

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ LİGAND VE KOMPLEKSLERİN SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU POLİMERİZASYONU DNA ETKİLEŞİMİ VE
OPTİK ÖZELLİKLERİ**

Barış KURT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİMDALI

DİYARBAKIR

Eylül 2011

T.C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Bariş KURT tarafından yapılan “YENİ LİGAND VE KOMPLEKSLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU POLİMERİZASYONU DNA ETKİLEŞİMİ VE OPTİK ÖZELLİKLERİ” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Üye : Doç. Dr. Murat AYDEMİR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Savaş KAYA

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 03/09/2012

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../.../.....

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, bilim adamı sıfatı ve kişiliğiyle kendime daima örnek alacağım danışman hocam sayın Prof. Dr. Hamdi TEMEL'e teşekkür ederim.

Çalışma konularımdan DNA bağlanması ile ilgili çalışmalar sırasında yardımını esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Savaş KAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma konularımdan optik özelliklerin incelenmesi konusunda bana yardımcı olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK'a teşekkürler.

Tezdeki moleküllerin tasarımı ve sentezi bana ait olmakla beraber giriş maddesi olan ve literatüre göre sentezlediğimiz B₁ maddesinin sentezi, teze başlamamda önemli bir adımdı. B₁ ligandını sentezlememi sağlayan, polimer konusunda da öğrettikleriyle bana destek olan değerli arkadaşım Dicle Üniversitesi yüksek lisans öğrencisi Metin ATLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Muştaki çalışmalarım sırasında bilgi ve desteğini esirgemeyen bölüm başkanımız Yrd. Doç. Dr. Nevin TURAN'a ve polimer sentezi konusundaki bilgi desteği için Yrd. Doç. Dr. Esin KAYA'ya ve bilgi desteği için Yrd. Doç. Dr. Mustafa ER'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında iş yoğunluğunun arttığı dönemlerde benden yardımlarını esirgemeyen değerli iş arkadaşlarım Muş Alparslan Üniv. Araştırma Görevlileri Adnan ÇETİN, Ahmet SAVCI ve Kenan BULDURUN'a ve laboratuvar çalışmalarında el becerilerimin gelişmesine sabırla yardımcı olan Dicle Üniv. Araş. Gör. Salih PAŞA'ya sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	VI
ABSTRACT	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazları	1
1.2. Asit ve baz katalizli imin oluşumu	5
1.2.1. İminlerin Sentezlenmesi	6
1.2.2. Farklı İmin Sentez Reaksiyonları	7
1.3. Schiff Bazlarının Template Etki ile Sentezlenmesi	12
1.4. Hidrazin, Hidroksilamin ve Semikarbazit Türevi iminler	15
1.5. Hidrojen Bağı	16
1.6. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktiviteleri	17
1.7. Anti-Malarial Aktiviteleri	17
1.7.1. Anti Bakteriyel Etkileri	18
1.7.2. Anti Fungal Etkileri	19
1.7.3. Antiviral Aktiviteleri	21
1.8. Monomer	22
1.9. Polimerler	22
1.10. Polimerlerin Yapılarına Göre Sınıflandırılmaları	23
1.11. Polimerlerde Mol Kütlesi ve Polimerizasyon Derecesi	26
1.12. Polimerlerin Sentezi	26
1.12.1. Basamaklı Polimerizasyon	27
1.12.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu	29
1.12.2.1. Radikalik Katılma Polimerizasyonu	30
1.12.2.2. İyonik Katılma Reaksiyonu	31
1.12.2.3. Katyonik Polimerizasyon	32
1.12.2.4. Anyonik Polimerizasyon	33
1.13. Radikalik Polimerizasyon	34
1.14. Soğurma Olayı ve Yarı iletkenlerde Yasak Bant Yapısı	35
1.14.1. Soğurma Olayı, Doğrudan ve Dolaylı Geçişler	35
1.14.2. Doğrudan bant geçişi	36
1.15. DNA	38
1.16. DNA Hasarı ve Kanser oluşumu	39
1.17. DNA ve Antikanser ilaçların etki mekanizmaları	39
1.18. DNA Bağlanma Şekilleri	40

1.18.1. Harici Birleşme	40
1.18.2. Major (Büyük) ve Minor (Küçük) Oyuk Bağlanması	41
1.18.3. İnterkalasyon.....	42
1.19. İlaçlarda Faz I ve Faz II Tepkimeleri	43
2. Önceki Çalışmalar	45
3. MATERYAL VE METOD.....	57
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	57
3.2. Kullanılan Cihazlar	57
3.3. METOD	58
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	59
4.1. B ₁ GİRİŞ MADDESİNİN SENTEZLENMESİ	59
4.2. L ₁ LİGANDININ SENTEZLENMESİ	59
4.3. [L ₁ Cu] Kompleksinin Sentezlenmesi.....	61
4.4. [L ₁ Pd] Kompleksinin Sentezlenmesi	62
4.5. [L ₁ Fe] Kompleksinin Sentezlenmesi	62
4.6. L ₂ LİGANDININ SENTEZLENMESİ	63
4.7. [L ₂ Cu] Kompleksinin Sentezlenmesi.....	64
4.8. [L ₂ Pd] Kompleksinin Sentezlenmesi	65
4.9. [L ₂ Fe] Kompleksinin Sentezlenmesi	66
4.10. L ₃ OLİGOMER SENTEZİ	67
4.11. [L ₃ Cu] Sentezi.....	68
4.12. [L ₃ Pd] Sentezi	69
4.13. [L ₃ Co] Sentezi.....	70
4.14. [L ₃ Ni] Sentezi	71
4.15. DNA Hasarının Belirlenmesi:	72
4.16. Optik Özelliklerin Belirlenmesi:	72
5. SONUÇ VE TARTIŞMALAR	73
5.1. L ₁ İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar	73
5.1.1. L ₁ ligandının verilen aralıktaki Kütle Fragmantasyonları	78
5.2. [L ₁ Cu] İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar	78
5.2.1. [L ₁ Cu] Kompleksinin Verilen Aralıkta Kütle Fragmantasyonu.....	82
5.3. [L ₁ Pd] İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar	83
5.4. [L ₁ Pd].H ₂ O için verilen aralıktaki kütle fragmantasyonları.....	87
5.5. [L ₁ Fe] İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar.....	88
5.5.1. [L ₁ Fe] kompleksinin verilen aralıktaki kütle fragmantasyonları.....	91
5.6. L ₂ İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar.....	92

5.6.1. Verilen Aralıkta L_2 Ligandının Kütle Fragmentasyonu	96
5.7. $[L_2Cu]$ İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar	97
5.7.1. Verilen Aralıkta $[L_2Cu]$ kompleksinin kütle fragmentasyonu	100
5.8. $[L_2Pd]$ İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar	100
5.8.1. Verilen Aralıkta $[L_2Pd]$ kompleksine ait kütle fragmentasyonu	104
5.9. $[L_2Fe]$ İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar	104
5.9.1. Verilen Aralıkta $[L_2Fe]$ kompleksine ait kütle spektrumu	108
5.10. L_3 Oligomer İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar	109
5.11. $[L_3Ni]$ Oligomer İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar	119
5.12. $[L_3Co]$ Oligomer İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar	124
5.13. $[L_3Pd]$ Oligomer İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar	128
5.14. DNA Bağlanması Aktivitesi İle İlgili Sonuçlar :	132
5.14.1. Komplekslerin Oluşturduğu DNA Hasarının Ölçülmesi	132
5.14.2. Komplekslerin Oluşturduğu DNA Hasarına H_2O_2 Etkisi	133
5.15. OLİGOMERLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ	134
5.15.1. L_3 Oligomerinin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi	134
5.15.2. $[L_3Cu]$ Oligomerinin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi	135
5.15.3. $[L_3Co]$ Oligomerinin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi	136
5.15.4. $[L_3Pd]$ Oligomerinin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi	137
5.15.5. $[L_3Ni]$ Oligomerinin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi	138
KAYNAKÇA	140
ÖZGEÇMİŞ	153

ÖZET

YENİ LİGAND VE KOMPLEKSLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU,
POLİMERİZASYONU, DNA ETKİLEŞİMİ VE OPTİK ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Barış KURT

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2012

Bu çalışmada, 2-hidroksi-1-naftaldehit ile 4-amino-asetofenonun reaksiyonundan [1-(4-{{(3-hidroksinaftalin-2-il) metiliden} amino}fenil) etan-1-on (B₁ ligandı) bileşiği sentezlenmiştir. Daha sonra B₁ ligandı ile 2,6 diaminopridinin reaksiyonundan 1-(N-{{4-{{(1-1-{{6-{{1-{{4-{{(3-hidroksinaftalin -2 - il) metiliden} amino} fenil) etiliden} amino} piridin-2-il} imino) etil-fenil} carboximidoyl) naftalen-2-ol (L₁ ligandı) sentezlenmiş ve B₁ ligandı ile 2 - (2 - (2-aminofenoksi) etoksi)benzenamin'in reaksiyonundan [1-(N-{{4-{{(1-1-{{2-{{2-{{1-{{4-{{(3-hidroksinaftalin-2-il) metiliden} amino} fenil) etiliden} amino} fenoksi) etoksi} fenil} imino) etil-fenil} karboximidol) naftalen-2-ol (L₂ ligandı) sentezlenmiştir. Bu ligandlar kullanılarak bileşiklerin Cu(II), Fe(II) ve Pd(II) kompleksleri hazırlanmıştır. B₁ ligandının NaOCl kullanılarak oksidasyon polimerizasyonu sonucunda L₃ ligandı sentezlenmiştir. L₃ ligandı kullanılarak polimerin Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Ligand ve komplekslerin yapıları ¹H NMR, FTIR, UV-Vis, TGA-DTA elementel analiz ve manyetik susseptibilite ile aydınlatılmıştır. Ayrıca tüm komplekslerin DNA bağlanma özellikleri incelenmiş ve oligomerlerin de optik özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak sentezlediğim bileşiklerden çoğunun DNA ile bağlandığı, hidrojen peroksit ortamında bağlanma oranının daha da yükseldiği görülmüştür bu açıdan sentezlediğim bileşikler ümit vericidirler. Optik özellikleri de incelenen bileşiklerin optik ve elektriksel aygıt yapımına uygun olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Schiff Bazı, DNA Bağlanması, Oligomer, Optik Özellikler

ABSTRACT

THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, POLYMERIZATION, DNA INTERACTION AND OPTICAL PROPERTIES OF NEW LIGANDS AND COMPLEXES MSc THESIS

Bariş KURT

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2012

In this study [1-(4-{{(3-hydroxynaphthalen-2-yl)methylidene}amino}phenyl)ethan-1-one (B₁ ligand) were synthesized from the reaction of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde with 4-amino-acetophenone according to the literature. After that 1-(N-{4-[(1)-1-({6-[(Z)-[1-(4-{{(3-hydroxynaphthalen-2-yl)methylidene}amino}phenyl)ethylidene}amino]pyridin-2-yl}imino)ethyl]phenyl}carboximidoyl)naphthalen-2-ol (L₁ ligand) were synthesized from the reaction of 2,6-diamino pyridine with B₁ ligand, [1-(N-{4-[(1)-1-({2-[2-(2-{{[1-(4-{{(3-hydroxynaphthalen-2-yl)methylidene}amino}phenyl)ethylidene}amino}phenoxy)ethoxy]phenyl}imino)ethyl]phenyl}carboximidoyl)naphthalen-2-ol (L₂ ligand) were synthesized from the reaction of 2-(2-(2-aminophenoxy)ethoxy)benzenamine with B₁ ligand. Using these Schiff base ligands Cu(II), Fe(II) and Pd(II) complexes were prepared. B₁ ligand polymerized using NaOCl with oxidation polymerization and synthesized L₃ ligand. Using this L₃ ligand Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) complexes were prepared. The structure of the ligands and their complexes were determined by ¹H NMR, FTIR, UV-Vis, elemental analysis, DTA-TGA and magnetic susceptibility spectral data. Furthermore DNA binding properties of the all ligands and their metal complexes have been investigated. And also optical properties of the oligomers have been investigated. As a result many of these compounds showed DNA-binding activity and it was increasing with H₂O₂. According to optical properties compounds are suitable for making optical and electrical devices.

Keywords: Schiff Base, DNA binding, Oligomer, Optical Properties

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1 Bioaktif Schiff Bazlarına Bazı Örnekler (Cleiton 2011).....	2
Şekil 2:NO, N ₂ O ₂ , ONO, ONS, NS tipi ligandlara örnek Schiff Bazları	3
Şekil 3 : Halka kapanması reaksiyonuna bir örnek.....	4
Şekil 4: Formaldehit ve aminoasit reaksiyonundan oluşan imin.....	5
Şekil 5 İmin oluşumunun baz katalizli mekanizması.....	6
Şekil 6 Amonyak ve aldehit reaksiyonu.....	6
Şekil 7 α-amino alkollerin oluşumu	7
Şekil 8 Dietil ketal ve primer amin reaksiyonu	7
Şekil 9 primer aminlerin geminal-dikloro bileşikleri ile kondensasyonu.....	8
Şekil 10 Primer aminlerin sodyum tuzlarının aromatik ketonlar ile reaksiyonu	8
Şekil 11 fenilazid'in tiyo ketonlar veya karbonil bileşikleri ile reaksiyonu sonucu imin eldesi	8
Şekil 12 Fenilizosyanat p-dimetilamino bileşiğinden imin oluşumu	9
Şekil 13 Nitrozobenzenin alkilidentrifenilfosforanlar ile reaksiyonu	9
Şekil 14 Nitrozo bileşiklerinden imin oluşumu.....	10
Şekil 15 Aktif metilen gruplarından oksim eldesi.....	10
Şekil 16 Benzil aminden imin eldesi.....	10
Şekil 17 Mikrodalga ışın yardımıyla imin eldesi	11
Şekil 18 4-[2,2-bis(trimetililan)etil]benzaldehit Peterson Yöntemiyle sentezlenmesi	11
Şekil 19 Vinilbistrimetilsilan grubunu içeren iminlerin sentezi.....	11
Şekil 20 Ftalonitrilden ftalosiyanine geçiş	12
Şekil 21 Metal iyonu olmadan gerçekleşmeyen reaksiyonlar	13
Şekil 22 Metal iyonu eşliğinde reaksiyon	13
Şekil 23 Metal iyonu olmaksızın polimer oluşumu	14
Şekil 24 Metal giderme reaksiyonu.....	14
Şekil 25 Halka büyümesi ve küçülmesi	15
Şekil 26 Beş karbonlu keton'un izomer yapıları ve imin bileşikleri	16
Şekil 27 Rathelot ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada en anti-sıtma aktivitesini gösteren bileşik (bileşik1)	18
Şekil 28 Bileşik 1 ve 2	19
Şekil 29 Sırasıyla Bileşik 3, 4, 5 ve 6	19
Şekil 30 Bileşik 7	19
Şekil 31 Sırasıyla 1,2 ve 3 numaralı bileşikler (Cleiton 2011).....	20
Şekil 32 Antifungal etkiye sahip Schiff Bazı	21
Şekil 33 Antiviral aktiviteye sahip Schiff Bazı	22
Şekil 34 ε-amino kaproik asidin kendi kondezasyonundan ise Naylon-6 oluşur	28
Şekil 35 Naylon11 oluşumu.....	28

Şekil 36 Aramid Fiber örneği olan kurşun geçirmezliği ile ünlü Kevlar'ın oluşumu	29
Şekil 37 Benzooksil radikal oluşumu.....	30
Şekil 38 Polimetilmetakrilat (PMMA).....	31
Şekil 39 Poliizobütilen (PIB).....	32
Şekil 40 Anyonik vinil polimerizasyonu (Baskaran 2012).	34
Şekil 41 İnce bir filmdeki soğurma	35
Şekil 42 . Doğrudan geçişli ve dolaylı geçişli bant aralıklarının gösterimi.....	36
Şekil 43 DNA'nın üç boyutlu sarmal yapısı (Özkan, 2012)	39
Şekil 44 Adenin-Timin, Guanin-Sitaozin çiftlerinin minör ve majör bağlanması. Eğri ok, şeker omurgasıyla ona bağı gösterir.	41
Şekil 45 Şekil:Minor Groove bağlayıcı olan Hoechst33258.....	42
Şekil 46 Pt kompleksleri	43
Şekil 47 İlgili Sentez reaksiyonu.....	45
Şekil 48 Önerilen metal kompleksleri M=Cu(II),Co(II),Zn(II),Ni(II)	46
Şekil 49 Ligandın hazırlanması.....	47
Şekil 50 Önerilen kompleksin yapısı	47
Şekil 51 Ligandın Hazırlanması.....	48
Şekil 52 Önerilen kompleksin yapısı	48
Şekil 53 Schiff Bazının hazırlanması	49
Şekil 54 Hazırlanan Schiff Bazının polimerleştirilmesi (oligofenol eldesi).....	49
Şekil 55 Çalışmadaki Cu(II) komplekslerinden biri	50
Şekil 56 Ligandın oluşum reaksiyonu.....	50
Şekil 57 Polifenol türevlerinin sentezi	51
Şekil 58 Fenol-imin ve keto-imin	51
Şekil 59 Suda çözünebilen Schiff Bazı Co(II) kompleksinin yapısı	52
Şekil 60 Kompleksin önerilen yapısı	52
Şekil 61 Polimer kompleksinin sentezi	53
Şekil 62 N,N -bis(o-hidroksi-1-naftaliden)-1,2-bis(o-amino feniltio)etan için önerilen yapı	54
Şekil 63 Poli(azometin-oksidadot)'un sentezi.....	54
Şekil 64 Poli(azometinflorin)'in sentezi	55
Şekil 65 PAIPMN (poli-2-[(6-aminopiridin-2-il)imino]metil}-fenol) sentezi	56
Şekil 66 B ₁ ligandının sentezlenmesi.....	59
Şekil 67 L ₁ ligandının sentezlenmesi	60
Şekil 68 [L ₁ Cu] Kompleksinin Sentezlenmesi	61
Şekil 69 [L ₁ Pd] Kompleksinin Sentezlenmesi	62
Şekil 70 [L ₁ Fe] Kompleksinin Sentezlenmesi	63
Şekil 71 L ₂ Ligandının Sentezlenmesi	64
Şekil 72 [L ₂ Cu] Kompleksinin Sentezlenmesi.....	65
Şekil 73 [L ₂ -Pd] Kompleksinin Sentezlenmesi	66

Şekil 74 [L ₂ Fe] Kompleksinin Sentezlenmesi	67
Şekil 75 L ₃ OLİGOMER SENTEZİ	68
Şekil 76 [L ₃ Cu] Sentezi.....	69
Şekil 77	70
Şekil 78 [L ₃ Pd] Sentezi	70
Şekil 79 [L ₃ Co] Sentezi.....	71
Şekil 80 [L ₃ Ni] Sentezi	71
Şekil 81 L ₁ ligandının yapısı.....	73
Şekil 82 L ₁ Ligandının IR spektrumu	75
Şekil 83 L ₁ Ligandının kütle spektrumu	75
Şekil 84 L ₁ Ligandının UV spektrumu.....	76
Şekil 85 L ₁ Ligandının ¹ H NMR spektrumu	76
Şekil 86 L ₁ bileşiğininTGA-DTA grafiği.....	77
Şekil 87 L ₁ ligandının verilen aralıktaki kütle fragmentasyonu	78
Şekil 88 [L ₁ Cu] kompleksinin yapısı	78
Şekil 89 [L ₁ Cu] Kompleksinin IR spektrumu	80
Şekil 90 [L ₁ Cu] Kompleksinin kütle spektrumu	80
Şekil 91 [L ₁ Cu] kompleksinin UV spektrumu	81
Şekil 92 [L ₁ Cu] Bileşiğinin TGA-DTA Grafiği.....	81
Şekil 93 [L ₁ Pd].H ₂ O kompleksinin yapısı.....	83
Şekil 94 [L ₁ Pd]H ₂ O Kompleksinin IR spektrumu	84
Şekil 95 [L ₁ Pd].H ₂ O Kompleksinin kütle spektrumu	85
Şekil 96 [L ₁ Pd].H ₂ O Kompleksinin UV spektrumu.....	85
Şekil 97 [L ₁ Pd].H ₂ O Kompleksinin TGA-DTA Grafiği	86
Şekil 98 [L ₁ Fe] kompleksinin yapısı.....	88
Şekil 99 [L ₁ Fe] Kompleksinin IR spektrumu.....	89
Şekil 100 [L ₁ Fe] Kompleksinin kütle spektrumu.....	90
Şekil 101 [L ₁ Fe] bileşiğinin UV-Vis spektrumu	90
Şekil 102 [L ₁ Fe] Bileşiğinin TGA-DTA Grafiği	91
Şekil 103 L ₂ ligandının yapısı	92
Şekil 104 L ₂ ligandının IR spektrumu.....	94
Şekil 105 L ₂ ligandının kütle spektrumu.....	94
Şekil 106 L ₂ ligandına ait UV spektrumu	95
Şekil 107 L ₂ ligandına ait ¹ H NMR spektrumu	95
Şekil 108 L ₂ ligandının TGA-DTA grafiği	96
Şekil 109 [L ₂ Cu] kompleksinin yapısı	97
Şekil 110 [L ₂ Cu] kompleksinin IR spektrumu	98
Şekil 111 [L ₂ Cu] kompleksinin kütle spektrumu	99
Şekil 112 [L ₂ Cu] bileşiğine ait UV spektrumu	99

Şekil 113 [L ₂ Cu] kompleksinin TGA-DTA Grafiği.....	100
Şekil 114 [L ₂ Pd] kompleksinin yapısı.....	101
Şekil 115 [L ₂ Pd] kompleksinin TGA-DTA Grafiği.....	102
Şekil 116 [L ₂ Pd] kompleksinin IR spektrumu	103
Şekil 117 [L ₂ Pd] kompleksinin kütle spektrumu	103
Şekil 118 [L ₂ Pd] kompleksinin UV spektrumu.....	104
Şekil 119 [L ₂ Fe] kompleksinin yapısı.....	105
Şekil 120 [L ₂ Fe] kompleksinin IR spektrumu.....	106
Şekil 121 [L ₂ Fe] kompleksinin kütle spektrumu.....	107
Şekil 122 [L ₂ Fe] kompleksinin UV spektrumu	107
Şekil 123 [L ₂ Fe] kompleksinin TGA-DTA Grafiği	108
Şekil 124 L ₃ oligomerinin yapısı.....	109
Şekil 125 B ₁ monomerinin IR spektrumu	111
Şekil 126 L ₃ oligomerinin IR spektrumu	111
Şekil 127 L ₃ oligomeri UV spektrumu.....	112
Şekil 128 B ₁ monomerinin ¹ H NMR spektrumu	113
Şekil 129 L ₃ oligomerinin ¹ H NMR spektrumu	113
Şekil 130 L ₃ oligomerinin GPC sonucu	113
Şekil 131 L ₃ Ligandı TGA/DTA diagramı.....	114
Şekil 132 [L ₃ Cu] kompleksinin yapısı	115
Şekil 133 [L ₃ Cu] kompleksinin IR spektrumu	116
Şekil 134 [L ₃ Cu] kompleksinin UV spektrumu	117
Şekil 135 [L ₃ Cu]'ya ait GPC sonucu.....	117
Şekil 136 [L ₃ Cu] TGA- DTA diagramı.....	118
Şekil 137 [L ₃ Ni] kompleksinin yapısı.....	119
Şekil 138 [L ₃ Ni] kompleksinin IR spektrumu.....	121
Şekil 139 [L ₃ Ni] kompleksinin UV spektrumu	121
Şekil 140 [L ₃ Ni] kompleksinin GPC sonucu	122
Şekil 141 [L ₃ Ni] TGA-DTA Diagramı	123
Şekil 142 [L ₃ Co] kompleksinin yapısı	124
Şekil 143 [L ₃ Co] kompleksinin IR spektrumu	126
Şekil 144 [L ₃ Co] bileşiğinin UV spektrumu.....	126
Şekil 145 [L ₃ Co] kompleksinin GPC sonucu.....	127
Şekil 146 [L ₃ Co] TGA-DTA Diagramı.....	128
Şekil 147 [L ₃ Pd] kompleksinin yapısı.....	128
Şekil 148 [L ₃ Pd] kompleksinin IR spektrumu	130
Şekil 149 [L ₃ Pd] bileşiğinin IR spektrumu	130
Şekil 150 [L ₃ Pd] kompleksinin GPC sonucu	131
Şekil 151 [L ₃ Pd] TGA/DTA Analizi.....	131

SİMGELER VE KISALTMALAR

g :	gram
nm :	nano metre
A :	absorbans
cm :	santimetre
max :	Maksimum dalga boyu
IR :	İnfra Red
¹ H-NMR :	proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
DMF :	N,N-Dimetil formamit
DMSO :	Dimetil Sulfoksit
Uv-Vis :	Ultraviyole Görünür Alan Spektroskopisi
E.N :	Erime Noktası
⁰ C :	Derece Santigrat
ppm :	milyonda bir
ml :	mili litre
v:	Frekans
AcO :	Asetat
GPC:	Gel Permeation Chromatography (Jel Geçirme Kromatografisi)
PDI:	Polidispersite İndisi
PD:	Polimerleşme Derecesi
M _w :	Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması
M _n :	Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması
M _z :	Z-Ortalama Mol Kütlesi
M _v :	Viskozite-ortalama Mol Kütlesi
M _a :	Mol Kütlesi
Mmol:	Milimol
TGA:	Termogravimetrik Analiz
DTA:	Diferansiyel Termal Analiz

1.GİRİŞ

İlk defa 1864 yılında H. Schiff tarafından primer aminlerle (R-NH₂) aldehit ve ketonların reaksiyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff bazları (RCH=NR) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve bu ligandların kompleks oluşturma özellikleri literatürde pek çok kez incelenmiştir (Schiff 1869, Morley 1977). Bu tarihe kadar ligand olarak sadece küçük moleküller (CN⁻, C₂O₄, H₂O, NH₃ v. b.) bilindiği için böylesine büyük moleküllerin ligand olarak kullanılması önemli bir çalışma olarak kabul edilmiş ve metallere Schiff Bazı kompleksleri yapılmıştır. Schiff bazları ligandları, yapısında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli (polidentant) ligand olabilirler (Belge 1999, Temel ve Şekerci 2001, İlhan 2001)

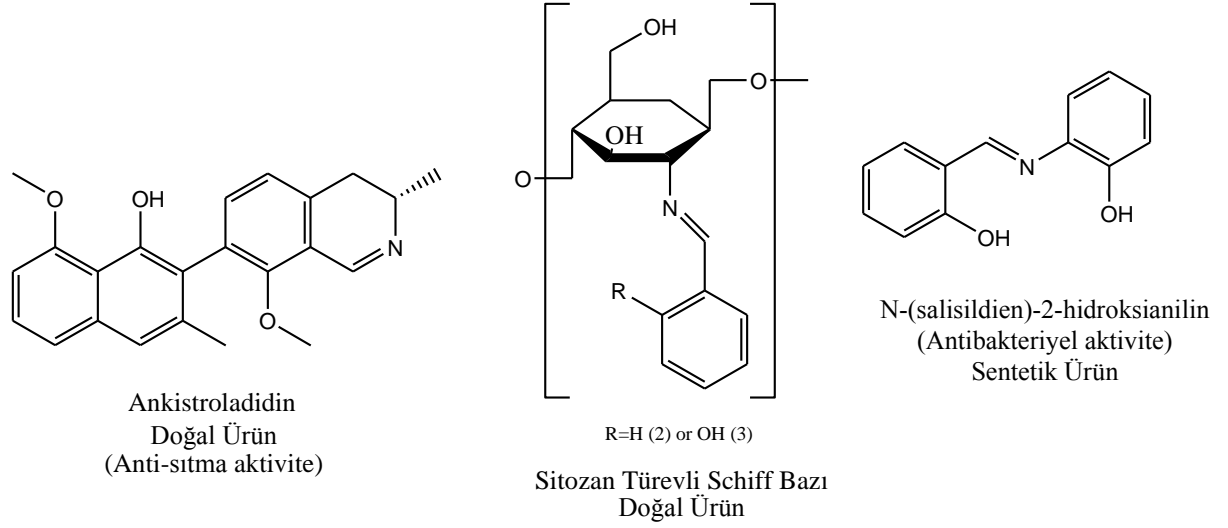
Son zamanlarda Schiff bazlarının DNA etkileşimleri üzerine çalışmalar yapılmakta ve DNA bağlanma özellikleri araştırılmaktadır. Bu alanda özellikle flavonoidler sınıfındaki bileşiklerden yola çıkılarak yapılan Schiff bazlarının DNA etkileşimleri hakkında olumlu sonuçlar alındığını bildiren makaleler yayınlanmıştır, ilgili çalışmalarda DNA bağlanma oranını bulmak için birbirinden farklı teknikler kullanıldığı görülmektedir ayrıca flavonoid içermese de N₂O₂ grubu içeren Schiff bazlarının da DNA bağlanma aktivitesi hakkında olumlu sonuçlar alınmıştır.

Schiff Bazı polimerlerinin optik özellikleri de son zamanlarda araştırma konuları arasında yer almıştır, bazı polimerlerin camdan bile daha iyi ışık geçirgenliğine sahip olması polimerler için sanayide yeni kullanım alanları doğmasına neden olmuştur.

1.1.Schiff Bazları

Schiff bazları en yaygın kullanılan organik bileşiklerdendir. Pigment, boya, organik sentezlerde katalizör ve polimer stabilizatörü olarak kullanılırlar (Dhar ve ark. 1982). Schiff bazları aynı zamanda geniş biyolojik aktiviteleriyle de tanınırlar buna antifungal, antibakteriyel, antimalarial, antiproliferatif, antiinflamatuvar, antiviral, antipiretik etkiler de dahildir (Przybylski ve ark. 2009). İmin ve azometin grupları doğal, doğal yolla elde edilen ve doğal olmayan bileşikler halinde Şekil-1 de görülmektedir (Cleiton ve ark. 2010) Şekilde görülen bu tür imin grupları önemli

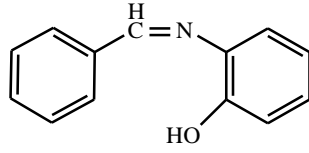
biyolojik aktiviteler sergilerler (Bringmann ve ark. 2004, de Souza ve ark. 2007, Guo ve ark. 2007)



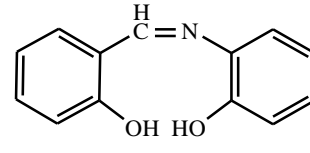
Şekil 1 Bioaktif Schiff Bazlarına Bazı Örnekler (Cleiton 2011)

Aldehit ve aminler çok çeşitli olduğundan çok sayıda Schiff Bazı elde edilebileceği açıktır. Ancak her Schiff Bazının iyi bir ligand olduğu da düşünülmemelidir. Örneğin; Ph-CH=N-Ph, Ph-CH=N-R gibi fonksiyonel grup olarak sadece imin grubu ihtiva eden Schiff bazları içinde en iyi ligandlar imin grubuna orto durumunda -OH, -NH₂, -SH, -OCH₃ gibi gruplar ihtiva edenlerdir. Schiff bazları, üzerlerinde bulunan N, S ve O donör atomları vasıtasıyla rahatlıkla kompleks yapısı oluşturabilmektedir. Sözü edilen donör atomlarının türü ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür fakat oluşan kompleks yapısı sadece donör atomlarına bağlı olarak şekillenmez. Ligandın reaksiyona girdiği metal tuzu, reaksiyona giren ligand ve metal tuzunun molar oranı gibi etkenler de kompleksin yapısı üzerine etki edebilmektedir. Bulundurdukları donör atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak Schiff bazları NO, N₂O₂, ONO, ONS, NS tipi ligand olarak tanımlanabilir (Şekil 1-2). Bağlanma bu gruplara adını veren gruplar üzerinden OH ve SH gibi grupların varlığında da H çıkışı ile gerçekleşir çoğu zaman kendiliğinden olan bu reaksiyonun kolaylaşması için kimi zaman zayıf bir baz olan trietilamin ya da sodyummetoksit, sodyummetoksit

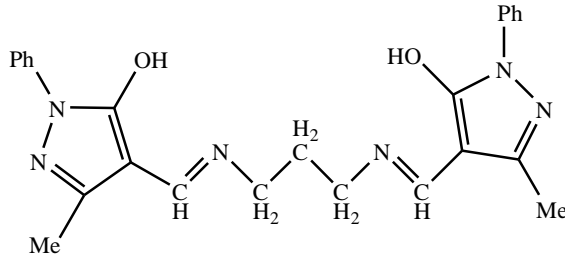
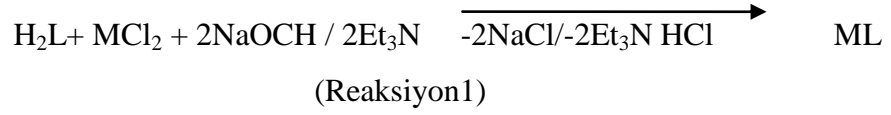
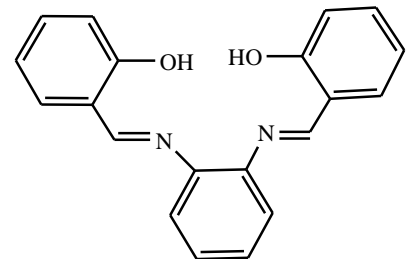
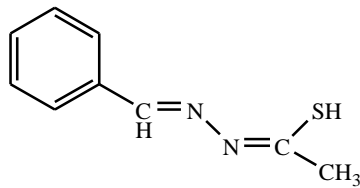
gibi bileşikler kullanılarak bazik bir ortam oluşturulur (Reaksiyon 1) (Şahin 2007, Patai 1970).



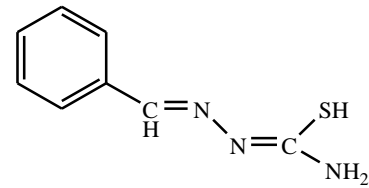
ON tipi ligand



ONO tipi ligand

N₂O₂ Tipi ligandN₂O₂ Tipi ligand

NS Tipi ligand



ONS Tipi ligand

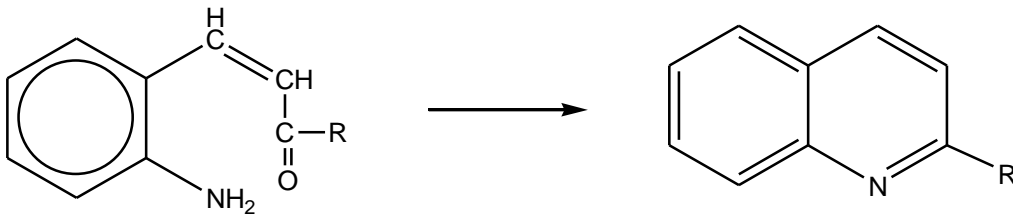
Şekil 2 NO, N₂O₂, ONO, ONS, NS tipi ligandlara örnek Schiff Bazları

Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pekçok Schiff Bazı olduğu da keşfedilmiştir (Huili ve ark 1990, Huili ve ark. 1991). Özellikle N₂O₂ dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi uygulama alanlarının genişliği nedeniyle artmıştır (Gaber ve ark. 1989). Bunun sebebi Schiff Bazı metal şelatlarının

molekül yapılarıdır. Bundan başka elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu örneğin bakır komplekslerinin tamamının yüksek biyolojik aktivite gösterdiği bulunmuştur (Reddy ve ark.1994). Ayrıca platin komplekslerinin anti tümör aktivitesi göstermesi (Kuduk,1994), kobalt komplekslerinin oksijen taşıyıcı olarak kullanılması (Chen 1989) Mn(II) ve Ru(II) komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği (Salman ve ark. 1991) demir komplekslerinin oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir (Gaber ve ark.1989).

Karbon-azot çift bağı bulduran kimyasal bileşiklere ya da fonksiyonel gruplara imin adı verilir, azot atomu bir H atomuna bağlı ise o zaman da bu bileşik Schiff Bazı adını alır, burada karbon ilaveten iki tekli bağı sahiptir (Nic ve ark. 2006, Jerry 1985, Flechter 1974).

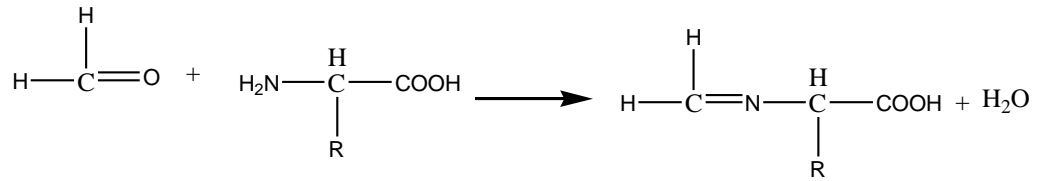
Aldehitler, genellikle çok kolay bir şekilde primer aminlerle reaksiyon verip imin bileşikleri oluştururlar ancak bu işlem ketonlarda o kadar kolay değildir ve çok sayıda faktöre bağlıdır. Ketonlardan imin bileşiklerini elde edebilmek için uygun katalizör seçimi ve pH aralığı, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım veren bir çözücünün seçilmesi ve uygun reaksiyon sıcaklığı ile süresi gibi birçok faktörün göz önüne alınması gerekmektedir. Aromatik aminler ile aldehitlerden oluşan imin bileşikleri alifatik bileşiklerden oluşan ürünlerden daha karardır ve hidrolize karşı daha dirençlidirler (ikizler ve ark. 1997). Genelde, ketonlar aldehitlerden daha yavaş reaksiyona girerler ve bu nedenle aldehitlerden daha yüksek sıcaklık ve daha uzun reaksiyon süresi gerektirirler. Ayrıca denge (reaksiyon sonucu su oluşumu nedeniyle) genellikle azeotropik destilasyon yoluyla ya da $TiCl_4$ gibi bir kurutma reaktifi ile suyun ayrılması veya moleküler eliminasyon ile ürünler tarafına kaydırılmalıdır. Reaksiyon çoğu kez Friedlander kinolin sentezlerinde olduğu gibi halka kapanmasını sağlamak için de kullanılır (March 1972).



Şekil 3 Halka kapanması reaksiyonuna bir örnek

İmin bileşiklerinin sentezlenmesinde en çok kullanılan karbonil bileşikleri; o-hidroksi-naftaldehit, α -diketonlar, fenonlar, salisilaldehit, pridoksal, piridin-2-aldehit, diasetil piridin, 4-propanoil pirazonon, diformil fenol ve pirüvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise alkil aminler, daiminler, amino asitler ve aminopirinlerdir (Clifton ve ark. 2010, Bringman ve ark. 2004)

İmin bileşiklerinin sınıflandırılması türedikleri imin bileşiğine göre yapılır örneğin anilinden elde edilenlere aniller, hidrazinlerden sentezlenenlere hidrazon ve azin, hidroksil aminlerden meydana gelenlere ise oksimler adı verilir. Oksimler yalnızca hidroksil amin ile okso bileşiklerinden değil, karbonil bileşiklerinin aktif metilen grubunun nitrit asitin N=O grubu ile kondenzasyonu sonucunda da oluşurlar. Hem alkalilere hem de asitlere karşı kararlıdırlar. Schiff bazları aminoasitlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucu da oluşurlar(Yazıcı ve ark. 1998, Hadjoudis ve ark. 1979)



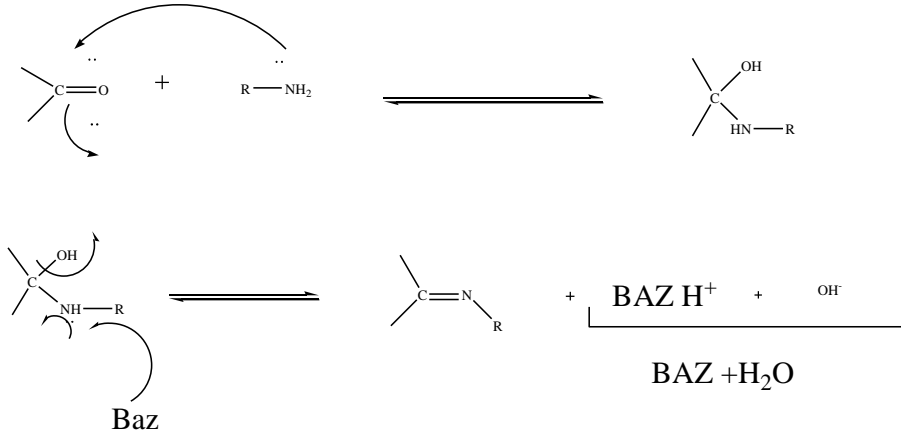
Şekil 4 Formaldehit ve aminoasit reaksiyonundan oluşan imin

1.2.Asit ve baz katalizli imin oluşumu

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH ortamında yavaş olup genellikle pH 4-5 arasında en hızlı gerçekleşir. İmin oluşumu için önerilen mekanizma dikkate alınırsa neden asit katalizörün gerekli olduğunu anlayabiliriz. Yavaş basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf ayrılan grubu (-OH grubu) iyi bir ayrılan gruba (-OH₂⁺ grubu) çevirir. Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler çünkü aminin kendisi 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 (Solomons ve ark. 2009).

Ayrıca pH <3 olduğunda aminin tuzu oluşacağından serbest amin derişimi ihmal edilecek kadar düşer. Bu durumda normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve bu basamak tepkime mekanizmasında hızı belirleyen basamak olur (Keskiöglu 2006).

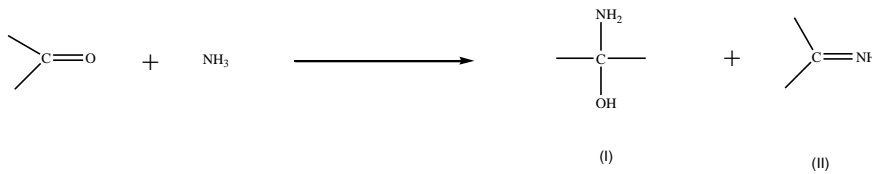
Bazik ortamın imin oluşumuna etkisi ise şöyle olur: Bazın OH'ı aldehit veya keton'un karboniline katılarak onun elektrofilik gücünü azaltır. Baz amin azotuna, nötral ortamda bile bağlanabilen ve onun etkinliğini azaltan protonu uzaklaştırarak nükleofilik gücünü artırır böylece aşırı bazik ortamda da tıpkı aşırı asidik ortamda olduğu gibi tepkime hızı düşer (Tüzün 1999).



Şekil 5 İmin oluşumunun baz katalizli mekanizması

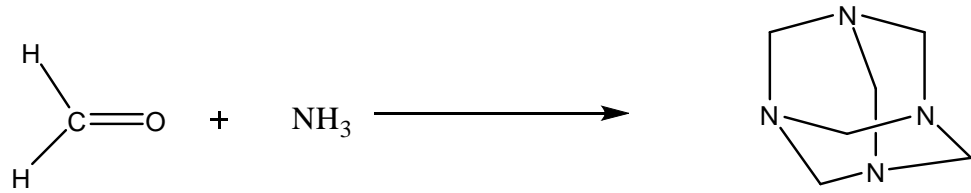
1.2.1. İminlerin Sentezlenmesi

Amonyanın aldehit veya ketonlarla reaksiyonu sonucunda hemiaminler (I) ve/veya iminler (II) elde edilir (March 1972).



Şekil 6 Amonyak ve aldehit reaksiyonu

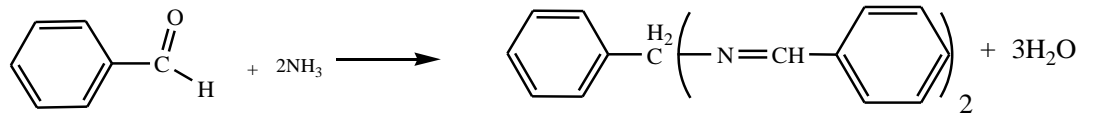
Bununla birlikte, bu bileşikler genellikle kararsız olup polimerleşirler. Azot atomu üzerinde hidrojen bulunduran birçok imin kendiliğinden polimerleşir. Formaldehit ve amonyağın reaksiyon ürünü hekzaamin'dir, ve diğer alifatik aldehitlerin amonyak ile reaksiyonları hekzahidrotriyonize bileşiklerin veya α -amino alkollerin oluşumu ile sonuçlanır (March 1972).

Şekil 7 α -amino alkollerin oluşumu

Aromatik aldehitler, susuz veya alkolik amonyak ile oda sıcaklığında hidroamidleri vermek üzere reaksiyona girmelerine rağmen reaksiyon oldukça seyreltik bir aldehit çözeltisi içinde gerçekleştirildiğinde reaksiyonun iminde sonlandığı da keşfedilmiştir (March 1972).

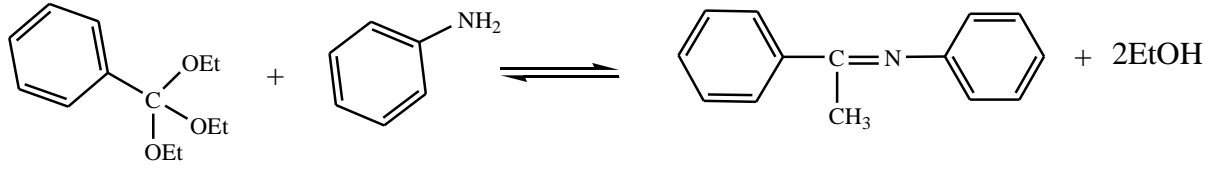
1.2.2. Farklı İmin Sentez Reaksiyonları

1. Dietil ketaller primer aminlerle yüksek sıcaklıklarda etkileşerek imin oluştururlar (Şekil 10). Aromatik aminlerin verimi alifatik aminlerden çok daha yüksektir (Patai 1968).



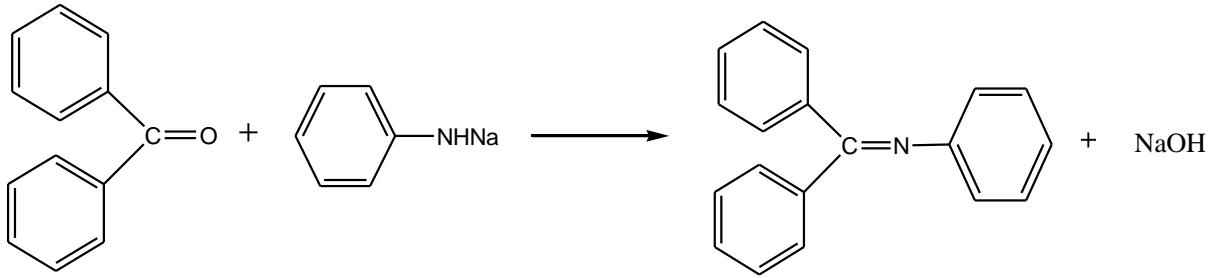
Şekil 8 Dietil ketal ve primer amin reaksiyonu

2. İminler primer aminlerin geminal-dikloro bileşikleriyle kondensasyon reaksiyonlarından da elde edilebilirler (Patai 1968).



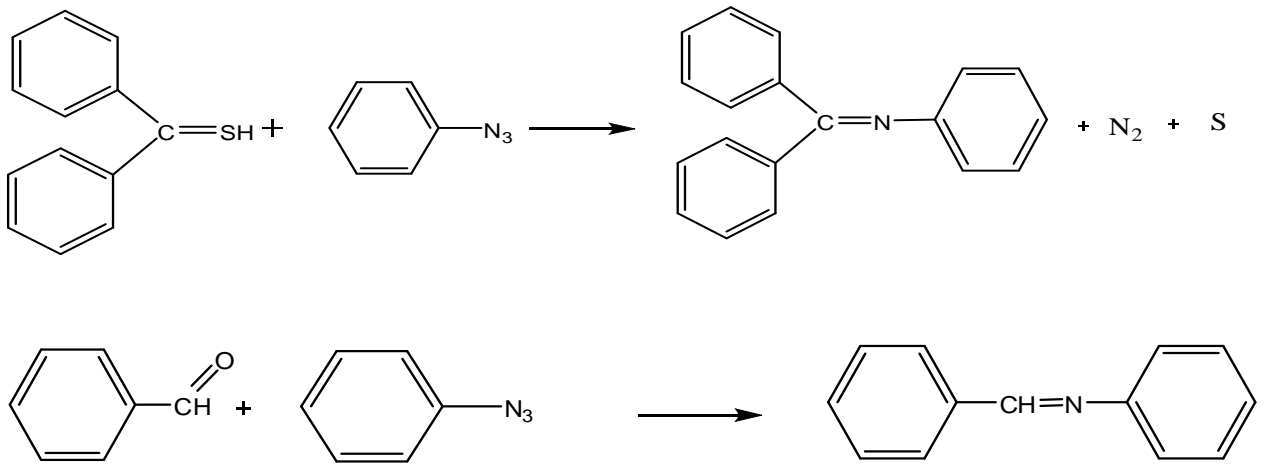
Şekil 9 primer aminlerin geminal-dikloro bileşikleri ile kondensasyonu

3. Primer aminlerin sodyum tuzları aromatik ketonlar ile imin vermek üzere etkileşirler (Patai 1968).



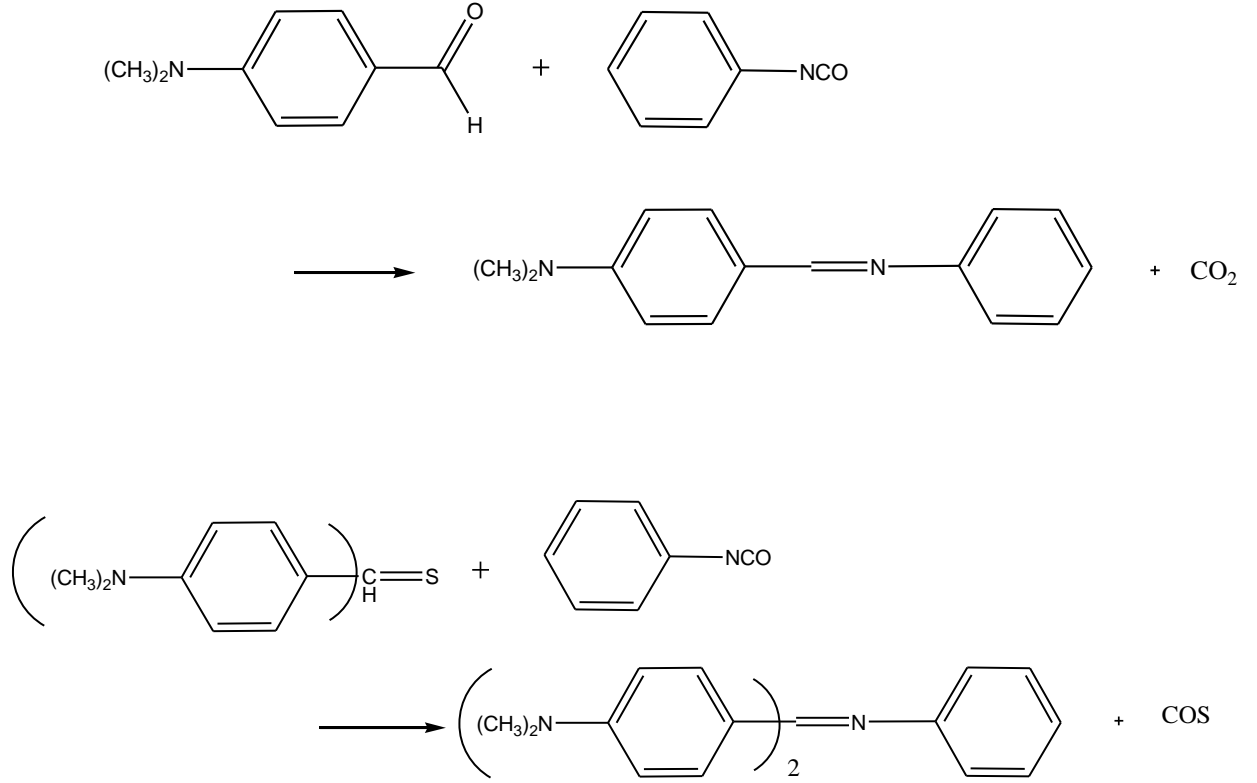
Şekil 10 Primer aminlerin sodyum tuzlarının aromatik ketonlar ile reaksiyonu

4. İminler fenilazid'in tiyo ketonlar veya karbonil bileşikleri ile reaksiyonundan da elde edilirler (Patai 1968).



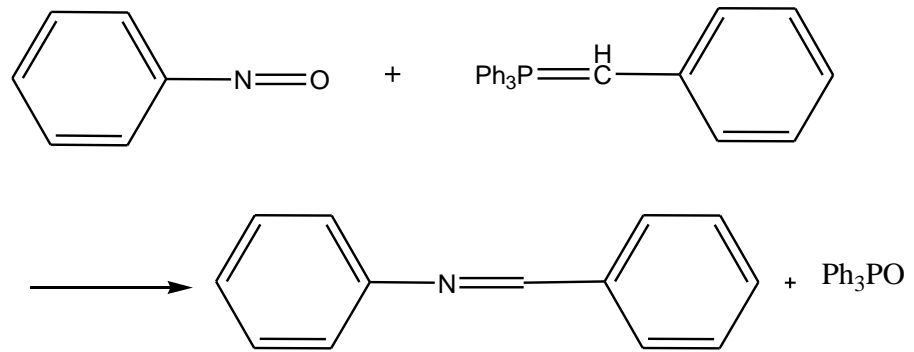
Şekil 11 fenilazid'in tiyo ketonlar veya karbonil bileşikleri ile reaksiyonu sonucu imin eldesi

5. Fenilzosyanat p-dimetilamino bileşiği, benzaldehitte ve tiyoketonlarla iminleri oluşturur (Patai 1968).



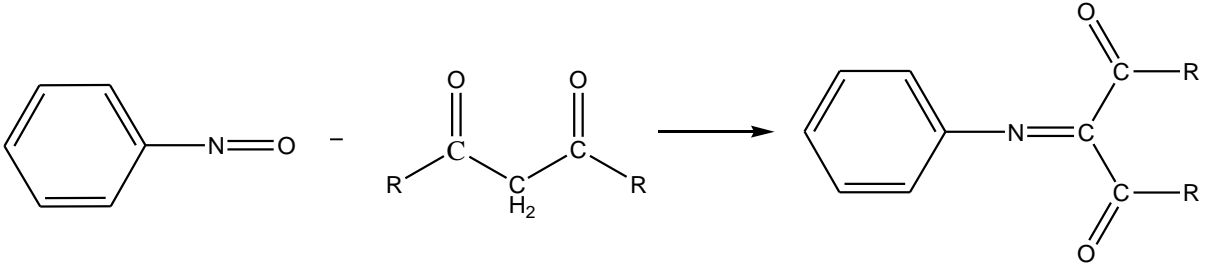
Şekil 12 Fenilzosyanat p-dimetilamino bileşiğinden imin oluşumu

6. Nitrozobenzenin alkilidentrifenilfosforanlar ile reaksiyonundan da iminler elde edilir (Patai 1968).



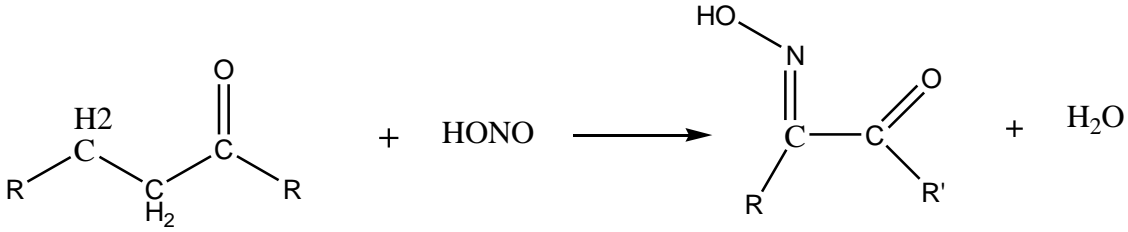
Şekil 13 Nitrozobenzenin alkilidentrifenilfosforanlar ile reaksiyonu

7. Nitrozo bileşikleri aktif metilen grubuna sahip bileşikler ile kondanse olarak imin oluşturur (Patai 1968).



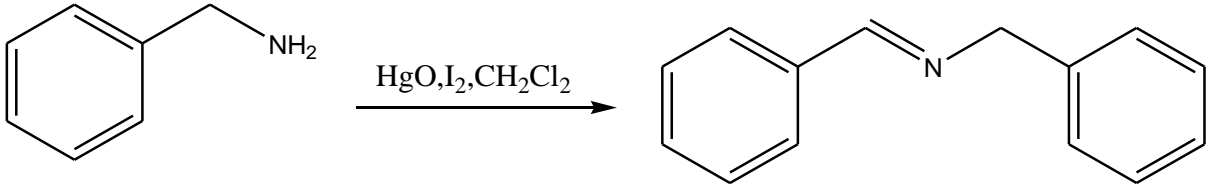
Şekil 14 Nitrozo bileşiklerinden imin oluşumu

8. Aktif metilen gruplarının nitroz asidi ile reaksiyonundan oksimler elde edilir (Patai 1968).



Şekil 15 Aktif metilen gruplarından oksim eldesi

9. Benzil aminin civaoksit, iyot reaktifleri ile diklormetan içinde muamele edilmesi ile % 76-78 oranında imin ürünleri elde edilir, oluşan bu iminler dimeriktirler (Adams 2000).



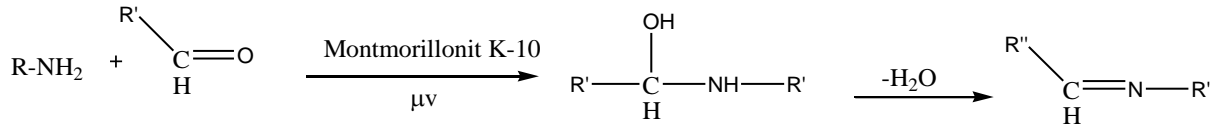
Şekil 16 Benzil aminden imin eldesi

10. ω-Azido karbonil bileşiklerinin azalan halkasması, % 67-90 oranında verimle 5-,6- ve 7- üyeli halkalı iminleri vermek üzere tetratıyomolibdatla sağlanır (Adams 2000).

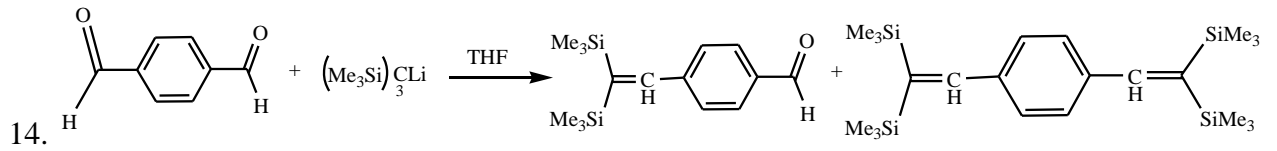
11. İminler, toluen içerisinde moleküler eliminasyon ile primer aminler ve asetallerin katalitik miktarda skandiyum veya lantanit triflatların etkisiyle % 41-96 verimle ile oluşur (Adams 2000).

12. Formamidler, arenülfoniklorürler eşleşme reaktifi gibi kullanıldıklarında primer aminlerin N,N-dimetilformamidler üzerine etkisiyle % 38-95 verimle hazırlanır (Adams 2000).

13. Aldehitler ve ketonlar, çözücüsüz ortamda bir katalizör gibi davranan Montmorillonit K-10 üzerinde mikrodalga ışınlarının da yardımıyla primer aminlerle kolaylıkla reaksiyona girerler (Adams 2000).

