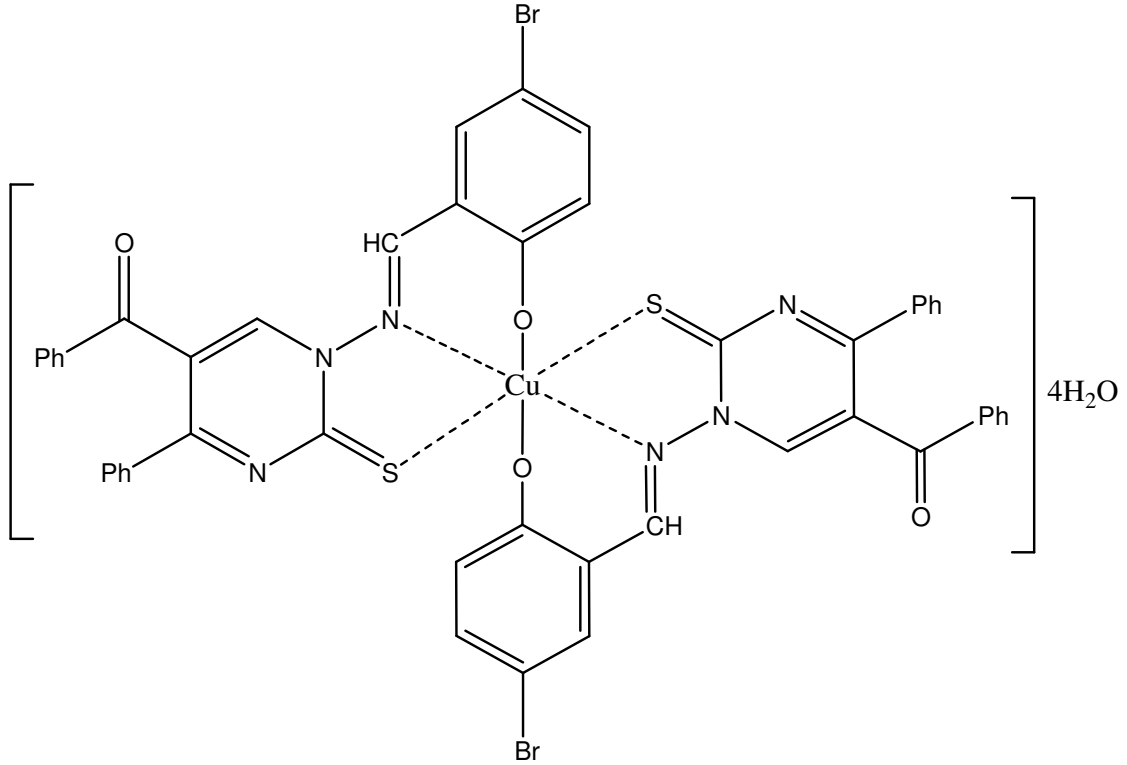


Şekil 3.10. $[Pt(L_1)_2] \cdot H_2O$ kompleksi.

3.2.4.2. PTA-BrS Ligandının (L_2H) Kompleksleri

3.2.4.2.1. $[Cu(L_2)_2] \cdot 4H_2O$ Kompleksinin Sentezi

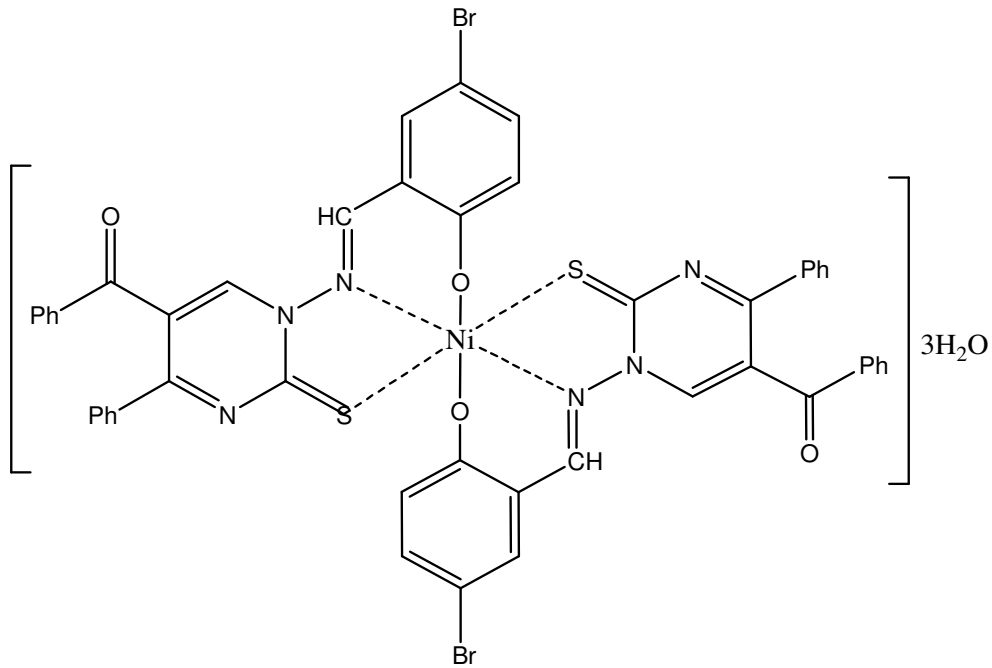
1 mmol (490 mg) ligant sıcakta 30 mL 1:1 kloroform/metanol karışımında çözüldü, turuncu renkli çözeltiye 10 mL metanolde çözülen 0,5 mmol $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti koyu kahve renk aldı ve hemen çökeltme gözlemlendi. 10 dakika sıcakta karıştırılıp soğukta bekletildi. Oluşan kahverengi katı ürün krozedden süzülüp alındı. Sıcak metanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. M_A : 1114,3 g/mol, verim % 40.



Şekil 3.11. $[Cu(L_2)_2] \cdot 4H_2O$ kompleksi.

3.2.4.2.2. $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Sentezi

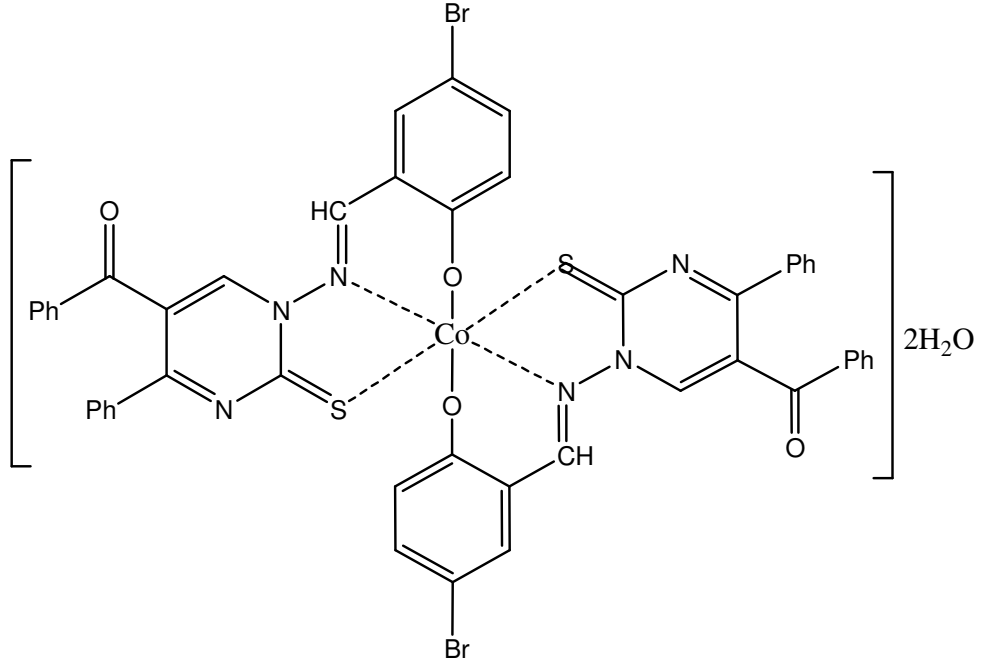
1 mmol (490 mg) ligant sıcakta 30 mL 1:1 kloroform, metanol karışımında çözüldü, turuncu renkli bu çözeltiye 10 mL metanolde çözülen 0,5 mmol $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti vişne renk aldı ve bulanma gözlemlendi. 10 dakika sıcakta karıştırılıp soğukta bekletildi. Oluşan morumsu kırmızı çökelek krozedden süzülüp alındı. Metanolle yıkanıp desikatörde kurutuldu. M_A : 1091.47 g/mol, verim % 46.



Şekil 3.12. $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksi.

3.2.4.2.3. $[\text{Co}(\text{L}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Sentezi

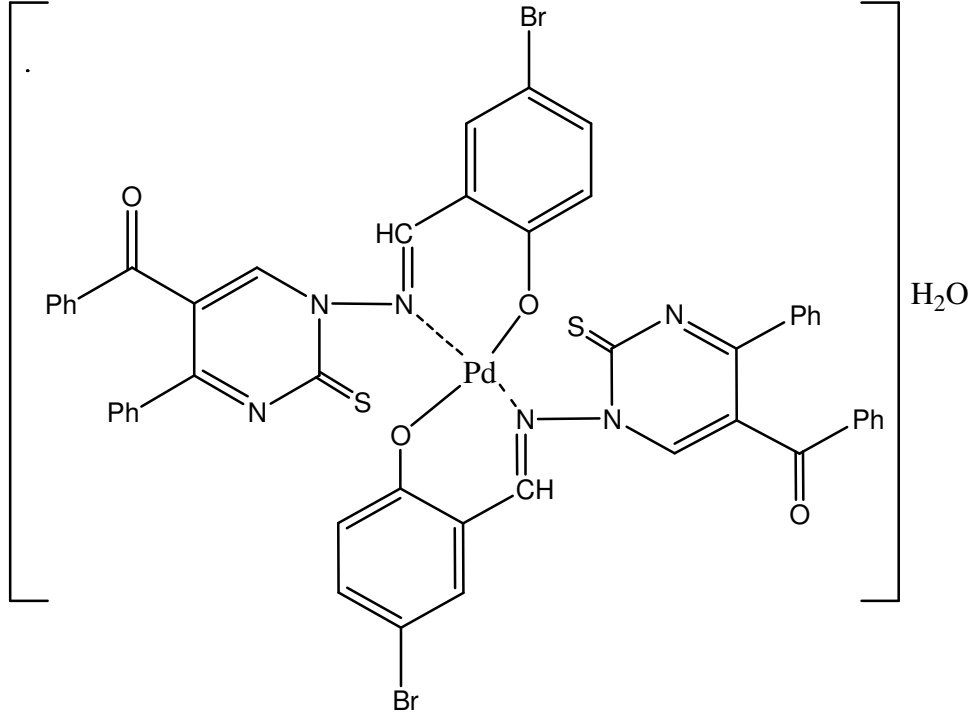
1 mmol (490 mg) ligant sıcakta 30 mL 1:1 kloroform, metanol karışımında çözüldü, turuncu renkli olan bu çözeltiye 10 mL metanolde çözülen 0,5 mmol $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti lacivert renk aldı çökme gözlemlendi. 10 dakika sıcakta karıştırılıp soğukta bekletildi. Oluşan lacivert renkli çökelek krozedden süzülüp alındı. Sıcak metanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. M_A : 1073.69 g/mol, verim % 42.



Şekil 3.13. $[\text{Co}(\text{L}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi.

3.2.4.2.4. $[\text{Pd}(\text{L}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Sentezi

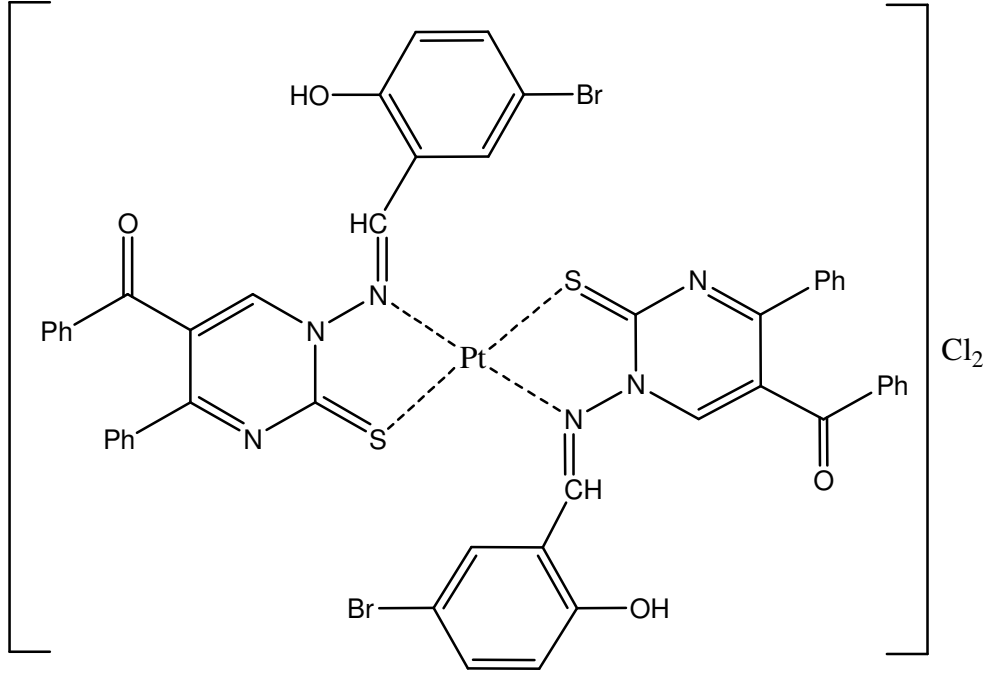
1 mmol (490 mg) ligant sıcakta 30 mL 1:1 kloroform, metanol karışımında çözüldü, turuncu renkli çözeltiye 10 mL metanol içerisinde çözülen 0,5 mmol $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti mor renk aldı ve bulanma gözlemlendi. 10 dakika sıcakta karıştırılıp soğukta bekletildi. Oluşan mor renkli katı ürün krozedden süzülüp alındı. Sıcak metanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. M_A : 1103.16 g/mol, verim % 39.



Şekil 3.14. $[Pd(L_2)_2] \cdot H_2O$ kompleksi.

3.2.4.2.5. $[Pt(L_2)_2] \cdot Cl_2$ Kompleksinin Sentezi

1 mmol (490 mg) ligant sıcakta 30 mL 1:1 kloroform, metanol karışımında çözüldü, turuncu renkli bu çözeltiye 5 mL HCl çözeltisi içerisinde çözülen 0,5 mmol $PtCl_2$ yavaş yavaş ilave edildi. Tuz ilavesinden sonra karışım geri soğutucu altında yaklaşık 30 saat reflaks edildi. Oluşan koyu renkli katı ürün kroze yardımıyla süzülerek alındı. Sıcak metanol ve saf su ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. M_A : 1246.73 g/mol, verim % 37.

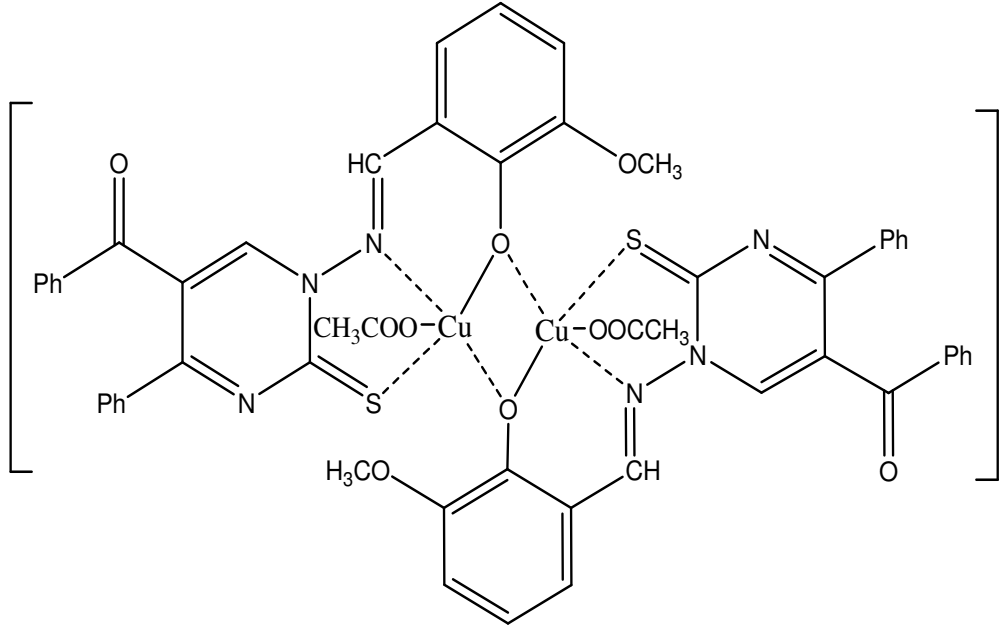


Şekil 3.15. $[Pt(L_2)_2] \cdot Cl_2$ kompleksi.

3.2.4.3. PTA-MTS Ligandının (L_3H) Kompleksleri

3.2.4.3.1. $[Cu_2(L_3)_2(CH_3COO)_2]$ Kompleksinin Sentezi

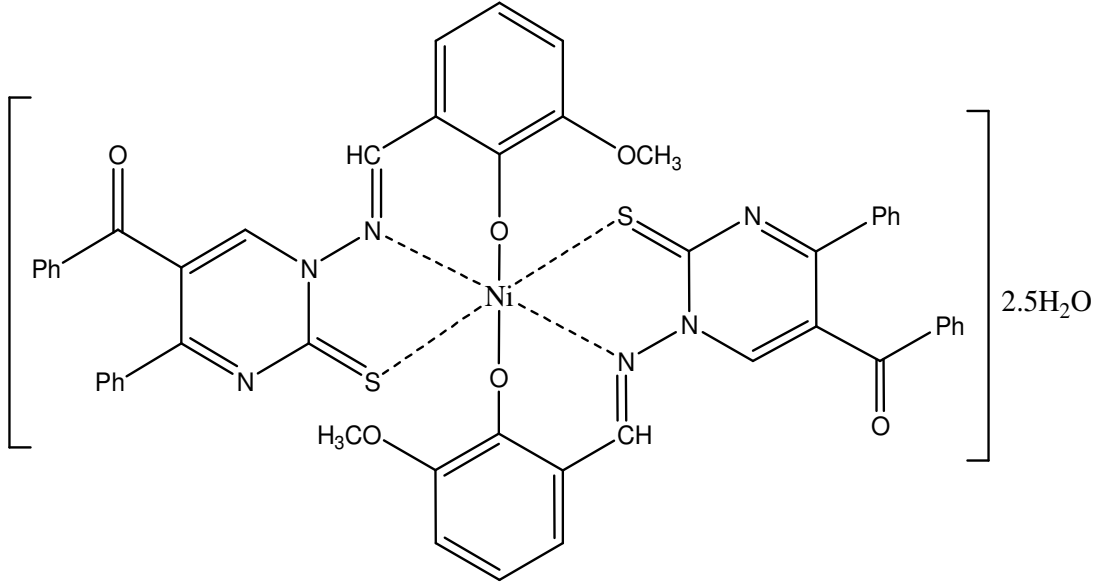
1 mmol (441 mg) ligant sıcakta 30 mL 1:1 kloroform/metanol karışımında çözüldü, kırmızı renkli bu çözeltiye 10 mL metanolde çözülen 0,5 mmol $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti patlıcan moru rengini aldı ve bulanma gözlemlendi. 10 dakika sıcakta karıştırılıp soğukta bekletildi. Oluşan çökelek krozedden süzülerek alındı. Sıcak metanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. M_A : 1128.2 g/mol, verim % 56.



Şekil 3.16. $[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ kompleksi.

3.2.4.3.2. $[\text{Ni}(\text{L}_3)_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Sentezi

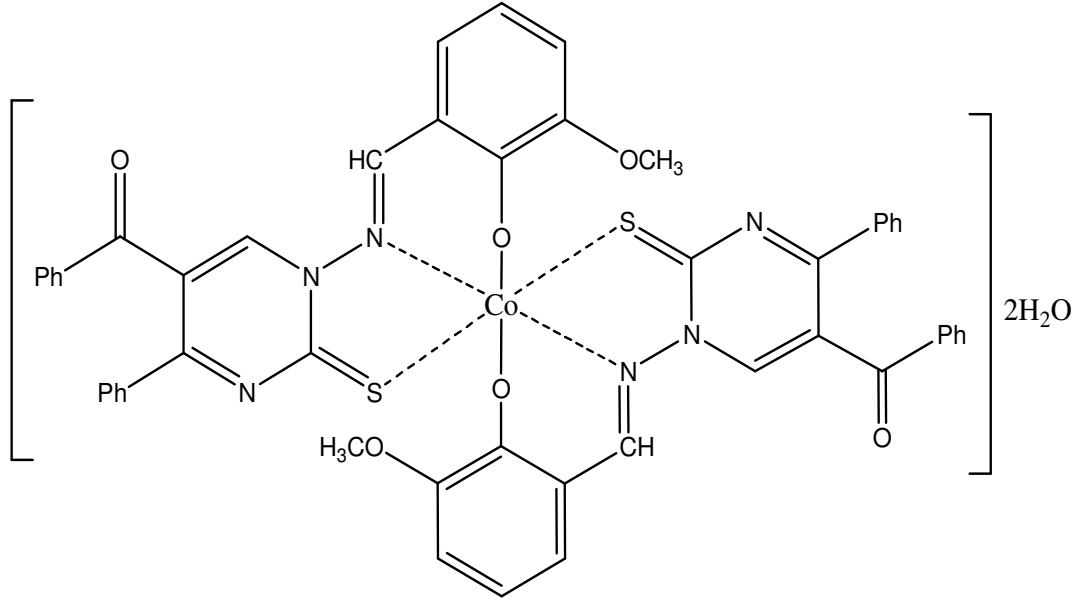
1 mmol (441 mg) ligant sıcakta 30 mL 1:1 kloroform/metanol karışımında çözüldü, kırmızı renkli bu çözeltiye 10 mL metanol içerisinde 0,5 mmol $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti tuğla kırmızı renk aldı ve bulanma gözlemlendi. 10 dakika sıcakta karıştırılıp soğukta bekletildi. Oluşan ürün krozedden süzülerek alındı. Sıcak metanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. M_A : 984.72 g/mol, verim % 64.



Şekil 3.17. $[\text{Ni}(\text{L}_3)_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksi.

3.2.4.3.3. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Sentezi

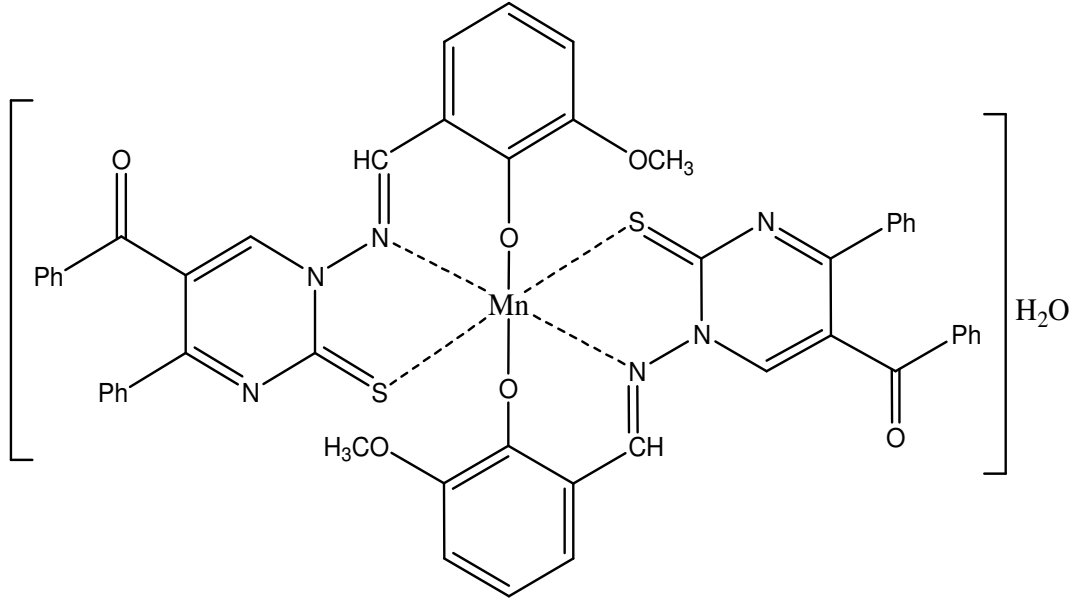
1 mmol (441 mg) ligant sıcakta 30 mL kloroform/metanol karışımında çözüldü, kırmızı renkli bu çözeltiye 10 mL metanol içerisinde 0,5 mmol $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözülerek yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti lacivert renk aldı ve bulanma gözlemlendi. 10 dakika sıcakta karıştırılıp soğukta bekletildi. Oluşan çökelek krozedden süzülerek alındı. Sıcak metanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. M_A : 975.95 g/mol, verim % 66.



Şekil 3.18. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi.

3.2.4.3.4. $[\text{Mn}(\text{L}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Sentezi

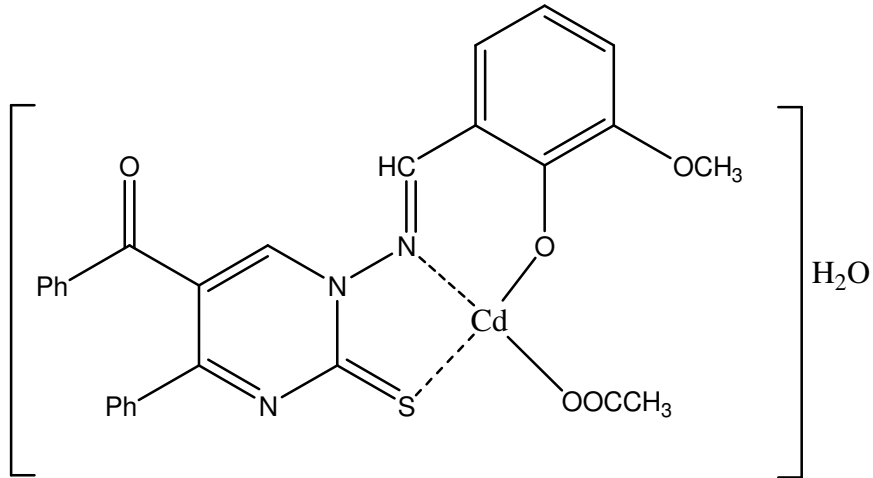
1 mmol (441 mg) ligant sıcakta 30 mL kloroform/metanol karışımında çözüldü, kırmızı renkli bu çözeltiye 10 mL metanol içerisinde 0,5 mmol $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözülerek yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti tuğla kırmızısı renk aldı ve bulanma gözlemlendi. 10 dakika sıcakta karıştırılıp soğukta bekletildi. Oluşan çökelek kromatografik olarak ayrıştırıldı. Sıcak metanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. M_A : 953.94 g/mol, verim % 59.



Şekil 3.19. $[\text{Mn}(\text{L}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi.

3.2.4.3.5. $[\text{Cd}(\text{L}_3)(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Sentezi

1 mmol (441 mg) ligant sıcakta 30 mL 1:1 kloroform/metanol karışımında çözüldü, kırmızı renkli bu çözeltiye 10 mL metanol içerisinde çözülen 0,5 mmol $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti kırmızı renk aldı ve bulanma gözlemlendi. 10 dakika sıcakta karıştırılıp soğukta bekletildi. Oluşan katı ürün krozedden süzülerek alındı. Sıcak metanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. M_A : 629.96 g/mol, verim % 49.

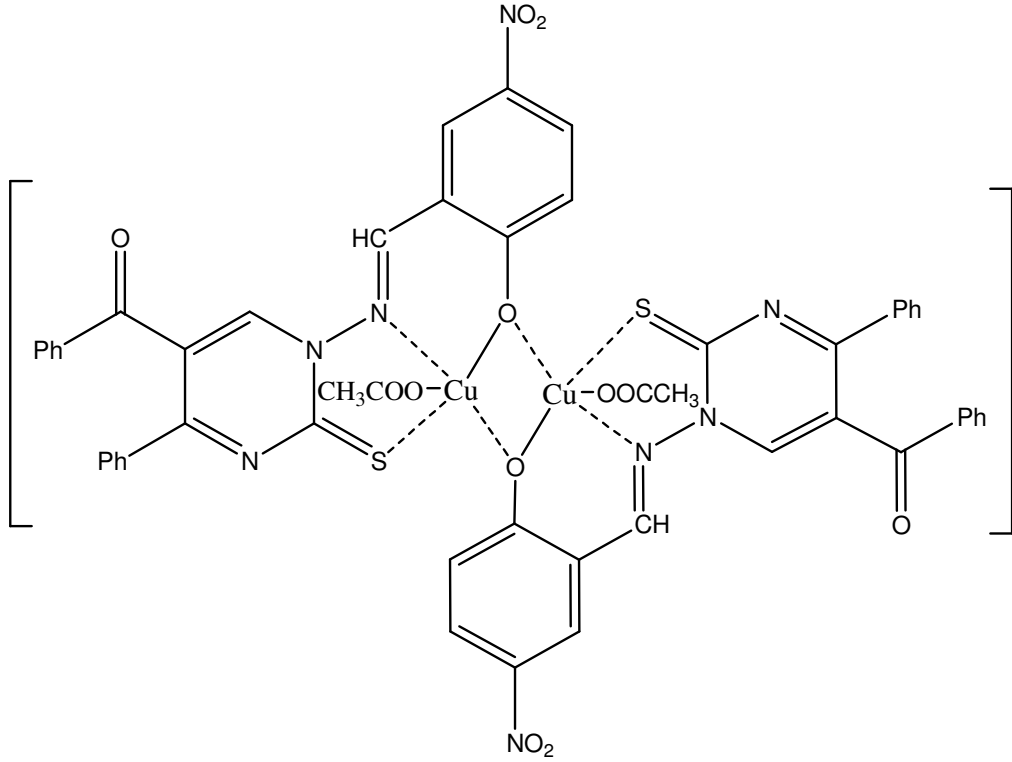


Şekil 3.20. $[\text{Cd}(\text{L}_3)(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi.

3.2.4.4. PTA-NTS Ligandının (L₄H) Kompleksleri

3.2.4.4.1. [Cu₂(L₄)₂(CH₃COO)₂] Kompleksinin Sentezi

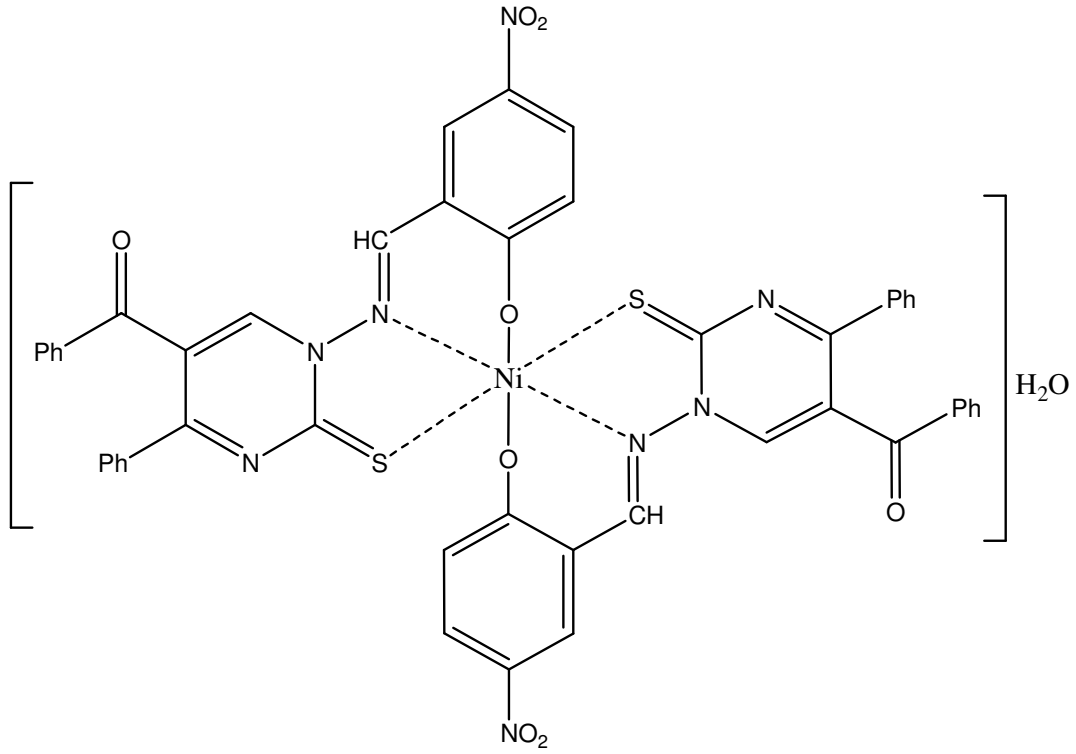
1 mmol (456 mg) ligant sıcakta 30 mL 1:1 kloroform/metanol karışımında çözüldü, kırmızı renkli bu çözeltiye 10 mL metanol içerisinde çözülen 0,5 mmol Cu(CH₃COO)₂·H₂O yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti kahve renk aldı ve çökme gözlemlendi. 10 dakika sıcakta karıştırılıp soğukta bekletildi. Oluşan katı ürün krozedan süzülerek alındı. Sıcak metanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. M_A: 1158.15 g/mol, verim % 45.



Şekil 3.21. [Cu₂(L₄)₂(CH₃COO)₂] kompleksi.

3.2.4.4.2. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Sentezi

1 mmol (456 mg) ligant sıcakta 30 mL 1:1 kloroform/metanol karışımında çözüldü, kırmızı renkli bu çözeltiye 10 mL metanol içerisinde çözülen 0,5 mmol $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti koyu kahve renk aldı ve bulanma gözlemlendi. 10 dakika sıcakta karıştırılıp soğukta bekletildi. Oluşan çökelek krozedden süzülerek alındı. Sıcak metanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. M_A : 987.64 g/mol, verim % 43.

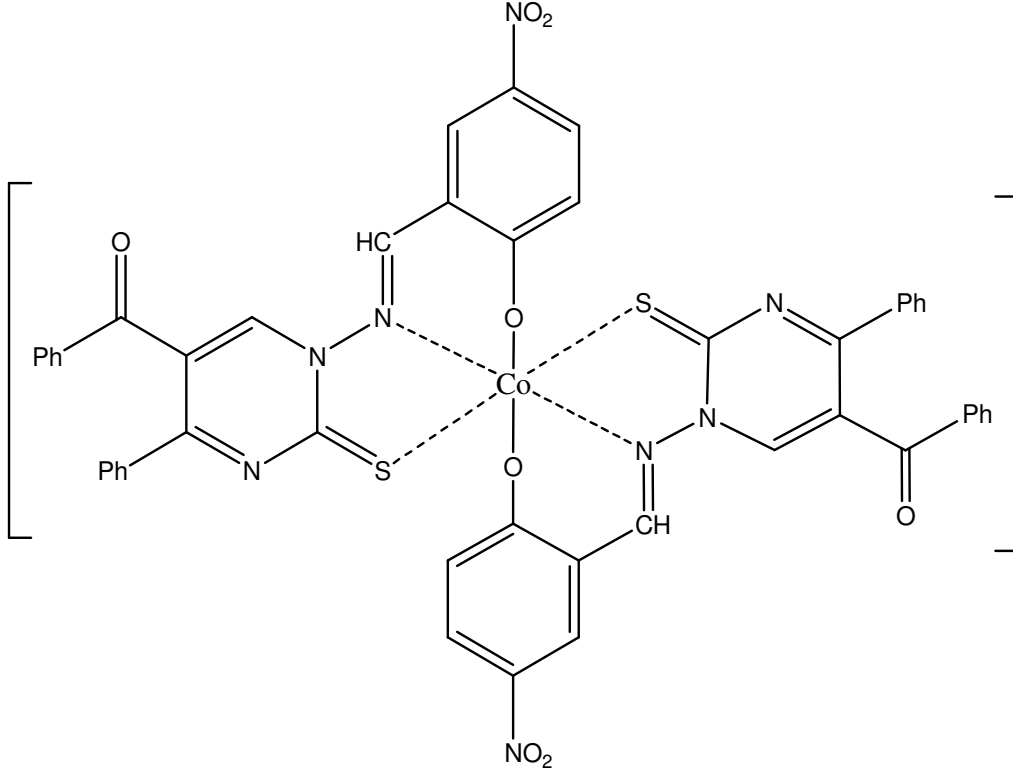


Şekil 3.22. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi.

3.2.4.4.3. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2]$ Kompleksinin Sentezi

1 mmol (456 mg) ligant sıcakta 30 mL 1:1 kloroform/metanol karışımında çözüldü, kırmızı renkli bu çözeltiye 10 mL metanol içerisinde çözülen 0,5 mmol $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti tuğla kırmızısı renk aldı ve çökme gözlemlendi. 10 dakika sıcakta karıştırılıp soğukta bekletildi. Oluşan katı ürün

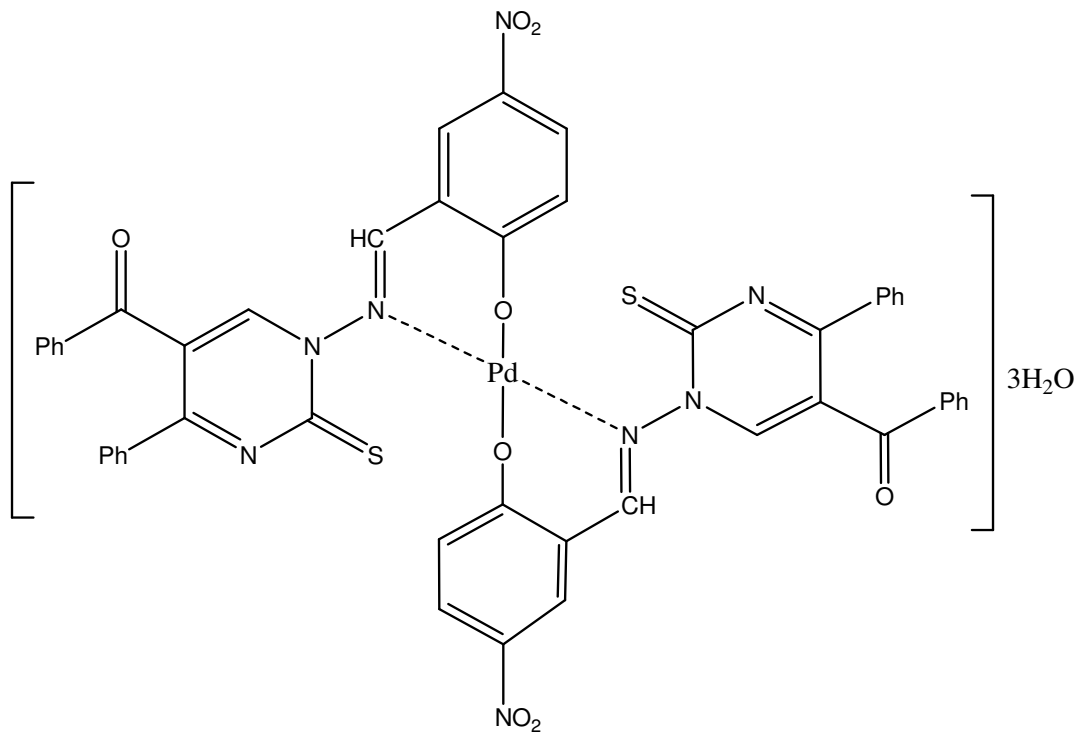
krozeden süzülerek alındı. Sıcak metanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. M_A : 969 g/mol, verim % 54.



Şekil 3.23. $[Co(L_4)_2]$ kompleksi.

3.2.4.4.4. $[Pd(L_4)_2] \cdot 3H_2O$ Kompleksinin Sentezi

1 mmol (456 mg) ligant sıcakta 30 mL 1:1 kloroform/metanol karışımında çözüldü, kırmızı renkli bu çözeltiye 10 mL metanol içerisinde çözülen 0,5 mmol $Pd(CH_3COO)_2$ yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti turuncu renk aldı ve çökme gözlemlendi. 10 dakika sıcakta karıştırılıp soğukta bekletildi. Oluşan çökelek krozeden süzülerek alındı. Sıcak metanol ile yıkanıp desikatörde kurutuldu. M_A : 1071.4 g/mol, verim % 60.



Şekil 3.24. $[\text{Pd}(\text{L}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksi.

4. BULGULAR

Pirimidintiyonamin ve bu bileşiğin 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit, 3-metoksi-2-hidroksibenzaldehit ve 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit ile kondenzasyon reaksiyonlarından yeni Schiff bazı türevleri elde edilmiştir. Pirimidintiyonamin ve Schiff bazlarının geçiş metal tuzlarıyla kloroform/metanol ortamındaki reaksiyonlarından yeni mononükleer ve binükleer metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm kompleks bileşikler oda sıcaklığında kararlıdır. Bu bileşiklerin yapıları erime noktaları tayini, elementel analiz, LC-MS, IR, NMR, UV/Vis spektrofotometre yanında manyetik moment ve iletkenlik ölçümleri ile belirlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazları ve komplekslerinin uygun kristali elde edilemediğinden X-ışınları çalışması yapılamamıştır. Bu bileşiklerin bazı bakteri ve funguslara karşı yapılan antimikrobiyal çalışmalarından bazı komplekslerin ligandlara göre daha aktif olduğu görülmektedir.

4.1. Bileşiklerin Spektral Analizleri

Yeni sentezlenen ligant (L_2H , L_3H ve L_4H) ve metal komplekslerinin IR spektrumları KBr kullanılarak disk hazırlanmak suretiyle alınmıştır. Ligand ve diamanyetik komplekslerinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları $CDCl_3$ veya $DMSO-d_6$ çözücülerinde alınmıştır. Komplekslerin 10^{-3} molarlık DMF çözeltileri hazırlandıktan sonra yapılan molar iletkenlik ölçümlerinde, tüm metal komplekslerinin fiziksel ve analitik verileri ile molar iletkenlik değerleri, Çizelge 4.1.'de verilmiş olup, sadece $[Pt(L_2)_2]Cl_2$ kompleksinin ($40.5 S.cm^2.mol^{-1}$) iletkenlik özelliği gösterdiği tespit edilmiş ve literatür verileri ile doğrulanmıştır (El-Asmy ve ark., 2001). Bu kompleks bileşiğin yapısı koordinasyon küresi dışında klor iyonlarının yer almasıyla uyumludur. Komplekslerin geometrilerini tespit etmek için manyetik duyarlık ölçümleri (oda sıcaklığında Gouy metodu kullanılarak) yapılmıştır. Ayrıca sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları kütle spektrumlarında elde edilen moleküler iyon pikleri ile de doğrulanmıştır.

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklere ait fiziksel ve analitik veriler

Bileşik	μ_{eff}	Renk	E.N. (°C)	Bulunan (Hsp) %				Λ_m (S cm ² mol ⁻¹)
				C	H	N	S	
L ₁ H	---	Sarı	214	---	---	---	---	---
[Cu(L ₁) ₂]	3.45	Altın sarısı	195	59.79(60.38)	3.57(3.58)	12.12(12.43)	9.77(9.48)	3.38
[Co(L ₁) ₂].H ₂ O	2.01	Lacivert	230	59.35(59.21)	3.79(3.80)	12.21(12.19)	9.93(9.30)	16.11
[Ni(L ₁) ₂]	D	Mor	241	60.51(60.82)	3.74(3.60)	12.50(12.52)	9.99(9.55)	3.16
[Pd(L ₁) ₂].2H ₂ O	D	Vişne	251	53.93(54.38)	3.99(3.51)	11.10(10.01)	8.51(8.47)	6.12
[Pt(L ₁) ₂].H ₂ O	D	Kahve	216	50.13(49.45)	3.15(3.17)	10.33(10.18)	8.17(7.77)	14.4
L ₂ H	---	Turuncu	204	58.78(58.84)	3.29(3.43)	8.57(8.70)	6.54(6.70)	---
[Cu(L ₂) ₂].4H ₂ O	1.92	Koyu kahve	254	51.74(51.43)	3.44(3.18)	7.54(7.69)	5.76(5.49)	12.95
[Ni(L ₂) ₂].3H ₂ O	2.82	Vişne	238	52.82(52.88)	3.32(3.22)	7.70(7.69)	5.88(5.75)	3.95
[Co(L ₂) ₂].2H ₂ O	2.36	Lacivert	266	53.69(53.78)	3.19(3.33)	7.83(8.32)	5.97(6.03)	10.75
[Pd(L ₂) ₂].H ₂ O	D	Mor	198	52.26(51.66)	2.92(3.15)	7.62(8.26)	5.81(6.56)	5.19
[Pt(L ₂) ₂].Cl ₂	D	Vişne	210	46.24(45.40)	2.59(3.18)	6.74(7.47)	5.14(5.75)	40.5
L ₃ H	---	Kırmızı	187	67.04(68.01)	4.42(4.34)	8.88(9.52)	7.37(7.26)	---
[Cu ₂ (L ₃) ₂](CH ₃ COO) ₂]	4.32	Mor	149(d)	56.53(57.59)	3.62(3.76)	7.85(7.46)	6.27(5.69)	22.1
[Ni(L ₃) ₂].2.5H ₂ O	3.29	Tuğla kırmızı	224	60.83(60.99)	3.93(4.20)	8.79(8.53)	6.51(7.12)	2.45
[Co(L ₃) ₂].2H ₂ O	2.48	Lacivert	208	61.09(61.53)	3.99(4.13)	9.00(8.61)	7.05(6.57)	4.90
[Mn(L ₃) ₂].H ₂ O	5.80	Tuğla kırmızı	226	62.82(62.95)	3.92(4.02)	8.86(8.81)	7.11(6.72)	1.83
[Cd(L ₃)(CH ₃ COO)]H ₂ O	D	Kırmızı	156(d)	52.21(51.48)	3.75(3.68)	6.43(6.67)	5.93(5.09)	21.7
L ₄ H	---	Kırmızı	168	62.80(63.15)	3.58(3.53)	11.18(12.27)	6.99(7.02)	---
[Cu ₂ (L ₄) ₂](CH ₃ COO) ₂]	2.78	Açık kahve	218(d)	55.23(54.02)	3.23(3.14)	10.47(9.69)	6.00(5.55)	6.18
[Ni(L ₄) ₂].H ₂ O	3.20	Koyu kahve	242(d)	58.40(58.37)	3.41(3.27)	10.70(11.35)	6.49(6.21)	7.52
[Co(L ₄) ₂]	2.60	Tuğla kırmızı	207(d)	60.70(59.44)	3.52(3.12)	10.73(11.55)	7.14(6.61)	8.37
[Pd(L ₄) ₂].3H ₂ O	D	Turuncu	220(d)	53.79(53.81)	3.17(3.39)	9.71(10.46)	5.99(5.99)	3.15

4.1.1. L₁H ve Kompleksleri

Literatürde belirtildiği üzere sentezi gerçekleştirilen PTA ligandının (L₁H) erime noktası ve TLC yardımıyla saflığı takip edildikten sonra literatür verileriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Ligandın IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 5.1.), beklenildiği üzere 3241 cm⁻¹ de spesifik $\nu(\text{NH}_2)$, 3059 cm⁻¹ $\nu(\text{C-H pirimidin halka})$, 1648 cm⁻¹ $\nu(\text{C=O benzoil})$, 1600 $\nu(\text{C=N}_{\text{pirimidin}})$ ve 1104, 713 $\nu(\text{C=S})$ titreşimlerine karşılık gelen pikler gözlenmektedir (Nakamoto, 1997; Sönmez ve Şekerci, 2003).

Diğer taraftan L₁H'nin metal komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde kompleks oluşumu sonrasında bazı değişimler görülmektedir. Liganda ait IR spektrumunda 3241 cm⁻¹'de görülen primer amine ait asimetrik-simetrik gerilme titreşiminin Cu(II), Co(II), Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinde ortadan kalktığı görülmüş, sekonder amin pikleri ise 3337-3423 cm⁻¹ arasında görülmüştür. Bu durum kompleks oluşumunda, pirimidin halkasına bağlı NH₂ protonlarından birinin deprotonasyonu ile metal iyonuna koordine olduğunu göstermektedir (Yildiz ve Keles, 2009). Ayrıca, ligandın IR spektrumunda 1104, 713 cm⁻¹'de görülen $\nu(\text{C=S})$ titreşim piklerinin kompleks oluşumu esnasında daha düşük dalga sayısına (~1092, 698 cm⁻¹) kaydığı görülmüştür (Ashok ve ark., 2007). Bu durum metal iyonunun sülfür ve azot atomu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir (Baqi ve ark., 2008). Spektrumların düşük frekans bölgesinde 436 ve 566 cm⁻¹'de görülen orta şiddetteki titreşim pikleri ise $\nu(\text{M-S})$ ve $\nu(\text{M-N})$ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Yildiz ve Keles, 2009).

DMSO-d₆ çözücüsünde alınan Pd(II) ve Pt(II) ¹H NMR spektrumlarında 3.57 ve 4.39 ppm'de görülen tek sinyaller amin protonunu göstermektedir. Diğer taraftan sırasıyla 8.92 ppm ve 8.73 ppm'de görülen pikler C6(H)-pirimidin protonlarına karşılık gelmektedir. Pd(II) ve Pt(II) spektrumlarında sırasıyla 7.22-7.92 ppm ve 7.11-7.93 ppm aralıklarında görülen pikler aromatik protonlara karşılık gelmektedir (Sönmez ve ark., 2009; 2010). Diğer taraftan ligandın UV spektrumunda 364 nm'deki geçiş azometin grubuna ait $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir. 312 ve 270 nm'deki bantlar ise sırasıyla fenil ve pirimidin halkasına ilişkin $\pi-\pi^*$ geçişlerini göstermektedir (El-Said, 2003; Lever, 1984).

Önerilen yapıyla uyumlu LC-MS spektrumunda, m/z 676.0 [Cu(L₁)₂]⁺ (⁶⁵Cu izotopu için) piki gözlenen Cu(II) kompleksinin Uv-Vis spektrumunda 666 nm'de

görülen geniş ve yüksek enerjili band kare düzlem Cu(II) kompleksine ait d-d geçişinden ($^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}$) ileri gelmektedir. Ayrıca 445 nm'de bir yük transfer geçişi gözlenmektedir. Kompleks için oda koşullarında ölçülen 3,45 B.M. magnetik moment değeri normal değer aralığından daha yüksek çıkmıştır [1.8-1.9 B.M.] (Lever, 1984). Bu durum, kompleks oluşumun dimerik yada polimerik bir yapı içerisinde Cu(II) iyonlarının orbital etkileşimleri nedeniyle olduğu düşünülmektedir (Journaux ve Kahn, 1985).

Co(II) kompleksinin magnetik moment değeri 2.01 B.M. olarak ölçülmüştür. Alınan elektronik spektrumunda 590 nm'deki $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ geçişi kare düzlem geometriyi desteklemektedir (Lever, 1984; Sönmez ve ark., 2009). Kompleksin alınan LC-MS kütle spektrumunda m/z 691.0'de $[Co(L_1)_2]^+$ (^{59}Co izotopu için) moleküler iyon pikinin gözlenmesi önerilen yapıyla uyumludur.

Tek çekirdekli karedüzlem yapıda olduğu düşünülen ve LC-MS spektrumunda, m/z 670.3 $[Ni(L_1)_2]^+$ (^{58}Ni izotopu için) moleküler iyon piki ile doğrulanan diyamanyetik Ni(II) kompleksinin UV-vis spektrumunun görünür bölgesinde yer alan ve 562, 525 and 461 nm $^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$ (F) ve $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (F) geçişleri de bu yapıyı doğrulamaktadır (Li ve ark., 1997; Sönmez ve ark., 2009).

Diyamanyetik özellik gösteren ve karedüzlem yapıda olduğu düşünülen Pd(II) kompleksinin IR ve ^1H NMR spektrumları (şekil 5.6-5.8) incelendiğinde, ligandın NH_2 protonunun deprotonasyonu ile Pd iyonuna koordine olduğunu göstermektedir. Kompleksin yapıyla uyumlu olan elektronik spektrumunda 388 ve 488 nm'de gözlenen d-d geçişleri de yapıyla uyum göstermektedir. Diğer taraftan kompleksin ^{108}Pd izotopu için LC-MS kütle spektrumunda gözlenen, m/z 757.3 $[Pd(L_1)_2+2]$ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır (Lever, 1984; Kandil ve ark., 2007).

Pd kompleksi gibi diyamanyetik özellik gösteren ve karedüzlem yapıda olan Pt(II) kompleksinin IR ve ^1H NMR spektrumları (şekil 5.5-5.7) incelendiğinde, ligandın aynı şekilde NH_2 protonunun deprotonasyonu ile Pt iyonuna koordine olduğu gözlenmektedir. Kompleksin elektronik spektrumunda 384 ve 585 nm'lerde d-d geçişleri gözlenmektedir. Diğer taraftan kompleksin ^{192}Pt izotopu için LC-MS kütle spektrumunda gözlenen, m/z 826.8 $[^{192}Pt(L_1)_2+1]$ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır (Lever, 1984; Kandil ve ark., 2007).

4.1.2. L₂H ve Kompleksleri

L₁H ile 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit kondenzasyonundan elde edilen L₂H ligandının IR spektrumunda 3200 cm⁻¹ ν (O–H) (Nakamoto, 1997; Sönmez ve Şekerci, 2004; Abd El-Wahab, 2008), 3059 cm⁻¹ ν (C–H pirimidin halka), 1647 cm⁻¹ ν (C=O benzoil), 1616 cm⁻¹ ν (C=N azometin), 1314 cm⁻¹ ν (C–O fenolik) (Nakamoto, 1997) ve 1180, 735 cm⁻¹ ν (C=S) (Önal ve Altural, 1999; Maravali ve ark., 2000) titreşimleri görülmektedir. ¹³C NMR spektrumunda beklenildiği üzere δ 191.99 ve 176.25 ppm benzoil (C=O) ve tiyon (C=S) karbonlarına karşılık gelmektedir. δ 146.25 ppm’de görülen pik –CH=N (azometin) karbonuna işaret etmektedir. Liganda ait aromatik karbonların kimyasal kaymaları beklenildiği üzere δ 111.05–137.5 ppm görülmektedir. Ligandın ¹H NMR spektrumunda primer amine karşılık (~6.5 ppm) herhangi bir sinyal görülmemektedir (Sarıpınar, 1991). Bu durum Schiff bazı oluşumunu desteklemektedir. Diğer pikler beklenildiği gibi imin grubuna ait δ 9.08 ppm (s, 1H) piki Schiff bazı oluşumunu ayrıca desteklemektedir (Sönmez, 2003). δ 11.05 ve 8.96 ppm’deki keskin sinyaller fenolik proton ve C6(H)–pirimidin protonlarına; δ 7.33–7.97 ppm arasındaki multipletlerin aromatik halka protonlarına karşılık geldiği düşünülmektedir (Costamagna ve ark., 1992; Sönmez, 2003). Ligandın LC-MS de alınan kütle spektrumunda m/z 492.4 [M+H]⁺ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır. Bunun yanı sıra, ligandın UV spektrumunda 363, 316 ve 268 nm’deki gözlenen bantlar azometin ve fenil grupları ile pirimidin halkasına ait n- π^* ve π - π^* geçişlerini göstermektedir (Anacona ve ark., 2005, Lever, 1984).

L₂H komplekslerine ait IR spektrumları incelendiğinde liganda göre bazı değişimlerin olduğu görülmektedir. Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pd(II) komplekslerinde, 1271–1350 cm⁻¹’deki fenolik (C–O) bandı $\pm$ 25–43 cm⁻¹ arasında daha düşük veya daha yüksek frekanlara kaydığı görülmüştür (Sönmez ve Şekerci, 2003; Aspinall ve ark., 1993). Liganda ait 1616 cm⁻¹’de gözlenen azometin grubu titreşimi, komplekslerde 1594–1600 cm⁻¹ arasında görülmektedir. Bu durum kompleks oluşumunda azometin azotu ile metal iyonları arasındaki koordinasyona işaret etmektedir (Nakamoto, 1997; Sönmez ve Şekerci, 2004; Abd El-Wahab, 2008). Ligandın 1180, 735 cm⁻¹ ν (C=S) titreşim pikleri komplekslerde daha yüksek frekanslara kaydığı görülmüştür. Sonuç olarak IR spektrumundan elde edilen veriler Cu(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinde

metal atomunun liganda azometin azotu, fenolik oksijen ve tiyon sülfürü ile bağlandığını göstermektedir. Buna karşın Pd(II) kompleksinde $\nu(\text{C}=\text{S})$ titreşimi ligand ile yaklaşık aynı bölgede (1175 and 736 cm^{-1}) pik vermesi nedeniyle tiyon üzerinden metale koordine olmadığını ve Pd(II) iyonunun sadece ligandın azometin azotu ve fenolik oksijeni ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir.

Komplekslerin IR spektrumlarında ligandın spektrumunda bulunmayan $430\text{--}440$ ve $480\text{--}520 \text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen bantlar $\nu(\text{M--N})$ ve $\nu(\text{M--O})$ titreşimlerinden ileri gelmektedir (Nakamoto, 1997; Sönmez ve Şekerci, 2004). Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pd(II) komplekslerinde $3200\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen yayvan pikler suya ait $\nu(\text{OH})$ titreşiminden ileri gelmektedir (Kandil ve ark., 2003).

ONS üç dişli L_2H ligandının oktahedral geometride bulunan Cu(II) kompleksi için ölçülen magnetik moment değerinin (1.92 B.M.) literatür verileri ile uyumlu olduğu görülmüştür (Lever, 1984). Kompleksin alınan LC-MS kütle spektrumunda m/z 1118.9 $[\text{Cu}(\text{L}_2)_2+4\text{H}_2\text{O}+3\text{H}]^+$ (^{65}Cu izotopu için) pikinin gözlenmesi ve elementel analiz verileri de önerilen yapıyı desteklemektedir. UV-Vis spektrumunda 462 nm de görülen şiddetli $^2\text{E}_g - ^2\text{T}_{2g}$ geçişi oktahedral geometrilere ait literatür verileri ile uyumludur (Saydam ve Yılmaz, 2005; Lever, 1984).

Düşük verimle elde edilen lacivert renkli Co(II) kompleksi için önerilen yapıyı, elementel analiz (Çizelge 4.1.) ve kütle spektrumunda elde edilen m/z 1019.8 $[\text{Co}(\text{L}_2)_2\text{O}]^+$ (^{59}Co izotopu için) moleküler iyon piki desteklemektedir. Kristal suyu termal gravimetrik analizle doğrulanmaktadır. Co(II) kompleksinin UV-vis spektrumunda 790 nm ve 453 nm 'de gözlenen bantlar sırasıyla $^4\text{T}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g} (\text{F})$ ve $^4\text{T}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g} (\text{P})$ geçişlerine karşılık gelmektedir (Lever, 1984; El-Said, 2003). Kompleksin oda sıcaklığında ölçülen magnetik moment değeri 2.36 B.M. olarak ölçülmüş olup düşük spinli oktahedral geometrik yapıyı desteklemektedir (Emara ve Adly, 2007).

Ni(II) kompleksinin oda sıcaklığında manyetik moment değeri 2.82 B.M olarak ölçülmüştür. UV-Vis spektrumunun görünür bölgesinde ise 511 nm 'de zayıf d-d geçişi gözlenmektedir. Bu değerler oktahedral Ni(II) kompleksleri için spesifik (Bekhet ve Ibrahim, 1986; Figgs, 1967). Önerilen yapı kütle spektrumunda gözlenen m/z 1041.0 $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2]^+$ (^{62}Ni izotopu için) moleküler iyon piki ile uygunluk göstermektedir.

Diyamanyetik özellik gösteren Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinin elde edilen spektral verilere göre karedüzlem yapıda oldukları tahmin edilmektedir. Kütle

spektrumunda gözlenen m/z 1083.0 $[\text{Pd}(\text{L}_2)_2]^+$ (^{107}Pd izotopu için) ve 1031.9 $[\text{Pt}(\text{L}_2)_2-(\text{PhCO})_2+^{35}(\text{Cl})_2]^+$ (^{192}Pt izotopu için) moleküler iyon pikleri önerilen yapıları desteklemektedir. Pt(II) kompleksinin molar iletkenlik değeri $40.5 \text{ S.cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Bu değer kompleksteki klor iyonlarının birincil koordinasyon küresinin dışında yer almasıyla elektrolit olduğunu göstermektedir. Bu bileşiklere ait UV spektrum verileri incelendiğinde Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinin sırasıyla 393–299 ve 386-299 nm arasındaki bantları fenil, pirimidin ve azometin gruplarına ilişkin $n-\pi^*$ ile $\pi-\pi^*$ ve 404-480 nm aralığında d-d geçişleri ve yük transfer geçişleri gözlenmektedir (Kandil ve ark., 2007). Önerilen yapılar elementel analiz verilerince de (Çizelge 4.1.) desteklenmektedir.

4.1.3. L_3H ve Kompleksleri

L_1H ile 3-metoksi-2-hidroksibenzaldehit bileşiklerinin kondenzasyonundan elde edilen L_3H ligandının IR spektrumunda yaklaşık $\sim 3200\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{O-H})$ (Nakamoto, 1997; Sönmez ve Şekerci, 2004; Abd El-Wahab, 2008), 3059 cm^{-1} $\nu(\text{C-H}$ pirimidin halka), $\sim 2850\text{--}2900 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C-H}$ alifatik), 1659 cm^{-1} $\nu(\text{C=O}$ benzoil), 1608 cm^{-1} $\nu(\text{C=N}$ azometin), 1291 cm^{-1} $\nu(\text{C-O}$ fenolik) (Nakamoto, 1997) ve $1251, 726 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C=S})$ (Önal ve Altural, 1999; Maravali ve ark., 2000) titreşimleri görülmektedir. L_3H ligandının ^{13}C NMR spektrumunda beklenildiği üzere δ 191.54 ve 150 ppm'deki sinyaller benzoil (C=O) ve tiyon (C=S) karbonlarına karşılık gelmektedir. δ 148.49 ppm'de görülen pik $-\text{CH=N}$ (azometin) karbonuna işaret etmektedir. Liganda ait aromatik karbonların kimyasal kaymaları beklenildiği üzere δ 115.92–144.58 ppm aralığında görülmektedir. δ 56.79 ppm'de görülen pikin ise $-\text{OCH}_3$ karbonundan ileri gelmektedir. L_1H bileşiğinden gelen primer amine ait sinyalin (~ 6.5 ppm) kaybolması Schiff bazı oluşumunu desteklemektedir (Sarıpınar, 1991). İmin grubuna ait diğer pik, δ 9.01 ppm (s, 1H)'de görülmekte ve Schiff bazı oluşumunu ayrıca desteklemektedir (Sönmez, 2003). δ 10.06 and 8.35 ppm'deki keskin sinyaller fenolik proton ve C6(H)–pirimidin protonlarına; 3.95 ppm'deki sinyal OCH_3 protonlarına; δ 6.99–7.70 ppm arasındaki multipletlerin aromatik halka protonlarına karşılık geldiği düşünülmektedir (Costamagna ve ark., 1992; Sönmez, 2003). Ligandın UV spektrumunda 424, 409, 359

ve 280 nm'deki gözlenen bantlar azometin, fenil grupları, pirimidin halkasına ve fenolat gruplarına ait $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir (El-Said, 2003; Anacona, 2005; Lever, 1984). Bunun yanı sıra, ligandın LC-MS de alınan kütle spektrumunda m/z 442 $[M+1]$ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır.

Cu(II) kompleksine ait IR spektrumu şekil 5.51'de verilmektedir. Spektrum incelendiğinde 1657, 1596, 1283, 1245-758 cm^{-1} de görülen pikler sırasıyla $\nu(\text{C}=\text{O})$, $-\text{CH}=\text{N}$, C-O (fenolik) ve C=S titreşimlerine aittir. Bu veriler incelendiğinde gözlenen kaymalar, ligandın metal iyonuna azometin grubunun azot atomu, fenolik oksijen atomu ve tiyon grubunun kükürt atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Trigonalbipiramit geometride olduğu düşünülen kompleksin magnetik süsseptibilite değeri 4.32 B.M olarak ölçülmüştür. Bu durum bize binükleer Cu(II) kompleks bileşiğinin ferromagnetik özellik gösterdiğini düşündürmektedir (Ma ve ark., 2007). Kompleksin UV-Vis spektrumunun görünür bölgesinde yer alan 494, 483 ve 455 nm'de zayıf ve orta şiddette absorbands gösteren d-d geçişleri görülmektedir. LC-MS spektrumunda gözlenen m/z 1016 $[M-2(\text{CH}_3\text{COO})+4]$ (^{65}Cu izotopu için) moleküler iyon piki önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

Düşük spin oktahedral geometrik yapı gösteren parlak lacivert rengindeki Co(II) kompleksinin ölçülen magnetik moment değeri (2,48 B.M.) literatür verileri ile uyumludur. (Emara ve Adly, 2007). UV-Vis spektrumunun görünür bölgesinde yer alan 629 ve 597 nm'lerde zayıf, 449 nm'de orta şiddette d-d geçişleri gözlenmektedir. Bu değerler de oktahedral Co(II) kompleksleri için literatür verileriyle uyumludur (Patel ve ark., 2005; Lever, 1984). Ayrıca, alınan kütle spektrumu (m/z 972 $[M+2\text{H}_2\text{O}-3\text{H}]$) önerilen yapıyı doğrulanmaktadır. Co(II) kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde (şekil 5.53) 1661, 1584, 1288, 1244-737 cm^{-1} de görülen pikler sırasıyla $\nu(\text{C}=\text{O})$, $-\text{CH}=\text{N}$, C-O (fenolik) ve C=S titreşimlerine aittir. Bu durum ligandın metal iyonuna azometin grubunun azot atomu, fenolik oksijen atomu ve tiyon grubunun kükürt atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca 3350-3400 cm^{-1} 'de görülen yayvan band kompleksin yapısında bulunan kristal suyundan ileri gelmektedir (Kandil ve ark., 2003; 2007).

Yüksek spin oktahedral yapıda olduğu düşünülen ve LC-MS spektrumunda (m/z 973 $[M+2\text{H}_2\text{O}]^+$) moleküler iyon piki gösteren Ni(II) kompleksinin magnetik moment değeri 3.27 B.M. dur. UV-vis spektrumunun görünür bölgesinde 552 ve 529 nm'lerde

zayıf şiddette, 507 nm’de orta şiddette d-d geçişi gözlenirken, 394 nm’de yük transfer geçişi gözlenmektedir. Bu veriler literatür değerleri ile uyum içindedir (Siddappa ve ark., 2009; Bekhet ve Ibrahim, 1986). Kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde (şekil 5.52) 1657, 1575, 1287, 1241-737 cm^{-1} de görülen pikler sırasıyla $\nu(\text{C}=\text{O})$, $-\text{CH}=\text{N}$, C-O (fenolik) ve C=S titreşimlerine aittir. Bu durum ligandın metal iyonuna azometin grubunun azot atomu, fenolik oksijen atomu ve tiyon grubunun kükürt atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca yaklaşık 3350-3400 cm^{-1} ’de görülen yayvan band kompleksin yapısında bulunan kristal suyundan ileri gelmektedir (Kandil ve ark., 2003; 2007).

Yüksek verimle elde edilen tuğla kırmızısı renkli Mn(II) kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde (şekil 5.54) 1658, 1592, 1287, 1240-735 cm^{-1} de görülen pikler sırasıyla $\nu(\text{C}=\text{O})$, $-\text{CH}=\text{N}$, C-O (fenolik) ve C=S titreşimlerine aittir. Bu durum ligandın metal iyonuna azometin grubunun azot atomu, fenolik oksijen atomu ve tiyon grubunun kükürt atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca yaklaşık 3350-3400 cm^{-1} ’de görülen yayvan band kompleksin yapısında bulunan kristal suyundan ileri gelmektedir (Kandil ve ark., 2003). Magnetik moment değeri 5.80 B.M. olarak ölçülmüştür. Bu değer yüksek spin oktahedral Mn(II) kompleksleri için beklenen değer aralığındadır (Anaconda, 2005, Roy ve ark., 2008). UV-Vis spektrumunda 527 ve 481 nm’lerde zayıf şiddette, 452 nm’de orta şiddette d-d ve yük transfer geçişleri gözlenmektedir (Roy ve ark., 2008; Patel ve ark., 2005). LC-MS spektrumunda m/z 958 $[\text{M}+4\text{H}]$ moleküler iyon piki görülmektedir.

Diyamanyetik Cd(II) kompleksinin spektral verileri incelendiğinde önerilen molekül formlarıyla uyumlu oldukları görülmektedir. Komplekse ait IR spektrumunda (şekil 5.55) 1660, 1591, 1288, 1241-739 cm^{-1} de görülen pikler sırasıyla $\nu(\text{C}=\text{O})$, $-\text{CH}=\text{N}$, C-O (fenolik) ve C=S titreşimlerine aittir. Bu durum ligandın metal iyonuna azometin grubunun azot atomu, fenolik oksijen atomu ve tiyon grubunun kükürt atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Bunun yanında 3465 cm^{-1} ’de yayvan band kristal suyuna ait olduğu düşünülmektedir (Kandil ve ark., 2003; 2007). Ayrıca Cd(II) kompleksine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 5.58.), 22.21 ppm’de gözlenen pikin asetat grubunun karbonuna ait olduğu düşünülmektedir (Erdik, 2008). Kompleksin UV-Vis spektrumunda 451, 410 ve 362 nm’lerde geçişler tetrahedral yapıdaki Cd(II) kompleksleri için spesifiktir (Golcu ve ark., 2005). Cd(II) kompleksinin

kütle spektrumunda, bileşiğin önerilen molekül yapısıyla uyumlu olarak m/z 611 $[M]^+$ moleküler iyon piki gözlenmiştir.

4.1.4. L₄H ve Kompleksleri

Komfor sülfonik asit katalizörlüğünde toluen ortamında L₁H ile 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit bileşiklerinin kondenzasyonu sonucu düşük verimle elde edilen L₄H ligandının IR spektrumunda 3056 cm^{-1} $\nu(\text{C-H}$ pirimidin halka), 1661 cm^{-1} $\nu(\text{C=O}$ benzoil), 1599 cm^{-1} $\nu(\text{C=N}$ azometin), 1291 cm^{-1} $\nu(\text{C-O}$ fenolik) (Nakamoto, 1997), 1262, 722 cm^{-1} $\nu(\text{C=S})$ (Önal ve Altural, 1999; Maravali ve ark., 2000) ve 1488 cm^{-1} $\nu(\text{Ar-NO}_2)$ (Erdik,2008) titreşimleri görülmektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda beklenildiği üzere δ 191.41 ve 176.08 ppm benzoil (C=O) ve tiyon (C=S) karbonlarına karşılık gelmektedir. δ 146.24 ppm'de görülen pik -CH=N (azometin) karbonuna işaret etmektedir. Liganda ait aromatik karbonların kimyasal kaymaları yine beklenildiği üzere δ 117.34–142.73 ppm arasında görülmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki pikler de literatür verileriyle uyumlu olarak; δ 9.05 ppm (s, 1H)'de gözlenen imin grubuna ait pik Schiff bazı oluşumunu desteklemektedir (Sönmez, 2003). δ 12.72 ve 8.90 ppm'deki keskin sinyaller fenolik proton ve C6(H)–pirimidin protonlarına; δ 6.99–7.77 ppm arasındaki multipletlerin aromatik halka protonlarına karşılık geldiği düşünülmektedir (Costamagna ve ark., 1992; Sönmez, 2003). Ligandın UV spektrumunda 463, 390, 356, 310 ve 285 nm'deki gözlenen bantlar pirimidin halkası, azometin, fenil ve fenolat gruplarına ait $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Bunun yanı sıra, ligandın LC-MS de alınan kütle spektrumunda m/z 455.1 $[M]^+$ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır.

L₄H ligandının Cu(II) kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde (şekil 5.75) 1658, 1601, 1321, 1242-756 cm^{-1} de görülen pikler sırasıyla $\nu(\text{C=O})$, -CH=N, C-O (fenolik) ve C=S titreşimlerine aittir. Bu durum ligandın metal iyonuna azometin grubunun azot atomu, fenolik oksijen atomu ve tiyon grubunun kükürt atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Kompleksin magnetik süsseptibilite değeri (2.78 B.M) ise trigonalbipiramit geometriler için verilen literatür verileri ile uyumludur (Ma ve ark., 2007). Kompleksin UV-Vis spektrumunun görünür bölgesinde yer alan

494, 482, 426 ve 414 nm’lerde gözlenen zayıf d-d ve yük transfer geçişleri yapıyla uyumludur (Ma ve ark., 2007). LC-MS spektrumunda gözlenen m/z 1040.8 $[M-2(CH_3COO)]^+$ moleküler iyon piki önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

Düşük spin oktahedral geometrik yapı gösteren tuğla kırmızısı rengindeki Co(II) kompleksinin magnetik moment değeri 2,60 B.M. olarak ölçülmüş olup literatür verileri ile uyumludur (Emara ve Adly, 2007). UV-Vis spektrumunun görünür alanında 496, 487, 400 ve 396 nm’lerde zayıf d-d ve yük transfer geçişleri oktahedral geometrilerin literatür verileri ile uyumludur (Lever, 1984; Siddappa ve ark., 2008;2009; Patel, 2005). Co(II) kompleksine ait IR spektrumunda 1660, 1599, 1313, 1207-757 cm^{-1} de görülen pikler sırasıyla $\nu(C=O)$, $-CH=N$, C-O (fenolik) ve C=S titreşimlerine aittir. Bu durum ligandın metal iyonuna azometin grubunun azot atomu, fenolik oksijen atomu ve tiyon grubunun kükürt atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca, alınan kütle spektrumu m/z 968.2 $[M]^+$ önerilen yapıyı doğrulanmaktadır.

Oktahedral yapıda olduğu düşünülen ve LC-MS spektrumunda m/z 967.9 $[M]^+$ moleküler iyon piki gösteren Ni(II) kompleksinin manyetik moment değeri 3.20 B.M. dur. UV-vis spektrumunun görünür bölgesinde yer alan ve 452 ve 496 nm’lerdeki zayıf d-d geçişleri de önerilen yapıyı desteklemektedir (Bekhet ve Ibrahim, 1986; Figs, 1967). Komplekse ait IR spektrumunda 1654, 1599, 1309, 1284-757 cm^{-1} de görülen pikler sırasıyla $\nu(C=O)$, $-CH=N$, C-O (fenolik) ve C=S titreşimlerine aittir. Bütün bu veriler diğer komplekslerin çoğunda olduğu gibi, ligandın metal iyonuna azometin grubunun azot atomu, fenolik oksijen atomu ve tiyon grubunun kükürt atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca spektrumda 3421 cm^{-1} ’de görülen yayvan band kompleksteki kristal suyun varlığına işaret etmektedir (Kandil ve ark., 2003; 2007).

Yüksek verimle elde edilen turuncu renkli diyamanyetik Pd(II) kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde (şekil 5.80.) 1663, 1598, 1317 cm^{-1} de görülen pikler sırasıyla $\nu(C=O)$, $-CH=N$ ve C-O (fenolik) titreşimlerine aittir. Buna karşın Pd(II) kompleksinde $\nu(C=S)$ titreşimi ligandın spektrumunda gözlenen değer ile yaklaşık aynı bölgede (1262 ve 723 cm^{-1}) pik vermesi nedeniyle tiyon üzerinden metale koordine olmadığını göstermektedir. Kompleksin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, ligandan gelen 12.72 ppm’deki fenolik OH protonuna ait sinyalin kaybolduğu görülmüştür. Bu veriler Pd(II) iyonunun, ligandın azometin azotu ve fenolik oksijen atomları ile

koordinasyona girdiğini göstermektedir. Kare düzlem geometride olduğu düşünülen Pd(II) kompleksinin UV-Vis spektrumunda 207, 254, 335 nm’lerde ligandlar arası geçişler ve 496-414 nm’de d-d geçişleri görülmektedir (Kandil ve ark., 2007). LC-MS spektrumunda m/z 1033 $[M+H_2O]^+$ moleküler iyon piki görülmektedir.

4.2. Bileşiklerin Antimikrobiyal Çalışmaları

Antimikrobiyal çalışmalar, Sinop Üniversitesi Biyoloji Bölümü, Mikrobiyoloji araştırma laboratuvarlarında, Doç. Dr. İsmet BERBER tarafından yapılmış ve yorumlanmıştır.

Bu çalışmada, yeni sentezlenen pirimidintiyonamin ile ondan türetilen ve ilk olarak sentezlenen Schiff bazları ve farklı metal komplekslerinin 5 bakteri (*B. cereus* ATML 7064, *S. aureus* ATML 6538, *S. aureus* ATML 25923, *E. coli* ATML 4230 ve *M. luteus*) ve 3 adet maya (*C. albicans* ATML 14053, *C. parapsilosis* ATML 22019 ve *C. krusei* ATML 6258) suşuna karşı antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir (Çizelge 4.2. ve 4.3.).

Çizelge 4.2. Yeni sentezlenen maddelerin Gram (+), Gram (-) bakterilere karşı belirlenen MİK değerleri ($\mu\text{g mL}^{-1}$)

Maddeler	<i>Bacillus cereus</i> ATCC 7064	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	<i>Escherichia coli</i> ATCC 4230	<i>Micrococcus luteus</i> ATCC 9345
[Cu(L ₁) ₂].H ₂ O	40	80	40	40	40
[Ni(L ₁) ₂]	160	160	160	160	160
[Co(L ₁) ₂].H ₂ O	80	40	40	40	40
[Pt(L ₁) ₂].H ₂ O	80	80	80	80	80
[Pd(L ₁) ₂].2H ₂ O	80	80	80	80	80
L ₁ H ligand	80	80	80	80	40
[Cu(L ₂) ₂].4H ₂ O	40	40	40	80	20
[Ni(L ₂) ₂].3H ₂ O	160	80	80	160	80
[Co(L ₂) ₂].2H ₂ O	40	20	20	40	20
[Pt(L ₂) ₂].Cl ₂	80	80	80	160	80
[Pd(L ₂) ₂].H ₂ O	80	80	80	160	80
L ₂ H ligand	160	160	160	160	160
[Cu ₂ (L ₃) ₂ (AcO) ₂]	40	40	40	80	40
[Ni(L ₃) ₂].2.5H ₂ O	80	80	40	160	40
[Co(L ₃) ₂].2H ₂ O	160	80	40	160	20
[Mn(L ₃) ₂].H ₂ O	80	80	80	160	40
[Cd(L ₃)(AcO)]	160	160	160	160	80
L ₃ H ligand	160	80	80	160	40
[Cu ₂ (L ₄) ₂ (AcO) ₂]	80	20	20	80	20
[Ni(L ₄) ₂].2H ₂ O	40	40	40	160	20
[Co(L ₄) ₂]	160	40	40	160	40
[Pd(L ₄) ₂].3H ₂ O	40	40	20	160	20
L ₄ H ligand	40	20	20	80	20
Ampicillin	5	5	10	20	10

*MİK değerleri mililitredeki mikrogram ($\mu\text{g mL}^{-1}$) etken madde miktarı olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. Yeni sentezlenen maddelerin test edilen mayalara karşı belirlenen

MİK* değerleri ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

Maddeler	<i>Candida albicans</i> ATCC 14053	<i>Candida parapsilosis</i> ATCC 22019	<i>Candida krusei</i> ATCC 6258
[Cu(L ₁) ₂].H ₂ O	80	40	40
[Ni(L ₁) ₂]	80	80	80
[Co(L ₁) ₂].H ₂ O	80	80	80
[Pt(L ₁) ₂].H ₂ O	80	80	80
[Pd(L ₁) ₂].2H ₂ O	80	80	80
L ₁ H ligand	40	40	40
[Cu(L ₂) ₂].4H ₂ O	40	40	40
[Ni(L ₂) ₂].3H ₂ O	160	80	80
[Co(L ₂) ₂].2H ₂ O	40	20	20
[Pt(L ₂) ₂].Cl ₂	80	80	80
[Pd(L ₂) ₂].H ₂ O	160	80	80
L ₂ H ligand	160	160	160
[Cu ₂ (L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂]	80	80	40
[Co(L ₃) ₂].2H ₂ O	80	80	80
[Ni(L ₃) ₂].2.5H ₂ O	80	40	80
[Mn(L ₃) ₂].H ₂ O	160	160	160
[Cd(L ₃)(CH ₃ COO)]	80	80	80
L ₃ H ligand	160	80	80
[Cu ₂ (L ₄) ₂ (CH ₃ COO) ₂]	40	20	20
[Ni(L ₄) ₂].2H ₂ O	20	20	20
[Co(L ₄) ₂]	80	40	80
[Pd(L ₄) ₂].3H ₂ O	40	40	40
L ₄ H ligand	40	20	40
Fluconazole	5	5	10

*MİK değerleri mililitredeki mikrogram ($\mu\text{g mL}^{-1}$) etken madde miktarı olarak

belirlenmiştir.

Yapılan MİK denemelerine göre, sentezlenen bütün maddelerin belirli derişimlerde bakterilerin gelişmesini engellediği tespit edildi. Sonuçlar incelendiğinde, yeni sentezlenen maddelerin genelde hem Gram (+), hem de Gram (-) bakterilere karşı etkili oldukları, bununla birlikte özellikle L₂H ligandının Cu(II) ve Co(II) kompleksleri ile L₃H ligandının Cu(II) kompleksi ve L₄H ligandı ve tüm komplekslerinin Gram (+) mikroorganizmalardan *B. cereus* ATML 7064, *S. aureus* ATML 6538, *S. aureus* ATML 25923 ve *M. luteus*'a karşı 20-80 $\mu\text{g mL}^{-1}$ gibi düşük konsantrasyonlarda bile etkili olduğu belirlendi. Ayrıca, L₄H ligandının Co(II), Ni(II) ve Pd(II) komplekslerinin bir Gram (-) bakteri olan *E. coli* ATML 4230'ye karşı daha düşük (160 $\mu\text{g mL}^{-1}$) etkiye sahip olduğu bulundu.

Yapılan antifungal aktivite çalışmalarında yeni sentezlenen maddelerin test edilen *C. albicans* ATML 14053, *C. parapsilosis* ATML 22019 ve *C. krusei* ATML 6258 suşlarına karşı antimikotik aktiviteye sahip oldukları belirlendi. Bununla birlikte, incelenen maya suşlarına karşı en etkili maddelerin 20- 40 $\mu\text{g mL}^{-1}$ arasında değişen MİK değerleriyle L_1H ve L_4H ligantları, L_2H ligandının Cu(II) ve Co(II) ile L_4H ligandının Cu(II) , Ni(II) ve Pd(II) komplekslerinin olduğu saptandı (Çizelge 4.2.). Sonuç olarak, yeni sentezlenen maddelerin antibakteriyal etkilerinin antifungal etkiye kıyasla daha yüksek olduğu görüldü. Bu durum muhtemelen test edilen her iki grup mikroorganizmaların biyokimyasal, fizyolojik ve yapısal farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Çünkü bakterilerin hücre duvarı peptidoglikan yapısında olmasına karşın mayaların hücre duvarları kitin içermekte, hücre duvarındaki bu yapısal farklılık mayaların birçok kimyasal ajana karşı daha dirençli kılmaktadır. Ayrıca, birçok antifungal maddenin fungusların hücre yapısında bulunan ergosterolün biyosentezini engelleyerek etkilerini göstermektedirler. Bu seçici toksik etkiye sahip olmayan ajanların çoğu funguslara karşı inaktiftirler. Diğer taraftan, yapılan antibakteriyal test sonuçları sentezlenen bütün maddelere karşı bir Gram (-) bakteri olan *E. coli* ATML 4230 suşunun Gram (+) mikroorganizmalardan (*B. cereus* ATML 7064, *S. aureus* ATML 6538, *S. aureus* ATML 25923 ve *M. luteus*) daha dirençli olduğunu ortaya koydu. Bunun nedeni Gram (-) bakterilerin Gram (+) bakterilere kıyasla çok daha karmaşık duvar yapısının varlığından ileri geldiği düşünülmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon ile onun çeşitli aromatik aldehit (5-Bromo-2-hidroksibenzaldehit, 3-metoksi-2-hidroksibenzaldehit, 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit) bileşikleriyle kondenzasyonundan türetilen yeni Schiff bazları (L_2H , L_3H , L_4H) ve $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$, $Cd(II)$, $Pd(II)$, $Pt(II)$, $Mn(II)$ metal tuzlarıyla oluşturduğu mononükleer ve binükleer kompleksler sentezlenerek karakterize edilmiştir. Pirimidintiyonamin (L_1H) ve Schiff bazlarının yapısı elementel analiz, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, LC-MS ve UV-Vis spektrumları ile aydınlatılırken, komplekslerin yapıları elementel analiz, magnetik moment, molar iletkenlik, NMR, IR, LC-MS ve UV-Vis ile aydınlatılmıştır.

Elde edilen bütün bileşikler oda sıcaklığında kararlıdır. Schiff bazları; dikloreten, aseton, DMSO, DMF gibi organik çözücülerde oda sıcaklığında bile çözünürken, MeOH ve BuOH de sıcakta çözünmektedir. Kompleksler ise DMF ve DMSO da tamamen çözünmektedirler.

Kompleks bileşiklerin oluştuğu, elementel analiz, IR, UV/Vis ve NMR spektroskopisi ile tespit edilmiş, IR ve NMR spektrumlarında meydana gelen değişimlerden ligandın hangi donör atomlar üzerinden koordinasyona girdiği belirlenebilmiş ve elde edilen sonuçların literatürlerle uygunluğu tartışılmıştır.