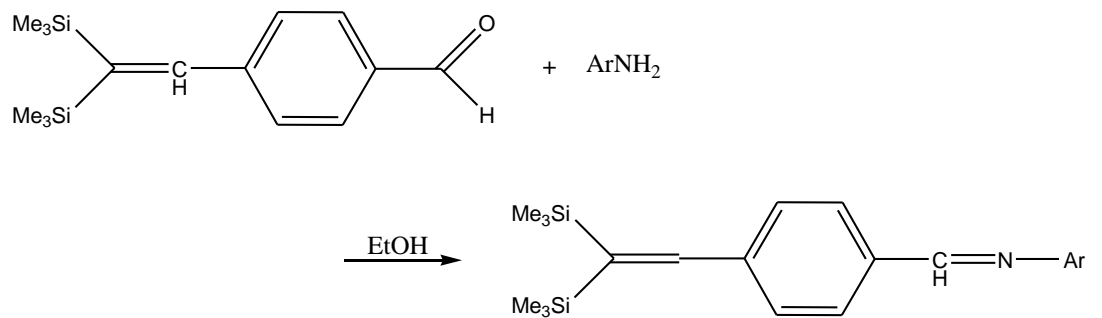


Şekil 17 Mikrodalga ışın yardımıyla imin eldesi



Kazem D. Safa ve silanlar elde edilmiştir. Yapılan çalışmayla da imin ve imin guruplarını içeren vinilbis silan türevleri sentezlenmiştir(Safa ve ark. 2011)

Şekil 18 4-[2,2-bis(trimetililan)etil]benzaldehit Peterson Yöntemiyle sentezlenmesi

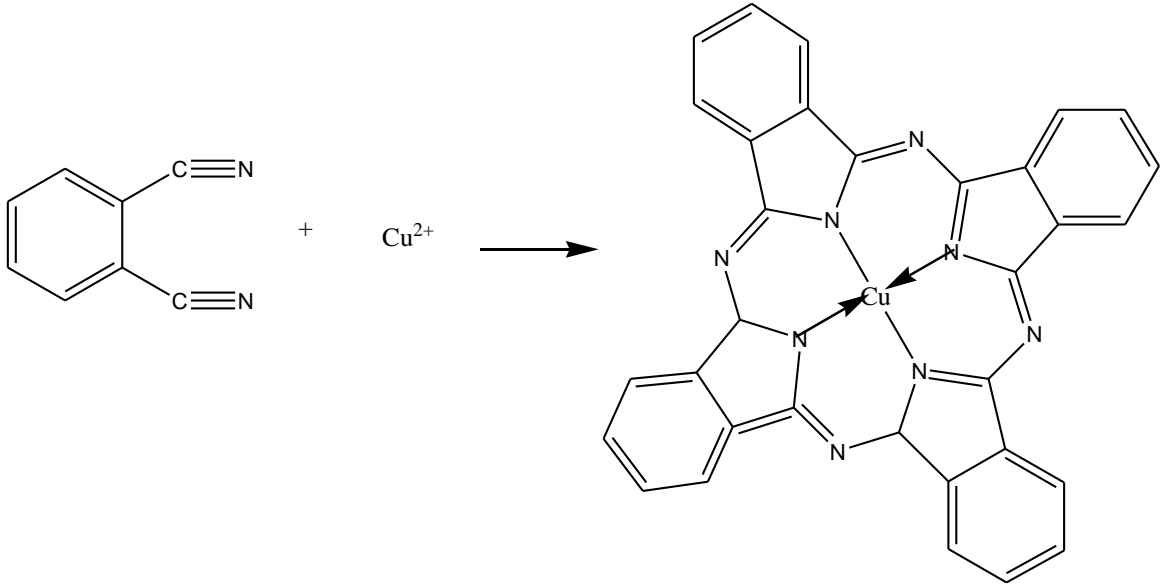


Şekil 19 Vinilbistrimetilsilan grubunu içeren iminlerin sentezi

1.3.Schiff Bazlarının Template Etki ile Sentezlenmesi

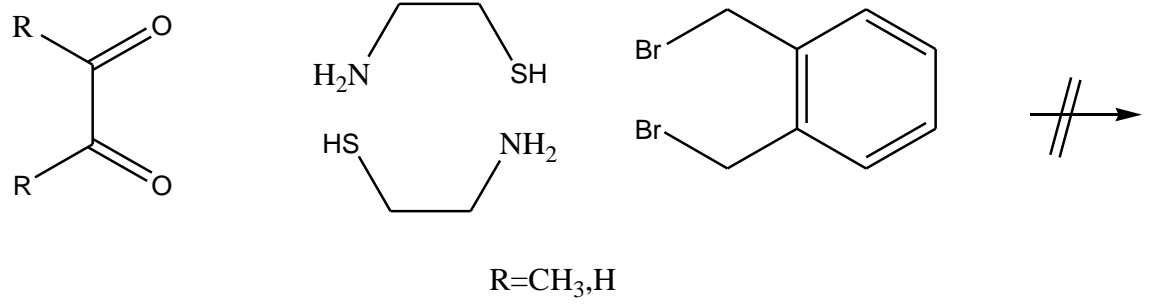
Bu reaksiyonlarda temel mantık, metal-ligand bağı oluşumunun olumlu entalpisinin, çok dişli ligand çevresindeki metal iyonları sayesinde ligandın olumsuz entalpisine üstün gelmesi ve bu sebeple halka kapanma reaksiyonunun gerçekleşmesidir (Dietrich ve ark. 1993, Bush ve ark. 1999, Garbelen ve ark. 1996, Nelson ve ark. 1981).

Öyle reaksiyonlar vardır ki, metal iyonu olmaksızın gerçekleşmesi neredeyse imkânsızdır. Ftalonitrilden ftalosiyanın bileşiklerine geçişte örneğin bakır iyonu gibi bir metal iyonunun kalıp etkisine ihtiyaç duyan bir reaksiyon türüdür (Gül ve ark. 2012)



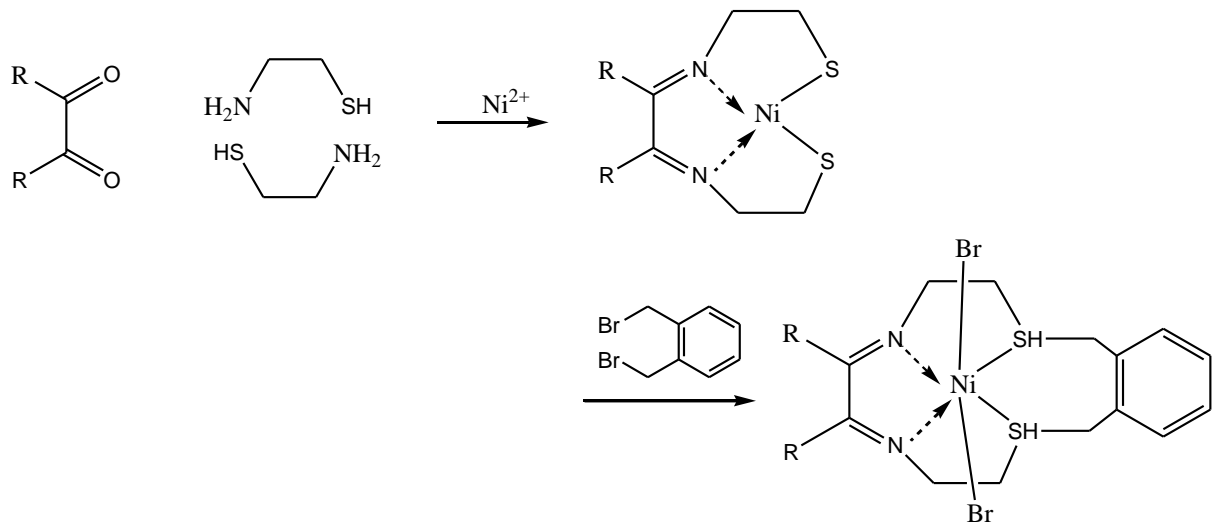
Şekil 20 Ftalonitrilden ftalosiyanine geçiş

Metal iyonu kullanılmadığında bazı reaksiyonların gerçekleşmez. Örnek olarak aşağıdaki reaksiyon verilebilir (Gül ve ark. 2012).



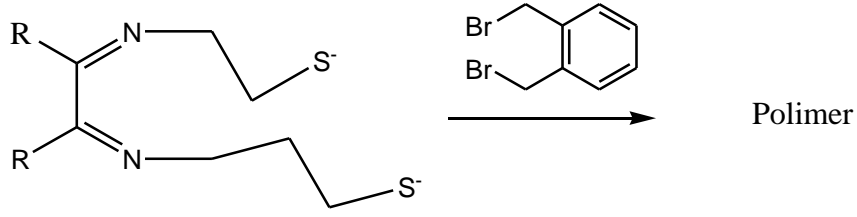
Şekil 21 Metal iyonu olmadan gerçekleşmeyen reaksiyonlar

Tamamen izafi olarak molekülün reaksiyona girmesi beklenen aktif grupları şekilde gösterildiği gibi yerleştirilmiştir, ama bu etkiyi gerçekleştirecek metal iyonu olmadığı takdirde reaksiyonun istendiği gibi gelişmesi mümkün değildir. Bu yüzden, ilk önce metal iyonu rehberliğinde şu reaksiyon yapılır:



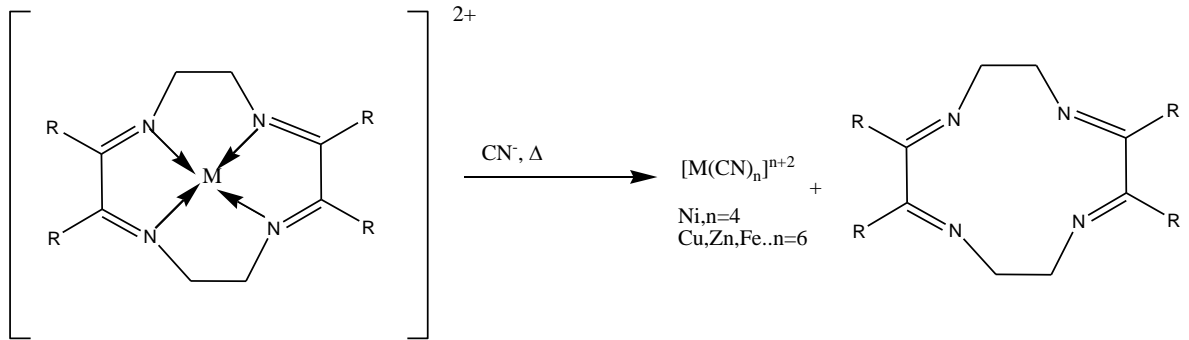
Şekil 22 Metal iyonu eşliğinde reaksiyon

Metal iyonu kullanılmadığı zaman, ürün olarak polimerlerin oluşması beklenmelidir. Çünkü aktif gruplar hiçbir zaman metal iyonunun zorlaması olmadığı takdirde birbirlerine doğru yönelmeyi tercih etmezler(Gül ve ark. 2012).



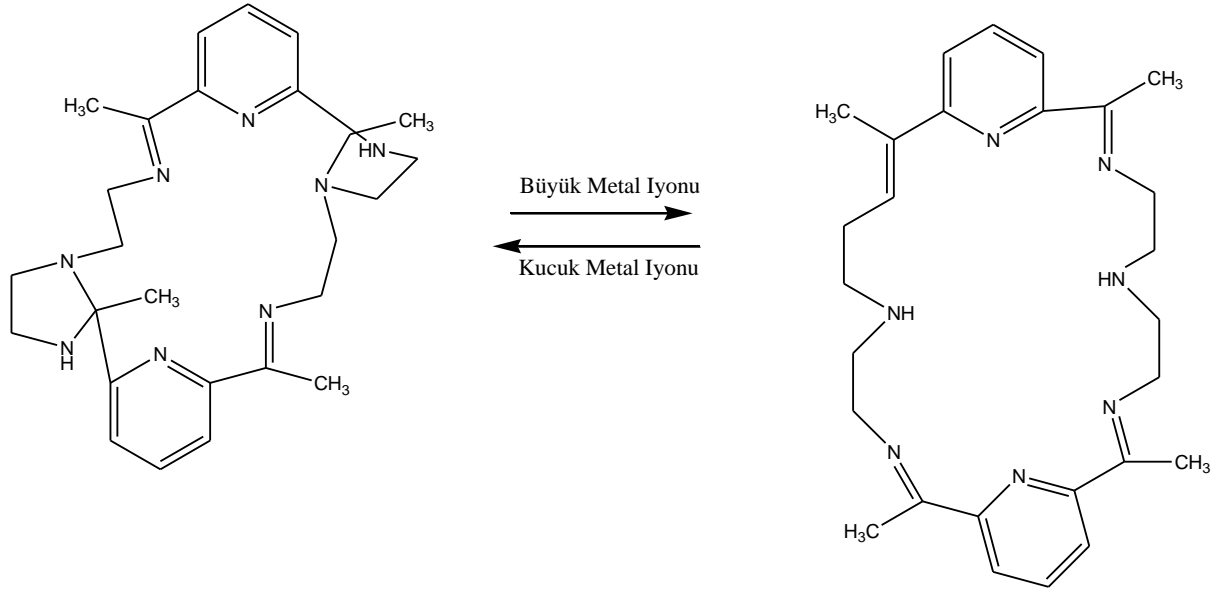
Şekil 23 Metal iyonu olmaksızın polimer oluşumu

Kalıp etkisinin bunca avantajı yanında, bazı dezavantajları da vardır. Reaksiyonun gerçekleşmesi için metal iyonuna ihtiyaç duyulduğu için, elde edilecek ürün çoğu zaman bir metal kompleksi olmaktadır. Ancak ürün bir metal kompleksi olarak değil de organik makrohalka elde edilmek istenirse metal giderme (*demetallation*) işleminin yapılması gereklidir. Bazı hallerde metal giderme olayı imkânsızdır (bakır ftalosiyanın komplekslerinde olduğu gibi). Metal giderme için en sık başvurulan yöntem ise kompleksi siyanür çözeltisiyle birlikte kaynatmaktır (Gül ve ark. 2012).



Şekil 24 Metal giderme reaksiyonu

Bazı hallerde, makrohalkanın oyuk çapı ile metal iyonu çapı arasındaki uyumsuzluk sonucunda makrohalka kendini daha kararlı ürün verecek şekilde modifiye edebilir, yani kendini küçültmeyi deneyebilir. Örnek olarak 2,6-diasetil piridin ile 1,5-diamino-3-azapentan arasındaki reaksiyonu inceleyelim (Gül ve ark. 2012).



Şekil 25 Halka büyümesi ve küçülmesi

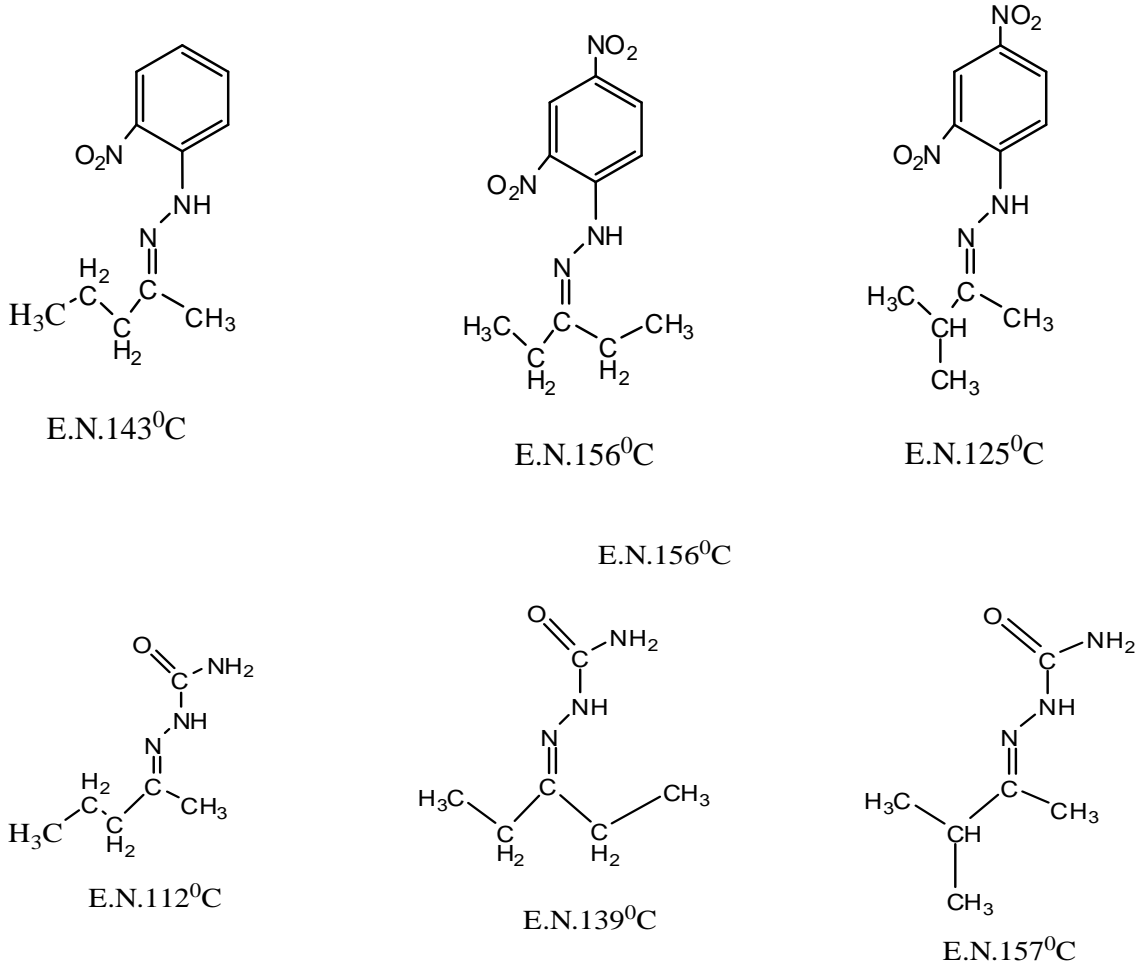
Ayrıca MNO_2 veya MN_4 koordinasyon küresini içeren metal-şelat komplekslerinin sentezinde üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar

- Metal tuzu ile Schiff Bazının direkt etkileşmesi
- Aldehit, amin ve metal tuzunun template kondensasyonu
- Aldehidato komplekslerinin aminlerle reaksiyonu

şeklinde sıralanabilirler bunların dışında elektrokimyasal yöntemlerle de metallerin susuz ortamda anodik yükseltgenmesiyle komplekslerin sentezi mümkündür(Garnovskii ve ark. 1993).

1.4.Hidrazin, Hidroksilamin ve Semikarbazit Türevi iminler

Semikarbazit ($NH_2NHCONH_2$), Hidroksilamin (NH_2OH) ve hidrazin (NH_2NH_2) gibi bileşiklerin iminleri aldehit ve ketonların türevleri olarak kullanılabilirler. Şekil 8'de bu bileşiklerin örnekleri görülmektedir. Bu türevlerin oluşum mekanizmaları yukarıda belirtilen birincil aminlerden iminlerin oluşumu mekanizmasına benzer. İminlerde olduğu gibi, (E) ve (Z) izomerlerinin oluşumu da mümkün olmaktadır (Solomons ve ark. 2007).



Şekil 26 Beş karbonlu keton'un izomer yapıları ve imin bileşikleri

1.5.Hidrojen Bağı

Orto hidroksi Schiff Bazları, katı durumda ve çözelti içinde ilgi çekici fotokromik ve termokromik özelliklere sahiptirler (Olivieri ve ark. 1989, Huisen ve ark. 2003, Oshimave ark. 2004, Fita ve ark. 2006). Bu bileşikler, foto-indüklenmiş tersinir renk değişimi özelliği ya da termo-indüklenmiş termokromik özellikler gösterebilirler. Her iki özellik de hidroksil oksijeni ile imin nitrojenu arasındaki moleküllerarası proton transferi ile doğrudan ilişkilidir. Proton transferinin temel ya da yükseltgenmiş durumda gerçekleşebileceği bilinmektedir (Josi ve ark. 2002, Fita ve ark. 2005, Mahanta ve ark. 2006). Bu nedenle, tautomerizm durumu 2-hidroksi Schiff Bazları için enol-imin ($N\cdots H-O$) ve keto-imin ($N-H\cdots O$) şeklinde moleküllerarası proton transferi sonucunda ortaya çıkmaktadır. Salisilaldehit ile hazırlanan Schiff bazlarında ($N\cdots H-O$) tipi hidrojen bağı

bulunur. 2-hidroksi-1-naftaldehit ile hazırlanan Schiff Bazlarında ise her iki tip hidrojen bağına da rastlanır(Ünver ve ark. 2001, Yıldız ve ark. 2006). 2-hidroksi-1-naftaldehit ile hazırlanmış pek çok Schiff Bazı üzerinde NMR ve X-Ray spektroskopisi çalışmaları bu maddelerin katı halleri için yapılmıştır (Popvic ve ark. 2001, Ambroziak ve ark. 2002, Rao ve ark. 2003, Alarcon ve ark. 2004, Rozwadowski ve ark. 2005, Matijevic-Sosa ve ark. 2006). Bazı 2-hidroksil Schiff bazları için UV araştırmaları polar olan ve olmayan çözücüler içinde yapılmıştır (Antonmov ve ark. 2000, Fabian ve ark. 2004, Hussen ve ark. 2006). 400 nm üzerindeki absorpsiyon bandı Schiff Bazının keto-amin formuna aittir. Sonuçlar göstermiştir ki bu tip Schiff bazlarında polar olmayan çözücülerde enol-imin formu baskın iken polar çözücülerde keto-amin formu baskındır (Antonov ve ark. 2000).

1.6.Schiff Bazlarının Biyolojik Aktiviteleri

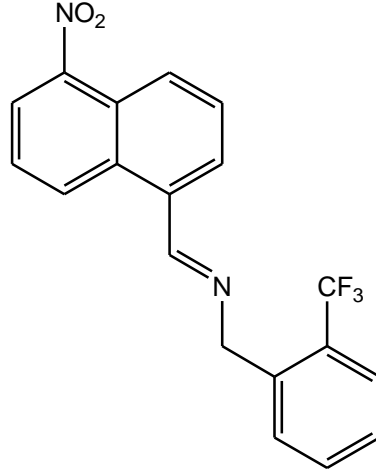
Schiff bazları, ilaç alanında kullanılan önemli bileşiklerdendir. Antifungal (Pandeya ve ark. 1999, Sridhar ve ark. 2001, Panneerselvam ve ark. 2005, Singh ve ark. 2006, Karthikeyan ve ark. 2006, Abu-Hussen 2006), antibakteriyel (Pandeya ve ark. 1999, Sridhar ve ark. 2001, Panneerselvam ve ark. 2005) ve antitumor aktivite gösteren(Walsh ve ark. 1996, Mladenova ve ark. 2002). alanlarda biyolojik uygulamaları vardır. Diamino 4 dişli Schiff bazları ve onun kompleksleri biomolekülerin yapısı ve biyolojik süreçleri anlamak için biyolojik model olarak kullanılırlar (Kovacic 1967, Atkins1985).

1.7.Anti-Malarial Aktiviteleri

Sıtma Hastalığı, tropikal bölgelerde oldukça yaygın olup ciddi yaygın sağlık sorunlarının sebebidir. Her yıl, yaklaşık 500 milyon kişi bu hastalığa yakalanıyor ve yaklaşık 1 ila 3 milyon kadarı hayatını kaybediyor, ölenlerin %90'nını alt-sahara Afrika bölgesinde yaşayan çocuklar oluşturuyor (Bohach ve ark. 2007). Bu hastalığın insandaki ana sebebi, Anofil cinsi dişi sivirsineğin taşıdığı Plasmodium vektörüdür (Kayser ve ark. 2003).

Schiff bazları, anti-malarial ajanların tasarımında ilginç kimyasal özellikler gösterirler. Ancistrocladidine, Ancistrocladaceae ve Dioncophyllaceae ailesindeki bitkiler tarafından üretilen ikincil metabolitlerdir. Şekil de gösterilen Ancistrocladidine, Plasmodium falciparum K1 ve D27 türevlerine karşı aktivite gösterir.

Ancistrocladidine'nın Minimum inhibe derişimi (MID değeri) Plasmodium falciparum'un K1 ve D27 türevlerine karşı sırasıyla 0,3 ve 1,9 µg/mL dir. İlginç bir şekilde bileşik 1 Plasmodium falciparum'un K1 ve 3D7 türevlerine karşı sıçan iskelet mioblast L-6 hücrelerinden bile sırasıyla 90 ve 10 kat daha seçicidir (Bringmann ve ark. 2004). Rathelot ve arkadaşları azometin bağına sahip 5-nitroisoquinolinleri sentezleyerek bu bileşiklerin anti-malariyal aktivitelerini in vitro ortamda araştırdı Schiff Bazı olan bileşik sentezlenen 5-nitroziquolinler içinde en fazla anti malarial aktiviteyi gösteren tür oldu (Rathelot ve ark. 1995).



Şekil 27 Rathelot ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada en anti-sıtma aktivitesini gösteren bileşik (bileşik1)

1.7.1. Anti Bakteriyel Etkileri

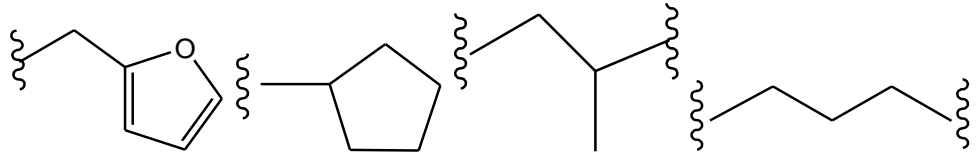
Hastalıklarda yükselen ölüm oranları, bakterilerin antibiyotiklere karşı gösterdiği dirençle doğrudan ilgilidir, tedavinin etkisizleşmesinin ana sebebi de budur (Aleksun 2007, Baquero 1997). İlaç sanayi, alışılmışın dışında ve daha etkili mekanizmalarla aktivite gösteren yeni antibakteriyel ajanların geliştirilmesine acil olarak bu nedenle ihtiyaç duymaktadır (Rice 2006).

Schiff bazları, yeni antibakteriyel ajanların geliştirilmesinde umut verici bir noktadadırlar. Örneğin N-(salisildien)-2-hidroksianilin, Mycobacterium tuberculosis H37Rv'e karşı 8µ/g/mL düzeyindeki MID değeriyle oldukça etkilidir. (De Souza 2007).

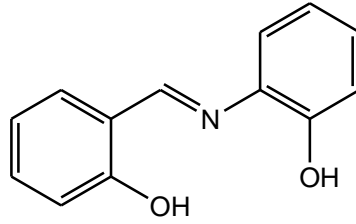
Aşağıdaki şekilde görülen Bileşik 7 nin seçicilik etkisi J774 makrofajlarına karşı denenmiş ve bu bileşiğin makrofajlara karşı herhangi bir sitotoksik etkisi gözlenmemiş, hatta deney sırasında 1000µg/mL düzeyine kadar derişimi artırılmasına karşın Makrofaj hücrelerinin hala %80'nin yaşayabilecek durumda olduğu gözlenmiştir. Son çalışmalarda ise 5-kloro-salisilaldehit'in primer aminlerle kondesasyonundan elde edilen bir dizi anti bakteriyel Schiff Bazı türevi elde edildiği bildirilmiştir (Fita 2006). Örneğin aşağıdaki şekilde görülen 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 numaralı Schiff bazlarının E. Coli bakterisine karşı 1,6-5,7µg/mL düzeyinde etki ettiği gözlenmiştir (Shi ve ark. 2007).



Şekil 28 Bileşik 1 ve 2



Şekil 29 Sırasıyla Bileşik 3, 4, 5 ve 6



N-(Salisildien)-2-hidroksianilin
Antibakteriyel aktivite
Sentetik Madde

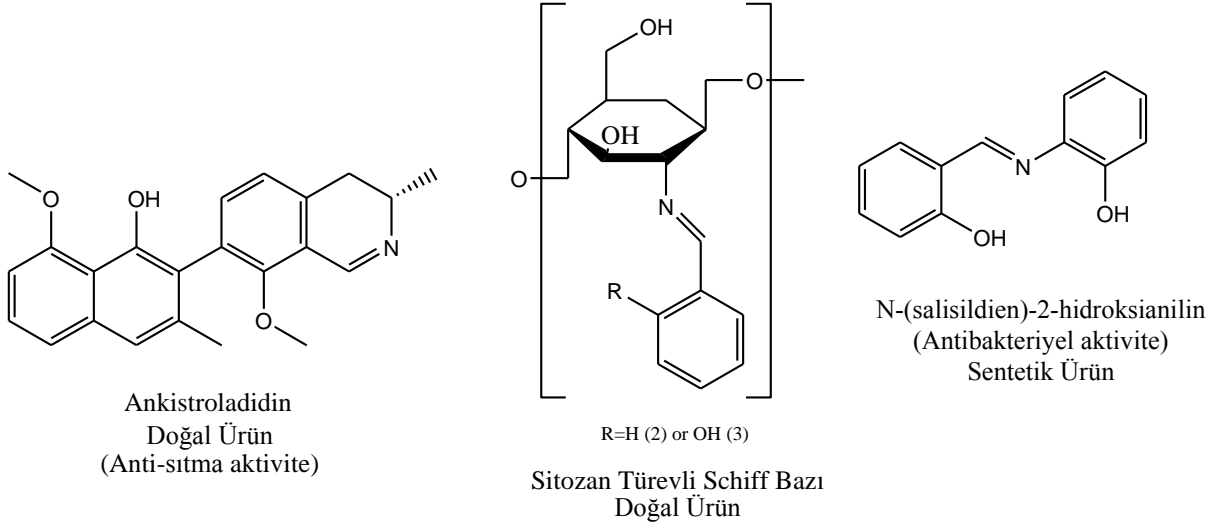
Şekil 30 Bileşik 7

1.7.2. Anti Fungal Etkileri

Mantarsal etkiler yalnızca yüzeydeki organlarla sınırlı kalmaz gerçekte önemli miktarda mantarsal enfeksiyonun hayatı tehdit ettiği bildirilmiştir (Sundriyal ve ark. 2006). Bunun en temel sebebi, ağır cerrahi ameliyat geçiren, immunosuppressive (immün sistemi baskılanmış) tedavi gören, immunodeficiency sendromuna (AIDS)

yakalanmış, kanser tedavisi gören, yaşı ilerlemiş v.b. hastaların giderek artan bir şekilde risk altında olmasıdır(Nucci ve ark. 2005). Antifungal ajanların geliştirilmesi araştırılması zorunlu bir hale gelmiştir ve bilinen bazı Schiff Bazları antifungal etkileriyle ümit vermektedirler (Cleiton 2011).

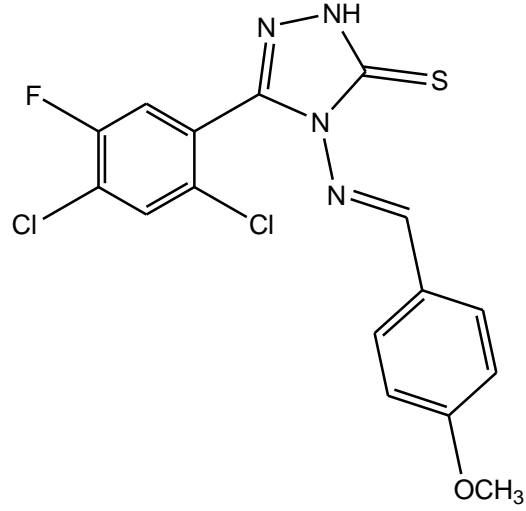
Yapılan bir çalışmada, *Alternaria brassicae* ve *Alternaria brassicicola* gibi karnıbahar, brokoli, hardal, şalgam, kolza, kırmızıturp ve lahana benzeri turpgillere zarar veren iki mantar türüne karşı N-(Salisildien)-2-hidroksianilin 4 Schiff Bazın 500 ppm düzeyinde %67-68 oranında etkili olduğu ve bu mantarın gelişimini durdurduğu gözlenmiştir (Rehman ve ark. 2004).



Şekil 31 Sırasıyla 1,2 ve 3 numaralı bileşikler (Cleiton 2011)

Bileşik 2 ve 3 antifungal aktivite gösteren sitozan türevleri Schiff Bazlarıdır. “*Botrytis cinerea* “ ve “*Colletotrichum lagenarium*” türü mantarlar üzerinde 1000 ppm düzeyinde sırasıyla %26 -%33 oranında ve %35-38 oranında gelişimi engelleyici yönde etki etmektedirler (Guo, 2007).

Aşağıdaki şekilde gösterilen bileşik ise ise 6,3 MID değerinde *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus flavus*, *Trichophyton mentagrophytes* and *Penicillium marneffeii* gibi mantarlara etki ederler (Karthikeyan, 2006).

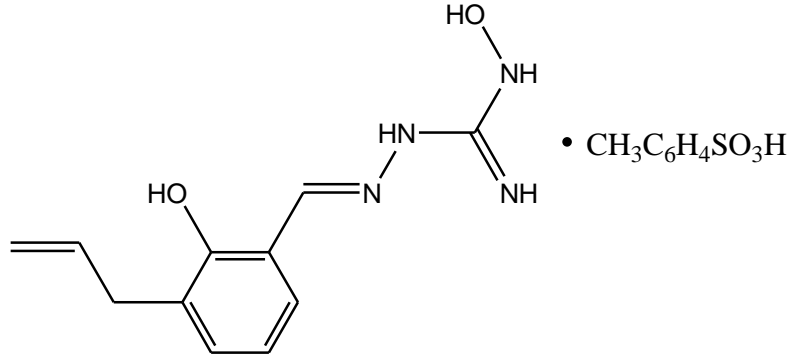


Şekil 32 Antifungal etkiye sahip Schiff Bazı

1.7.3. Antiviral Aktiviteleri

Aşı kullanımı şu ana kadar smallpox, polio, ve rubella gibi viral patojenlerin kökünü kurutmuş olsa da insan bağışıklık sistemini durduran virüsler ve hepatit C ile ilişkili hastalıklarda aşı yaklaşımından vazgeçilmiş durumdadır (de Clercq 2002). Viral hastalıklar, bağışıklık sistemi ile ilişkili hastaların yaşamını tehdit ederler ve yönlendirici tedavi teknikleri de bu problemle başa çıkmak zorundadır. Bu hastalıklar için pekçok tedavi seçeneği olsa da virüslerin yüksek dereceli mutasyon yeteneklerinden dolayı antiviral ajanlar henüz yeteri kadar etkili değildirler. Hatta belki de yan etkilerinden dolayı ilave problemlere yol açmaktadırlar.

Salisilaldehit Schiff bazlarından olan 1-amino-3-hidroksiguanidin tosilatlar yeni antiviral ajanların tasarlanmasında iyi bir zemin oluştururlar (Wang 1990, Sriram 2006). Örneğin aşağıdaki şekilde görülen bileşik gibi 1-amino-3-hidroksiguanidin tosilat türevli Schiff bazlarının, fare hepatit virüslerinde gelişimini 3,2µM derişiminde bile %50 oranında azalttığı tespit edilmiştir (Sriram 2006).



Şekil 33 Antiviral aktiviteye sahip Schiff Bazı

1.8.Monomer

Monomer (Yunancada “mono” bir anlamına, meros ise “parça, bölüm anlamına gelir) kimyasal olarak birbirine bağlanıp polimer oluşturan en küçük moleküle verilen isimdir[90]. Bilinen en yaygın monomer, glikozid bağlarıyla birbirine bağlanan, selüloz ve nişasta gibi yapıları oluşturan glikozdur. Monomerler de polimerler gibi doğal ve sentetik olarak ikiye ayrılabilir. Örneğin aminoasitler doğal monomerlerdir ve ribozomda bir araya getirilirler. Benzer şekilde nükleik asitler de DNA ve RNA gibi doğal polimerlerin monomerleridirler. Burada verilen örneklerdeki doğal monomerlerden polimer oluşumu sırasında su açığa çıkar. Bu nedenle bu tür polimerizasyon reaksiyonlarına dehidrasyon ya da kondenzasyon reaksiyonu adı verilir.

Monomerler, bir araya gelme sayılarına göre dimer, trimer, tetramer, pentamer, oktamer, 20-mer gibi yunanca önekli isimler alırlar, sayı büyüdükçe yunanca yerine ingilizce sayılarla ifade edilirler. Birkaç düzineye kadar bir araya gelen monomere **oligomer** adı verilir.

1.9.Polimerler

Polimerler, tekrarlanan monomerik birimlerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlandığı yüksek molekül ağırlıklı moleküllerdir (Zhou 2000, Chan 1998). Sözkonusu monomer moleküllerin iki ya da üç boyutlu bağlarla birbirine bağlanmasını ve polimerleri oluşturmalarını sağlayan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları adı verilir (Chapman 1987, goldbook.iupac.org 2012). Fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek için çeşitli fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin sentezi ile ilgili

çalışmaların, son yıllar içinde hızla çeşitlenerek arttığı görülmektedir (Clayden 2000). Polimer ve materyal bilimi fonksiyonel materyalleri fiziksel özellikleriyle birlikte gelişmiş teknolojinin ihtiyaç duyduğu şekilde tasarlamaya yoğunlaşmıştır. Özellikle sonlu fonksiyonel polimerler, blok kopolimerleri, termoplastik elastomerler, polimer bağları, yüzey aktif maddeler, makromonomerlerin sentezi gibi uygulama alanları nedeniyle ekonomik açıdan önemlidirler (Mishra 2009). Polimer terimi günlük hayatta çoğu kez plastikler için kullanılsa da aslında doğal ve sentetik yolla üretilen çok geniş ve değişken özellikleri olan bileşiklerin tamamını kapsar. Polimerik maddeler, olağanüstü özelliklerinden dolayı hayatın her alanında kullanılırlar. Bu kullanım alanı sentetik plastik ve elastomerlerden doğal polimerler olan nükleik asit ve proteinlere kadar uzanır. Doğal polimerler olan amber (şeffaf doğal fosil reçinesi) ve gomalak (cila) yüzyıllardır insan hayatında kullanılmakta, günümüzde ise bunlara ilaveten selüloz gibi doğal polimerlerin yanı sıra naylon, kevlar, PVC, silikon ve daha pek çok çeşidi sentetik olarak üretilmektedir.

İlk sentetik polimer, 1909 yılında fenol-formaldehitin polimerleştirilmesiyle Leo Baekeland tarafından elde edilmiş ve orijinal bilardo toplarının yapımında kullanılmıştır. İlk sentetik fiber ise 1911 yılında sentezlenen yapay ipek olmuştur. İkinci dünya savaşı sırasında tekerlek yapımı için sentetik kauçuğa olan ihtiyaç nedeniyle hızla gelişen polimer sanayi bugün tüm kimya sanayinin %80'nini oluşturmaktadır, ABD'de kişi başına yıllık polimer tüketimi 150 kg. düzeyindedir (David 1998).

1.10. Polimerlerin Yapılarına Göre Sınıflandırılmaları

Polimerler çeşitli özelliklere sahip oldukları için geniş bir sınıflandırma yapılması mümkündür (Bringmann 2004).

Bunlar

- Kaynağına göre
- Yapılarına göre
- Makromolekül zincir şekline göre
- Isısal davranışlarına göre

- Uzaydaki yapılarına göre
 - Makromoleküldeki mer bileşimine göre
 - Sentez yöntemine göre
 - Monomer çeşitlerine göre
- şeklinde sıralanabilir.

Kaynağına Göre Polimerler de doğal ve sentetik polimerler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Doğal Polimerler: Doğadaki canlı varlıklar tarafından sentezlenen polimerlerdir. Protein, selüloz, nişasta, doğal kauçuk, amber vs. bunlara örnek olarak verilebilir. Sentetik Polimerler ise insanlar tarafından sanayide sentezlenen polietilen, polipropilen, poliesterler, poliamidler gibi polimerlerdir.

Yapılarına Göre Polimerler: bunlar da kendi aralarında organik polimerler ve anorganik polimerler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Organik polimerler, adlarından anlaşılacağı üzere organik moleküllerden oluşmuş polimerlerdir. Sentetik ve doğal olabilirler. Anorganik polimerlerde anorganik maddelerin polimerleşmesiyle oluşmuş metal ve/veya ametal içeren polimerlerdir. Organik Polimerler de kendi aralarında karbon zincirli ve hetero zincirli olmak üzere ikiye ayrılırlar. Karbon zincirli polimerlerde, polimer zincirinin temelini C atomları oluşturur doymuş, doymamış ve aromatik hidrokarbonlar bu sınıfa dahildirler. Polipropilen, polivinilasetat, polivinilklorür, poliakrilnitrit, polifenilen, poliamid, polisülfürler ve polietilen bunlar arasında sayılabilir. Heterozincirli polimerlerin temel zincirinde C ve H atomlarının yanı sıra O, S, F, P, Cl gibi hetero atomlarda bulunur. Polieter, polisilan gibi maddeler bunlar arasında sayılabilir (Evcin 2011).

Polimerler makromolekül zincirinin şekline göre ise, düz zincirli polimerler, dallanmış polimerler, çapraz bağlı polimerler olarak üçe ayrılırlar.

Isısal davranışlarına göre termoplastik polimerler ve termoset polimerler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Termoplastikler düz zincirli polimerlerdir ve ısıtıldıkları zaman önce yumuşar sonrada erirler. Isıtılarak kalıplarda şekillendirilebilirler. Polipropilen, polietilen, polistiren bu gruba dahildir. Termosetler ise çapraz bağlı polimerlerdir bu

nedenle de ısıtıldıklarında şekil değiştirmezler, yumuşamazlar, kalıplanamazlar fazla ısıtıldıklarında ise yanarlar. Fenolformaldehit reçinesi bu gruba dahildir.

Uzaydaki yapılarına göre ise izotaktik polimerler, sindiotaktik polimerler ve ataktik polimerler olmak üzere e ayrılırlar.

Makromolekldeki Mer Bileşimine Göre Polimerler meydana geldikleri monomere göre ise Poliamidler, Poliesterler, Poliolefinler, Poliüretanlar, Poliakrilatlar v.b. şeklinde sınıflandırılırlar. İsimlerinden de anlaşılacağı üzere poliesterler alkol ve karboksilik asitlerin, poliamidler karboksilik asit ve aminlerin, poliüretanlar glikollerle izosiyanatların katılma reaksiyonundan oluşurlar. Poliakrilatlara rnek olarak poliakrilik asit örnek verilebilir.

Polimerler, sentez yöntemlerine göre ise kademeli kondenzasyon ve katılma polimerleri olarak ikiye ayrılırlar. Kondenzasyon polimerleri, oluşumları sırasında H₂O, HCl veya NH₃ gibi küçük bir molekülün çıkışıyla oluşurlarken katılma polimerlerinde monomerin formülü ile polimerin formülü birebir aynıdır.

Katılma polimerleri de kendi aralarında serbest radikal polimerleri, anyonik polimerler, katyonik polimerler ve koordinasyon polimerleri şeklinde alt gruplara ayrılırlar. Serbest radikal polimerleri, ısı ya da ışık etkisiyle serbest radikal başlatıcıların kullanılmasıyla oluşurlar. Peroksitler, hidroperoksitler ve bazı azo bileşikleri bunlara örnek olarak verilebilir. Anyonik polimerleşmede karboanyon oluşturmak üzere Na, NaH, KH, LiH, KNH₂ gibi tipik anyonik katalizörler kullanılır. Katyonik Polimerleşmede ise katalizör olarak karbonyum katyonu oluşturan sistemler, Fiedel-Grafts katalizörleri (BF₃, AlCl₃, SnCl₄) ile kuvvetli asitler (H₃PO₄, HClO₄, H₂SO₄ v.b...) kullanılır. Koordinasyon polimerleşmede ise Ziegler-Natta katalizörleri kullanılır bunlar da TiCl₄-(C₂H₅)₃Al, (C₂H₅)₂AlCl-TiCl₃, (C₂H₅)₂Mg-VCl₃ gibi katalizör çiftleri kullanılır. Propilen bu gruba örnek olarak verilebilir.

Polimerler, monomer çeşitlerine göre homopolimer ve kopolimer olmak üzere ikiye ayrılırlar, homopolimer tekcin monomerden meydana gelirken kopolimer birden fazla türde monomerden oluşur. Bunlar da kendi aralarında Blok, ardışık, aşı, rasgele olmak üzere 4 e ayrılırlar. Blok kopolimerlerde A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlanması ile oluşan

polimerlerdir : A-A-A-A-A-B-B-B-B-B .. şeklindeki bir dizilimle gösterilebilirler. Blok polimerleşmesinin özel bir şekli de aş polimerizasyonudur. A monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılmasıdır. Böylece dallı kopolimer meydana gelir. Rasgele polimerler, İki ayrı cins monomerin zincir boyunca dağınık sıralanmasıyla oluşmuş kopolimerlerdir A-B-A-B-B-B-A-B-B-A-B-A-A-A şeklinde gösterilebilirler. Ardışık kopolimerler, A ve B monomerlerin polimer zinciri boyunca ardı ardına düzenlenerek oluşturduğu polimerlerdir A-B-A-B-A-B-A-B şeklinde gösterilebilirler (Evcin 2011).

1.11.Polimerlerde Mol Kütlesi ve Polimerizasyon Derecesi

Polimerlerin mol kütleleri polimer çözeltilerinin herhangi bir özelliğinin uygun bir yöntemle izlenmesiyle bulunur. Bu nedenle her özellik ile ilgili olarak farklı bir molekül kütlesi elde edileceğinden polimerlerde

Sayıca ortalama mol kütlesi (M_n),

Kütlece Ortalama mol Kütlesi (M_w),

Viskozite ortalama mol kütlesi (M_v),

z-ortalama mol kütlesi (M_z)

şeklinde dört farklı türde mol kütlesi tanımlanmıştır.

Bir polimerdeki tüm zincirlerin tek yapı biriminden oluşması tüm zincirlerin aynı uzunlukta olduğu anlamına gelmez. Yapı birimlerinin sayısına “polimerizasyon derecesi (PD) adı verilir. Pratikte bu amaçla M_w kütlece ortalama mol kütlesi kullanılır ve böylece yapı biriminin kimyasal yapısından yola çıkılarak molekül ağırlığı kolayca hesaplanabilir. Örneğin A isimli kimyasal yapımızın mol ağırlığı $M_a=296$ olsun. $M_z=1780$ olan poli-A zinciri için polimerizasyon derecesi $PD=1780/296\approx 4$ kadardır (Beşergül 2008, Saçak 2010).

1.12.Polimerlerin Sentezi

Polimerler

Basamaklı (Kondenzasyon) polimerizasyonu

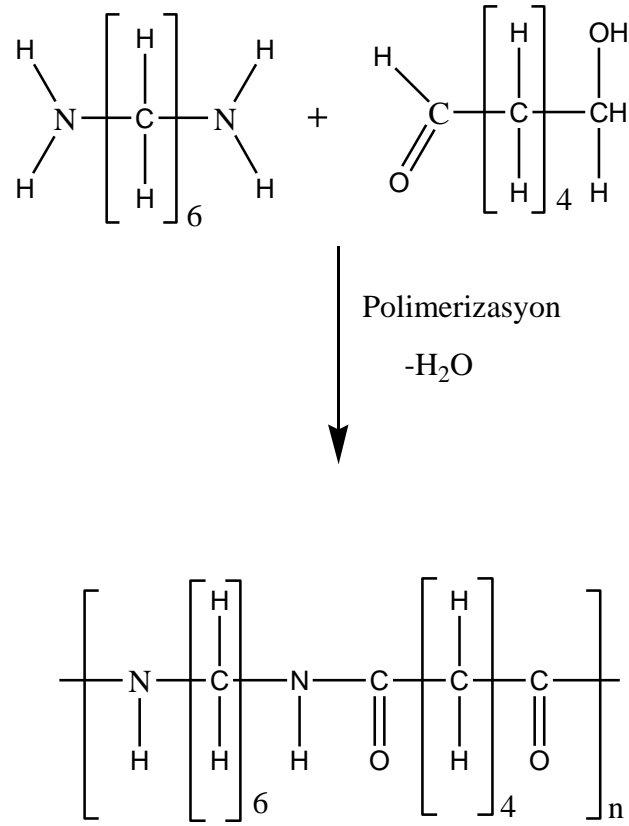
Katılma (Zincir) polimerizasyonu

Olmak üzere iki şekilde sentezlenirler böylece polimerleşecek maddeler bu iki yoldan birisi ile uzun zincire katılırlar. Yukarıdaki sınıflandırma konusunda da belirtildiği gibi basamaklı yolla elde edilenlere basamaklı polimerler katılma yoluyla elde edilenlere de katılma polimerleri adı verilir, polimerizasyon mekanizmasının bilinmesi istenilen karakterde polimer üretimi açısından önemlidir.

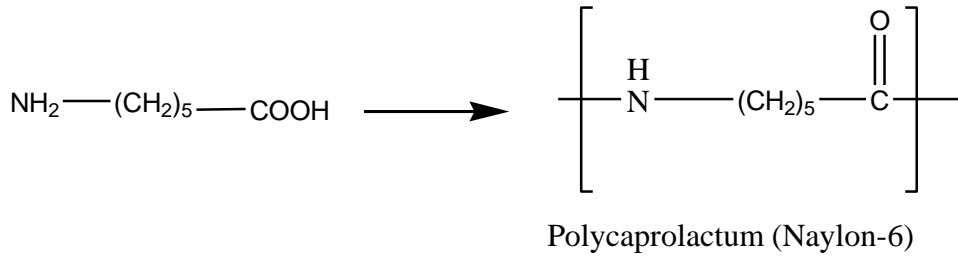
1.12.1. Basamaklı Polimerizasyon

Basamaklı Polimerler, kondensasyon, Micheal katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, üretran oluşumu gibi tepkimelerle sentezlenebilirler ancak en çok kullanılanı kondenzasyon tepkimeleri olduğundan bu tür tepkimelere kondenzasyon tepkimeleri de denilir. Kondenzasyon tepkimeleri, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün bir araya gelerek ortaya H_2O , HCl , NH_3 çıkmasıyla oluşurlar polimerizasyon sözkonusu olduğunda ise n tane monomerden ortaya çıkan küçük molekül sayısı (n-1) adet olur.

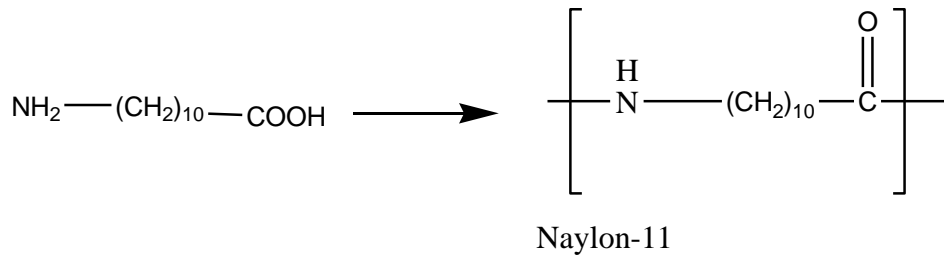
Örnek vermek gerekirse apidik asidin hexametilendiamin ile reaksiyonu sonucunda su açığa çıkması ile Naylor-6,6 oluşur (Anomim, 2012):



Şekil 34 ε-amino kaproik asidin kendi kondenzasyonundan ise Naylon-6 oluşur



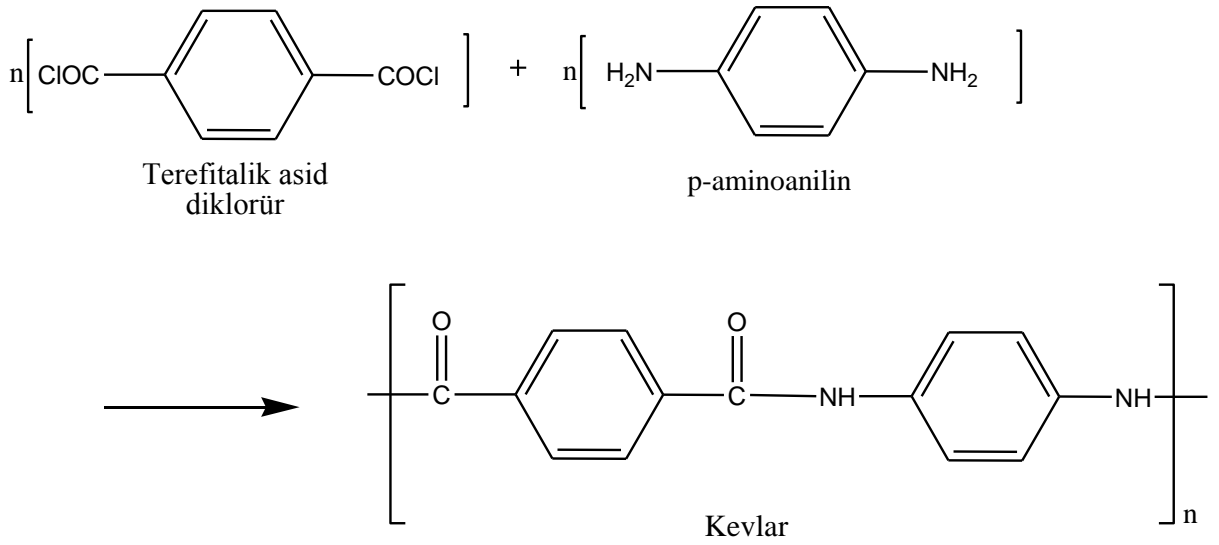
ω-aminoandekanoik asidin kendi kondenzasyonundan ise Naylon-11 oluşur :



Şekil 35 Naylon11 oluşumu

Naylon-11 daha büyük hidrokarbon karakteri nedeniyle diğer naylonlara göre suya karşı daha duyarlıdır. Tekstil fibrili olarak kullanılır (Anomim, 2012)

Kurşun geçirmezlerin yapımında kullanılan, yapı olarak naylona benzeyen kevların üretimi de tereftaldehit asitdiklorür ile 1,3-diaminobenzenin kondenzasyon reaksiyonudur (Anomim, 2012). Tıpkı naylon gibi Kevların da farklı türevleri vardır ve Dupont firması tarafından üretilmektedir.



Şekil 36 Aramid Fiber örneği olan kurşun geçirmezliği ile ünlü Kevlar'ın oluşumu

1.12.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

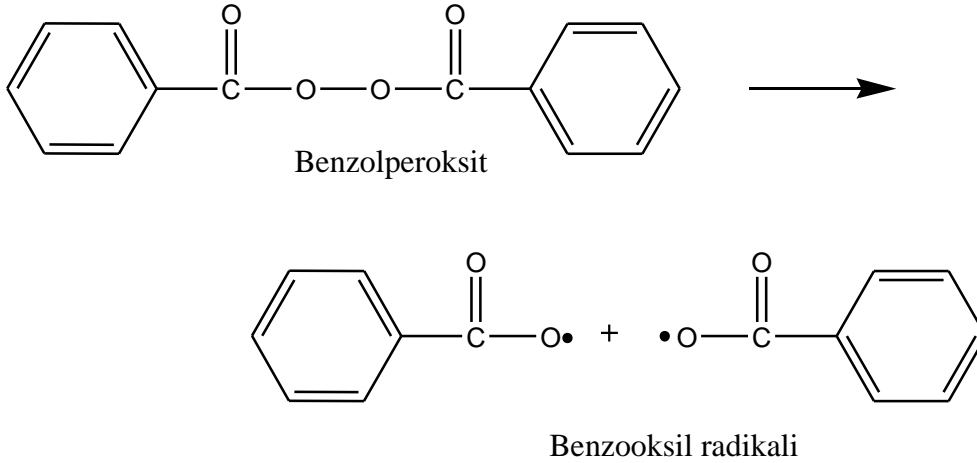
Bu çeşit polimerizasyonda monomerler büyüyen polimer zincirine birer birer katılırlar. Bu çeşit polimerizasyonun diğerinden farkı hem hızlı olması hem de ortamda reaksiyon sonunda bile derişimi azalmış olmakla beraber monomer bulunmasıdır. Bu reaksiyonu başlatmak için serbest radikallerden ya da ısı, ışık gibi etmenlerle kararsız olan kimyasalların parçalanmasından faydalanılabilir.

Doymamış monomerlerin polimerizasyonu bir zincir reaksiyonudur. Zincir polimerizasyonun en önemli özelliği zincir büyümesinden sorumlu olan aktif merkezin, çok sayıda monomer birimlerin katılması sırasında, tek bir polimer molekülüne bağlı kalmasıdır. Böylece reaksiyonun daha başlangıcında polimer moleküllerinin oluştuğu ve sistemde monomerle, yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin dışında hemen hiçbir ara molekülün bulunmadığı görülür (Karakaplan 2008).

1.12.2.1. Radikalik Katılma Polimerizasyonu

Bu reaksiyon türünde moleküllerin zincir büyüme reaksiyonları radikaller veya iyonlarla başlatılır. Başlatıcılar bir monomer birimine etki ederek diğer monomerle bağlanabilecek aktif merkezli bir ara bileşik oluşturur. Bu ara bileşiğe bir monomerin katılmasıyla daha büyük bir aktif merkez bileşiği meydana gelir ve reaksiyon bu şekilde devam ederek zincirin hızla büyümesini sağlar. Büyüyen zincirdeki serbest radikal bir monomer molekülüne geçebilir. Zincir büyümesi reaktif merkezin büyümesiyle sonlanacağından, transfer edilen reaktif merkez diğer bir polimer zincirinin veya polimer zincirindeki bir dalın büyümesini başlatır (David 1998).

Serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Çok kısa sürede çok sayıda monomer molekülü bu büyüyen zincire katılır. En sonunda iki radikal birbiriyle reaksiyona girerek polimer molekülünü oluştururlar. Benzoil peroksit iyi bir başlatıcıdır ve benzen, toluen gibi çözücülerde hazırlanan çözeltiler 70–80°C 'de ısıtıldığı zaman aşağıdaki tepkime ile parçalanarak benzoil oksil radikali üretilir (MEB 2008).



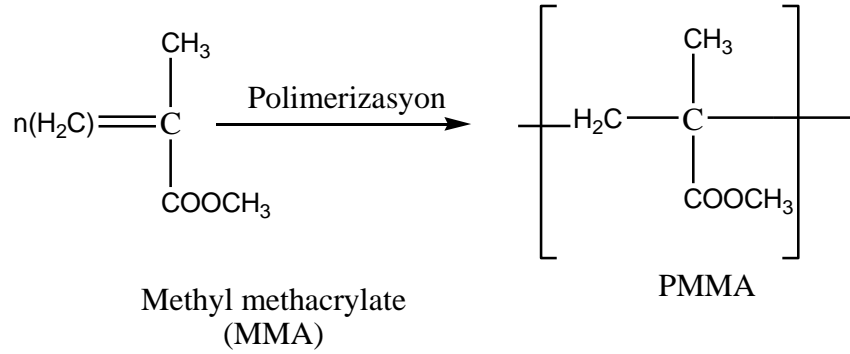
Şekil 37 Benzooksil radikal oluşumu

Benzoil oksil radikali ortamda akrilonitril gibi bir vinil monomeri bulunduğunda, monomerin π - elektronlarının birisinin üzerinden monomerle birleşerek ilk monomerik

radikali meydana getirir. Radikaldeki aktif merkeze yeni bir monomer aynı şekilde bağlanır ve radikalik aktif zincir bu şekilde büyür (MEB 2008).

Şekil 1.2: Radikalik katılma polimerizasyonunu ilerleyişi. Polietilen polimerizasyonu

Örnek vermek gerekirse Polimetilmetakrilat (PMMA)'nın sentezi bu tip bir reaksiyondur. PMMA, metilmetakrilatın asetil peroksit ya da hidrojen peroksit içinde radikal polimerizasyonu sonucu meydana gelir (Anomim 2012):



Şekil 38 Polimetilmetakrilat (PMMA)

PMMA, oldukça sert ve rijit bir moleküldür ve 130-140°C de yumuşama noktasına sahiptir ancak 65°C üzerinde kauçuk gibi bir yapıya dönüşmeye başlar. Oldukça yüksek optik geçirgenliğe sahiptir ve güneşiğine karşı dayanıklıdır. TV camlarında, yapay gözlerde, yapıştırıcılarda, otomobil farlarında kullanılır (Anomim 2012).

1.12.2.2. İyonik Katılma Reaksiyonu

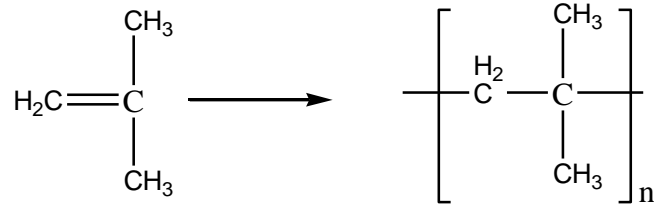
Bu polimerizasyonda çifte bağın etrafındaki süstitüe grupların etkisi ile yüklü bir yapı oluşur ve monomerler bu şekilde zincire katılarak uzun bir yapı oluştururlar. Zincir polimerizasyonu radikalik, anyonik veya katyonik olmak üzere üç farklı şekilde gerçekleşebilir çünkü zincir polimerizasyonu serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar ve koordinasyon kompleks yapıcı ajanlar üzerinden de yürüyebilir. Bu polimerizasyon türü genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyon, radikal polimerizasyonuna göre çok hızlıdır. Bazı

durumlarda reaksiyon hızını kontrol etmek için polimerizasyon işlemi çok düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Polimerizasyon sırasında zincir taşıyıcılar, karbonyum iyonları olduğunda bu tür polimerizasyonlara katyonik polimerizasyon; karbanyonlar olduğunda ise anyonik polimerizasyon denir. İyonik polimerizasyonlarda başlama ve sonlanma reaksiyonları çok çeşitli yollar üzerinden ilerlemektedir. Polimer zincirlerinin aynı yüklü son grupları arasında bimoleküler bir reaksiyon görülmeyip, genellikle sonlanma, büyüyen zincirin mono moleküler bir reaksiyonuyla ya da monomer veya çözücüye transferiyle gerçekleşir (Deligönül 2006).

1.12.2.3. Katyonik Polimerizasyon

Bu çeşit iyonik polimerizasyonda büyüyen merkez katyonik karakterdedir. Katyonik polimerik merkez, monomer moleküllerini katarak, polimerin oluşmasını sağlar. Katyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak halojenli asitler (HClO_4 , CCl_3COOH vb) ve Lewis asitleri (AlCl_3 , BF_3 , SnCl_3 vb) kullanılır (Aydın 2008).

Örnek vermek gerekirse Poliizobütilen (PIB)'nin oluşum reaksiyonu bu tip bir reaksiyondur ve -100°C ile -30°C arasında çok düşük bir sıcaklığa gereksinim duyar (Hammond 2006) :



Polimerizasyon sıcaklığı -100 ila -30°C arasındadır

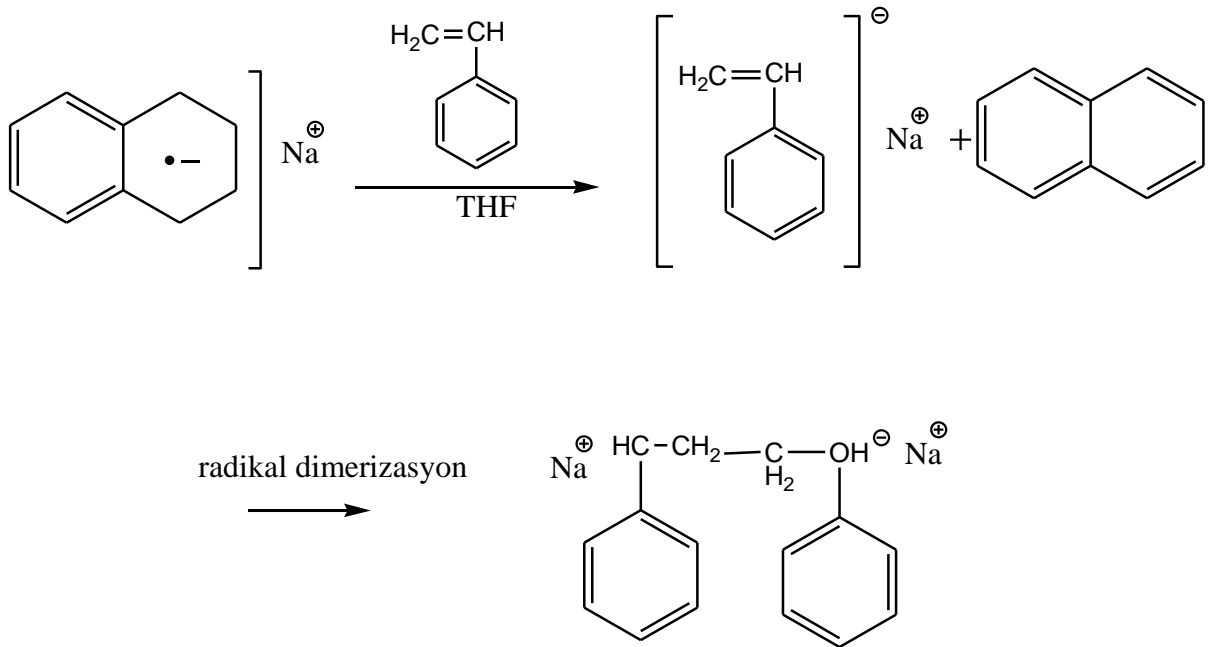
Şekil 39 Poliizobütilen (PIB)

Bu polimerizasyon türü örneğin bir fotonla da başlatılabilir. Işıkla başlatılan katyonik reaksiyonlar endüstriyel ölçekte farklı ve oldukça geniş uygulama alanı bulurlar, bu uygulama alanlarına kaplamalar, boyalar, vernikler, yapıştırıcılar, mikroelektronik ve mikrolitografi (foto grafiksel olarak çok küçük desenler oluşturma) buna dahildir (Decker ve ark. 2002, Cho ve ark. 2005, Yağci ve ark. 2006). Tüm fotopolimerizasyon türleri gibi fotonla başlayan katyonik polimerizasyon da minimum enerjiye ve reaksiyon sonunda çözücülerin ve seyrelticilerin ortamdaki uzaklaştırılmasına ihtiyaç duyarlar (Decker ve ark. 2002, Cho ve ark. 2005).

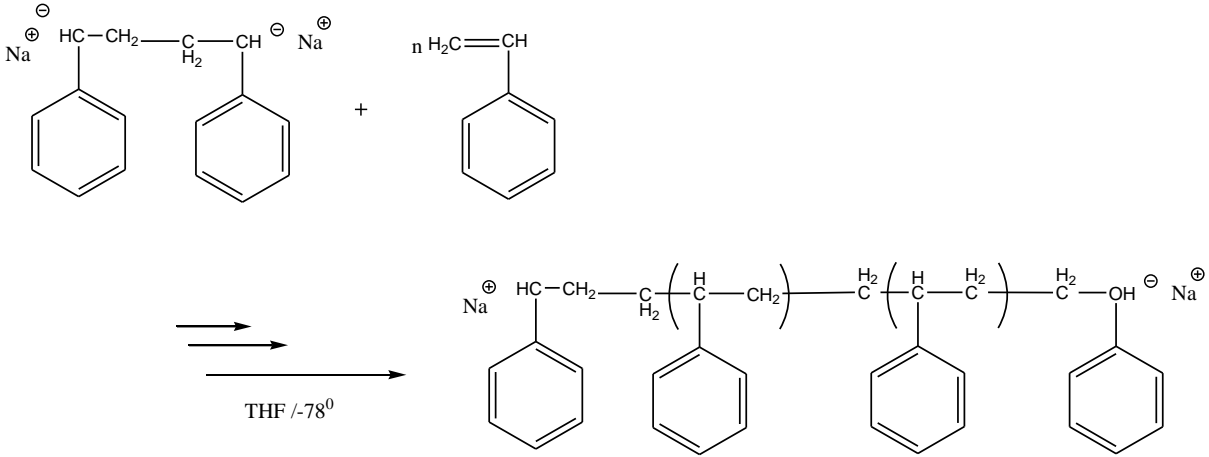
1.12.2.4. Anyonik Polimerizasyon

Bu polimerizasyon düşüncesi ilk kez 1910 ların başlarında Ziegler ve Schlenk tarafından öne sürüldü. Onların çalışmaları daha çok dienin sodyum metali başlatıcısı kullanarak polimerizasyonunu sağlamak ve alkali metal içeren aromatik hidrokarbon komplekslerini α -olefinler için bir başlatıcı olarak kullanmaktı. 1939 yılında ilk kez Scott ve çalışma arkadaşları ilk kez alkali stiren ve dienin polimerizasyonu için aromatik hidrokarbonların metal komplekslerini kullandılar. 1956 yılında ise Michael Szwarc stirenin anyonik polimerizasyon mekanizmasını açık bir şekilde gösteren ilk kişi oldu ve vinil monomerlerinin anyonik polimerizasyonuna dikkat çekmeyi başardı. Michael Szwarc, stirenin THF içindeki polimerizasyonu için sodyum naftalidi kullandı. Stirenin teması ile radikal anyonun yeşil rengi stiril anyonlarının oluşumunu gösteren kırmızı renge dönüştü. Micheal Szwarc bunu Sodyum Naftalidin radikal anyonundan stirene monomerine bir elektron transferi başlangıcı olarak yorumladı. Sodyum Natfalid üzerinden elektron katılımıyla stiril radikal anyonunun oluşumu üzerinden dimerizasyon basamağı şekil de verilmiştir (Svarzac ve ark. 1956).

Anyonik vilinil polimerizasyon Başlangıç:



Yayıma



Şekil 40 Anyonik vinil polimerizasyonu (Baskaran 2012).

Tüm monomerlerin birleşmesinden sonra bile hala reaksiyonun kırmızı rengini koruması ortamda yeni bir üremeyi sağlayacak zincir sonları olduğunu gösterir ki buradan çıkan sonuç bir miktar daha stiren ilavesiyle reaksiyonun devam edeceğidir. Gerçekten de polimerizasyonun tam oluşumuna viskozitesinden yola çıkılarak karar verildiğinde bir parça daha stiren monomeri katıldığında polimerizasyonun devam ettiğini gören Szwarc bu nedenle bu polimerizasyon türüne “yaşayan polimerizasyon” oluşan polimerlere de “yaşayan polimer” adını vermiştir.

1.13.Radikalik Polimerizasyon

Serbest Radikal zincir reaksiyonu, 1930’lardan beri kullanılan bir teknik olup bugün tüm plastik üretiminin %50 si bu yöntemle sağlanmaktadır. Polizopren, polikloropen, polibütadien, polibütadien kopolimerleri, akronitril kopolimerlerine dayalı fiberler, polietien, polipropilen, polistren, poli(vinil klorür) ve politetrafloroetilen gibi plastikler de bu reaksiyonun bir ürünüdür. Doymamış moleküllerin zincir büyüme reaksiyonları, başlatıcı olarak kullanılan bir radikalın etkisiyle başlatıcı bir monomer birimine etki ederek diğer monomerle birleşecek aktif merkezli bir ara bileşik oluşturur ve bu ara bileşiğe sürekli olarak monomerin katılmasıyla zincir de büyüyüp durur.

Büyüyen zincirdeki serbest radikal bir monomer molekülüne, bir zincir transercisi ya da belki polimer molekülüne geçebilir transfer edilen reaktif merkez diğer polimer zincirinin büyümesini sağlar. Böylece bir reaksiyonda transercer molekül kullanılarak istenilen ağırlıkta polimerler elde edilir (Beşergül 2008).

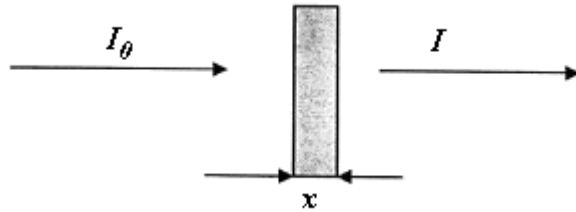
1.14. Soğurma Olayı ve Yarı iletkenlerde Yasak Bant Yapısı

1.14.1. Soğurma Olayı, Doğrudan ve Dolaylı Geçişler

Bir kristalin düzlemine doğrudan gelen elektromanyetik dalganın kristalde bulunan elektriksel yüklerle etkileşmesi sonucu enerji kaybına uğramasına soğurma denilir (Gaffar 2003). Yarıiletkenlerin yasak enerji bant aralıklarının belirlenmesinde en çok kullanılan yöntem ise optik soğurma yöntemidir. Soğurma işleminde yarıiletken malzeme üzerine düşürülen bir foton, yarıiletkendeki bir elektronu düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. x kalınlığına sahip bir ince film üzerine düşürülen ve malzemeyi geçen ışın şiddeti arasındaki bağıntı

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.1)$$

olarak yazılabilir. Burada I_0 ince film üzerine düşürülen ışığın yoğunluğu, I ince filmi geçen ışığın yoğunluğu, x ışığın ince film içerisinde aldığı yolu (ince film kalınlığını) ve α ise kullanılan malzemenin (yarıiletkenin) soğurma katsayısıdır (Pankove 1975).

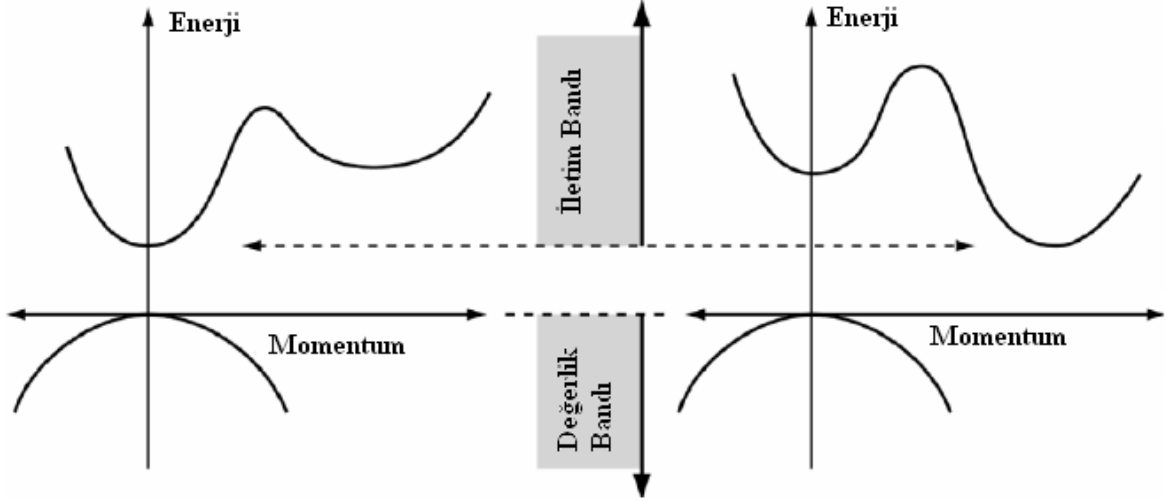


Şekil 41 İnce bir filmdeki soğurma

Kristal ve amorf yarıiletkenlerde iki çeşit bant geçişi söz konusudur. Bunlar Şekilde gösterilen doğrudan ve dolaylı bant geçişlerdir. Doğrudan geçiş durumu, malzemenin değerlik bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı momentuma sahip olması durumunda görülür. Şekil 44'de, değerlik bandındaki bir elektron momentum değerinde değişme olmadan bir foton soğurur ve fotondan aldığı enerji ile iletim bandına geçer.

Dolaylı bant aralığına sahip malzemelerin iletim bandının minimum enerjisi değerlik bandının maksimumundakinden farklıdır. İletim bandındaki elektronlar hızlı

bir şekilde minimum bant enerjisine inerler. Aynı ölçüde hollerde değerlik bandının maksimumuna ulaşırlar. Bundan dolayı, doğrudan geçişli bir yarıiletkenin elektron ve



Şekil 42 . Doğrudan geçişli ve dolaylı geçişli bant aralıklarının gösterimi

deşiklerin momentumları eşit iken, dolaylı geçişli yarıiletkenlerin bu momentumları eşit değildir. Bu sonuç azınlık taşıyıcıların ömürleri ve yarıiletkenlerin optik özelliklerinin sonucudur.

1.14.2. Doğrudan bant geçişi

$h\nu$ enerjiye sahip bir foton doğrudan bant geçişli bir yarıiletkene geldiğinde, bir elektronu değerlik bandından iletim bandına geçirir. E_i yarıiletkende ilk durum, E_s son durum enerjisi olmak üzere enerji farkı (Eren 2006).

$$h\nu = E_s - E_i \quad (1.2)$$

denklemleri ile verilmektedir. Parabolik bantlarda ise,

$$E_s - E_g = \frac{p^2}{2m_e^*} \quad (1.3)$$

ve

$$E_i = \frac{p^2}{2m_h^*} \quad (1.4)$$

ifadeleri ile belirlenir. Burada m_e^* , elektronun etkin kütlesi, m_h^* holün etkin kütlesini göstermektedir. Denklem 1.2, 1.3, 1.4 düzenlendiğinde

$$h\nu - E_g = \frac{p^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (1.5)$$

bağıntısı ile elde edilir. Doğrudan bant geçişinde α ile $h\nu$ arasındaki bağıntı,

$$\alpha h\nu \approx A(h\nu - E_g)^m \quad (1.6)$$

denklemleri ile verilir. Burada A sabit sayı, m 1/2 izinli geçiş veya 3/2 yasaklı geçiş değerlerini alabilen bir sabittir. Ayrıca denklem 3.36'da $\alpha h\nu$ değerini sıfır yapan değer yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerini vermektedir (Mott 1971, Meyer 1972, Pankove 1975, Eren 2006).

Dolaylı bant geçişi Değerlik bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumunun momentumlarının farklı olduğundan elektron momentumunun korunması için, foton soğurma olayı ilave bir parçacık içermelidir. Bu durumda momentum korunumu için bir fononun emisyonu veya soğurulması gereklidir. Fonon soğurulmasında, soğurulma katsayısı

$$\alpha_s(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_{ph})^m}{\exp(E_{ph}/kT) - 1} \quad (1.7)$$

ve

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_{ph})^m}{1 - \exp(-E_{ph}/kT)} \quad (1.8)$$

olarak yazılabilir. Burada α_s soğurma katsayısı ve α_e emisyon katsayısı, E_{ph} fonon enerjisidir. Her iki olasılıkta imkan dahilinde olduğu için

$$\alpha(h\nu) = \alpha_s(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad (1.9)$$

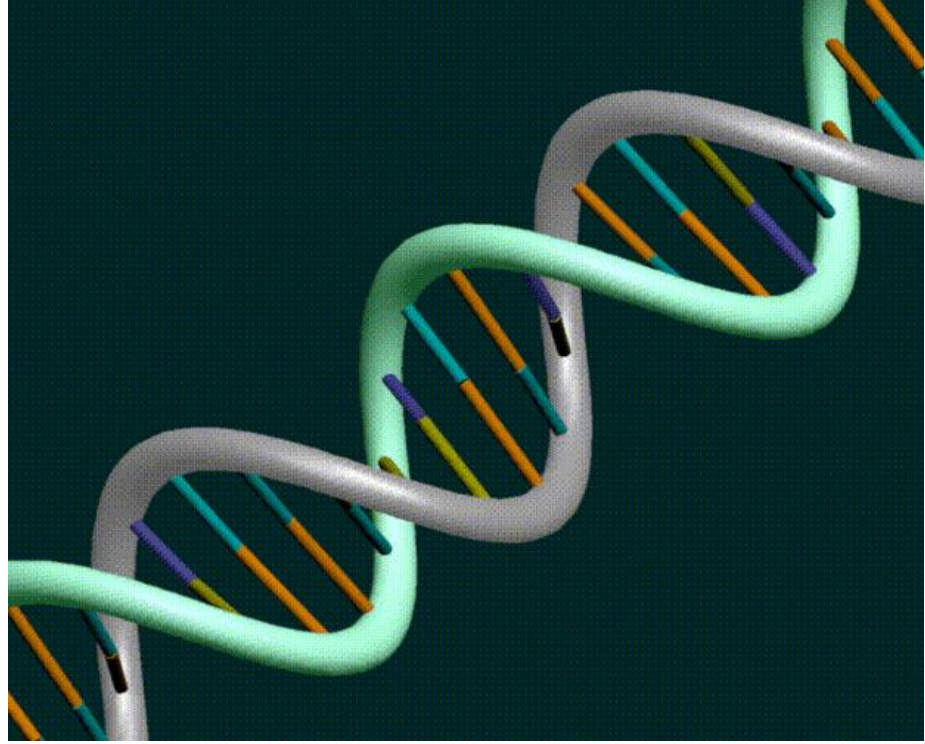
olarak yazılabilir. Açık bir şekilde yazıldığında

$$\alpha(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_{ph})^m}{\exp(E_{ph}/kT) - 1} + \frac{A(h\nu - E_g + E_{ph})^m}{1 - \exp(-E_{ph}/kT)} \quad (1.10)$$

halinde yazılır. Burada m, dolaylı bant geçişli bir yarıiletken için 2 izinli geçiş veya 3 yasaklı geçiş değerlerini alabilen bir sabiti göstermektedir(Gaffar 2003).

1.15. DNA

DNA, tüm organizmalar ile bazı virüslerde biyolojik işlevler için gerekli bilgileri taşıyan nükleik asittir. DNA, Nükleotid birimlerinden oluşan iki uzun polimer zincir sarmalından meydana gelir. Polimer zincirleri birbirlerine fosfodiester bağları ile bağlanmışlardır ve hücre içinde kromozom olarak adlandırılan yapıların içinde yer alır. Bu sarmal iplikler arasındaki boşluklar takip edilerek iki tane hayali oyuk daha bulunabilir. Bu oyuklar baz çiftlerine bitişiktir ler ayrıca onlara bağlanmak için bir alan da oluşturabilirler. Bu oyuklar birbirlerinin tam karşısında olmadıkları için büyüklükleri aynı değildir. Bunlardan büyük oyuk (majör oyuk) olarak adlandırılanı 22 Å genişliğinde, küçük (minör) oyuk ise 12 Å genişliğindedir. Küçük oyuğun darlığı nedeniyle bazların kenarlarına erişmek büyük oluktan daha kolaydır. Bu nedenle, DNA'daki belli baz dizilerine bağlanan, transkripsiyon faktörü gibi proteinler büyük oyuktan bazların kenarlarına temas ederler. Hücredeki DNA'nın bazı bölgelerinde bu durum farklı olabilir (Wing 1980, Pabo 1984).



Şekil 43 DNA'nın üç boyutlu sarmal yapısı (Özkan, 2012)

1.16. DNA Hasarı ve Kanseri oluşumu

Biyoloji bilgilerimizi tazeleyecek olursak, hücrenin mitoz bölünmesi sırasında G1, S, G2 ve M fazlarının olduğunu hatırlarız.[Figen koç, biyoloji] Hücrenin G1 fazından M fazına geçişini kontrol eden ana faktör 'hücrenin gardiyanı' adı ile tanımlanan p53 proteindir. DNA'nın zedelenmesi durumunda p53 zedeli DNA'daki hasarın durumuna göre hücreye farklı sinyaller verir. Hasar tamir edilebilecek kadar küçükse hücreyi mitozdan çıkararak tamir edilmesine zaman tanır. Eğer hasar büyükse o zaman hücreye intihar (apoptoz) sinyali verir. Hücre mitoz girer, dolayısıyla hücre ölür. Diğer taraftan kemoterapötiklerle zedelenmiş hücreye sağlam p53'ün apoptoz gidiş sinyali göndermesi gerekirken defektif genin bu sinyali göndermemesi tümöral hücrede apoptozu önler ve hücre yaşamaya devam eder (Akyol 2004). Dolayısıyla hücre artık bir tümör hücresidir.

1.17. DNA ve Antikanser ilaçların etki mekanizmaları

Antikanser tedavide sıklıkla kullanılan ilaçların pek çoğu DNA ve RNA sentezini bozarak etki etmektedir. Fluorourasil, methotrexat, merkaptopürin ve tiyoguanin gibi antimetabolitler ya nükleotid öncüllerinin sentezinin bozmakta ya da DNA'ya bağlanmaktadır. Alkilleyici ajanlar kovalent bağlarla DNA'ya bağlanıp

DNA'yı zedelemektedirler. Topoizomerazların DNA eşleşmesi, kopyalanması ve tamirinde önemli rolü vardır. Antrasiklinler ve epifillotoksinler DNA'nın yeniden bağlanmasını engellerler. Vinkristin, vinblastin ve paklitaksel gibi ilaçlar tübülün fonksiyonunu bozarak eşleşen kromozomların iç iplikçikleri tarafından hücre kutuplarına çekilmesine engel olurlar (Akyol 2004).

ilaçların temel etki mekanizması DNA etkileşimi üzerinedir. İlaçların DNA'ya bağlanması ile ilgili üç etkileşim türü vardır:

- 1) Harici birleşme
- 2) Major ve Minor Oyuk Bağlanması
- 3) İnterkalasyon (Erdem 2002)

DNA ya bir molekülün bağlanması ile birlikte DNA yapısında değişimler meydana gelir, bunları ölçmek çeşitli metodlar geliştirilmiştir. Bunlar, bir kısmı kimyada kullanılan spektroskopik yöntemler de olan NMR, X-Ray, Jel elektrofarezi (UV ile birlikte) , sirküler dikroizm, düzlemsel dikroizm ve moleküler dinamik simülasyonlardır (Richards ve ark. 2007).

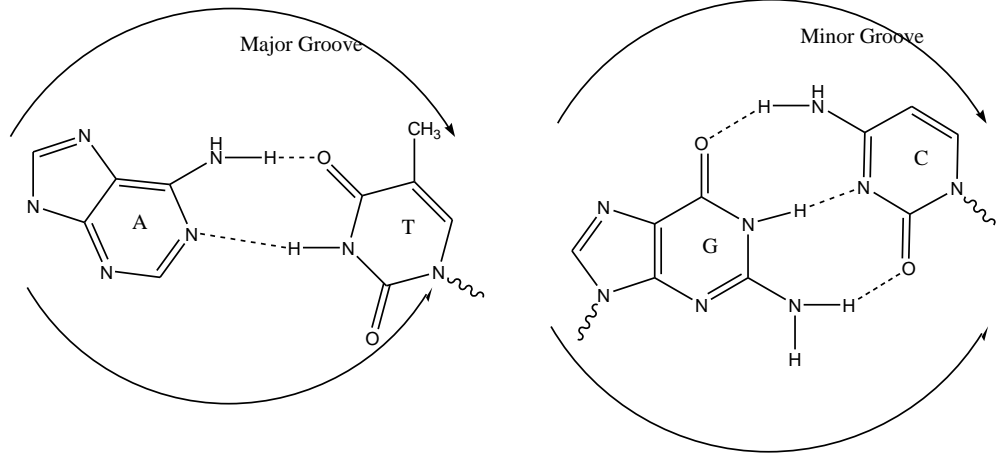
1.18.DNA Bağlanma Şekilleri

1.18.1. Harici Birleşme

1968 yılında Eichhorn metal iyonlarının DNA ile etkileşimleri ile ilgili iki temel bağlanma biçimini tartıştı bunlar bazlar ve elektron donor grupları arasındaki etkileşimler ve negatif yüklü fosfat omurgasıyla harici birleşmeydi (Burada sözü edilen iyonlar daha çok geçiş metali iyonlarıdır) (Eichhorn ve ark. 1968). Omurgaya öncelikle etkileyen faktör molekül yükünün de dahil olduğu elektrostatik etkileşimler, ligand hidrofobikliği ve iyonun toplam büyüklüğüdür. Metaller de kovalent olarak fosfat gruplarına bağlanabilirler. Katyonların DNA omurgasına bağlanması ile ilgili olarak harici bağlanmanın ana sonuçlarından birisi de, DNA çiftinin birbirini itmektense birbirine yaklaşıp toparlanmasıdır (Richards ve ark. 2007).

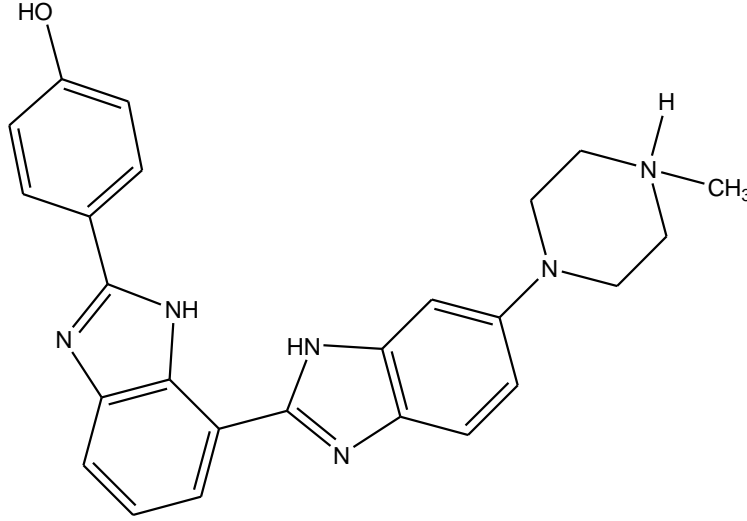
1.18.2. Major (Büyük) ve Minor (Küçük) Oyuk Bağlanması

1981 yılında Gale ve arkadaşları (Gale ve ark. 1981) küçük moleküllerin B-DNA çift sarmaldaki küçük oyuklara bağlanırken DNA bağlanma proteinleri ya da gen hedefli oligonükleotidlerin ise büyük oyuklara bağlandığına dikkat çekti.



Şekil 44 Adenin-Timin, Guanin-Sitaozin çiftlerinin minör ve majör bağlanması. Eğri ok, şeker omurgasıyla ona bağı gösterir.

Bunun nedeni ise çoğu DNA bağlanma molekülünün küçük, düz ve katyonik olması bu sebeple de küçük oyukların böyle moleküller için oldukça uygun elektrotatik potansiyeli ve su bağlama özelliği olan reseptörler olmasıydı (Nedile 1994). Goodsell ve Dikerson daha sonra minor oyuklu bağlanan küçük moleküllerin aslında karakteristik yapıları olduğunu gözlemlediler bu moleküller genellikle katyonik gruplarla sonlanan vinil ya da amid bağı ikiden beşe kadar aromatik halka içeren moleküllerdi (Goodsell ve ark. 1986). Metal gruplarının minor oyuklara tam olarak bağlanmayışının sebebi de buydu yine de bazı durumlarda bu moleküller de minor gruplarla uyum sağlıyorlardı (Coggan ve ark. 1999). Küçük oyuk bağlayıcıları şekilde gösterilmiştir (Fig. 2.2.1).



Şekil 45 Şekil:Minor Groove bağlayıcı olan Hoechst33258

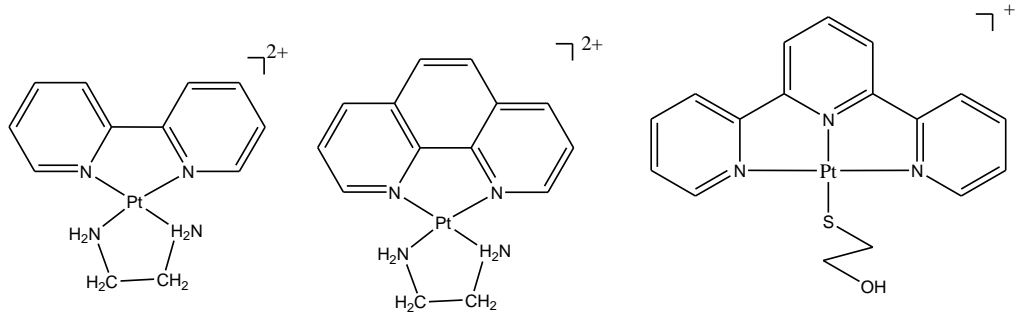
Bu bağlayıcılar DNA'ya van der Waals etkileşimleri ile oyukların zemininden ve duvarından bağlanırlar. Böyle moleküller daha çok A-T bakımınca zengin olan sıralamaya bağlanmayı elektrostatik potansiyel daha derin olduğundan ve sterik engel daha az olduğundan dolayı tercih ederler. Genel bir kural olarak küçük oyuktan bağlanan moleküller DNA yapısı üzerinde küçük bir etkiye sahiptirler. Sözgelimi DNA'nın sağa ve sola çevrilme açısını ya hiç etkilemezler ya da çok az etkilerler. Benzer şekilde DNA yönelimi üzerinde de çok az etkileri vardır (Marrington ve ark. 2004).

1.18.3. İnterkalasyon

İnterkalasyon, bir molekül veya grubun iki molekül ve grubun arasına tersinir şekilde girmesine olayına verilen isimdir. DNA interkalasyon etkileşimi Mainwaring tarafından bir molekülün DNA çift sarmalındaki komşu baz çiftlerinin arasına sıkışması şeklinde tanımlanmıştır(Mainwaring ve ark. 1982). DNA bağlanması ile DNA genişler ve deoksiribos-fosfat omurga açılır ve düzlemsel aromatik baz etkileşimleri ile sabitlenir (Lerman 1961). İnterkalasyon, aynı zamanda katman çiftleri arasındaki burulmayı indirgeyerek DNA uzunluğunda ve DNA'nın dik duruşunda ve DNA'nın hidrodinamikliğinde değişimlere neden olur. Bu etkiler, tam olarak tersinirdir ve interkalatörün kaldırılmasıyla DNA çift iplikçığı işlem sonrası zarar görmez (Lerman. 1963).

Leonard Lerman ilk defa 1961'de, katyonik, düzlemsel, çokhalkalı aromatik sistemler arasında etkileşimin mekanizması olarak enterkalasyonu önermiştir (Liu ve ark. 2002). Buna göre enterkalasyonun çalışma prensibi şöyle açıklanabilir: polinayonik olan DNA sulu çözeltide bulunan katyonik enterkalatörü elektrostatik olarak kendine doğru çeker. Enterkalatör iyon, DNA'nın dış yüzeyi ile zayıf bir elektrostatik bağ kurar bunu DNA'ya her zaman bağlı durumda olan bir sodyum veya magnezyum katyonu ile yer değiştirerek yapar. DNA'ya bağlanan bu ligand sonra bu hidrofilik konumdan baz çiftleri arasındaki hidrofobik ortamın içine kayabilir. Bu sırada DNA molekülünün çözeltideki moleküllerle çarpışmalardan absorpladığı enerji, baz çiftlerinin kısa süreli olarak açılmalarını sağlar, geçici bir aralanma sırasında enterkalatör oluşan boşluğa girebilir (Lerman 1961, Luzzati 1963, Lerman 1963).

1978 yılında Lippard, platin tabanlı anti tumor ajanlarının bağlanma türlerini araştırırken çeşitli düzlemsel platin tabanlı metalo-interkalasyonların (Fig. 2.3.1) detaylarını yayınladı (den Hartog ve ark. 1982).



Şekil 46 Pt kompleksleri

Metalo interkalatörlerin bir diğer sınıfı ise katyonik porfinlerdir. Bunlar içlerindeki merkezi oyukları sayesinde metal merkezleriyle kolayca kombine olan ve DNA ile yüksek düzeyde bağlanma affinitesi gösteren interkalatörlerdir (Richards ve ark. 2007).

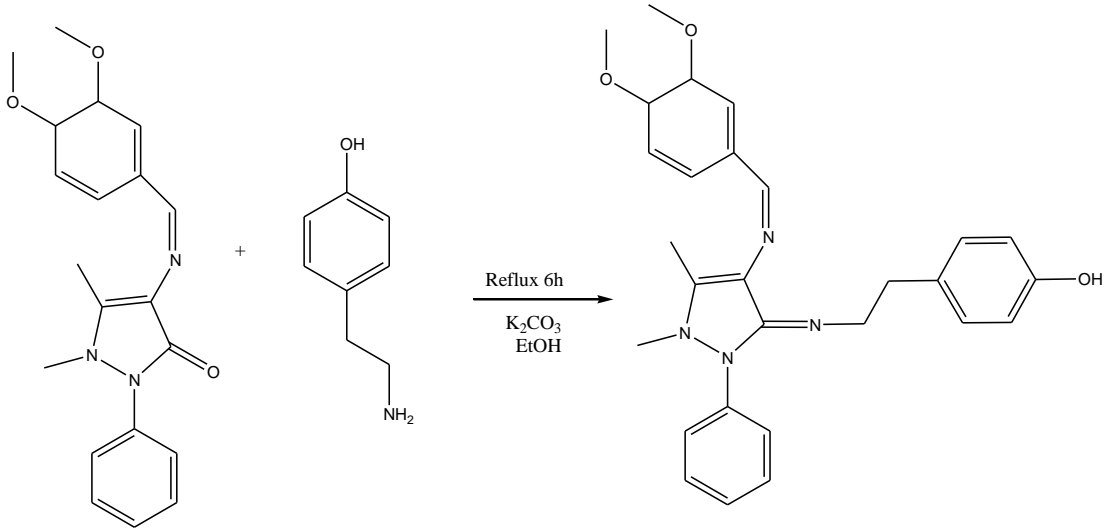
1.19.İlaçlarda Faz I ve Faz II Tepkimeleri

ilaçların vücuttan kolay atılabilmesi için daha hidrofilik (dolayısıyla daha polar) bir yapıya dönüştürülmeleri gerekmektedir ve bu Faz I ve Faz II tepkimeleri aracılığıyla olur. Faz I tepkimeleri ana ilaçta belli dönüşümler gerçekleştirerek -OH, -NH₂, -SH gibi işlevsel grupların ortaya çıkmasını sağlar ve bu yolla ona belli bir polarite kazandırır.

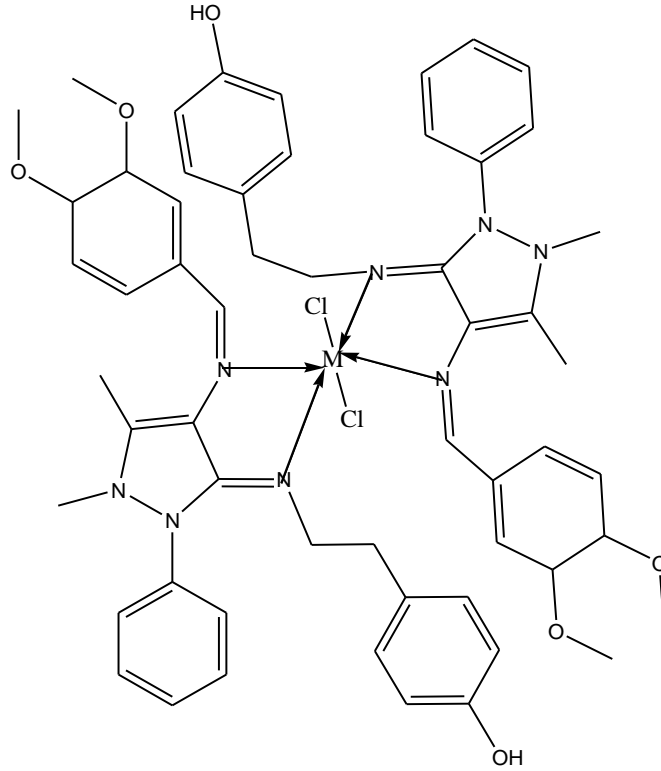
Genelde Faz I tepkimesi sonucu oluşan molekül ana ilaçtan daha düşük bir aktiviteye sahiptir ya da tamamen aktif değildir (ama bunun istisnaları da mevcuttur). Eğer bu safhada kazanılan polarite yeterli değilse, ilaca glukuronik asit, asetik asit, sülfürik asit, veya bir amino asit bağlanarak (ki buna konjugasyon denir) Faz II tepkimeleri gerçekleştirilir. Bu da molekülü yeterli derecede polar yapar. Bu noktada kolayca görülen başka bir şey de Faz I tepkimelerinin molekülü polar yapmaktan başka bir de bu grupların (asetik asit vs.) bağlanmasını kolaylaştırmak gibi bir amacının olduğudur. Aslında bu tepkimeler çok çeşitlidir ve kabaca Faz I tepkimeleri hidroliz, yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerini içeriyor diyebiliriz. Örnek vermek gerekirse hidroliz için ester ve amit hidrolizlerini, yükseltgenme için Sitokrom P450 enzim grubunun katalizlediği tepkimelerle mesela etil alkolün asetaldehide yükseltgenmesini, indirgenme için de nitro grubunun veya disülfür bağının indirgenmesini verebiliriz. Faz II tepkimeleri ise yukarıda değinildiği gibi glukuronik asit, asetik asit, sülfürik asit, glutatyon veya bir amino asidin moleküle konjuge olmasını içerir ve UDP-glukuronil transferaz, asetil CoA transferaz, sülfotransferaz gibi enzimler tarafından katalizlenir. Son olarak Faz I ve Faz II tepkimelerinin sırasının her zaman aynı olmadığını ve İzoniazid benzeri bazı ilaçlar için II. fazın I.sinden önce geldiğini eklemek gerekir (Türkmen 2012).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

N.Raman ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada, tiramin türevli Schiff Bazı olan 3-4-dimetoksibenzildien-4-aminoantiprinil-4-aminoetilfenol ligandını ve bu ligandın ML_2Cl_2 türünde $M=Cu(II)$, $Zn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ geçiş metal komplekslerini sentezleyerek bunların yapılarını kütle spektrumu, IR, UV-Vis, 1H NMR, elementel analiz, manyetik süseptibilite ve molar iletkenlikle aydınlatmış, bu ligand ve komplekslerin calf thymus DNA (CT-DNA) bağlanma özelliklerini elektronik absorpsyon spektroskopisi, vizkozite ölçümü, döngüsel voltametri ve moleküler docking kullanarak araştırmışlardır. Aynı çalışmada ligand ve komplekslerin anti fungal ve anti bakteriyel etkileri de araştırılmıştır. Sonuçlar, tüm metal komplekslerinin DNA ile küçük oyuk bağlanması şeklinde etkileştiğini, komplekslerin tamamının liganda göre daha fazla antifungal ve antibakteriyel etki gösterdiğini ortaya koymuştur.



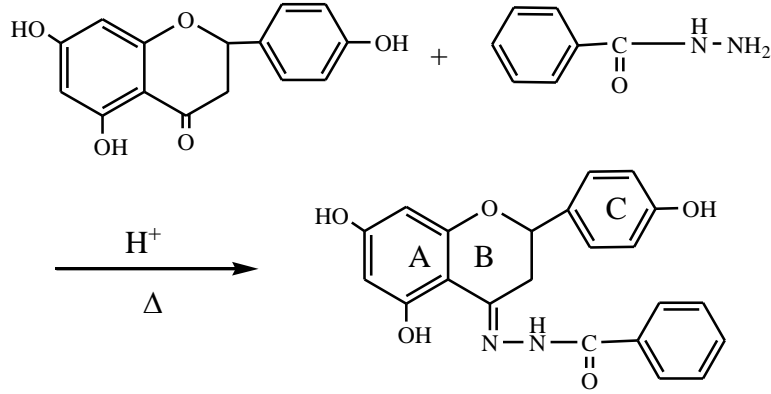
Şekil 47 İlgili Sentez reaksiyonu



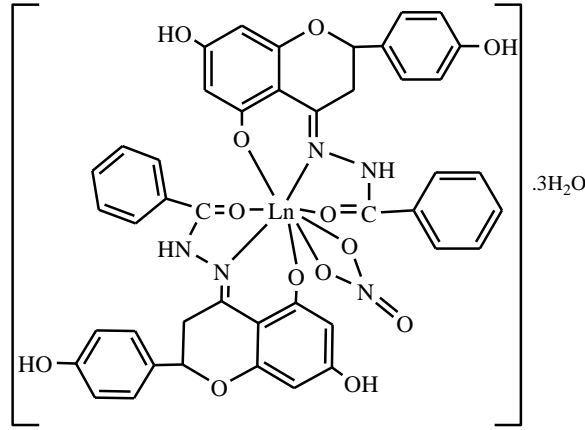
Şekil 48 Önerilen metal kompleksleri M=Cu(II),Co(II),Zn(II),Ni(II)

FTIR verisinde 3404 cm^{-1} de görülen yayvan band fenolik OH grubuna, 1614 cm^{-1} deki pik C=N bağına aittir. Komplekslerde OH bağının değişmediği, azometin bağının ise $21-25\text{ cm}^{-1}$ kaydığı görülmüş, $345-368\text{ cm}^{-1}$ de görülen pik M-Cl bağına, $503-522\text{ cm}^{-1}$ de görülen pik M-N bağı olarak yorumlanmıştır. ^1H NMR verisinde, 6.3-7.4 arasındaki multipet pikler fenolik halka gruplardan kaynaklanmakta, 9.6 daki pik CH=N grubuna, 3.9 da görülen pik O-CH₃ grubuna, 2.5 da görülen pik N-CH₃ ve 1.6 - 2.1 de görülen pikler de CH₃ grubuna aittir (Ramana ve ark. 2011).

Bao-dui Wang ve arkadaşları, naringenin ve benzolhidrazidle yeni bir naringenin Schiff Bazı ligandı ve nadir element komplekslerini sentezlemiş, bu bileşiklerin yapılarını elementel analiz, molar iltekenlik, kütle spektrumu, TG-DTA, UV ve IR spektrumu kullanarak belirlemişlerdir.



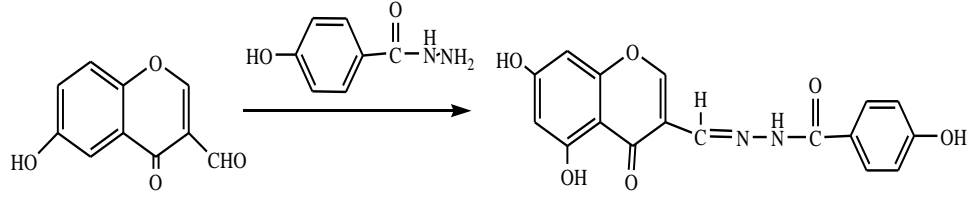
Şekil 49 Ligandın hazırlanması



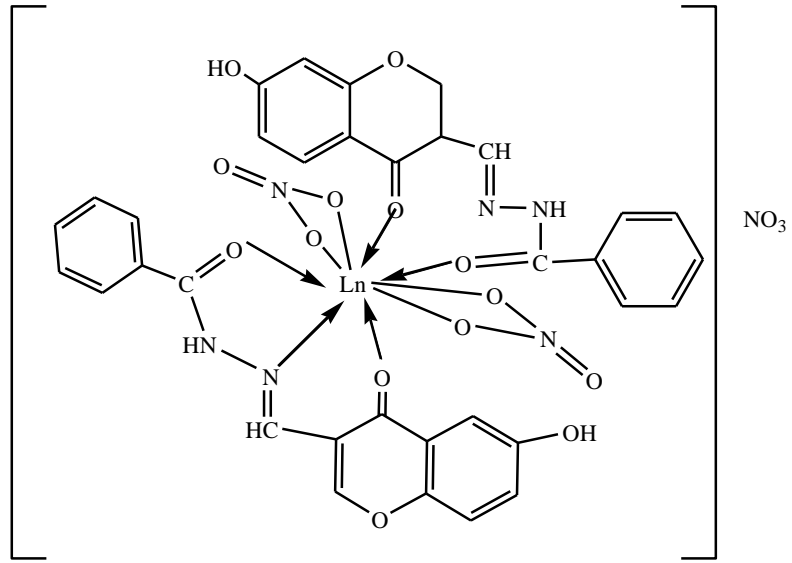
Şekil 50 Önerilen kompleksin yapısı

Ligandın IR spektrumunda görülen 1600 deki pik C=N piki olup komplekslerde 1570-1580 arasına kaydığı gözlenmiştir. Ligandta 1640da görülen C=O bağına ait pik komplekslerde 1610 lara kaymıştır. Gene liganda 3205te görülen NH bağının komplekslerde 3220lere kaydığı gözlenmiş, liganda olmayan 413-415 arasındaki pikler M-N bağı, 470lerdeki pikler ise M-O bağı olarak yorumlanmıştır. UV de görülen 313-370 arasındaki piklerin komplekslerde 270-400 arasına kaydığı gözlenmiştir (Wang ve ark. 2005).

Tian Rong Li ve arkadaşları, 6-hydroxy-3-carbaldehyde chromone ile 4-hydroxy benzoylhydrazine kondenzasyonu ile elde ettikleri ligandın nadir yeryüzü elementleri ile kompleksleştirmişler (La, Sm, Eu, Dy) ve yapıları IR, UV, ¹H NMR ile aydınlatmışlardır. İlgili çalışmada ayrıca ligand ve komplekslerin OH ve O radikalini bastırma oranları incelenmiştir.



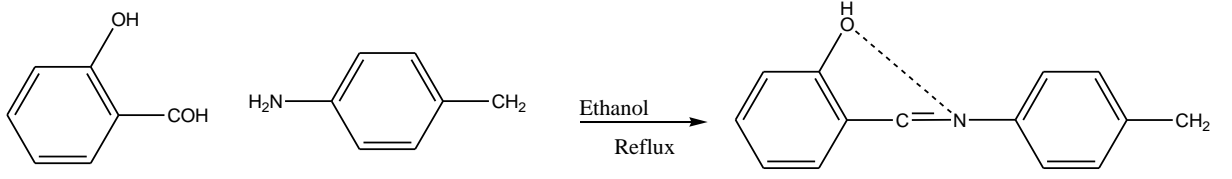
Şekil 51 Ligandın Hazırlanması



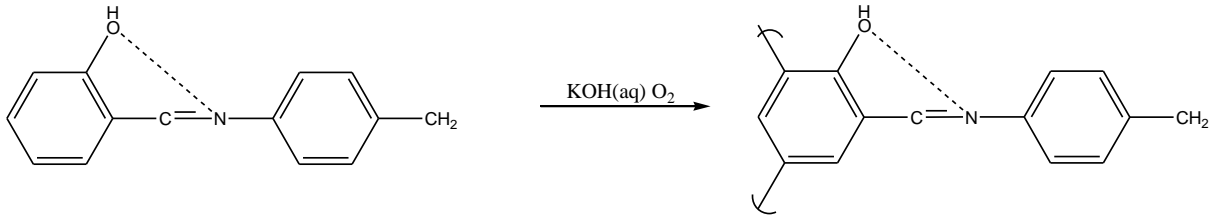
Şekil 52 Önerilen kompleksin yapısı

Liganda 1623'te görülen aromatik halkaya bağlı C=O grubu ile 1649 da görülen 10 numaralı C=O grubunun komplekslerde 1606-1624 arasına kaydığı, 1598'de bulunan C=N bağının ise komplekslerde 1564'e gerilediği görülmüştür, Ayrıca, liganda olmayan M-N bağının komplekslerde 437-439 arasında M-O bağının ise 590 larda açığa çıktığı belirlenmiştir. Ligand NMR'ında NH bağı 11.68'de, OH 10.14 ve 10.09'da, CH=N 8.9da, halkaya bağlı hidrojenler 7.81-6.82 arasında pik vermişlerdir.

Ligand ve komplekslerin anti-oksitatif etkileri araştırılmış, Hem $\cdot\text{O}_2$ hem de $\cdot\text{OH}$ radikalini yok etme açısından tüm komplekslerin ligandan daha etkili olduğu belirlenmiştir (Rong 2007).



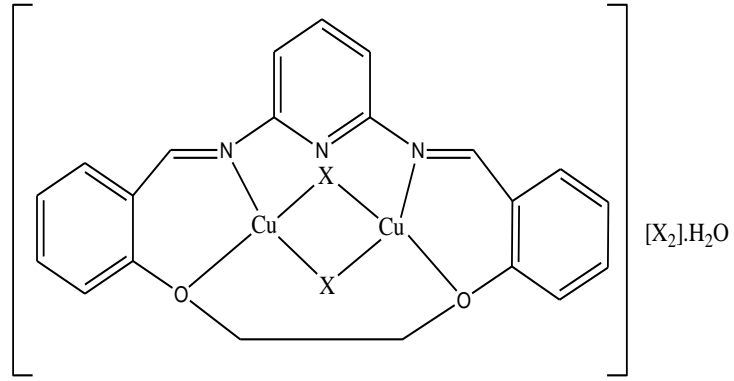
Şekil 53 Schiff Bazının hazırlanması



Şekil 54 Hazırlanan Schiff Bazının polimerleştirilmesi (oligofenol eldesi)

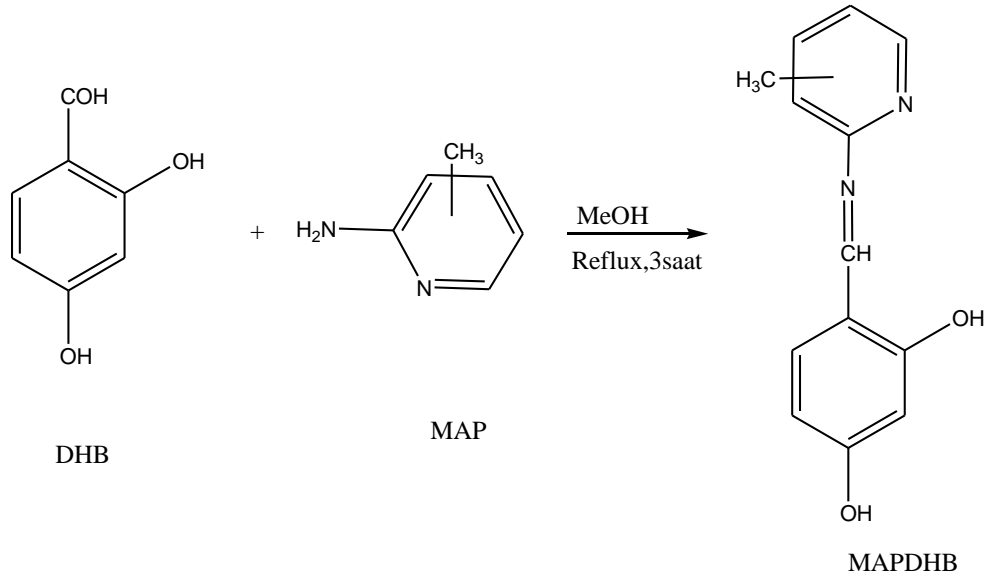
Çalışma sonucunda, FTIR verilerine göre fenolik OH, ligand oligomerde 3450-3323 arasında pik verirken kompleksde 3355'e kaymış, Aril-CH bağı 3019-3022 için pik verirken kompleksde 3015-3032 arasında kaymış, benzer şekilde CH=N bağı liganda 1618de pik verirken kompleksde 1608'e kaymıştır. NMR verilerine göre ise 8.95'te CH=N bağı için pik gözleniş -OH için 13.15te pik gözlenirken CH₃ için 2.30 da pik gözlenmiştir. UV verilerine göre ise oligomer-metal komplekslerinde 501-741 arasındaki zayıf band d→d geçişlerini desteklemektedir (Kaya ve ark. 2002)

Hamdi Temel ve arkadaşları, 2,6 diaminopridin ve çeşitli aldehitlerin reaksiyonundan 5 farklı ligand ve bunların Cu(II) komplekslerini sentezlemiş yapılarını IR, ¹H, ¹³C, NMR, UV-vis, manyetik susseptibilite, iletkenlik ölçümü ve kütle spektroskopisi ile aydınlatmıştır. Tüm kompleksler çiftçekerdekli ve diamanyetik olup bileşiklerdeki diamanyetik davranışın sebebi Cu-Cu çifti arasındaki çok güçlü anti-ferromanyetik etkileşim olarak açıklanmıştır.



Şekil 55 Çalışmadaki Cu(II) komplekslerinden biri

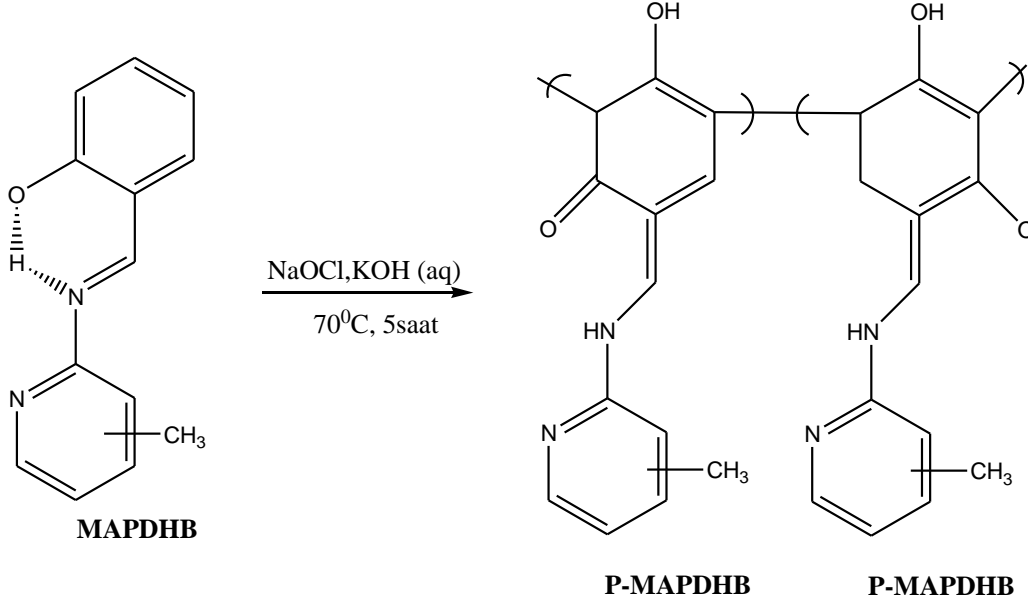
İsmet Kaya ve arkadaşları bir başka çalışmada pridin esaslı Schiff Bazı ürevleri sentezlemiş ve daha sonra bunları oksidatif polimerizasyon reaksiyonu ile NaOCl oksidantı eşliğinde polifenol türevlerine dönüştürerek yapılarını FTIR, UV, ¹H NMR ile aydınlatmıştır. Oluşturulan polifenollerin UV ve döngülü voltametri ile elektrokimyasal ve optik band aralıkları ile HOMO ve LUMO enerjileri hesaplanmıştır (Kaya ve ark. 2010).



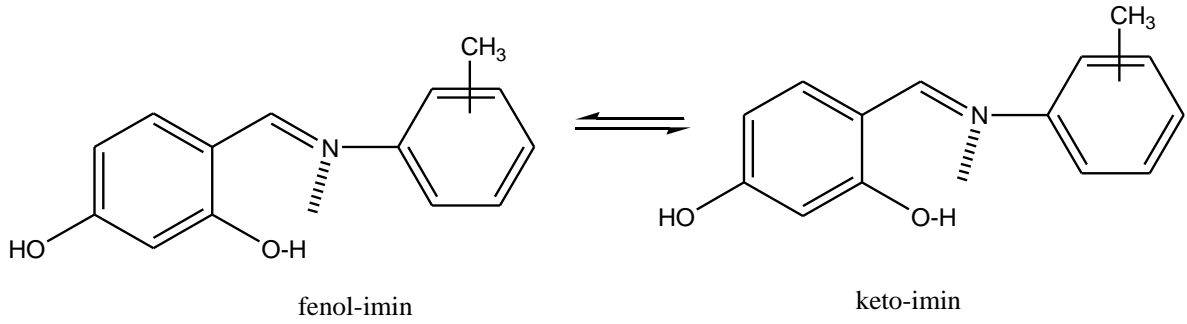
Şekil 56 Ligandın oluşum reaksiyonu

FTIR verileri önceki çalışmalarda olduğu gibi, OH 3202, aromatik CH 3020, alifatik CH 2973, C=N bağı 1602 ve aromatik C=C 1580,1542'de pik vermiştir. Bileşiğin ¹H NMR verisinde ise keto-enol formundan da ötürü OH 14.75 ve 9.77 de pik

vermiş, NH 14.08 de, CH=N 9.75 de, pridin halkasına bağlı hidrojen 8.30 da, CH₃ 2.32de pik vermiştir (Kaya ve ark. 2010).

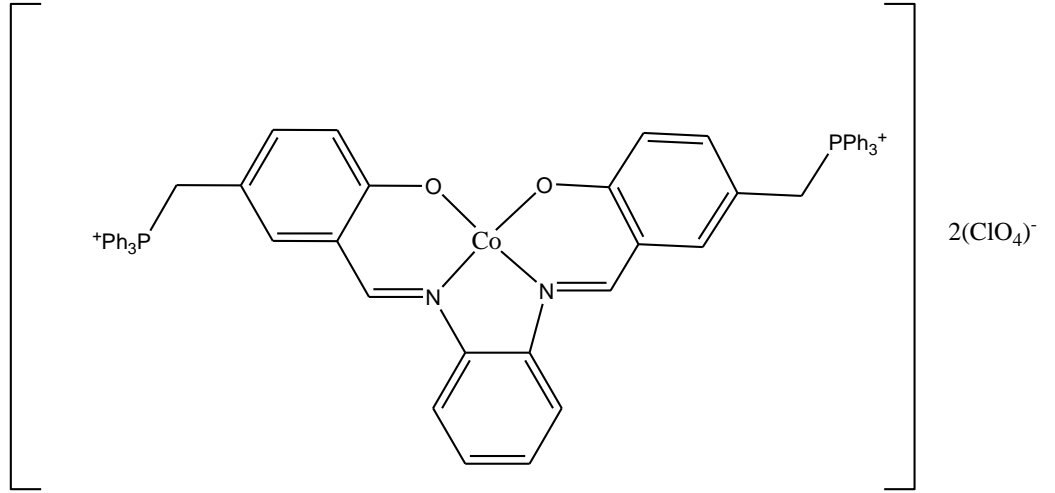


Şekil 57 Polifenol türevlerinin sentezi



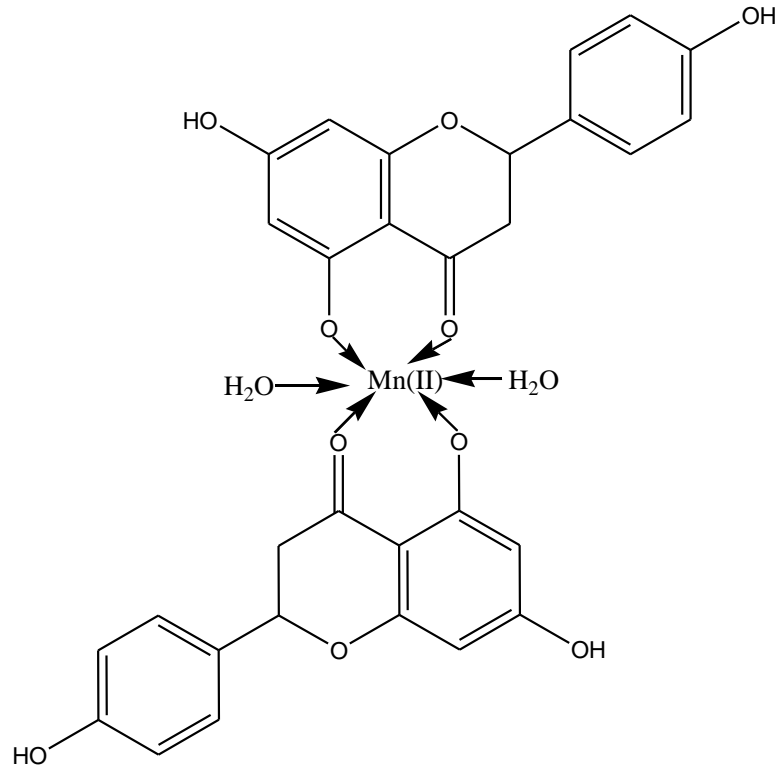
Şekil 58 Fenol-imin ve keto-imin

Nahid Shahabadi ve arkadaşları, dinitrojen içeren shiff bazlarının suda çözünebilir Co (II) komplekslerinin DNA bağlanmasını araştırmış ve bu komplekslerin DNA ile interkalasyon şeklinde etkileşime girdiği sonucuna ulaşmıştır (Shahabadi ve ark. 2010).