Litaratür verilerine göre sentezlenen ve ligand olarak kullanılan pirimidintiyonamin (L_1H) bileşiğine ait IR spektrumunda 3241 cm^{-1} 'de görülen primer amine ait gerilme titreşiminin ilk olarak sentezlenen $Cu(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Pd(II)$ ve $Pt(II)$ komplekslerinde ortadan kalktığı görülmüş, sekonder amin pikleri ise $3337\text{--}3423\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmüştür. Bu durum kompleks oluşumunda, pirimidin halkasındaki $-NH_2$ protonlarından birinin deprotonasyonu ile metal iyonuna koordine olduğunu göstermektedir (Yildiz ve Keles, 2009). Ayrıca, ligandın IR spektrumunda 1104 , 713 cm^{-1} 'de görülen $\nu(C=S)$ titreşim piklerinin kompleks oluşumu esnasında daha düşük dalga sayısına (~ 1092 , 698 cm^{-1}) kaydığı görülmüştür (Ashok ve ark., 2007). Bu durum metal iyonunun sülfür ve azot atomu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir (Baqi ve ark., 2008). Komplekslere ait spektrumların düşük frekans bölgesinde 436 ve 566

cm^{-1} 'de görülen orta şiddetteki titreşim pikleri $\nu(\text{M-S})$ ve $\nu(\text{M-N})$ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Diyamanyetik özellikteki Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinin, DMSO- d_6 çözücüsünde alınan ^1H NMR spektrumlarında 2.50 ppm'de görülen tek sinyal amin protonunu gösterirken, 8.92 ppm ve 8.73 ppm'de görülen pikler C6(H)-pirimidin protonlarına karşılık gelmektedir. Yine Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinin ^1H NMR spektrumlarında sırasıyla 7.22-7.92 ppm ve 7.11-7.93 ppm aralıklarında görülen pikler aromatik protonlara karşılık gelmektedir (Sönmez ve ark., 2009; 2010). Diğer ölçüm ve spektral verilerin yanında bulgular kısmında izah edildiği gibi komplekslerin manyetik özellikleri ve spesifik d-d geçişleri dikkate alındığında tüm komplekslerin $[\text{M}(\text{L}_1)_2]$ veya $[\text{M}(\text{L}_1)_2]n\text{H}_2\text{O}$ formunda karedüzlem geometride oldukları tahmin edilmektedir.

L_1H ile 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit bileşiklerinin kondenzasyonu sonucu elde edilen L_2H ligandına ait azometin grubu titreşimleri 1616 cm^{-1} 'de gözlenirken Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinde daha düşük enerjiye kaydığı görülmektedir. L_2H ve komplekslerdeki aromatik halkaya ait pikler yaklaşık aynı bölgede absorpsiyon yapmaktadırlar. Bulgular kısmında da tartışıldığı üzere komplekslerin spektrumlarında $430\text{--}520 \text{ cm}^{-1}$ 'lerde M-O, M-N ve M-S koordinasyonlarından meydana gelen yeni zayıf titreşim pikleri gözlenmiştir. Ayrıca L_2H ait IR spektrumunda 1180 ve 735 cm^{-1} de gözlenen karbon sülfür gruplarına (C=S) ait gerilme ve eğilme titreşimleri (Önal ve Altural, 2002), kompleks oluşumu esnasında daha yüksek frekanslara kaydığı net olarak görülebilmektedir. Bu durum, bu komplekslerin tiyon grubunun S atomu üzerinden koordinasyona katıldığını göstermektedir. Ancak Pd(II) kompleksinde (C=S)'e ait gerilme ve eğilme titreşimleri ligand ile yaklaşık aynı bölgede pik vermektedir.

Bulgular kısmında da ifade edildiği üzere kütle spektrumlarının yanında komplekslerin manyetik özellikleri ve spesifik d-d geçişleri dikkate alındığında Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pd(II) komplekslerinin $[\text{M}(\text{L}_2)_2]n\text{H}_2\text{O}$, Pt(II) kompleksinin $[\text{M}(\text{L}_2)_2]\text{Cl}_2$ genel formüllerine sahip oldukları görülmüştür. Bu veriler ışığında Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin oktahedral, Pt(II) ile Pd(II) komplekslerinin ise kare düzlem geometrik yapıda oldukları tahmin edilmektedir.

Bulgular kısmında da ifade edildiği üzere, L_3H ligandının IR spektrumunda yaklaşık $3200\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{O-H})$; 3059 cm^{-1} $\nu(\text{C-H}$ pirimidin halka), yaklaşık $\sim 2850\text{--}$

2900 cm^{-1} $\nu(\text{C-H alifatik})$, 1659 cm^{-1} $\nu(\text{C=O benzoil})$, 1608 cm^{-1} $\nu(\text{C=N azometin})$, 1291 cm^{-1} $\nu(\text{C-O fenolik})$ ve 1251, 726 cm^{-1} $\nu(\text{C=S})$ titreşimleri görülmektedir. Ligandın ^{13}C NMR spektrumunda beklenildiği üzere δ 191.54 ve 150 ppm'deki sinyaller benzoil (C=O) ve tiyon (C=S) karbonlarına karşılık gelmektedir. δ 148.49 ppm'de görülen pik - CH=N (azometin) karbonuna işaret etmektedir. Liganda ait aromatik karbonların kimyasal kaymaları beklenildiği üzere δ 115.92–144.58 ppm aralığında görülmektedir. δ 56.79 ppm'de görülen pikin ise $-\text{OCH}_3$ karbonundan ileri gelmektedir. L_1H bileşiğinden gelen primer amine ait sinyalin (~ 6.5 ppm) kaybolması ve imin grubuna ait δ 9.01 ppm (s, 1H)'de pikinin görülmesi Schiff bazı oluşumunu desteklemektedir. δ 10.06 ve 8.35 ppm'deki keskin sinyaller fenolik proton ve $\text{C}_6(\text{H})$ -pirimidin protonlarına; 3.95 ppm'deki sinyal OCH_3 protonlarına; δ 6.99–7.70 ppm arasındaki multiplerin aromatik halka protonlarına karşılık geldiği düşünülmektedir. Bunun yanı sıra, ligandın LC-MS de alınan kütle spektrumunda m/z 442 $[\text{M}+1]$ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır.

L_1H ile 3-metoksi-2-hidroksibenzaldehit bileşiklerinin kondenzasyonundan türetilen L_3H ligandının metal komplekslerine ait IR spektrumları incelendiğinde (Şekil 5.41, 5.42, 5.43, 5.44 ve 5.45) $\nu(\text{C=O})$, $-\text{CH=N}$, C-O (fenolik) ve C=S titreşimlerinde kaymalar tespit edilmiştir. Bu veriler incelendiğinde gözlenen kaymalar, ligandın metal iyonuna azometin grubunun azot atomu, fenolik oksijen atomu ve tiyon grubunun kükürt atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca Co(II) , Ni(II) , Mn(II) ve Cd(II) komplekslerinin IR spektrumlarında yaklaşık 3350-3465 cm^{-1} aralığında görülen yayvan bandlar komplekslerin yapısında bulunan kristal suyundan ileri gelmektedir. Bulgular kısmında da ifade edildiği üzere kütle spektrumlarının yanında komplekslerin manyetik özellikleri ve spesifik d-d geçişleri dikkate alındığında $[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ kompleksinin trigonalbipiramit (TBP) ve $[\text{Ni}(\text{L}_3)_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{L}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Mn}(\text{L}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin oktahedral geometrik yapıda oldukları düşünülürken, $[\text{Cd}(\text{L}_3)(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ise tetrahedral geometride olduğu tahmin edilmektedir.

L_1H ile 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit bileşiklerinin kondenzasyonu sonucu elde edilen L_4H ligandının IR spektrumunda 3056 cm^{-1} $\nu(\text{C-H pirimidin halka})$, 1661 cm^{-1} $\nu(\text{C=O benzoil})$, 1599 cm^{-1} $\nu(\text{C=N azometin})$, 1291 cm^{-1} $\nu(\text{C-O fenolik})$ ve 1262, 722 cm^{-1} $\nu(\text{C=S})$ spesifik titreşimleri görülmektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda δ 191.41 ve

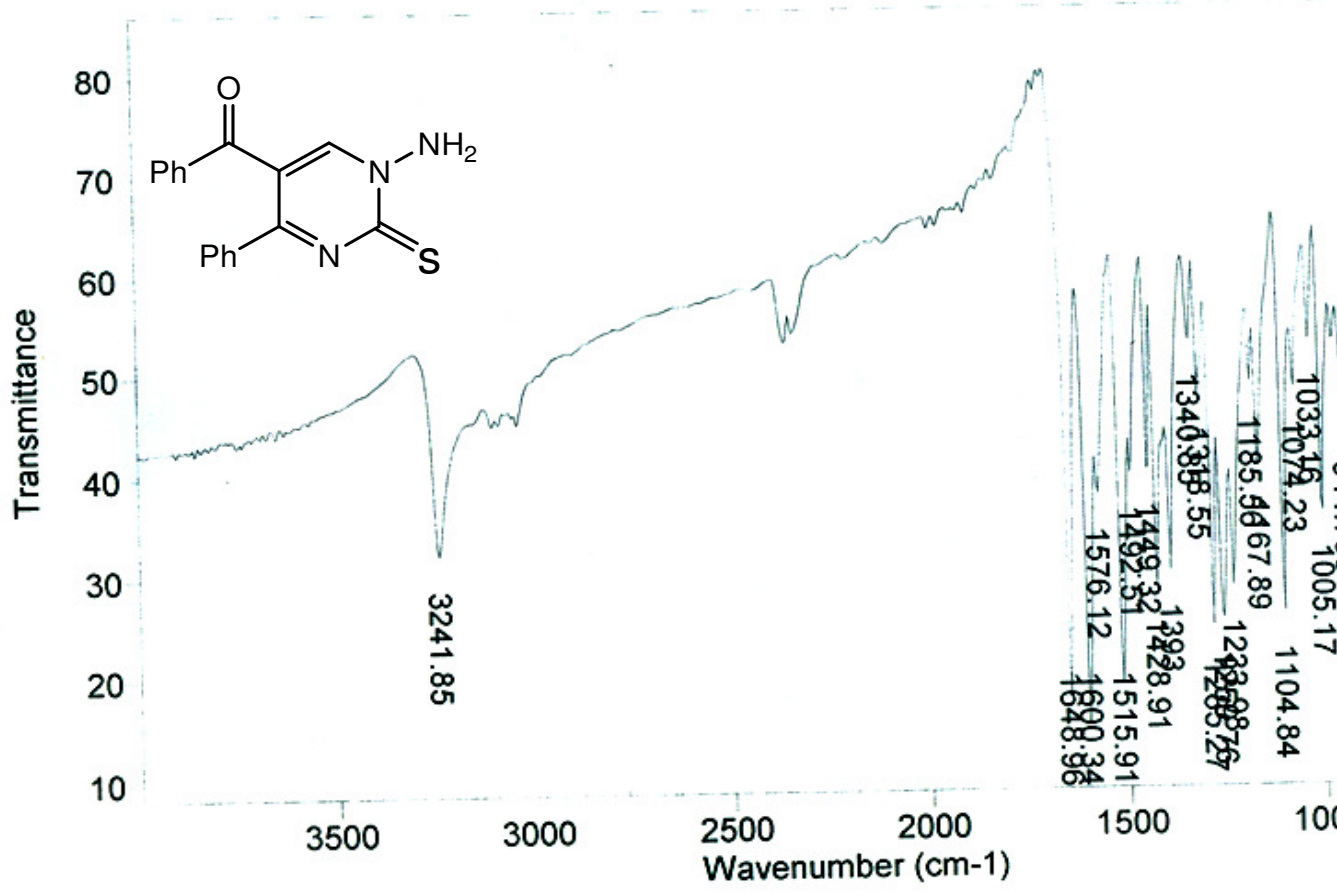
176.08 ppm benzoil (C=O) ve tiyon (C=S) karbonlarına, δ 146.24 ppm'de görülen pik -CH=N(azometin) karbonuna, δ 117.34–142.73 ppm arasındaki sinyaller aromatik halka karbonlarına ilişkin kimyasal kaymalara işaret etmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki pikler; δ 9.05 ppm (s, 1H)'de gözlenen imin grubuna ait pik Schiff bazı oluşumunu desteklemektedir. δ 12.72 ve 8.90 ppm'deki keskin sinyaller fenolik proton ve C6(H)-pirimidin protonlarına; δ 6.99–7.77 ppm arasındaki multipletlerin aromatik halka protonlarına karşılık geldiği düşünülmektedir. Bunun yanı sıra, ligandın LC-MS de alınan kütle spektrumunda gözlenen m/z 455.1 $[\text{M}]^+$ moleküler iyon piki önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

Bulgular kısmında ifade edildiği gibi, L_4H ligandının metal komplekslerine ait IR spektrumları incelendiğinde (Şekil 5.62, 5.63, 5.64 ve 5.65) $\nu(\text{C=O})$, -CH=N, C-O (fenolik) ve C=S titreşimlerinde kaymalar tespit edilmiştir. Bu veriler literatür bilgileriyle karşılaştırıldığında gözlenen kaymalar, ligandın metal iyonuna azometin grubunun azot atomu, fenolik oksijen atomu ve tiyon grubunun kükürt atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Buna karşın Pd(II) kompleksinin IR spektrumunda $\nu(\text{C=S})$ titreşimi frekanslarının yaklaşık aynı bölgede (1262 ve 723 cm^{-1}) pik vermesi nedeniyle tiyon üzerinden metale koordine olmadığını göstermektedir. Diğer taraftan Pd(II) kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 12.72 ppm'deki fenolik OH protonuna ait sinyalin kaybolduğu görülmüştür. Bu veriler Pd(II) iyonunun, ligandın azometin azotu ve fenolik oksijen atomları üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca Ni(II) ve Pd(II) komplekslerinin IR spektrumlarında yaklaşık $\sim 3421\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen yayvan bandlar komplekslerin yapısında bulunan kristal suyundan ileri gelmektedir.

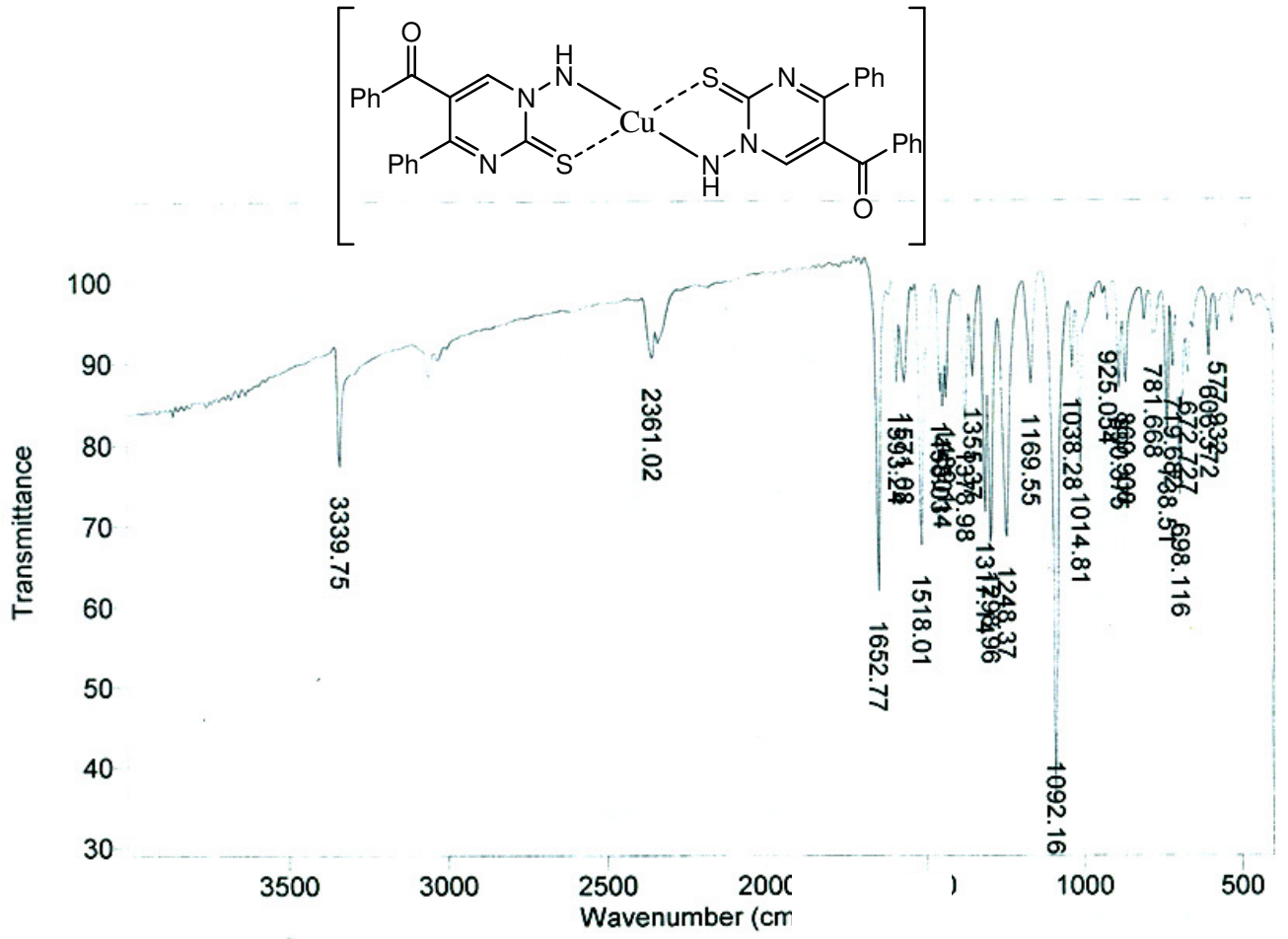
Bulgular kısmında da ifade edildiği üzere kütle spektrumlarının yanında komplekslerin manyetik özellikleri ve spesifik d-d geçişleri dikkate alındığında $[\text{Cu}_2(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ kompleksinin trigonalbipiramit (TBP), $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Co}(\text{L}_4)_2]$ komplekslerinin oktahedral, $[\text{Pd}(\text{L}_4)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ise karedüzlem geometride olduğu tahmin edilmektedir.

Yapılan antibakteriyel çalışmalarda yeni sentezlenen pirimidintiyonamin ve ondan türeyen Schiff bazı ligand ve komplekslerinin önemli sayılabilecek derecede antimikrobiyal etkiye sahip oldukları, bununla birlikte özellikle L_2H ligandının Cu(II) ve Co(II) kompleksleri ile L_3H ligandının Cu(II) kompleksi ve L_4H ligandı ve tüm

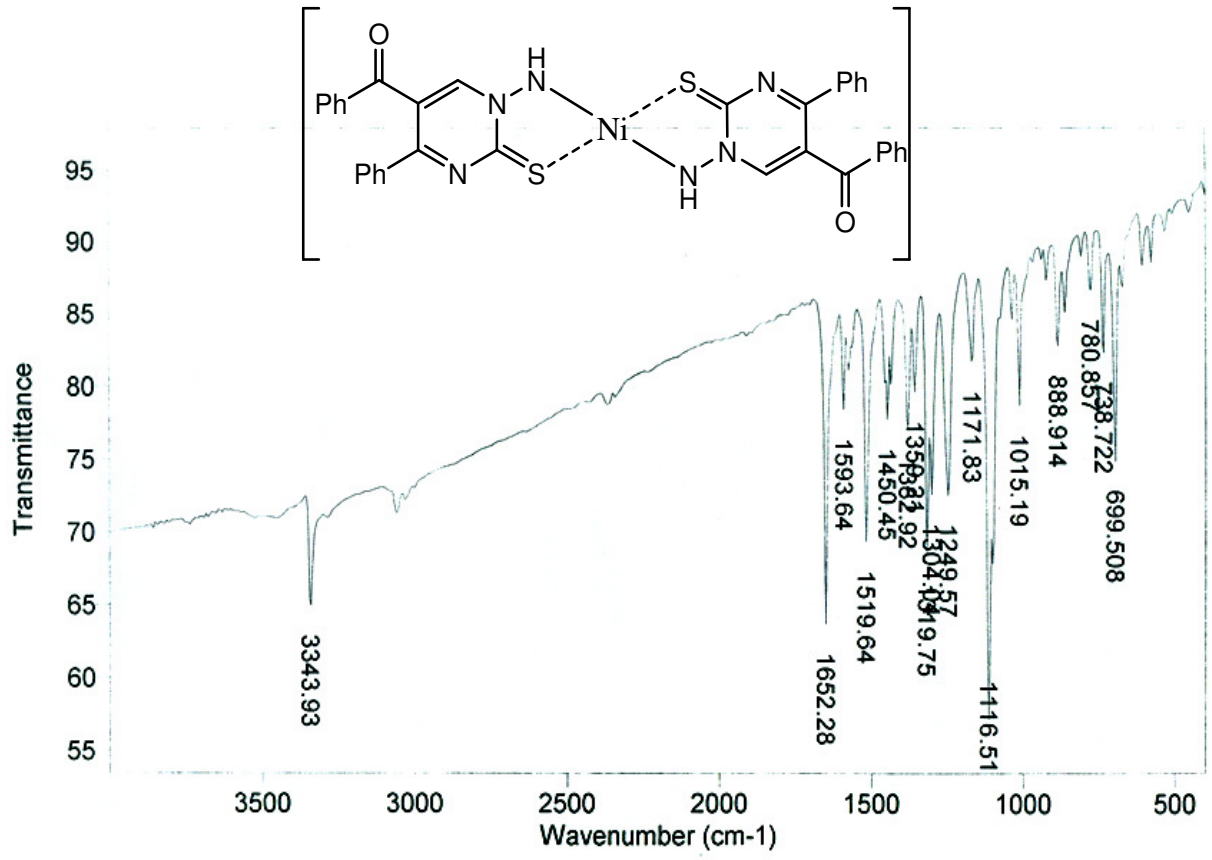
komplekslerinin Gram (+) mikroorganizmalara karşı $20\text{-}80\ \mu\text{g mL}^{-1}$ gibi oldukça düşük konsantrasyonlarda seçici toksik etkiye sahip oldukları belirlenmiştir. Belirlenen bu etki referans antibakteriyal ajanlar kadar yüksek olmasa da metal komplekslerine karşı bakterilerin direnç mekanizması geliştirememesi göz önüne alındığında oldukça önem taşımaktadır.



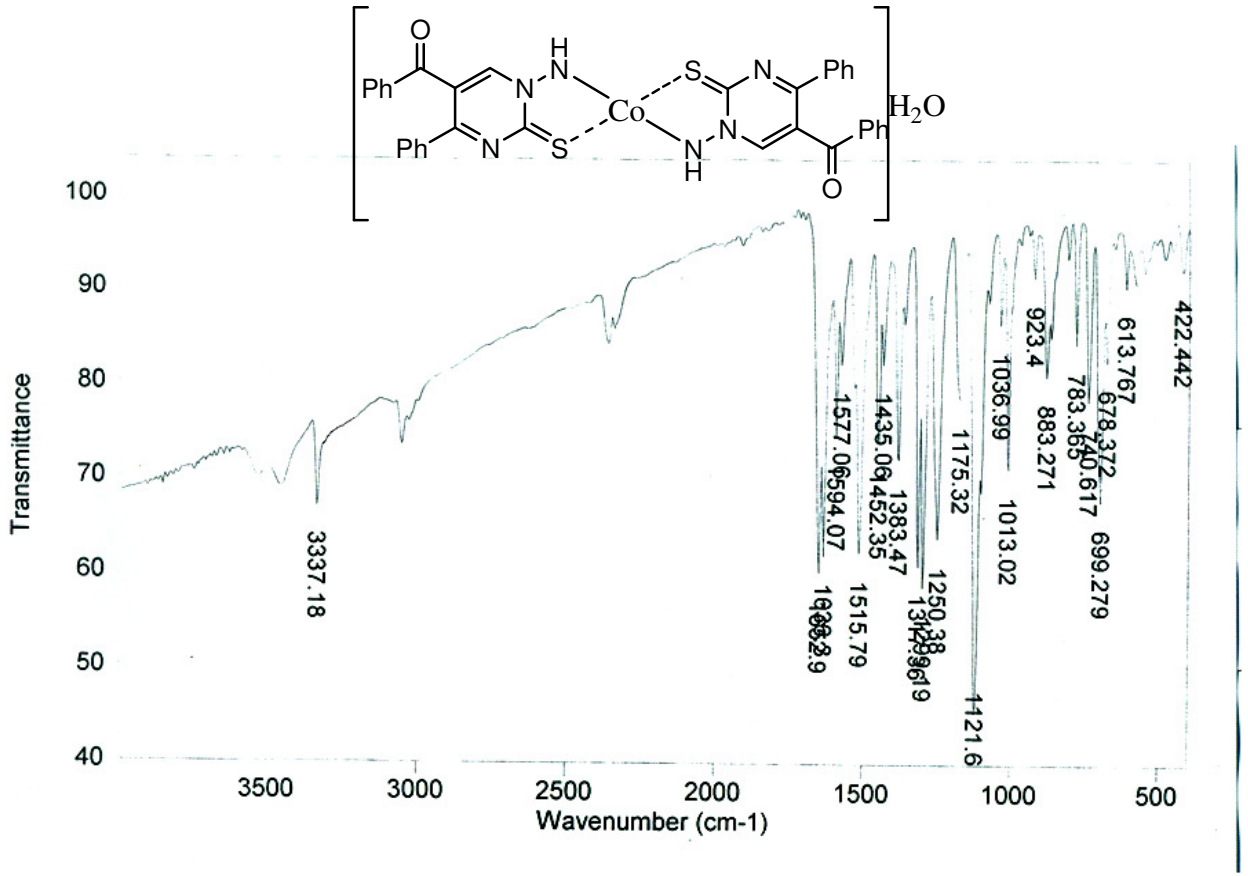
Şekil 5.1. Pirimidintiyonamin (L_1H) bileşiğinin IIR spektrumu.



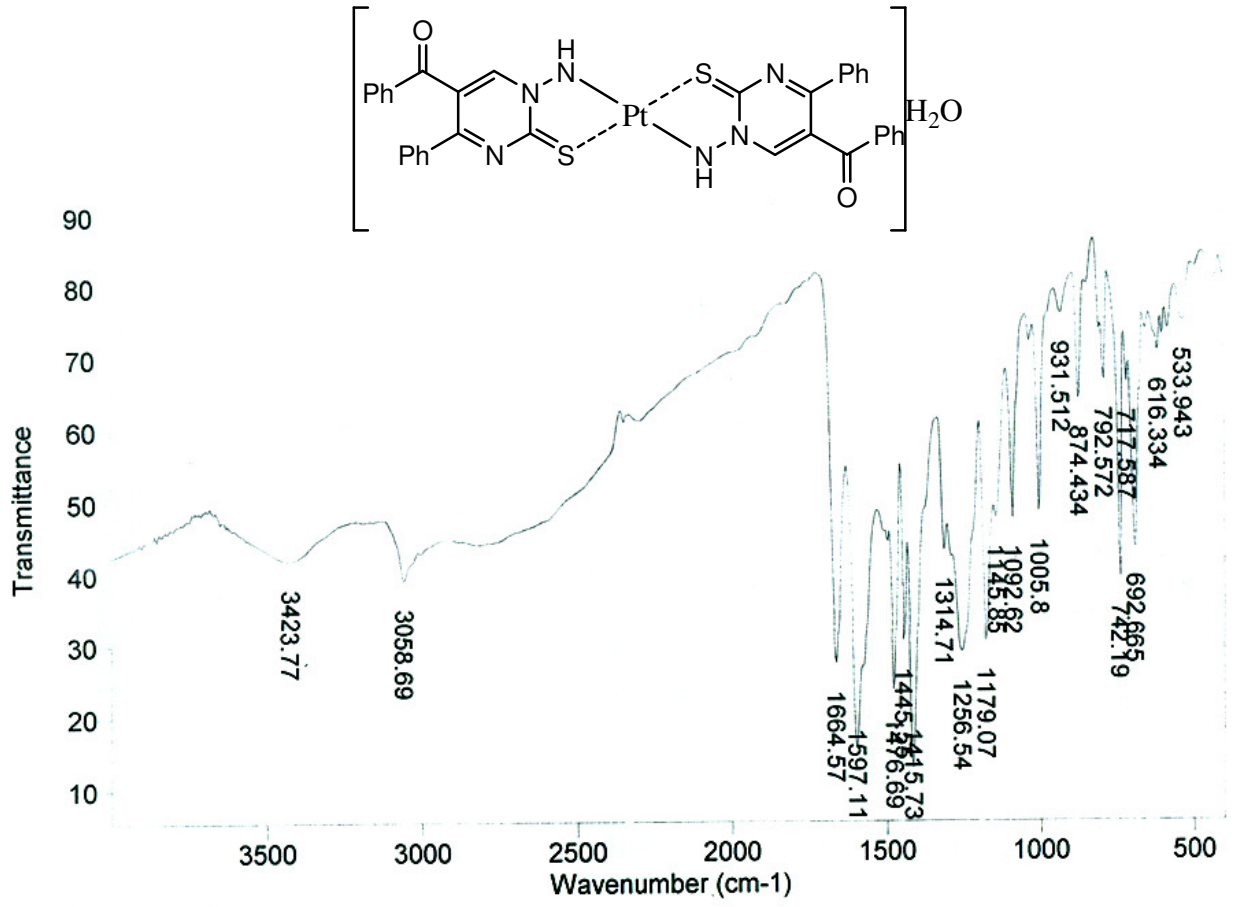
Şekil 5.2. [Cu(L₁)₂] kompleksinin IR spektrumu.



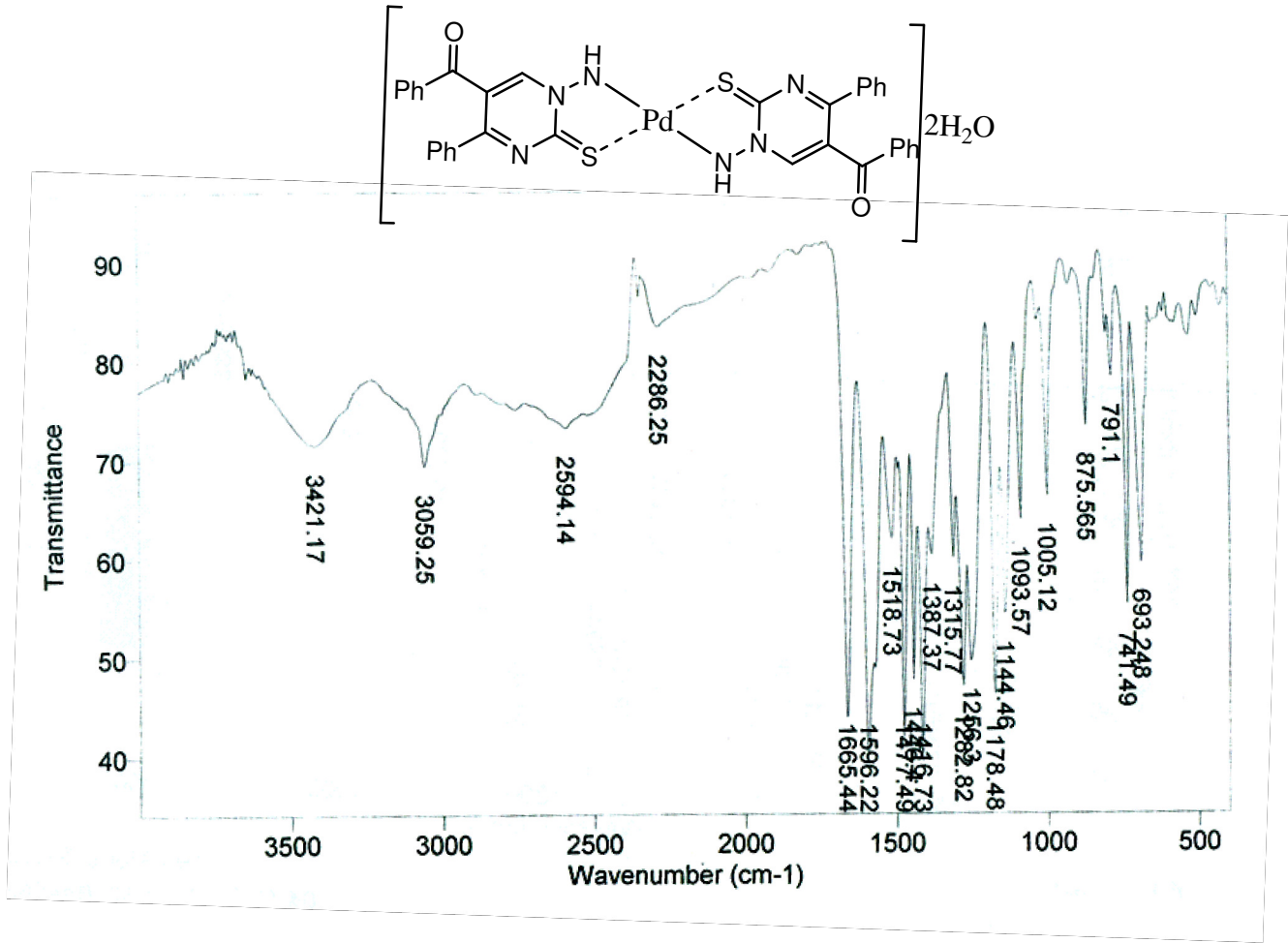
Şekil 5.3. $[Ni(L_1)_2]$ kompleksinin IR spektrum



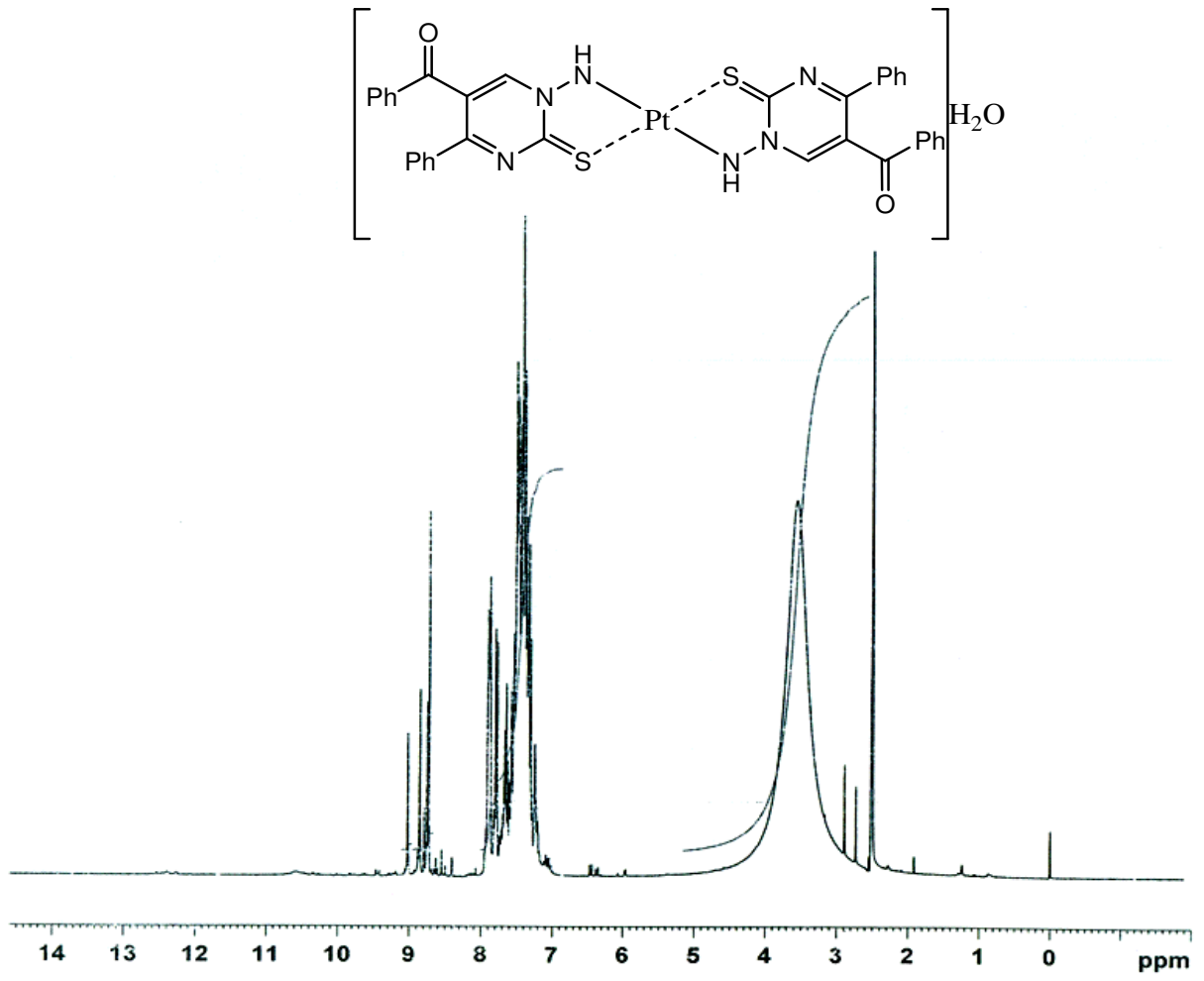
Şekil 5.4. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.



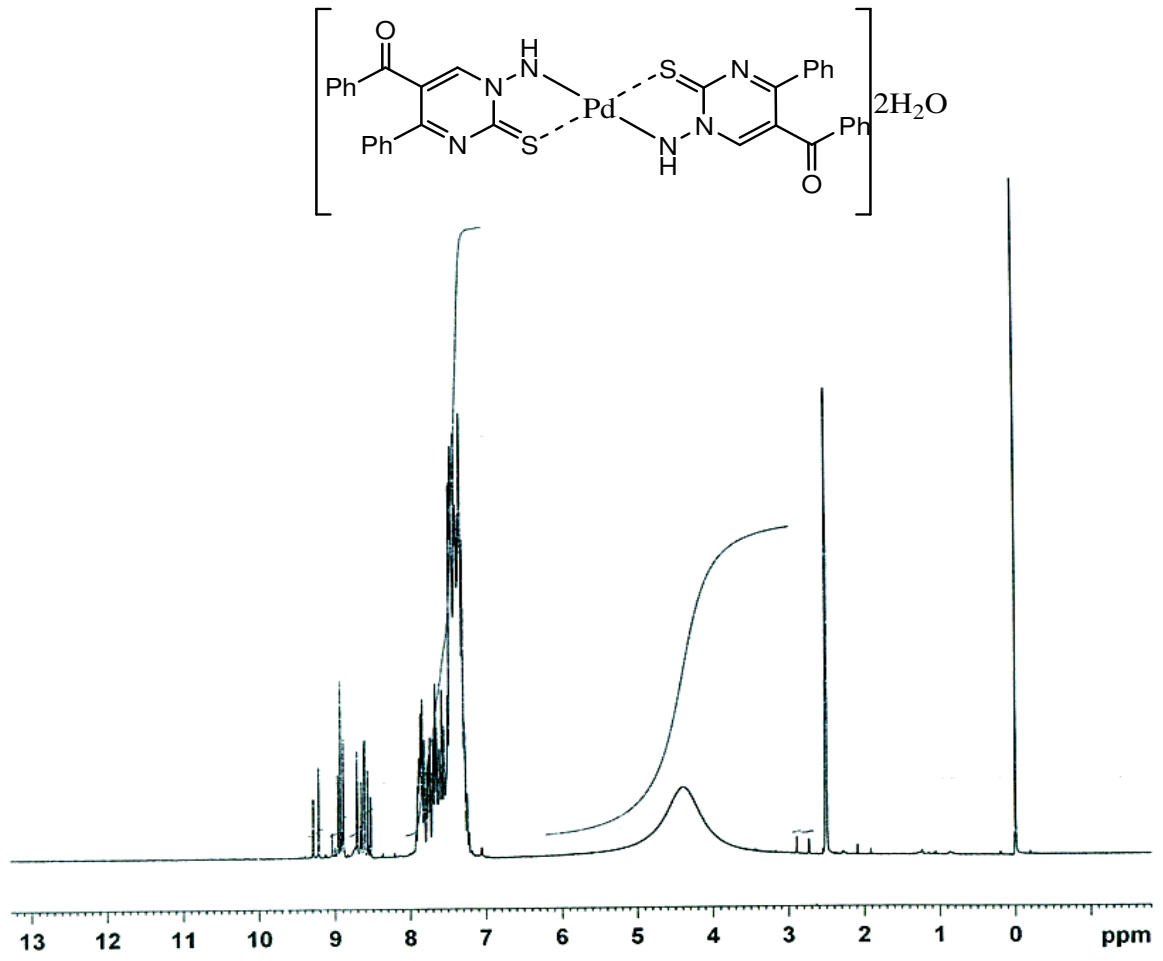
Şekil 5.5. $[\text{Pt}(\text{L}_1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.



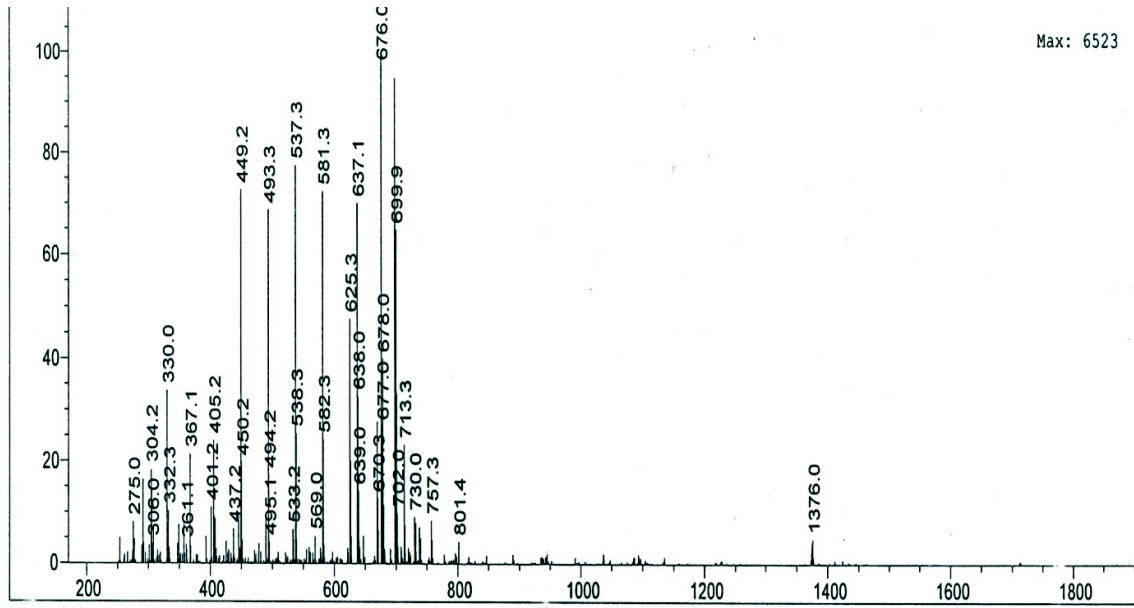
Şekil 5.6. $[\text{Pd}(\text{L}_1)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.



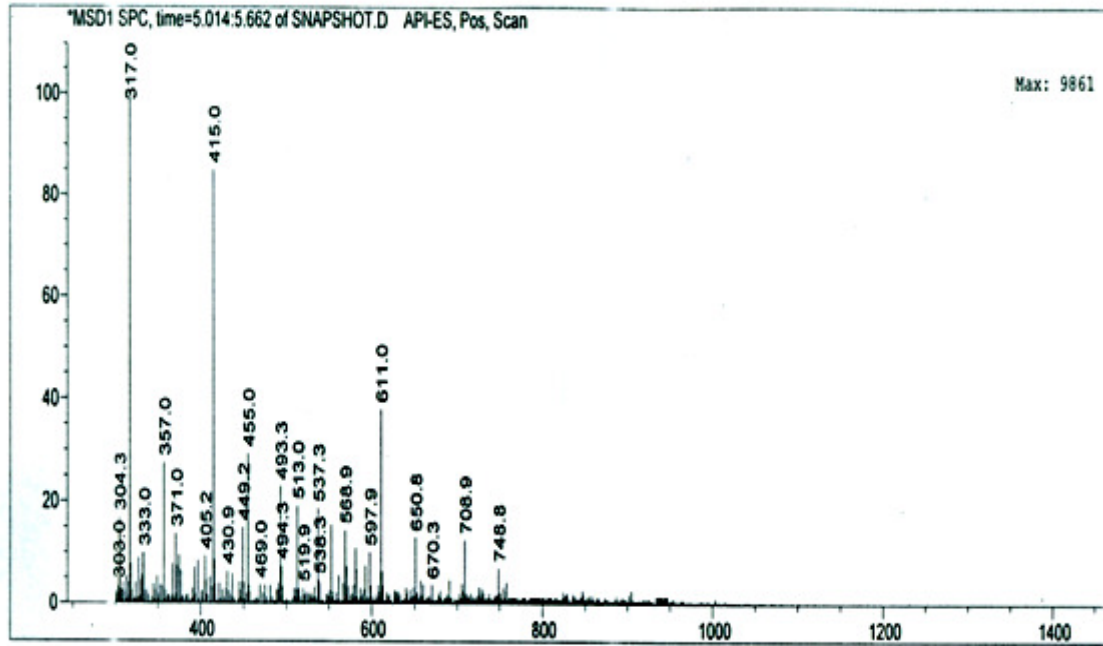
Şekil 5.7. $[\text{Pt}(\text{L}_1)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu.