Şekil 59 Suda çözünebilen Schiff Bazı Co(II) kompleksinin yapısı

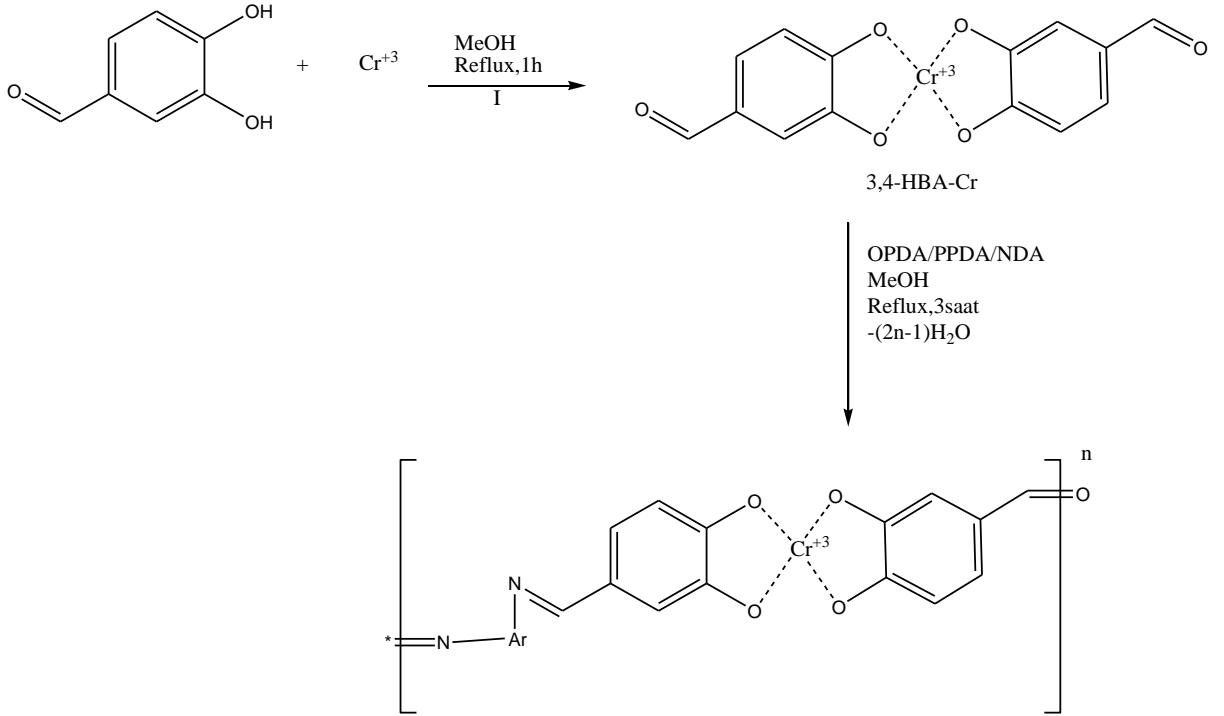
Jun Tan ve arkadaşları Quercetin'in Mn(II) kompleksini sentezleyerek DNA bağlanma ve anti-tümör aktivitelerini incelemiştir. Sonuçlar, sentezlenen kompleksin özellikle DNA'nın Guanin ve Sitozin bakımından zengin bölgesine seçici olarak ve interkalasyon ile bağlandığını göstermiştir (Tan 2011).



Şekil 60 Kompleksin önerilen yapısı

Benzer bir çalışma aynı grup tarafından Quercetin'in Ni(II) kompleksi için tekrarlanmış ve bu kompleksin de DNA'nın Guanin- Sitozin bakımından zengin bölgesine seçici olarak interkalasyonla bağlandığı, ayrıca kompleksin bazı tümör hücrelerine karşı sitotoksik etkisi olduğu ve bu kompleksle yapılan tedaviden sonra p53 protein seviyesinin arttığı bildirilmiştir (Tan 2010).

M. Yıldırım ve arkadaşları, Cr(III) içeren çözülebilir polimerleri sentezlemiş, yapılarını ^1H NMR, FITR, UV, ^{13}C NMR ile aydınlatmış, elektriksel ve optik özelliklerini inceleyerek HOMO ve LUMO enerjilerini hesaplamıştır. Sonuçta polimerlerin yarı iletken olduğu bulunmuştur (Yıldırım ve ark. 2009).

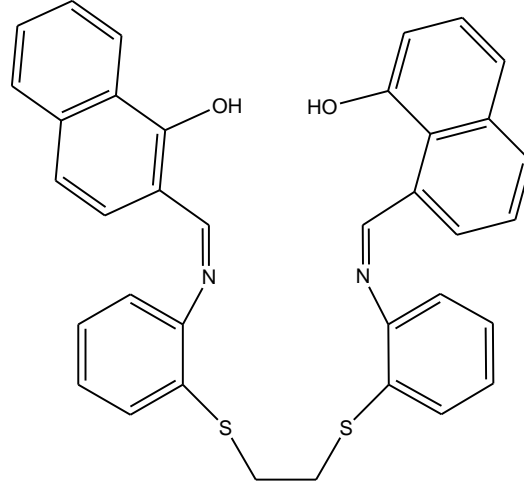


Şekil 61 Polimer kompleksinin sentezi

Hamdi Temel ve arkadaşları, o-hydroxy-1-naphthaldehyde ve 1,2-bis(2-amino thiophenol)ethan'nın kondenzasyon reaksiyonu sonucu N,N - bis(o-hidroksi-1-naftaliden)-1,2-bis(o-amino feniltio)etan ligandını ve bu ligandın Cu(II), Co(III), Ni(II) ve Pd(II) metalleri ile komplekslerini sentezlemişler, bileşiklerin yapılarını elementel analiz, UV-Vis, FT-IR, ^1H NMR, MS ve TGA/DTA ile aydınlatmışlardır. Daha sonra

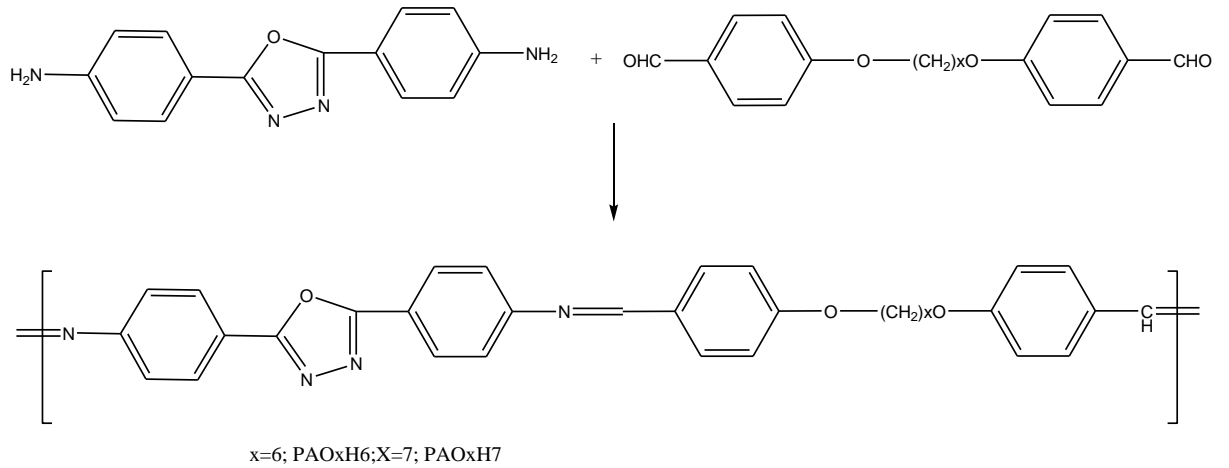
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

bu bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerini döngüsel voltametri ile incelemişler ayrıca bileşiklerin katalik özelliklerini belirlemişler ve bileşiklerin elektriksel özelliklerini rapor etmişlerdir (Temel ve ark. 2012).

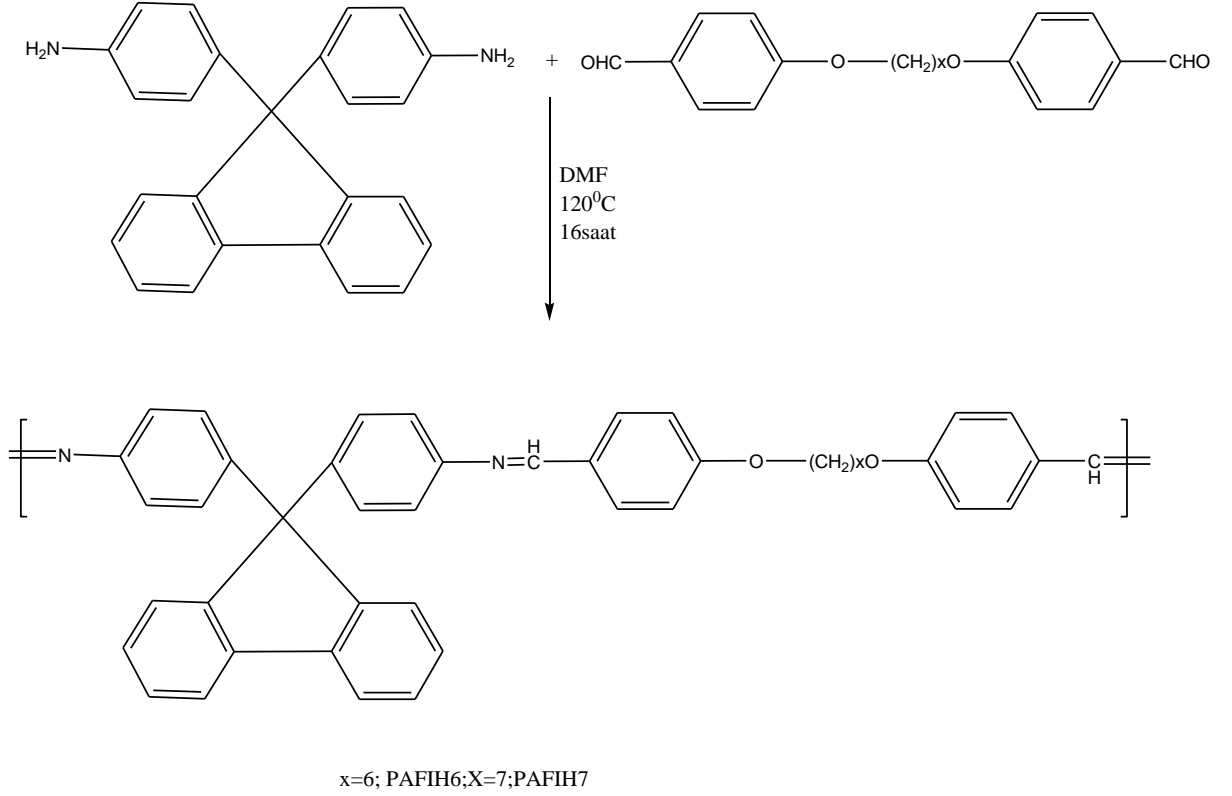


Şekil 62 N,N -bis(o-hidroksi-1-naftaliden)-1,2-bis(o-amino feniltio)etan için önerilen yapı

Luminita Marin ve arkadaşları, floren ve oksidiazol kromoforik birimler içeren likid kristal özelliğinde poliazometinler sentezlemişler, yapılarını FTIR, ^1H NMR, UV-Vis ile aydınlattıktan sonra termotropik özelliklerini incelemiş ve polimerlerin başlangıçta hedeflediği gibi başarılı bir şekilde likid kristal özelliğinde olduğunu rapor etmişlerdir (Luminita ve ark. 2011).

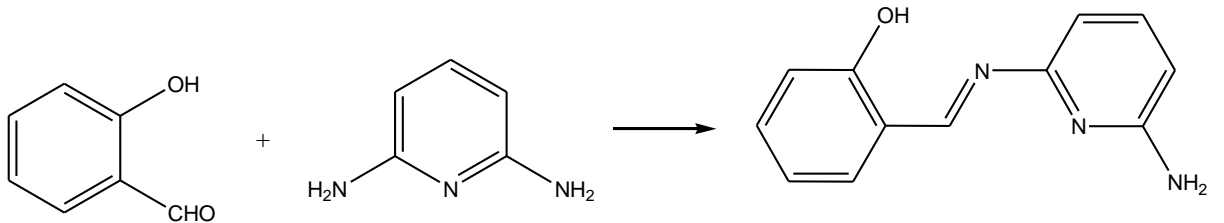


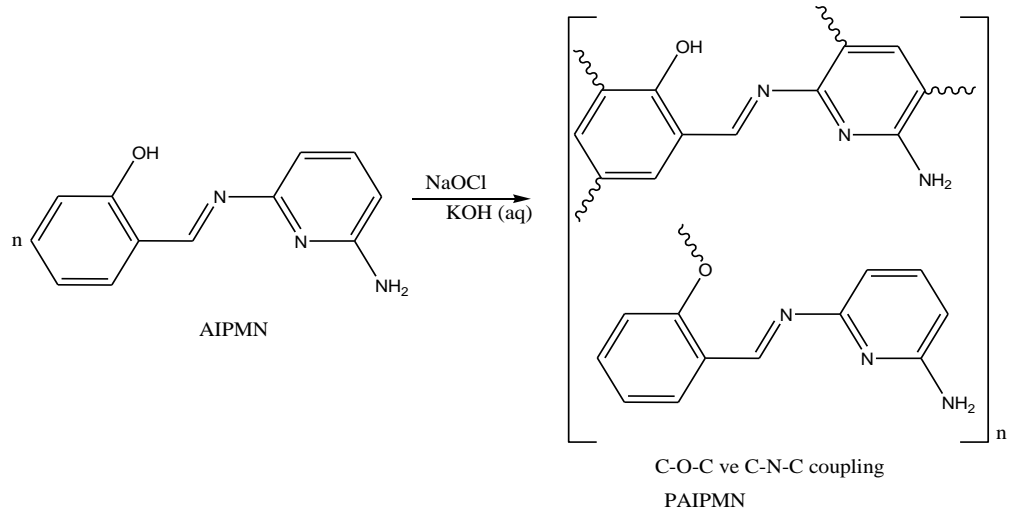
Şekil 63 Poli(azometin-oksidadot)'un sentezi



Şekil 64 Poli(azometinflorin)'in sentezi

Fatih Doğan ve arkadaşları, kondenzasyon reaksiyon ve oksidatif polimerizasyonu ile yeni poli-2-[[6-aminopiridin-2-il)imino]metil]-fenol polimerini üretmeyi başarmış, polimerin yapısını spektroskopik yöntemlerle aydınlattıktan sonra polimerlerin optik ve elektriksel özelliklerini incelemiş, optik band aralıklarını döngülü voltametri ile hesaplamış, dekompozisyon aktivasyon enerjilerini incelemiştir (Dogan ve ark. 2011).





Şekil 65 PAIPMN (poli-2-[[6-aminopiridin-2-il]imino]metil}-fenol) sentezi

3.MATERYAL VE METOD

3.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler

2-hidroksi-1-naftaldehit (Sigma-Aldrich), 4-amino-asetofenon (Sigma-Aldrich), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)

3.2.Kullanılan Cihazlar

1. FTIR-ATR (Perkin Elmer Spectrum 100), Dicle Üniversitesi Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü.
2. UV-Visible Spektrometresi (Perkin Elmer Lambda 25), Dicle Üniversitesi Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü.
3. Elementel Analiz Cihazı (Leco CHNS-O 932), (Leco CHNS-932) Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.
4. ^1H -NMR Spektrometresi (Bruker AV-400) Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.
5. Manyetik Süseptibilite Cihazı (Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance MK1), Dicle Üniversitesi Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü.
6. Erime noktası tayin cihazı (Barnstead Electrothermal 9100), Dicle Üniversitesi
7. Kütle Spektrometresi (TUBİTAK-MAM'da gerçekleştirilmiştir).
8. Polimerik maddelerin Jel Geçirme Kromatografisi TUBİTAK-MAM'da gerçekleştirilmiştir.
9. TGA-DTA analizleri Dicle Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır (Shimadzu DTA-50).

10. Tampon çözelti : TAE (Tris-Acetate-EDTA)

11. Kullanılan DNA : pcDNA3.1(-) DNA plazmidi

12. PBS: fosfat tamponlu serum fizyolojik.

3.3.METOD

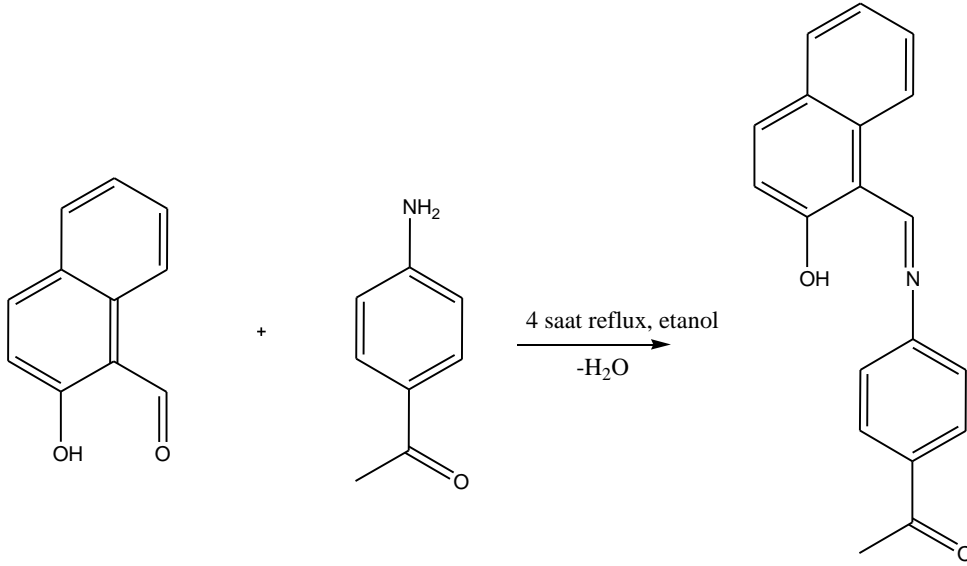
Elde edilen ligand ve komplekslerle ilgili metod aşağıda anlatılmıştır.

4. ARAŞTIRMA VE BULGULARI

4.1.B₁ GİRİŞ MADDESİNİN SENTEZLENMESİ

B₁ ligandı literatürdeki şekliyle sentezlendi (Alaracon ve ark. 2004). 3.44 g. (0.02 mol) 2-hidroksi-1-naftaldehit 30 mL. etanolde sıcakta çözüldü ve manyetik karıştırıcı ile geri soğutucu altında karıştırılmaya devam edildi, daha sonra 2.70 g. (0.02 mol) 4-aminoasetofenon 20 mL. etanolde sıcakta çözüldü ve damlalıkla yarım saat sürecek şekilde 2-hidroksi-1-naftaldehit'e eklendi, karışım sıcakta 4 saat reflux edildi, oluşan ürün süldü, etanolde yıkandı, kurutuldu. Oluşan ürün eterde kristallendirildi.

Verim: 4.70 gr. (verim: %79). Renk: Turuncu. Erime noktası:206 °C. M_a=298 g/mol



Şekil 66 B₁ ligandının sentezlenmesi

4.2.L₁ LİGANDININ SENTEZLENMESİ

5.96 g. B₁ maddesi (0.02 mol) 40 mL kloroformla birlikte refluxa alındı, sıcakta karıştırılmaya başlandı. 1.10 g. (0.01 mol) 2-6 diaminopridin 30 mL kloroformda çözülerek damlatma hunisi ile la B₁ ligandının üzerine eklendi, reaksiyona 24 saat devam edildi. Oluşan ürün vakumda süzülde, etanolla yıkandı, kloroformda kristallendirildi. Verim: 3.00 g. (%46). Renk: Açık Sarı. E.N:245°C

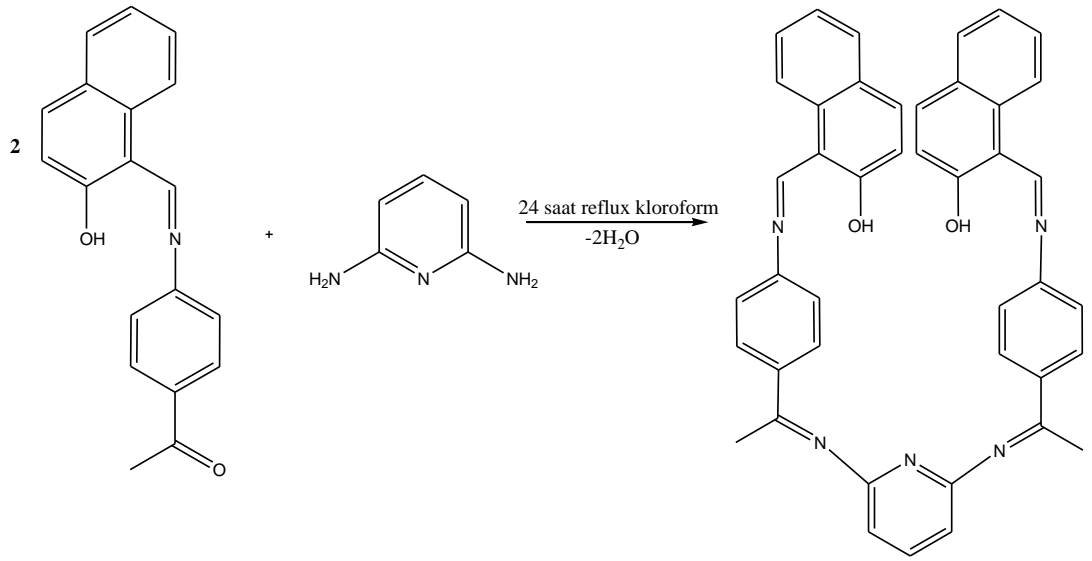
¹H NMR(ppm): δ=1.0 (CH₂), δ=15.7 (Ar-OH), δ=8.5 (CH=N) , δ=6.5 ppm (d, J=8.5 Hz), δ=6.6 ppm (d, J=7.9 Hz), δ=6.6 ppm (d, J=9.5 Hz), δ=7.3 ppm (t, J=10.2

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Hz), $\delta=7.4$ ppm (t, J=6.3 Hz), $\delta=7.7$ ppm (q, J=10.5 Hz), $\delta=7.9$ ppm (q, J=10.5 Hz), $\delta=8.11$ ppm (d, J=9.5 Hz) (Ar-H)

Bileşiğin çözünürlüğü az olduğu için ^{13}C NMR'ı alınamamıştır.

IR(cm⁻¹): 3026 v(Ar-CH), 2960 v (Alif-CH), 1449 v (Ar-C=C), 1621 v (C=N), 1287 v (Ar-O), 1598 v (C=N)(pridin), UV-vis(nm): $\lambda_1=260$, $\lambda_2=312$ $\lambda_3=404$, $\lambda_4=429$, $\lambda_5=472$ (çözücü DMF). m/z: 651'de gözlenen pik [L₁] (MA: 651 g/mol). Elemental Analiz: Teorik (Deneysel) C:%79.21 (79.38) H: %5.10 (5.05) N:%10,75 (10.70) $\Lambda=4$ $\Omega^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^2$.



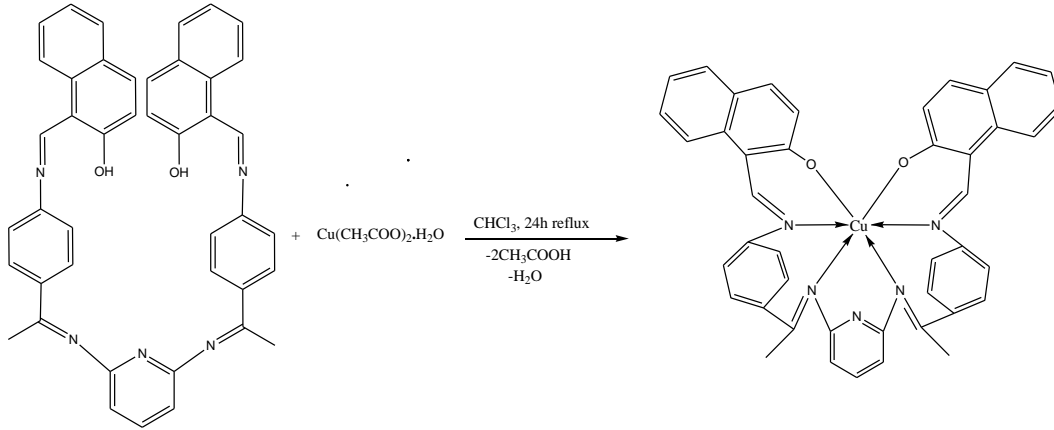
Şekil 67 L₁ ligandının sentezlenmesi

4.3.[L₁Cu] Kompleksinin Sentezlenmesi

0.325 g. L₁ Ligandı (0.0005 mol) 350 mL kloroformda refluxa alındı, sıcakta karıştırılmaya başlandı, daha sonra bu çözeltiliye 10 mL etanolde çözülmüş 0.0998 g Cu(CH₃COO)₂.H₂O (0.0005 mol) damla damla ilave edildi, ilave işlemi bittikten sonra reaksiyona 24 saat daha devam edildi, düzenek söküldü, oluşan madde behere alındı, 4 te birine düşünceye kadar bekletildi, çöken ürün süzüldü, etanolde yıkandı, kurutuldu. Verim: 0.218 g. (%61), renk: koyu kırmızı E.N:325 °C de bozunma gözlemlendi.

Bileşik paramanyetik olduğundan NMR verileri alınmamıştır.

IR(cm⁻¹): 3052 ν(Ar-CH), 2980 ν(Alif-CH), 1442 ν(Ar-C=C), 1613 ν(C=N), 1248 ν(Ar-O), 1598 ν(C=N)(pidin), 1353 ν(Ar-O), UV-vis(nm): λ₁=257, λ₂=320, λ₃=442,(çözücü DMF). m/z: 701.4'de gözlenen pik [L₁Cu-(CH₂)+2H] yapısına aittir (MA: 712 g/mol). Elementel Analiz: Teorik (Deneyisel) C:%72.20 (72.38) H: %4.65 (4.75) N:%9.79 (9.70) Λ=6 Ω⁻¹.mol⁻¹.cm².1.mol⁻¹.cm², μ_{eff}=1.07 B.M.



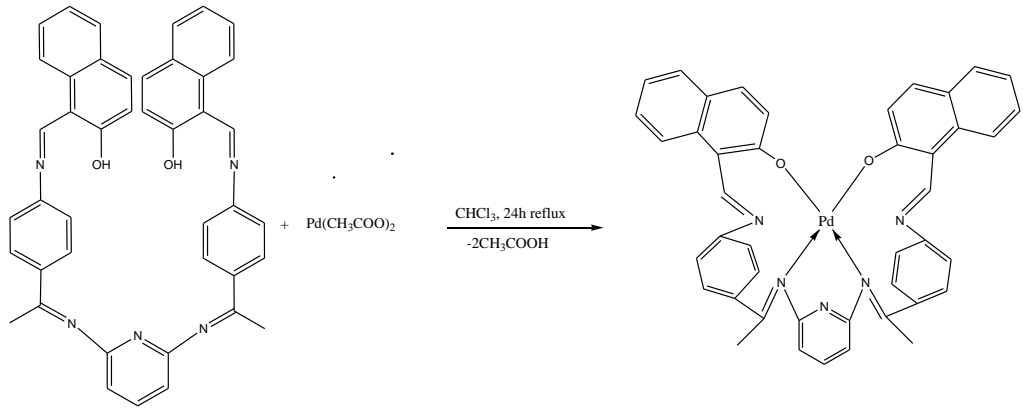
Şekil 68 [L₁Cu] Kompleksinin Sentezlenmesi

4.4.[L₁Pd] Kompleksinin Sentezlenmesi

0.325 g. L₁ Ligandı (0.0005 mol) 350 mL kloroformda refluxa alındı, sıcakta karıştırılmaya başlandı, daha sonra bu çözeltiye 10 mL etanolde çözülmüş 0.1123 g Pd(CH₃COO)₂ (0.0005 mol) damla damla ilave edildi, ilave işlemi bittikten sonra reaksiyona 24 saat daha devam edildi, düzenek söküldü, oluşan madde behere alındı, 4 te birine düşünceye kadar bekletildi, çöken ürün süzüldü, etanolde yıkandı, kurutuldu. Verim: 0.196 g. (%52), renk: siyah E.N:320° C

Bileşiğin çözünürlüğü az olduğu için NMR verileri alınamamıştır.

IR(cm⁻¹): 3028 ν(Ar-CH), 2975 ν(Alif-CH), 1420 ν(Ar-C=C), 1613 ν(C=N), 1248 ν(Ar-O), 1598 ν(C=N)(pridin), 1381 ν(Ar-O), UV-vis(nm): λ₁=257, λ₂=320, λ₃=442,(çözücü DMF). m/z: 772.5’de görülen pik [L₁Pd]H₂O yapısına aittir (M_A: 773 g/mol). Elementel Analiz: Teorik (Deneysel) C:%66.71 (66.82) H: %4.30 (4.38) N:%9.05 (9.00) Λ=4 Ω⁻¹.mol⁻¹.cm², μ_{eff}=diamanyetik



Şekil 69 [L₁Pd] Kompleksinin Sentezlenmesi

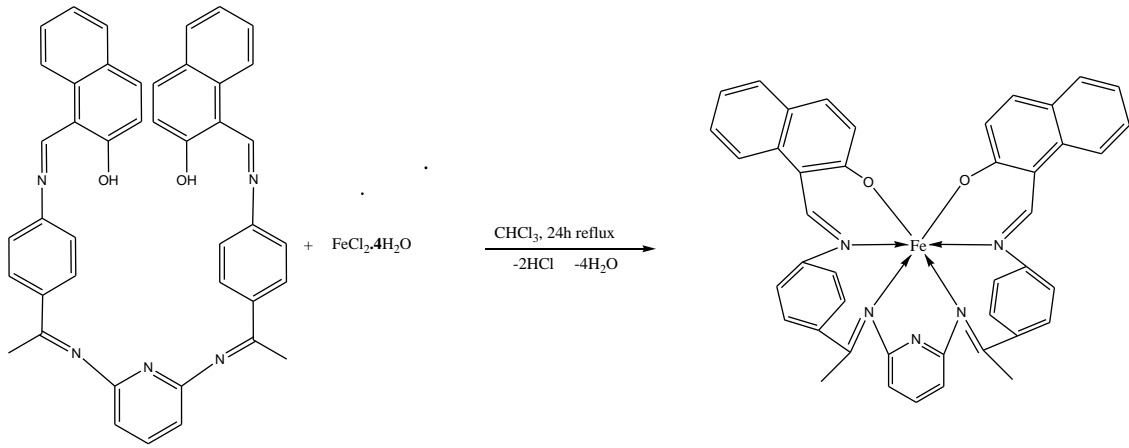
4.5. [L₁Fe] Kompleksinin Sentezlenmesi

0.325 g. L₁ Ligandı (0.0005 mol) 350 mL kloroformda refluxa alındı, sıcakta karıştırılmaya başlandı, daha sonra bu çözeltiye 10 mL etanolde çözülmüş 0.0994 g FeCl₂.4H₂O (0.0005 mol) damla damla ilave edildi, ilave işlemi bittikten sonra reaksiyona 24 saat daha devam edildi, düzenek söküldü, oluşan madde behere alındı, 4 te birine düşünceye kadar bekletildi, çöken ürün süzüldü, etanolde yıkandı, kurutuldu.

Verim: 0.206 g. (%58), renk: siyah E.N:340° C de bozunma gözlemlendi. Verim: 0.196 g. (%52), renk: siyah E.N:320° C

Bileşik paramanyetik olduğundan NMR verileri alınmamıştır.

IR(cm^{-1}): 3053 ν (Ar-CH), 2955 ν (Alif-CH), 1408 ν (Ar-C=C), 1613 ν (C=N), 1262 ν (Ar-O), 1598 ν (C=N)(pridin), UV-vis(nm): $\lambda_1=260$, $\lambda_2=285$, $\lambda_3=442$, $\lambda_4=319$, $\lambda_5=324$, $\lambda_6=449$, $\lambda_7=470$ (çözücü DMF). m/z: 705.7'de görülen pik $[\text{L}_1\text{Fe}]$ yapısına aittir (M_A : 705 g/mol). Elementel Analiz: Teorik (Deneysel) C:%72.99 (73.02) H:%4.70 (4.68) N:%9.90 (9.88) $\Lambda=5 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, $\mu_{\text{eff}}=4.78 \text{B.M.}$



Şekil 70 $[\text{L}_1\text{Fe}]$ Kompleksinin Sentezlenmesi

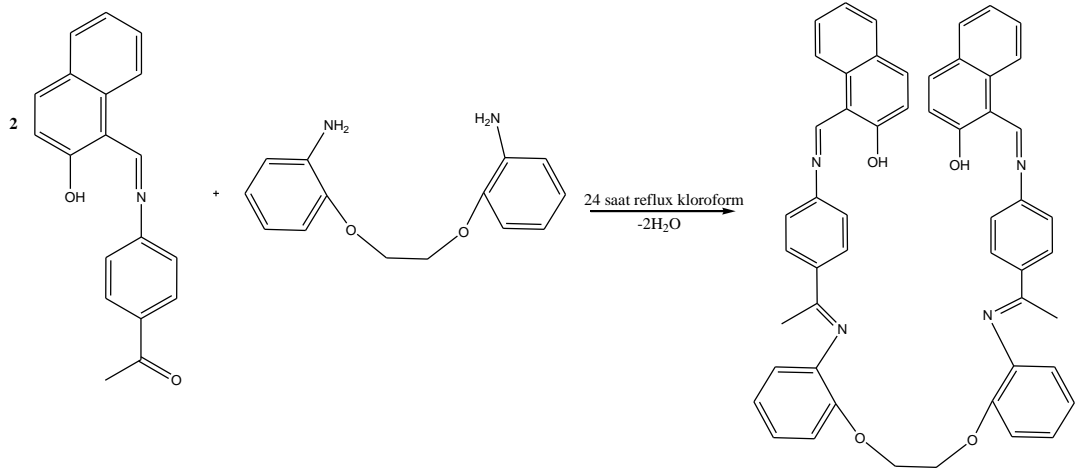
4.6.L₂ LİGANDININ SENTEZLENMESİ

5.96 g. B₁ maddesi (0.02 mol) 40 mL kloroformla birlikte refluxa alındı, sıcakta karıştırılmaya başlandı. 2.31 g. (0.01 mol) 2-(2-(2-aminofenoksi)etoksi)benzenamin 30 mL kloroformda çözülerek damlatma hunisi ile B₁ ligandının üzerine eklendi, reaksiyona 24 saat devam edildi. Oluşan ürün vakumda süzüldü, etanolle yıkandı, kloroformda kristallendirildi. Verim: 3.40 g. (%43). Renk: Açık Sarı. E.N:273°C

¹H NMR(ppm): $\delta=4.6$ (CH₂-O-CH₂), $\delta=1.0$ (CH₃), $\delta=15.8$ (Ar-OH), $\delta=9.4$ (CH=N), $\delta=6.5$ ppm (d, J=8.5 Hz), $\delta=6.6$ ppm (d, J=7.9 Hz), $\delta=6.6$ ppm (d, J=9.5 Hz), $\delta=7.3$ ppm (t, J=10.2 Hz), $\delta=7.4$ ppm (t, J=6.3 Hz), $\delta=7.7$ ppm (q, J=10.5 Hz), $\delta=7.9$ ppm (q, J=10.5 Hz), $\delta=8.11$ ppm (d, J=9.5 Hz) (Ar-H), IR(cm^{-1}): 3073 ν (Ar-CH),

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

2955 ν (Alif-CH), 1460 ν (Ar-C=C), 1623 ν (C=N), 1248 ν (Ar-O), 1424 δ (OH bükülme) (Neelakantana ve ark. 2012), UV-vis(nm): $\lambda_1=260$, $\lambda_2=322$, $\lambda_3=446$, $\lambda_4=466$ (çözücü DMF). m/z: 772.5'de görülen pik [L_2 -CH $_2$] yapısına aittir (M_A : 786 g/mol). Elementel Analiz: Teorik (Deneysel) C:%79.37 (79.00) H: %5.38 (5.48) N:%7.12 (7.08) $\Lambda=8 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$



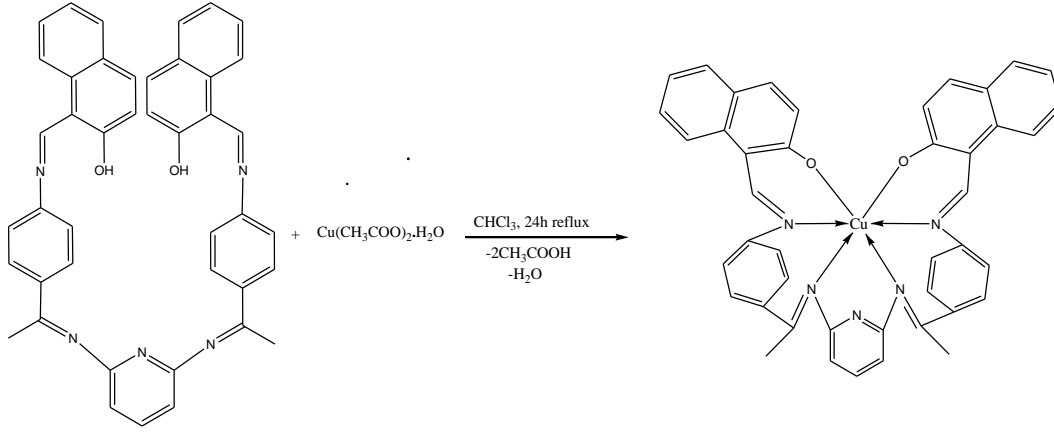
Şekil 71 L₂ Ligandının Sentezlenmesi

4.7.[L₂Cu] Kompleksinin Sentezlenmesi

0.386 g. L₂ Ligandı (0.0005 mol) 250 mL kloroformda refluxa alındı, sıcakta karıştırılmaya başlandı, daha sonra bu çözeltiliye 10 mL etanolde çözülmüş 0.0998 g Cu(CH₃COO)₂.H₂O (0.0005 mol) damla damla ilave edildi, ilave işlemi bittikten sonra reaksiyona 24 saat daha devam edildi, düzenek söküldü, oluşan madde behere alındı, 4 te birine düşünceye kadar bekletildi, çöken ürün süzüldü, etanolde yıkandı, kurutuldu. Verim: 0.218 g. (%61), renk: koyu yeşil E.N:320 °C de bozunma gözlemlendi.

Bileşik paramanyetik olduğundan NMR verileri alınamamıştır.

IR(cm⁻¹): 3057 ν (Ar-CH), 2975 ν (Alif-CH), 1460 ν (Ar-C=C), 1606 ν (C=N), 1248 ν (Ar-O), UV-vis(nm): $\lambda_1=266$, $\lambda_2=321$, $\lambda_3=446$ (çözücü DMF). m/z: 819.6'de görülen pik [L_1 Cu-C₂H₅] yapısına aittir (M_A : 847 g/mol). Elementel Analiz: Teorik (Deneysel) C:%73.61 (73.21) H: %4.75 (4.88) N:%7.49 (7.38) $\Lambda=7 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ $\mu_{\text{eff}}=1.09$ B.M.

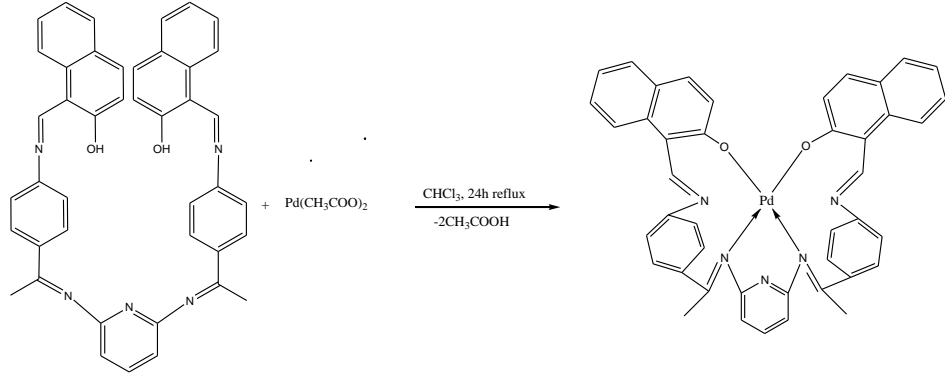
Şekil 72 [L₂Cu] Kompleksinin Sentezlenmesi

4.8. [L₂Pd] Kompleksinin Sentezlenmesi

0.386 g. L₂ Ligandı (0.0005 mol) 250 mL kloroformda refluxa alındı, sıcakta karıştırılmaya başlandı, daha sonra bu çözeltiliye 10 mL etanolde çözülmüş 0.112 g Pd(CH₃COO)₂ (0.0005 mol) damla damla ilave edildi, ilave işlemi bittikten sonra reaksiyona 24 saat daha devam edildi, düzenek söküldü, oluşan madde behere alındı, 4 te birine düşünceye kadar bekletildi, çöken ürün süzüldü, etanolde yıkandı, kurutuldu. Verim: 0.196 g. (%44), renk: siyah E.N:225 °C de bozunma gözlemlendi.

Bileşiğin çözünürlüğü az olduğu için NMR verileri alınmamıştır.

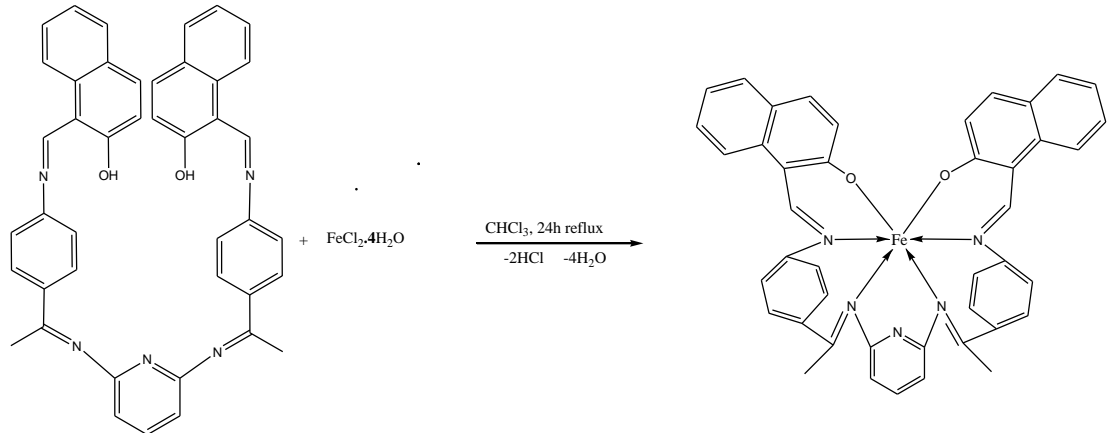
IR(cm⁻¹): 3028 ν(Ar-CH), 2985 ν(Alif-CH), 1460 ν(Ar-C=C), 1617 ν(C=N), 1248 ν(Ar-O), UV-vis(nm): λ₁=254, λ₂=322, λ₃=446, λ₄=468 (çözücü DMF). m/z: 890.0'de görülen pik [L₁Pd] yapısına aittir (M_A: 890 g/mol). Elementel Analiz: Teorik (Deneysel) C:%70.07 (70.00) H: %4.52 (4.78) N:%6.29 (6.38) Λ=9 Ω⁻¹.mol⁻¹.cm² μ_{eff}=diamanyetik.

Şekil 73 [L₂-Pd] Kompleksinin Sentezlenmesi

4.9.[L₂Fe] Kompleksinin Sentezlenmesi

0.386 g. L₂ Ligandı (0.0005 mol) 350 mL kloroformda refluxa alındı, sıcakta karıştırılmaya başlandı, daha sonra bu çözeltiliye 10 mL etanolde çözülmüş 0.0995 g Fe(Cl)₂.4H₂O (0.0005 mol) damla damla ilave edildi, ilave işlemi bittikten sonra reaksiyona 24 saat daha devam edildi, düzenek söküldü, oluşan madde behere alındı, 4 te birine düşüncüye kadar bekletildi, çöken ürün süzüldü, etanolde yıkandı, kurutuldu. Verim: 0.222 g. (%42), renk: siyah E.N:302 °C

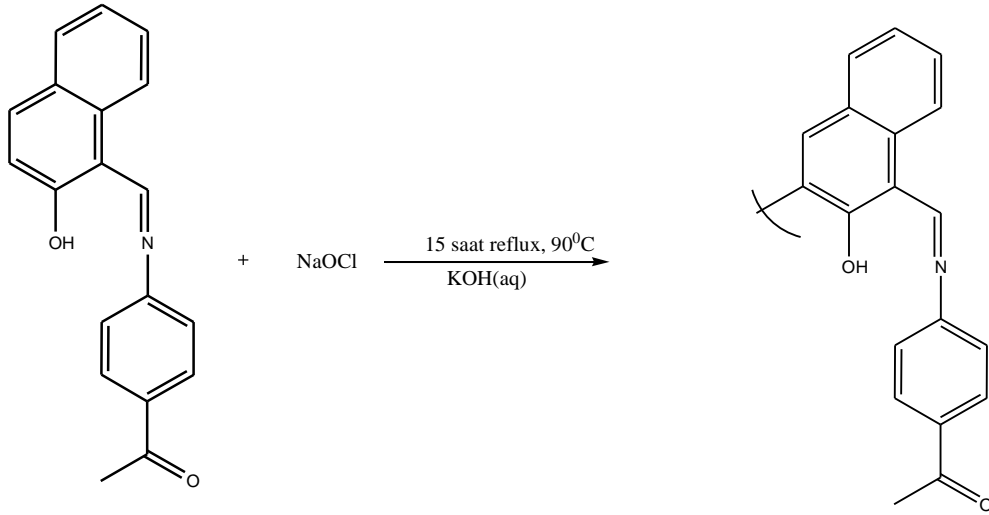
Bileşik paramanyetik olduğundan NMR verileri alınamamıştır. IR(cm⁻¹): 3028 ν(Ar-CH), 2985 ν(Alif-CH), 1460 ν(Ar-C=C), 1617 ν(C=N), 1248 ν(Ar-O), UV-vis(nm): λ₁=284, λ₂=316, λ₃=346, λ₄=350, λ₅=446, λ₆=469 (çözücü DMF). m/z: 843.5'de görülen pik [L₁Fe+3H] yapısına aittir (M_A: 840.7 g/mol). Elementel Analiz: Teorik (Deneysel) C:%74.29 (74.20) H: %4.80 (4.88) N: %6.66 (6.48) Λ=7 Ω⁻¹.mol⁻¹.cm² μ_{eff}=4.67 B.M.

Şekil 74 [L₂Fe] Kompleksinin Sentezlenmesi

4.10.L₃ OLİGOMER SENTEZİ

1.44 g. (0.004 mol) B₁ monomeri %10luk 15 mL KOH ile karıştırıldı, 60 °C de 20 dakika bu şekilde karıştırıldıktan sonra damlatma hunisi ile ilave edilen KOH kadar NaOCl yarım saat sürecek şekilde karışıma damlatıldı. Damlama sona erdikten sonra sıcaklık 90 °C ye yükseltildi ve reaksiyona 15 saat boyunca devam edildi. Elde edilen süzüntü HCl ile nötrleştirildi, süzüldü, saf su ile yıkandı ve kurutuldu. Verim: 0.72 g. (%50) Renk: Siyah E.N: 118 °C

IR(cm⁻¹): 3349 ν(Ar-CH), 3060 ν(Ar-CH), 2962 ν(Alif-CH), 1471 ν(Ar-C=C), 1622 ν(C=N), 1248 ν(Ar-O), UV-vis(nm): λ₁=281, λ₂=321, (çözücü DMF). GPC: Numuneye ait pik toluenden ayırlamadığından dolayı tespit edilememiştir. Elementel Analiz: Teorik (Deneysel) C:%78.87 (79.02) H: %5.23 (5.34) N: %4.84 (4.78) Λ=2 Ω⁻¹.mol⁻¹.cm²



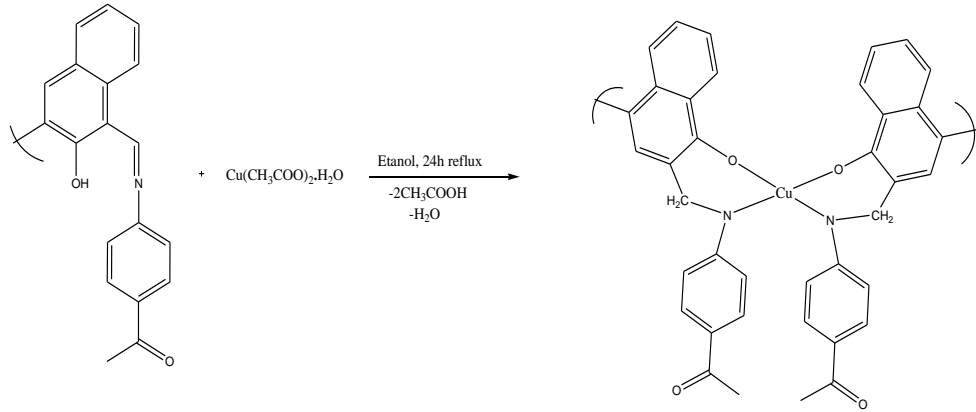
Şekil 75 L₃ OLİGOMER SENTEZİ

4.11.[L₃Cu] Sentezi

5.44 g. L₃ oligomeri 80 mL etanol içinde reflux altında karıştırıldı, çözünme tamamlandıktan sonra 2 g. Cu(CH₃COO)₂.H₂O 70 mL etanolde çözülerek damlalıklarla damlatıldı, reaksiyona 24 saat boyunca devam edildi, daha sonra düzenek söküldü, oluşan ürün süzüldü, sıcak su ile yıkandı, kurutuldu, tartıldı. Verim 1.34 g. (%20) Renk: kahverengi E.N:179 °C

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bileşik paramanyetik olduğundan NMR verileri alınamamıştır. IR(cm^{-1}): 3336 $\nu(\text{Ar-OH})$, 3060 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2962 $\nu(\text{Alif-CH})$, 1471 $\nu(\text{Ar-C=C})$, 1592 $\nu(\text{C=N})$, 1248 $\nu(\text{Ar-O})$, UV-vis(nm): $\lambda_1=262$, $\lambda_2=319$, (çözücü DMF). GPC: (M_n)= 1211.9 (M_w)= 1411.4 (M_z)= 1732.4 (PDI)=1.646 olarak bulunmuştur. Elementel Analiz: Teorik (Deneyisel) C:%71.68 (71.02) H: %5.11 (5.23) N: %4.18 (4.38) $\Lambda=4 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, $\mu_{\text{eff}}=1.98$ B.M.



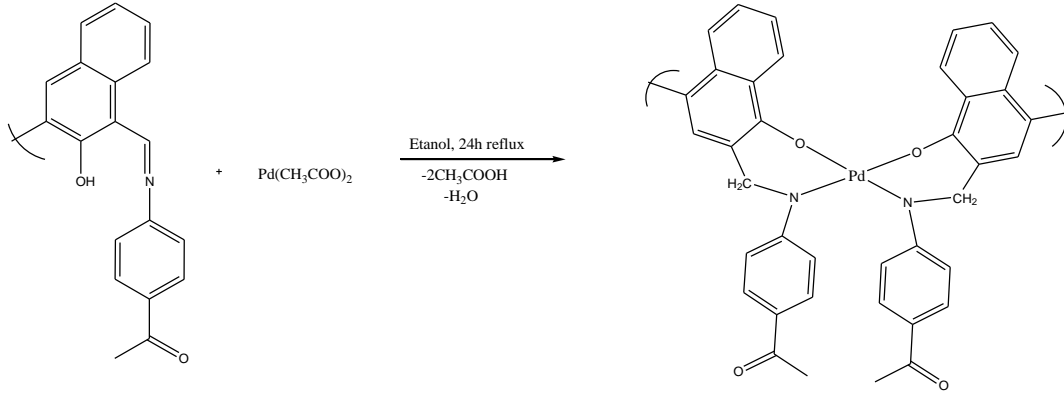
Şekil 76 [L₃Cu] Sentezi

4.12.[L₃Pd] Sentezi

5.44 g. L3 oligomeri 80 mL etanol içinde reflux altında karıştırıldı, çözünme tamamlandıktan sonra 2.25 g. Pd(CH₃COO)₂ 50 mL kloroformda çözülerek damlalıklarla damlatıldı, reaksiyona 24 saat boyunca devam edildi, daha sonra düzenek söküldü, oluşan ürün süzüldü, sıcak su ile yıkandı, kurutuldu, tartıldı. Verim 1.04 g. (%14.6) Renk: kahverengi E.N:187 °C

Bileşiğin çözünürlüğü az olduğu için NMR verileri alınamamıştır.

IR(cm^{-1}): 3336 $\nu(\text{Ar-OH})$, 3040 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2982 $\nu(\text{Alif-CH})$, 1670 $\nu(\text{C=O})$, 1592 $\nu(\text{C=N})$, UV-vis(nm): $\lambda_1=262$, $\lambda_2=327$, (çözücü DMF). GPC: (M_n)=1149.8, (M_w)=1308.7 (M_z)= 1569.9 (PDI)=1.1382 olarak bulunmuştur. Elementel Analiz: Teorik (Deneyisel) C:%67.37 (68.02) H: %4.81 (4.95) N: %3.93 (4.00) $\Lambda=3 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ $\mu_{\text{eff}}=\text{diamanyetik}$



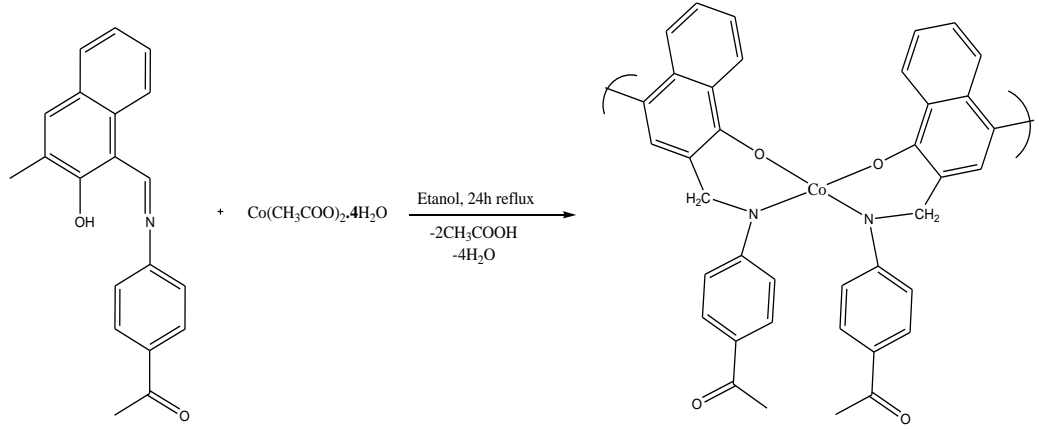
Şekil 77

Şekil 78 [L₃Pd] Sentezi

4.13. [L₃Co] Sentezi

5.44 g. L₃ oligomeri 80 mL etanol içinde reflux altında karıştırıldı, çözünme tamamlandıktan sonra 2,49 g. Co(CH₃COO)₂.4H₂O 70 mL etanolde çözülerek damlalıklarla damlatıldı, reaksiyona 24 saat boyunca devam edildi, daha sonra düzenek söküldü, oluşan ürün süzüldü, sıcak su ile yıkandı, kurutuldu, tartıldı. Verim 1.74 g. (%26) Renk: koyu kahverengi E.N:200 °C

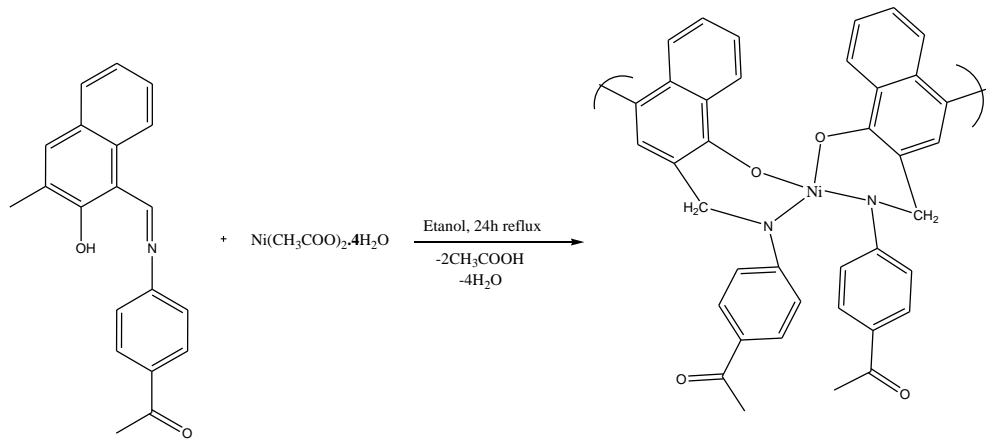
Bileşik paramanyetik olduğundan NMR verileri alınamamıştır. IR(cm⁻¹): 3336 ν(Ar-OH), 3040 ν(Ar-CH), 2974 ν(Alif-CH), 1656 ν(C=O), 1589 ν(C=N), UV-vis(nm): λ₁=281, λ₂=321, (çözücü DMF). GPC: (M_n)=1029.6, (M_w)=1081.0 (M_z)=1141.6 (PDI)=1.0500 olarak bulunmuştur. Elementel Analiz: Teorik (Deneysel) C:%72.18 (72.01) H: %5.15 (5.35) N: %4.21 (4.00) Λ=1 Ω⁻¹.mol⁻¹.cm² μ_{eff}=1.94 B.M.

Şekil 79 [L₃Co] Sentezi

4.14. [L₃Ni] Sentezi

5.44 g. L₃ oligomeri 80 mL etanol içinde reflux altında karıştırıldı, çözünme tamamlandıktan sonra 2.48 g. Ni(CH₃COO)₂.4H₂O 70 mL etanolde çözülerek damlalıklarla damlatıldı, reaksiyona 24 saat boyunca devam edildi, daha sonra düzenek söküldü, oluşan ürün süzüldü, sıcak su ile yıkandı, kurutuldu, tartıldı. Verim 1.54 g. (%23) Renk: siyah E.N:214 °C

Bileşik paramanyetik olduğundan NMR verileri alınamamıştır. FTIR(cm⁻¹): 3336 ν(Ar-OH), 3040 ν(Ar-CH), 2974 ν(Alif-CH), 1656 ν(C=O), 1580 ν(C=N), UV-vis(nm): λ₁=258, λ₂=324, (çözücü DMF). GPC: (M_n)= 1777.7, (M_w)= 1964.4 (M_z)= 2149.1 (PDI)=1.0500 olarak bulunmuştur. Elementel Analiz: Teorik (Deneysel) C:%72.20 (72.01) H: %5.15 (5.35) N: %4.21 (4.00) Λ=1 Ω⁻¹.mol⁻¹.cm² μ_{eff}=2.70 B.M.

Şekil 80 [L₃Ni] Sentezi

4.15.DNA Hasarının Belirlenmesi:

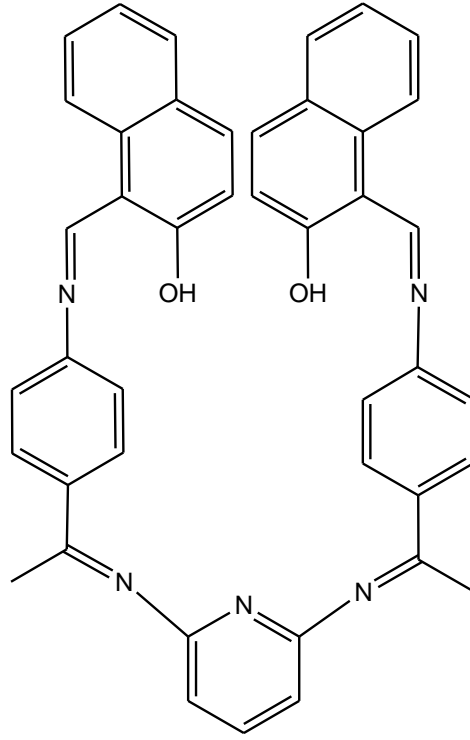
pcDNA3.1(-) plazmidi DNA olarak çalışmalarda kullanılmıştır. Komplekslerin DNA'ya hasar verip vermediğini görmek için; 1 µg pcDNA3.1(-) 1 µl 1mM kompleks ile 1 µl PBS (10x, pH: 7,4), ve 10 µl'ye tamamlayacak miktarda ultra saf su içerisinde, 37 °C'de 2 saat tutularak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. H₂O₂ kullanılan çalışmalarda 0,5 mM H₂O₂ kullanılmıştır. Hemen sonra, örnekler % 0,8'lik agaroz jelde, TAE tamponu içerisinde, 100 V'de 1 saat yürütülmüştür. En son, UV transilüminatör üzerinde fotoğraf makinesi ile görüntü alınıp, ImageJ programında değerlendirilmiştir.