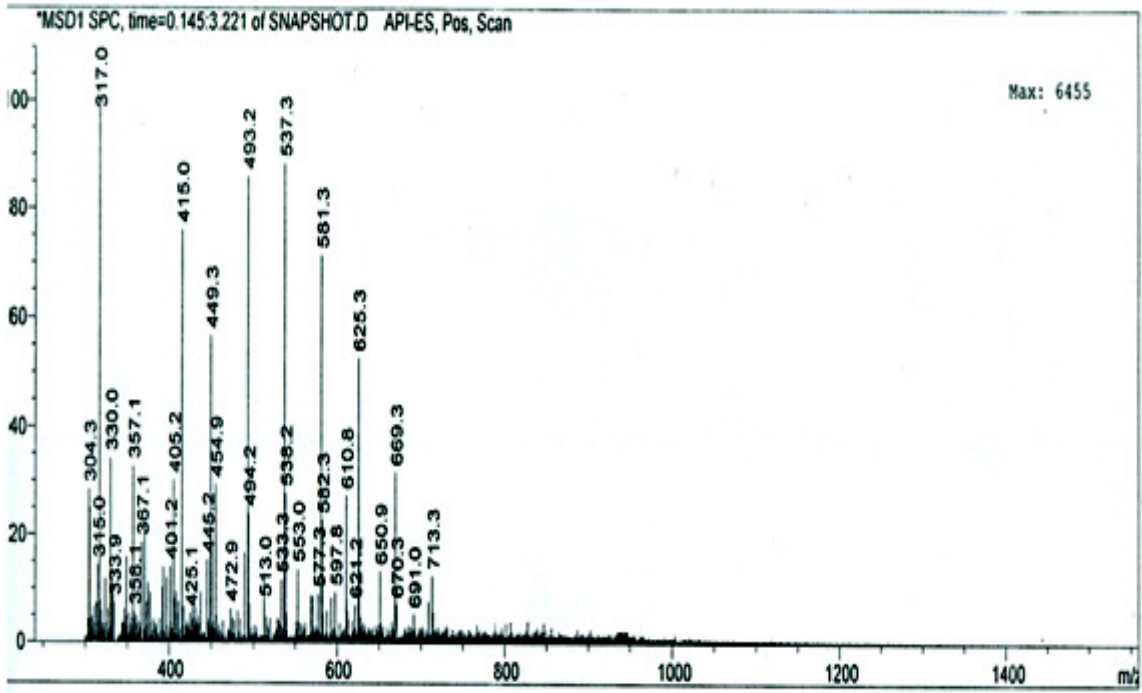
Şekil 5.8. $[Pd(L_1)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu.



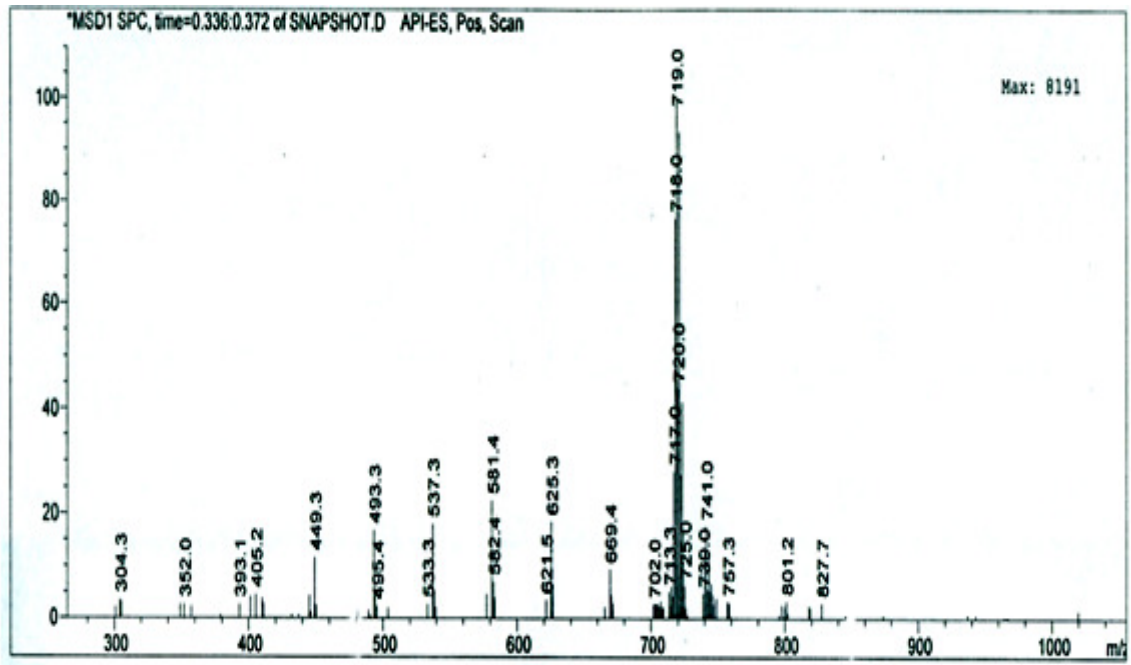
Şekil 5.9. $[\text{Cu}(\text{L}_1)_2]$ kompleksinin LC-MS spektrumu.



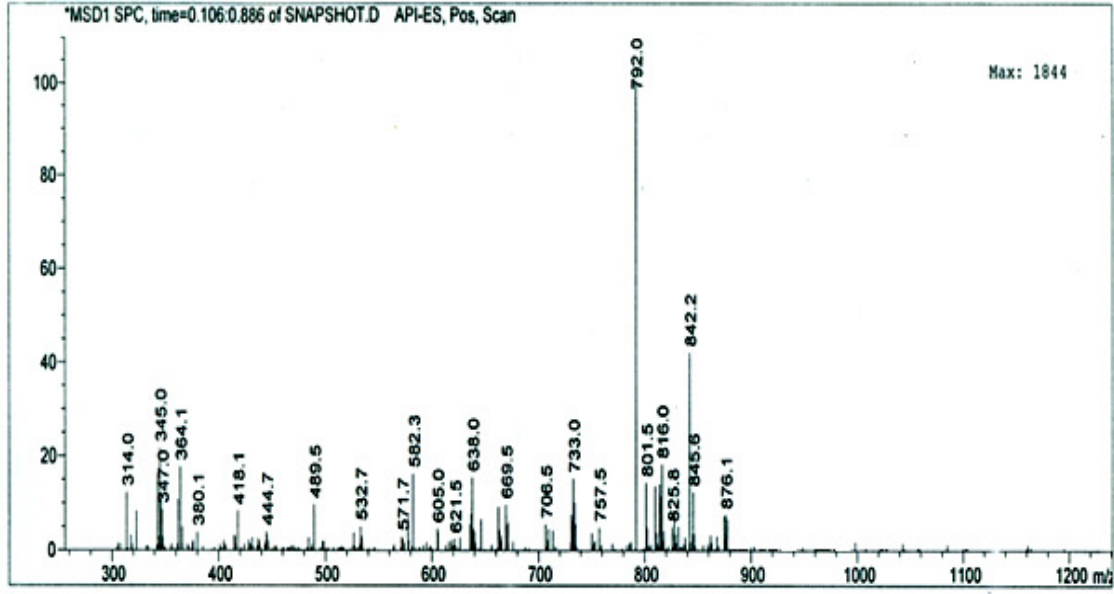
Şekil 5.10. $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2]$ kompleksinin LC-MS spektrumu.



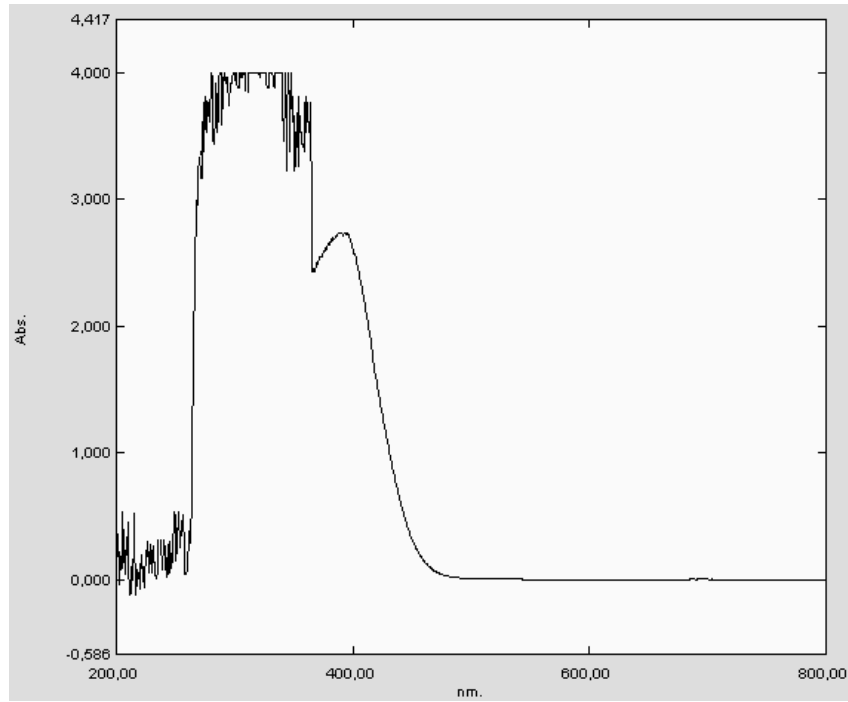
Şekil 5.11. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin LC-MS spektrumu.



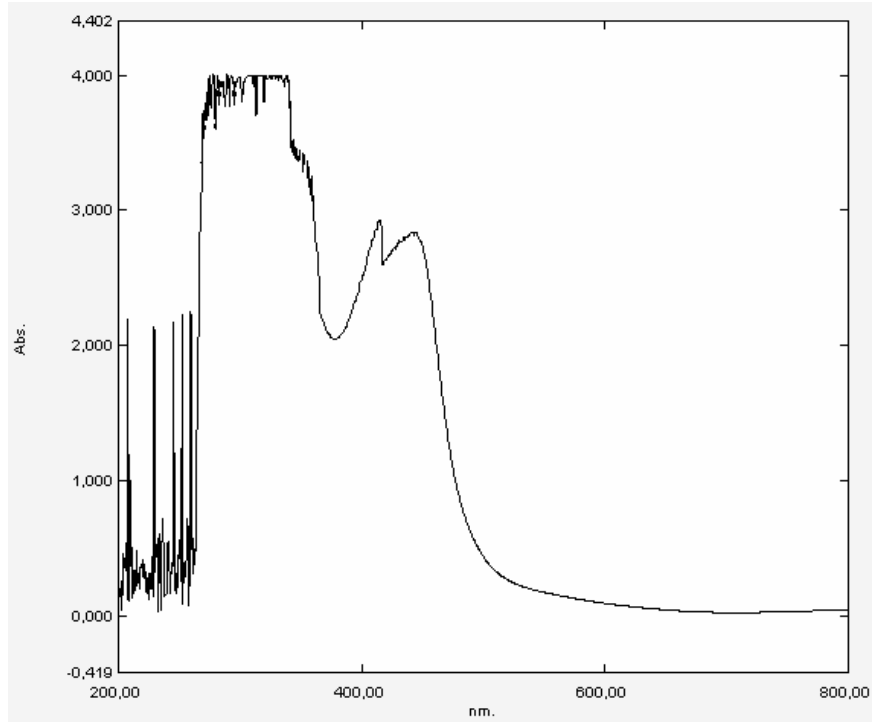
Şekil 5.12. $[\text{Pd}(\text{L}_1)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin LC-MS spektrumu.



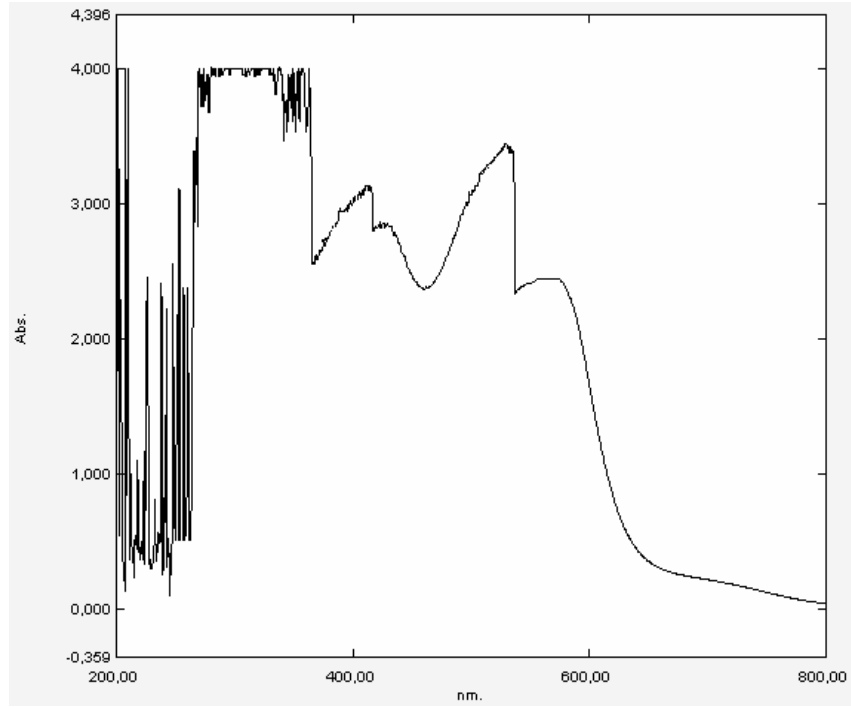
Şekil 5.13. $[\text{Pt}(\text{L}_1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin LC-MS spektrumu.



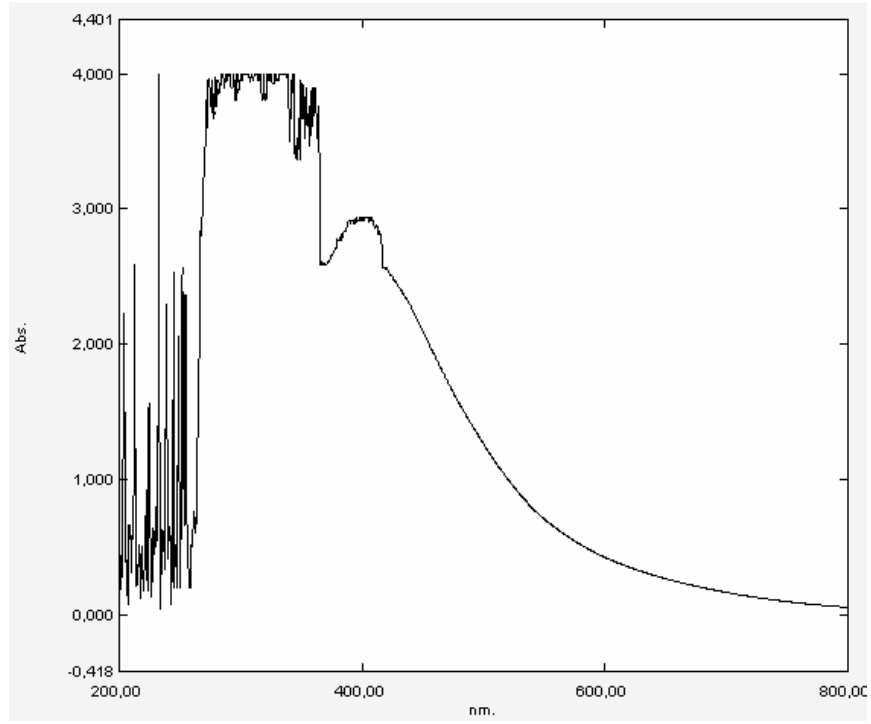
Şekil 5.14. Pirimidintiyonamin (L_1H) bileşiğinin UV-vis spektrumu.



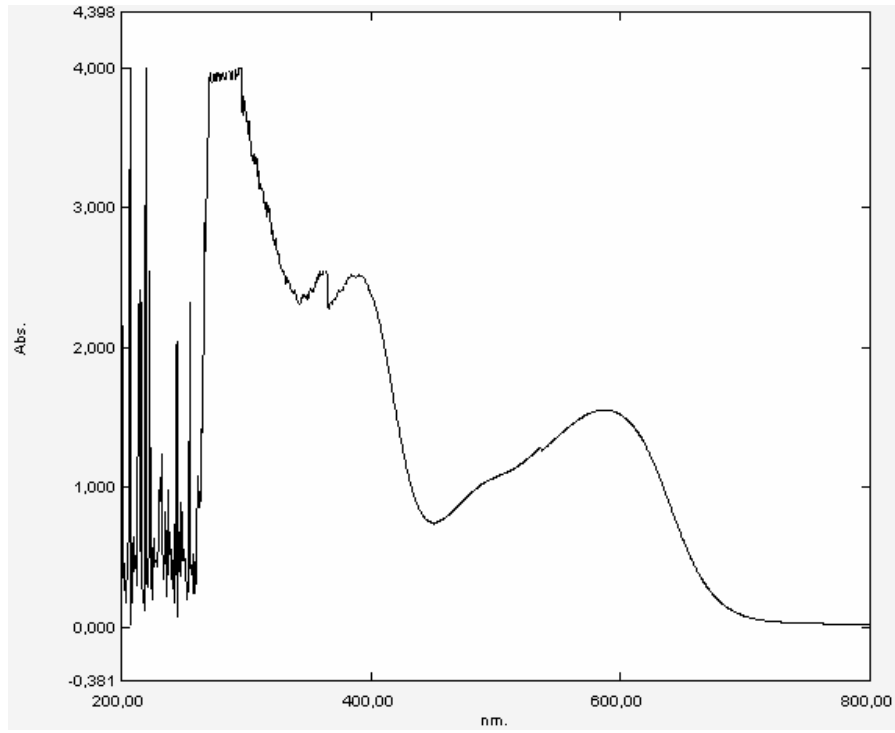
Şekil 5.15. $[\text{Cu}(\text{L}_1)_2]$ kompleksinin UV-vis spektrumu.



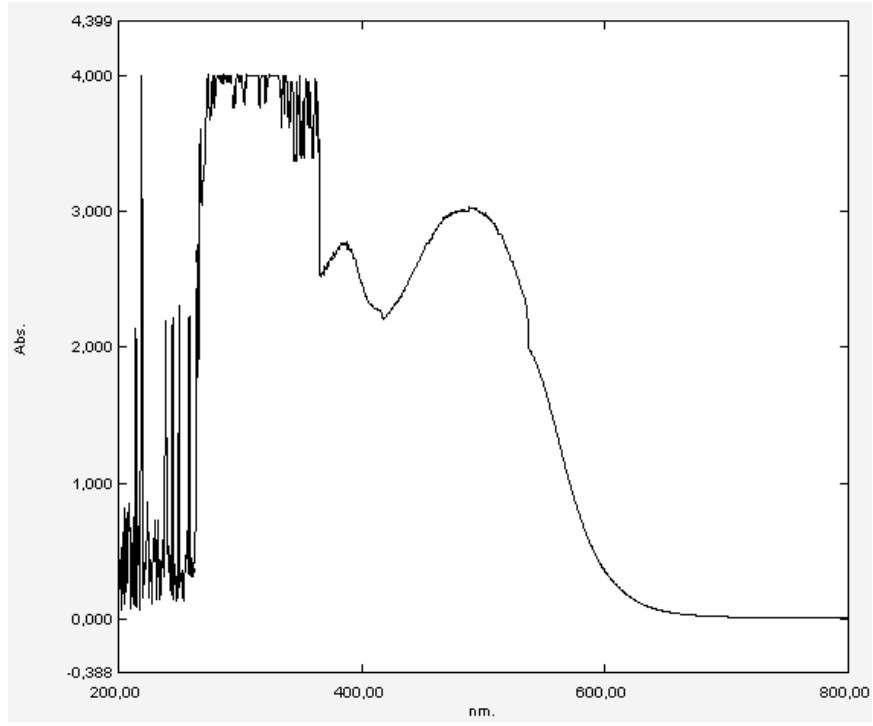
Şekil 5.16. $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2]$ kompleksinin UV-vis spektrumu.



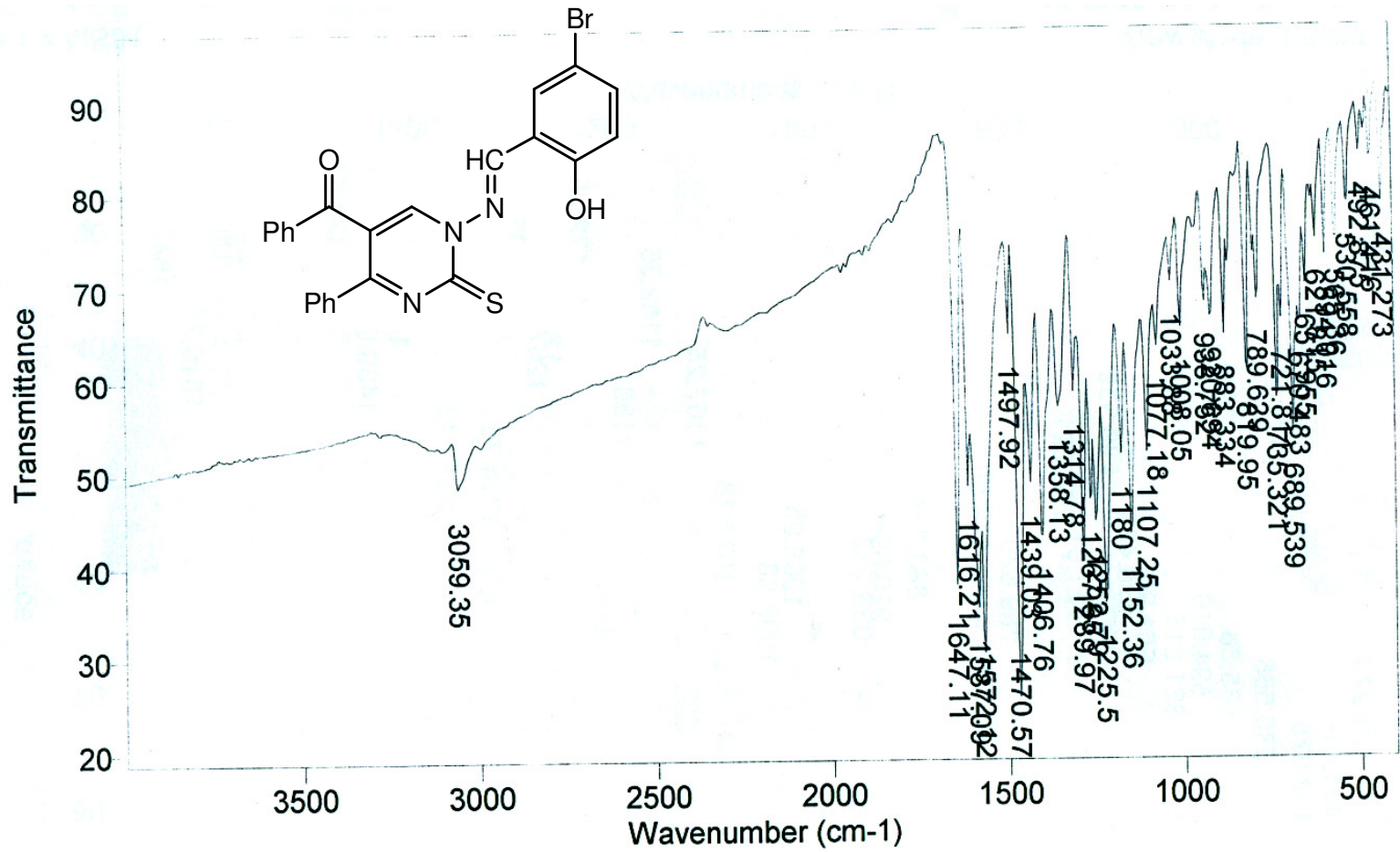
Şekil 5.17. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-vis spektrumu.



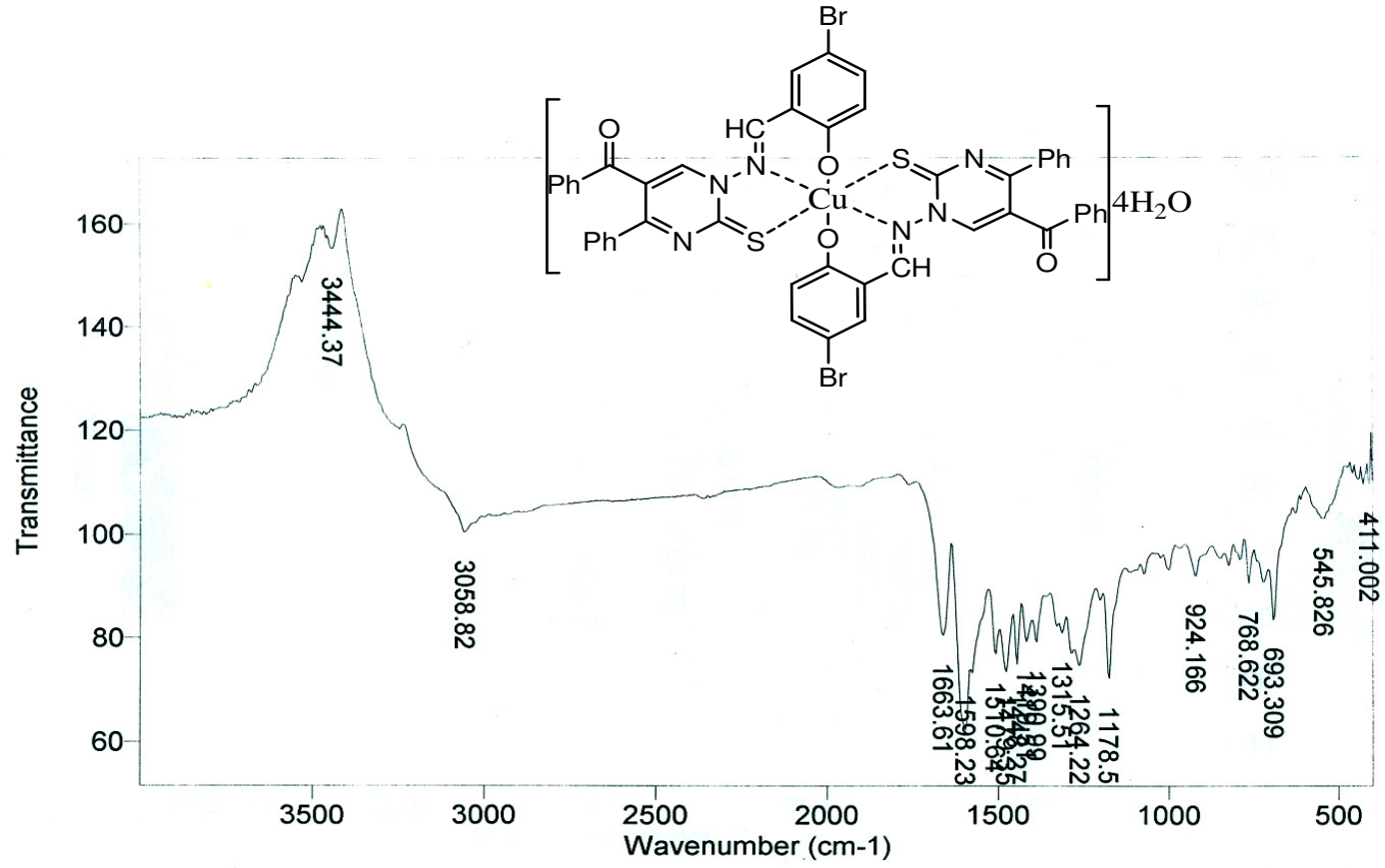
Şekil 5.18. $[\text{Pt}(\text{L}_1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-vis spektrumu.



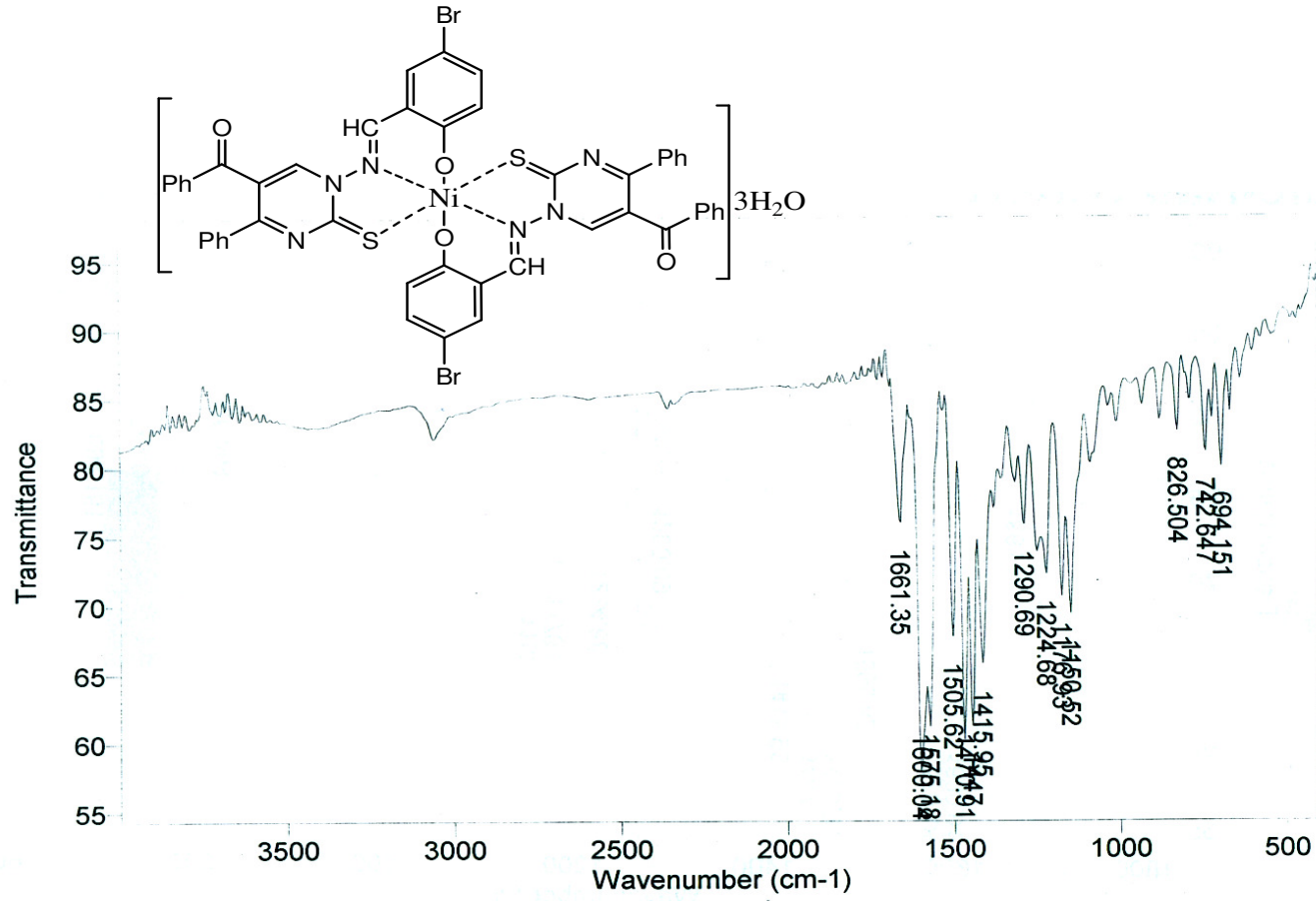
Şekil 5.19. $[Pd(L_1)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksinin UV-vis spektrumu.



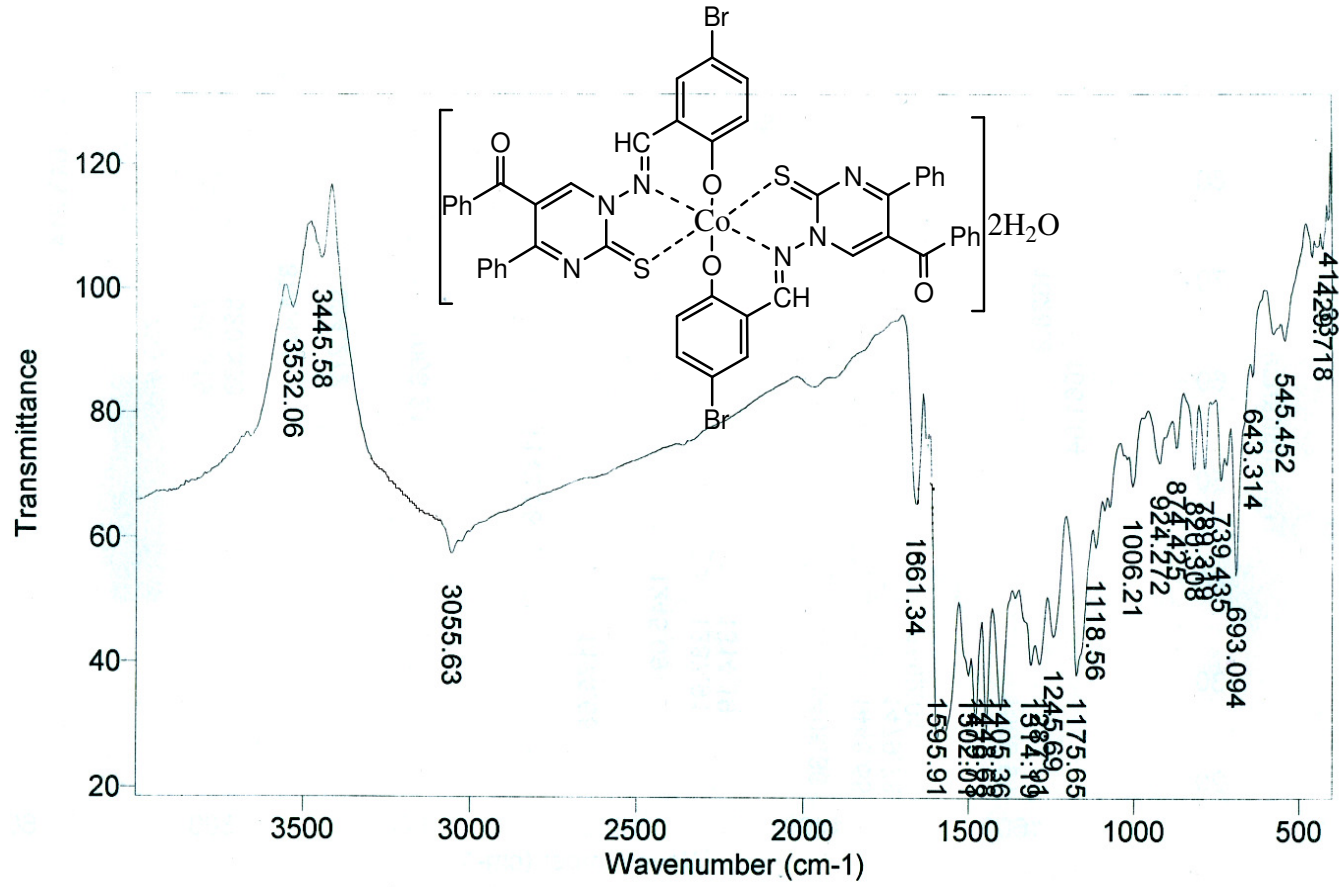
Şekil 5.20. L₂H ligandının IR spektrumu.



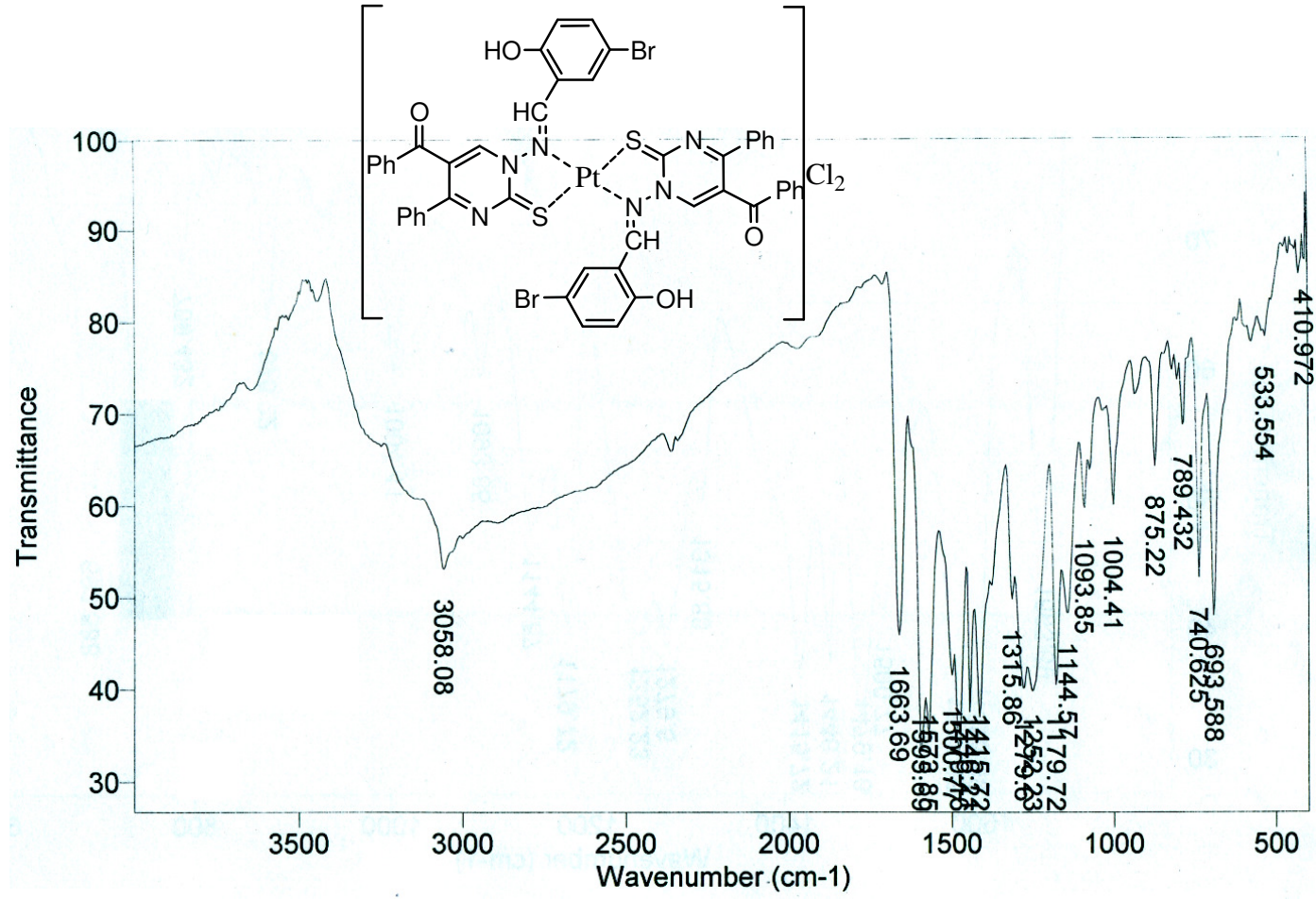
Şekil 5.21. [Cu(L₂)₂]·4H₂O kompleksinin IR spektrumu.



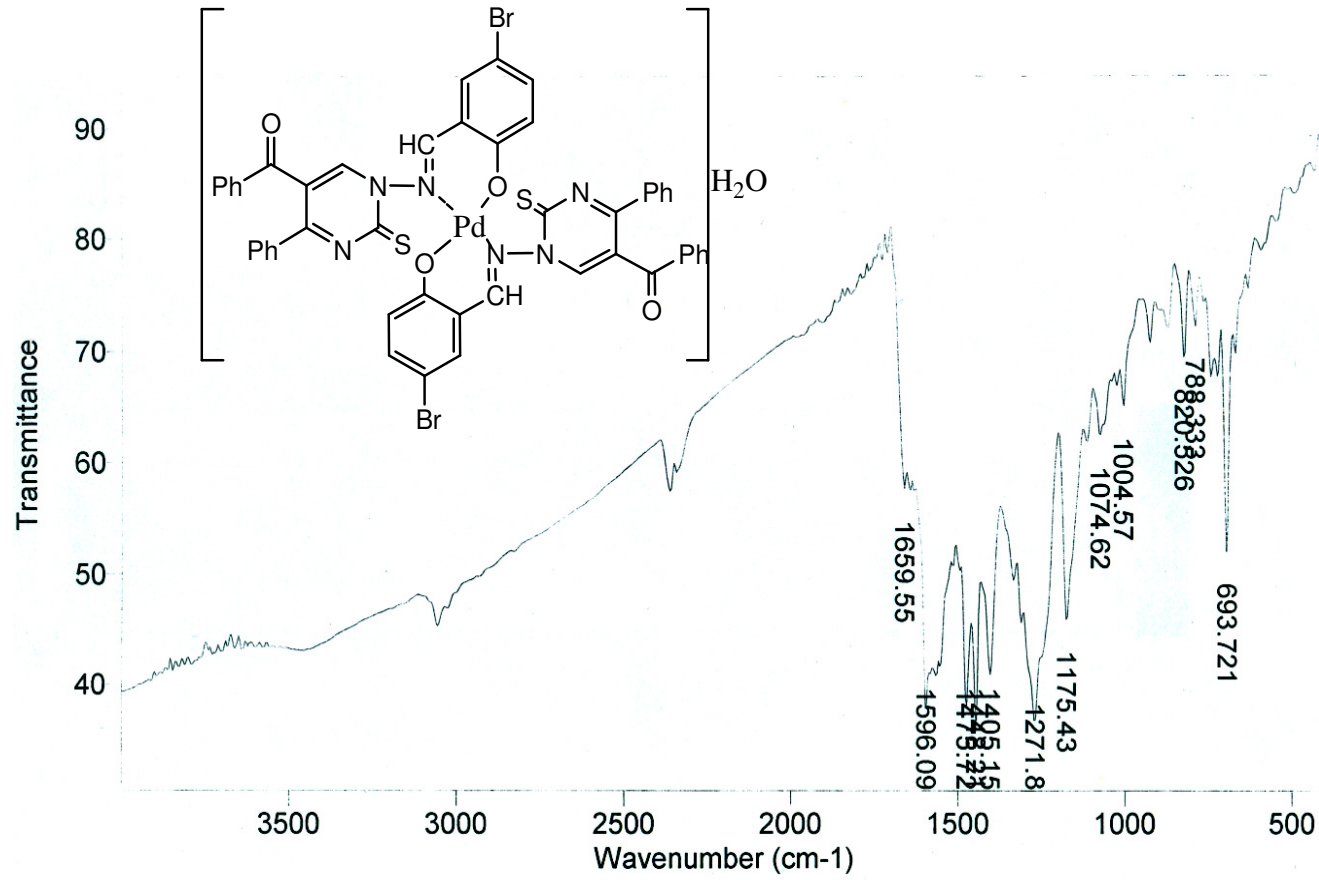
Şekil 5.22. $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.



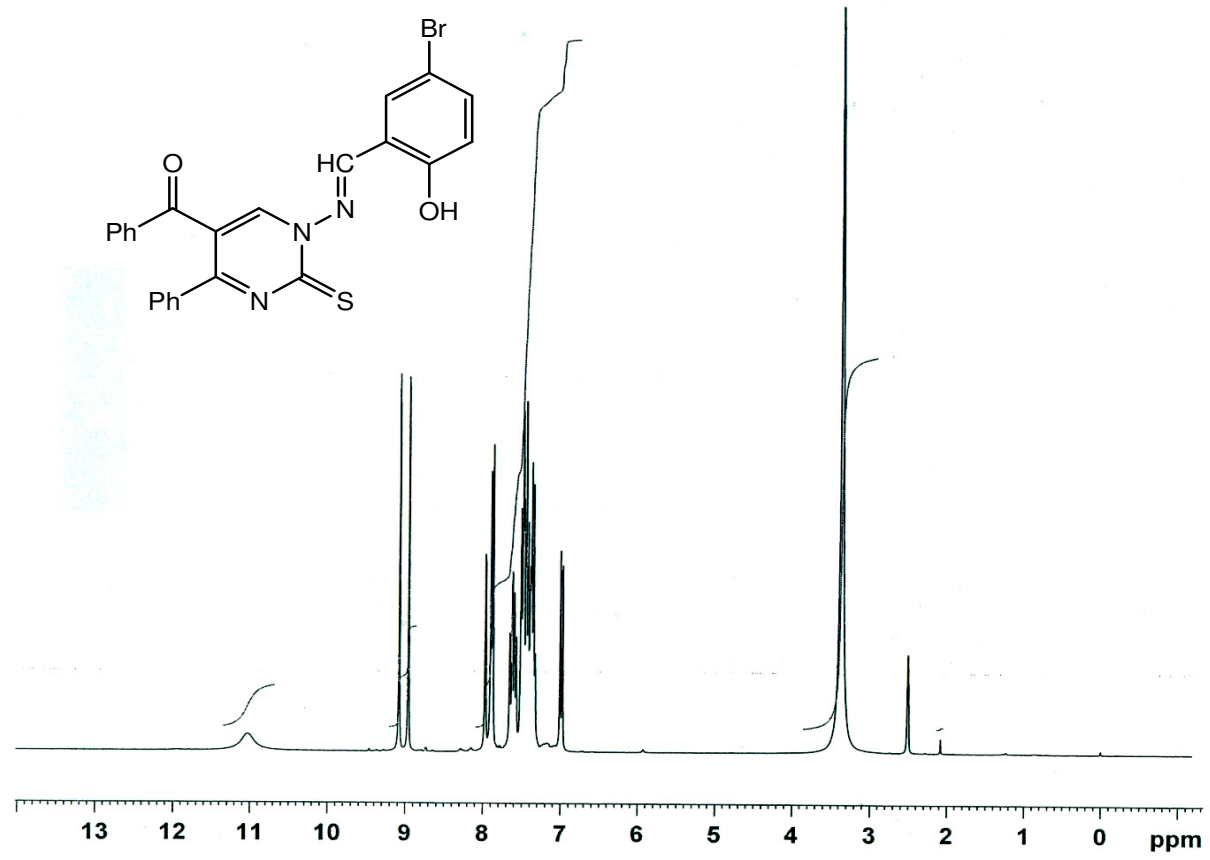
Şekil 5.23. $[Co(L_2)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksinin IR spektrumu.



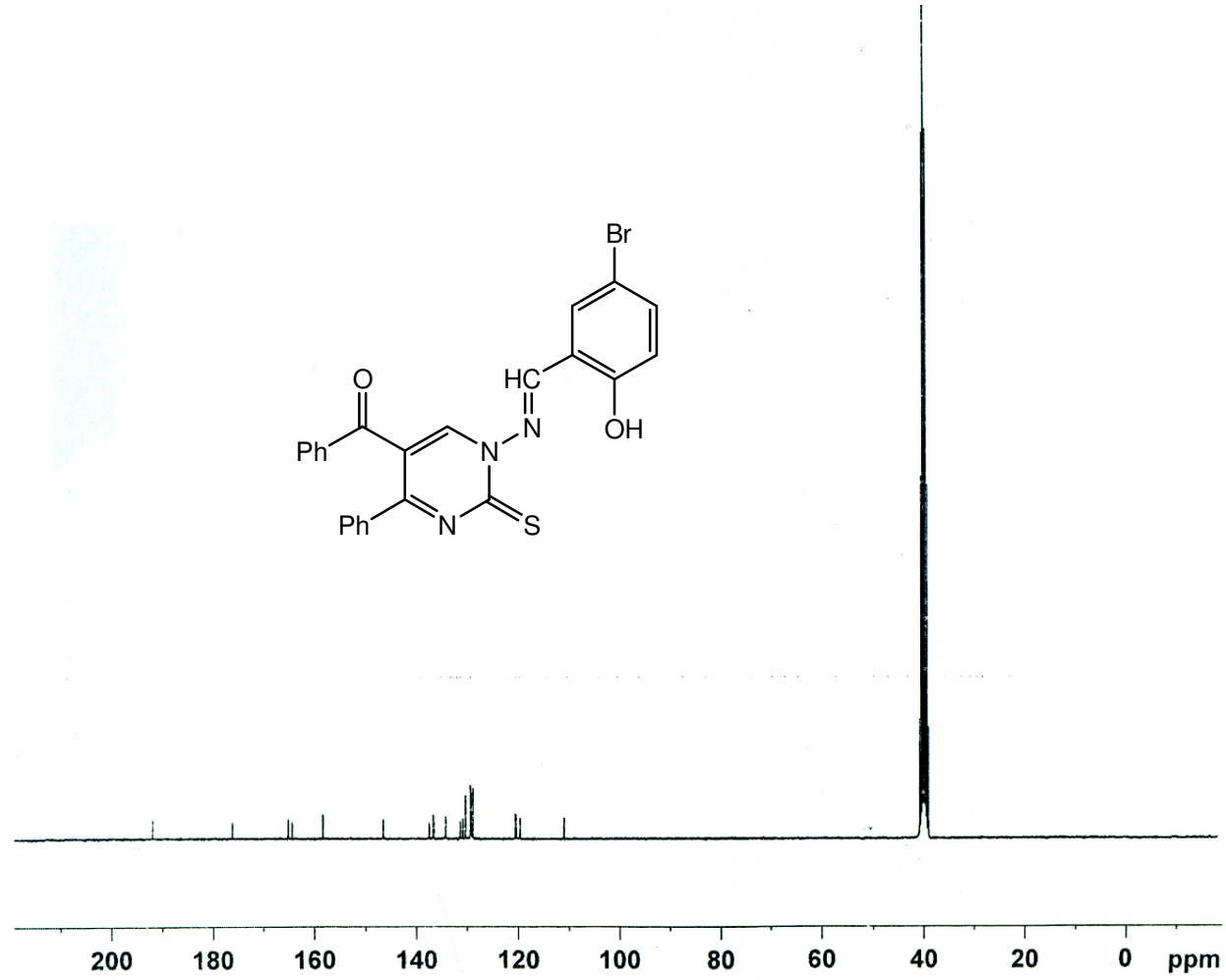
Şekil 5.24. $[Pt(L_2)_2] \cdot Cl_2$ kompleksinin IR spektrumu.



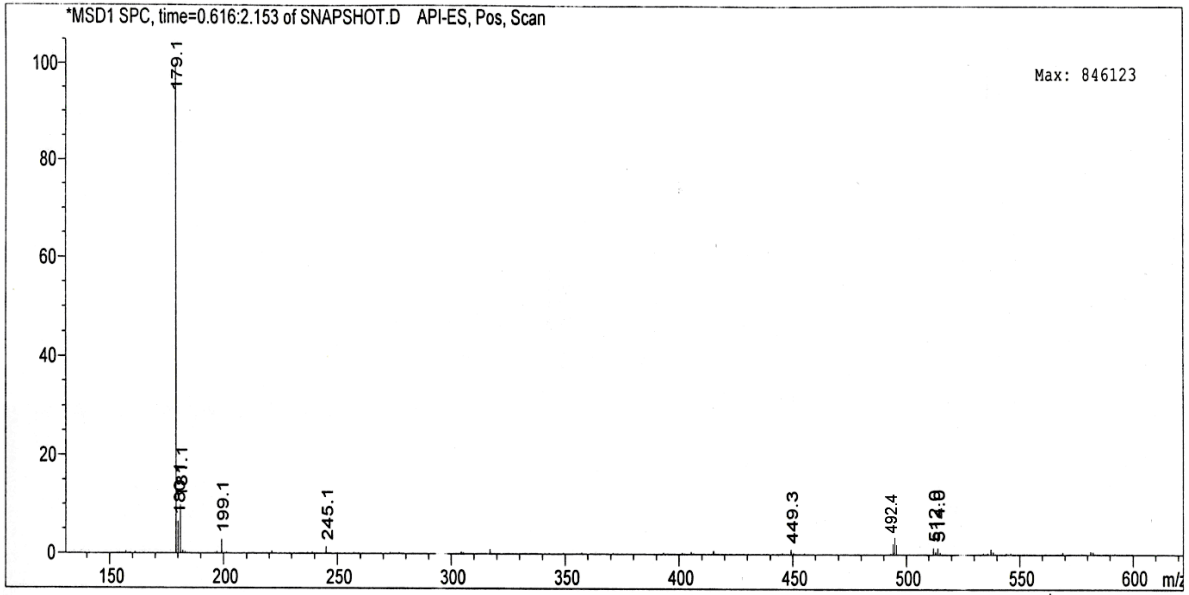
Şekil 5.25. $[Pd(L_2)_2] \cdot H_2O$ kompleksinin IR spektrumu.



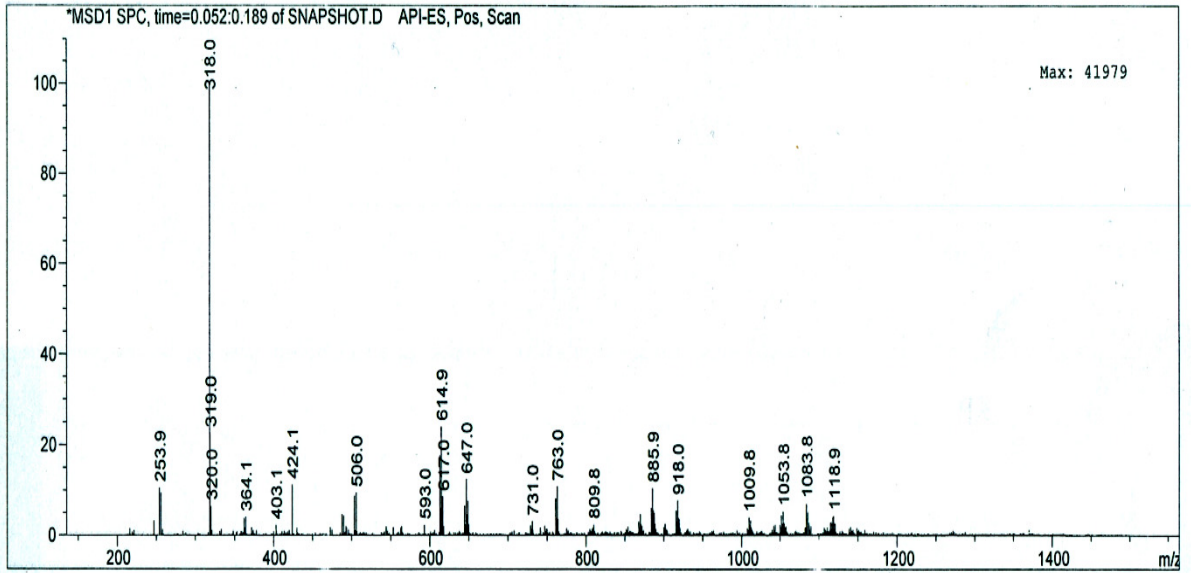
Şekil 5.26. L_2H ligandının ^1H -NMR spektrumu.



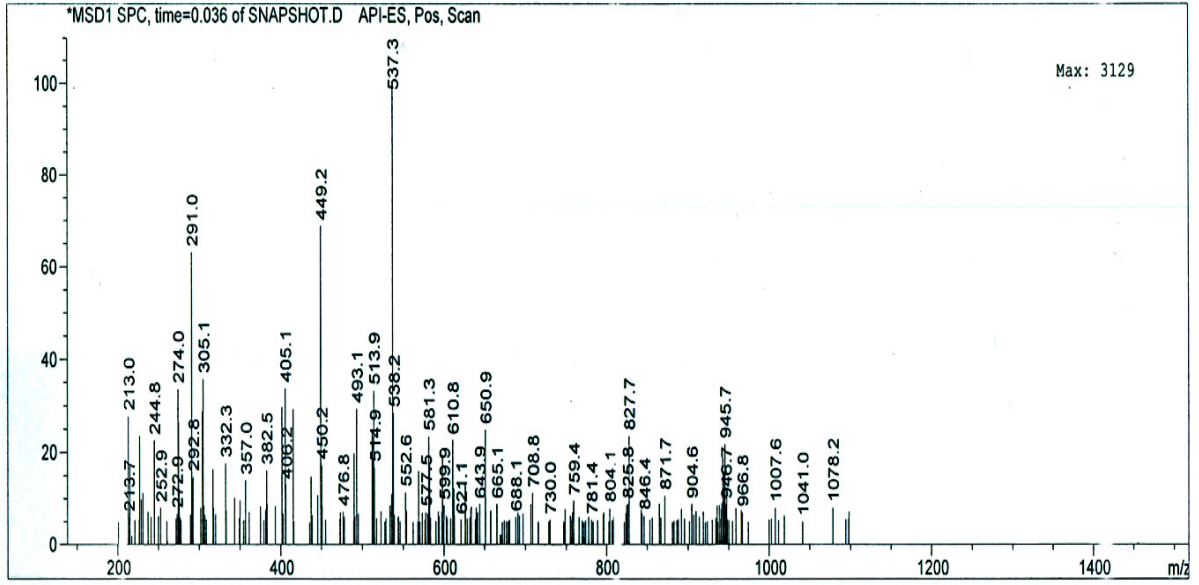
Şekil 5.27. L₂H ligandının ¹³C-NMR spektrumu.



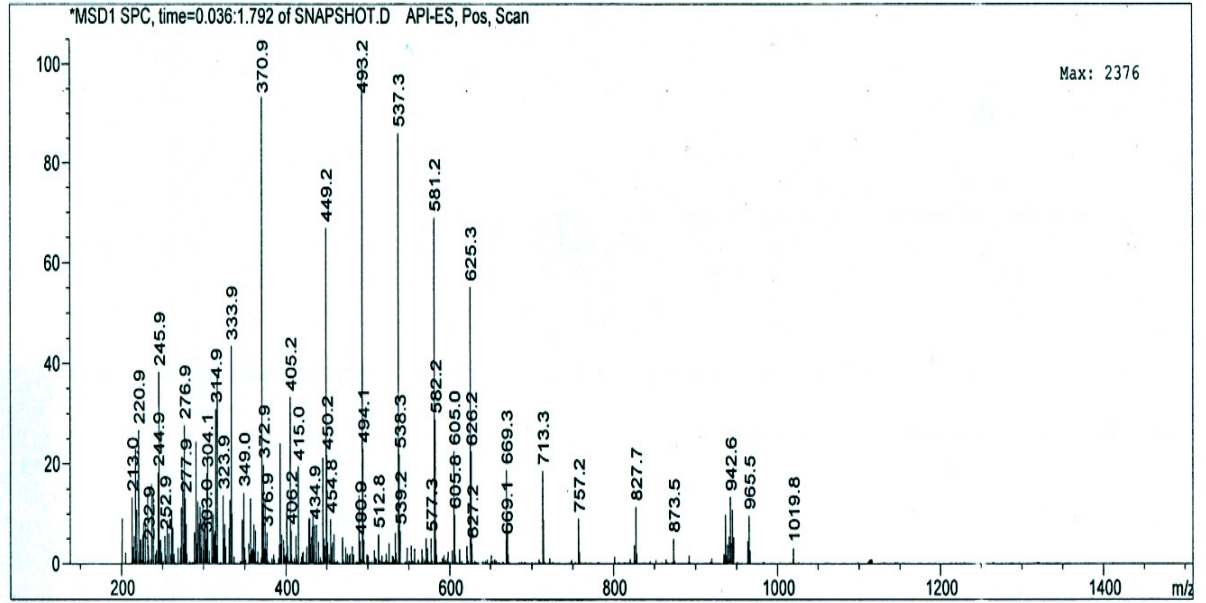
Şekil 5.28. L_2H ligandının LC-MS spektrumu.



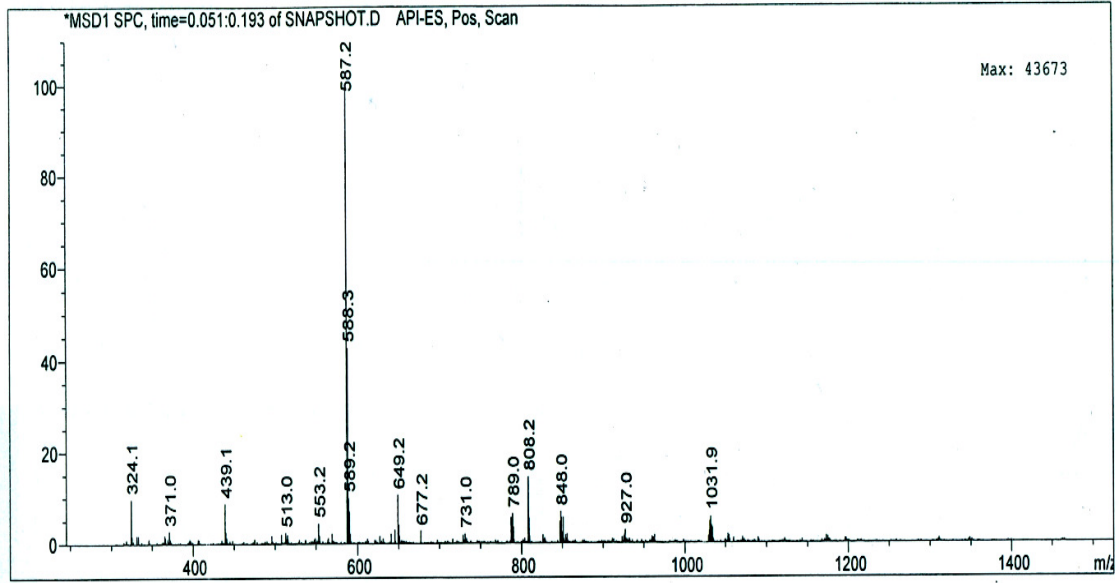
Şekil 5.29. $[Cu(L_2)_2] \cdot 4H_2O$ kompleksinin LC-MS spektrumu.



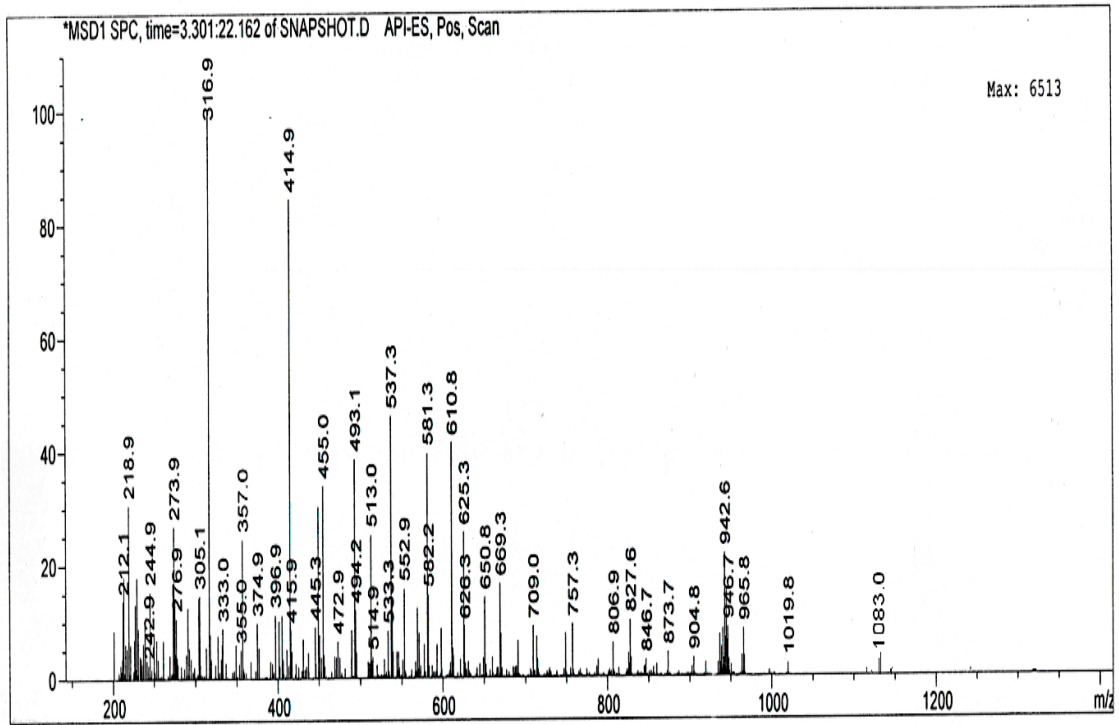
Şekil 5.30. $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin LC-MS spektrumu.



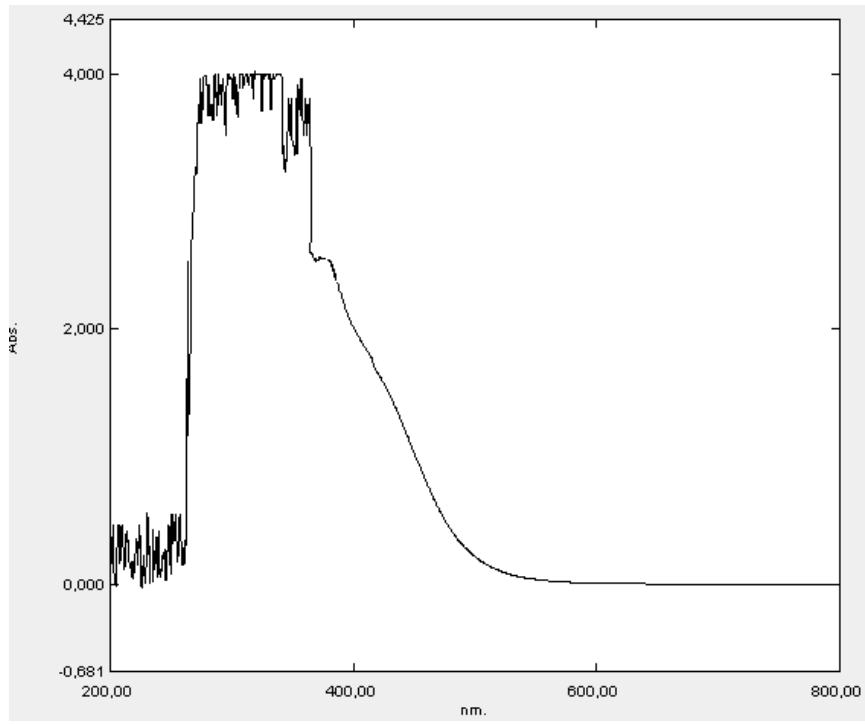
Şekil 5.31. $[\text{Co}(\text{L}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin LC-MS spektrumu.



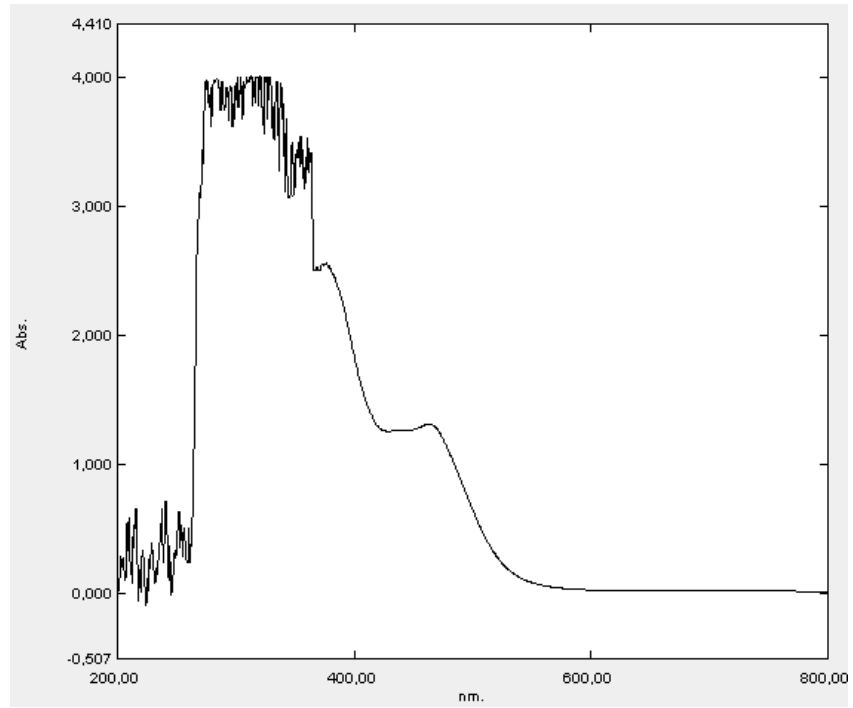
Şekil 5.32. $[\text{Pt}(\text{L}_2)_2] \cdot \text{Cl}_2$ kompleksinin LC-MS spektrumu.



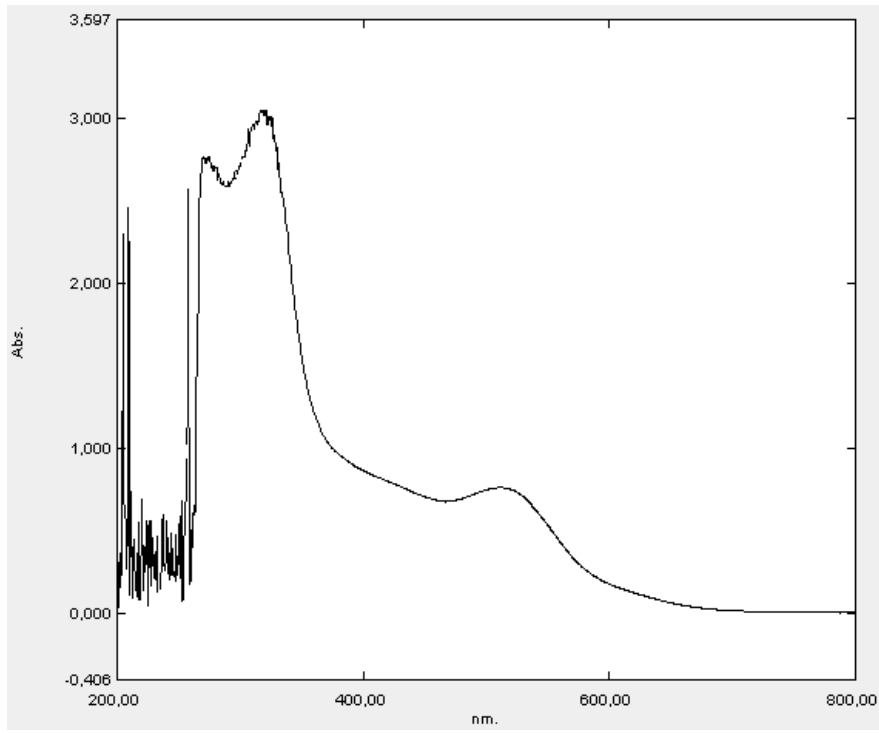
Şekil 5.33. $[\text{Pd}(\text{L}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin LC-MS spektrumu.



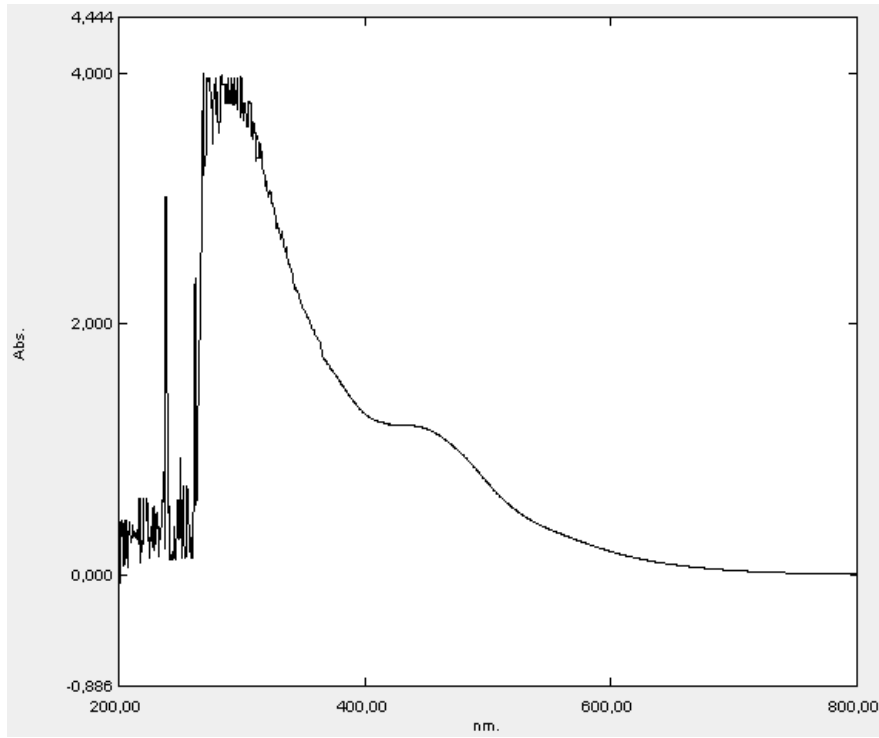
Şekil 5.34. L₂H ligandının UV-vis spektrumu.



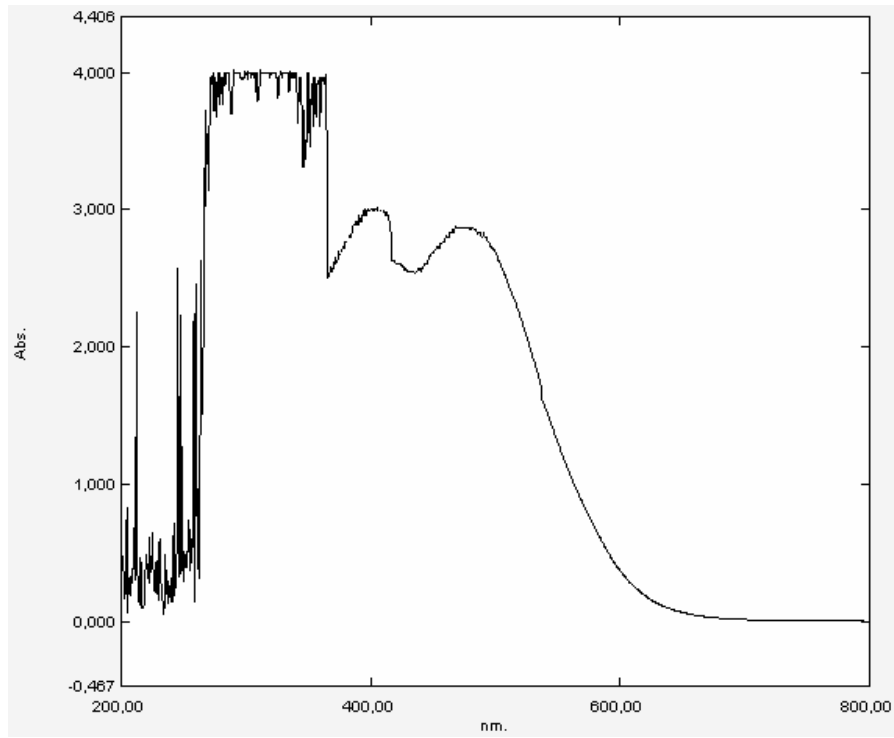
Şekil 5.35. [Cu(L₂)₂] $\cdot$ 4H₂O kompleksinin UV-vis spektrumu.



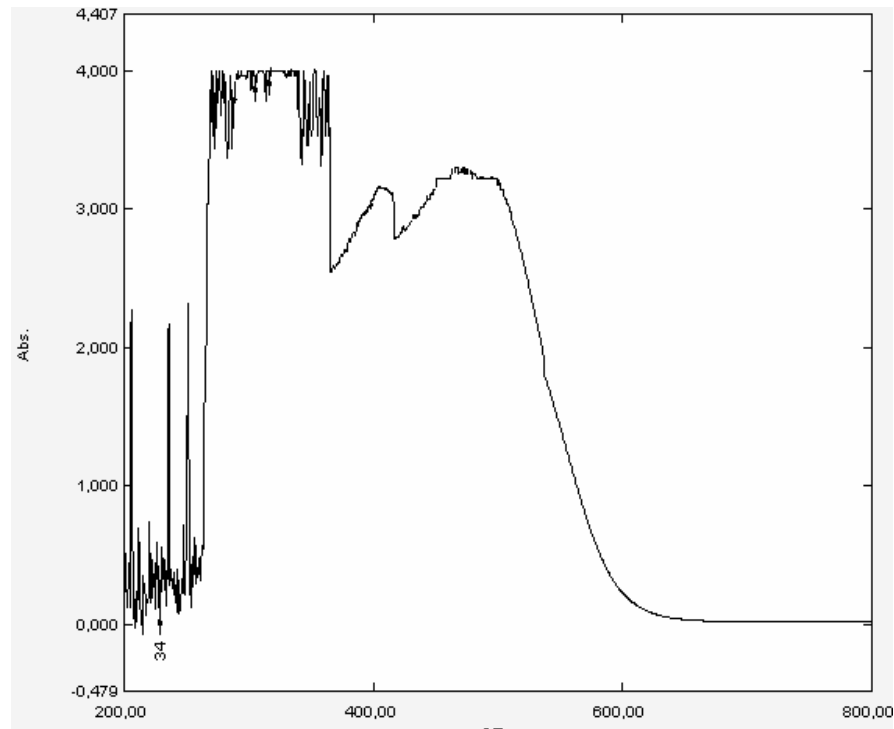
Şekil 5.36. $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-vis spektrumu.



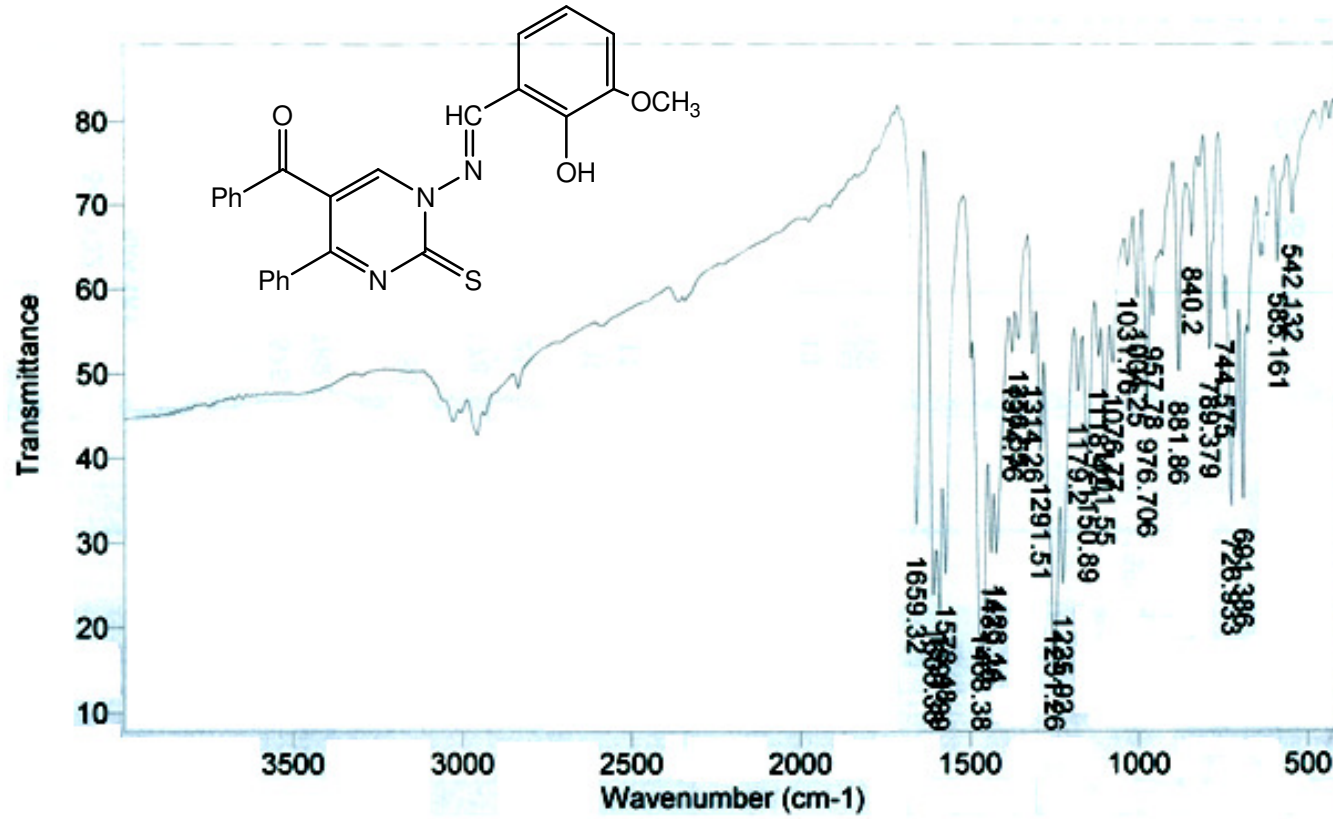
Şekil 5.37. $[\text{Co}(\text{L}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-vis spektrumu.



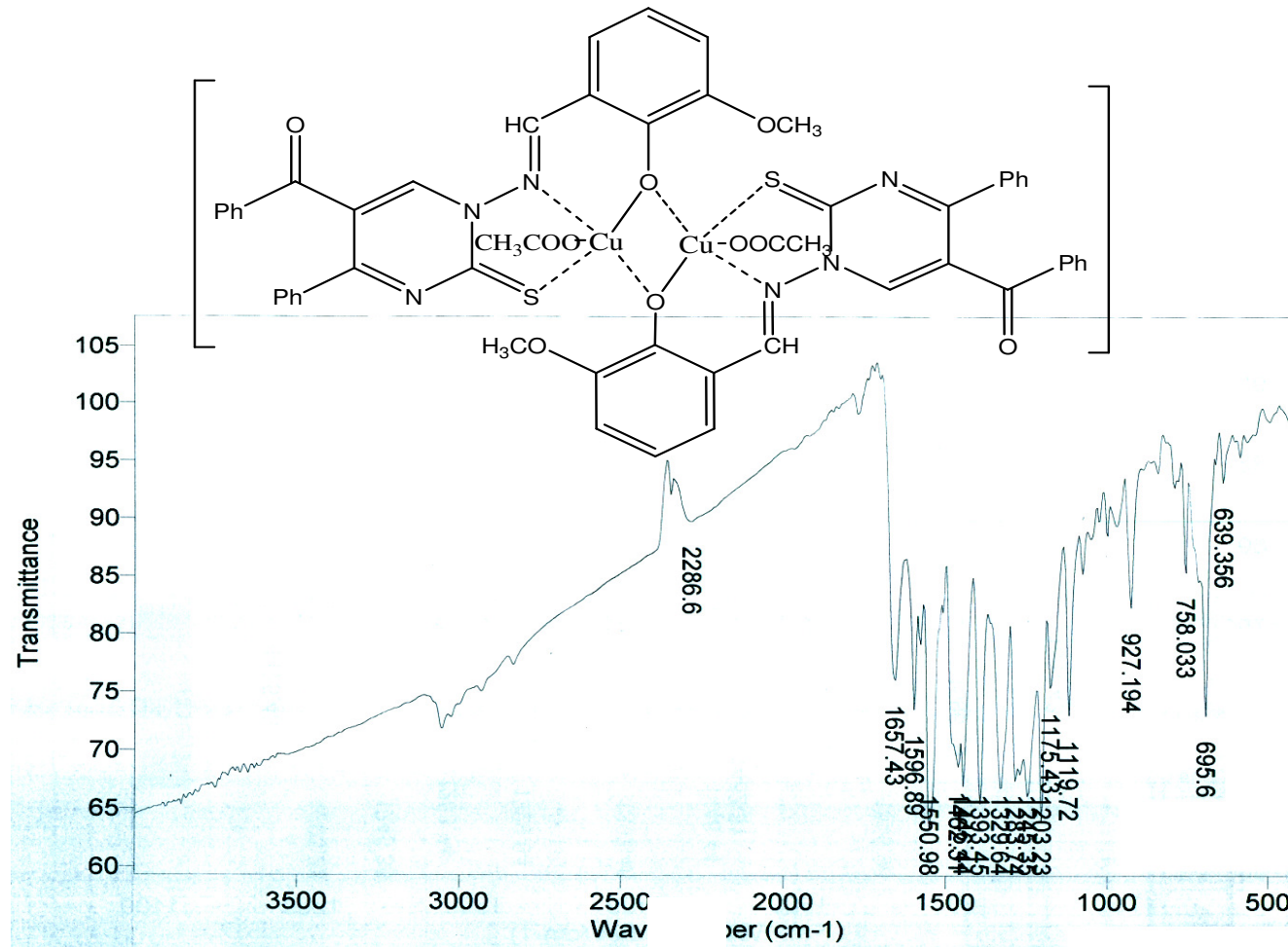
Şekil 5.38. $[\text{Pt}(\text{L}_2)_2] \cdot \text{Cl}_2$ kompleksinin UV-vis spektrumu.