4.16.Optik Özelliklerin Belirlenmesi:

Kısaca moleküllerin ince filmleri quartz camlar üzerine dönel kaplama (spin coater) cihazı ile oluşturuldu. Oluşturulan filmlerin uv-vis-ır ölçümleri Shimadzu uv-3600 UV-VIS-NIR spektrometre ile yapıldı.

5.SONUÇ VE TARTIŞMALAR

5.1.L₁ İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar



Şekil 81 L₁ ligandının yapısı

¹H NMR Spektrum ve Sonuçları: OH...N bağı nedeniyle Ar-OH'a ait pik 15.7'de görülmüştür. imin grubuna ait pikler 8.50 de görülmektedir. 1.0 da görülen pik ise CH₃'lere aittir (eşdeğer protonlar kaymaya sebep olmazlar). Ar-H grubuna ait pikler ise 6.6-8.2 aralığındadır $\delta=6.5$ ppm (d, J=8.5 Hz), $\delta=6.6$ ppm (d, J=7.9 Hz), $\delta=6.6$ ppm (d, J=9.5 Hz), $\delta=7.3$ ppm (t, J=10.2 Hz), $\delta=7.4$ ppm (t, J=6.3 Hz), $\delta=7.7$ ppm (q, J=10.5 Hz), $\delta=7.9$ ppm (q, J=10.5 Hz),

Bileşiğin çözünürlüğü az olduğu için ¹³C NMR'ı alınamamıştır.

IR Spektrum ve Sonuçları : IR(cm⁻¹): 3026 cm⁻¹ deki aromatik C-H gerilme titreşim, 2960 ve 2922 alifatik C-H titreşimi, 1621 cm⁻¹ de C=N gerilme titreşimi , 1598 cm⁻¹'de piridin halkası C=N titreşimi, 1449 cm⁻¹ aromatik C=C gerilmesi ,1287 cm⁻¹'de Ar-O gerilmesi görülmektedir.

Kütle Spektrum ve Sonuçları : m/z: 651 de görülen pik (L_1) yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 651 g/mol'dür.

Elementel Analiz Sonuçları : Teorik (Deneysel) C:%79.21 (79.38) H: %5.10 (5.05) N:%10,75 (10.70)

UV-Vis Spektrum ve Sonuçları : 260nm'de görülen pik benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. 312 nm'deki pik azometin bağındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, 404nm'deki pik ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir . 430-480 nm dalga boyları arasında görülen zayıf şiddetteki pikin ise aromatik gruptan azometin (-CH=N-) grubuna moleküller arası yük transfer etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir (Paşa 2010).

TGA ve DTA Analizi:

Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

56.78-243.48 (1.153)

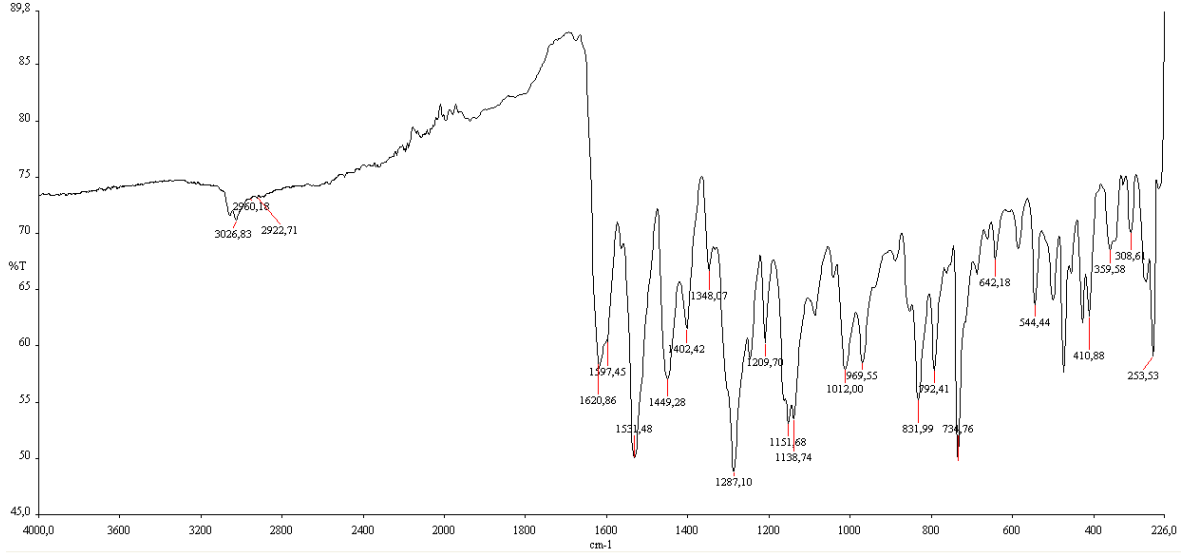
243.48-360.23 (43.384)

360.23-800 (27.097)

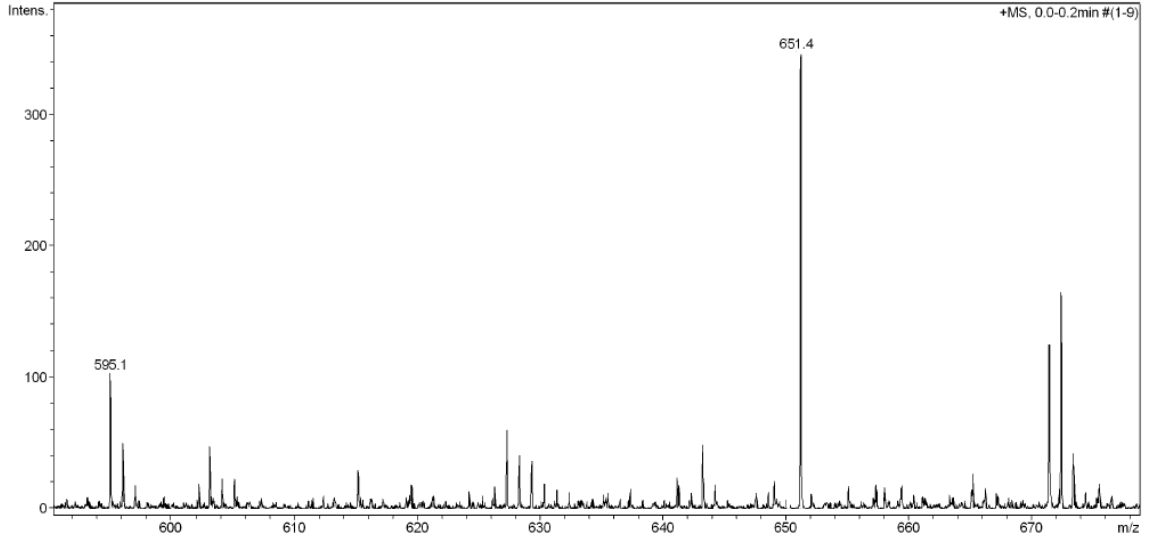
DTA : 132.03, 207.30, 283.46, 353.37, 452.47 °C endotermik pik, 726.02 °C'de ekzotermik pik

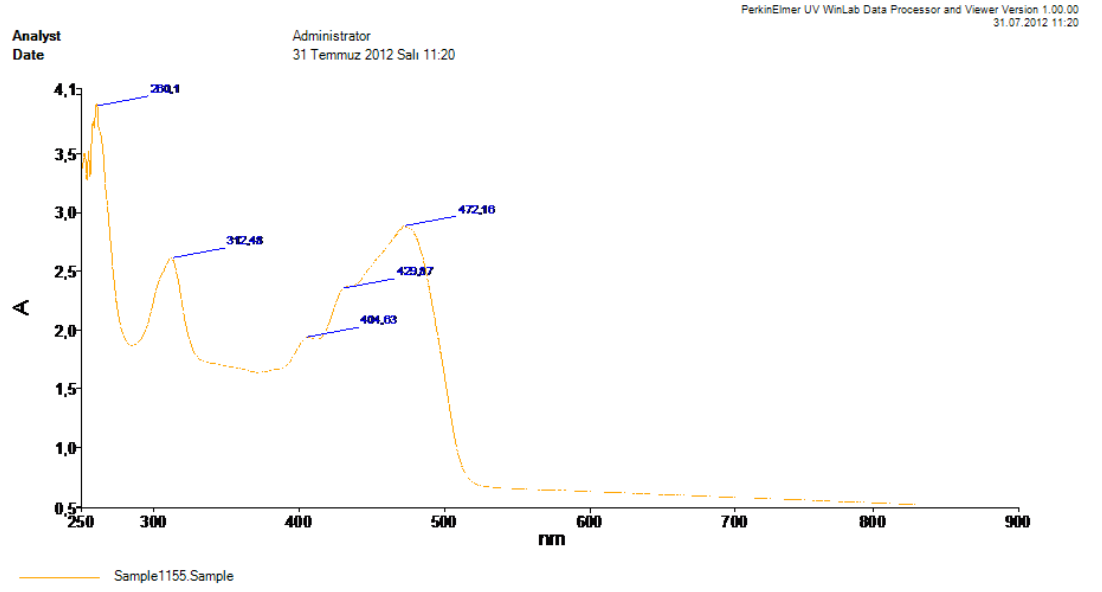
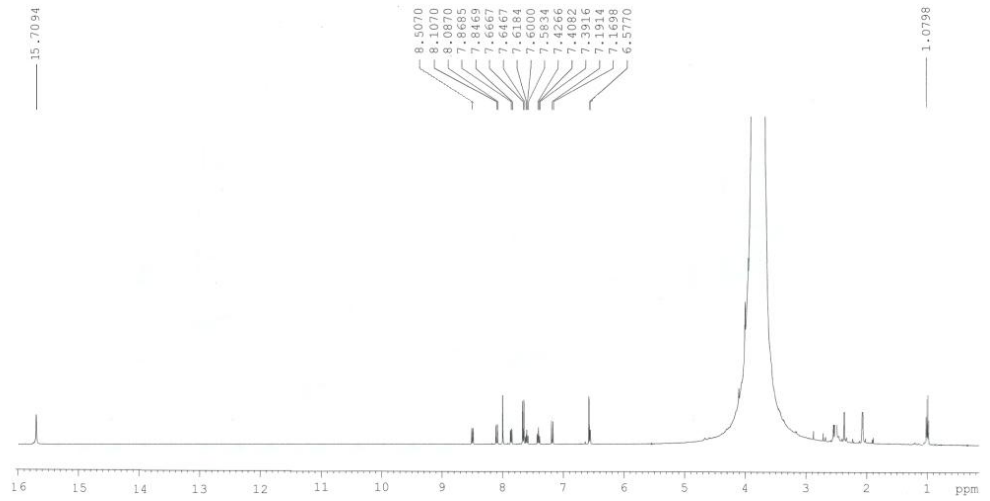
DTG : 319.34 ve 337.12 °C'de maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max})

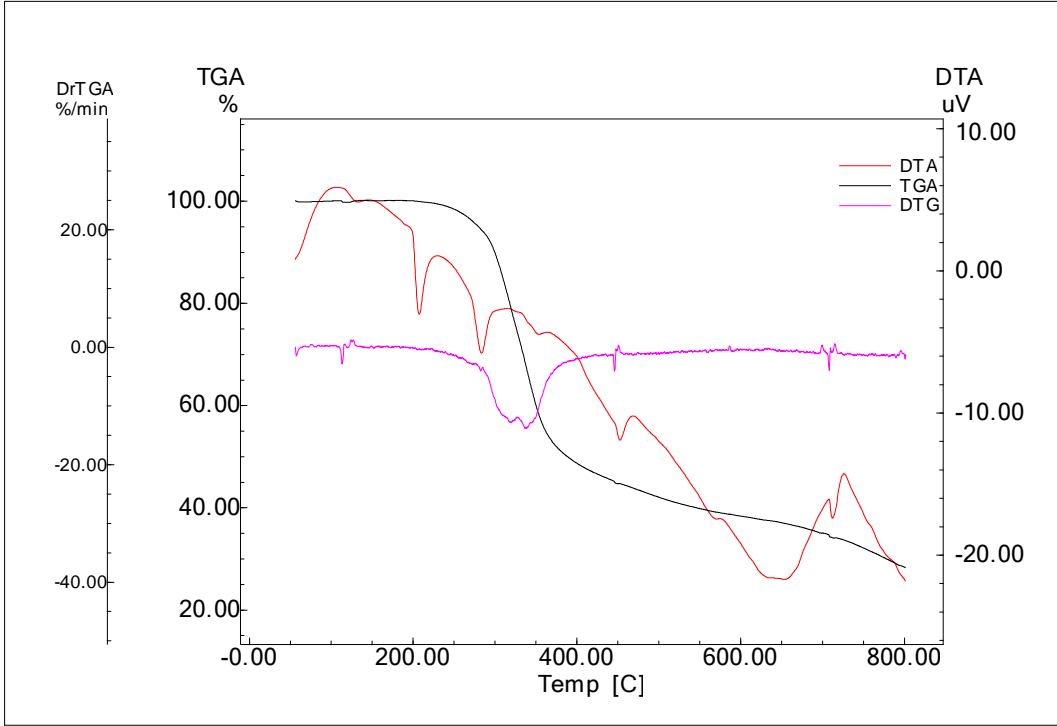
Ligandın termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %71.634 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 285 °C olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 132.03, 207.30, 283.46, 353.37, 452.47 °C endotermik pik, 726.02 °C'de ekzotermik pik gözükmetedir. DTG eğrisine göre bozunma iki aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 452.47 ve 726.02 °C'dir. Buna göre ligand oldukça kararlı bir yapıya sahiptir.

Şekil 82 L₁ Ligandının IR spektrumu**Acquisition Parameter**

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	300 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	900 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste

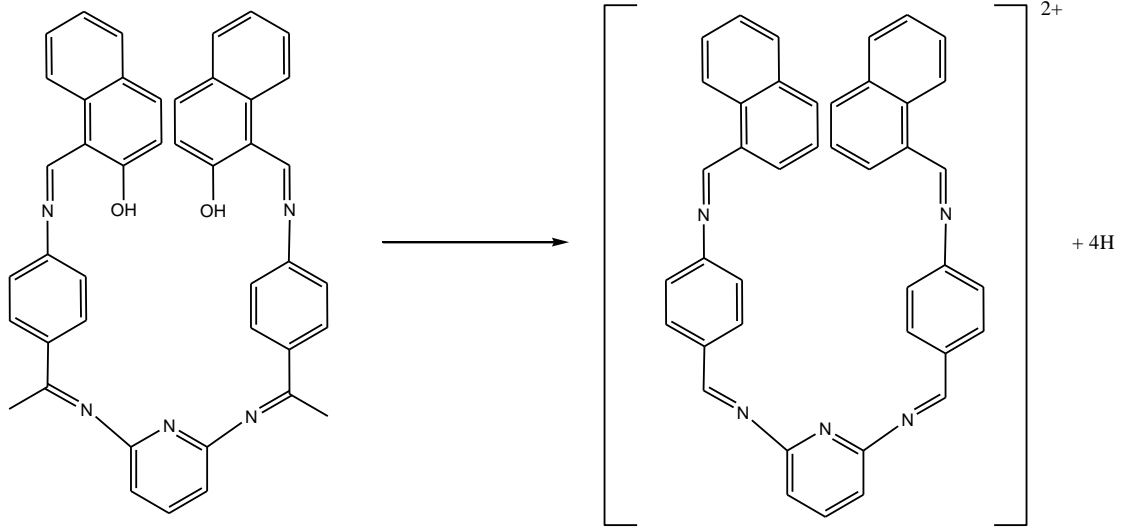
Şekil 83 L₁ Ligandının kütle spektrumu

Şekil 84 L₁ Ligandının UV spektrumuŞekil 85 L₁ Ligandının ¹H NMR spektrumu



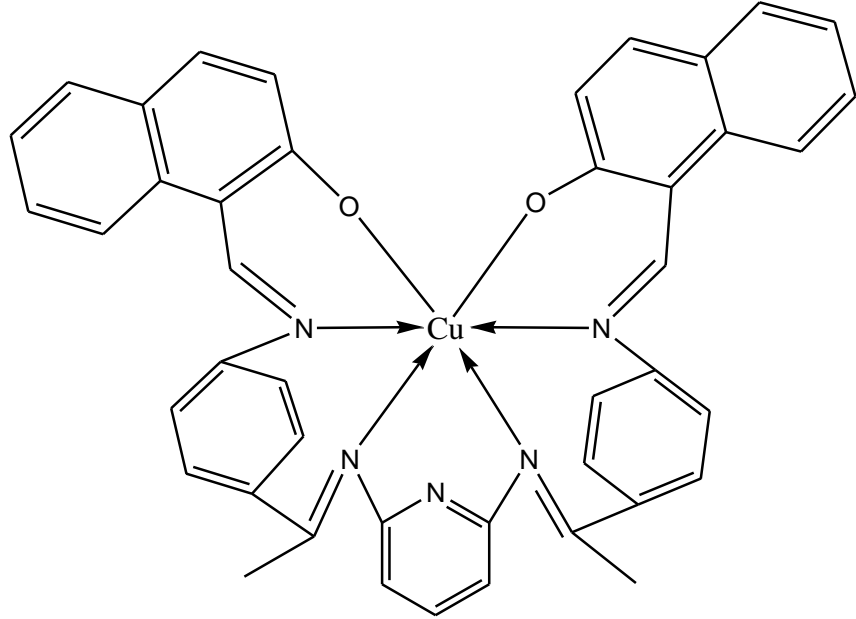
Şekil 86 L₁ bileşiğinin TGA-DTA grafiği

5.1.1. L₁ ligandının verilen aralıktaki Kütle Fragmantasyonları



Şekil 87 L₁ ligandının verilen aralıktaki kütle fragmantasyonu

5.2. [L₁Cu] İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar



Şekil 88 [L₁Cu] kompleksinin yapısı

Manyetik ölçümler sonucunda bileşiğin paramanyetik olduğu anlaşılmıştır bu nedenle NMR verisi alınamamıştır. IR spektrumunda liganda 1621 cm^{-1} de görülen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1613 'e kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin

bağındaki azotun bakıra bağlandığını göstermektedir. Spektrumda, Ar-O'ya ait pikin ligandta 1287'den komplekste 1248'e kayması ve C-O geriliminin liganda 1348'ten komplekste 1353'e kayması bakırın oksijenlerden bağlandığını, ligandta 1598'te görülen pridin halkası C=N geriliminin komplekste değişmemesi Cu'nun buradan bağlanmadığını göstermektedir. Ligandta görülmeyen 565 piki Cu-N bağına, 457 piki ise Cu-O bağına aittir. Kondüktometrik ölçümler sonucu bileşiğin $4 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ olduğu bulunmuştur. Bileşiğin manyetik susseptibilite ölçümü yapılmış $\mu_{\text{eff}}=1.07$ B.M. olarak bulunmuştur. Bileşiğin kütle spektrumunda görülen 701,4 piki $[\text{L}_1\text{Cu}-(\text{CH}_2)_2+2\text{H}]$ yapısına karşılık gelmektedir. Bileşiğin mol kütlesi 712 g/mol dır. Elementel analiz de sonuçları desteklemektedir. Bileşiğin UV-vis spektrumunda ligandta görülen $\lambda=260\text{nm}$ ve $\lambda = 312 \text{ nm}$ deki piklerin komplekste $\lambda = 257 \text{ nm}$ ve $\lambda = 320 \text{ nm}$ kaydığı gözlenmiştir. Komplekste görülen 442nm deki pik ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$ ($d_{x^2y^2} \rightarrow d_{yz}$) geçişlerine aittir (Paşa 2010). Elemental analiz sonuçları da desteklemektedir. Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu ve geometrisinin oktahedral olduğu görülmektedir.

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

80.71-349.07 (4.115)

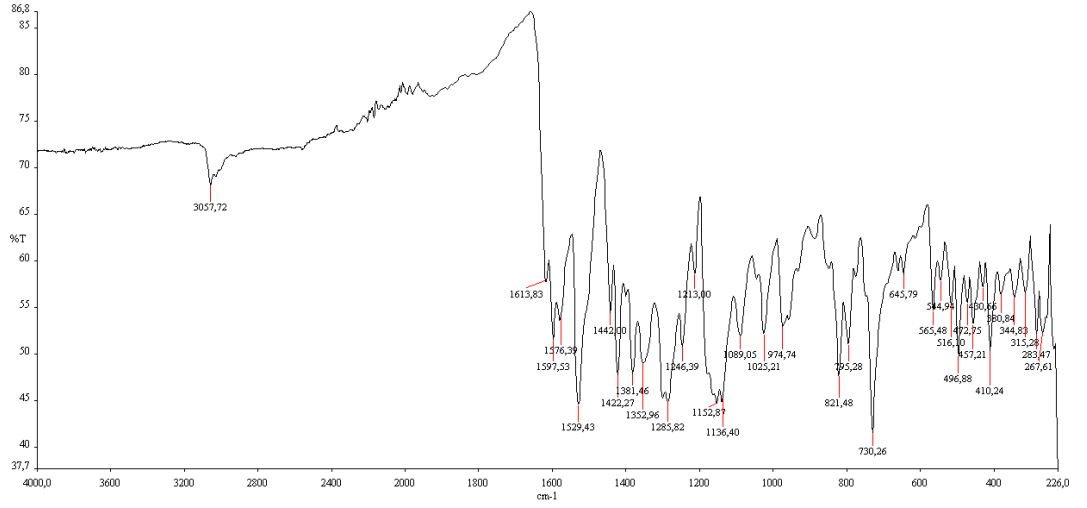
349.07-368.76 (25.740)

368.76-800 (58.392)

DTA : 322.60 , 577.10 °C endotermik pik, 129.61 °C'de ekzotermik pik. 322 °C'de kütle kaybı yaşanmaması erime noktası olduğunu gösterir, erime noktası tayin cihazıyla yapılan analizde de maddenin erime noktası 325 °C olarak bulunmuştur.

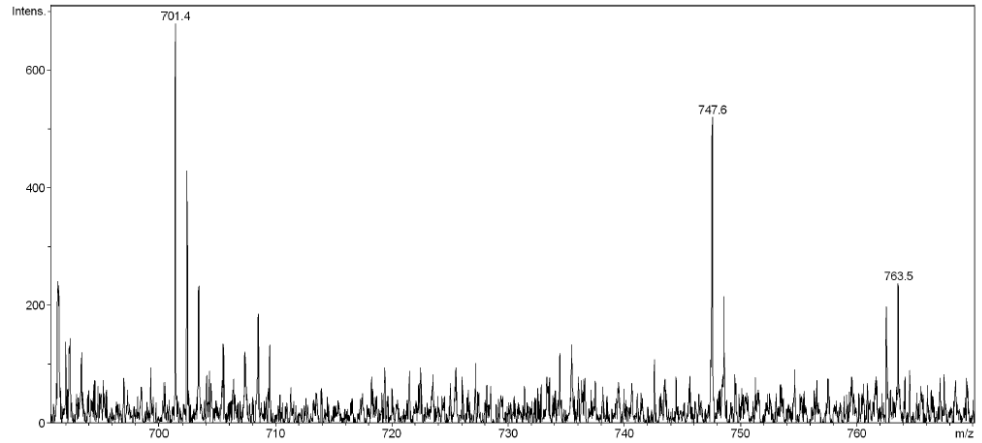
DTG : 356.70 °C'de maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max})

Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %88.247 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 350 °C olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 322.60 ve 577.10 °C endotermik pik, 129.61 °C'de ekzotermik pik gözükmemektedir. DTG eğrisine göre bozunma tek aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 356.70 °C'dir.

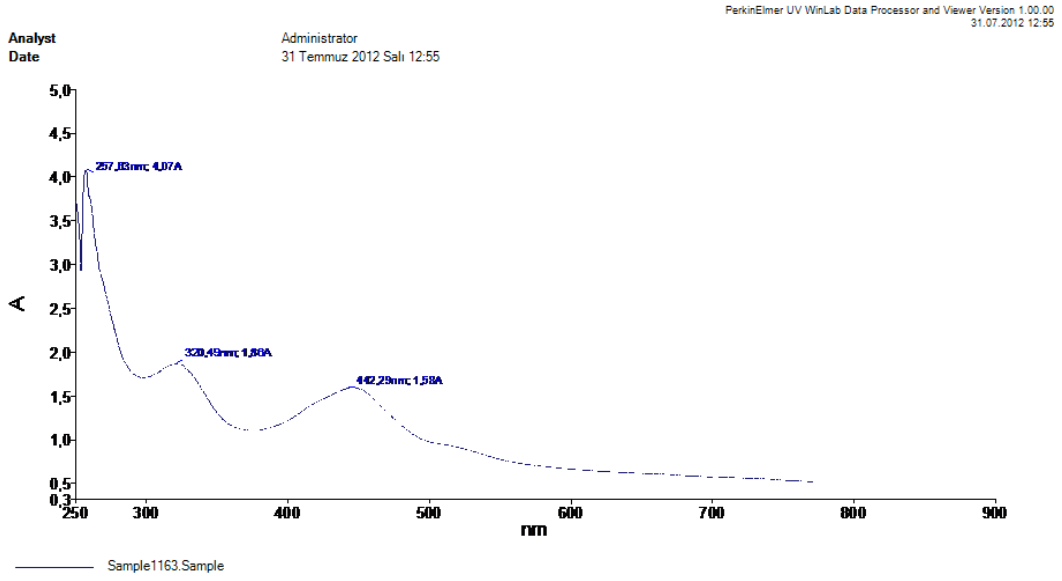
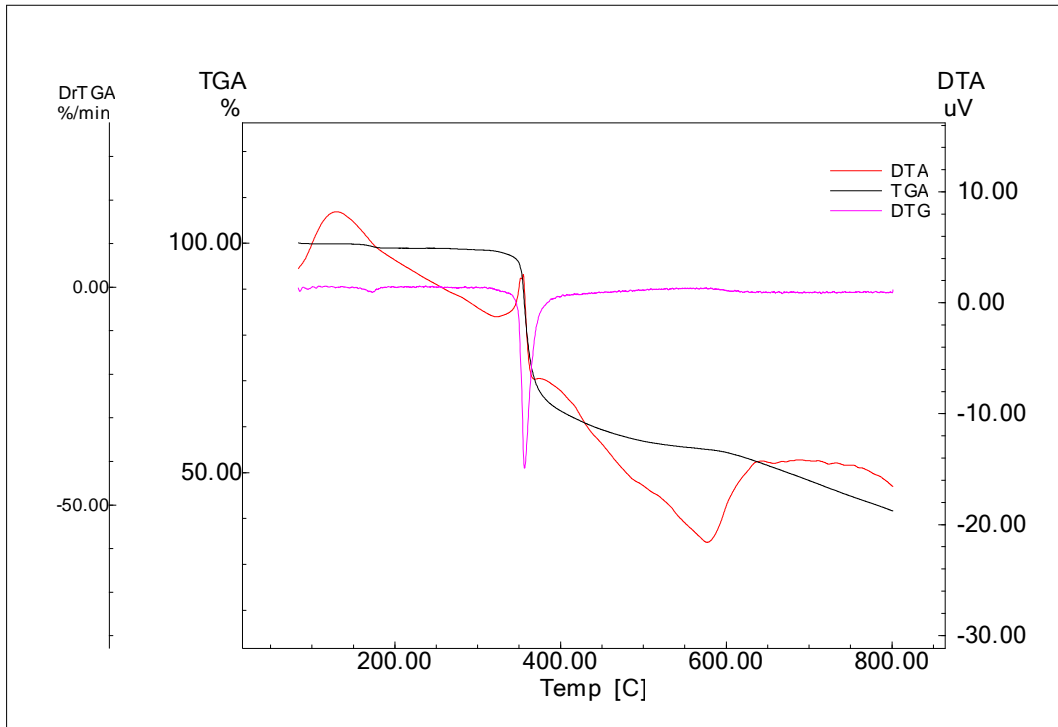


Şekil 89 [L₁Cu] Kompleksinin IR spektrumu

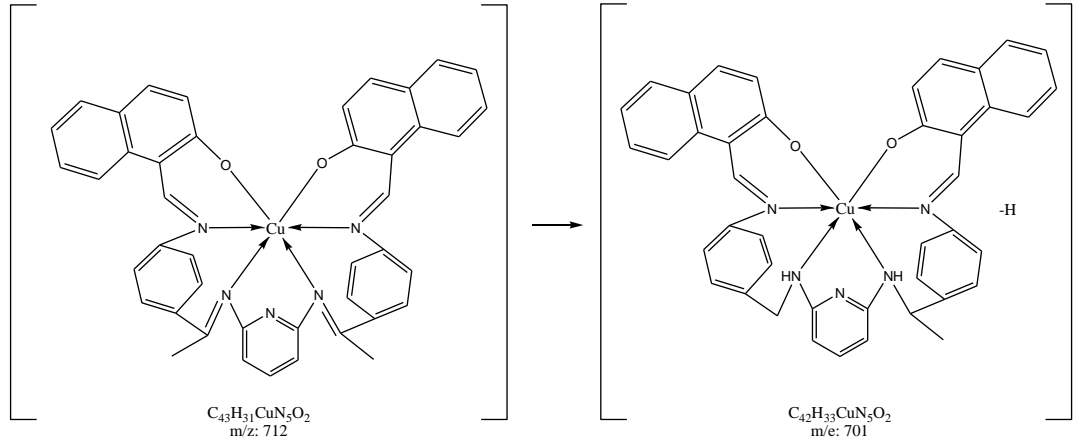
Acquisition Parameter					
Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	4500 V	Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	2000 m/z			Set Divert Valve	Waste



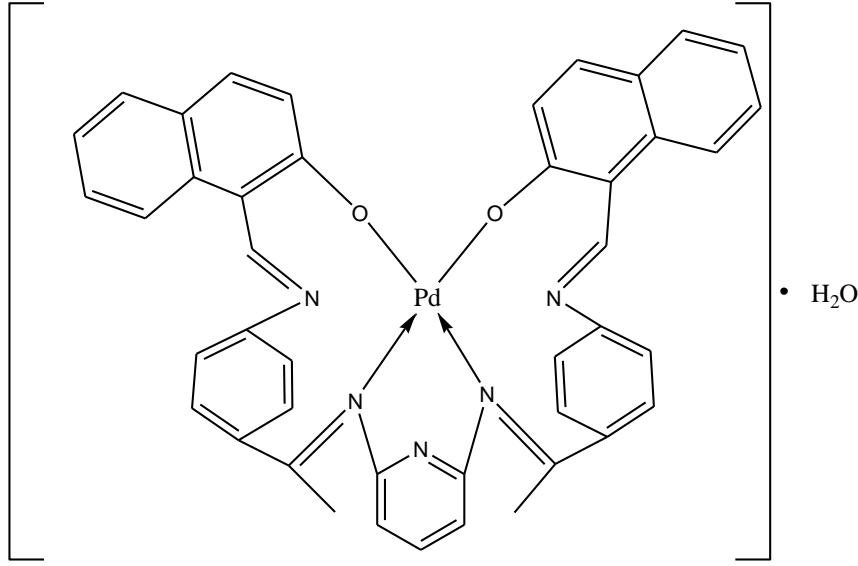
Şekil 90 [L₁Cu] Kompleksinin kütle spektrumu

Şekil 91 [L₁Cu] kompleksinin UV spektrumuŞekil 92 [L₁Cu] Bileşiğinin TGA-DTA Grafiği

5.2.1. [L₁Cu] Kompleksinin Verilen Aralıkta Kütle Fragmantasyonu



5.3.[L₁Pd] İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar



Şekil 93 [L₁Pd].H₂O kompleksinin yapısı

Bileşiğin çözünürlüğü çok az olduğu için NMR spektrumları elde edilememiştir. IR spektrumunda liganda 1621 cm^{-1} de görülen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1613 'e kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun palladyuma bağlandığını göstermektedir. Spektrumda, Ar-O'ya ait pikin ligandta 1287 'den komplekste 1248 'e kayması ve C-O geriliminin liganda 1348 'ten komplekste 1381 'e kayması palladyumun oksijenlerden bağlandığını, ligandta 1598 'te görülen piridin halkası C=N geriliminin komplekste değişmemesi Pd'un buradan bağlanmadığını göstermektedir. Ligandta görülmeyen 518 piki Pd-N bağına, 470 piki ise Pd-O bağına aittir. Kondüktometrik ölçümler sonucu bileşiğin $4\ \Omega^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ olduğu bulunmuştur. Manyetik susseptibilite ölçümleri bileşiğin diamanyetik olduğunu göstermektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda görülen $772,5$ piki [L₁Pd]H₂O yapısına karşılık gelmektedir. Bileşiğin mol kütlesi 773 g/mol dür. Elementel analiz sonuçları da bileşiğe bir mol su bağlı olduğunu göstermekte ve yapıyı desteklemektedir. Bileşiğin UV spektrumunda ligandta 260 ve 312 nm 'de görülen piklerin kaydığı ve yeni piklerin oluştuğu gözlenmiştir, kompleksin oluştuğu ve geometrisinin kare düzlem olduğu anlaşılmıştır (Narayana ve ark. 1997, El-Shazly ve ark. 1999).

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

32.32-288.89 (1.796)

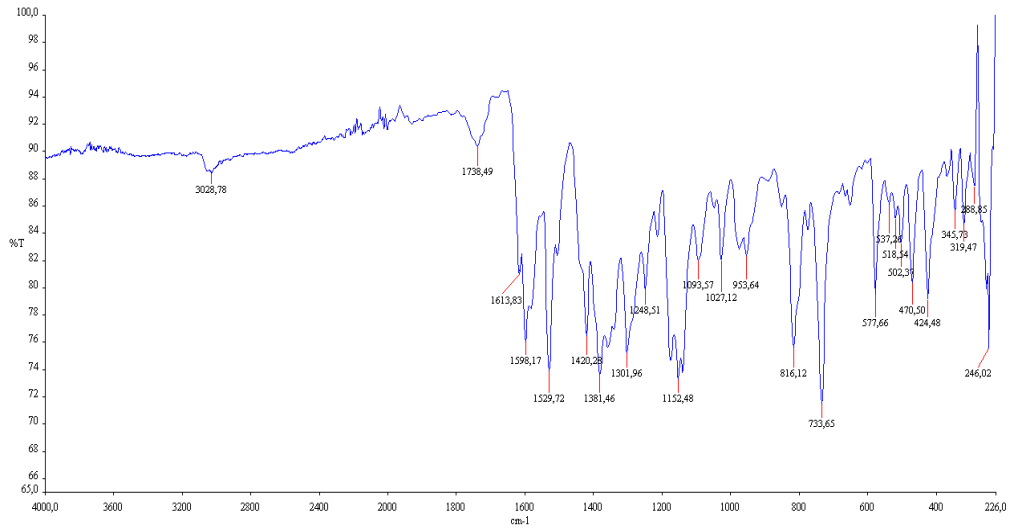
288.89-402.40 (29.008)

402.40-800 (16.313)

DTA : 52.66 ,517.58, 707.57 °C endotermik pik, 271.80, 309.98 ve 328.97 °C’de ekzotermik pik. 52,66 °C’deki ekzotermik pik bileşiğe koordine olan sudan kaynaklanmış olabilir.

DTG : 317.62 ve 349.72 °C’de maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max})

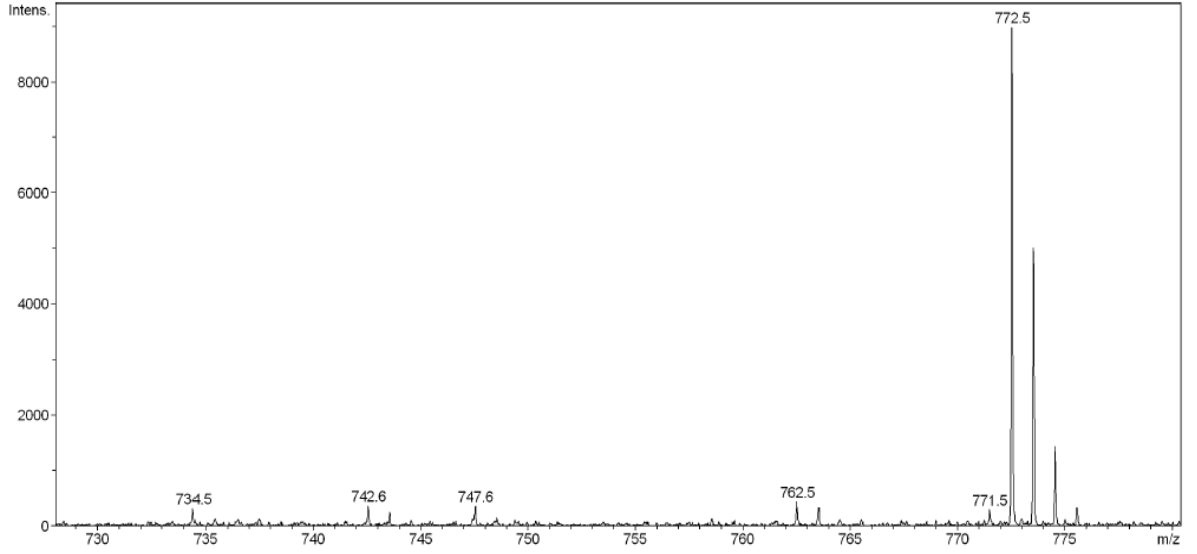
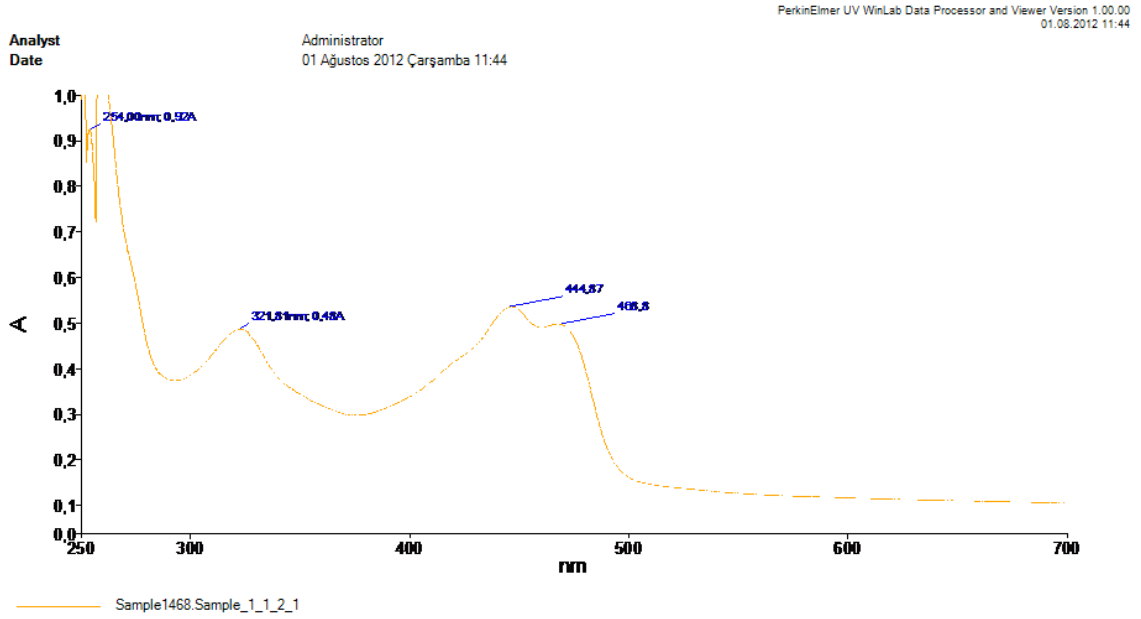
Kompleksün termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %47.117 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 290 °C olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 52.66, 517.58 ve 707.57 °C endotermik pik, 271.80, 309.98 ve 328.97 °C’de ekzotermik pik gözükmektedir. DTG eğrisine göre bozunma iki aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 317.62 ve 349.72 °C’dir.

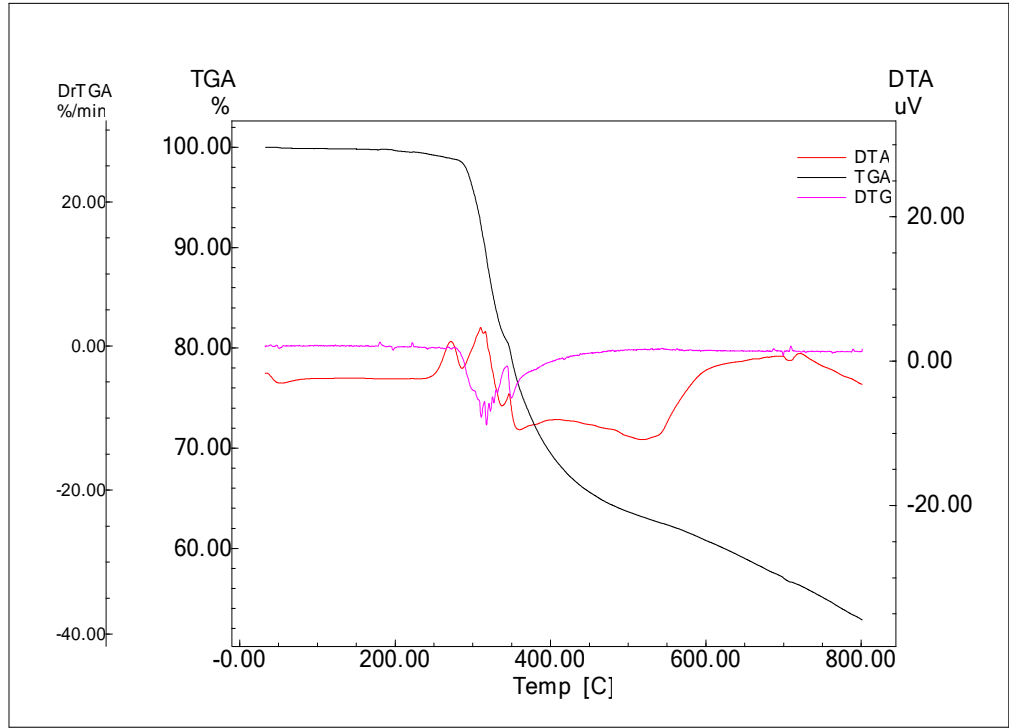


Şekil 94 $[L_1Pd]H_2O$ Kompleksinin IR spektrumu

Acquisition Parameter

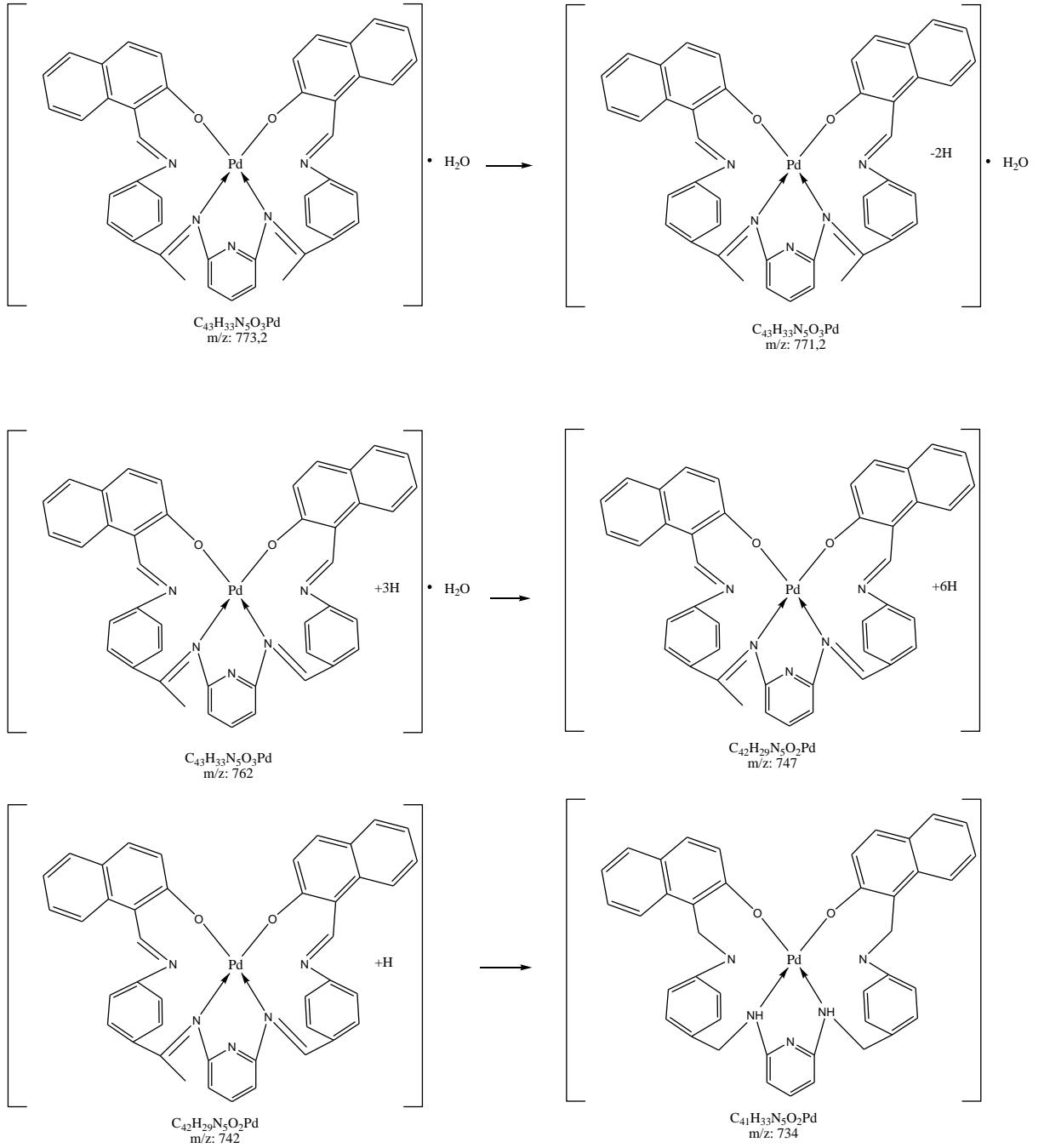
Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	2000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste

**Şekil 95** [L₁Pd].H₂O Kompleksinin kütle spektrumu**Şekil 96** [L₁Pd].H₂O Kompleksinin UV spektrumu

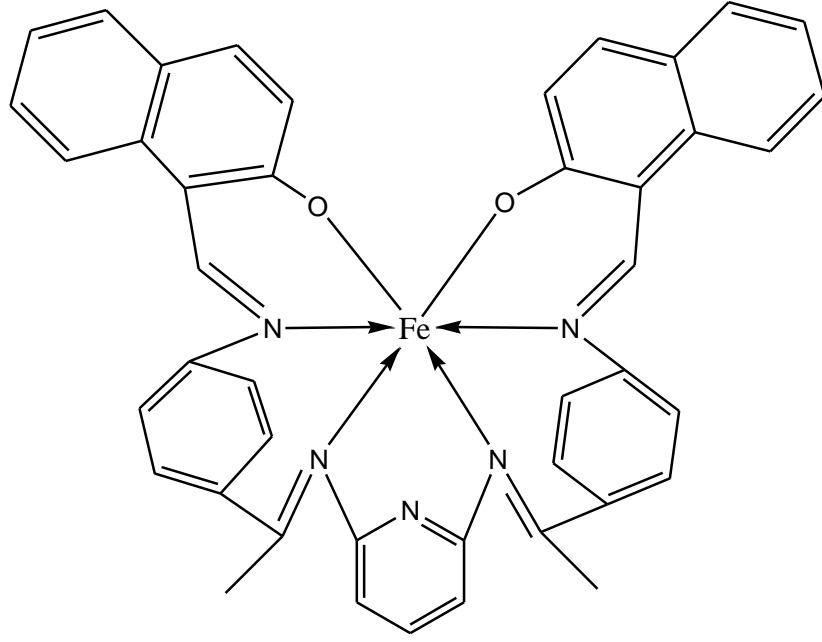


Şekil 97 [L₁Pd].H₂O Kompleksinin TGA-DTA Grafiği

5.4. [L₁Pd].H₂O için verilen aralıktaki kütle fragmantasyonları



5.5. [L₁Fe] İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar



Şekil 98 [L₁Fe] kompleksinin yapısı

Manyetik ölçümler sonucunda bileşiğin paramanyetik olduğu anlaşılmıştır bu nedenle NMR verisi alınamamıştır. IR spektrumunda liganda 1621 cm^{-1} de görülen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1613 'e kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun demire bağlandığını göstermektedir. Spektrumda, Ar-O'ya ait pikin ligandta 1287 'den komplekste 1262 'ye kayması demirin oksijenlerden bağlandığını, ligandta 1598 'te görülen pridin halkası C=N geriliminin komplekste değişmemesi demirin buradan bağlanmadığını göstermektedir. Ligandta görülmeyen 545 piki Fe-N bağına, 431 piki ise Fe-O bağına aittir. Kondüktometrik ölçümler sonucu bileşiğin iletkenliğinin $6\ \Omega^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ olduğu bulunmuştur. Manyetik ölçümler sonucunda ise bileşiğin manyetik susseptibilitesinin $\mu_{\text{eff}}=4.78\text{B.M.}$ olduğu görülmüştür. Bileşiğin kütle spektrumunda görülen $705,7$ piki [L₁Fe] yapısına karşılık gelmektedir. Bileşiğin mol kütlesi 705 g/mol dür. Bileşiğin UV-vis spektrumunda ligandta görülen $\lambda=260\text{nm}$ ve $\lambda = 312\text{ nm}$ deki piklerin komplekste $\lambda = 265\text{ nm}$ ve $\lambda = 314\text{ nm}$ kaydığı gözlenmiştir. Komplekste $319-470\text{ nm}$ arasında görülen pikler $n\rightarrow\pi^*$ geçişlerini göstermektedir (Turan 2008). Elemental analiz sonuçları da desteklemektedir. Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.

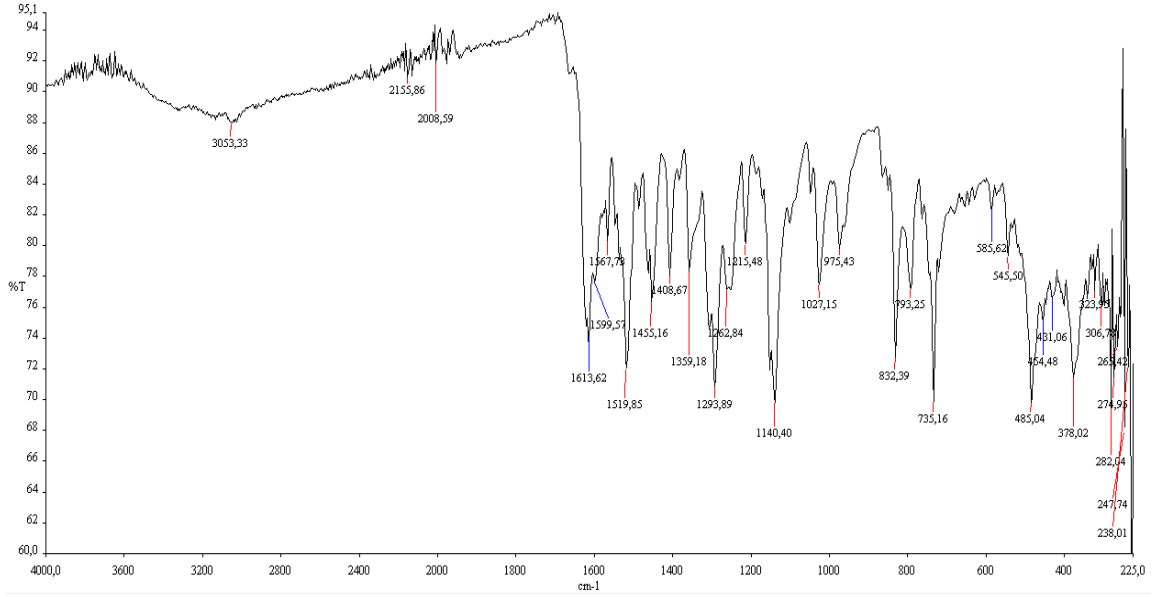
TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

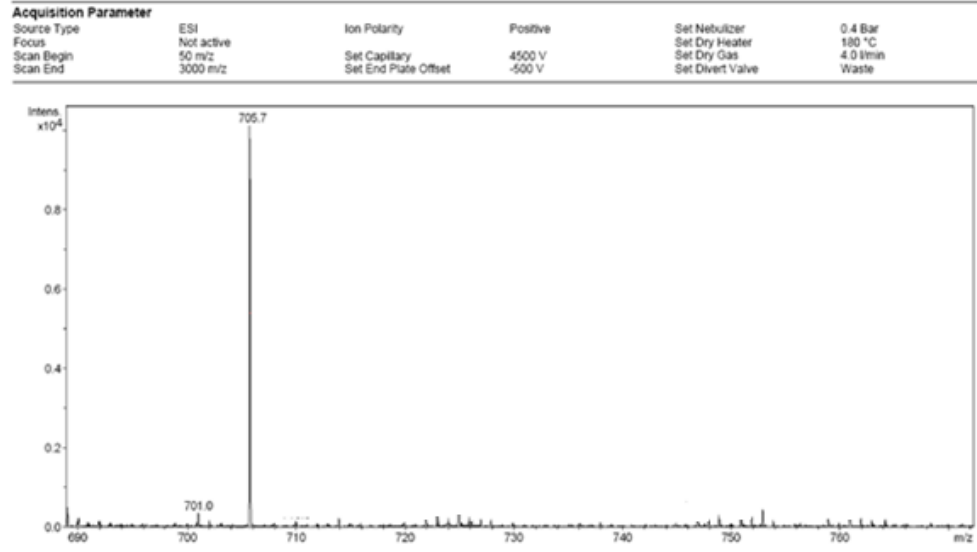
72.82-145.89 (1.239)

145.89-800 (40.822)

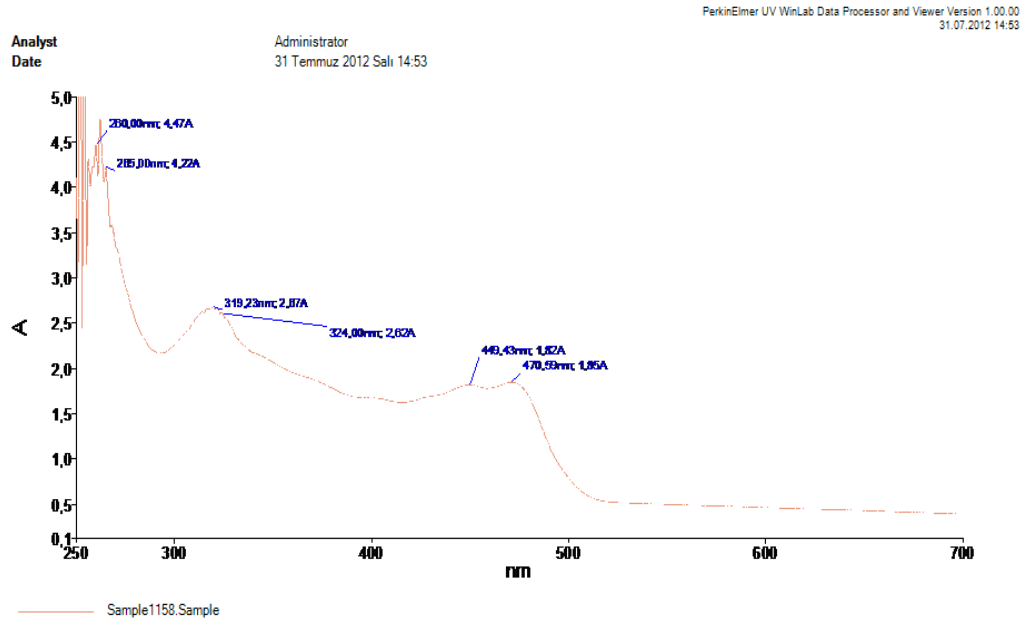
DTA : 94.07, 303.90 °C endotermik pik, 334.02, 449.31 °C'de ekzotermik pik**DTG : 330.97 ve 451.69 °C'de maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max})**

Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %42.061 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 155 °C olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 94.07, 303.90 °C endotermik pik, 334.02, 449.31 °C'de ekzotermik pik gözükmemektedir. DTG eğrisine göre bozunma iki aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 330.97 ve 451.69 °C'dir.

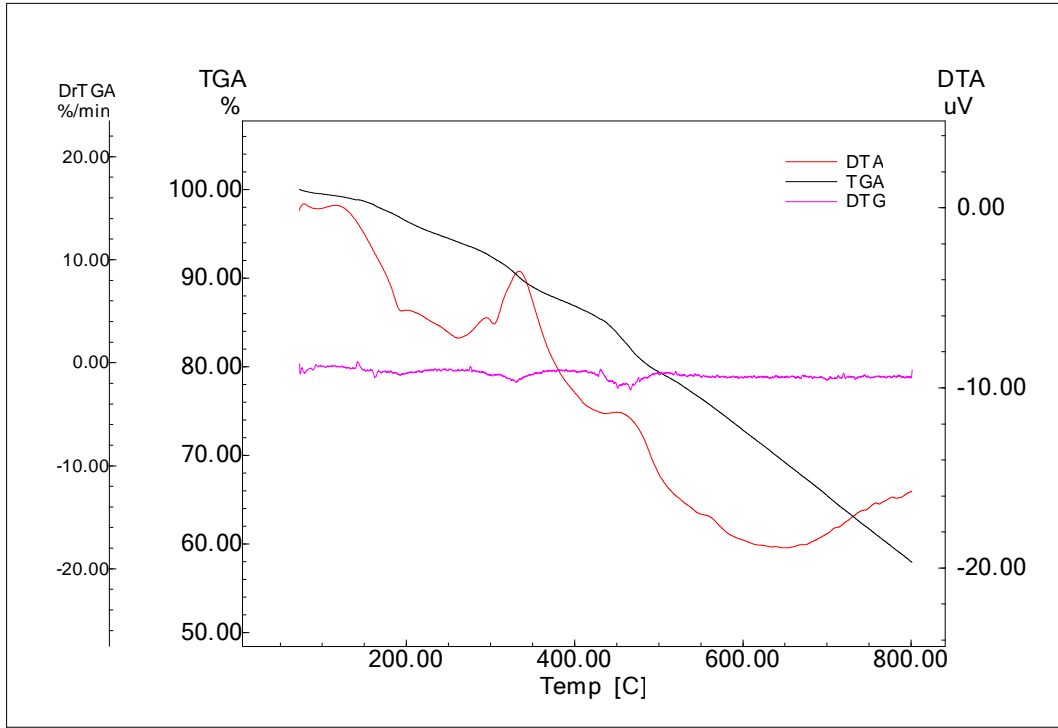
**Şekil 99** [L₁Fe] Kompleksinin IR spektrumu



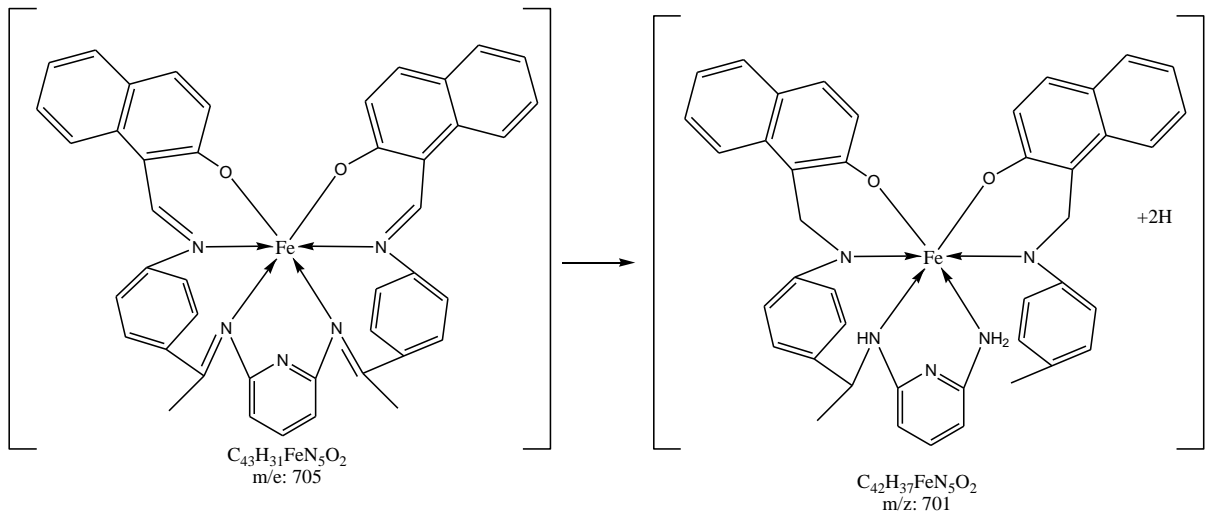
Şekil 100 [L₁Fe] Kompleksinin kütle spektrumu



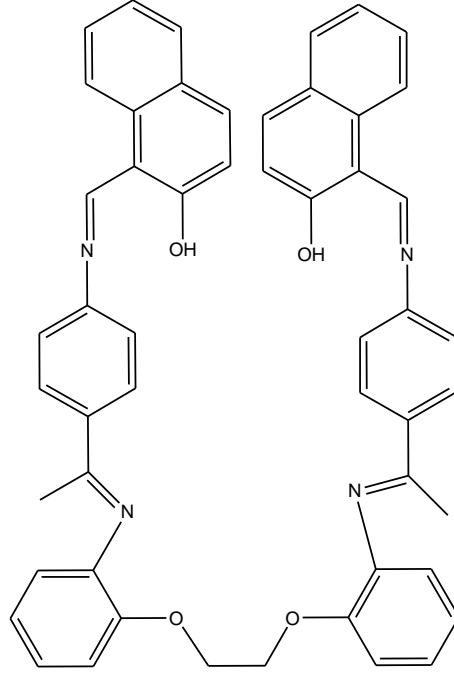
Şekil 101 [L₁Fe] bileşiğinin UV-Vis spektrumu

Şekil 102 [L₁Fe] Bileşiğinin TGA-DTA Grafığı

5.5.1. [L₁Fe] kompleksinin verilen aralıktaki kütle fragmantasyonları



5.6.L₂ İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar



Şekil 103 L₂ ligandının yapısı

IR Spektrum ve Sonuçları: Molekül içi H...OH Hidrojen bağından dolayı liganda ait OH titreşim gözlenenemiştir. 3070 cm⁻¹deki aromatik C-H gerilme titreşimi, 2953,2882 cm⁻¹ arasında alifatik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. 1623 cm⁻¹ de C=N gerilme titreşimi 1460 cm⁻¹ aromatik C=C gerilmesi, 1424'te OH bükülmesi (Neelakantana 2012), 1290 cm⁻¹ de OH'a ait Ar-O gerilmesi, 1248 cm⁻¹ de Ar-O-CH₂ gerilmesi, 1211,1163, 1135 cm⁻¹ de R-O gerilmesi gözlenmektedir.