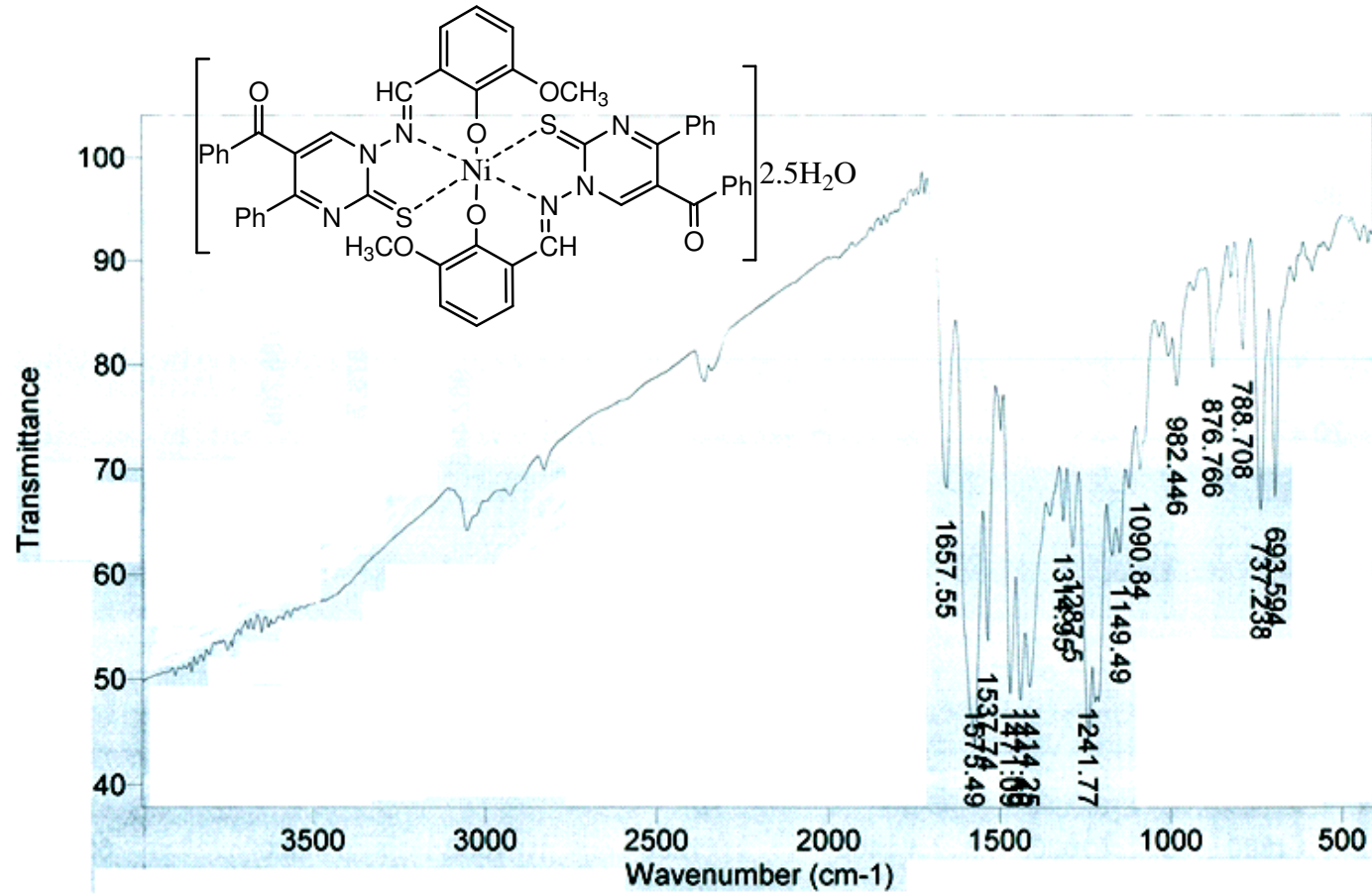
Şekil 5.39. $[\text{Pd}(\text{L}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-vis spektrumu.



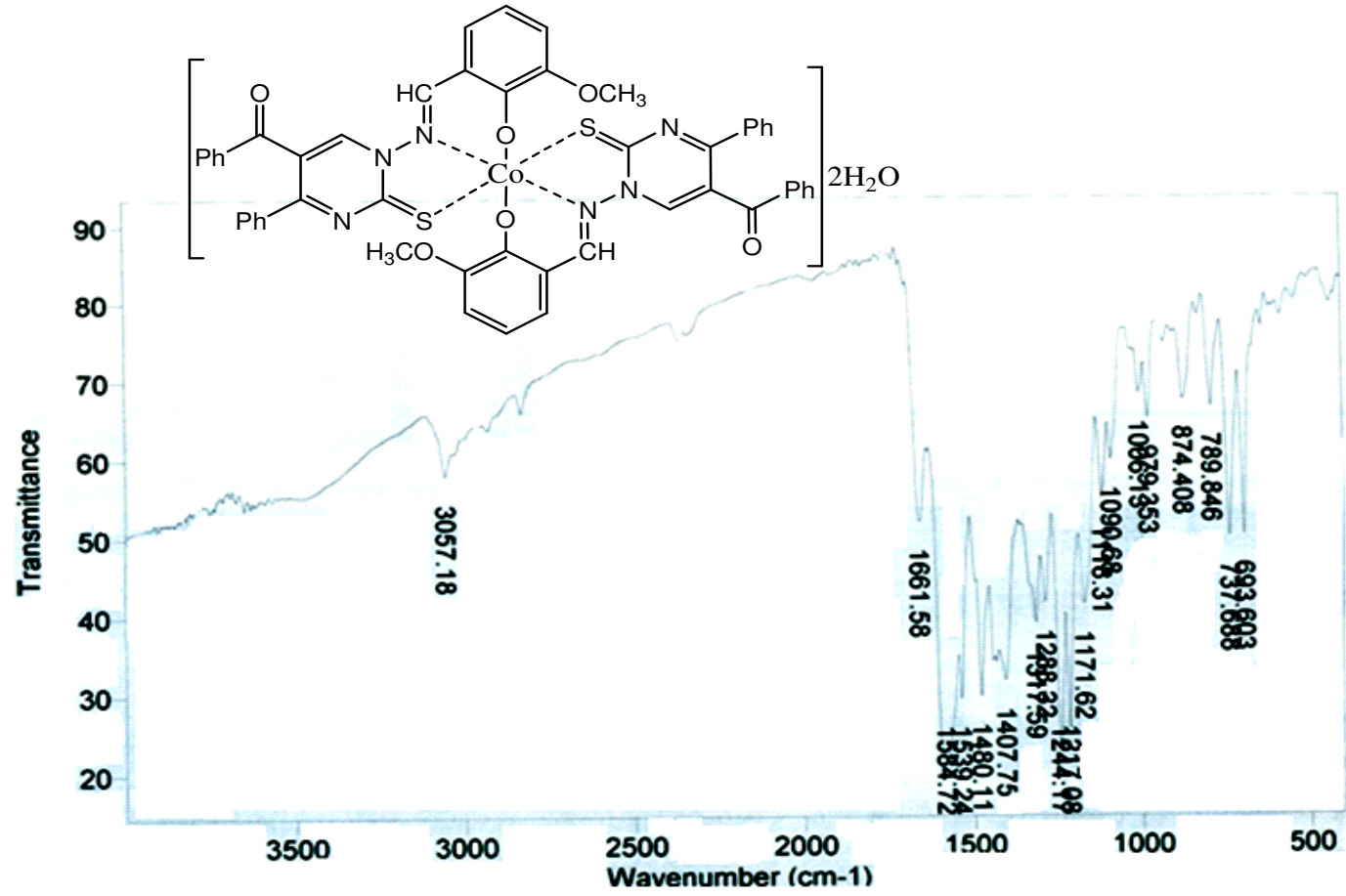
Şekil 5.40. L₃H ligandının IR spektrumu.



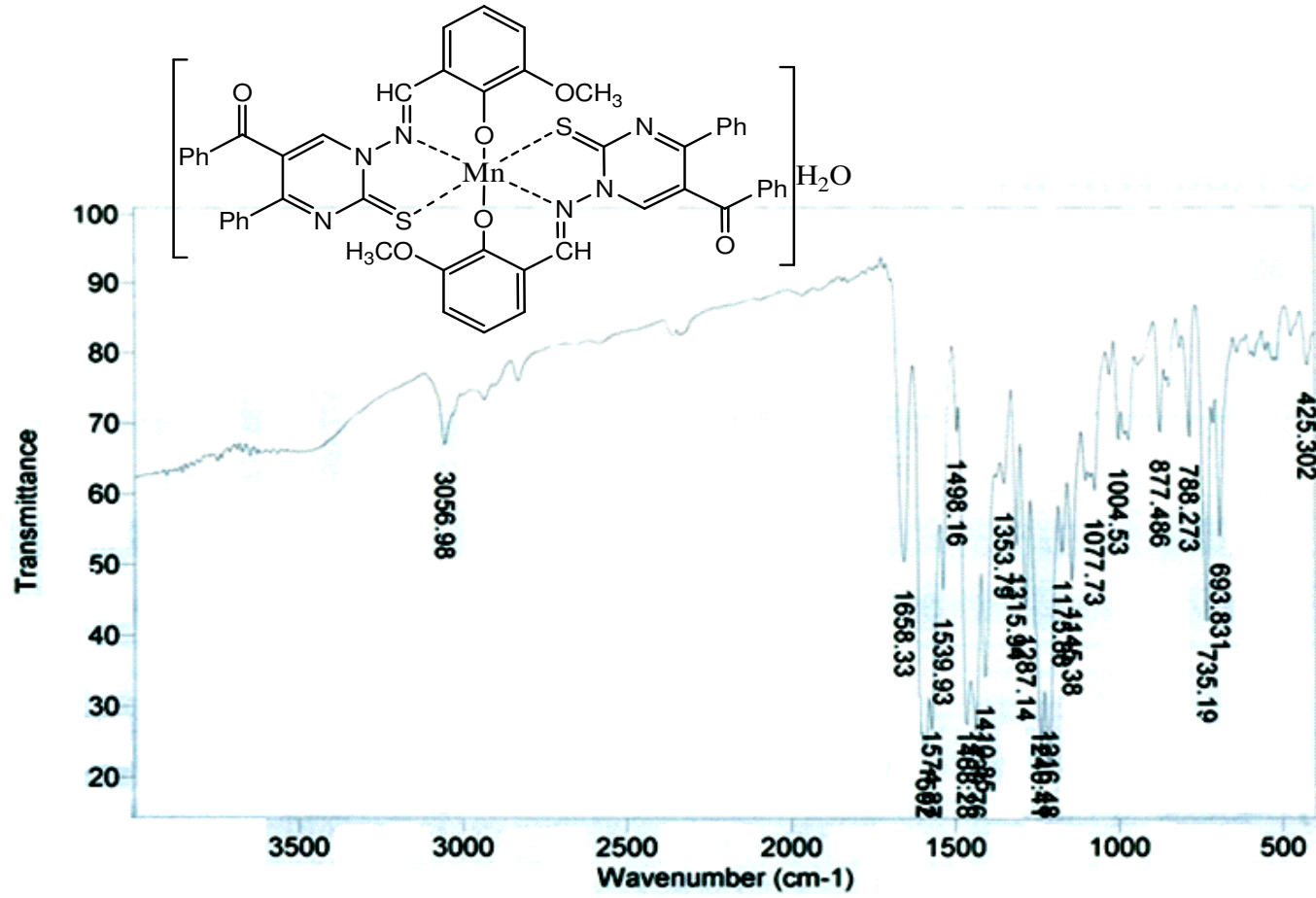
Şekil 5.41. $[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ kompleksinin IR spektrumu.



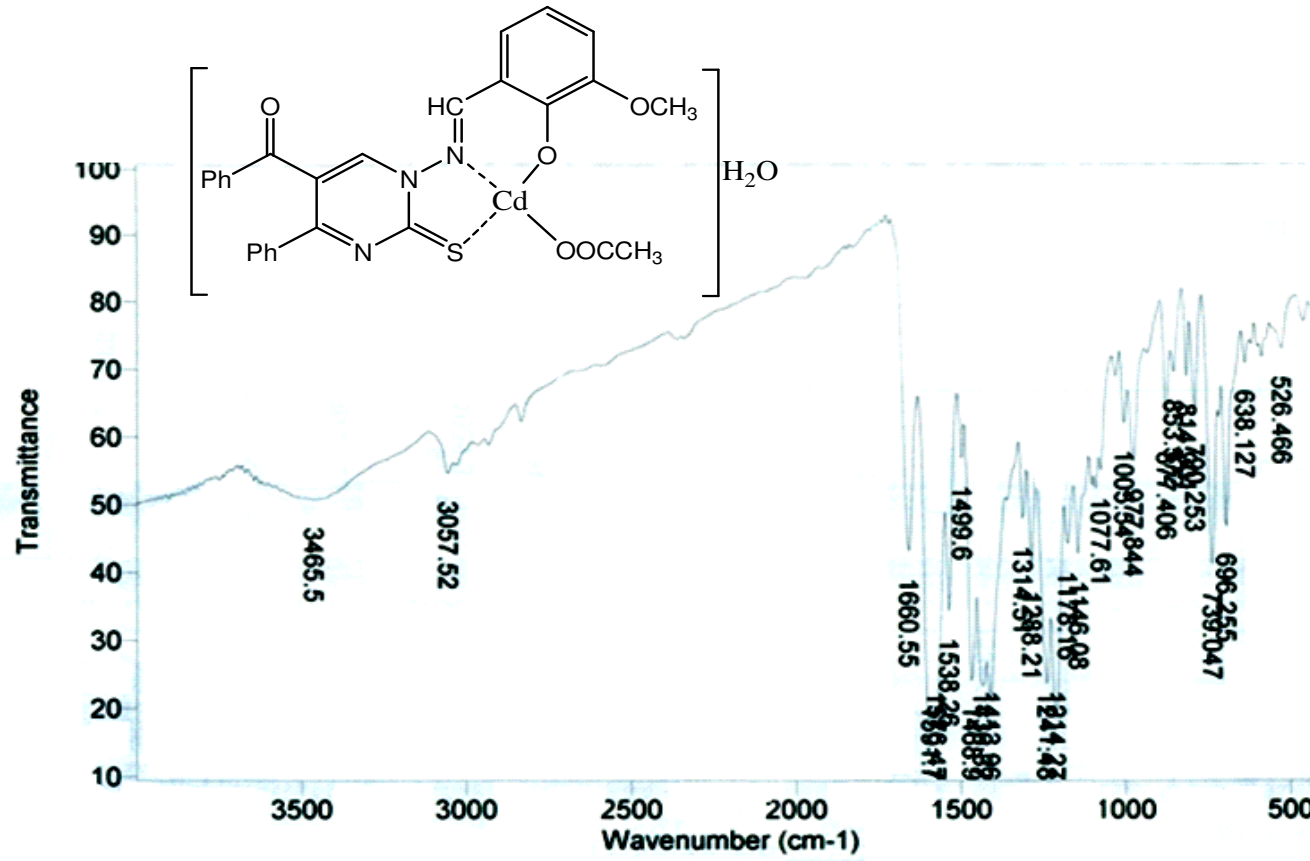
Şekil 5.42. $[Ni(L_3)_2] \cdot 2.5H_2O$ kompleksinin IR spektrumu.



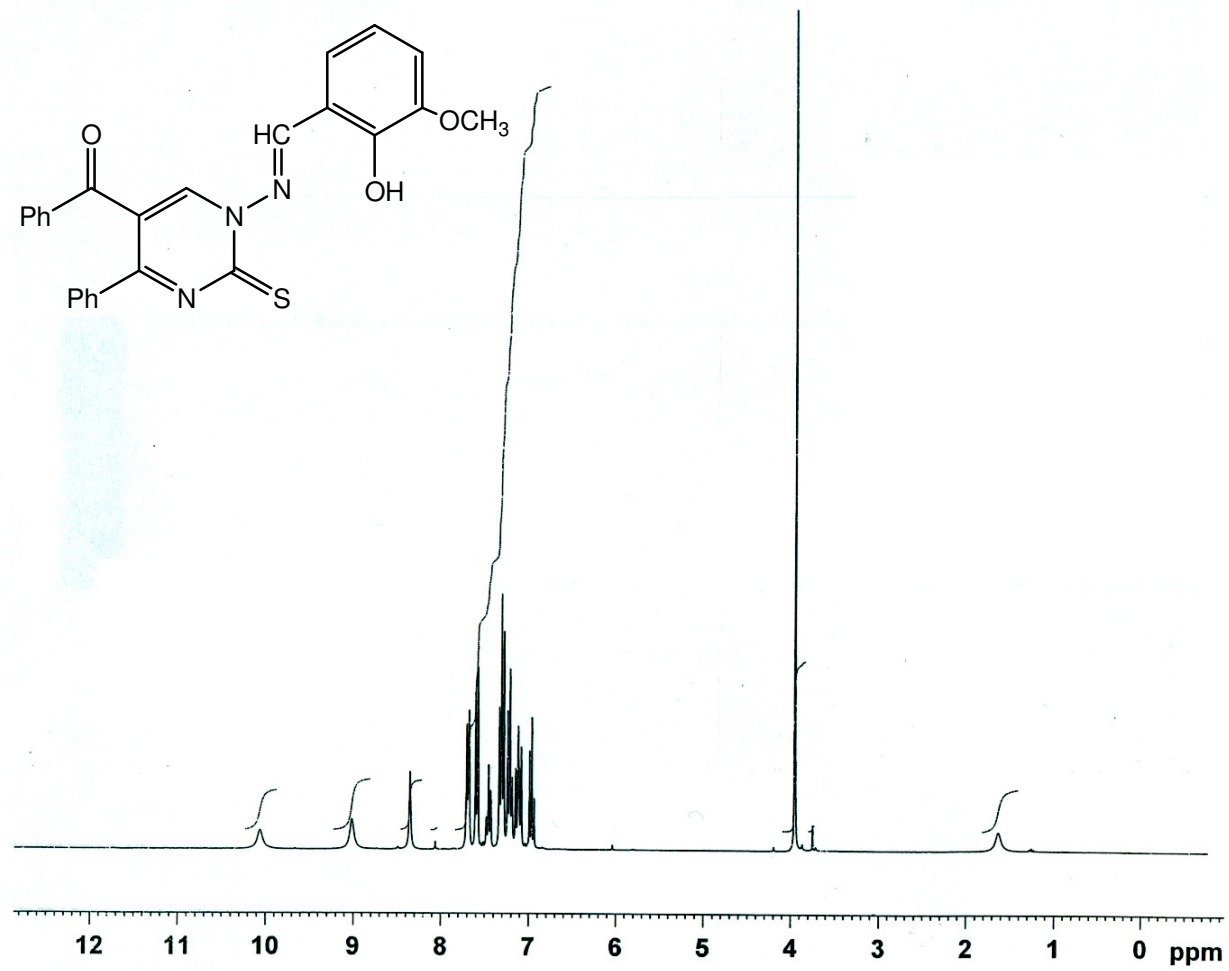
Şekil 5.43. $[Co(L_3)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksinin IR spektrumu.



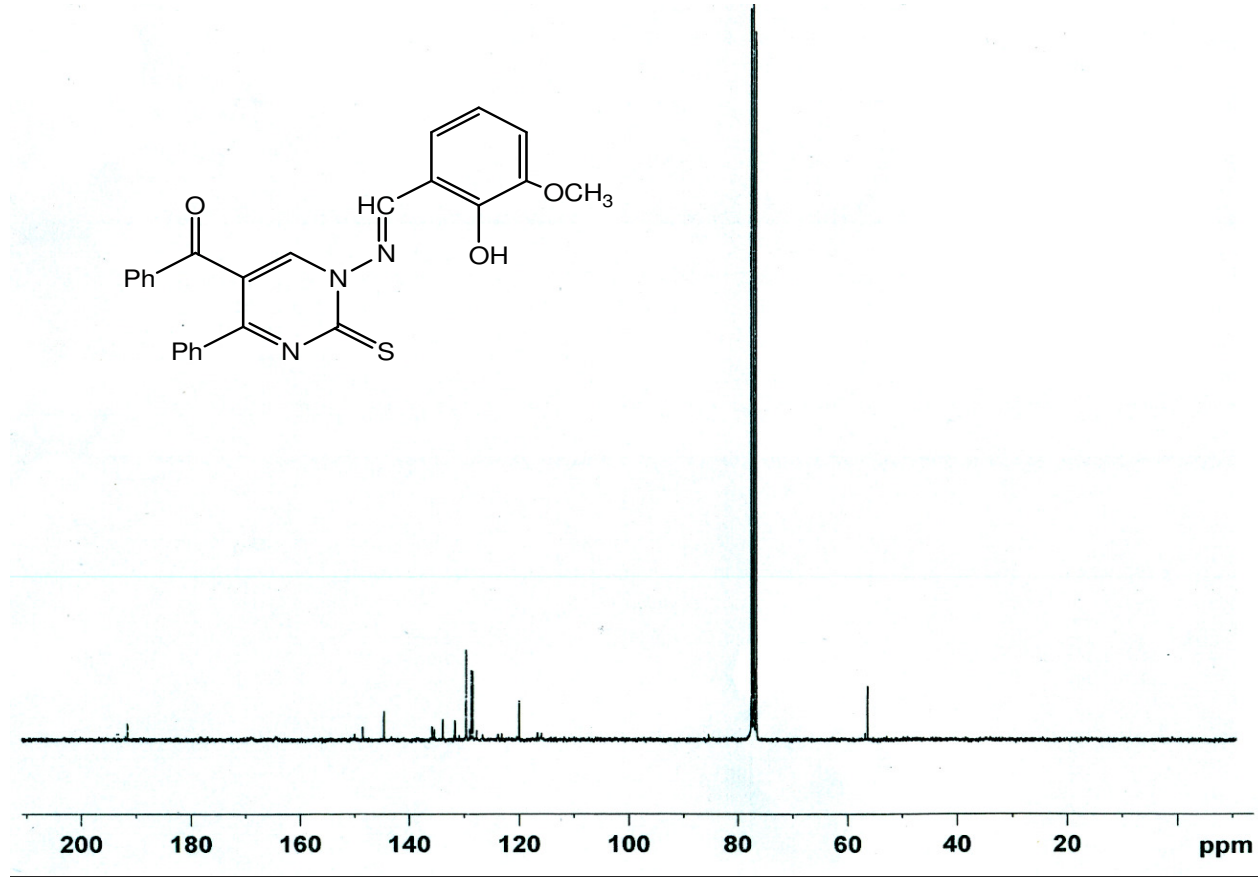
Şekil 5.44. $[Mn(L_3)_2] \cdot H_2O$ kompleksinin IR spektrumu.



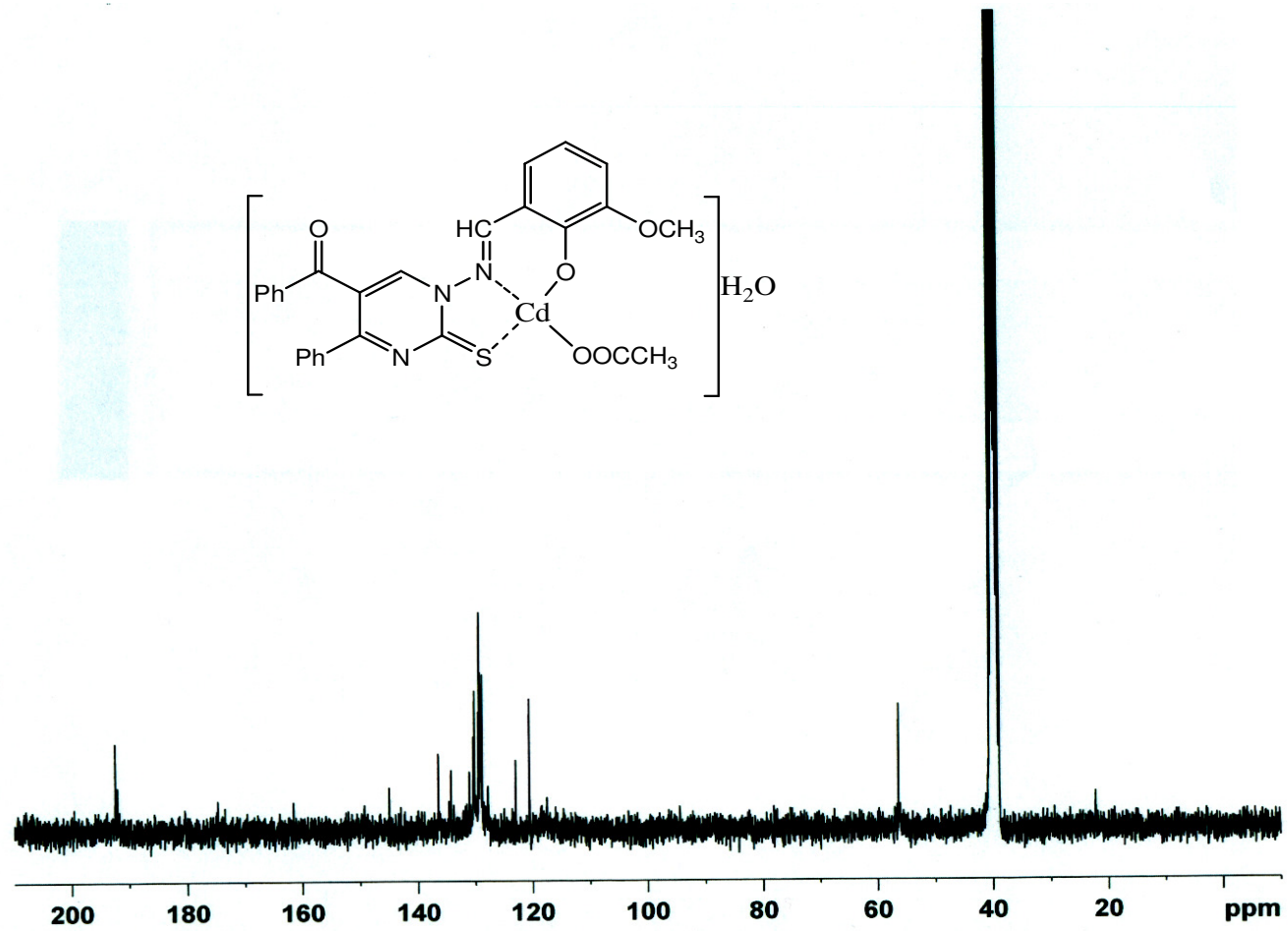
Şekil 5.45. $[Cd(L_3)(CH_3COO)] \cdot H_2O$ kompleksinin IR spektrumu.



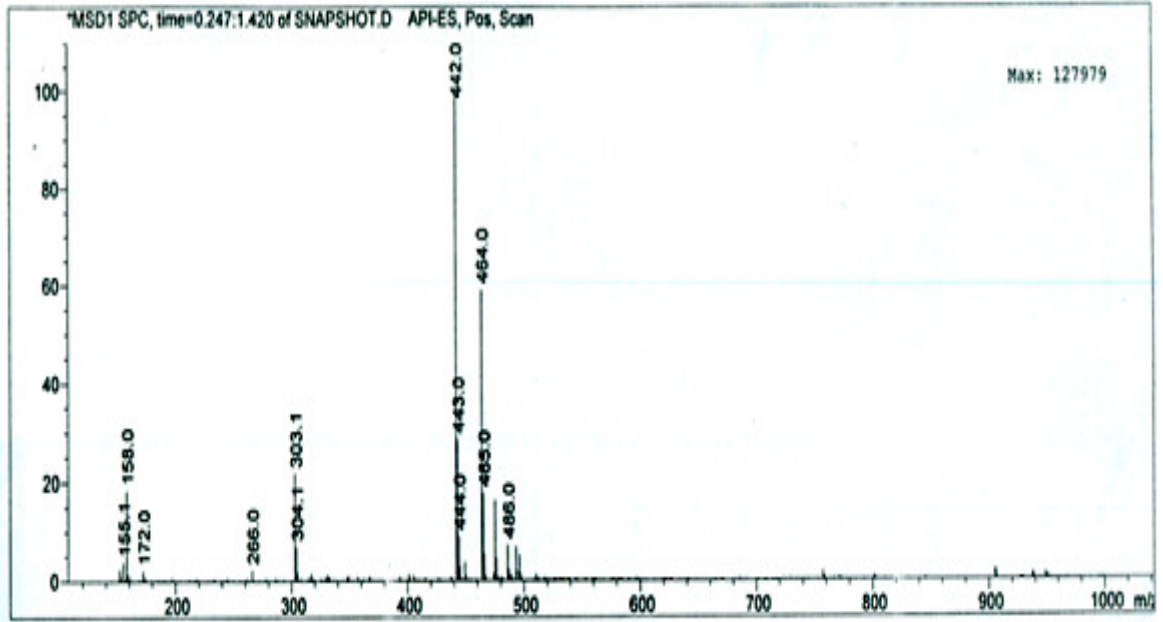
Şekil 5.46. L_3H ligandının ^1H -NMR spektrumu.



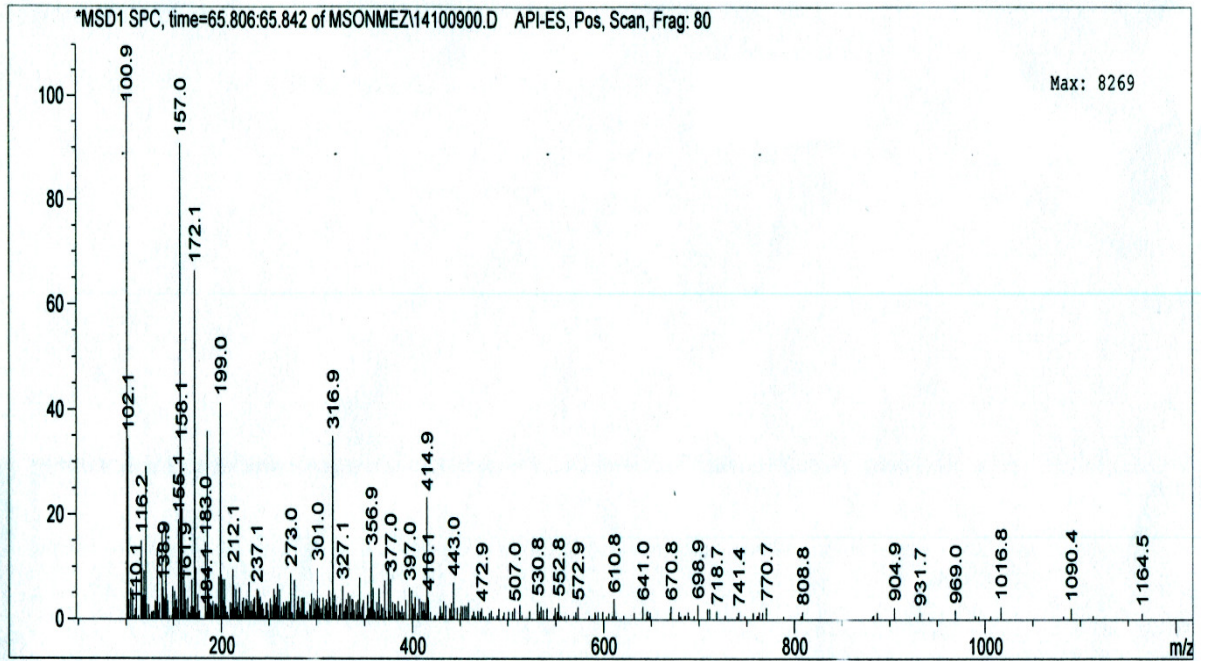
Şekil 5.47. L₃H ligandının ¹³C-NMR spektrumu.



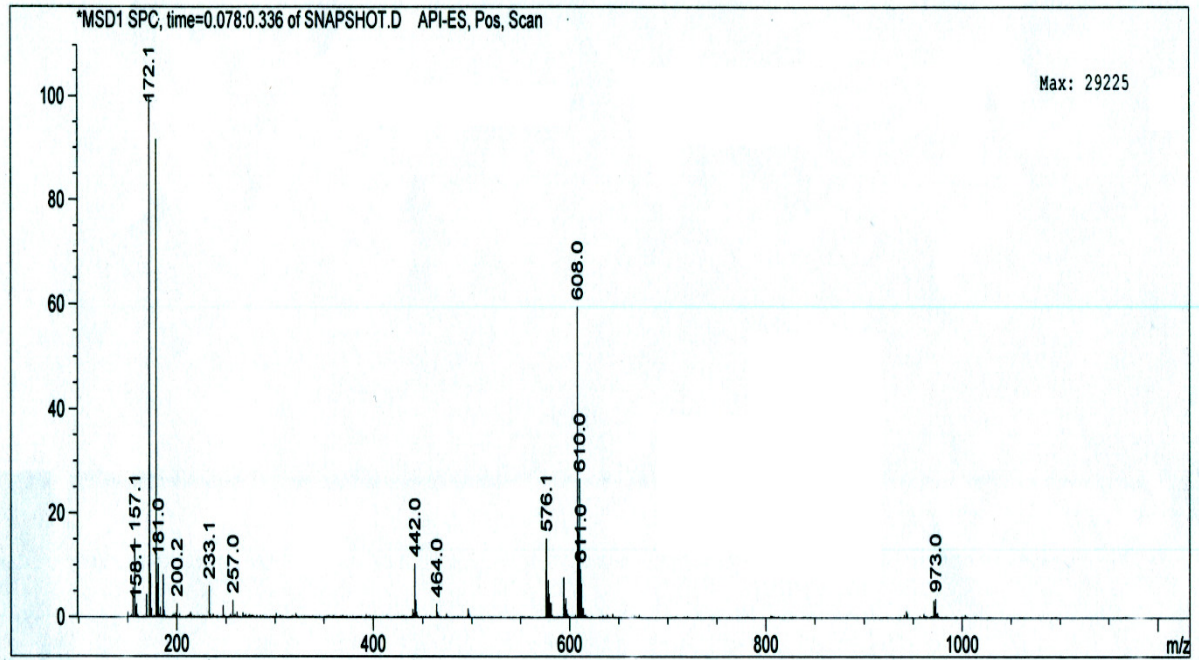
Şekil 5.48. $[Cd(L_3)(CH_3COO)] \cdot H_2O$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu.



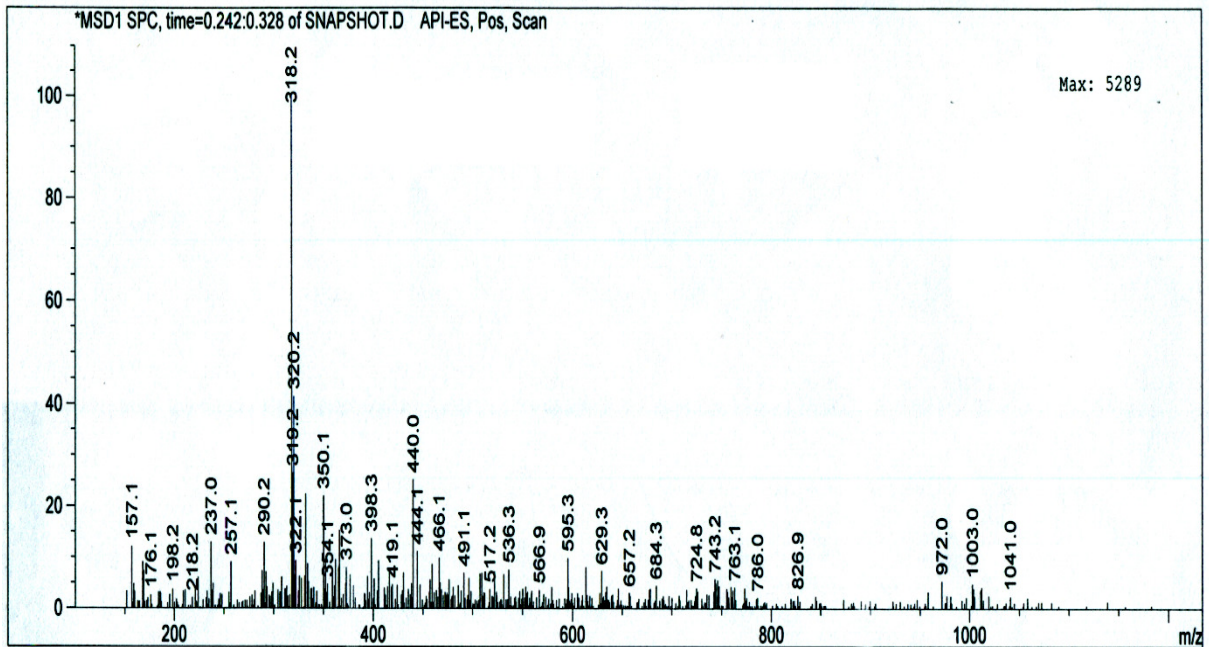
Şekil 5.49. L₃H ligandının LC-MS spektrumu.



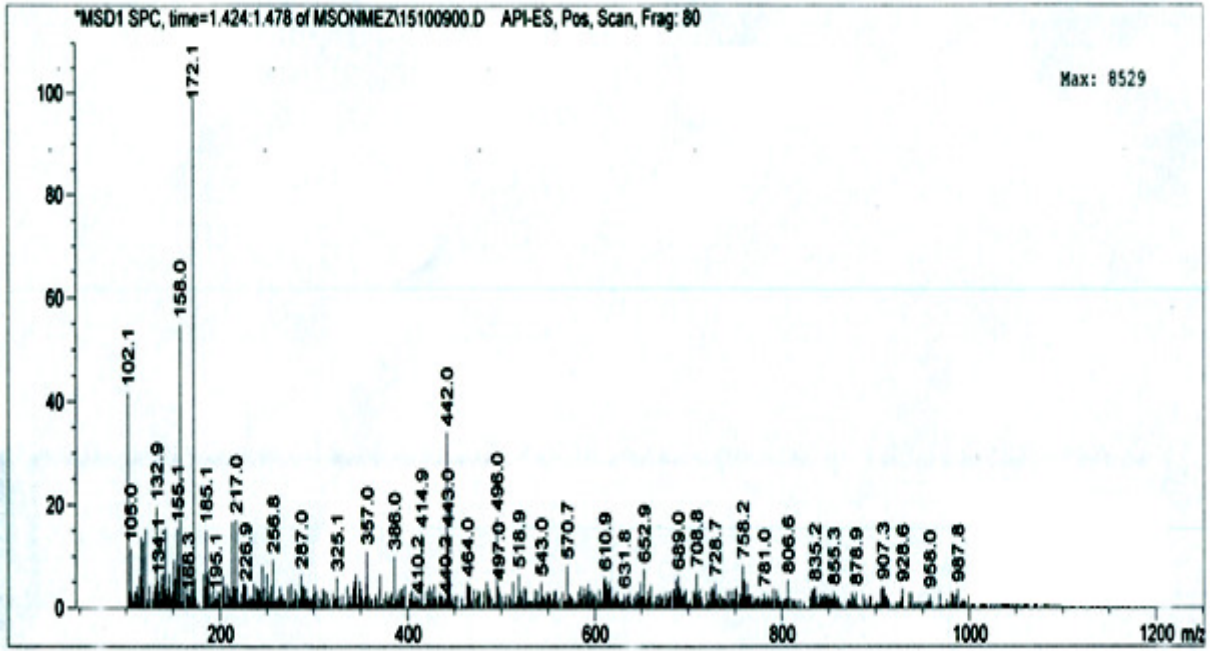
Şekil 5.50. [Cu₂(L₃)₂(CH₃COO)₂] kompleksinin LC-MS spektrumu.



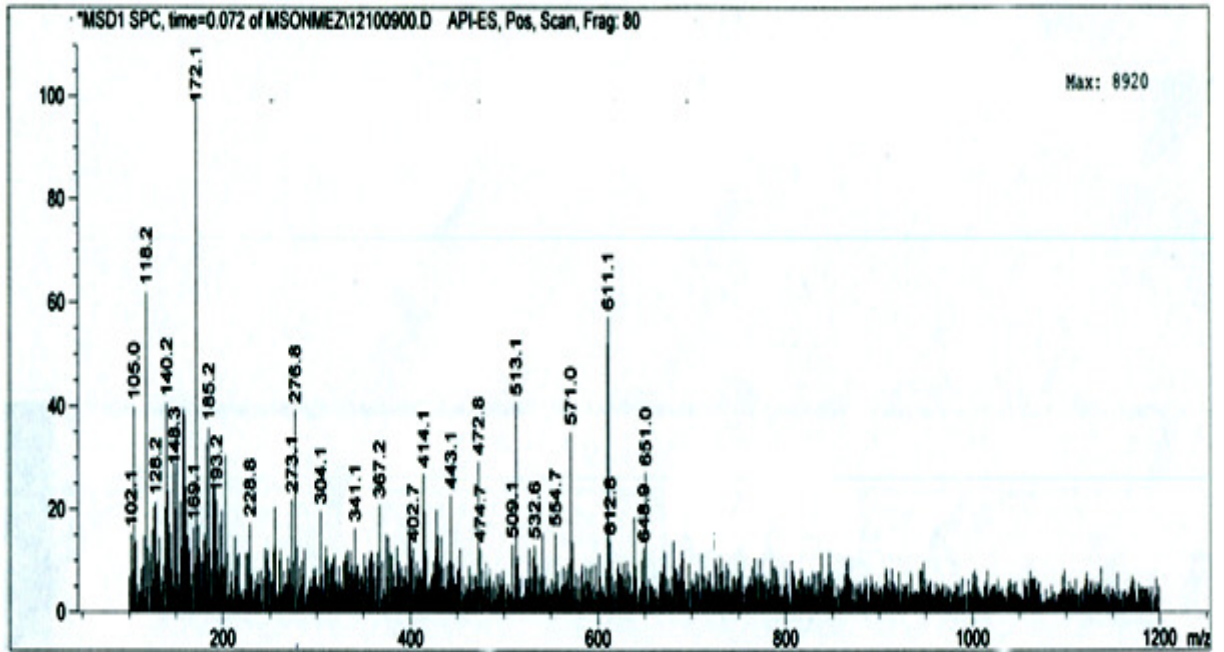
Şekil 5.51. $[\text{Ni}(\text{L}_3)_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin LC-MS spektrumu.



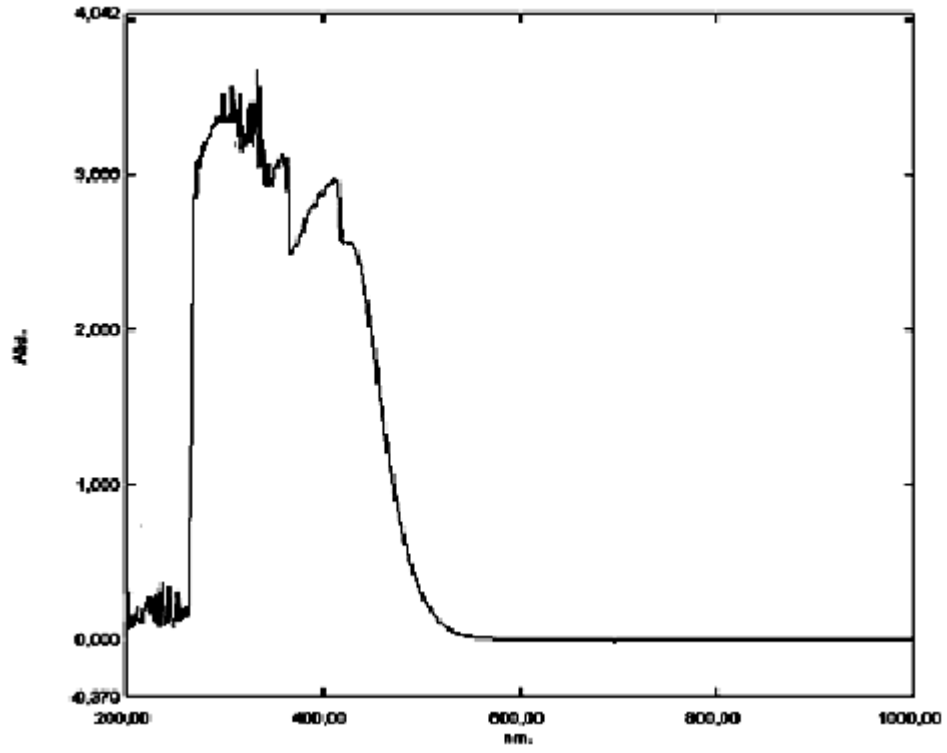
Şekil 5.52. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin LC-MS spektrumu.



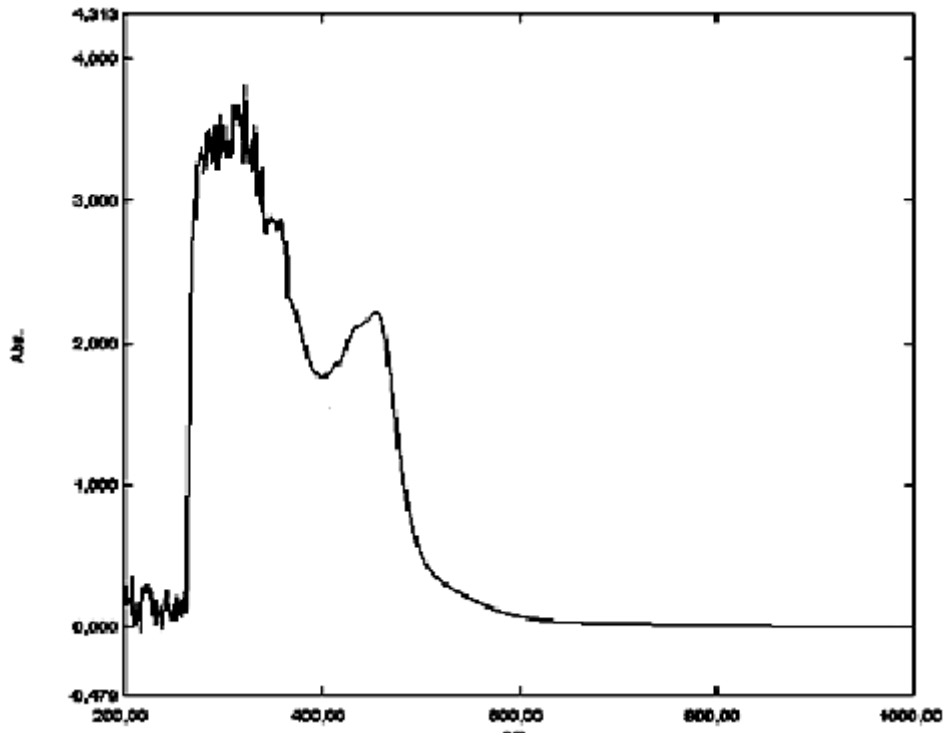
Şekil 5.53. $[\text{Mn}(\text{L}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin LC-MS spektrumu.



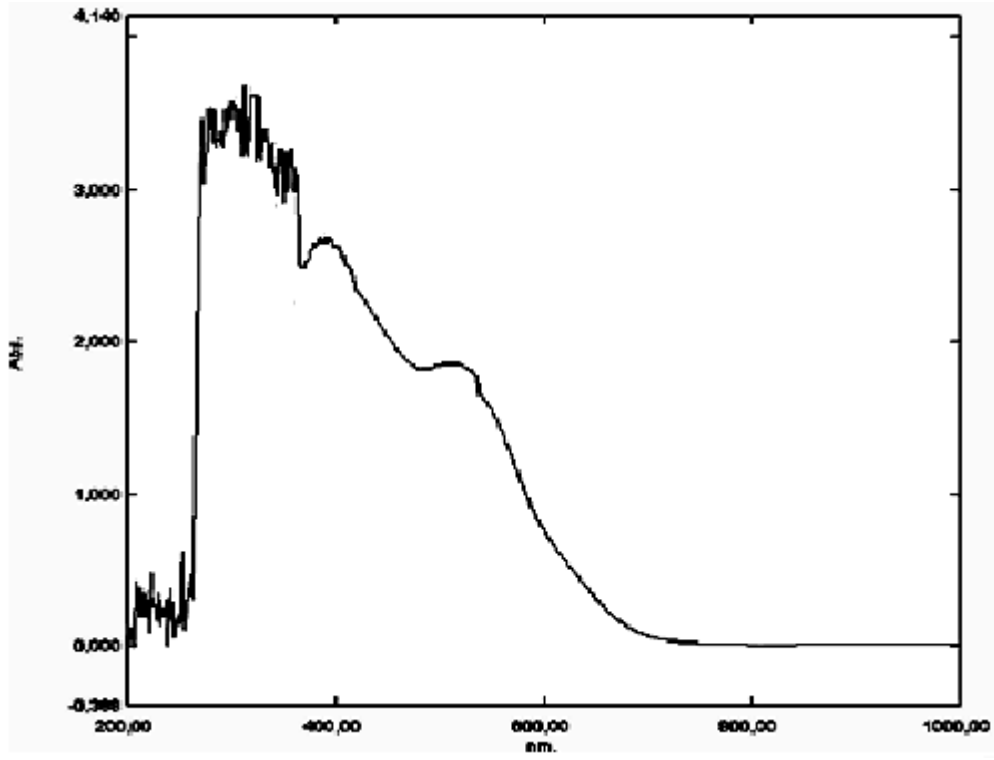
Şekil 5.54. $[\text{Cd}(\text{L}_3)(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin LC-MS spektrumu.



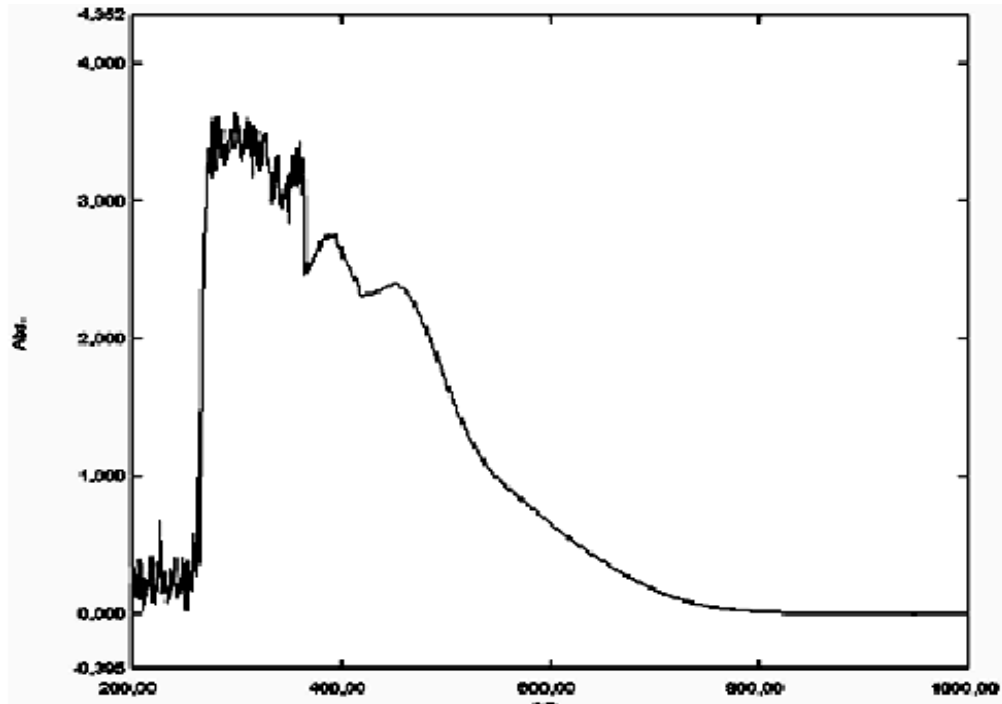
Şekil 5.55. L_3H ligandının UV-vis spektrumu.



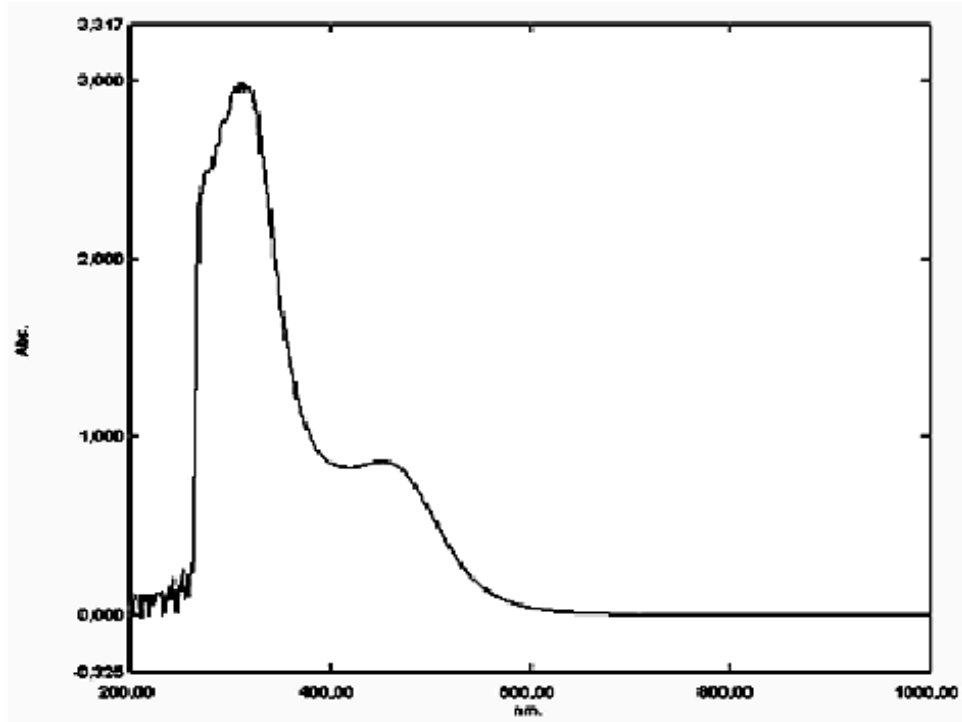
Şekil 5.56. $[Cu_2(L_3)_2(CH_3COO)_2]$ kompleksinin UV-vis spektrumu.



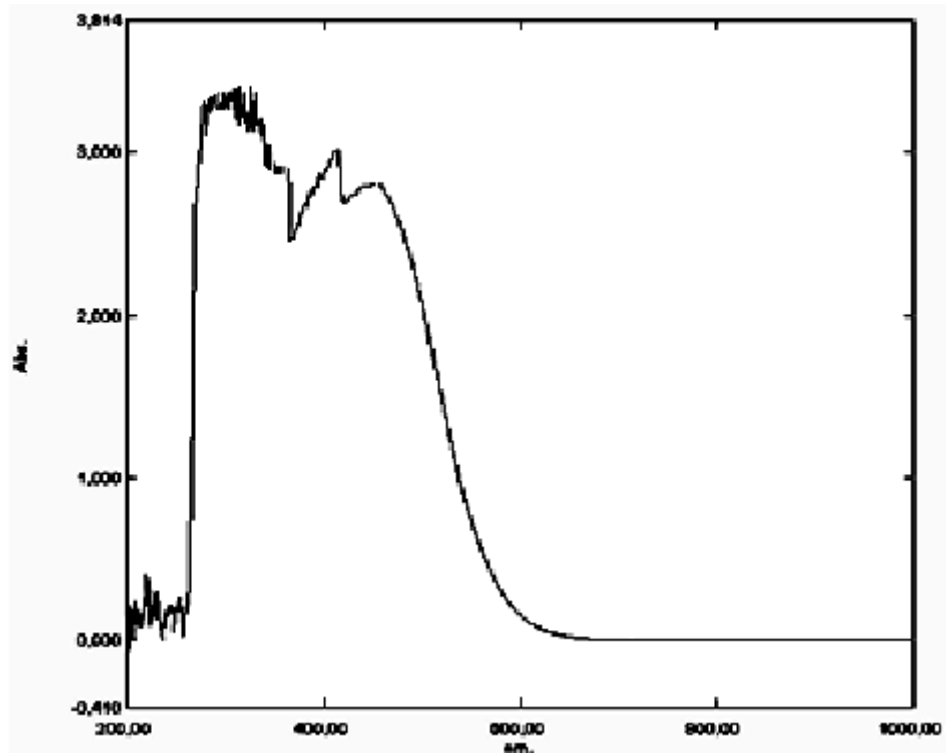
Şekil 5.57. $[\text{Ni}(\text{L}_3)_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-vis spektrumu.



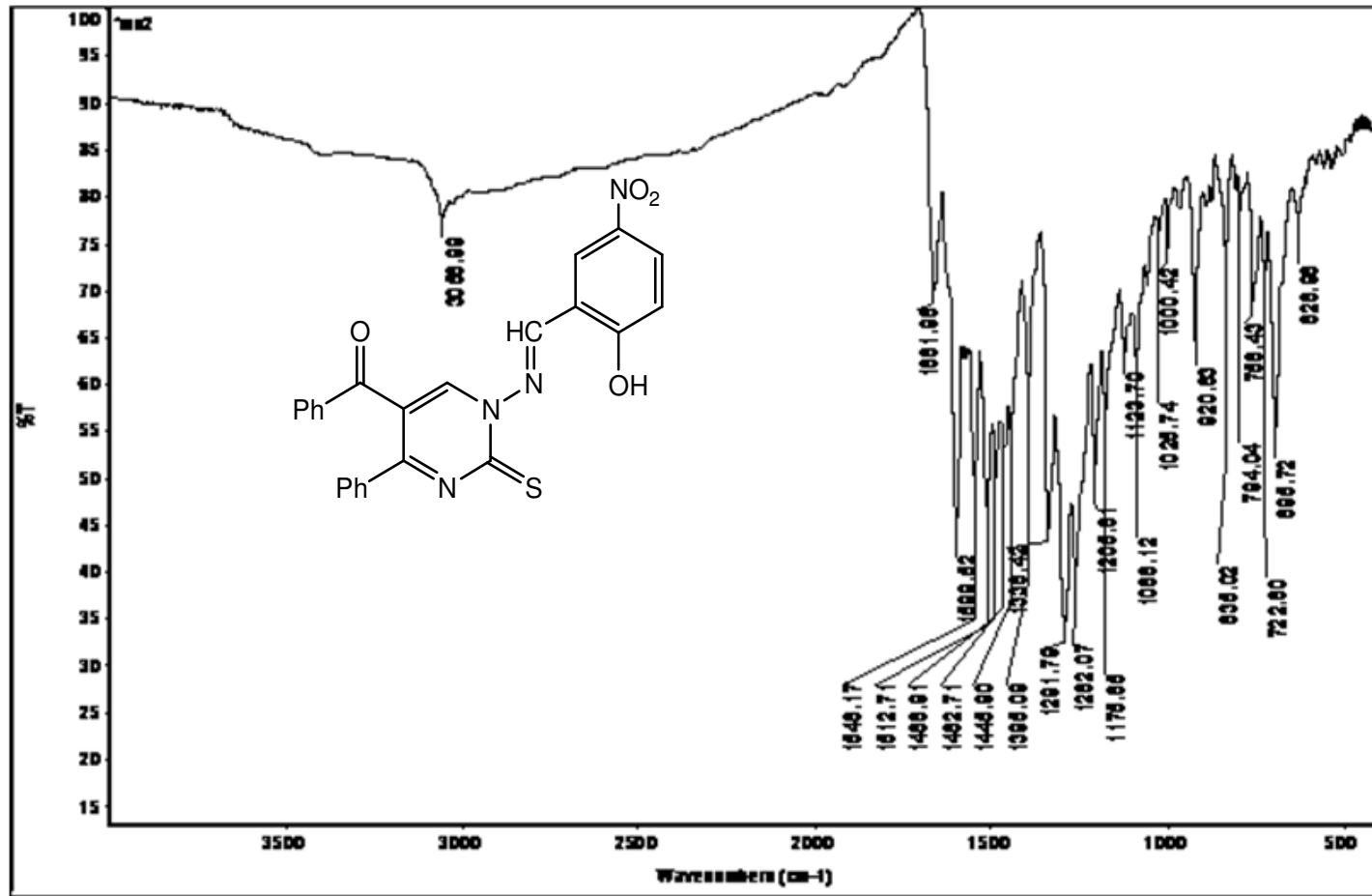
Şekil 5.58. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-vis spektrumu.



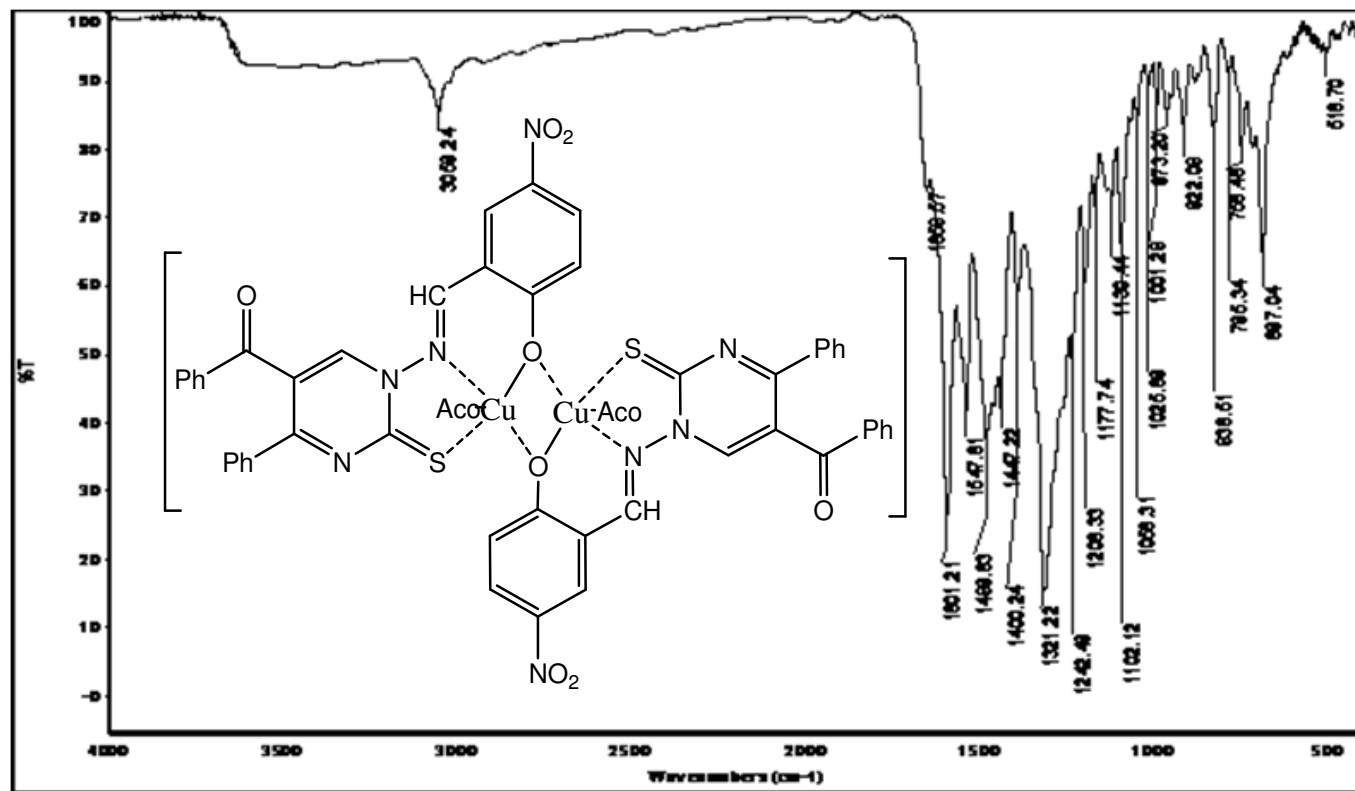
Şekil 5.59. $[\text{Mn}(\text{L}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-vis spektrumu.



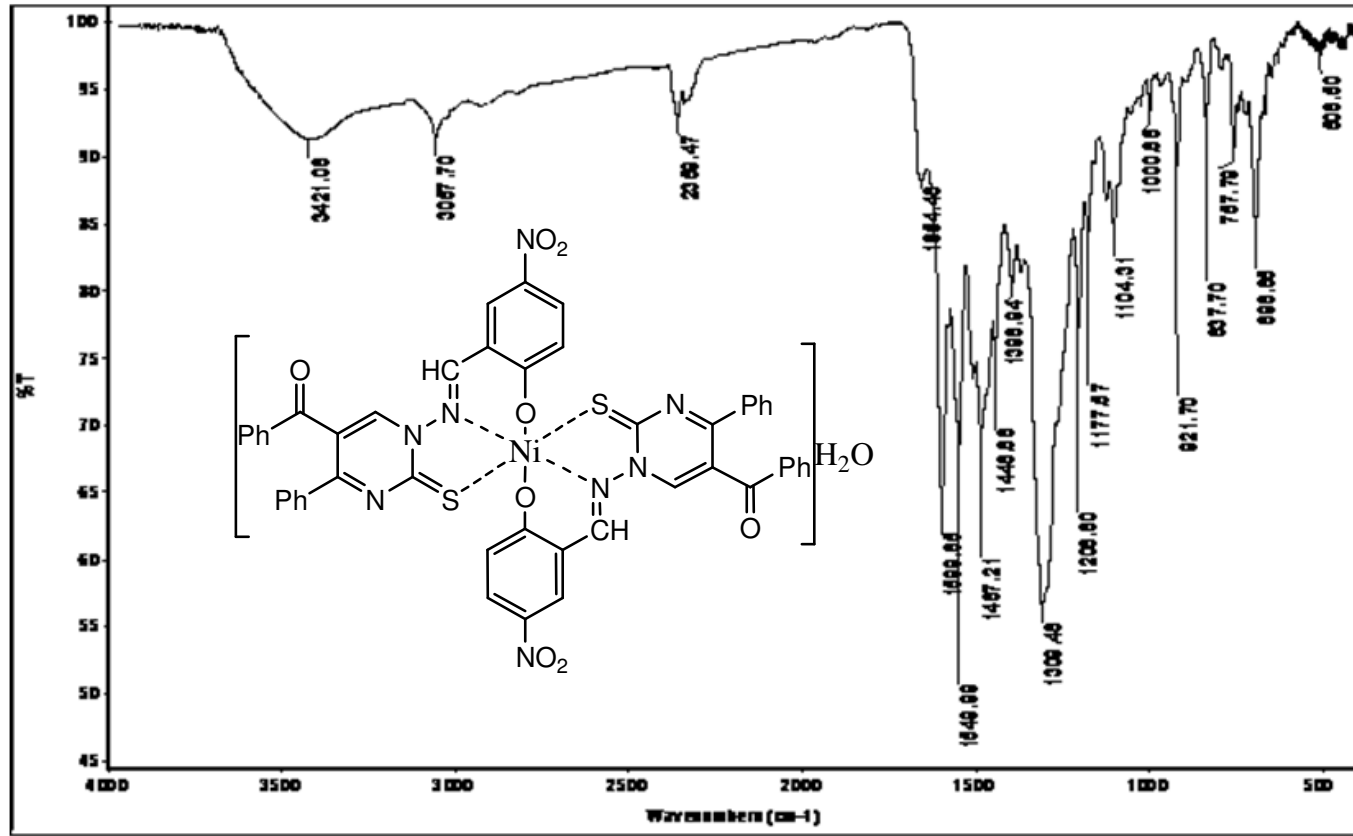
Şekil 5.60. $[\text{Cd}(\text{L}_3)(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-vis spektrumu.



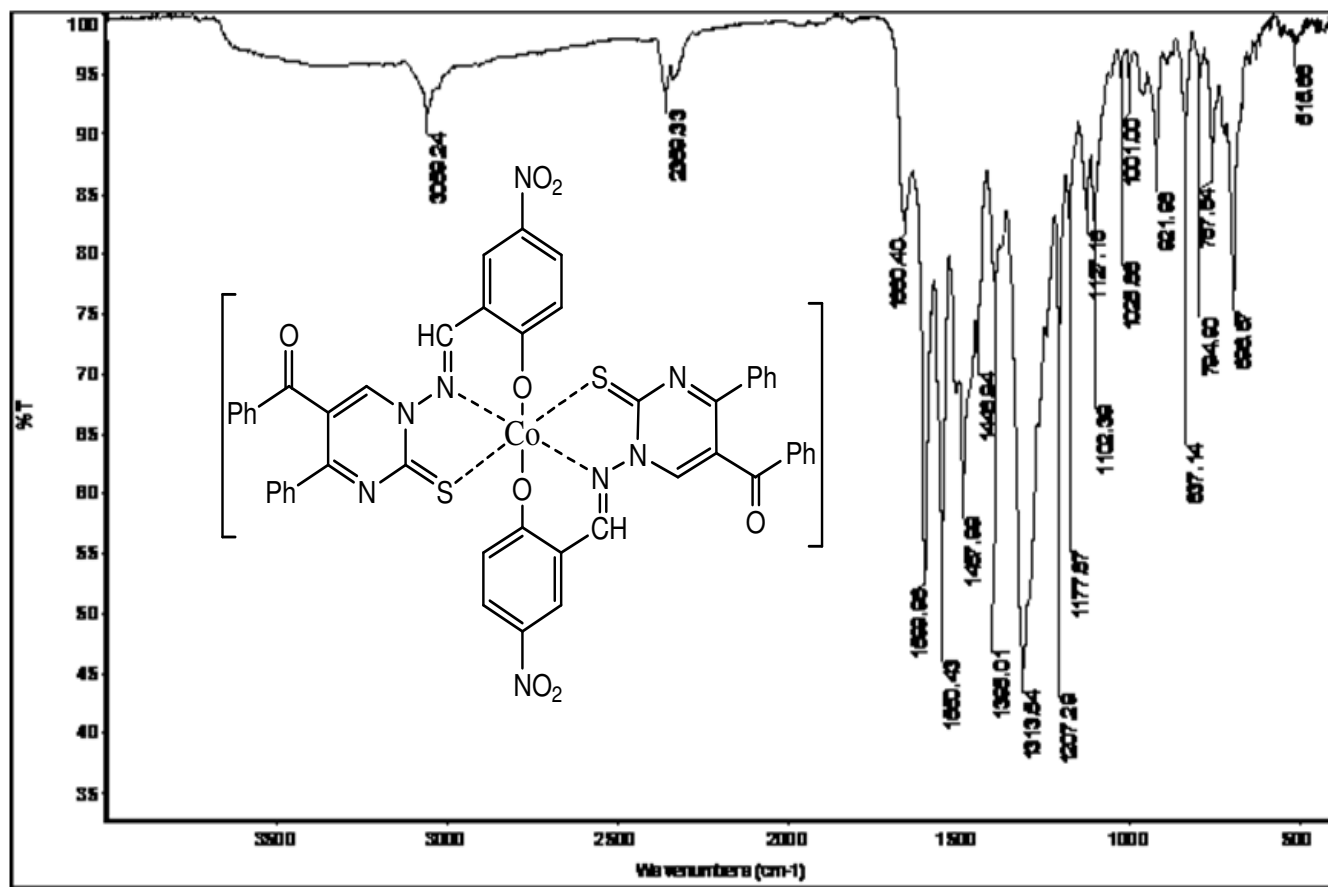
Şekil 5.61. L_4H ligandının IR spektrumu.



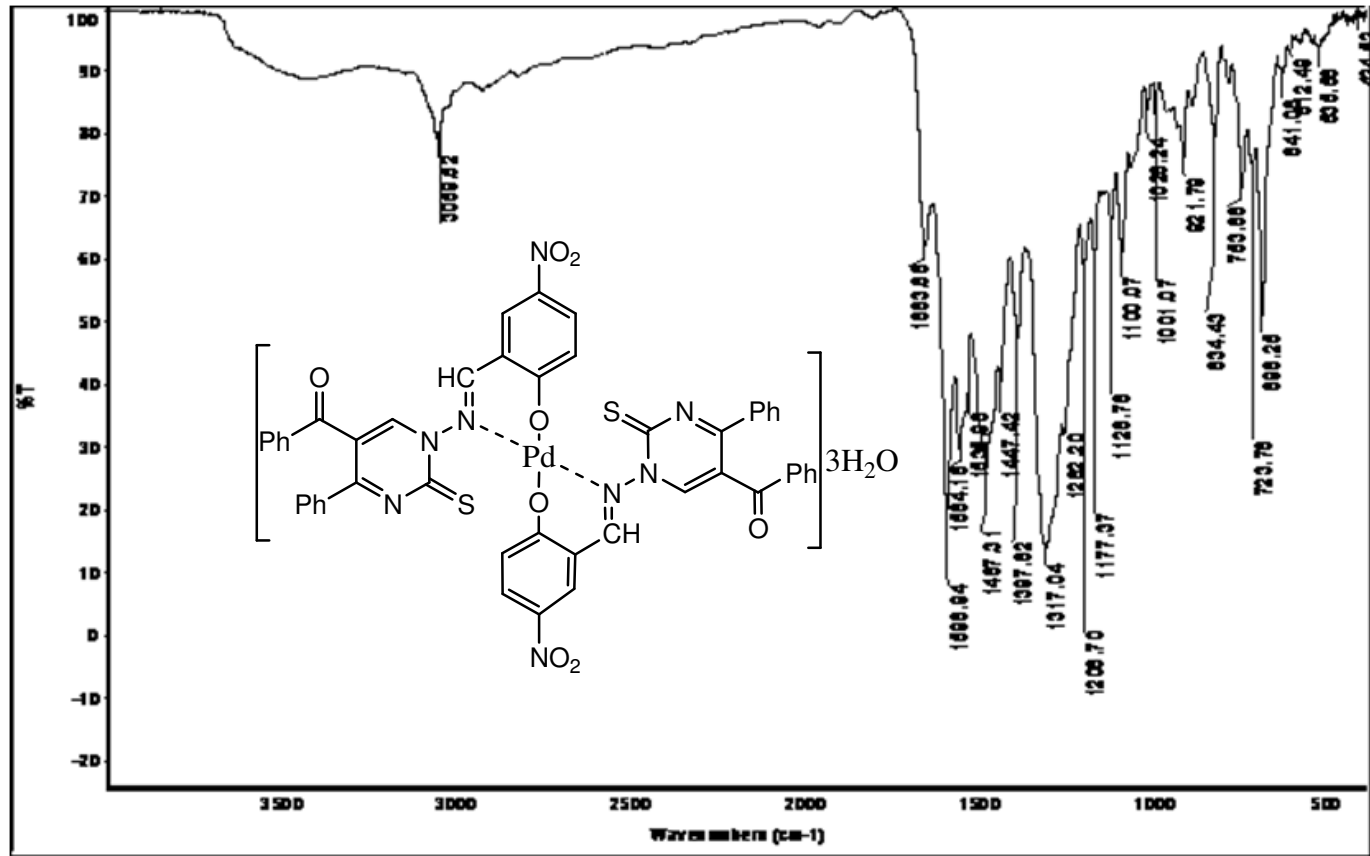
Şekil 5.62. $[\text{Cu}_2(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ kompleksinin IR spektrumu.



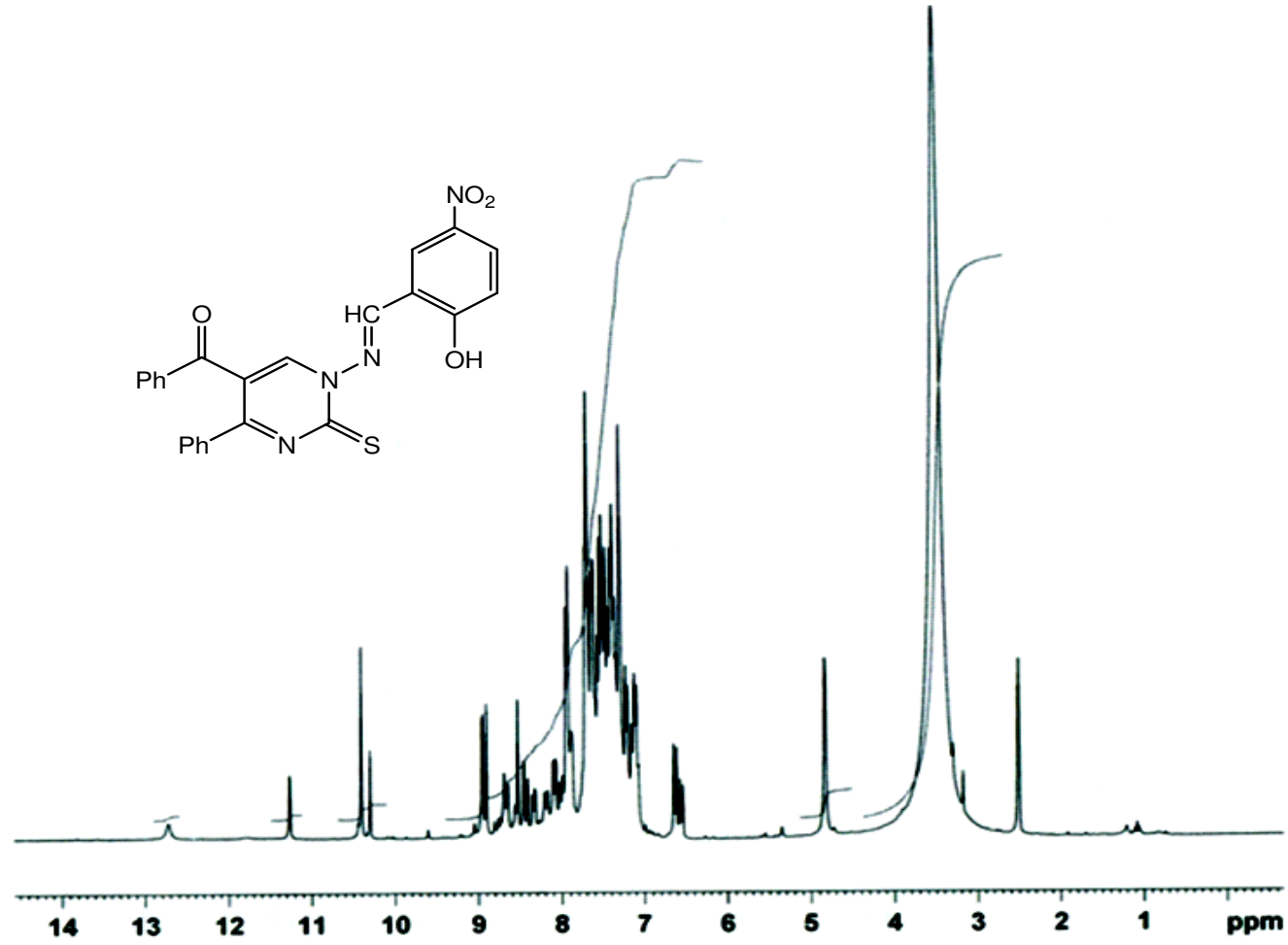
Şekil 5.63. [Ni(L₄)₂]·H₂O kompleksinin IR spektrumu.



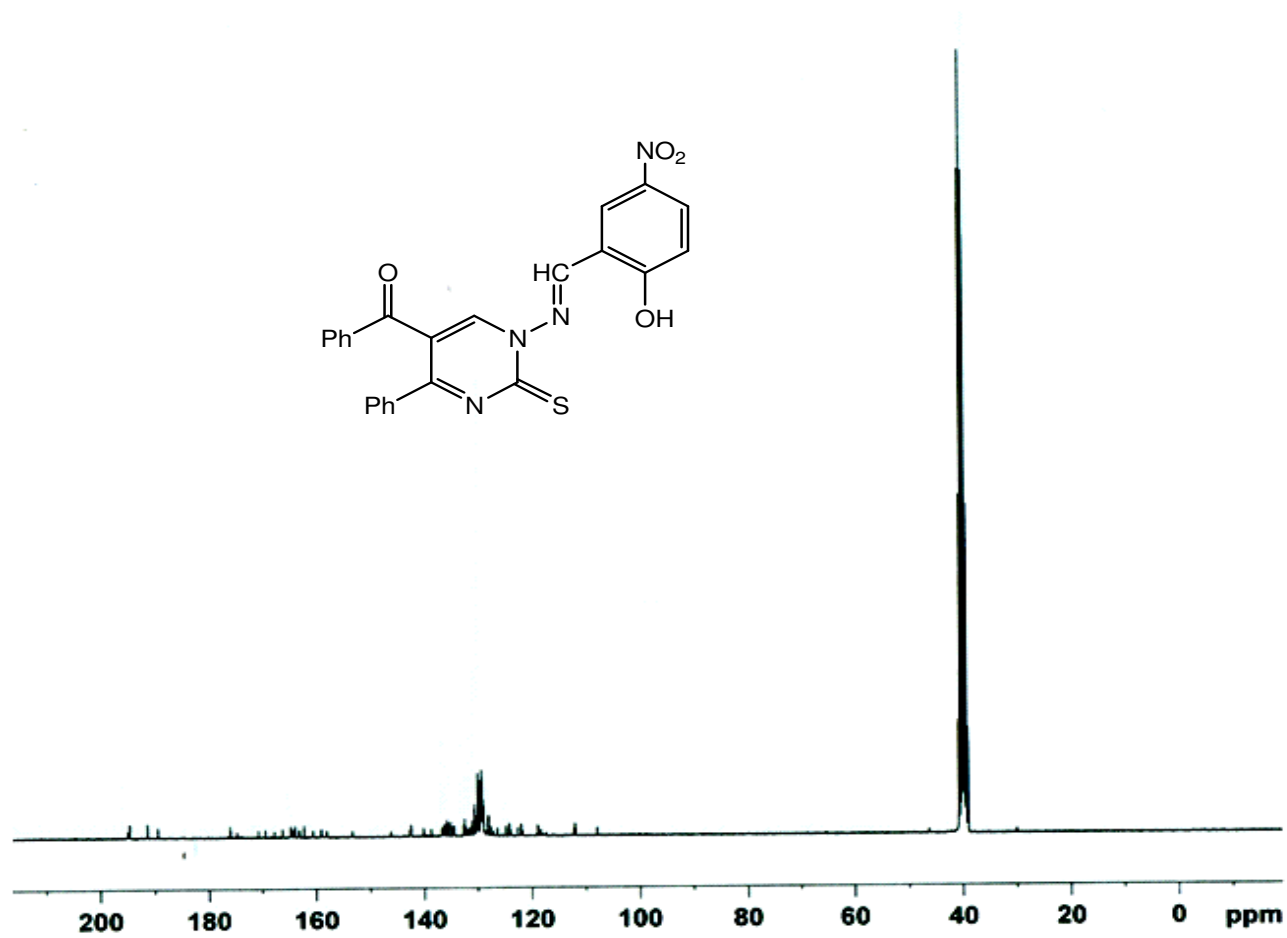
Şekil 5.64. $[Co(L_4)_2]$ kompleksinin IR spektrumu.



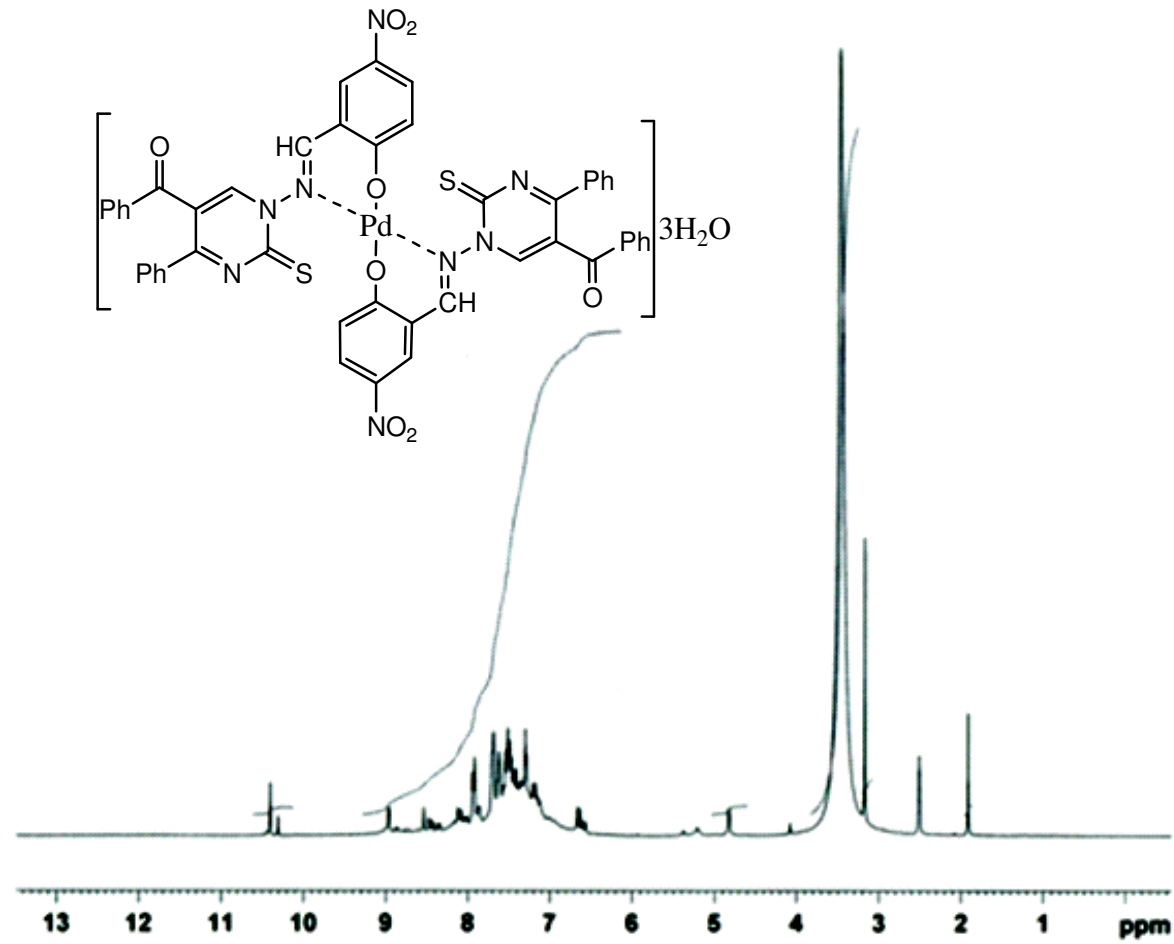
Şekil 5.65. [Pd(L₄)₂]·3H₂O kompleksinin IR spektrumu.



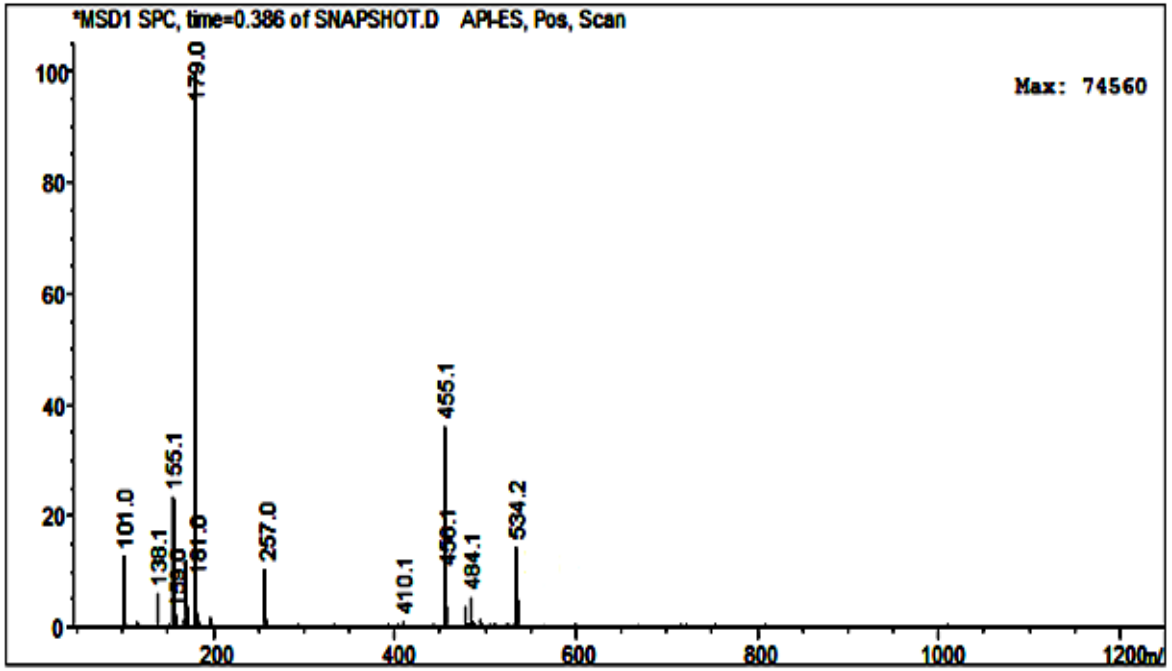
Şekil 5.66. L_4H ligandının ^1H -NMR spektrumu.