¹H NMR Spektrum ve Sonuçları: OH...N bağı nedeniyle Ar-OH'a ait pik 15.8'de görülmüştür. CH₂-O ya ait pik 4.6'da görülmektedir. imin grubuna ait pikler 9.46 da görülmektedir. 1.0 da görülen pik ise CH₃'lere aittir (eşdeğer protonlar kaymaya sebep olmazlar). δ=6.5 ppm (d, J=8.5 Hz), δ=6.6 ppm (d, J=7.9 Hz), δ=6.6 ppm (d, J=9.5 Hz), δ=7.3 ppm (t, J=10.2 Hz), δ=7.4 ppm (t, J=6.3 Hz), δ=7.7 ppm (q, J=10.5 Hz), δ=7.9 ppm (q, J=10.5 Hz) Ar-H grubuna aittir.

Bileşiğin çözünürlüğü az olduğu için ¹³C NMR'ı alınamamıştır.

Kütle Spektrum ve Sonuçları: Molekülün kütle spektrumunda görülen 772,5 piki [L₂-CH₂] yapısına aittir. Molekülün mol kütlesi 786 g/mol'dür.

Elementel Analiz Sonuçları : Teorik (Deneysel) C: %79.37 (79.38) H: %5.38 (5.25) N:%7.12 (7.14)

UV-Vis Spektrum ve Sonuçları : 260nm’de görülen pik benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. 322 nm’deki pik azometin bağındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, 440-470 nm dalga boyları arasında görülen zayıf şiddetteki pikin ise aromatik gruptan azometin (-CH=N-) grubuna moleküller arası yük transfer etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir (Turan 2008).

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

34.16-336.34 (3.918)

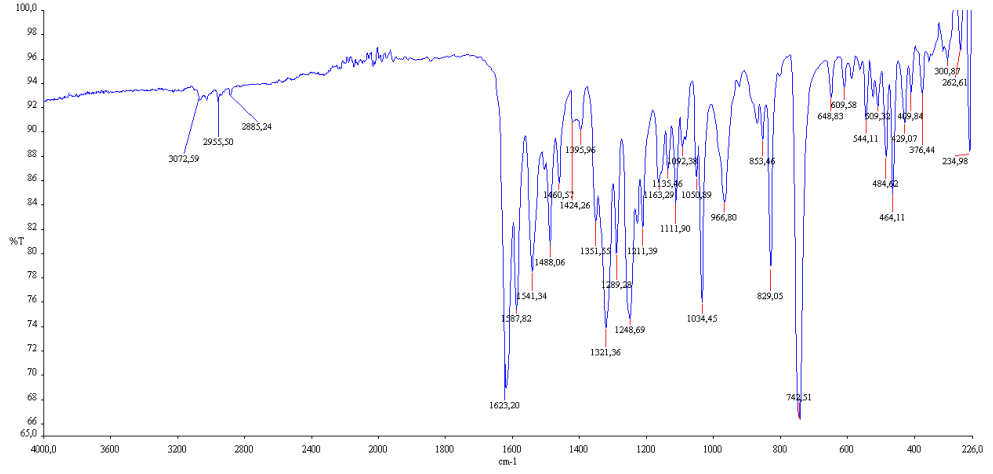
336.34-406.33 (72.633)

406.33-800 (21.490)

DTA : 274.78 391.84, 569.60 °C endotermik pik, 274.78 °C ‘de kütle kaybı yaşanmaması bu noktanın maddenin erime noktası olduğunu göstermektedir. Erime noktası tayin cihazıyla yapılan ölçümlerde de maddenin erime noktası bu değere çok yakın bir şekilde 273 °C olarak bulunmuştur.

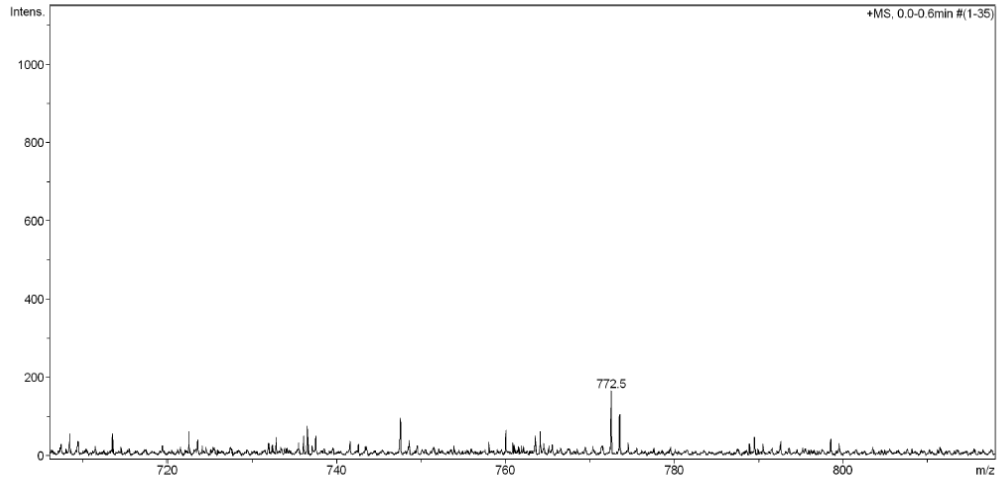
DTG : 388.80 °C’de maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max})

Ligandın termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %98.041 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 350 °C olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 274.78, 391.84 ve 569.60 °C endotermik pik gözükmektedir. DTG eğrisine göre bozunma tek aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 388.80 °C’dir.

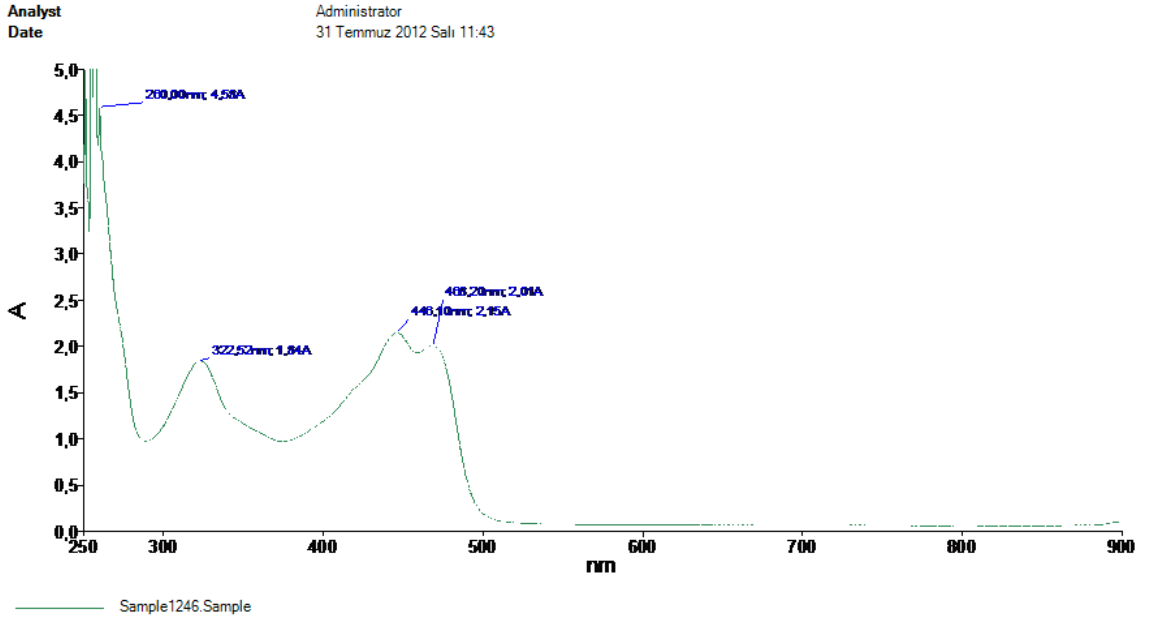
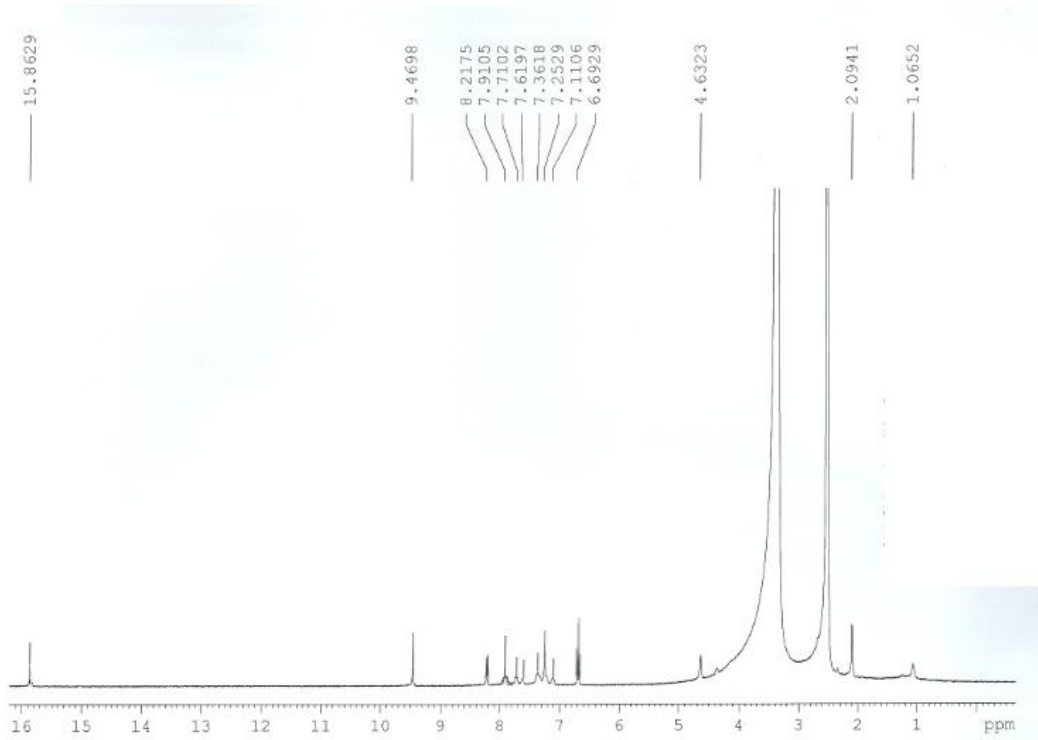


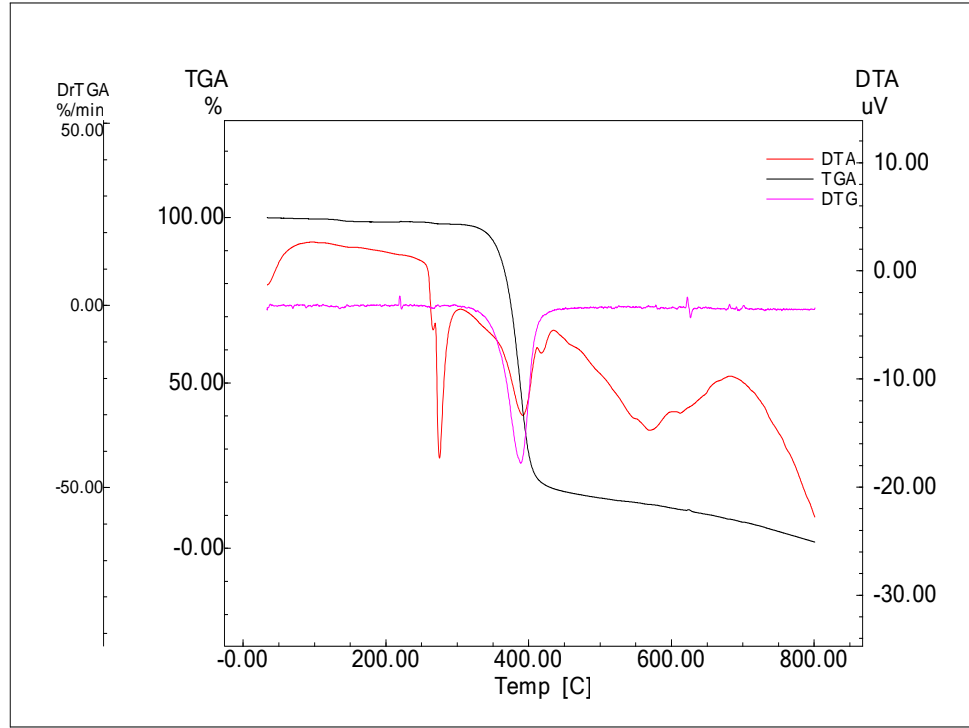
Şekil 104 L₂ ligandının IR spektrumu

Acquisition Parameter					
Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	2000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



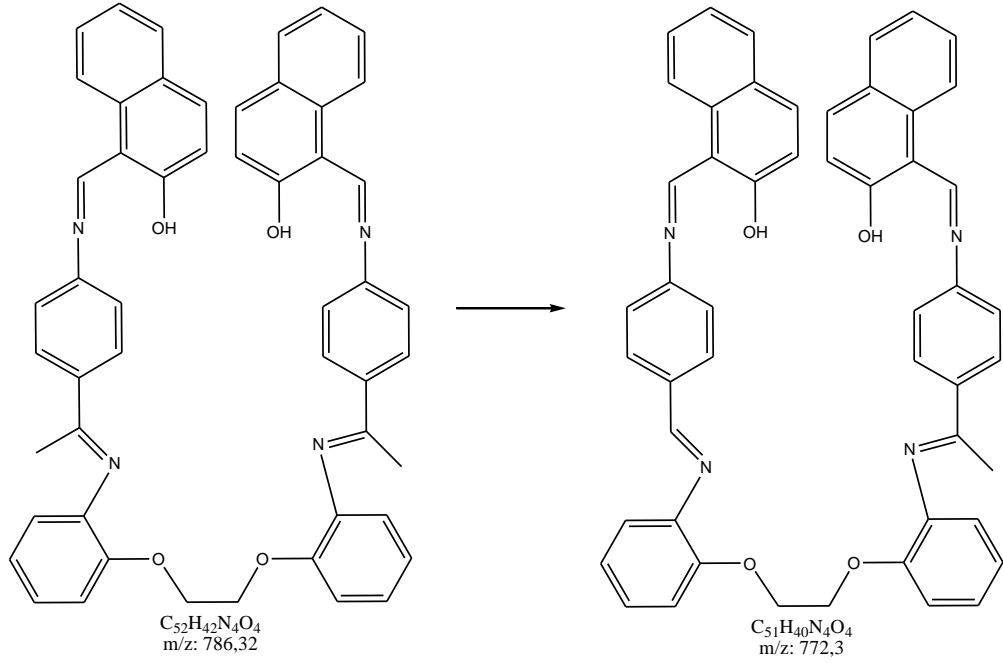
Şekil 105 L₂ ligandının kütle spektrumu

Şekil 106 L₂ ligandına ait UV spektrumuŞekil 107 L₂ ligandına ait ¹H NMR spektrumu

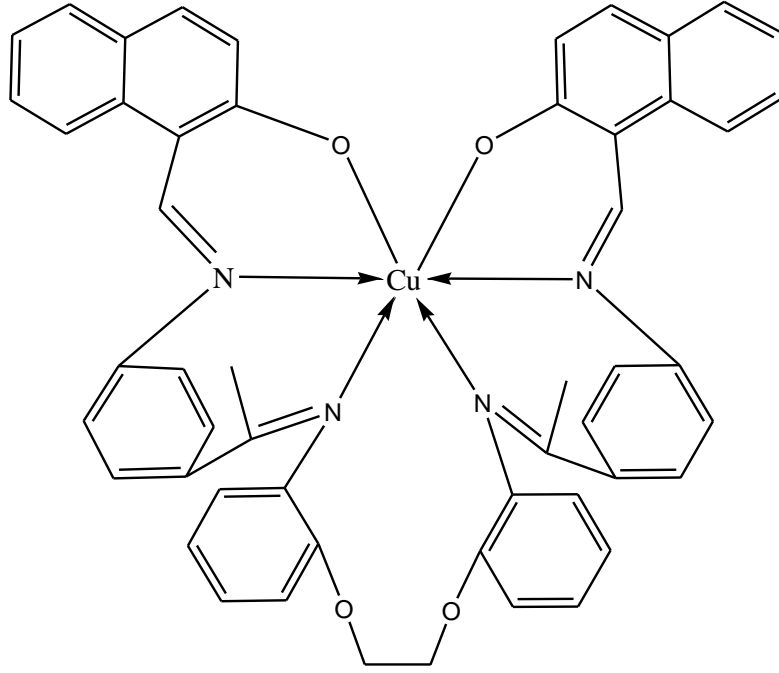


Şekil 108 L₂ ligandının TGA-DTA grafiği

5.6.1. Verilen Aralıkta L₂ Ligandının Kütle Fragmentasyonu



5.7.[L₂Cu] İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar



Şekil 109 [L₂Cu] kompleksinin yapısı

Manyetik ölçümler sonucunda bileşiğin paramanyetik olduğu anlaşılmıştır bu nedenle NMR verisi alınamamıştır. Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1623'te cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1606 cm^{-1} kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun bakır atomuna bağlandığını göstermektedir. Ligandta 1424 cm^{-1} OH bükülme pikinin komplekste kaybolması OH bağının kırılarak Bakırın buradan bağlandığını (Neelakantana 2012) , ligandta 1248 cm^{-1} de görülen CH₂-O-Ar titreşiminin komplekste değişmemesi bakırın CH₂-O-Ar bölgesinden bağlanmadığını gösterir. 553 cm^{-1} deki pik Cu-N bağına, 460 cm^{-1} deki pik Cu-O bağına aittir. Kondüktometrik ölçümler sonucu bileşiğin iletkenliğinin 12 $\Omega^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^2$ olduğu bulunmuştur. Manyetik ölçümler sonucu bileşiğin manyetik suuseptibilitesinin $\mu_{\text{eff}}=1.07$ B.M olduğu bulunmuştur. Kütle spektrumunda görülen 819.6 piki [L₁Cu-C₂H₅] yapısına karşılık gelmektedir. Bileşiğin mol kütlesi 847 g/mol'dür. Bileşiğin UV-vis spektrumunda ligandta görülen $\lambda=260\text{nm}$ ve $\lambda = 322 \text{ nm}$ deki piklerin komplekste $\lambda = 268 \text{ nm}$ ve $\lambda = 321 \text{ nm}$ kaydığı gözlenmiştir. Komplekste görülen 442nm deki pik ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ ($d_{x^2y^2} \rightarrow d_{yz}$) geçişlerine aittir (Paşa 2010). Elemental analiz sonuçları da desteklemektedir. Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

59.95-310.22 (3.838)

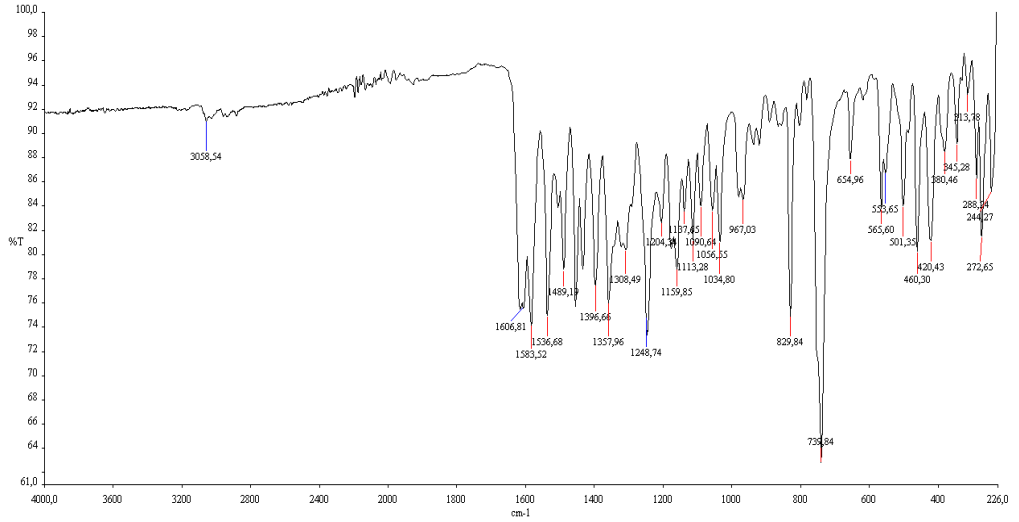
310.22-390.98 (54.806)

390.98-800 (15.670)

DTA : 257.70, 304.58 ve 365.10 °C endotermik pik, 319.66 °C’de ekzotermik pik

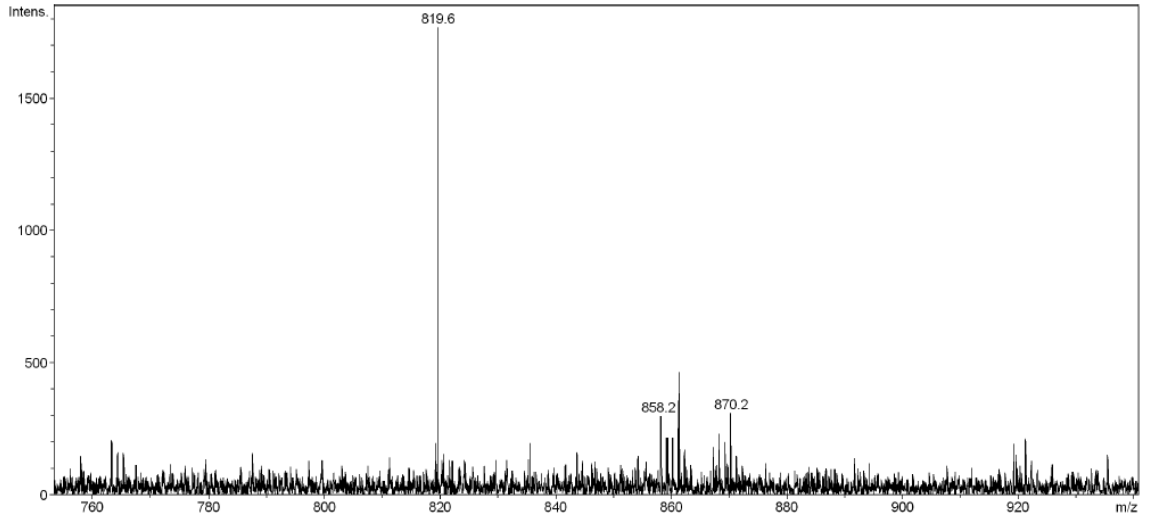
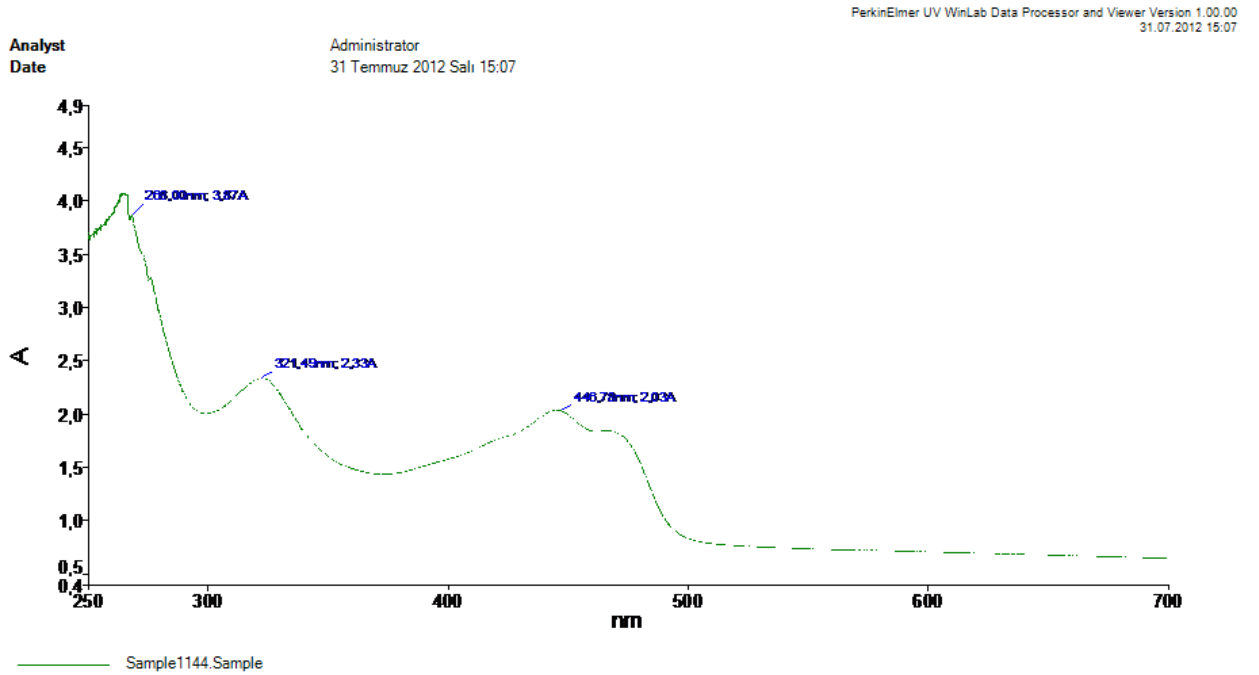
DTG : 362.69 °C’de maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max})

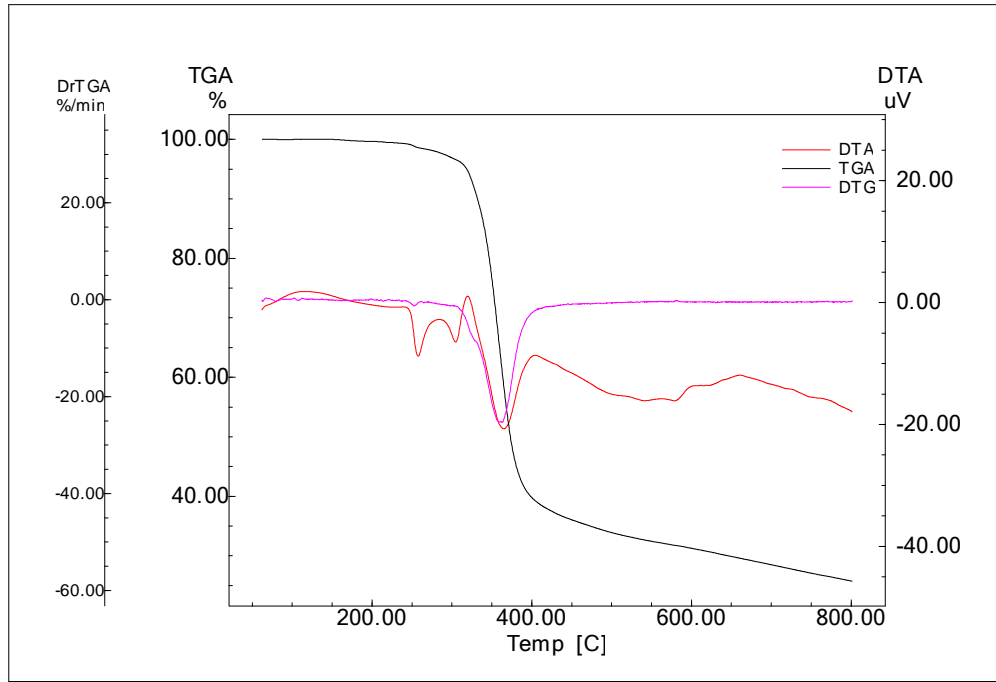
Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %74.314 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 320 °C olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 257.70, 304.58 ve 365.10 °C endotermik pik, 319.66 °C’de ekzotermik pik gözükmektedir. DTG eğrisine göre bozunma tek aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 362.69 °C’dir.



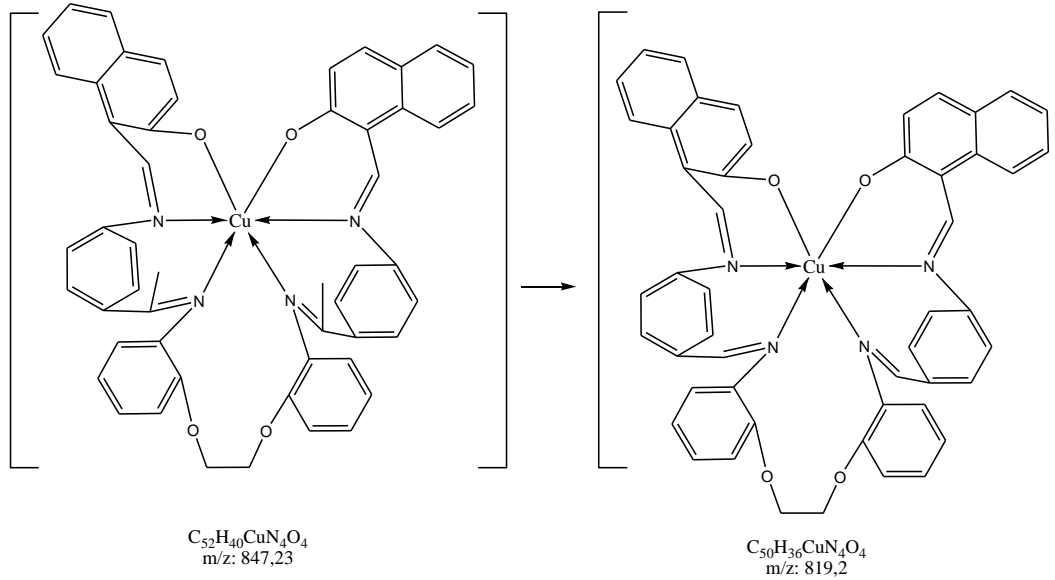
Şekil 110 [L₂Cu] kompleksinin IR spektrumu

Acquisition Parameter					
Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	2000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste

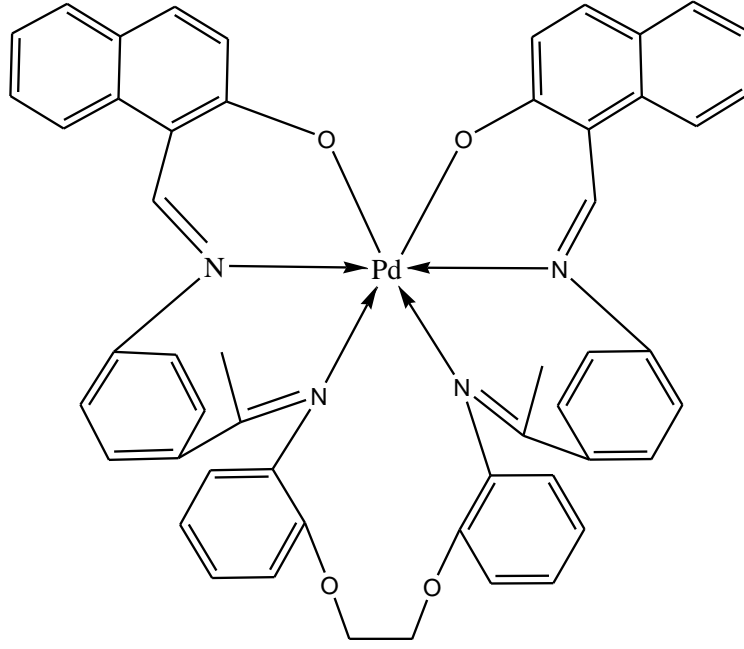
Şekil 111 [L₂Cu] kompleksinin kütle spektrumuŞekil 112 [L₂Cu] bileşiğine ait UV spektrumu

Şekil 113 [L₂Cu] kompleksinin TGA-DTA Grafiği

5.7.1. Verilen Aralıkta [L₂Cu] kompleksinin kütle fragmentasyonu



5.8. [L₂Pd] İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar



Şekil 114 [L₂Pd] kompleksinin yapısı

Bileşiğin IR spektrumunda liganda 1623'te cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1617 cm^{-1} kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun palladyum atomuna bağlandığını göstermektedir. Liganda 1424 cm^{-1} OH bükülme pikinin komplekste kaybolması OH bağının kırılarak palladyumun buradan bağlandığını (Neelakantana 2012), liganda 1248 cm^{-1} de görülen CH₂-O-Ar titreşiminin komplekste değişmemesi bakırın CH₂-O-Ar bölgesinden bağlanmadığını gösterir. 523 cm^{-1} deki pik Pd-N bağına, 484 cm^{-1} deki pik Pd-O bağına aittir. Kondüktometrik ölçümler sonucu bileşiğin iletkenliğinin 9 $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ olduğu bulunmuştur. Manyetik ölçümler ise bileşiğin diamanyetik olduğunu göstermektedir. Kütle spektrumunda görülen 890 piki [L₁Pd] yapısına karşılık gelmektedir. Bileşiğin mol kütlesi 890 g/mol'dür. Bileşiğin UV spektrumunda liganda 260 ve 322 nm'de görülen piklerin kaydığı ve yeni piklerin oluştuğu gözlenmiş, kompleksin oluştuğu ve geometrisinin kare düzlem olduğu anlaşılmıştır (Narayana 1997, El-Shazly 1999).

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

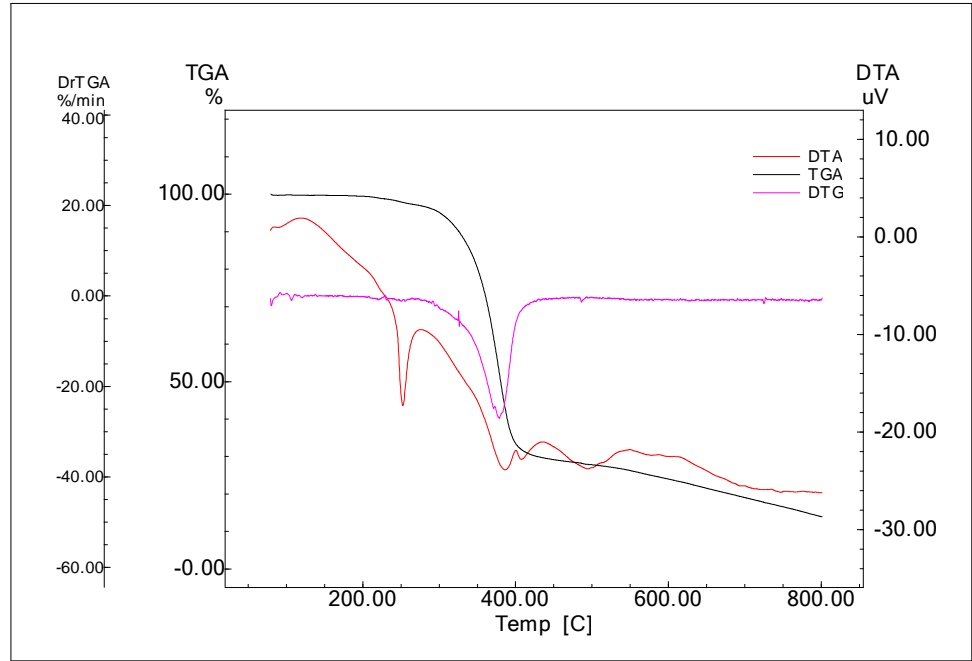
80.69-306.64 (5.730)

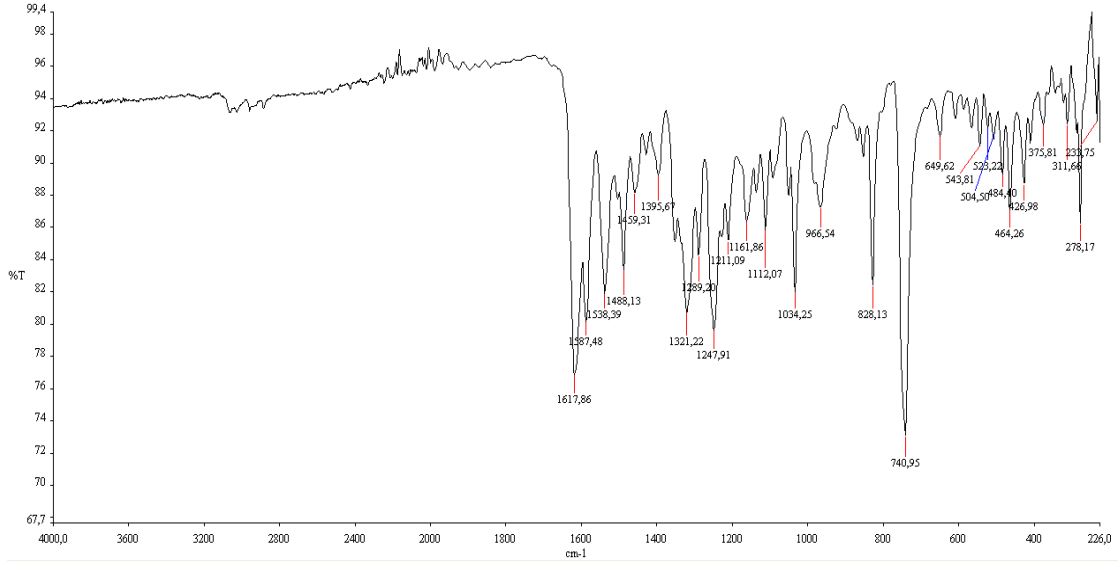
306.64-399.54 (60.545)

399.54-800 (19.681)

DTA : 252.38, 386.24, 407.60 ve 494.85 °C endotermik pik**DTG** : 378.62 °C’de maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max})

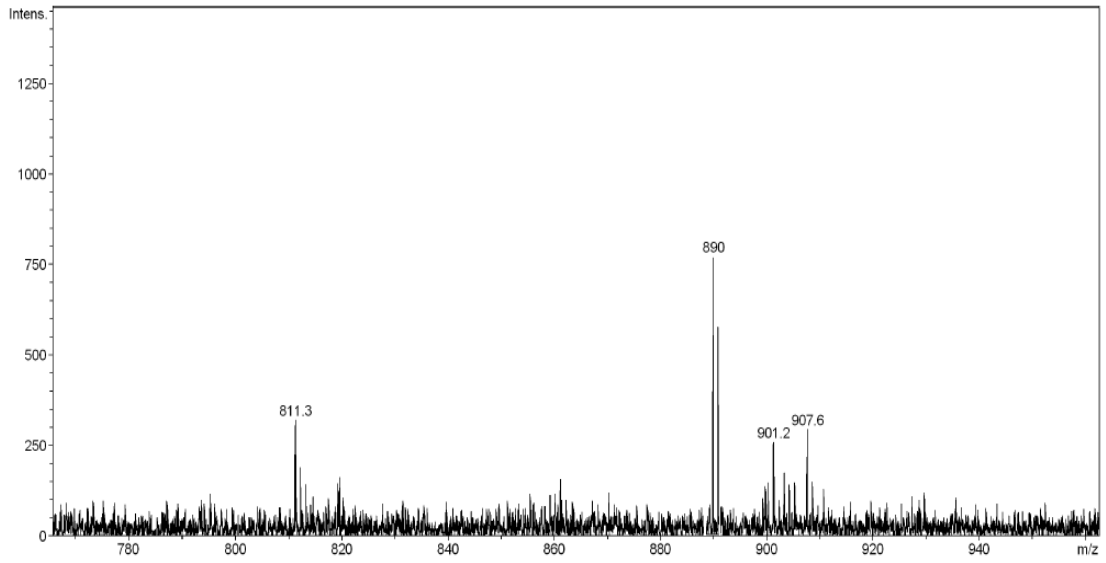
Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %85.956 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 310 °C olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 252.38, 386.24, 407.60 ve 494.85 °C endotermik pik gözükmektedir. DTG eğrisine göre bozunma tek aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 378.62 °C’dir.

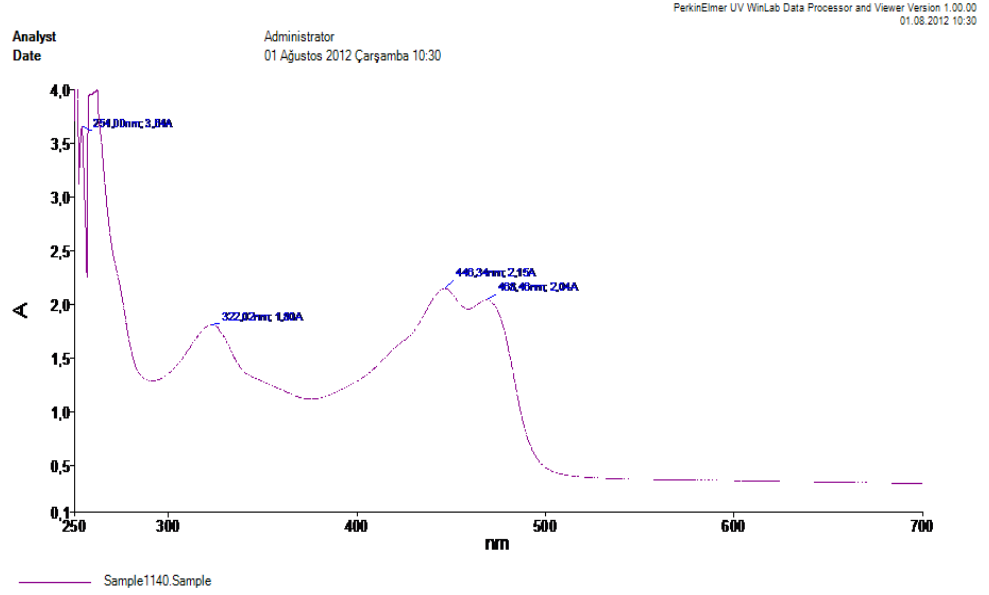
**Şekil 115** [L₂Pd] kompleksinin TGA-DTA Grafiği

Şekil 116 [L₂Pd] kompleksinin IR spektrumu

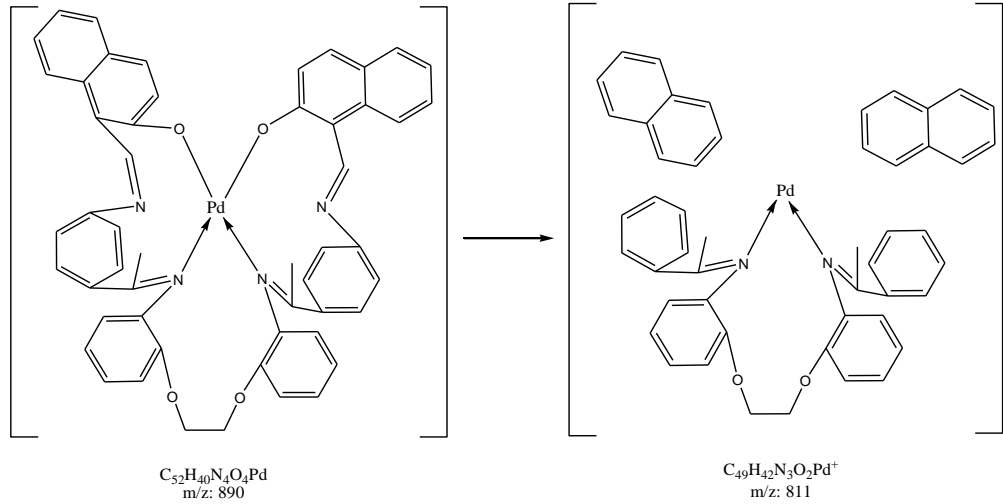
Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	4500 V	Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	2000 m/z			Set Divert Valve	Waste

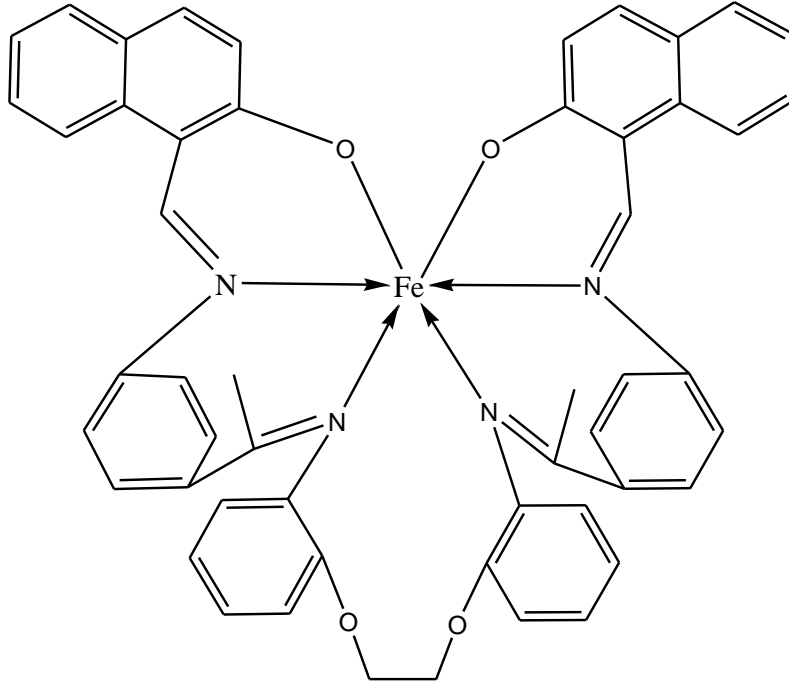
Şekil 117 [L₂Pd] kompleksinin kütle spektrumu

Şekil 118 [L₂Pd] kompleksinin UV spektrumu

5.8.1. Verilen Aralıkta [L₂Pd]kompleksine ait kütle fragmantasyonu



5.9. [L₂Fe] İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar



Şekil 119 [L₂Fe] kompleksinin yapısı

Manyetik ölçümler sonucunda bileşiğin paramanyetik olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle NMR verisi alınamamıştır. Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1623'te cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1616 cm^{-1} kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun palladyum atomuna bağlandığını göstermektedir. Ligandta 1424 cm^{-1} OH bükülme pikinin komplekste kaybolması OH bağının kırılarak palladyumun buradan bağlandığını, (Neelakantana 2012) ligandta 1248 cm^{-1} de görülen $\text{CH}_2\text{-O-Ar}$ titreşiminin komplekste değişmemesi bakırın $\text{CH}_2\text{-O-Ar}$ bölgesinden bağlanmadığını gösterir. 544 cm^{-1} deki pik Pd-N bağına, 481 cm^{-1} deki pik Pd-O bağına aittir. Kondüktometrik ölçümler sonucu bileşiğin iletkenliğinin 9 $\Omega^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^2$ olduğu bulunmuştur. Manyetik ölçüm sonucu ise $\mu_{\text{eff}}=4.67$ B.M. olduğu görülmüştür. Kütle spektrumunda görülen 843.5 piki [L₁Fe+3H] yapısına karşılık gelmektedir. Bileşiğin mol kütlesi 840.7 g/moldür. Bileşiğin UV-vis spektrumunda ligandta görülen $\lambda=260\text{nm}$ ve $\lambda = 322$ nm deki piklerin komplekste $\lambda = 284$ nm ve $\lambda = 309$ nm kaydığı gözlenmiştir. Komplekste 319-470 nm arasında görülen pikler $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir (Turan 2008). Elementel analiz sonuçları da desteklemektedir. Bu

veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

65.35-227.59 (3.529)

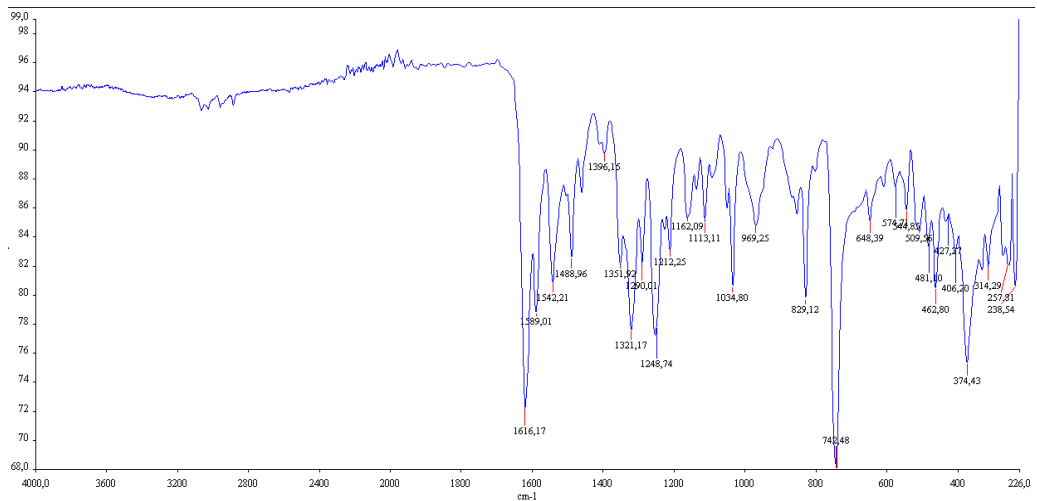
227.59-308.70 (26.467)

308.70-800 (42.101)

DTA : 248.71 ve 296.01 °C endotermik pik, 118.17 ve 415.10 °C'de ekzotermik pik

DTG : 244.11 ve 296.39 °C'de maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max})

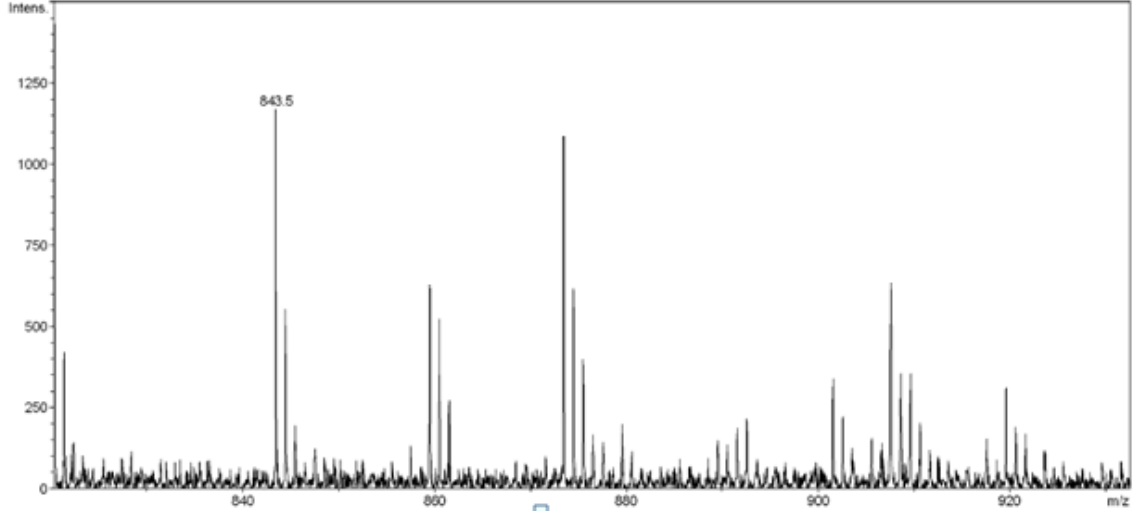
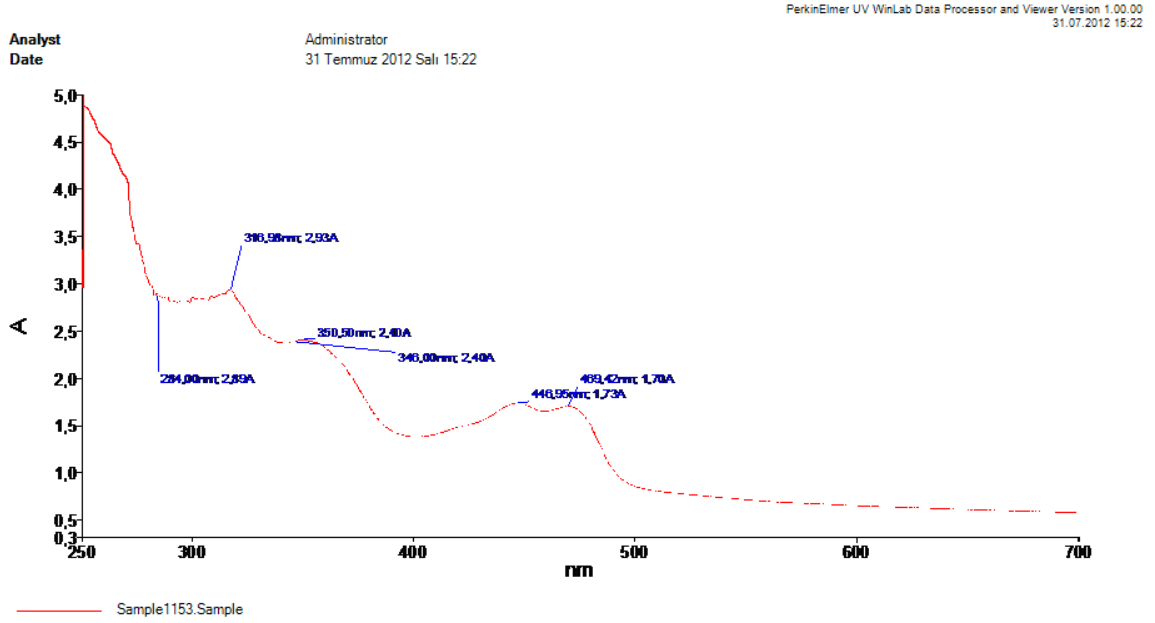
Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %72.097 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 220 °C olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 248.71 ve 296.01 °C endotermik pik, 118.17 ve 415.10 °C'de ekzotermik pik gözükmemektedir. DTG eğrisine göre bozunma iki aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 244.11 ve 296.39 °C'dir.

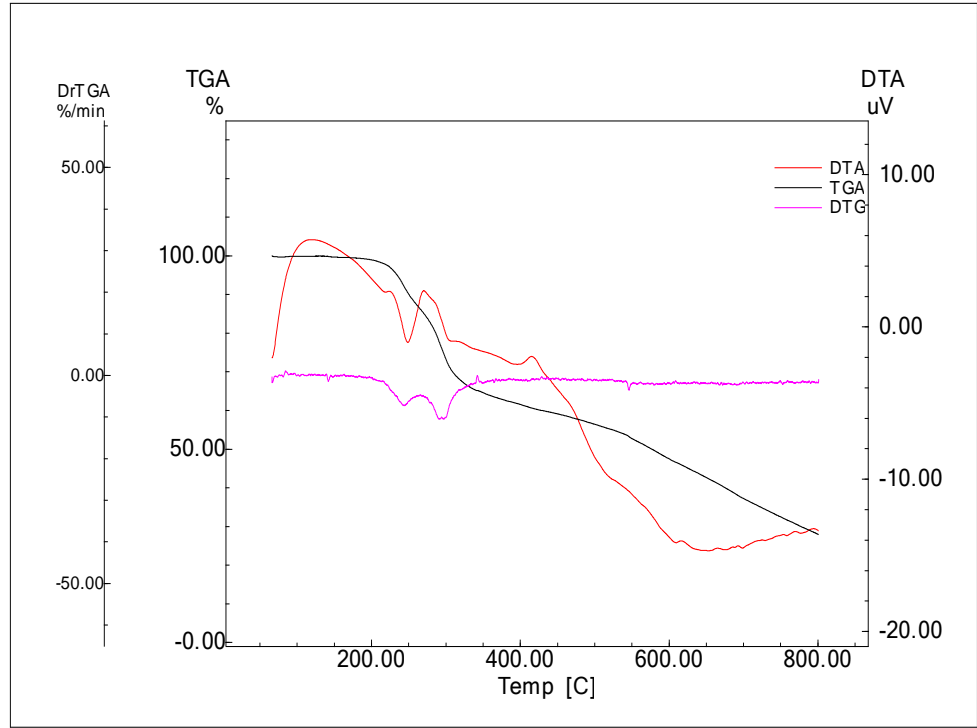


Şekil 120 [L₂Fe] kompleksinin IR spektrumu

Acquisition Parameter

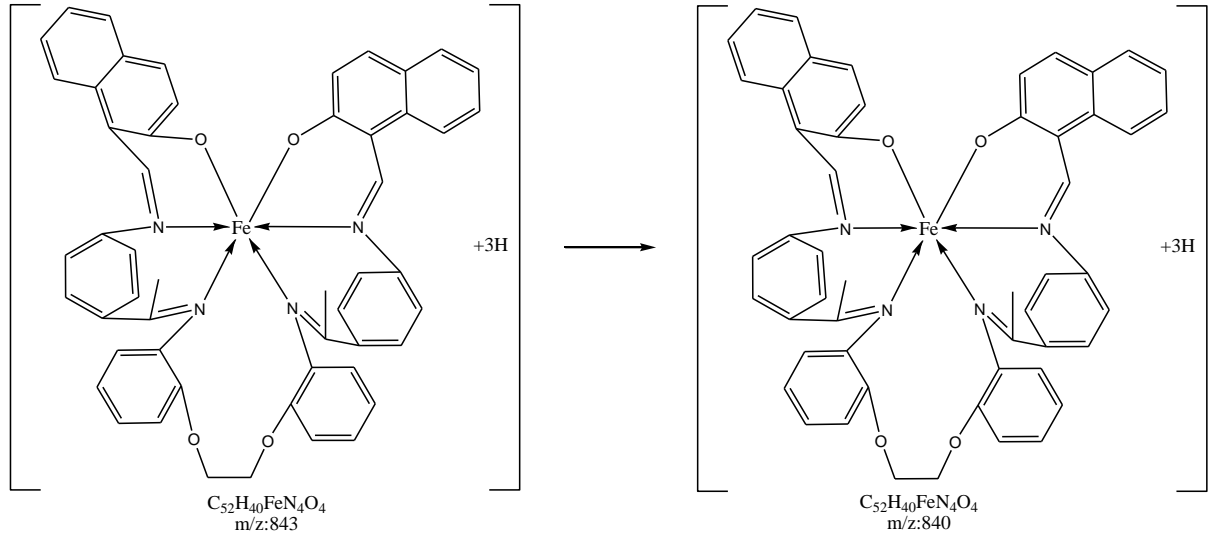
Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	4500 V	Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	2000 m/z			Set Divert Valve	Waste

Şekil 121 [L₂Fe] kompleksinin kütle spektrumuŞekil 122 [L₂Fe] kompleksinin UV spektrumu

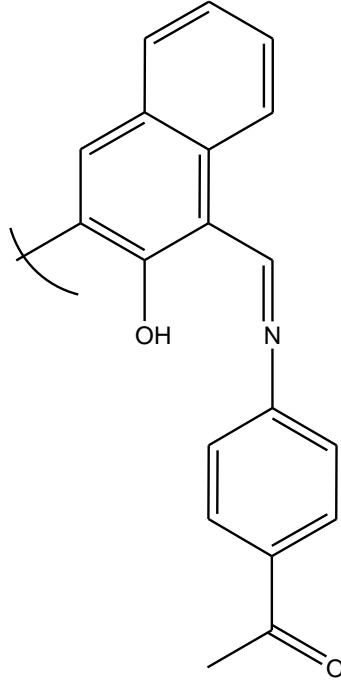


Şekil 123 [L₂Fe] kompleksinin TGA-DTA Grafığı

5.9.1. Verilen Aralıkta [L₂Fe] kompleksine ait kütle spektrumu



5.10.L₃ Oligomer İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar



Şekil 124 L₃ oligomerinin yapısı

IR Spektrum ve Sonuçları: Oligomer ve monomerin IR Spektrum ve Sonuçları incelendiğinde oligomerin IR spektrumunun monomere benzediği görülmektedir. Oligomerde piklerin daha geniş aralığa kayması başka bir deyişle yayvanlaşmasının sebebi molekül ağırlığının artmasıdır ve oligomerin oluştuğunu göstermektedir. Molekül içi H...OH Hidrojen bağından dolayı monomerde gözlenemeyen OH titreşiminin oligomerde 3349 cm^{-1} de belirginleştiği gözlenmiştir. 3060 cm^{-1} deki aromatik C-H gerilme titreşimi, 2962 cm^{-1} arasında alifatik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. 1622 cm^{-1} de C=N gerilme titreşimi 1471 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi, 1352 cm^{-1} de R-O gerilmesi gözlenmektedir.

¹H NMR Spektrum ve Sonuçları: Monomerin ¹H NMR spektrumunda görülen $\delta=2.54$ deki pik (CH₃)' e ait piktir. $\delta=13.7$ ppm civarında görülen pik O-H Hidrojen bağı nedeniyle OH'a aittir (Neelakantana 2012). $\delta=10.7$ ppm civarındaki pik azometin bağına ve 8.88 de görülen pik aldehite aittir. $\delta=6.5$ ppm (d, J=8.5 Hz), $\delta=6.6$ ppm (d,

J=7.9 Hz), $\delta=6.6$ ppm (d, J=9.5 Hz), $\delta=7.3$ ppm (t, J=10.2 Hz), $\delta=7.4$ ppm (t, J=6.3 Hz), $\delta=7.7$ ppm (q, J=10.5 Hz), $\delta=7.9$ ppm (q, J=10.5 Hz), $\delta=8.11$ ppm (d, J=9.5 Hz), arasında görülen pikler ise aromatik halkaya ait piklerdir. Oligomerde ise monomerde görülen piklerin oldukça yayvanlaştığı gözlenmiştir çok yayvan kalan pik aldehite ait olup oligomerleşme OH üzerinden yürüdüğü için OH'a ait pik gözlenememiştir.

UV Spektrum ve Sonuçları: Bileşikte 251 nm'de görülen pik benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini, 313nm'de görülen pik ise azometin grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil etmektedir[97].

TGA/DTA Analizi ve Sonuçları :

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

49.82-127.06 (0.787)

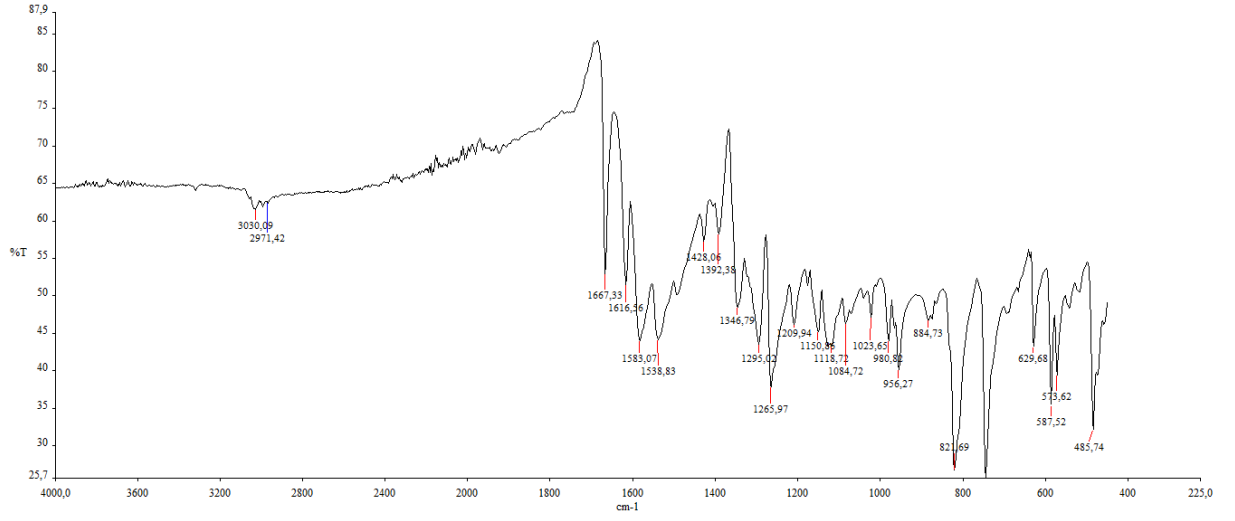
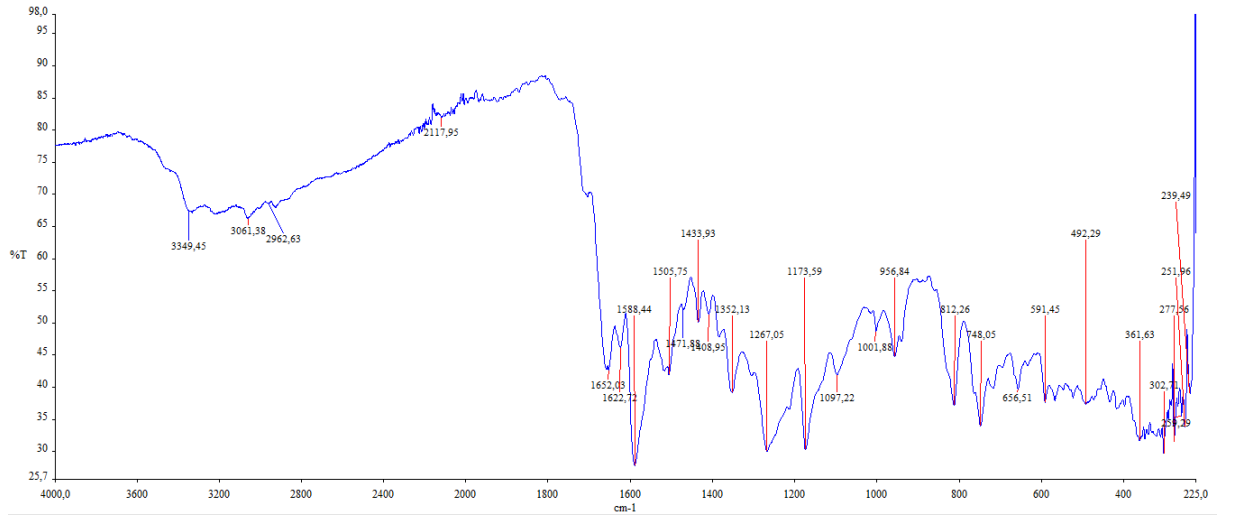
127.06-274.24 (25.790)

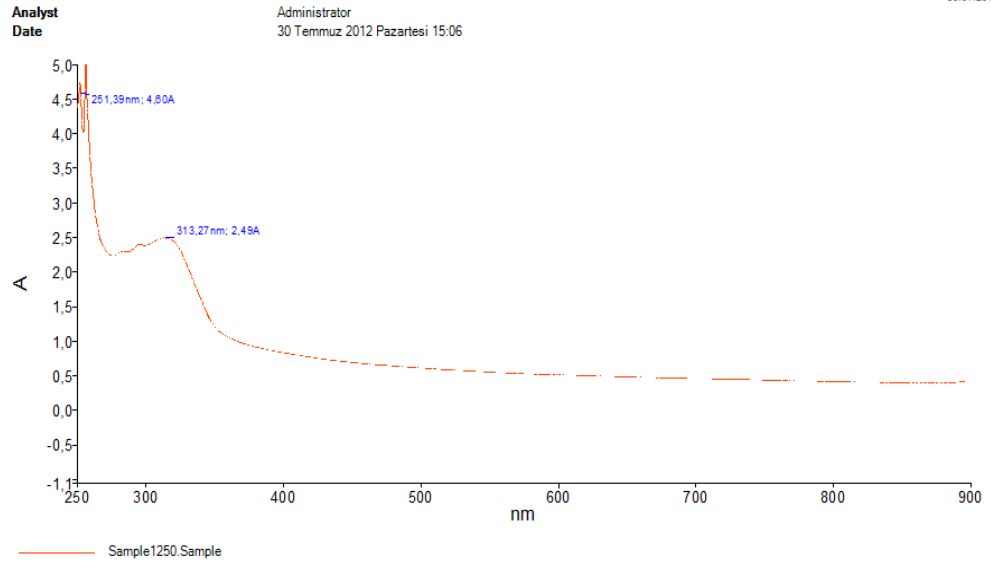
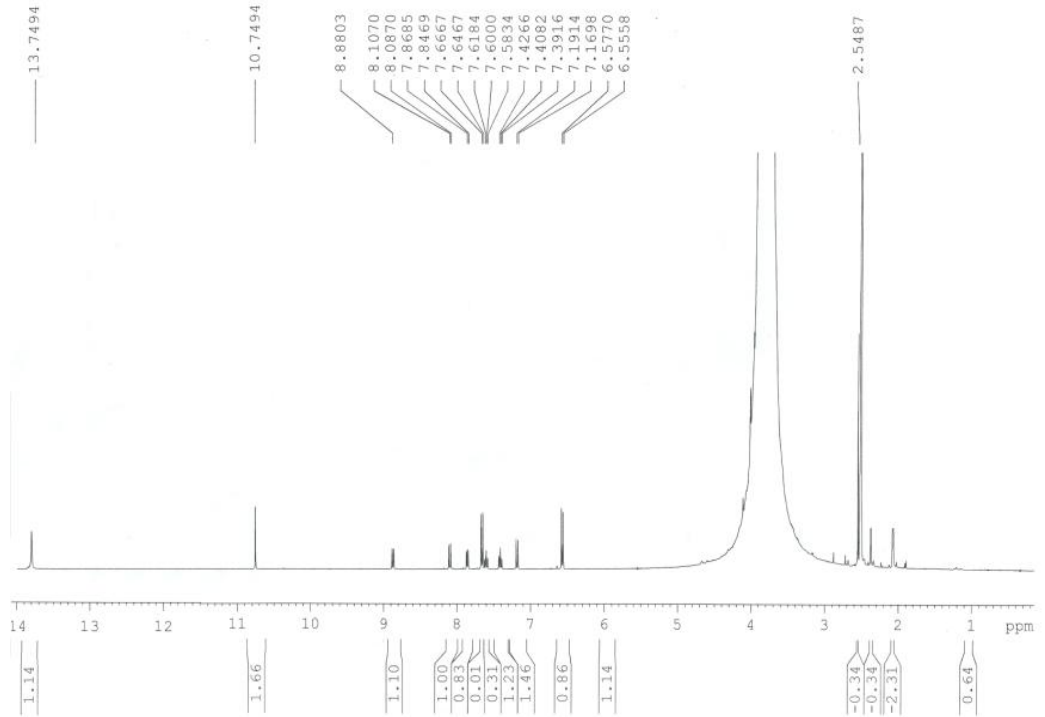
274.24-800 (25.238)

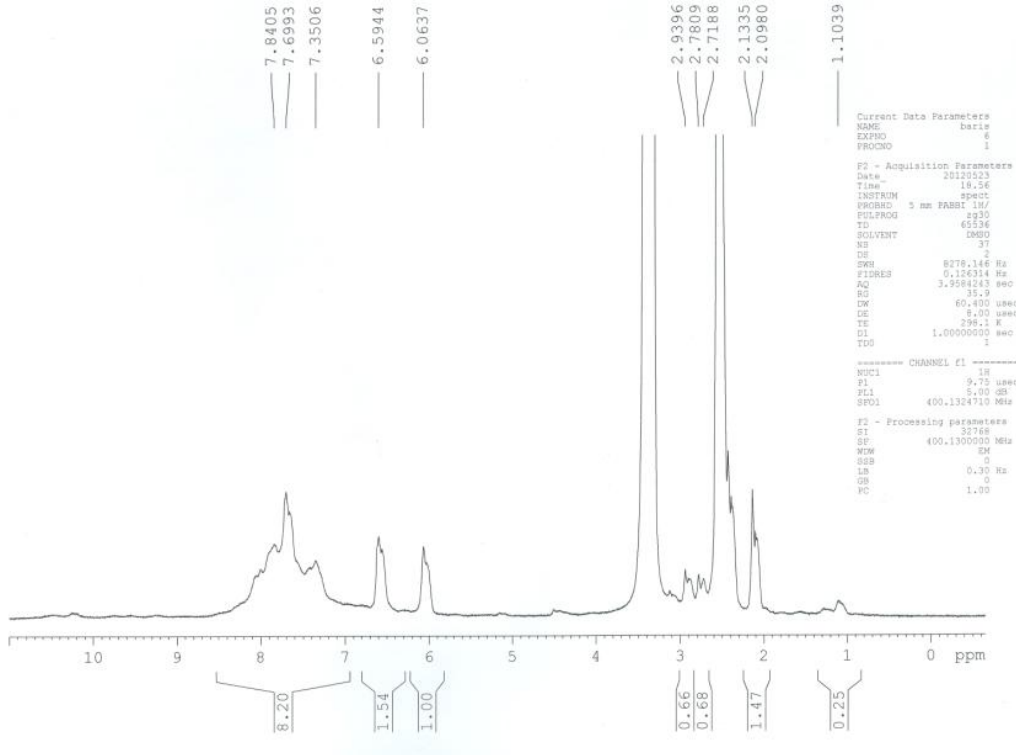
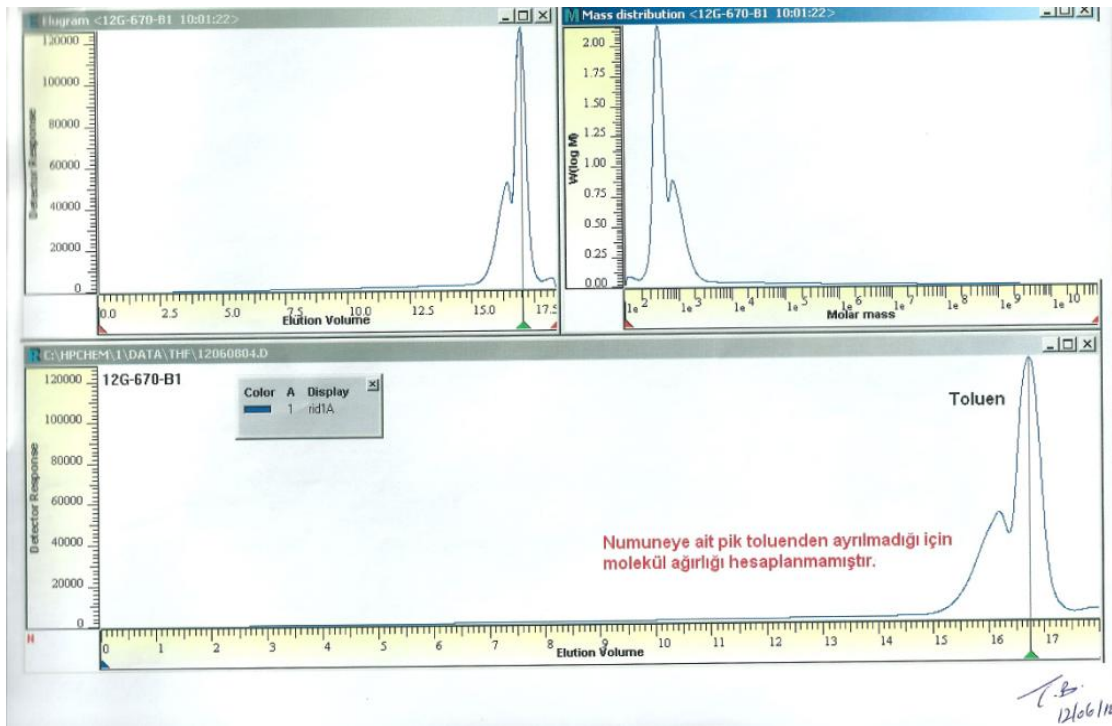
DTA : 90.77, 144.25, 220.83, 295.22, 480.81 °C'de endotermik pik, 637.12, 743.85 °C'de ekzotermik pik

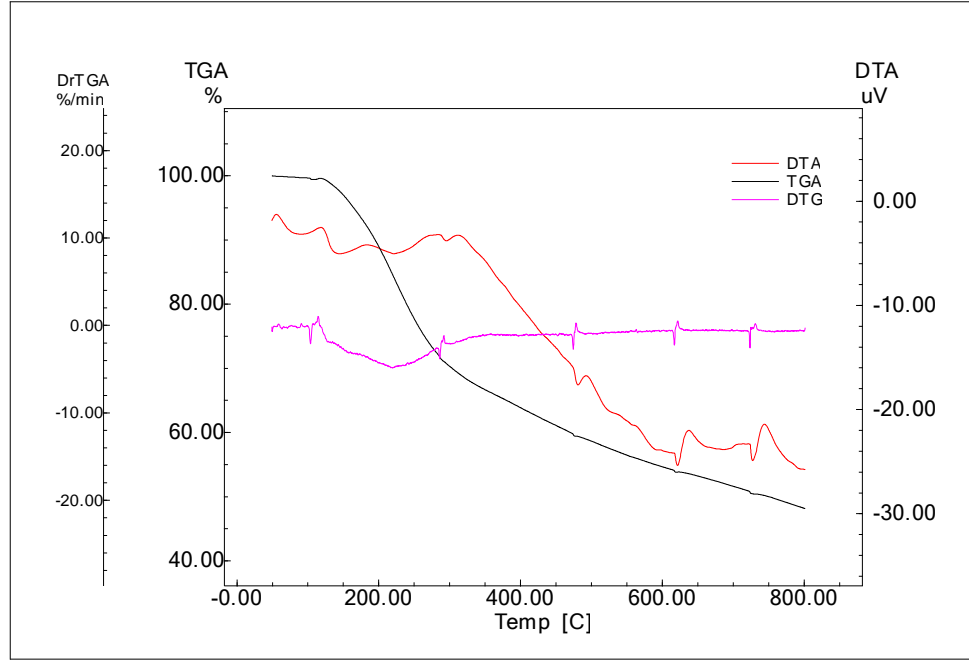
DTG : 219.40 °C'de maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max})

TGA eğrisinde 49.82-127.06 °C aralığındaki kütle kaybı (%0.787) bileşikteki nemden kaynaklanmaktadır. Ayrıca eğriye göre bozunma yaklaşık 130 °C'de başlamıştır. Toplam kütle kaybının % 51.815 olduğu belirlenmiştir. DTA eğrisinde 90.77, 144.25, 220.83, 295.22, 480.81 °C'de endotermik pik, 637.12, 743.85 °C'de ekzotermik pik gözükmektedir. (Karakaplan) DTG eğrisine bakıldığında bozunmanın bir aşamada gerçekleştiği, maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 219.40 °C olduğu belirlenmiştir.

Şekil 125 B₁ monomerinin IR spektrumuŞekil 126 L₃ oligomerinin IR spektrumu

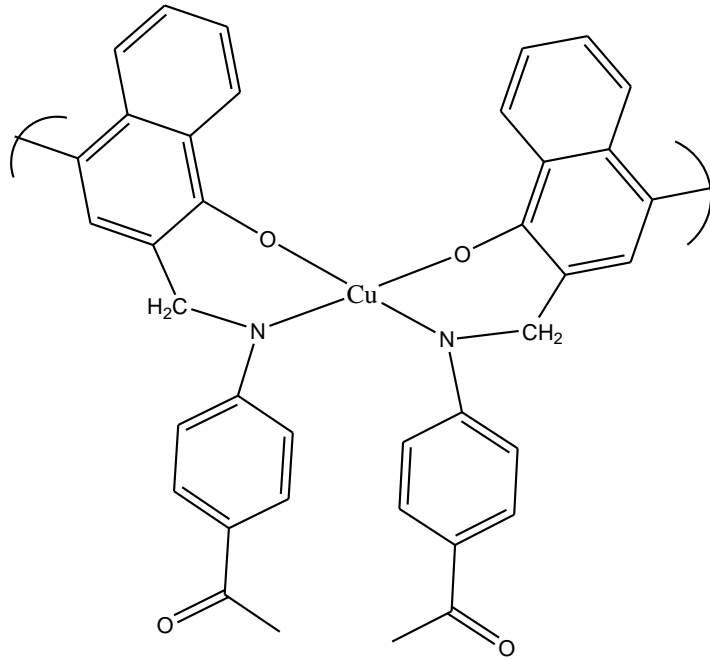
Şekil 127 L₃ oligomeri UV spektrumuŞekil 128 B₁ monomerinin ¹H NMR spektrumu

Şekil 129 L₃ oligomerinin ¹H NMR spektrumuŞekil 130 L₃ oligomerinin GPC sonucu



Şekil 131 L₃ Ligandı TGA/DTA diagramı

[L₃Cu] Oligomer İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar



Şekil 132 [L₃Cu] kompleksinin yapısı

IR Spektrum ve Sonuçları: Ligand ve kompleksin IR Spektrum ve Sonuçları incelendiğinde ligandta 1622 de görülen C=N titreşiminin komplekste 1592'ye kadar kaydığı görülmektedir. Bu da bize Cu atomunun azotlardan bağlandığını göstermektedir. Ligandta monomerde görülmeyip oligomerde görülen 3349 cm⁻¹ deki OH bağının komplekste 3336'ya kayması, bakırın hidrojenlerden de bağlandığını göstermektedir. 569 cm⁻¹ de görülen pik Cu-N 492 cm⁻¹ de görülen pik ise Cu-O bağına aittir.

UV Spektrum ve Sonuçları: Bileşikte 262 nm'de görülen pik benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini, 319 nm'de görülen pik ise azometin grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil etmektedir[97].

GPC Sonuçları: Oligomer için sayıca ortalama mol kütlesi (M_n)=1211.9 , kütlece-ortalama mol kütlesi (M_w)=1411.4 (M_z)= 1732.4 ve mol kütlesi dağılım indeksi (PDI) değeri=1.1646 olarak bulunmuştur. PDI değerinin 1'den uzaklaşması geniş dağılımı göstermekte ve polimerin homojenlikten uzaklaştığını göstermektedir (Beşergül 2008). Ayrıca polimerleşme derecesi DP=M_w/M_a değeri yaklaşık olarak (1411.4/669.2=2,109) olarak bulunmuştur ve oligomer oluştuğunu göstermektedir (Beşergül 2008, David 1998).

TGA/DTA Analizi ve Sonuçları :

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

68.75-207.35 (6.805)

207.35-502.63 (22.027)

502.63-800 (14.130)

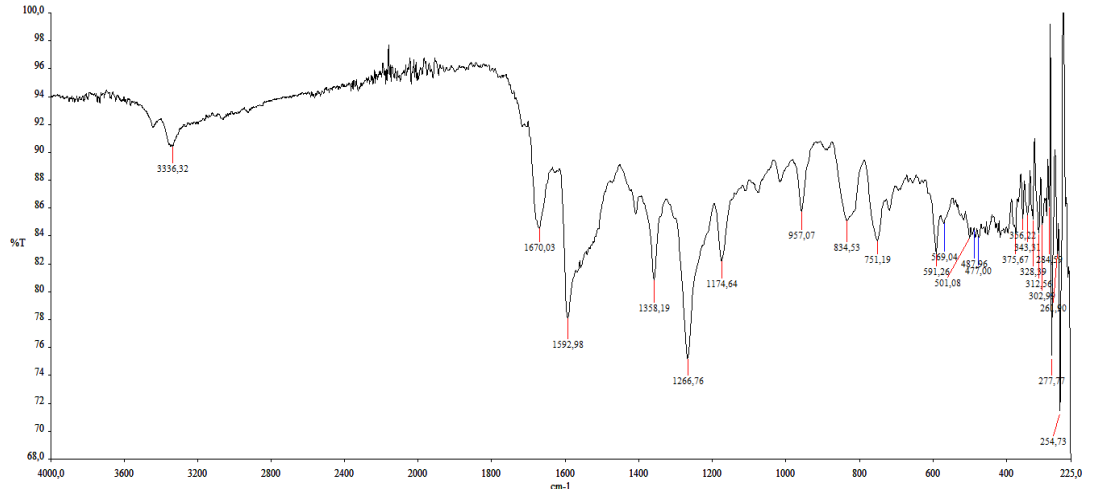
DTA : 94.93, 197.30, 356.35 °C'de endotermik pik, 247.74 °C'de ekzotermik pik

DTG : 207.51 °C'de maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max})

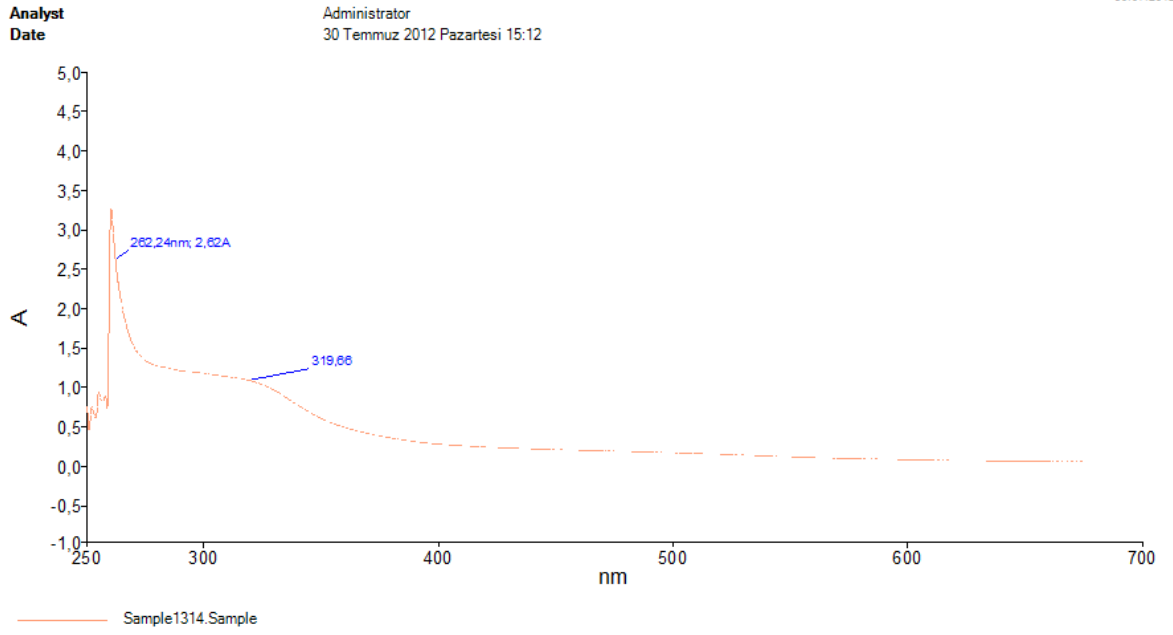
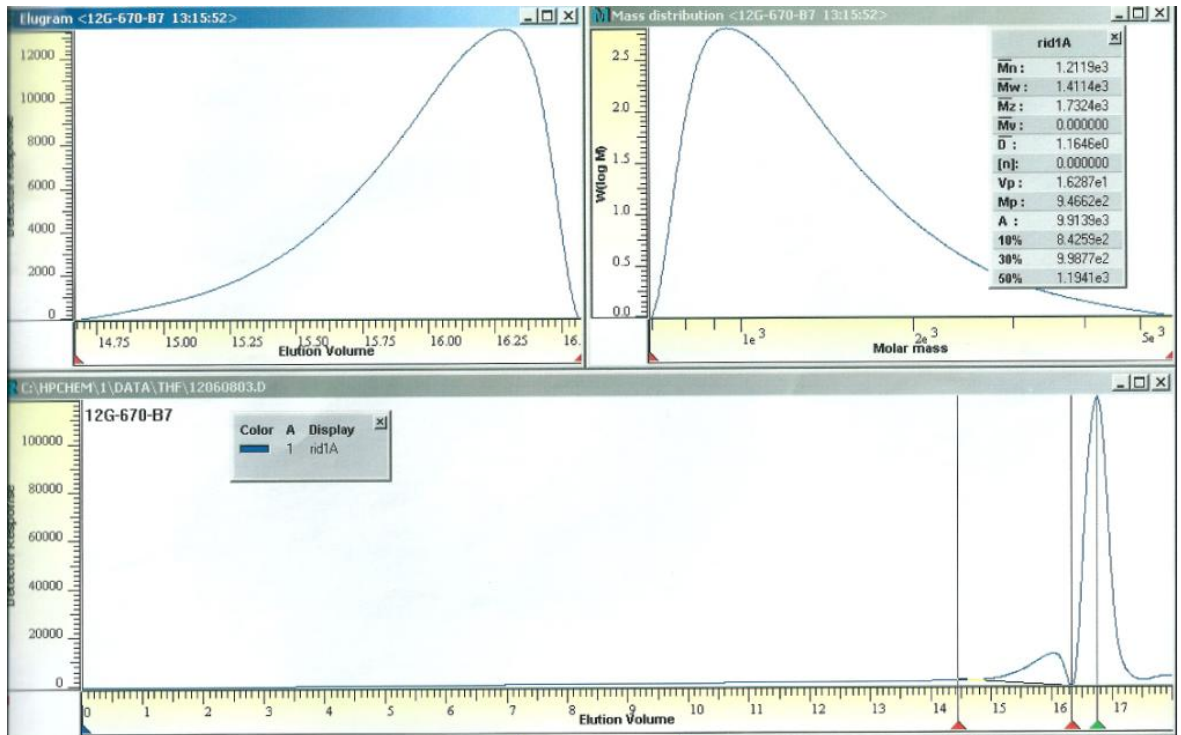
Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının % 42.962 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 200 °C olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 94.93, 197.30, 356.35 °C'de endotermik pik, 247.74

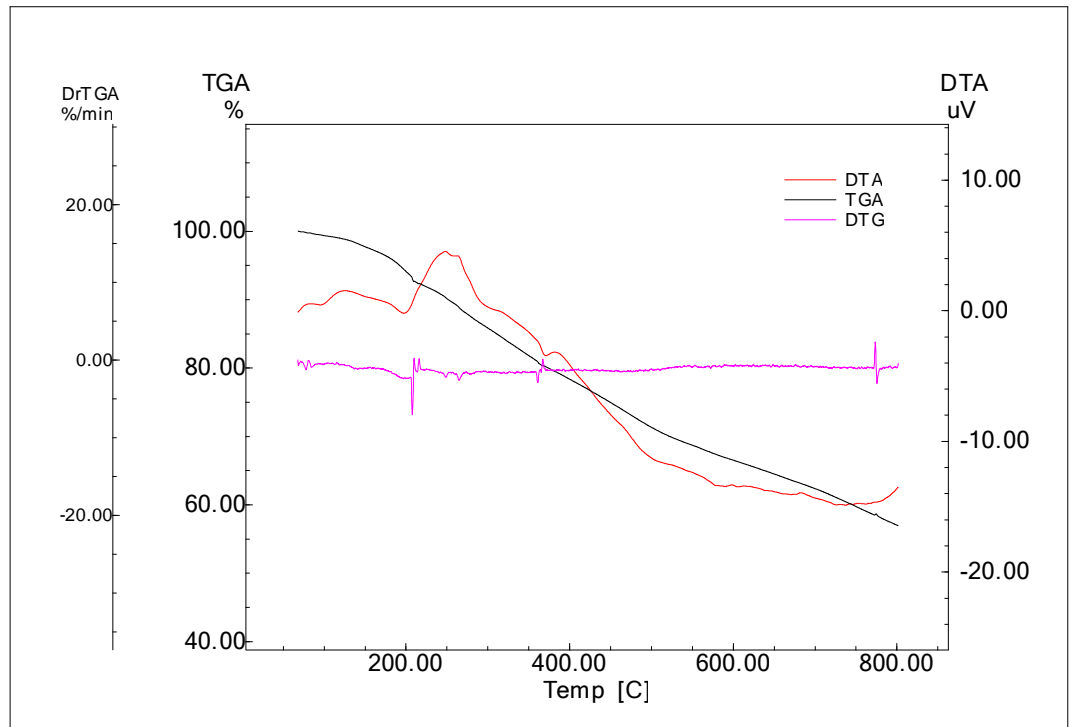
$^{\circ}\text{C}$ 'de ekzotermik pik gözükmemektedir. Diğer taraftan nem kaybının dışında 150-190 $^{\circ}\text{C}$ 'lerde endotermik pikin olmaması su veya serbest ligandların komplekse koordine olmadığını desteklemektedir. (Li ve ark. 2007, Karakaplan 2008). DTG eğrisine göre bozunma tek aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 207.51 $^{\circ}\text{C}$ 'dir.

Yapılan ölçümlerde $\mu_{\text{eff}}=1.98$ B.M. olarak bulunmuştur tüm bu sonuçlar dikkate alındığında bileşiğin tetrahedral ya da kare düzlem yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.



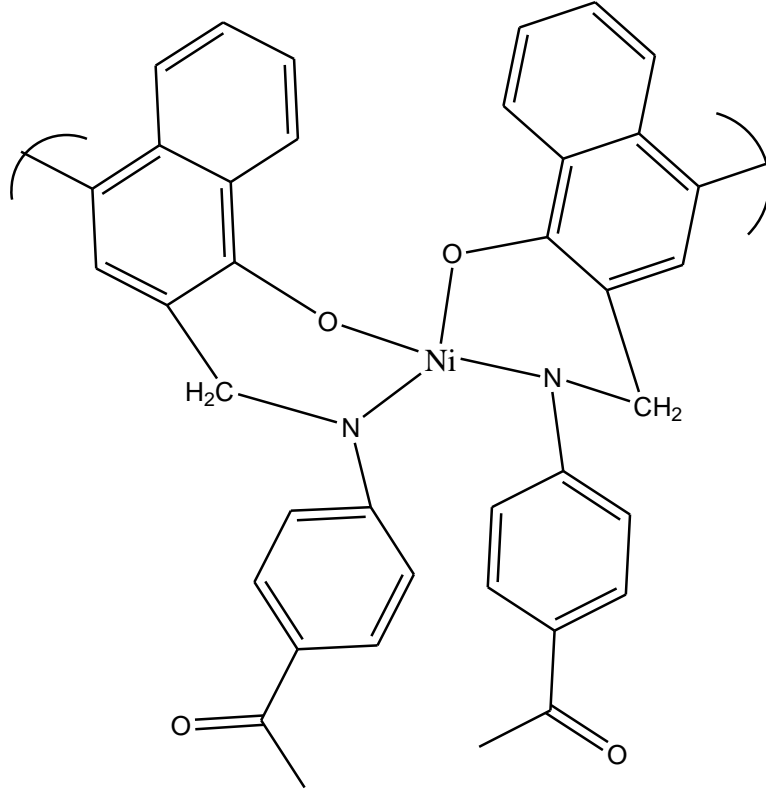
Şekil 133 [L₃Cu] kompleksinin IR spektrumu

Şekil 134 $[L_3Cu]$ kompleksinin UV spektrumuŞekil 135 $[L_3Cu]$ 'ya ait GPC sonucu



Şekil 136 [L₃Cu] TGA- DTA diagramı

5.11.[L₃Ni] Oligomer İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar



Şekil 137 [L₃Ni] kompleksinin yapısı

IR Spektrum ve Sonuçları: Ligand ve kompleksin IR Spektrum ve Sonuçları incelendiğinde ligandta 1622 de görülen C=N titreşiminin komplekste 1580'e kadar kaydığı görülmektedir. Bu da bize Ni atomunun azotlardan bağlandığını göstermektedir. Ligandta monomerde görülmeyip oligomerde görülen 3349 cm⁻¹ deki OH bağının komplekste 3336'ya kayması, nikelin hidrojenlerden de bağlandığını göstermektedir. 566 cm⁻¹ de görülen pik Ni-N 418 cm⁻¹ de görülen pik ise Ni-O bağına aittir.

UV Spektrum ve Sonuçları: Bileşikte 258 nm'de görülen pik benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini, 324 nm'de görülen pik ise azometin grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil etmektedir. 400nm de görülen oldukça yayvan pik ise monomerin tekrarlandığını göstermektedir[97].

GPC Sonuçları: Oligomer için sayıca ortalama mol kütlesi (M_n)=1777.7 , kütlece-ortalama mol kütlesi (M_w)=1964.4 (M_z)= 2149.1 ve mol kütlesi dağılım indeksi (PDI) değeri=1.1050 olarak bulunmuştur. PDI değerinin 1'e yakın çıkması

polimerimizin homojene yakın olduğunu göstermektedir (Beşergül 2008). Ayrıca polimerleşme derecesi $DP=M_w/M_n$ değeri yaklaşık olarak $(1964.4/664.2=2,957)$ olarak bulunmuştur ve oligomer oluşumunu göstermektedir (Beşergül 2008, Saçak 2010).

TGA/DTA Analizi ve Sonuçları :

TGA : Sıcaklık (°C) - Kütle Kaybı (%)

35.72-317.72 (11.006)

317.72-495.85 (25.397)

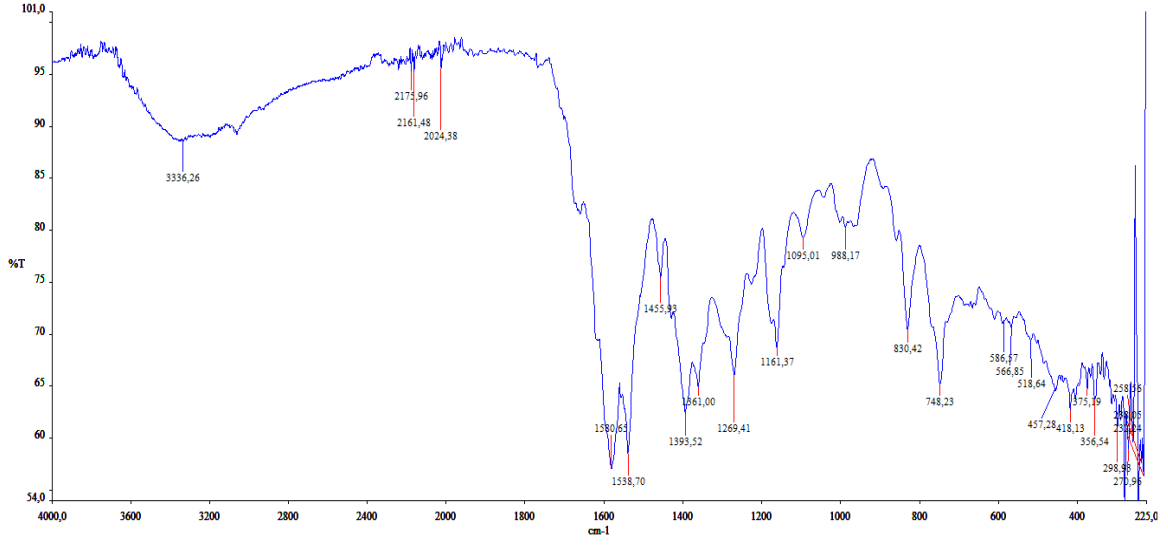
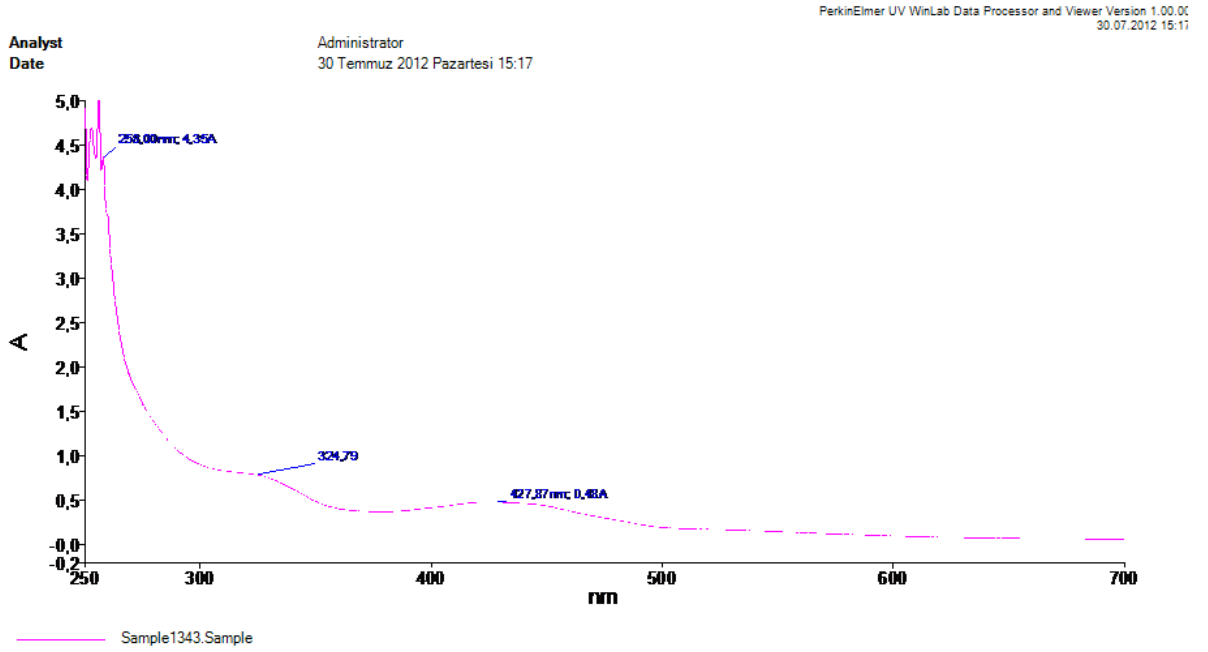
495.85-800 (26.019)

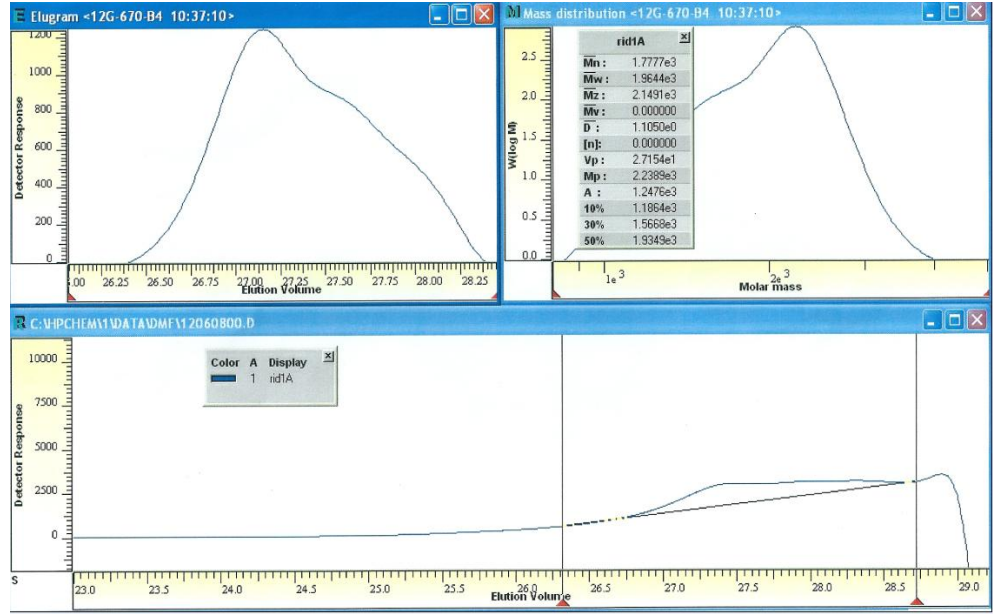
DTA : 82.65, 244.40 °C endotermik pik, 323.34, 650.95 °C’de ekzotermik pik

DTG : 287.21 ve 414.79 °C’de maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max})

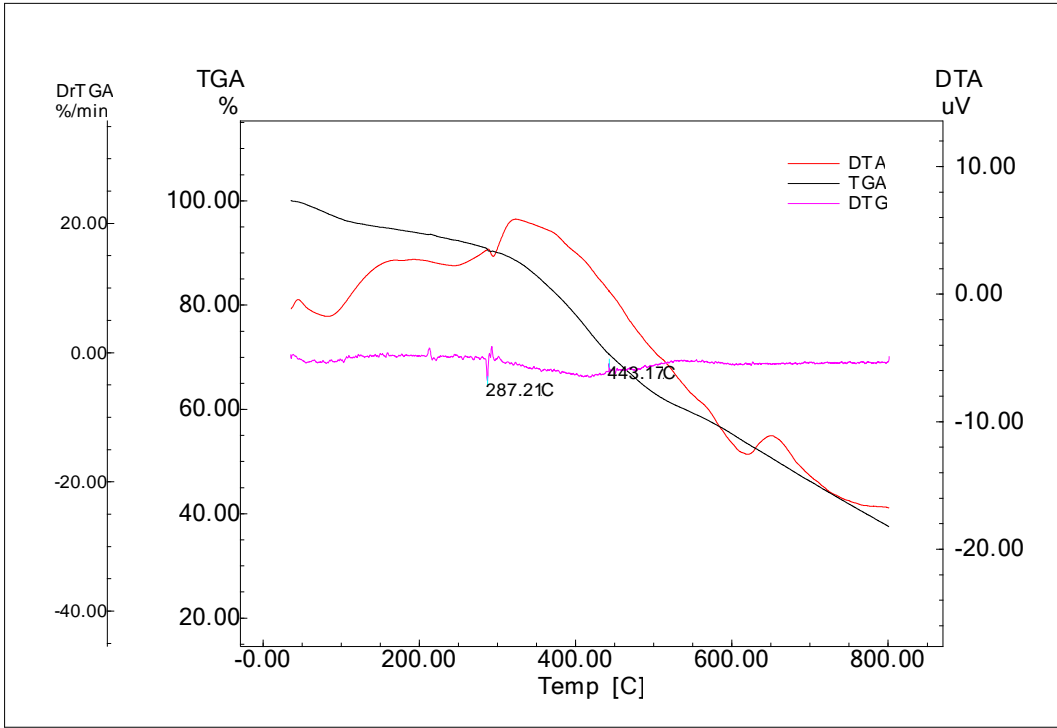
Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %62.422 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 322 °C olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 82.65 ve 244.40 °C’de endotermik pik, 323.34 ve 650.95 °C’de ekzotermik pik gözükmektedir. Diğer taraftan nem kaybının dışında 150-190 °C’lerde endotermik pikin olmaması su veya serbest ligandların komplekse koordine olmadığını desteklemektedir. (Li ve ark. 2007, Karakaplan 2008)DTG eğrisine göre bozunma iki aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 287.21 ve 650.95 °C’dir.

Yapılan ölçümlerde $\mu_{eff}=2.70$ B.M. olarak bulunmuştur tüm bu sonuçlar dikkate alındığında bileşiğin tetrahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.

Şekil 138 [L₃Ni] kompleksinin IR spektrumuŞekil 139 [L₃Ni] kompleksinin UV spektrumu

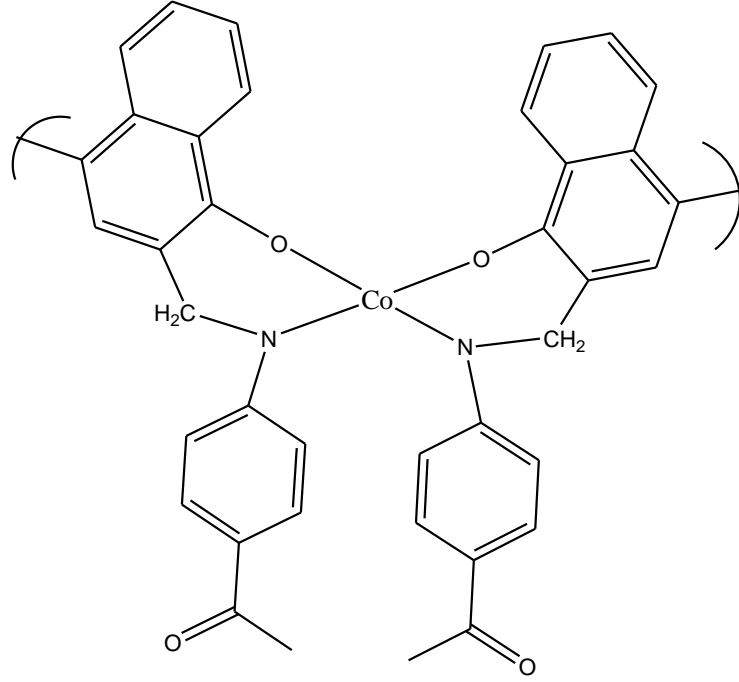


Şekil 140 $[L_3Ni]$ kompleksinin GPC sonucu



Şekil 141 [L₃Ni] TGA-DTA Diagramı

5.12. [L₃Co] Oligomer İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar



Şekil 142 [L₃Co] kompleksinin yapısı

IR Spektrum ve Sonuçları: Ligand ve kompleksin IR Spektrum ve Sonuçları incelendiğinde ligandta 1622 de görülen C=N titreşiminin komplekste 1589'a kadar kaydığı görülmektedir. Bu da bize Co atomunun azotlardan bağlandığını göstermektedir. Ligandta monomerde görülmeyip oligomerde görülen 3349 cm⁻¹ deki OH bağının komplekste 3336'ya kayması, kobaltın hidrojenlerden de bağlandığını göstermektedir. 564 cm⁻¹ de görülen pik Co-N 418 cm⁻¹ de görülen pik ise Co-O bağına aittir.

UV Spektrum ve Sonuçları: Bileşikte 281 nm'de görülen pik benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini, 321 nm'de görülen pik ise azometin grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil etmektedir[97].

GPC Sonuçları: Oligomer için sayıca ortalama mol kütlesi (M_n)=1029.6 , kütlece-ortalama mol kütlesi (M_w)=1081.0 (M_z)= 1141.6 ve mol kütlesi dağılım indeksi (PDI) değeri=1.0500 olarak bulunmuştur. PDI değerinin 1'e yakın çıkması polimerimizin homojene yakın olduğunu göstermektedir (Beşergül 2008). Ayrıca polimerleşme derecesi DP=M_w/M_n değeri yaklaşık olarak (1081.6/665.2=1,625) olarak

bulunmuştur buda bize bileşiğin aslında çok az polimerleştiğini göstermektedir (Beşergül 2008, Saçak 2010).

TGA/DTA Analizi ve Sonuçları :

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

42.64-281.47 (13.938)

281.47-522.22 (15.053)

522.22-800 (11.976)

DTA : 71.91, 402.17 °C'de endotermik pik, 230.93, 308.22, 416.85, 526.77, 654.83 °C'de ekzotermik pik

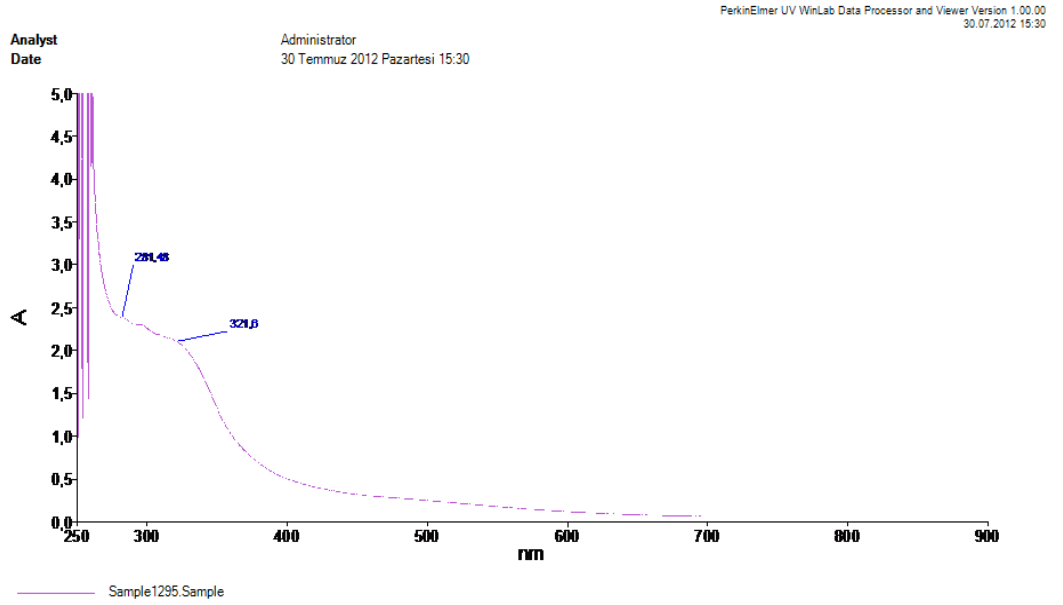
DTG :

Kompleksün termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının % 40.976 olduğu belirlenmiştir. DTA eğrisine göre 71.91, 402.17 °C'de endotermik pik, 230.93, 308.22, 416.85, 526.77, 654.83 °C'de ekzotermik pik gözükmektedir. Diğer taraftan nem kaybının dışında 150-190 °C'lerde endotermik pikin olmaması su veya serbest ligandların komplekse koordine olmadığını desteklemektedir. (Li ve ark. 2007, Karakaplan 2008). DTG eğrisine göre bozunmanın kaç aşamada gerçekleştiği belirlenememiştir.

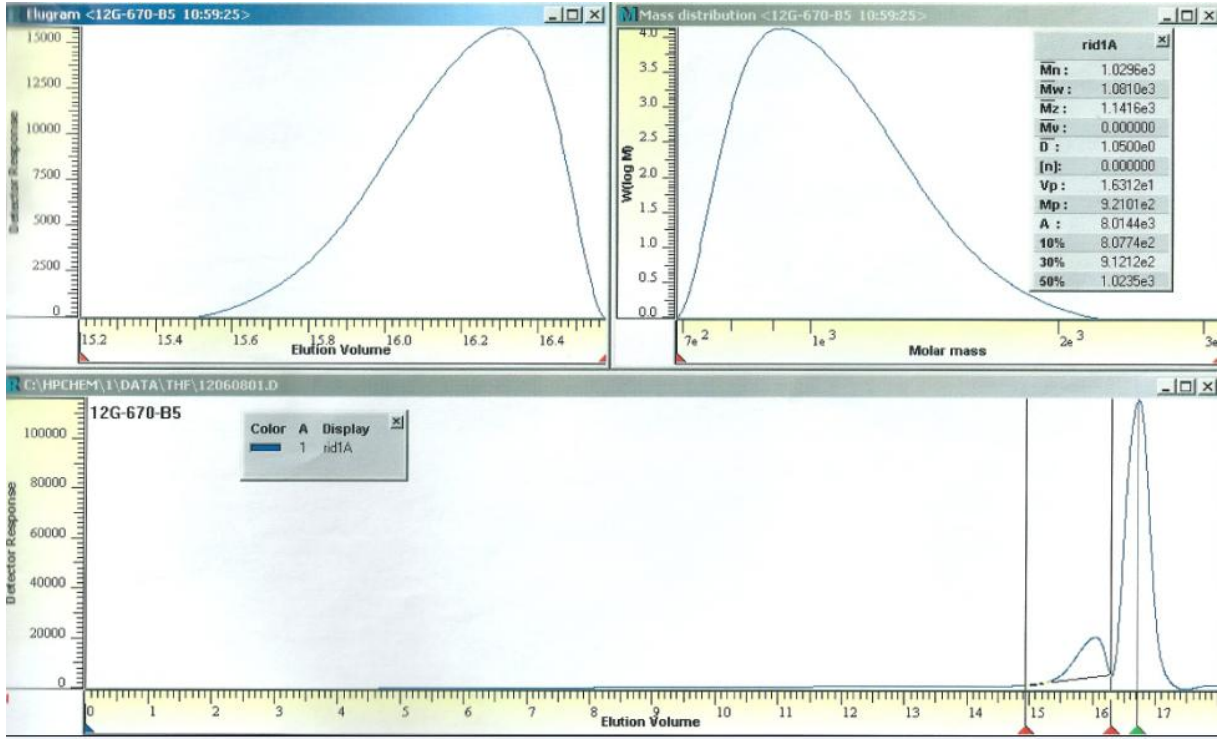
Yapılan ölçümlerde $\mu_{\text{eff}}=1.94$ B.M. olarak bulunmuştur tüm bu sonuçlar dikkate alındığında bileşiğin kare düzlem yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.

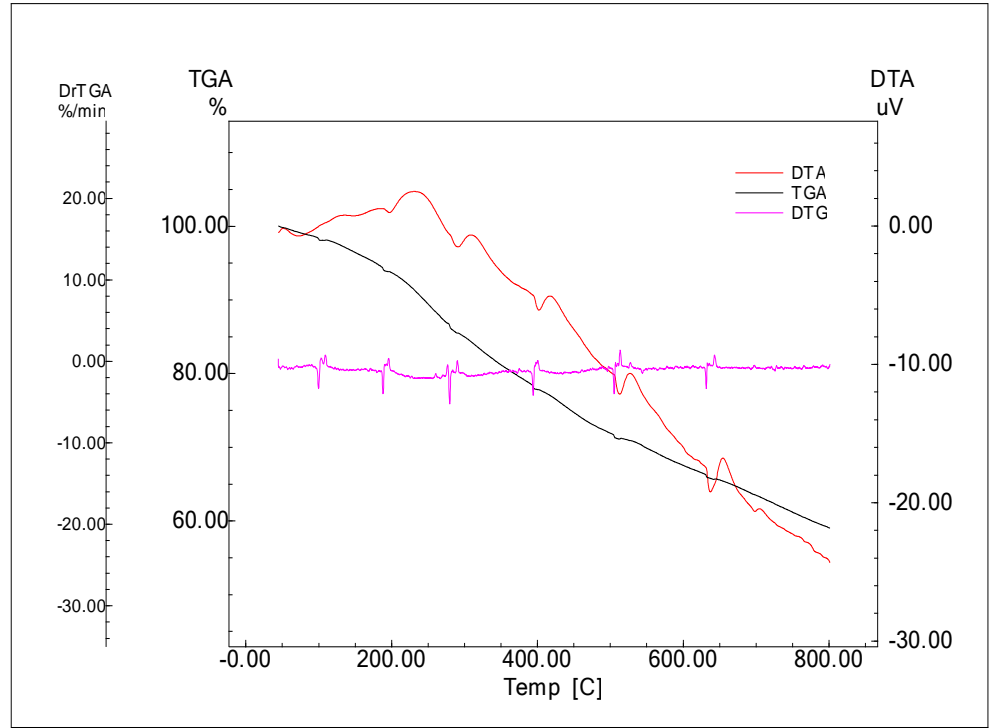


Şekil 143 [L₃Co] kompleksinin IR spektrumu

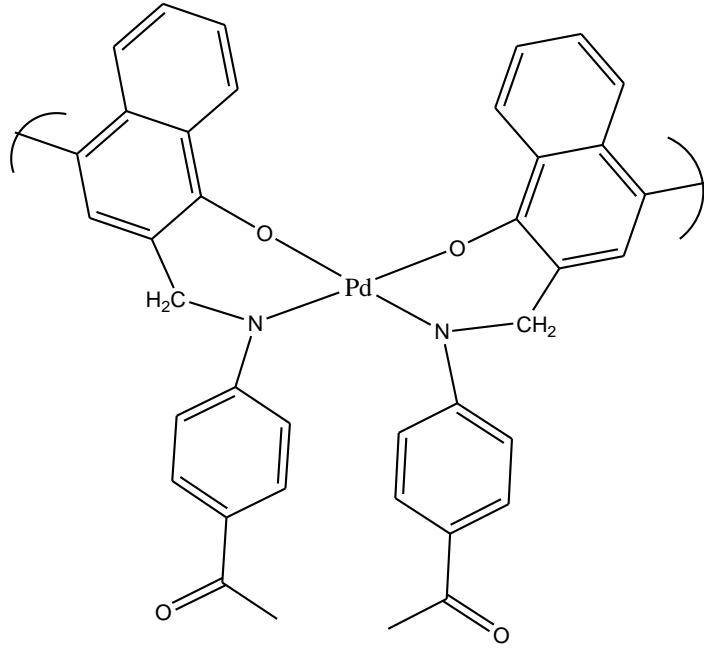


Şekil 144 [L₃Co] bileşiğinin UV spektrumu

Şekil 145 $[L_3Co]$ kompleksinin GPC sonucu

Şekil 146 [L₃Co] TGA-DTA Diagramı

5.13. [L₃Pd] Oligomer İçin Spektroskopik Yorumlar Ve Sonuçlar

Şekil 147 [L₃Pd] kompleksinin yapısı

IR Spektrum ve Sonuçları: Ligand ve kompleksin IR Spektrum ve Sonuçları incelendiğinde ligandta 1622 de görülen C=N titreşiminin komplekste 1591'e kadar kaydığı görülmektedir. Bu da bize Pd atomunun azotlardan bağlandığını göstermektedir. Ligandta monomerde görülmeyip oligomerde görülen 3349 cm^{-1} deki OH bağının komplekste 3333'e kayması, nikelin hidrojenlerden de bağlandığını göstermektedir. 571 cm^{-1} de görülen pik Pd-N 457 cm^{-1} de görülen pik ise Pd-O bağına aittir.