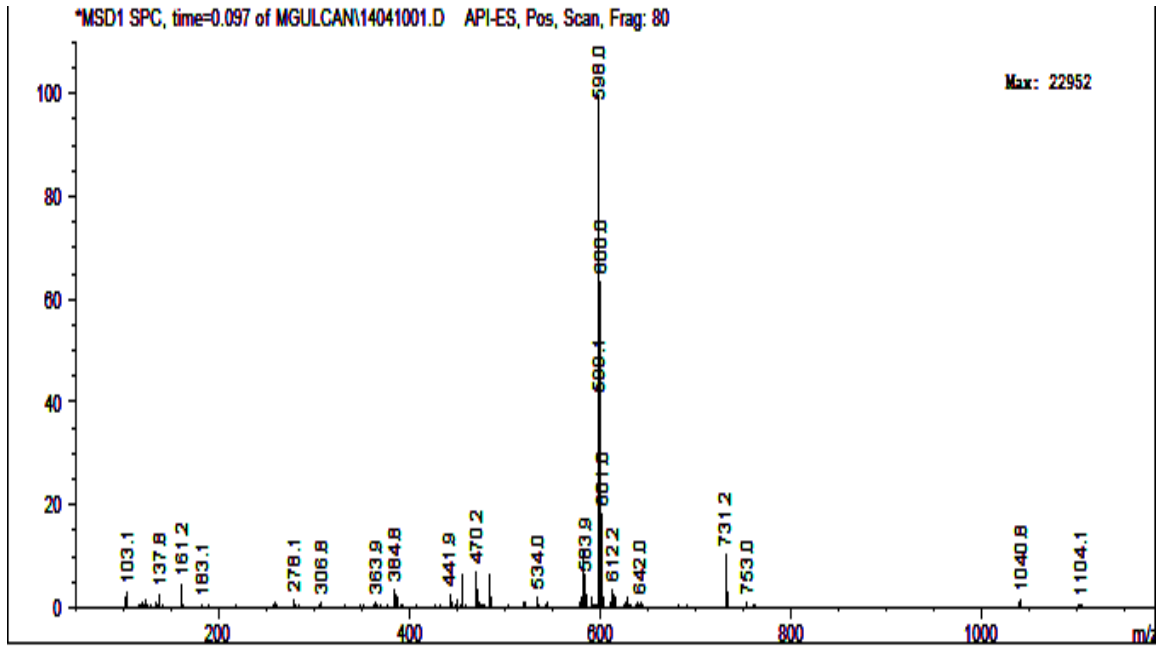
Şekil 5.67. L_4H ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.



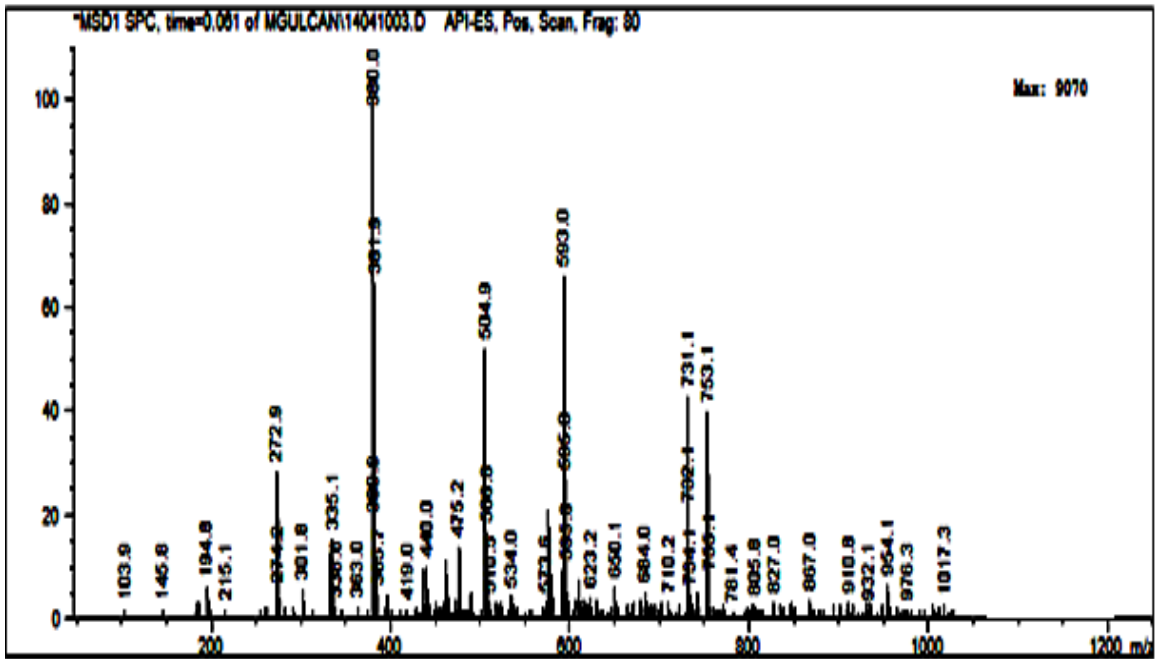
Şekil 5.68. $[Pd(L_4)_2] \cdot 3H_2O$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu.



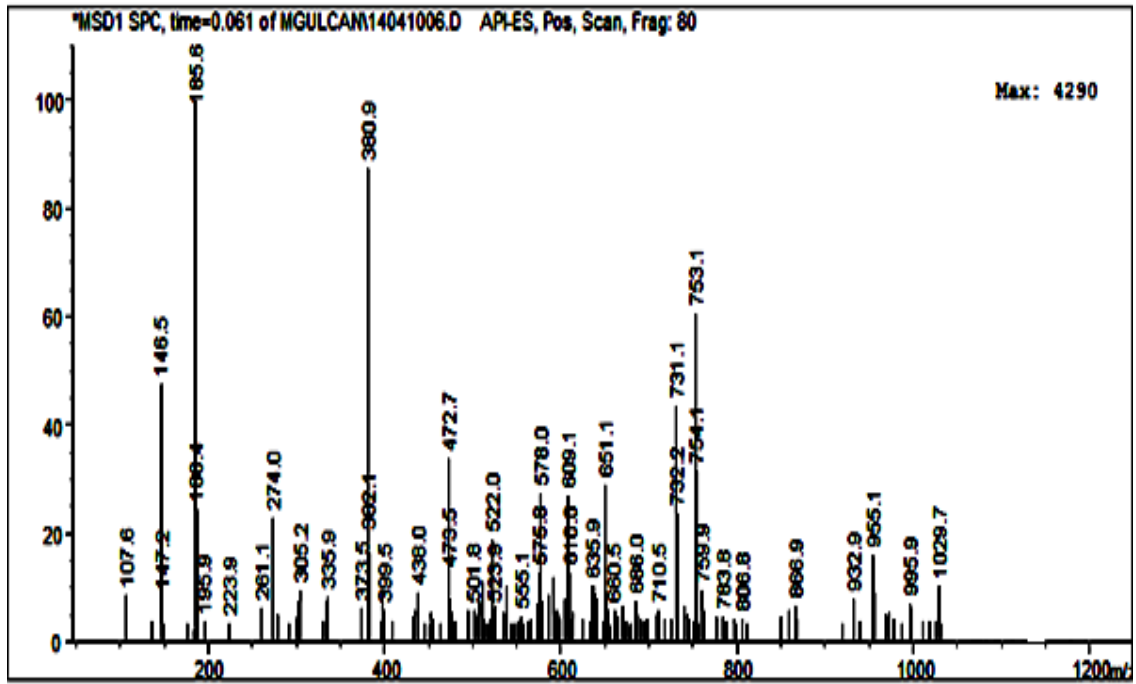
Şekil 5.69. L_4H ligandının LC-MS spektrumu.



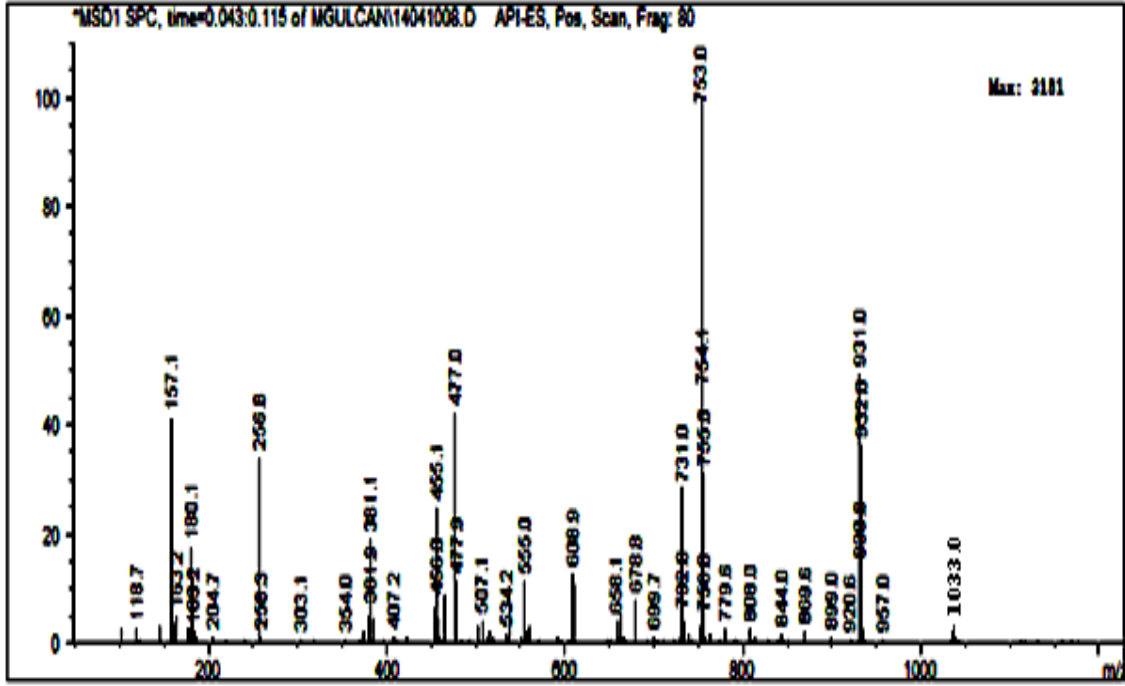
Şekil 5.70. $[Cu_2(L_4)_2(CH_3COO)_2]$ kompleksinin LC-MS spektrumu.



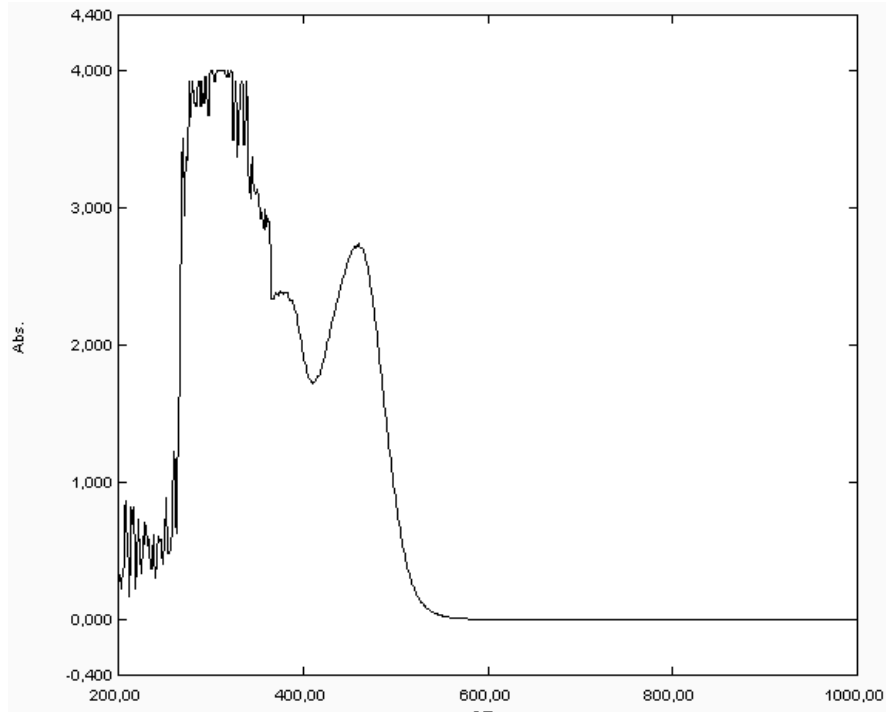
Şekil 5.71. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin LC-MS spektrumu.



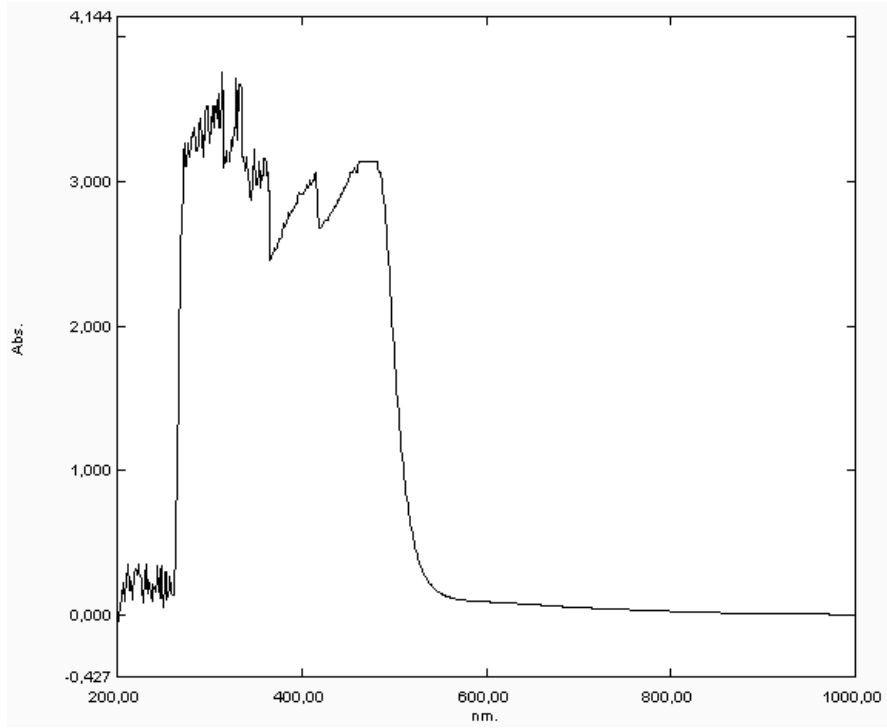
Şekil 5.72. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2]$ kompleksinin LC-MS spektrumu.



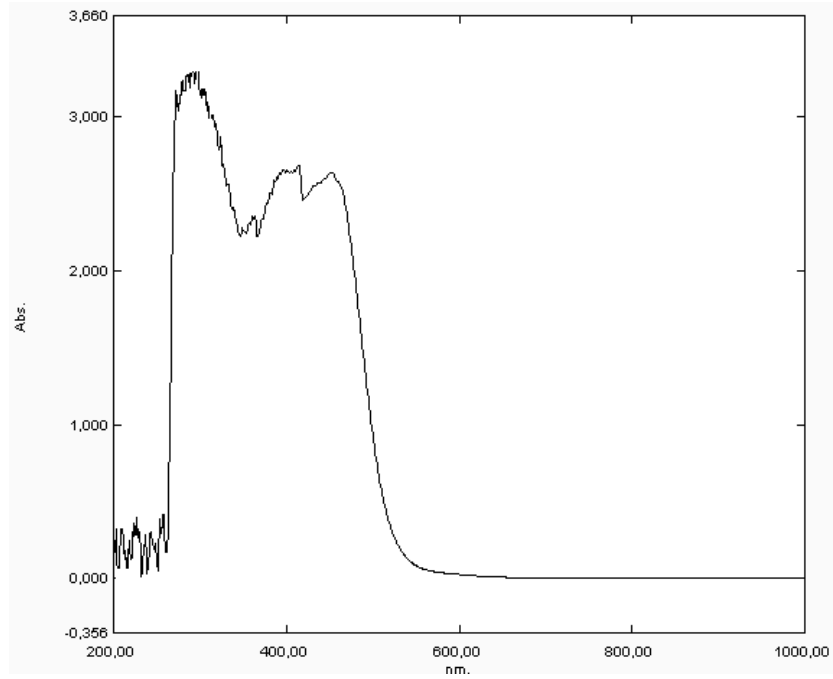
Şekil 5.73. $[\text{Pd}(\text{L}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin LC-MS spektrumu.



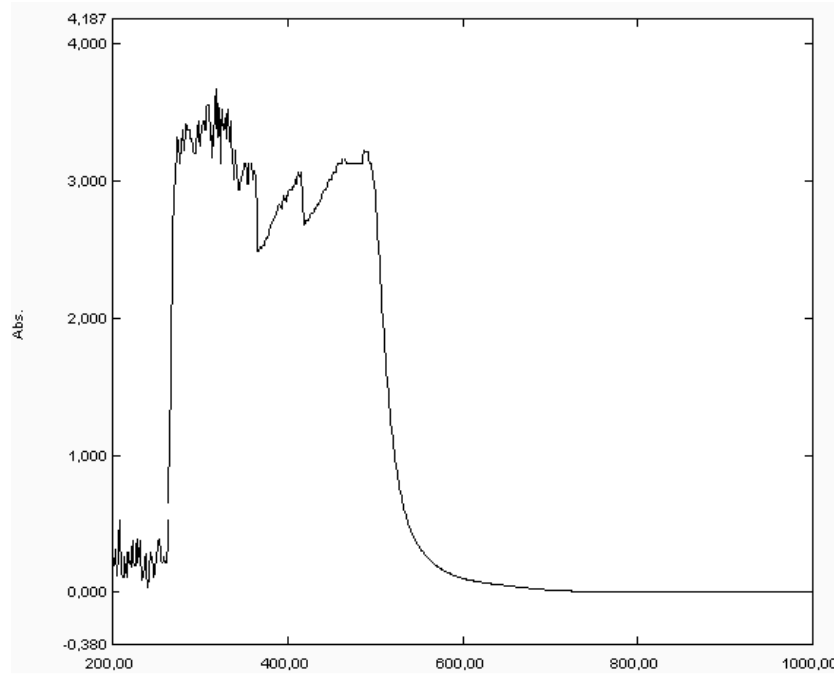
Şekil 5.74. L_4H ligandının UV-Vis spektrumu.



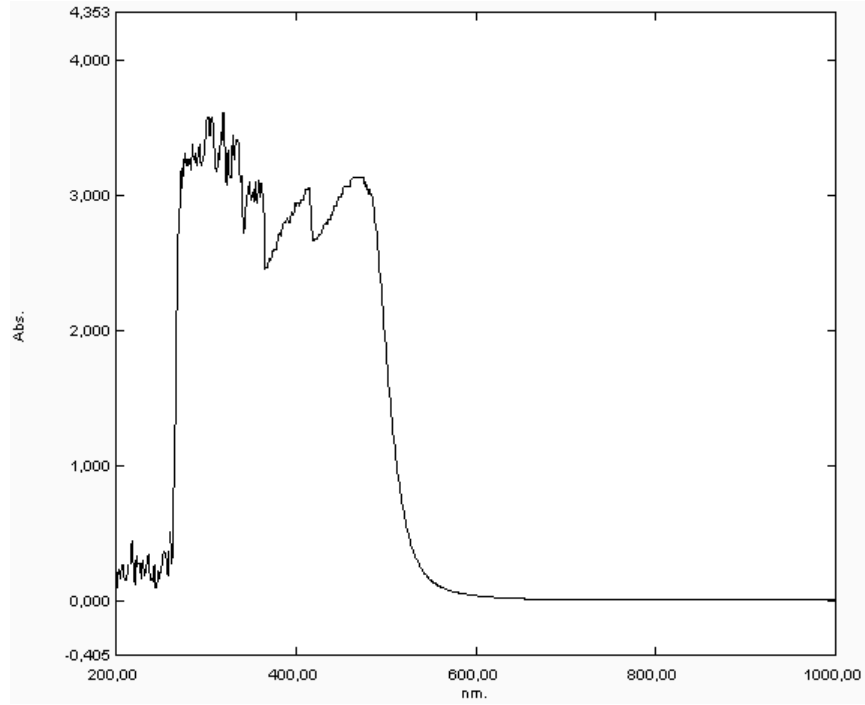
Şekil 5.75. $[\text{Cu}_2(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ kompleksinin UV-Vis spektrumu.



Şekil 5.76. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-Vis spektrumu.



Şekil 5.77. [Co(L₄)₂] kompleksinin UV-Vis spektrumu.



Şekil 5.78. [Pd(L₄)₂]·3H₂O kompleksinin UV-Vis spektrumu.

KAYNAKLAR

- Abd El-Wahab, Z.H., 2008. *J. Coord. Chem.*, **61**: 1696.
- Allan, J., Carson, R., 1992. The Thermal, Spectral and Magnetic Studies of Succinic Acid Compounds and of Some Transition Metal Ions. *Thermochimica Acta.*, **158**: 91-98.
- Altural, B., Akçamur, Y., Sarıpınar, E., Kollenz, G., 1989. A Simple Synthesis of Functionalized 1H-Pyrimidines. *Reaction of Cyclic Oxalyl Compound, Monats. Für.Chem.*, **120**:1015-1020.
- Anacona, J.R., Martell, T., Sanchez, I., 2005. Metal complexes of a new ligand derived from 2,3-quinoxalinedithiol and 2,6-bis(bromomethyl)pyridine. *J.Chil.Chem.Soc.*, **N 1**.
- Ashok, K., Mishra, J., Jacob, K.M., 2007. *Dyes Pigments*, **75**, 1. H.C.
- Aspinall, J. Black, I. Dood, M.M. Harding, S.J. Winkly, 1993. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 709.
- Atkins, R., Brewer, G., Kokot, E., Mockler, G.M., Sinn, E., 1985. Copper(II) and Nickel(II) Complexes of Unsymmetrical Tetradentate Schiff Base Ligands. *Inorg. Chem.*, **24**: 127-134.
- Bahrens, N.P., Olmos, A., Blum, S.E.C., 1996. Coordination Behaviour of 2-guanidino benzimidazole Towards Cobalt (II), Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II). *Transition Met. Chem.*, **21**:31-37.
- Baqi, Y., Weyler, S., Iqbal, J., Zimmermann, H., Muller, C.E., 2008. *Purinergic Signalling*, **48**: 1130.
- Basak, S., Sen, S., Marschner, C., Baumgartner, J., Batten, S.R., Turner, D.R., Mitra, S., 2008. Synthesis, Crystal structures and fluorescence properties of two new di- and polynuclear Cd(II) complexes with N₂O donor set of a tridentate Schiff base ligand. *Polyhedron*, **27**: 1193-1200.
- Basalo, F., Johnson, R., 1964. *The Metal Complex Coordination Chemistry*. 50-60, New York.
- Battistuzzi, G., Cannio, M., Battistuzzi, R., 2000. *Polyhedron*, **19**: 2163.
- Bekhet, M.M., İbrahim, K.M., 1986, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **16**: 1135.

- Belokon Y. N., Bulychiev A. G., Maleev, V. I., North M., Malfanov I. L., Ikonnikov N. S., 2004. Asymmetric Synthesis of Cynohydrins Catalysed by a Potassium Δ -bis[N- salicylidene-(R)- tryptophanato] Cobaltate Complex. *Mendeleev Commun* **14** (6): 249-250.
- Billman, J.H., Tai, K.M. 1958. Reduction of Schiff Bases. II. Benzhydrylamines Structurally Related Compounds. *J. Org. Chem.*, **23** (4): 535-539.
- Canpolat, E., 2003. *İmin ve Oksim İçeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi* (Doktora Tezi). F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Canpolat, E., Kaya, M., 2005. Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff Base ligands (Part 4): Synthesis and Characterization of a New 5-hydroksysalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime and Its complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *Turk J. Chem.*, **29**: 409-415.
- Casellato, U., Vigato, P.A., 1977. Transition Metal Complexes with Binucleating Ligands. *Coordination Chemistry Rev.*, **23**: 31-117.
- Changzheng, L., Jigui, W., Liufang, W., Min, R., Naiyong, J., Jie, G., 1999. *J. Inorg.Biochem.* **73**: 195.
- Chohan & Zahid H., 1999. Biologically active transition metal complexes of Ni(II), Cu(II), and Zn(II) with 2-aminothiazole Schiff bases. *Met-Based Drugs*, **6**: 187-192.
- Chohan, Zahid H & Kausar S., 2002. Synthesis, Characterization and Biological effect of anions on Co(II) and Ni(II) chelates of tridentate Schiff base. *J. Chem. Soc. Pak.*, **23**: 163-167.
- Cini, R., Belluci, C., Tamasi, G., Corsini, M., Fontani, M., Zanello, P., 2002. *Inorg.Chim.Acta*, **89**: 339.
- Cui, J., Zhang, M., Zhang, Y., 2010. Amino-salicylaldimine-palladium(II) complexes: New and efficient catalysts for Suzuki and Heck reactions. *Inorganic Chemistry Communications*, **13**: 81-85.
- Costamagna, J., Vargas, J., Latorre, R., Alvarado, A., Mena, G., 1992. *Coord. Chem. Rev.* **119**: 67-88.
- Costamagna, J., Barraja, N.P., 1998. Copper(II) Complexes with Aminosugar Derives Schiff Bases as Ligands. *Inorg. Chem. Acta*, **273**: 191-195

- Dede, B., 2007. *Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu* (Doktora Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Dede, B., Ozmen, I., Karipcin, F., 2009. Synthesis, characterization, catalase functions and DNA cleavage studies of new homo and heteronuclear Schiff base copper(II) complexes. *Polyhedron*, **28**: 3967-3974.
- Dikmen, C., Ergener, L., 1984. *Organik Kimya Lab.* Çağlayan Basımevi, İstanbul. 106.
- El-Asmy, A., Khalifa, M., Hassanian, M., 2001. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*, **31**(10): 1787-1801.
- El-Said, A.I., 2003. Synthesis, spectral and thermal studies of monomeric, homobimetallic and polymeric complexes containing benzoyldithiocarbazate. *Trans. Met. Chem.*, **28**: 749.
- Emara, A.A.A., Abou-Hussen, A.A.A., 2006. Spectroscopic studies of bimetallic complexes derived from tridentate or tetradentate Schiff bases of some di- and tri-valent transition metals. *Spectrochimica Acta Part A*, **64**:1010-1024.
- Emara, A.A.A., Adly, O.M.I., 2007. Synthesis and spectroscopic studies of new binuclear transition metal complexes of Schiff bases derived from 4,6-diacetylresorcinol. *Trans. Met. Chem.*, **32**: 889-901.
- Erdik, E., 2008, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi kitabevi, Ankara, 531.
- Erk, B., Baran, Y., 1990. Kinetics of Complexation of the Schiff Base (DMAPS) with Copper (II) and Silver (II) in Methanol. *Chimica Acta Turcica*, **18**.
- Ferreira, R., Ben-Zui, E., Yamane, T., Vasilenlas, J. and Davitson, N., 1961. *Advanced in Chemistry of Coordination Compounds.*, Ed. S. Krischner, NewYork.
- Figgs, B.N., 1967. *Introductions to Ligand Fields*. Interscience, John Wiley and Sons, New York.
- Francisco. H., Nuria, A., Miguel, N., Jose, M., Maria, J., 2003. Synthesis and spectroscopic studies on the new Schiff Base Derived From the 1:2 condensation of 2,6-diformyl-4-methylphenol with 5-aminouracil and its transition metal complexes influence on biologically active peptides-regulating aminopeptidases. *Journal of İnorganic Biochemistry*, **94**: 326-334.
- Geary, W.J., 1971, *Coord. Chem. Rev.*, **7**: 81.

- Gölcü, A., Tümer, M., Demirelli, H., Wheatley, R.A., 2005. Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity. *Inorganica Chimica Acta*, **358**:1785-1797.
- Gupta, S., Sachindranath, P., Barik, A.K., Hazra, A., Roy, S., Mandal, T.N., Peng, S.M., Lee, G.H., El Fallah, M.S., Tercero, J., Kar, S.K., 2008. Synthesis, characterization and magnetostructural correlation studies on three binuclear copper complexes of pyrimidine derived Schiff base ligands. *Polyhedron*, **27**: 2519-2528.
- Gündüz, T., 1994. *Koordinasyon Kimyası*, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- Günzler, H., Böck, H., 1975. *IR Spectroscopie*. Taschentext, 150-200.
- Jeewoth, T., Bhowon, M. G., Wah, H.L.K., 1999. Synthesis, Characterization and Antibacterial Properties of Schiff Base Metal Complexes Derived From 2,3-diaminopyridine. *Trans. Met. Chem.*, **24**: 445-448.
- Jelich, K., Kraemer, W., Santel, H.J., 1998. Effects of Pyrimidine Complexes on Plants. *Ger. Offen. DE: Chem. Abs.*, **109**: 3640.
- Journaux, J. Sletten, Kahn, O., 1985. *Inorg. Chem.* **24**: 4063.
- Kandil, S.S., El-Hefnawy, G.B., Bakr, E.A., Abou El-Ezz, A.Z., 2003. *Trans. Met. Chem.* **28**: 168.
- Kandil, S.S., Katib, S.M.A., Yarkandi, N.H.M., 2007. Nickel(II), palladium(II) and platinum(II) complexes of N-allyl-N'-pyrimidin-2-ylthiourea. *Trans. Met. Chem.*, **32**: 791.
- Kumar, S., Dhar, D. N., Saxena P. N., 2009. Applications of Metal Complexes of Schiff Bases. *Journal of Scientific & Industrial Research*, **68**:181-187.
- Levent, A., 2001. *Süstitüe Salisilaldehitlerin 1-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1H Pirimidin-2-On İle Schiff Bazlarının Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu* (Yüksek lisans tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Lever, A.B.P., 1984. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam.
- Li, C., Kanehisa, N., Miyagi Y., Nakao, Y., Takamizawa, S., Mori, W., Kai, Y., 1997. Syntheses, Structures, and Properties of Dinuclear Copper(II) and Nickel(II) complexes Bridged by an alkoxide and a pyridazine or a phthalazine. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**: 2429-2436.

- Li, H., Gao, S., Xi, Z., 2009. A colorimetric and “turn-on” florescent chemosensor for Zn(II) based on coumarin Schiff-base derivative. *Inorganic Chemistry Communications*, **12**: 300-303.
- Ma, S.-L., Sun, X.-X., Gao, S., Qi, C.-M., Huang, H.-B., Zhu, W.-X., 2007. A New Chloro-Bridged Cu^{II} Schiff Base Complex with Ferromagnetic Exchange Interaction. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 846–851.
- Maravali, P., Gudasi, K., Goudar, R., 2000. *Trans. Met. Chem.* **25**: 411.
- Mas, M., Fumero, B., Gonzalez-More, L., 1995. *Behavioural Brain Research* **71**: 69.
- Miessler, G.L., Tarr, D.A., 2002. *Inorganic Chemistry*, Çev. Ed.: Nurcan KARACAN, Perihan GÜRKAN, Palme Yayıncılık, Ankara.
- Monzon, L.M.A., Yudi, L.M., 2001. *J. Electro. Chem.* **495**: 146.
- Mortimer, E.C., 1987. *Chemistry*. Berkshire, 198.
- Nag, J.K., Santra, P.K., Sinha, C., Liao, F.-L., Lu, T.-H., 2001. *Polyhedron*, **20**: 2253.
- Nakamoto, K., 1997. *Infrared Spectra and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Sons, New York.
- National Committee for Clinical Laboratory Standards. Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically, Approved Standard M7-A4. (1997), NCCLS: Villanova, PA, USA.
- National Committee for Clinical Laboratory Standards. Reference method for broth dilution antifungal susceptibility testing of yeasts, Approved Standard M27-A2, 2002, NCCLS: Wayne, PA, USA.
- Ott, W., Kollenz, G., Ziegler, E., 1976. Umzotzung von Furandion mit o-Phenylendiamin. *Synthesis*, **7**: 477-478.
- Ölmez, H., Yılmaz, V.T., 2008. *Anorganik Kimya Temel Kavramlar*. MKM Yayın Dağıtım, Bursa.
- Önal, Z., Altural, B., 1999. *Turk. J. Chem.* **23**: 401.
- Önal, Z., Altural, B., 2002. 1-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-Tiyon Bileşiğinin Bazı 1,3-Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonları. *XIII. Ulusal Kimya Kongresi*, Samsun.
- Özbülbül, E., 2006. *Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

- Öztürk, N.S., 1998. *Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazılarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması* (Doktora Tezi). İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Patai, S., 1970. *The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond*. Interscience Publisher, London, 360.
- Patel, N.H., Hitesh M., Parekh, Mohan N. P., 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.
- Pratt, E.F., Kamlet, M.J., 1961. Reaction Rates by Distillation. IX. The Condensation of Anilines with Benzaldehydes. *J. Org. Chem.*, **26**(10): 4029-4031.
- Ramanchandrallah, A., Nagaswara, P., Ramalah, M., 1989. Synthesis, Characterization of Copper (II), Nickel (II), Co.balt (II) and Complexes of a New Series of Tetradentate Binucleating Schiff Base Ligands. *Indian Journal of Chem.* **28** : 319-323.
- Raper, E. S., 1997. Complexes of heterocyclic thionates Part 2: complexes of bridging ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, **165**: 475-567.
- Roy, S., Mandal, T.N., Barik, A.K., Gupta, S., Butcher, R.J., Nethaji, M., Kar, S.K., 2008. Syntheses, characterization and X-ray crystal structures of Co(III) and Mn(II) complexes of pyrimidine derived Schiff base ligands. *Polyhedron*, **27**: 593–601.
- Roy, G.B., 2009. Synthesis and study of physico-chemical properties of a new chiral Schiff base ligand and its metal complex. *Inorganica Chimica Acta*, **362**:1709-1714.
- Sally, B., Simon, S.I., Paul, G.P., 2003. A new bis(phenol-armed) pyridazine-containing Schiff Base ligands: synthesis, complexation and reduction to the amine ligand analogue. *Polyhedron.*, **22**: 665-671.
- Santra, P.K., Misra, T.K., Das, D., Sinha, C., Slawin, M.Z., Woolins, J.D., 1999. *Polyhedron*, **18**: 2869.
- Sarıpınar, E., 1991. *4-benzoil-5-fenil-furan-2,3-dion'un çeşitli semikarbazonlar, aminoguanidin'ler ve Amidlerle reaksiyonları* (doktora tezi). Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

- 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.
- Saxena C.G., & Shrivastava S.V., 1987. Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with p-toly-2-furylgloxalimine. *J. Ind. Chem. Soc.*, **64**: 685-686.
- Saydam, S., Yılmaz, E., 2005. Synthesis, Characterization, and Thermal Behavior of 4 Chloromethyl-2-(2-Hydroxynaphthylidenehydrazino) Thiazole and its Complexes with Cr(III), Co(II), Ni(II), and Cu(II). *Synth. Inorg. Met-Org. Chem*, **35**:767-771.
- Schiff, H., 1869. Untersuchungen über salicinderivate. *Annalen der Chemie*, **150**: 193-200.
- Serin, S., 1980. *1,3-difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri, Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları* (doktora tezi). K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Shebl, M., 2009. Synthesis, spectral and magnetic studies of mono- and bi-nuclear metal complexes of a new bis(tridentate NO₂) Schiff base ligand derived from 4,6-diacetylresorcinol and ethanolamine. *Spectrochimica Acta Part A*, **73**:313-323.
- Shriver, D.F., Atkins, P.W., 1999. *Inorganic Chemistry*. Çev. Ed.: Saim ÖZKAR, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Siddappa, K., Reddy T., Mallikarjun, M., Reddy, C.V., 2008. *E. J. Chem.*, **5**: 155-162.
- Siddappa, K., Mallikarjun, K., Reddy, T., Mallikarjun, M., Reddy, C.V., Tambe, M., 2009. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Studies of N¹-[(1E)-1-(2-Hydroxyphenyl)ethylene]-2-oxo-2H-chromene-3-carbohyrazide and its metal complexes. *E.J. Chemistry*, **6(3)**: 615-624.
- Simo, B., Perello, L., Ortiz, R., Castineiras, A., Latorre, J., Canton, E., 2000. *J.Inorg. Biochem.*, **81**: 275.
- Singh, V.P., Singh, A., 2004. *Trans. Met. Chem.*, **29**: 107.
- Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B., 2002. *Organik Kimya*. Literatür Yayıncılık Dağıtım, İstanbul, 1350.
- Sönmez, M., Şekerci, M., 2002. (SN) Donör Grup Taşıyan Schiff Baz Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. *XVI. Ulusal Kimya Kongresi.*, Konya.

- Sönmez, M., 2003. Synthesis and Spectroscopic Studies of Cu(II), Co(II), Ni(II), and Zn(II) Schiff Base Complexes From 1-Amino-5-Benzoyl-4-Phenyl-1H-Pyrimidine-2-one with 2-Hydroxynaphthaldehyde. *Polish J. Chem.*, **77**: 397-402.
- Sönmez, M., Şekerci, M., 2003. Synthesis, Characterization and Thermal Investigation of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) Schiff Base Complexes From 1-Amino-5-Benzoyl-5-Phenyl 1H Pyrimidine-2-on with Salicylaldehyde *Synth. Inorg. Met-Org. Chem.*, **33**(9): 1689-1700.
- Sönmez, M., Levent, A., Şekerci, M., 2003. Synthesis and Characterization of Cu(II), Co(II), Ni(II), and Zn(II) Complexes of a Schiff Base Derived from 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1Hpyrimidine-2-one and 3-Hydroxysalicylaldehyde. *Synth. Inorg. Met-Org. Chem.*, **33**: 1747–1761.
- Sönmez, M. 2004. Template Synthesis of Fe(III) and Cr(III) Acyclic Complexes Derived From Diacetyl or Benzil and 1-Amino-5-Benzoyl-4-Phenyl-1H-Pyrimidine-2-one. *Synth. Inorg. Met-Org. Chem.*, **34**(4): 733-741.
- Sönmez, M. and Şekerci, M., 2004. A New Heterocyclic Schiff Base and Its Metal complexes, *Synth.React.Inorg.Met.Org.Chem.*, **34**: 485-498.
- Sönmez, M., Levent A., Şekerci M., 2004. Synthesis, Characterization and Thermal Investigation of Some Metal Complexes Containing Polydentate ONO-Donor Heterocyclic Schiff Base Ligand. *Russ. J. of Coord. Chem.*, **30**(9): 695-699.
- Sönmez M., Bayram M.R., Çelebi M., 2009. Synthesis and characterization of heterocyclic Schiff base and its complexes with Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) and Cd(II). *J. Coord. Chem.*, 1-8, iFirst.
- Sönmez, M., Çelebi, M., Levent, A., Berber, İ., Şentürk, Z., 2010. *J. Coord. Chem.*, **63**(5): 848.
- Sönmez, M., Çelebi, M., Berber, İ., 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.
- Süzen, S., Ateş-Alagöz, Z., Demircigil, B.T., Özkan, S.A., 2001. *Il Farmaco*, **11**: 834.
- Şekerci, M., 1997. *1,3-Dioksasikloalkan Alkilamino Grupları İçeren Ligandların Metal Komplekslerinin Sentezi*. (doktora tezi). F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

- Taguchi, T., Sugiura, M., Hamata, Y., 1988. In vivo Formation of a Schiff Base of Aminoguanidine with Pyridoxal Phosphate. *Biochemical Pharmacology*, **55**:1667-1671.
- Tenor, S.F., Ludwing, R., 1971. Bioactivity of Copper and Zinc Complexes Schiff Base Derived From Salicylaldehyde or Acetylacetone. *Pharmazie*, **26**:534-539.
- Thangadurai, T.D.; Natarajan, K., 2000. New Ruthenium(III) Complexes Containing Tetradentate Schiff Bases and Their Antibacterial Activity. *Trans. Met. Chem.*, **25**: 347-351.
- Thangadurai, T.D., Gowri M., Natarajan, K., 2002. Synthesis and Characterization of Ruthenium(III) Complexes Containing Monobasic bidentate Schiff Bases and Their Biological Activities. *Synth. Inorg. Met-Org. Chem.*, **32**(2): 329-343.
- Tümer, M., 1996. *Redox Aktif N-(Sübstiitü) benzilamin Esash Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi* (doktora tezi). Y.Y.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Tümer, M., Köksal, H., Serin, S., 1999. Antimicrobial activity studies of mononuclear and binuclear mixed-ligand copper(II) complexes derived from Schiff base ligands and 1,10-phenanthroline. *Transition Met. Chem.*, **24**:13-17.
- Tüzün, C., 1996. *Organik Kimya*. Palme Yayın Dağıtım, Ankara.
- Vladimirova, K.G., Freidzon, A.Y., Kotova, O. V., Vaschenko, A. A., Lepnev, L.S., Bagatur'yants, A. A., Vitukhnovskiy, A. G., Stepanov, N. F., Alfimov, M.V., 2009. Theoretical Study of structure and Electronic Absorption Spectra of some Schiff bases and their Zinc complexes. *Inorg. Chem.*, **48**: 11123-11130.
- Xiao, J., Zhang, W., 2009. In situ synthesis and dielectric properties of copper(II) and nickel(II) chiral Schiff base complexes. *Inorganic Chemistry Communications*, **12**: 1175-1178.
- Yildiz E., Keles, T., 2009. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.*, **39**: 455.
- Zhang, Y., Zhang, L., Liu, L., Guo, J., Wu, D., Xu, G., Wang, X., Jia, D., 2010. Anticancer activity, structure, and theoretical calculation of N-(1-phenyl-3-methyl-4-propyl-pyrazolone-5)-salicylidene hydrazone and its Cu(II) complex. *Inorganica Chimica Acta*, **363**: 289-293.
- Zhang, R., Wang, Q., Li, Q., Ma, C., 2009. Synthesis and characterization of triorganotin(IV) complexes of Schiff base derived from 4-amino-5-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol and 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol with p-phthalaldehyde. *Inorganica Chimica Acta*, **362**:2762-2769.
- Ziegler, E., Eder, M., Beleggratis, C., Prewedourkis, E., 1967. Reactionen von Forandion mit o- nucleophien. *Monats. Chem.*, **98**: 2249-2251.
- Zigi, G., Zhenhuan, Y., 1990. Synthesis, Characterization and Anti Cancer Activity of L-Allanin Schiff Base Complexes of Copper (II), Zinc (II), Nickel (II) and Cobalt (II). *Synth. React. Inorg. Med.-Org. Chem.*, **20** : 335-344.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Van'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Van'da tamamladı. 1997 yılında girdiği Elazığ Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2001 yılında tamamladı. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı ve 2003 yılında tamamladı. 2002-2009 yılları arasında Bitlis Adilcevaz Lisesi, Van Şehit Koray Akoğuz Lisesi ve Van Atatürk Anadolu Lisesi'nde Kimya Öğretmenliği görevlerinde bulundu. 2007 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda doktora öğrenimine başladı. Halen aynı üniversitede araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve bir çocuk babasıdır.