UV Spektrum ve Sonuçları: Bileşikte 262 nm'de görülen pik benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini, 327 nm'de görülen pik ise azometin grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil etmektedir[97].

GPC Sonuçları: Oligomer için sayıca ortalama mol kütlesi (M_n)=1149.8 , kütlece-ortalama mol kütlesi (M_w)=1308.7 (M_z)= 1141.6 ve mol kütlesi dağılım indeksi (PDI) değeri=1.1382 olarak bulunmuştur. PDI değerinin 1'e yakın çıkması polimerimizin homojene yakın olduğunu göstermektedir (Beşergül 2008). Ayrıca polimerleşme derecesi $DP=M_w/M_n$ değeri yaklaşık olarak (1308.7/712.2=1,8375) olarak bulunmuş, oligomerin oluştuğunu doğrulamıştır (Beşergül 2008, Saçak 2010).

TGA/DTA Analizi ve Sonuçları :

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

57.84-220.96 (4.160)

220.96-336.51 (14.834)

336.51-800 (21.273)

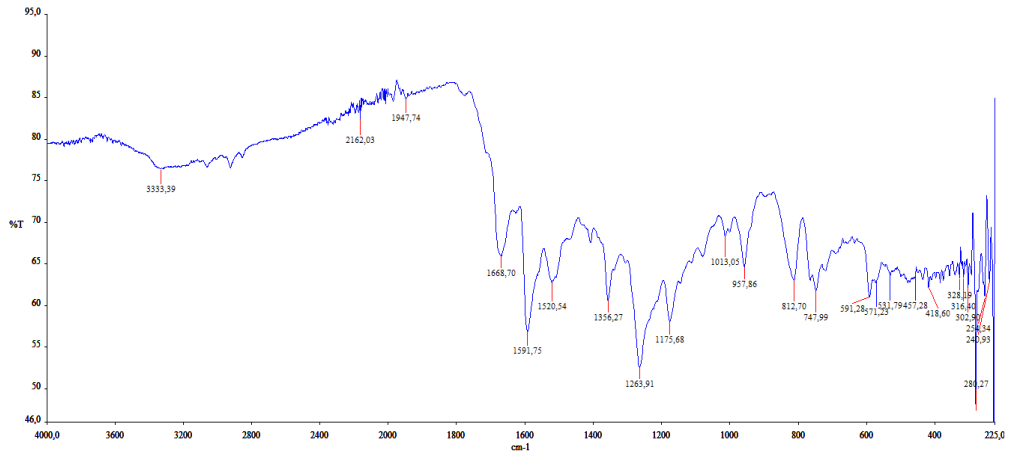
DTA : 90.19, 461.36 °C endotermik pik, 230.87, 740.63 °C'de ekzotermik pik

DTG : 311.93 °C'de maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max})

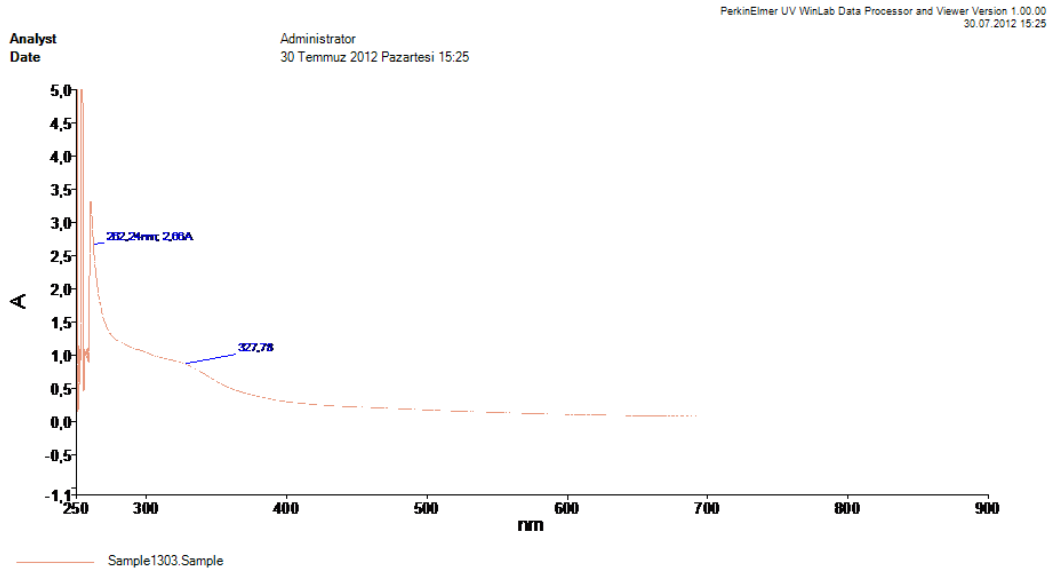
Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %40.267 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 220 °C olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 90.19, 461.36 °C endotermik pik, 230.87, 740.63 °C'de ekzotermik pik gözükmektedir. Diğer taraftan nem kaybının dışında 150-190 °C'lerde endotermik pikin olmaması su veya serbest ligandların komplekse koordine olmadığını desteklemektedir. (Li ve ark. 2007, Karakaplan 2008) DTG eğrisine göre

bozunma tek aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 311.93 °C'dir.

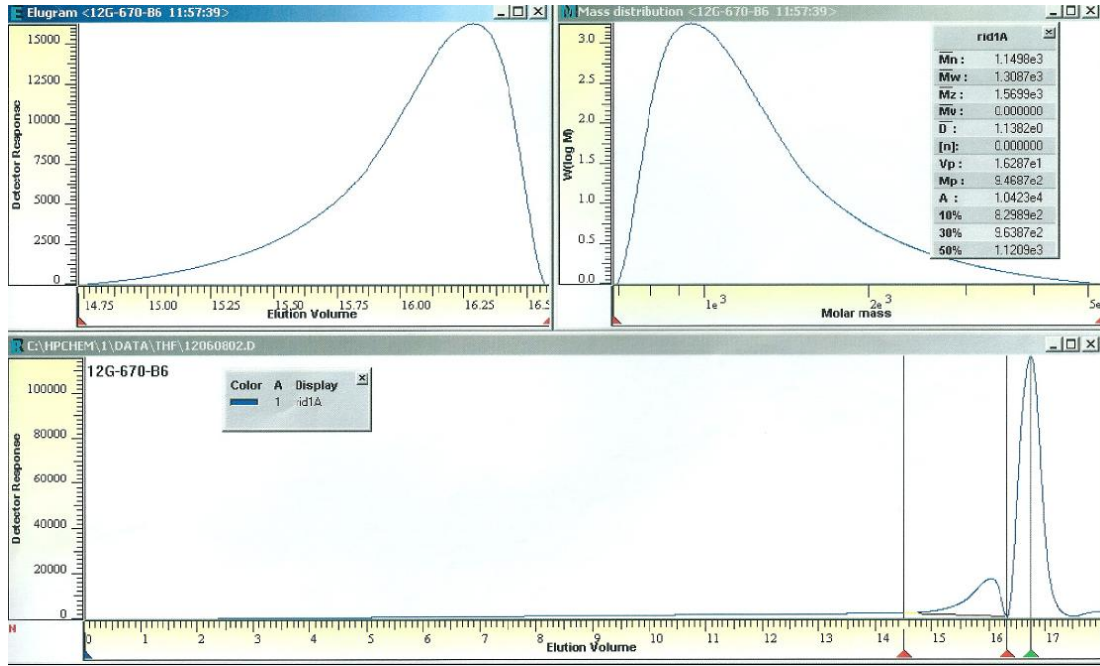
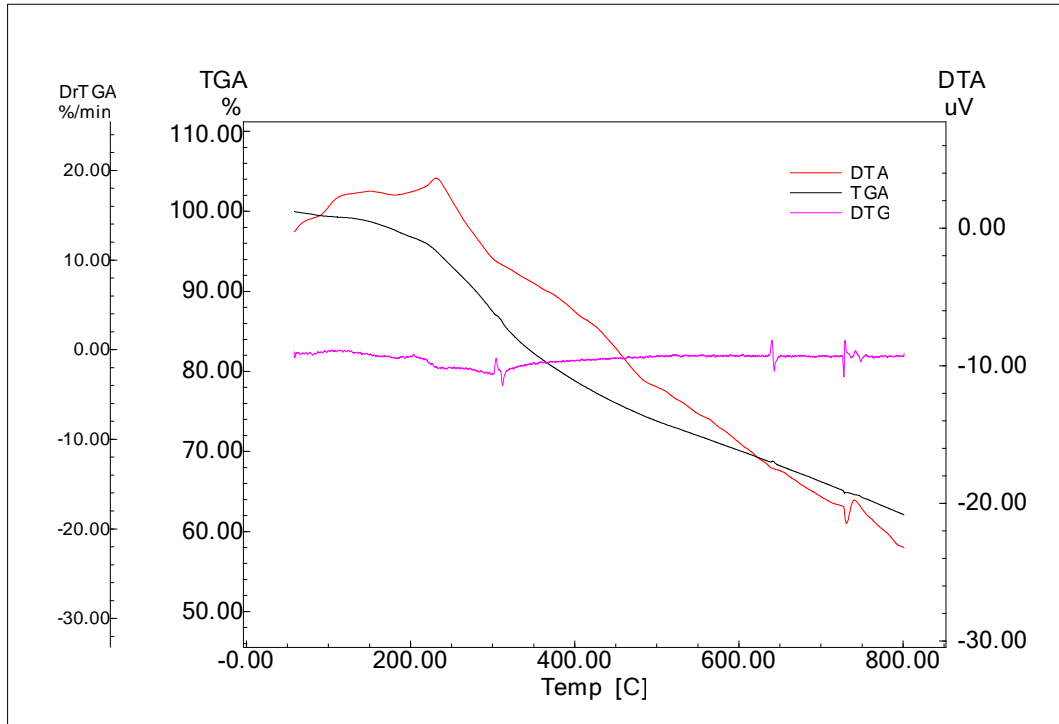
Yapılan ölçümlerde μ_{eff} =diamanyetik olarak bulunmuştur tüm bu sonuçlar dikkate alındığında bileşiğin kare düzlem yapıya sahip olduğu düşünülmektedir [152,153].



Şekil 148 $[L_3Pd]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 149 $[L_3Pd]$ bileşiğinin IR spektrumu

Şekil 150 [L₃Pd] kompleksinin GPC sonucuŞekil 151 [L₃Pd] TGA/DTA Analizi

5.14.DNA Bağlanması Aktivitesi İle İlgili Sonuçlar :

Komplekslerin DNA ile etkileşimi deneyinde, plazmid DNAsı kompleks ile PBS tamponu içerisinde muamele edilmiştir.

Aşağıdaki bahsi geçen bileşik numaraları şu bileşikleri temsil etmektedir :

1 numaralı bileşik : L₃ ligandı,

2, 3, 4 numaralı bileşikler sırasıyla bu ligandın Cu(II), Fe(II), Pd(II) kompleksleri,

5 numaralı bileşik L₂ ligandı,

6, 7 ,8 numaralı bileşikler sırasıyla bu ligandın Fe(II), Cu(II), Pd(II) kompleksleri,

9 numaralı bileşik L₃ oligomeri,

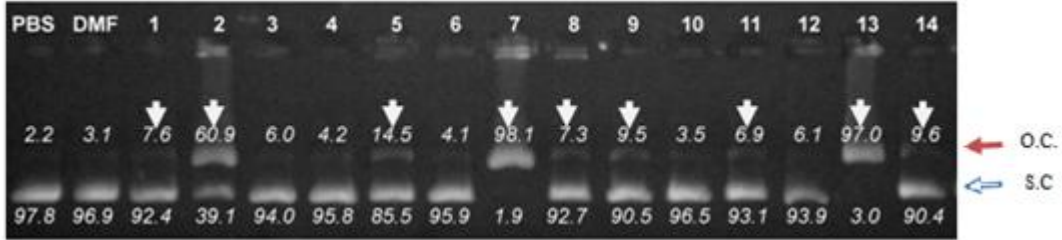
10. 11. 12. 13 numaralı bileşikler bu ligandın Ni(II), Co(II), Pd(II), Co(II) komplekslerini ve 14 numaralı bileşik ise B₁ ligandını temsil etmektedir.

5.14.1. Komplekslerin Oluşturduğu DNA Hasarının Ölçülmesi

PBS içerisinde (PBS hattı) ve DMF+PBS içerisinde (DMF hattı) komplekslerle aynı sıcaklık ve sürede bulunan plazmid DNAsı % 2-6 nicked open circular (o.c.) form (kırmızı ok) ve %94-98 supercoiled (s.c.) formda (mavi ok) bulunmaktadır. Jelde o.c. formunun oranının artmış olması DNA zincirinde hasar meydana geldiğini gösterir (Hazari 2012). Buna göre, 2, 7, 13 nolu kompleksler plazmid DNA'sının o.c. formunu % 60'ın üzerinde artırmıştır ve DNaya ciddi hasar vermiştir. Bununla birlikte, 1, 5,7, 8, 9, 11 ve 14. komplekslerde plazmid DNAsının o.c. formunda dikkate değer artış yapmıştır.

Aşağıdaki şekile göre DMF tek başına DNA üzerinde %3.1 oranında hasara neden olmuştur. Buna göre bu düzeyin üstündeki DNA hasarları kullanılan kimyasallardan kaynaklanmaktadır. Bu açıdan değerlendirildiğinde tarafımdan tasarlanarak sentezlenen ve bu tezde yeralan ilk 14 numara ile gösterilen kimyasal bileşiklerin tamamının DNA aktivitesi gösterdiği anlaşılmıştır (Hazari 2012). Sonuçlar bu nedenle ümit vericidir. Kanserli hücrelerde bölünmenin hızlı olması nedeniyle

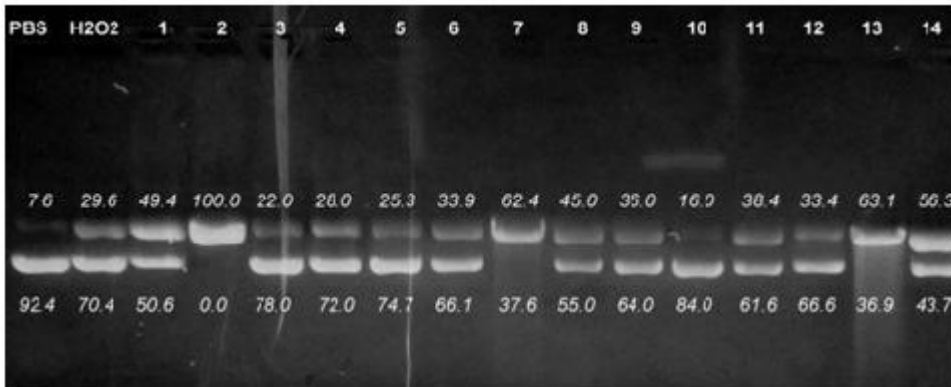
mitokondri faaliyetleri hızlıdır dolayısıyla bu hücrelerde H_2O_2 miktarının arttığı deneysel çalışmalarda görülmüştür (Grzybowska-Szatkowska, 2012). Bu nedenle aynı deney H_2O_2 ortamında tekrarlanmıştır.



*Resimde O.C.(Open Circular) ile gösterilen ok DNA zincirinde kırılması olan plazmidi, S.C. (Super Coiled) ile gösterilen ok ise hasarsız plazmid DNA'sını göstermektedir.

5.14.2. Komplekslerin Oluşturduğu DNA Hasarına H_2O_2 Etkisi

Fizyolojik değerlerdeki H_2O_2 DNA'da hasar oluşturmaz ama DNA'ya hasar veren komplekslerin etkinliğini artırabilir (Kim ve ark. 2006). PBS içerisinde (PBS hattı) ve H_2O_2 +DMF+PBS içerisinde (H_2O_2 hattı) komplekslerle aynı sıcaklık ve sürede bulunan plazmid DNA'sı % 29-37 o.c. form ve %63-71 s.c. formda bulunmaktadır. 7 ve 13. kompleksler 0,5 mM H_2O_2 varlığında DNA'yı parçalamaya başlamıştır. 2 ve 16. komplekslerin DNA zincirine verdiği hasar % 100 çıkmıştır. 1, 8 ve 14. komplekslerinin DNA zincirine verdiği hasar ciddi boyutlara ulaşmıştır. 9 ve 11. komplekslerin DNA zincirine verdiği hasar da dikkate değerdir. İlginç olarak, 10 numaralı Ni(II) kompleksi H_2O_2 nin DNA'ya verdiği hasarı ciddi derecede azaltmıştır bu kompleksin scavenger özelliği açısından değerlendirilmesi uygun olabilir.



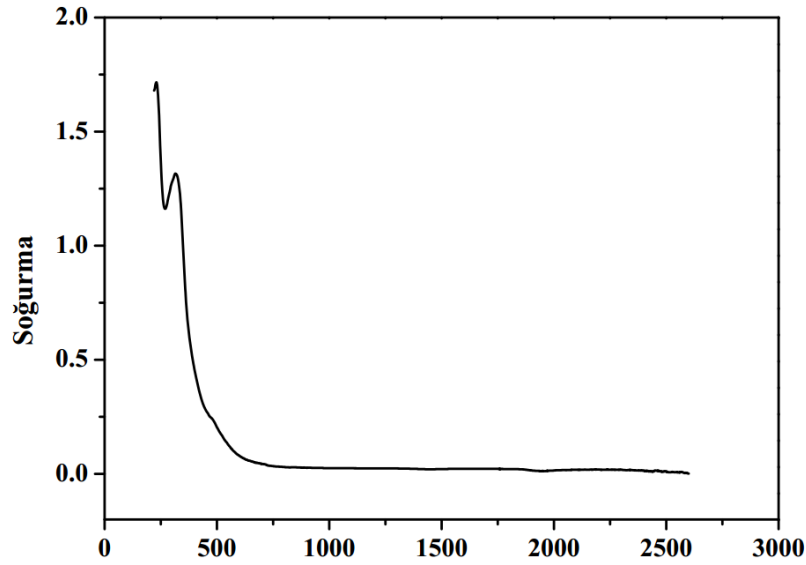
Sonuç olarak, istisnasız tüm komplekslerin ligandlarından daha iyi DNA-bağlanma

özelliği gösterdiği ve Cu(II) komplekslerinin de diğer komplekslerden daha fazla DNA-bağlanma özelliği gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca H₂O₂ ortamında DNA-bağlanmasının daha da artması yukarıda açıklanan sebeplerden ötürü bileşiklerin anti-kanser özelliği olduğu konusunda bize ümit vermiştir. Bu nedenle bu kimyasallar üzerine çalışmaların bu konuda devam ettirilmesi gerektiğini düşünmekteyim.

5.15.OLİGOMERLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

5.15.1. L₃ Oligomerinin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

Şekil’de L₃ oligomer ligandının UV görünür spektrumu görülmektedir.

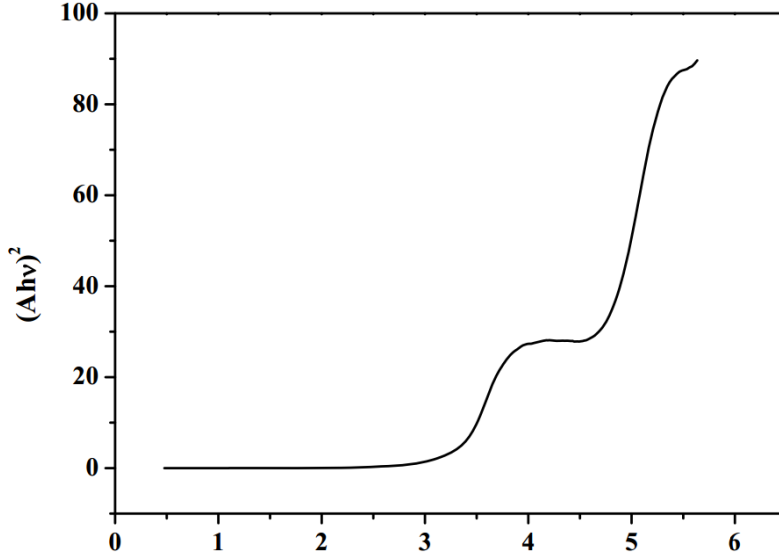


L₃ oligomer çözeltisinin optik bant aralığı (E_g)

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad 5.1$$

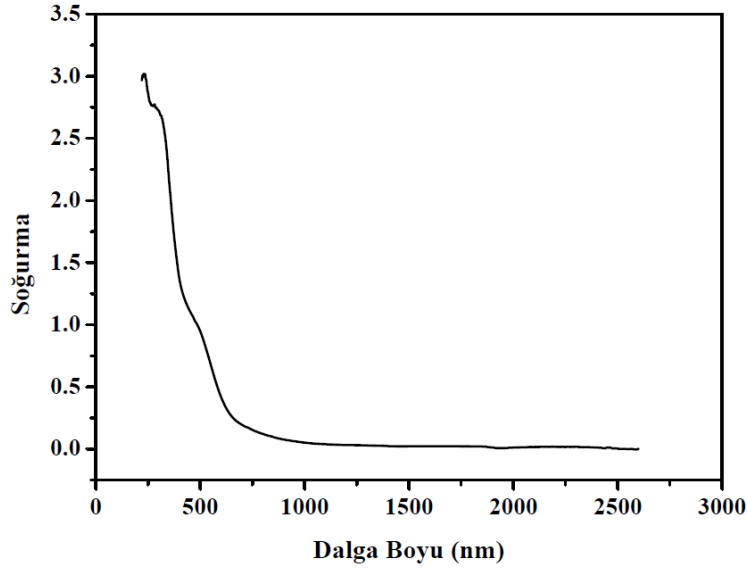
denklemleri ile çözülebilir. Burada α soğurma katsayısı, A sabit sayı, h Plank sabiti ve m doğrudan bant aralığı için $\frac{1}{2}$ dir. UV Grafiği verileri ve denklem 5.1 kullanılarak yapılan hesaplamalar sonunda elde edilen $(A h\nu)^2 - h\nu$ grafiği Şekil’de görülmektedir.

L_3 molekülünün E_g bant aralığı $(Ahv)^2-hv$ grafiğinin liner kısmının foton enerjisi eksenini kestiği noktadan 3.29 eV olarak hesaplanmıştır. 3.29 eV bant aralığı ile L_3 molekülünün elektriksel ve optik aygıt üretiminde kullanılabileceğine karar verilmiştir.

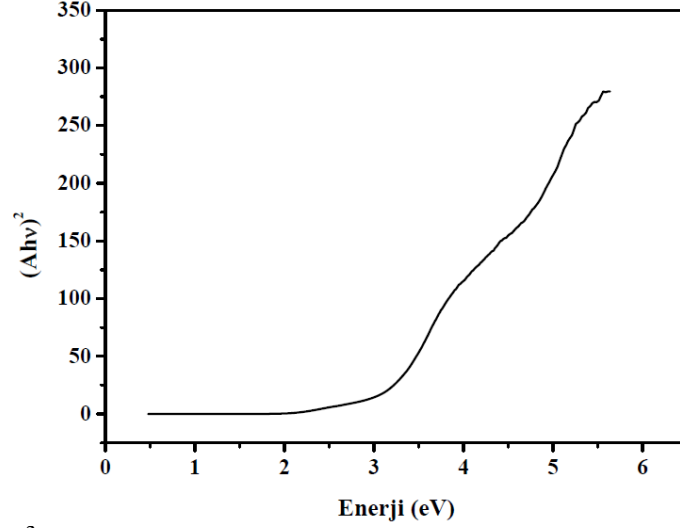


5.15.2. [L_3Cu] Oligomerinin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

Şekil'de [L_3Cu] oligomer ligandının UV görünür spektrumu görülmektedir.



UV Grafiği verileri ve denklem 5.1 kullanılarak yapılan hesaplamalar sonunda

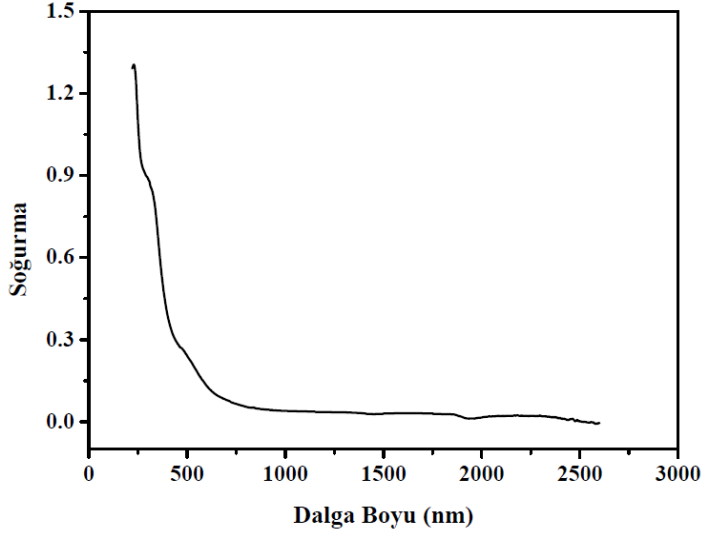


elde edilen $(Ahv)^2-hv$ grafiği Şekil'de görülmektedir.

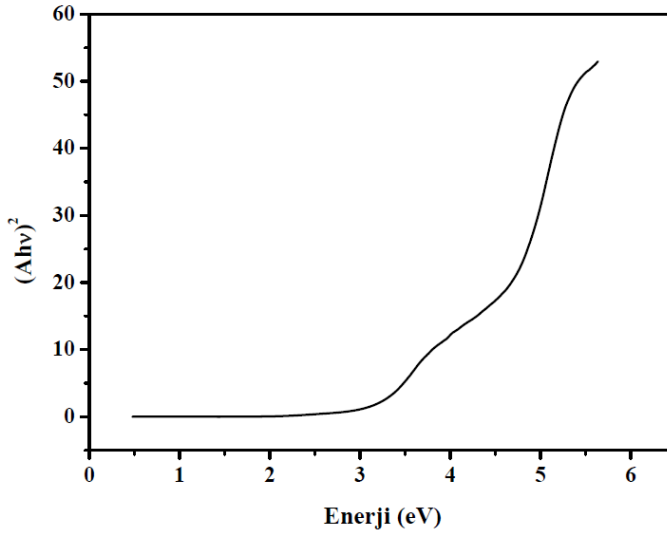
$[L_3Cu]$ molekülünün E_g bant aralığı $(Ahv)^2-hv$ grafiğinin liner kısmının foton enerjisi eksenini kestiği noktadan 3.06 eV olarak hesaplanmıştır. 3.06 eV bant aralığı ile $[L_3Cu]$ molekülünün elektriksel ve optik aygıt üretiminde kullanılabileceğine karar verilmiştir.

5.15.3. $[L_3Co]$ Oligomerinin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

Şekil'de $[L_3Co]$ oligomer ligandının UV görünür spektrumu görülmektedir.



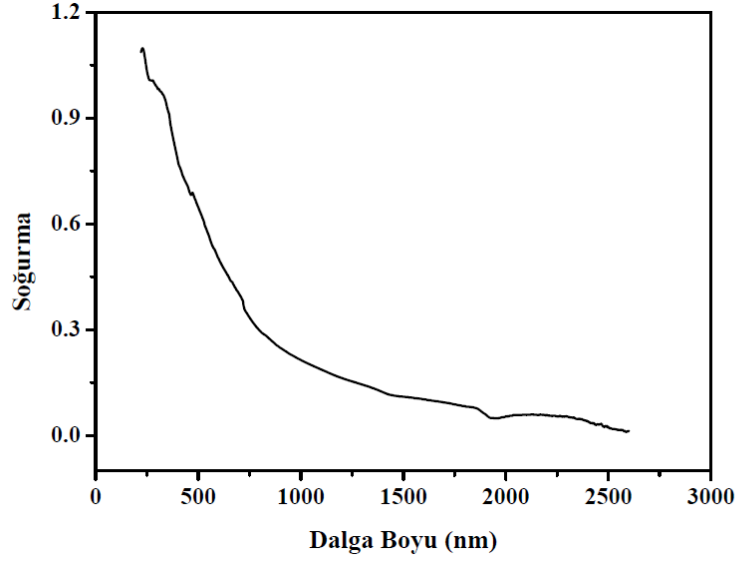
UV Grafiği verileri ve denklem 5.1 kullanılarak yapılan hesaplamalar sonunda elde edilen $(Ah\nu)^2-h\nu$ grafiği Şekil’de görülmektedir.



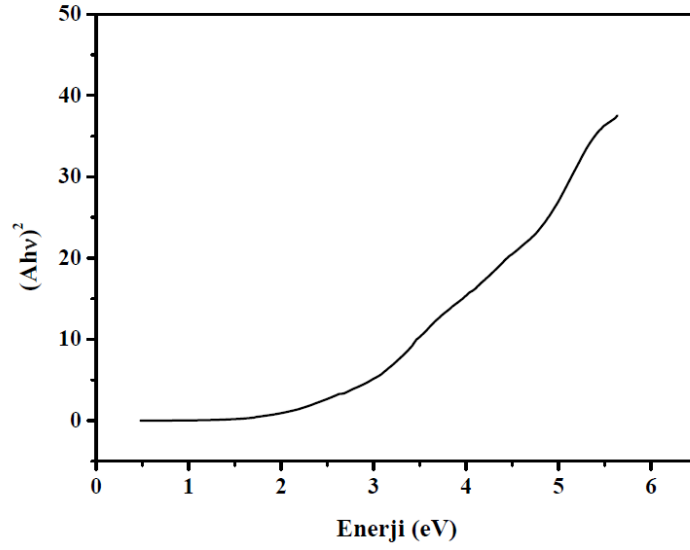
[L₃Co] molekülünün E_g bant aralığı $(Ah\nu)^2-h\nu$ grafiğinin liner kısmının foton enerjisi eksenini kestiği noktadan 3.1 eV olarak hesaplanmıştır. 3.1 eV bant aralığı ile [L₃Co] molekülünün elektriksel ve optik aygıt üretiminde kullanılabileceğine karar verilmiştir.

5.15.4. [L₃Pd] Oligomerinin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

Şekil’de [L₃Pd] oligomer ligandının UV görünür spektrumu görülmektedir.



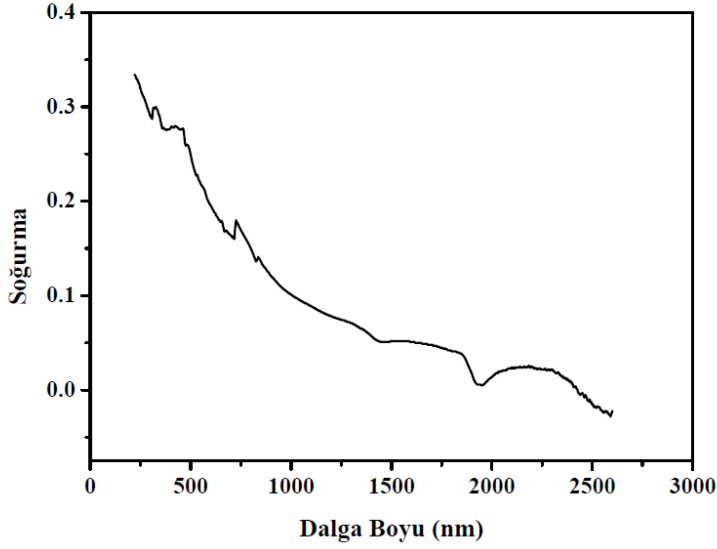
UV Grafiği verileri ve denklem 5.1 kullanılarak yapılan hesaplamalar sonunda elde edilen $(Ahv)^2-hv$ grafiği Şekil'de görülmektedir.



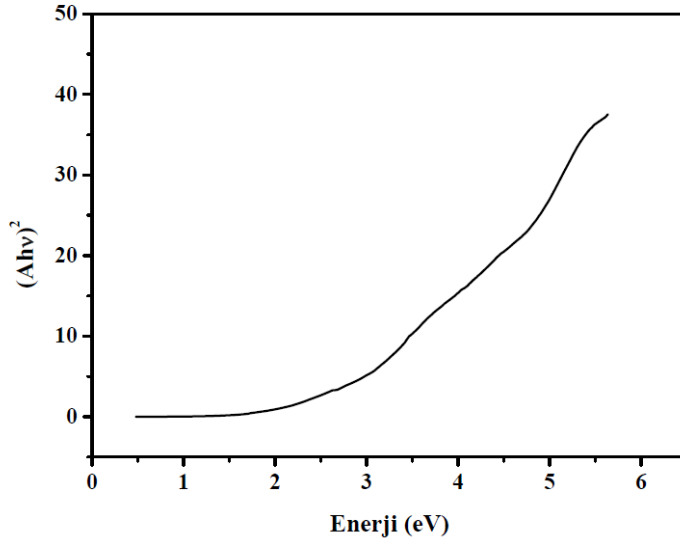
$[L_3Pd]$ molekülünün E_g bant aralığı $(Ahv)^2-hv$ grafiğinin liner kısmının foton enerjisi eksenini kestiği noktadan 3.6 eV olarak hesaplanmıştır. 3.6 eV bant aralığı ile $[L_3Pd]$ molekülünün elektriksel ve optik aygıt üretiminde kullanılabileceğine karar verilmiştir.

5.15.5. $[L_3Ni]$ Oligomerinin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

Şekil'de $[L_3Ni]$ oligomer ligandının UV görünür spektrumu görülmektedir.



UV Grafiği verileri ve denklem 5.1 kullanılarak yapılan hesaplamalar sonunda elde edilen $(Ahv)^2-hv$ grafiği Şekil'de görülmektedir.



[L₃Ni] molekülünün E_g bant aralığı $(Ahv)^2-hv$ grafiğinin liner kısmının foton enerjisi eksenini kestiği noktadan 2.51 eV olarak hesaplanmıştır. 2.51 eV bant aralığı ile [L₃Ni] molekülünün elektriksel ve optik aygıt üretiminde kullanılabileceğine karar verilmiştir.

KAYNAKÇA

A. İkizler, H. Yüksek, M. Serdar. 1997. Syn. And anti tüber activities of some 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, 363-70, 54.

A. Oshima, A. Momotake, T. Arai. 2004. J. Photochem Photobiol. A: Chem. 162:473.

A. Yazıcı, E. T. Karabağ. 1998. Amino asitlerden türeyen Schiff bazlarının metal komplekslerinin araştırılması, İ.Ü. Müh. Fak.

A.A.A. Abu-Hussen.2006. Synthesis and spectroscopic studies on ternary bis-Schiff base complexes having oxygen and/or nitrogen donors, J. Coord. Chem. 59:157-176.

A.C. Olivieri, R.B. Wilson, I.C. Paul, D.Y. Curtin. 1989. J. Am. Chem. Soc. 111:5525.

Akyol H. 18 Mayıs 2004. Dokuz Eylül Üniversitesi Onkoloji Enstitüsü Pediatrik Onkoloji Bilim Dalı, XIII. TPOG Ulusal Pediatrik Kanser Kongresi, Hemşire Programı

Alberts, B., Johnson A. , Lewis J. , Raff M. ,Roberts K and Peter Walter .2008. Molecular Biology of the Cell, 2008, Garland Science, ISBN 978-0-8153-4105-5.

Alekshun MN 2007. Levy SB. Molecular mechanisms of antibacterial multidrug resistance. Cell ,128(6):1037-50.

Alıntılanan resim erişim tarihi :07/08/2012 Siyami Özkan
<http://siyamiozkan.com/tag/dna/>

Anonim . 2012. , <http://www.ing.unisi.it/didattica/matdid/2187.pdf>

Aydın a. 2008. Flor, klor ve metoksi grupları içeren aromatik amin bileşiklerinin oligomerlerinin sentezi, karakterizasyonu, termal ve iletkenlik özellikleri, yüksek lisans tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi fen bilimleri enstitüsü kimya anabilim dalı

B. Dietrich, P. Viout. 1993. J.-M. Lehn, Macrocyclic Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim

B. Narayana, M. G. (1997). Synthesis and Characterization Complexes of Co(II), Ni(II), Cd(II), Hg(II) and Pd(II) with some N-phenyl-N'-2-[4-Phenyl-(Substituted)-Thiazolyl] Thioureas. Tr J. of Chemistry, 65-70.

Bao-dui Wang, Z.-Y. Y. (2005). Synthesis, Characterization and Antioxidative Activities of the Naringenin Schiff-Base and its Complexes with Some Rare Earth Elements. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 35:7, 533-539.

Baquero F 1997. Gram-positive resistance: challenge for the development of new antibiotics. *J Antimicrob Chemother* ,39(Suppl.A):1-6.

Baskaran, D. and Axel H.E. Muller. 2012. Anionic Vinyl Polymerization, page1-10

Belge S. 1999. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Bilsen Beşergül, 2008. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, s:61

Bilsen Beşergül, 2008. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, s:63

Bohach GA, Fast DJ, Nelson RD, Schlievert PM 2007. Malaria. In:Rodes J, Benhamou JP, Blei A, Reichen J, Rizzetto M, editors.The textbook of hepatology: from basic science to clinicalpractice. Oxford (UK): Wiley Blackwell; p. 1029-34.

Bringmann G, Dreyer M, Faber JH, Dalsgaard PW, Staerk D, Jaroszewski JW, et al. 2004. Ancistrotanine C and related 5,10- and 7,30-coupled naphthylisoquinoline alkaloids from *Ancistrocladus tanzaniensis*. *J Nat Prod*67(5):743-8.

C. Decker, *Macromol. Rapid Commun.* 2002, 23, 1067.

C. Tüzün. 1999. Organik Reaksiyon Mekanizmaları, Palme Yayın Dağıtım, Ankara

Chen D. 1989. Martell A.E. Sun Y., New synthetic cobalt Schiff base complexes as oxygen carriers, *Inorganic Chemistry*, (28), 2647-2652.

Clayden, J., Greeves, N. et al. 2000. "Organic chemistry" Oxford

Cleiton M. da Silva, Daniel L. da Silva, Luzia V. Modolo, Rosemeire B. Alves, Maria A. de Resende, Cleide V.B. Martins, Angelo de Fatima. 9 June 2010. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities, Page 3

Cleiton M. da Silva, Daniel L. da Silva, Luzia V. Modolo, Rosemeire B. Alves, Maria A. de Resende, Cleide V.B. Martins, Angelo de Fatima 2011. Review Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities, Cairo University, *Journal of Advanced Research* 2: 1-8

D. Goodsell, R.E. Dicherson, *J. Med. Chem.*, 1986, 29, 727.

D. Z. M. Coggan, P.J. Baters, I.S. Haworth, A. Rodger, A.J. 845 Robinson, *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 4486.

D.H. Bush, A.L. Vance, A.G. Kolochinskii, in: J.-M. Lehn (Ed.). 1999. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, vol. 9, Pergamon Press, 1996, Chapter 1; N.V. Gerbeleu, V.B. Arion, J. Burges, *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim

de Clercq E 2002. Strategies in the design of antiviral drugs. *Nat Rev Drug Discov* 1:13-25.

de Souza AO, Galetti FCS, Silva CL, Bicalho B, Parma MM, Fonseca SF, et al. Antimycobacterial and cytotoxicity activity of synthetic and natural compounds. *Quim Nova* 2007;30(7):1563-6.

Deligönül N 2006. Schiff Bazı Esaslı Polimerik Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik, Antimikrobiale Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş

Dhar DN, Taploo CL. 1982. Schiff bases and their applications. *J Sci Ind Res*;41(8):501-6.

E. F. Gale, E. Cundliffe, P.E. Reynolds, M.H. Richmond, M.J. Waring, *The Molecular Basis of Antibiotic Action*, 2nd edn., John Wiley & Sons Ltd., 1981.

E. Hadjoudis, A. Rontoyianni, K. Ambroziac, T. Dziembowska, I.M. Marvidis. 2004. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 162: 521.

E. Hadjoudis, M. I. Moustakali and J. Xexakis. 1979. Effect of crystal and molecular structure on the thermochromism and photochromism of some salicylidene-2-aminopyridines, 202-207

El-Shazly, R. M. (1999). Spectral, Magnetic, Thermal and Electro-Chemical Studies on Ethyl-a-(N-phenylthiocarbamyl)acetoacetate Complexes. *Chem. Pharm. Bull.* , 47(11) 1614-1617 .

Erdem, A., Ozsoz, M., *Electroanalysis*, 2002, 14, 965.

Eren, O. 2006. Alüminyum Katkılı Zn İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir

Evcin A. 2012. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Polimer Malzemeler Semineri, [<http://www2.aku.edu.tr/~evcin/polymer/classification.pdf>], Erişim tarihi:12/06/2012

Fatih Dogan, İ. K. (2011). Azomethine-based phenol polymer: Synthesis, characterization and thermal study. *Synthetic Metals* 161: 79–86.

Fletcher, Dermer, Fox, *Nomenclature of Organic Compounds* 1974. doi:10.1021/ba-1974-0126.ch023

G. L. Eichhorn, Y.A. Shin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 7323.

G. Solomons, C. Fryhle, Çeviri Editörleri: Okay, G., Yıldırım, Y., 2002. *Organik Kimya*

Gaber M. And Issa R.M. 1989. Studies of Ti(IV) and Zr (IV) chelates with N2O2 Schiff bases of 2-hydroxy-1-naptaldehyde with aromatic diamines, *Thermochimica Acta*, (155),309-316.

Gaffar, M.A.; El-Fadl, A.A.; Anooz, S.B.; 2003, Electron irradiation-induced effects on optical spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4 \cdot x \text{Sr}^{+2}$ single crystals, *Crystal Resorce Technology*.

Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L. and Minkin, V.I. .1992. Ligant Environment and the Structure of Schiff Base Adducts and Tetracoordinated Metal-Chelates, *Coordination Chemistry Reviews* 126: 1-69,

Gregory S, et al. (2006). "The DNA sequence and biological annotation of human chromosome 1". *Nature* 441 (7091): 315–21.

Grzybowska-Szatkowska L, Slaska B. Mitochondrial DNA and carcinogenesis (Review). *Nov*;6(5):923-30

Guo Z, Xing R, Liu S, Zhong Z, Ji X, Wang L, et al. Antifungal properties of Schiff bases of chitosan, N -substituted chitosan and quaternized chitosan. *Carbohydr Res* 2007;342(10):1329-32.

Gül A., Akkyurt B. , İTÜ ders notları, <http://www.belgeler.com/blg/2mko/215-makrosiklik-bilesikler1#> ,son erişim:08/06/2012 24:00:01

H. Josi, F.S. Kamounah, C. Gooijer, G. Zwan, L. Antonov,. 2002. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 152:183.

H. Ünver, M. Kabak, D.M. Zengin, T.N. Durlu. 2001. *J. Chem. Crystallogr.* 31:203.

Hammond P. 2006. Synthesis of Polymers, Fall 2006 Lecture 26, http://ocw.mit.edu/courses/chemical-engineering/10-569-synthesis-of-polymers-fall-2006/lecture-notes/lec26_11152006.pdf Erişim tarihi:23/06/2012

Hazari PP, Pandey AK, Chaturvedi S, Tiwari AK, Chandna S, Dwarakanath BS, Mishra AK: Synthesis of oxovanadium(IV) Schiff base complexes derived from C-substituted diamines and pyridoxal-5-phosphate as antitumor agents. *Chem Biol Drug Des* 2012; 79: 223-34

<http://goldbook.iupac.org/P04740.html> International Union of Pure and Applied Chemistry. 2000 IUPAC Gold Book, Polymerization, Erişim Tarihi:12/06/2010

Huili C. And Chang T.C. 1990. Studies on the thermotropic liquid crystalline polymer I Synthesis and properties of polyamide-azometine ether, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, (28), 3625-3638.

Huili C. And Chang T.C. 1991. Studies on the thermotropic liquid crystalline polymer II Synthesis and properties of polyamide-azometine ether, *Eur. Polym. J.*, (27), No. 1,35-39,

Introduction to Polymers 1987 R.J. Young Chapman & Hall ISBN 0-412-22170-5

İlhan S, 2001. Çeşitli Makrosiklik Schiff Bazlarının Ve Template Etki İle Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

İsmet Kaya, H. Ö. (2002). The synthesis and characterisation of planar oligophenol with Schiff base substitute. *Synthetic Metals* 126: 183–191.

İsmet Kaya, M. Y. (2010). Synthesis and characterization of fluorescent polyphenol species derived from methyl substituted aminopyridine based Schiff bases: The effect of substituent position on optical, electrical, electrochemical, and fluorescence properties. *Synthetic Metals* 160: 911–920.

J. D. Cho, J. W. Hong, *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 97, 1345.

J. H. J. den Hartog, C. Altona, J-C. Chottard, J-P. Girault, J-Y. Lallemand, F.A.A.M. de Leeuw, A.T.M. Marcelis, J. Reedijk, *Nucleic Acids Res.*, 1982, 10, 4715

J. Liu, T. Zhang, T. Lu, L. Qu, H. Zhou, Q. Zhang, L. Li. 2002. *J. Inorg. Biochem.* 91, 269.

J. March. 1972. *Advanced Organic Chemistry*, A Wiley-Interscience Publication New York

J. Matijevic-Sosa, M. Vinkovic, D. Vikić-Topić. 2006. *Croat. Chem. Acta* 79:489.

J.E. Kovacic 1967. The C=N stretching frequency in the infrared spectra of Schiff's base complexes-I. Copper complexes of salicylidene anilines, *Spectrochim. Acta* 23A: 183-187.

J.March.1972. *Advanced Organic Chemistry*, A Wiley-Interscience Publication New York

J.P. Adams. 2000. *Synthesis, Imines, Enamines and Oximes*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 125-139, 1

Jun Tan, L. Z. (2010). From GC-rich DNA binding to the repression of surviving gene for quercetin nickel (II) complex: implications for cancer therapy. *Biometals* 23:1075–1084.

Jun Tan, L. Z. (2011). GC (Guanine-Cytosine)-Selective DNA-Binding and Antitumor Activity of a Quercetin Manganese(II) Complex. *CHEMISTRY & BIODIVERSITY* – Vol. 8 .

K. Ambroziak, Z. Rodwadowski, T. Dziembowska, B. Bieg. 2002. *J. Mol. Struct.* 615:109.

K. Singh, M.S. Barwa, P. Tyagi. 2006. *Synthesis, characterization and biological studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with bidentate Schiff bases derived by heterocyclic ketone*, *Eur. J. Med. Chem.* 41: 147-153.

K.D. Safa, J. V.Mardipour 2011. , Y. M. Oskoei, *Synthesis of new imines and amines containing organosilicon groups*, 802-806, 696

Karakaplan M. 2008. *Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Adana

Karthikeyan MS, Prasad DJ, Poojary B, Bhat KS, Holla BS, Kumari NS .2006. *Synthesis and biological activity of Schiff and Mannich bases bearing 2,4-dichloro-5-fluorophenyl moiety*. *Bioorg Med Chem*, 14(22):7482-9.

Kayser O, Kiderlen AF, Croft SL 2003. *Natural products as potential antiparasitic drugs*. *Parasitol Res* 90(Suppl 2):S55-62.

Keskiöglu E, 2006. , Yeni 1,4-Bis[3-(2-Hidroksi-1-Naftaldimin)Propil]Piperazin Ve 1,8-Bis(2-Hidroksi-1-Naftaldimin)-P-Mentan Schiff Bazlarının Ve Cr(III), Fe(III), Co(III) Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bil. Enst., Ankara

Kim NH, Kang JH: Oxidative damage of DNA induced by the cytochrome C and hydrogen peroxide system. J Biochem Mol Biol 2006; 39: 452-6

Kuduk J. 1994., Newplatinum(II) complexes with Schiff base ligands, Transition Metal Chemistry, (19), 296-298

L. Antonov, W.M.F. Fabian, D. Nedeltcheva, F.S. Kamounah. 2000. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2:1173.

L. S. Lerman. 1961. J. Mol. Biol. 3, 18.

L. S. Lerman. 1963. Proc. Natl. Acad. Sci. 49, 94.

Lerman L. S. 1961. "Structural considerations in the interactions of deoxyribonucleic acid and acridines" Journal of Molecular Biology 3:18-30.

Lerman L. S. 1963. "The structure of the DNA-acridine complex" Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 49: 94-102.

Luminita Marin, E. P. (2011). Designing thermotropic liquid crystalline polyazomethines based on fluorene and/or oxadiazole chromophores. European Polymer Journal 47:1284–1299.

Luzzati V., Masson F., Lerman L. S. 1961 "Interaction of DNA and proflavine: a small-angle x-ray scattering study" J. Mol. Biol. 1961, 3: 634-639.

M. Yıldız, H. Ünver, D. Erdener, N. Ocak, A. Erdönmez, T.N. Durlu. 2006. Cryst. Res., Technol. 41:600.

M.A. Neelakantana, M. S. (2012). Synthesis, Spectral and Thermal Studies of Some Transition Metal Mixed Ligand Complexes: Modeling of Equilibrium Composition and Biological Activity. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.

M.S. Karthikeyan, D.J. Prasal, B. Poojary, K.S. Bhat, B.S. Holla, N.S. Kumari. 2006. Synthesis and spectroscopic studies on ternary bis-Schiff-base complexes having oxygen and/or nitrogen donors, Bioorg. Med. Chem. 14: 7482-7489.

March Jerry; (1985). *Advanced Organic Chemistry reactions, mechanisms and structure* (3rd ed.). New York: John Wiley & Sons, inc. ISBN 0-471-85472-7

MEB (Milli Eğitim Bakanlığı) . 2008. „Megep (Meslekî Eğitim Ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi) Kimya Teknolojisi Polimer Eldesi, <http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/kimya/moduller/PolimerEldesi.pdf>, Erişim Tarihi:23/06/2012

Mehmet Yıldırım, İ. K. (2009). Soluble semi-conductive chelate polymers containing Cr(III) in the backbone: Synthesis, characterization, optical, electrochemical, and electrical properties. *Polymer* 50: 5653–5660.

Meyer, R. J., 1972. *Introduction to Classical and Modern Optics*. Prentice-Hall

Mishra MK, Yagci Y 2009. *Handbook of vinyl polymers: radical polymerization, process, and technology*. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis

Morley, J. 1977. *PROC. R. SOC. MED.* 7, 32.

Mott, N.F., Davis E.A. 1971, *Electronic Processes in Non Crystalline Materials*, Clarendon Press, London.

N. Ramana, S. S. (2011). A novel bioactive tyramine derived Schiff base and its transition metal complexes as selective DNA binding agents. 888-898. *Spectrochimica Acta Part A*.

Nahid Shahabadi, S. K. (2010). DNA binding and DNA cleavage studies of a water soluble cobalt(II) complex containing dinitrogen Schiff base ligand: The effect of metal on the mode of binding. *European Journal of Medicinal Chemistry* 45: 4239-4245.

Ng Sc, Chan Hso, Wong Pml, Tan Kl 1998. *Tamb BTG. Noval heteroarylene polyazomethines: their synthesis and characterizations*. *Polymers*;39(20):4968-4968

Nic, M.; Jirat, J.; Kosata, B., eds. 2006. "imines". *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Online ed.). DOI:10.1351/goldbook.I02957.html. ISBN 0-9678550-9-8.

Nic, M.; Jirat, J.; Kosata, B., eds. 2006. "Schiff base". *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Online ed.). DOI:10.1351/goldbook.S05498. ISBN 0-9678550-9-8.

Nucci M, Marr KA 2005. Emerging fungal diseases. *Clin Infect Dis* 41(4):521-6.

O.M. Walsh, M.J. Meegan, R.M. Prendergast, T.A. Nakib 1996. Synthesis of 3-acetoxyazetid-2-ones and 3-hydroxyazetid-2-ones with antifungal and antibacterial activity, Eur. J. Med. Chem. 31: 989-1000.

P. Fita, E. Luzina, T. Dziembowska, Cz. Radzewicz, A. Grabowska. 2006. J. Chem. Phys. 125:184508.

P. Fita, E. Luzina, T. Dziembowska, D. Kopec, P. Piatkowski, Cz. Radzewicz, A.,Grabowska. 2005. Chem. Phys. Lett. 416:305.

P. Panneerselvam, R.B. Nair, G. Vijayalakshmi, E.H. Subramanian, S.K. Sridhar. 2005. Synthesis of Schiff bases of 4-(4-aminophenyl)-morpholine as potential antimicrobial agents, Eur. J. Med. Chem. 40: 225-229.

P.V. Rao, C.P. Rao, E.K. Wegelius, K. Rissanen. 2003. J. Chem. Crystallogr. 33:139.

Pabo C, Sauer R (1984). "Protein-DNA recognition". Annu Rev Biochem 53: 293–321.

Pankove, J., 1975. Optical Process in Semiconductors. Dover Publications, Inc. New York.

PAŞA, S. (2010). Tiyo Schiff Bazları Ve Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik Etkilerinin İncelenmesi Ve Diyot Uygulamaları., Yüksek Lisans Tezi, Diyarbakır: Dicle Üniv. Fen. Bil. Enst.

Patai, S.,1970. "The Chemistry of the Carbon-nitrogen Double Bond" London.

Przybylski P, Huczynski A, Pyta K, Brzezinski B, Bartl F. 2009. Biological properties of Schiff bases and azo derivatives of phenols. Curr Org Chem13(2):124-48.

R. Atkins, G. Brewer, E. Kokot, G.M. Mockler, E. Sinn 1985. Copper(II) and nickel(II) complexes of some tetradentate Schiff base ligands, Inorg. Chem. 24: 127-134.

R. Marrington, T. R. Dafforn, D. J. Halsall and A. Rodger, Biophysical Journal, 2004, 87, 2002.

R. Mladenova, M. Ignatova, N. Manolova, T. Petrova, I. Rashkov .2002., Preparation, characterization and biological activity of Schiff base compounds derived from 8-hydroxyquinoline-2-carboxaldehyde and Jeffamines ED, Eur. Polym. J. 38: 989-999.

Rathelot P, Vanelle P, Gasquet M, Delmas F, Crozet MP, Timon-David P, et al. 1995. Synthesis of novel functionalized 5-nitroisoquinolines and evaluation of in vitro antimalarial activity. *Eur J Med Chem*, 30(6):503-8.

Reddy K.H. and Lingappa Y. 1994. Synthesis and characterization of copper (II) complexes of physiologically active tridentate Schiff bases, *Indian J. of Chemistry*, A(33), 919-923

Rehman W, Baloch MK, Muhammad B, Badshah A, Khan KM 2004. Characteristic spectral studies and in vitro antifungal activity of some Schiff bases and their organotin (IV) complexes. *Chin Sci Bull*, 49(2):119-22.

Rice LB 2006. Unmet medical needs in antibacterial therapy. *Biochem Pharmacol* , 71(7):991-5.

Richards, A.D. & Rodgers, A. (2007). Synthetic metallomolecules as agents for the control of DNA structure. *Chem. Soc. Rev.* 36 471-483

S. Mahanta, R.B. Singh, S. Kar, N. Guchait. 2006. *Chem. Phys.* 324:742.

S. Neidle, *DNA Structure and Recognition*, OUP, 1994.

S.H. Alarcon, A.C. Olivieri, D. Sanz, R.M. Claramunt. 2004. *J. Elguero, J. Mol. Struct.* 705:1.

S.K. Sridhar, M. Saravanan, A. Ramesh. 2001. Synthesis and antibacterial screening of hydrazones, Schiff and Mannich bases of isatin derivatives, *Eur. J. Med. Chem.* 36: 615-625.

S.M. Nelson, C.V. Knox, M. McCann. 1981. M.G.B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*-1659.

S.N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, E. DeClercq. 1999. Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-HIV activities of Schiff and Mannich bases derived from isatin derivatives and N-[4-(40-chlorophenyl)thiazol-2-yl] thiosemicarbazide, *Eur. J. Pharm. Sci.* 9: 25-31.

S.Patai. 1968. *The Chemistry of the Amino Group*, Interscience Publishers, London

Saçak M., 2010. *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, s:126

Salman S.R., Farrant R.D., Lindon J.C. 1991. Studies of tautomerism in 2-hydroxynapthaldehyde Schiff bases by multinuclear magnetic resonance, *Spectroscopy Letters*, 24 (9), 1071-1078.

Schiff, H. 1869. *ANN. CHEM.* 150, 193-200.

Sergio H Alarcon, A. C. (2004). Substituent and solvent effects on the proton transfer equilibrium in anils and azo derivatives of naphthol. Multinuclear NMR study and theoretical calculations. *Journal of Molecular Structure* 705:1–9.

Shi L, Ge HM, Tan SH, Li HQ, Song YC, Zhu HL, et al. 2007. Synthesis and antimicrobial activities of Schiff bases derived from 5-chloro-salicylaldehyde. *Eur J Med Chem*, 42(4):558-64.

Sriram D, Yogeeswari P, Myneedu NS, Saraswat V 2006. Abacavir prodrugs: microwave-assisted synthesis and their evaluation of anti-HIV activities. *Bioorg Med Chem Lett*, 16(8):2127-9.

Sundriyal S, Sharma RK, Jain R 2006. Current advances in antifungal targets and drug development. *Curr Med Chem*, 13(11):1321-35.

Szwarc, M. (1956) *Nature (London)*, 178, 1168.

Szwarc, M., Levy, M. and Milkovich, R. (1956) *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2656.

Şahin M. 2007. Kitosanın Schiff Baz Türevlerinin Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, , Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Temel H, S. I. (2008). Prepared and characterization of new macrocyclic Schiff bases and their binuclear copper complexes. *Spectrochimica Acta Part A* 69, 896–903.

Temel H, S. P. (2012). Synthesis, characterization, electrochemical behaviors and applications in the Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions of N₂S₂O₂ thio Schiff base ligand and its Cu(II), Co(III), Ni(II), Pd(II) complexes and their usage in the fabrication of organic-inorga. *Synthetic Metals* 161, 2765– 2775.

Temel H, Sekerci M, 2001. *Synth. React. Inorg. Met-org. Chem.* 31

Tian-Rong Li, Z.-Y. Y.-D. (2007). Synthesis, characterization and antioxidative activity of new rare earth complexes of 6-hydroxy chromone-3-carbaldehyde-(4'-hydroxy)benzoyl hydrazone. *Journal of Coordination Chemistry*, 60:5, 597-605.

Turan, N. (2008). Tiyadiazol Türevi Schiff Bazı Ligandların Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Elazığ: Fırat Üniversitesi Fen Bil. Enst.

Türkmen, Y.E. .2004., FazI ve FazII Tepkimeleri, <http://www.kimyasanal.net/konugoster.php?yazi=yo8l5jtk7c>, erişim tarihi:24/06/2012

W. I. P. Mainwaring, J.H. Parish, J.D. Pickering, N.H. Mann .1982. Nucleic Acid Biochemistry and Molecular Biology, Blackwell Scientific Publications

W.M.F. Fabian, L. Antonov, D. Nedeltcheva, F.S. Kamounah, P.J. Taylor. 2004. J. Phys. Chem. A 108: 7603.

Wang PH, Keck JG, Lien EJ, Lai MMC 1990. Design, synthesis, testing and quantitative structure-activity relationship analysis of substituted salicylaldehyde Schiff bases of 1-amino-3-hydroxyguanidine tosylate as new antiviral agents against coronavirus. J Med Chem , 33(2):608-14.

Wing R, Drew H, Takano T, Broka C, Tanaka S., Itakura K, Dickerson R (1980). "Crystal structure analysis of a complete turn of B-DNA". Nature 287 (5784): 755–8.

Y. Huisen, X. Xinfu. 2003. Chem. J. Internet 5 (2): 052017.

Y. Yagci, Macromol. Symp. 2006, 240, 93.

Z. Popovic, V. Roje, G. Pavlovic, D. Matkovic-Calogovic, G. Giester.2001. J. Mol. Struct., 597 (3): 9

Z. Rozwadowski, W. Schlif, B. Kamienski. 2005. Magn. Reson. Chem. 43: 573-577.

Zhou s, zhou g, liu s, zheng y. 2000. Synthesis and characterization of a new sulfonated dialdehyde and its thiosemi-carbazones. Huaxue Shiji;22:168-9

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Barış KURT

Doğum Yeri: Diyarbakır

Doğum Tarihi: 01.01.1983

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl):

Lise: Malatya Lisesi / 1996-1999

Lisans: Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fak., Kimya Bölümü /
2006-2009

Yüksek Lisans: Dicle Üniversitesi / 2010 - 2012

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl: Araştırma Görevlisi, Muş Alparslan
Üniversitesi Fen Edebiyat Fak., Anorganik Kimya Anabilim Dalı / 2011